

Дж. Перри

СПРАВОЧНИК
ИНЖЕНЕРА
ХИМИКА

I

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

СПРАВОЧНИК ИНЖЕНЕРА-ХИМИКА

Том первый

Глава I

Физико-химические свойства веществ

Глава II

Гидромеханика

Глава III

Теплопередача

Глава IV

Теплообменные аппараты

Глава V

Дистилляция

Глава VI

Абсорбция и жидкостная экстракция

Глава VII

Увлажнение и сушка

Глава VIII

Адсорбция и ионообмен

Глава IX

Другие диффузионные процессы

Указатель

CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK

JOHN H. PERRY

Editor of First, Second and Third Editions

FOURTH EDITION

*Prepared by a Staff of Specialists
under the Editorial Direction of*

ROBERT H. PERRY

Professor of Chemical Engineering
University of Rochester

CECIL H. CHILTON

Editor-in-Chief, Chemical Engineering

SIDNEY D. KIRKPATRICK

Former Editorial Director,
Chemical Engineering and Chemical Week

McGRAW-HILL BOOK COMPANY
New York — Toronto — London — Sydney

1963

ДЖОН Г. ПЕРРИ

СПРАВОЧНИК ИНЖЕНЕРА-ХИМИКА

ТОМ ПЕРВЫЙ

*Перевод с четвертого английского издания
под общей редакцией*

акад. Н. М. ЖАВОРОНҚОВА

и

чл.-корр. АН СССР П. Г. РОМАНҚОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
Ленинградское отделение
1969

Дж. ПЕРРИ. Справочник инженера-химика, т. I. Перевод с англ. под ред. акад. Жаворонкова Н. М. и чл.-корр. АН СССР Романкова П. Г. Издательство «Химия», 1969, стр. 640, рис. 397, табл. 332.

Книга является фундаментальным справочным руководством по процессам и аппаратам химической технологии, обобщающим многолетний инженерный опыт.

Справочник издается в двух томах.

В первом томе приводятся основные данные по гидравлическим, тепловым и массообменным процессам химической технологии, необходимые для расчета и проектирования, а также таблицы и номограммы физико-химических свойств газов, жидкостей, твердых материалов и их смесей.

Справочник предназначен для широкого круга инженерно-технических работников химической, нефтехимической, горнорудной, пищевой и других отраслей промышленности. Он будет полезен также преподавателям, аспирантам и студентам технологических, энергетических и машиностроительных вузов.

В редактировании первого тома принимали участие: докт. техн. наук С. З. КАГАН (гл. VI); канд. техн. наук М. И. КУРОЧКИНА (гл. IV—VIII); чл.-корр. АН СССР В. А. МАЛЮСОВ (гл. V и IX); канд. техн. наук А. А. МЕДВЕДЕВ (гл. I, III, IV, IX); докт. техн. наук А. Н. ПЛАНОВСКИЙ (гл. VI); канд. хим. наук В. А. РАБИНОВИЧ (гл. I); чл.-корр. АН СССР П. Г. РОМАНКОВ (гл. II, IV, VII, IX); докт. техн. наук П. А. СЕМЕНОВ (гл. III, IV); канд. техн. наук И. А. ЩУПЛЯК (гл. II).

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

«Справочник инженера-химика», составленный большой (свыше семидесяти человек) группой видных ученых и инженеров США под руководством Дж. Перри, широко известен советским специалистам по первому изданию, русский перевод которого был опубликован в 1937 г. За прошедшие 30 лет этот справочник трижды переиздавался в США и является наиболее полным среди справочных руководств в области Chemical Engineering — процессов и аппаратов химической технологии.

Четвертое издание справочника существенно отличается от предыдущих наличием новых разделов и расчетных данных, однако информация о конструкциях химической аппаратуры, а также по вопросам экономики по-прежнему основывается лишь на американской практике. Поэтому некоторые рекомендации следует рассматривать как ориентировочные и корректировать решение на основе данных нашего химического машиностроения. Эта задача облегчается тем, что НИИХИММАШ стал систематически издавать каталоги-справочники по отдельным видам химического оборудования; кроме того, многие данные, необходимые для проектирования, читатель может найти в «Справочнике химика» (2-е изд., т. V).

При подготовке перевода нового издания «Справочника инженера-химика» были опущены некоторые разделы (около 30% от общего объема), материал которых либо достаточно полно отражен в советских изданиях, либо не представляет интереса для наших специалистов. К сожалению, не все разделы справочника

по своему содержанию равноценны. Однако редакция отказалась от дополнений, так как это привело бы к значительному увеличению объема книги. Нам пришлось ограничиться приведением в необходимых случаях кратких примечаний и списков дополнительной литературы на русском языке.

При переводе формулы, графики и цифровые данные были, по возможности, пересчитаны из английской системы единиц преимущественно в СИ. В некоторых случаях американский табличный материал заменен аналогичным, имеющимся в нашей литературе.

Справочник выходит в двух томах. В первый том вошли разделы: физико-химические свойства веществ, гидромеханика, теплопередача и теплообменная аппаратура, дистилляция, абсорбция и жидкостная экстракция, увлажнение и сушка, адсорбция и ионообмен, другие диффузионные процессы.

Второй том содержит разделы, в которых рассматриваются взаимодействие и методы разделения фаз в системах жидкость — газ, жидкость — твердое, газ — твердое, газ — газ, жидкость — жидкость и твердое — твердое, а также вопросы автоматического контроля и регулирования технологических процессов.

Мы надеемся, что новое издание справочника будет с интересом встречено инженерами-проектировщиками, исследователями, производителями, а также студентами и преподавателями высших учебных заведений. Каждый читатель найдет здесь полезный для своей работы справочный материал и практические рекомендации.

*Н. Жаворонков
П. Романков*

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

Наука о процессах и аппаратах химической технологии, а также используемые ею методы непрерывно развиваются. В последние годы шире стали применяться достижения наук, лежащих в основе всей химической техники: термодинамики, физической химии, кинетики химических реакций и математики. При изучении динамики и кинетики отдельных процессов химической технологии повсеместно используется вычислительная техника. Математические методы нашли широкое применение при расчете, моделировании, контроле и управлении во всех производствах. Большое внимание стало уделяться эффективности оборудования и экономике промышленного производства в целом.

В связи с этим материал, вошедший в «Справочник Перри», был переработан и значительно дополнен. При переработке старых и отборе новых справочных данных авторы руководствовались принципом единства технологических процессов.

Ниже приводится краткое содержание отдельных глав.

Физико-химические свойства веществ. В этой главе многие старые таблицы заменены расширенными новыми (или номограммами). Так, например, обновлены данные по теплопроводности, вязкости и другим свойствам газов, жидкостей и твердых материалов.

Гидромеханика. Здесь представлены новые данные по динамике двухфазных потоков и неьютоновских жидкостей в условиях глубокого вакуума и неустановившегося режима. Приводится ряд формул и диаграмм для расчета насадок и сопел, гидравлических сопротивлений и т. д.

Теплопередача. Глава рассматривает теорию теплопередачи и ее применение для расчетов химической аппаратуры. Приведен ряд новых диаграмм, номограмм и таблиц, облегчающих расчеты.

Теплообменные аппараты. Эта глава содержит в основном новый справочный материал — характеристики стандартных теплообменников. Переработан и обновлен раздел о выпарных аппаратах. Все приведенные расчеты согласованы с теорией теплопередачи.

Дистилляция. В главу включены теория и основные характеристики процессов перегонки и ректификации на новом уровне, т. е. с использованием термодинамических принципов (данные по оборудованию помещены в разделе, посвященном системам жидкость — газ).

Приведены также данные по использованию счетно-решающих устройств при проектировании ректификационных колонн для разделения многокомпонентных систем.

Абсорбция и жидкостная экстракция. Здесь также применены принципы термодинамики при рассмотрении равновесных состояний для процессов абсорбции и жидкостной экстракции. Данные по оборудованию приведены в разделах, посвященных системам жидкость — газ и жидкость — жидкость.

Увлажнение и сушка. В этой главе рассматриваются вопросы теории переноса влаги применительно к процессам кондиционирования воздуха и сушки твердых материалов. Новые справочные данные для определения коэффициентов тепло- и массопередачи представлены на графиках и в таблицах.

Адсорбция и ионообмен. Здесь изложены теоретические основы этих быстро развивающихся областей науки с точки зрения термодинамики. Большое внимание уделено кинетике процессов адсорбции и ионообмена применительно к конкретным расчетным условиям.

Другие диффузионные процессы. В этой главе рассмотрены вопросы теории выщелачивания, кристаллизации, сублимации и сушки вымораживанием, а также молекулярной дистилляции, термодиффузии, диализа и электродиализа.

Системы жидкость — газ, жидкость — твердое, газ — твердое, газ — газ, жидкость — жидкость, твердое — твердое. Вопросам, связанным с теорией процессов в этих системах, а также проектированию массообменных аппаратов и оборудования, посвящены четыре главы. Здесь приведены справочные данные, необходимые для расчета и экономического сравнения различных конструкций колонн, фильтров, центрифуг, отстойников, смесителей и другого оборудования. Большое внимание уделено новым аппаратурным конструкциям.

Автоматическое регулирование процессов. В этой главе изложены новые принципы измерения и автоматического контроля, а также управления с помощью электронных, пневматических и других приборов.

Таким образом, материал справочника представляет большую ценность для химиков-технологов, а также для студентов, которые могут найти здесь нужные сведения в дополнение к тем, которые изложены в учебниках.

*Роберт Перри
Сесиль Чилтон
Сидней Киркпатрик*

Глава первая

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

П. Лайли (P. E. Liley), И. Тулукян (Y. S. Touloukian),
В. Гэмбилл (W. R. Gambill)

Перевод и редакция А. А. МЕДВЕДЕВА

Расчет и сопоставление физических свойств	9	Сжимаемость жидкостей	74
Введение	9	Теплота фазовых превращений	75
Температура кипения	9	Теплота плавления и испарения простых веществ и неорганических соединений	75
Коэффициент термического расширения	10	Теплота плавления органических соединений	79
Критические свойства	10	Теплота испарения органических соединений	82
Плотность	13	Номограмма для определения теплоты испарения	85
Коэффициенты диффузии	15	Зависимость теплоты испарения углеводородов от температуры	86
Теплоемкость	15	Теплота плавления некоторых материалов	86
Натяжение на поверхности раздела	18	Теплоемкость чистых веществ	87
Теплота фазовых превращений	18	Теплоемкость простых веществ и неорганических соединений	87
Число Прандтля	19	Зависимость разности теплоемкостей для азота от давления при различных температурах	93
Показатель преломления	19	Зависимость теплоемкости азота от давления при различных температурах	93
Поверхностное натяжение	20	Теплоемкость простых веществ при низких температурах	94
Теплопроводность	21	Теплоемкость воды, свободной от воздуха, при атмосферном давлении	94
Давление паров	25	Теплоемкость органических жидкостей	95
Вязкость	26	Номограмма для определения теплоемкости жидкостей	98
<i>Литература</i>	29	Теплоемкость органических веществ в твердом состоянии	99
Справочные данные	30	Номограмма для определения теплоемкости газов при атмосферном давлении	101
Плотность	30	Теплоемкость сжиженных газов	102
Плотность чистых веществ	30	Теплоемкость воздуха при высоких давлениях	102
Плотность воды, свободной от воздуха, в пределах температур 0—41°С при давлении 760 мм рт. ст.	31	Отношение теплоемкостей для газов при атмосферном давлении	102
Плотность и удельный объем воды в пределах температур от —10 до 250°С	32	Отношение теплоемкостей для воздуха при высоких давлениях	103
Плотность и удельный объем ртути в пределах температур от —10 до 360°С	32	Теплоемкость водных растворов	103
Плотность газов при нормальных условиях	33	Свойства, характеризующие процессы переноса (вязкость, теплопроводность)	105
Плотность водных растворов неорганических соединений	34	Номограмма для определения вязкости газов при атмосферном давлении	107
Плотность водных растворов некоторых органических соединений	46	Номограмма для определения вязкости жидкостей	109
Давление паров чистой воды	58	Вязкость водяного пара в зависимости от температуры и давления	110
Давление насыщенного водяного пара в равновесии со льдом при температурах от —15 до 0°С	58	Вязкость газов при высоких температурах и давлениях (библиография)	110
Давление насыщенного водяного пара над переохлажденной водой при температурах от —16 до 0°С	58	Вязкость воды в зависимости от температуры	111
Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой при температурах от 0 до 100°С	58	Вязкость водного раствора сахара в зависимости от температуры и концентрации	112
Растворимость	60	Вязкость жидкостей (библиография)	112
Растворимость неорганических соединений в воде при различных температурах	60	Коэффициенты теплопроводности металлов	113
Термическое расширение	64	Коэффициенты теплопроводности металлов в зависимости от температуры	113
Термическое расширение газов	64	Коэффициенты теплопроводности жидкостей	114
Линейное расширение простых веществ в твердом состоянии	64	Коэффициенты теплопроводности воды и тяжелой воды	115
Объемное расширение жидкостей	66	Коэффициенты теплопроводности газов и паров	115
Объемное расширение твердых тел	67	Коэффициенты теплопроводности аргона	117
Критические константы	68	Коэффициенты теплопроводности азота при низких температурах	117
Критические константы простых веществ, неорганических и органических соединений	68	Коэффициенты теплопроводности азота при высоких температурах	118
Критические константы некоторых фреонов	69	Коэффициенты теплопроводности кислорода	118
Сжимаемость	70	Теплопроводность газов при высоких температурах и давлениях (библиография)	119
Значения p_v для азота	70	<i>Литература</i>	120
Значения p_v для аммиака	70		
Коэффициенты сжимаемости аргона	71		
Значения p_v для ацетилена	72		
Значения p_v для водорода	72		
Значения p_v для смеси водород — азот	72		
Значения p_v для двуокиси углерода	72		
Значения p_v для кислорода	72		
Значения p_v для метана	73		
Значения p_v для окиси углерода	73		
Значения p_v для хлористого метила	73		
Зависимость $p-v-T$ для этана	73		
Значения p_v для этилена	73		

РАСЧЕТ И СОПОСТАВЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

ВВЕДЕНИЕ

Во всех случаях, когда это возможно, следует использовать опытные данные о физических свойствах веществ. При отсутствии опытных данных эти свойства можно рассчитать с требуемой для многих инженерных целей степенью точности с помощью методов, описанных ниже. Эти методы, предусматривающие не только теоретический расчет физических величин, но и интерполирование, экстраполирование и сопоставление экспериментальных данных, отобраны так, чтобы обеспечить достаточную точность, общность и простоту вычислений. Точность вычислений по тому или иному методу определялась в результате сравнения расчетных величин с большим числом опытных данных.

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Обычно в литературе можно найти сведения о нормальной температуре кипения $T_{кип}$. Если таких сведений нет, то температуру кипения жидкости можно определить по уравнению Мейсснера [1]

$$T_{кип} = \frac{637R_D^{1,47} + B}{P} \quad (I-1)$$

для которого мольную рефракцию R_D и паракор P вычисляют путем суммирования аддитивных величин, приведенных в табл. I-1 [1, 2, 12]. Константу B принимают в зависимости от типа химического соединения (табл. I-2). Погрешность вычислений $T_{кип}$ по уравнению (I-1): средняя 2%, максимальная 7%.

При определении паракора P с помощью табл. I-1 возникают трудности, связанные с необходимостью тщательного выбора составляющих долей. Более простой метод расчета паракора предложен Мак-Гоуэном [3]. По этому методу с помощью табл. I-3 определяют сумму атомных долей паракора, из которой вычитают по 19 долей на любую (одинарную, двойную или тройную) связь в молекуле. Погрешность расчета величины P таким путем составляет ~1,5%.

При расчете паракора по табл. I-1 следует вводить поправки, учитывающие особенности структуры, наличие углеводородных радикалов R и отрицательных групп X :

+3 для карбонила в кольце;
 —3 для RCN_2 , $RCOOH$, $RCOOR$, $RCOCl$, R_2CHX , R_2CHR , $RCONH_2$, $ROCOOR$, $ROCOCl$, $RSOOR$, $ROSOOR$, R_2NH , $NOCl$, NO_2R , NO_2OR , N_2O , азидов и $RSeOOH$;

ТАБЛИЦА I-1

Атомные и структурные составляющие мольной рефракции R_D и паракора P

Атомы, атомные группы, связи, особенности структуры	Доля R_D	Доля P
C (простая связь)	2,418	9,2
H	1,100	15,4 ¹
—CH ₂ —	4,618	40,0
O (в гидроксиде)	1,525	20
O (в простых и сложных эфирах)	1,643	20
O (в карбоксиде)	2,211	39
F	0,95 ²	25,5
Cl	5,967	55
Br	8,865	69
I	13,900	90
N (в первичных аминах)	2,322	17,5
N (во вторичных аминах)	2,502	17,5
N (в третичных аминах)	2,840	17,5
N (в нитрилах)	5,516	55,5
S	См. ³	50
P	См. ⁴	40,5
Другие элементы	См. ⁴	См. ⁵
Кольца:		
3-членное	0	12,5
4-членное	0	6
5-членное	0	3
6-членное	0	0,8
7-членное	0	—4,0
Двойная связь	1,733	19,0
Полуполярная двойная связь	1,733	0
Тройная связь	2,398	38
Синглетная связь		—9,5

¹ Паракор водорода при броме 16,4; при хлоре 12,8; при кислороде 10; при азоте 12,5; при сере и углероде 15,4.

² Только для одного атома фтора, соединенного с углеродом; для фтора в полифторидах $R_D = 1,1$.

³ 7,69 в случае SH; 7,97 в случае RSR; 7,91 в случае RSCN; 8,11 в случае RSSR.

⁴ Величина зависит от типа соединения.
⁵ Для As 54, для Sb 68, для Se 63, для В 21,5, для Si 31, для Be 42, для Al 55, для Cr 58, для Te 62, для Sn 64,5, для Hg 69, для Bi 80.

—6 для RCX_3 , R_3CX , $ClCOCl$, $ClSiCl$, RSO_2Cl , R_3CR , RSO_2R , $ROSO_2OR$, R_3N , NCI_3 , NO_2Cl , PX_3 , R_3P , $PO(OR)_3$, BX_3 , AsX_3 , SbX_3 и $ClSeOCl$;

—9 для CX_4 , R_4C , SCl_4 , SO_2Cl_2 , $NOCl_3$, $POCl_3$, SiX_4 ,
 SnX_4 и CrO_2Cl_2 ;
 — 12 для $SbCl_5$ и PCl_5 ;
 — 15 для SCl_6 .

ТАБЛИЦА 1-2

Значения константы B в уравнении (1-1)

Класс соединения	B
Кислоты (монокарбоновые)	28000
Спирты (одноатомные), фенолы, крезолы . .	16500
Амины:	
первичные	6500
вторичные	2000
третичные	-3000
Сложные эфиры монокарбоновых кислот и одноатомных спиртов	15000
Сложные эфиры двухосновных кислот и одноатомных спиртов	30000
Простые эфиры и меркаптаны	4000
Углеводороды:	
ацетиленового ряда	-500
ароматического ряда	-2500
парафинового и нафтенового рядов . . .	-2500
олефинового ряда	-4500
Кетоны	15000
Однoхлористые нормальные парафины . . .	4000
Нитрилы	20000

ТАБЛИЦА 1-3

Составляющие парахора по Мак-Гоуэну

Атом	Доля	Атом	Доля	Атом	Доля	Атом	Доля
C . .	47,6	Be . .	59,1	Ge . .	93,3	Te . .	104,6
H . .	24,7	B . .	53,4	As . .	87,6	I . .	98,9
O . .	36,2	He . .	19,0	Se . .	81,9	Xe . .	93,2
N . .	41,9	F . .	30,5	Bг . .	76,1	Pb . .	113,8
S . .	67,7	Ne . .	24,8	Kг . .	70,3	Bi . .	108,1
Cl . .	62,0	P . .	73,5	Sn . .	116,0	Po . .	102,4
Si . .	79,2	Ag . .	56,3	Sb . .	110,3	Rn . .	90,9
						Al . .	96,7

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Объемный коэффициент термического расширения, определяемый как

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-2)$$

может быть приближенно рассчитан, если известны величины плотности ρ_1 и ρ_2 при двух температурах t_1 и t_2 , по формуле¹:

$$\beta = \frac{\rho_2^2 - \rho_1^2}{2(t_2 - t_1)\rho_1\rho_2} \quad (1-3)$$

Эта формула является разновидностью выражения (1-2), записанной в виде конечных разностей. Здесь

¹ Величину β в уравнении (1-2), в отличие от уравнения (1-3), принято называть истинным коэффициентом объемного расширения при данной температуре и постоянном давлении, — *Прим. ред.*

β — средний коэффициент объемного расширения в указанных пределах температур.

При отсутствии данных о плотностях, как показали Смит и др. [4], коэффициент β для большого числа органических соединений можно определить (с погрешностью ~5%) по формуле:

$$\beta = \frac{0,04314}{(T_{кр} - T)^{0,641}} \text{ град}^{-1} \quad (1-4)$$

Наибольшую погрешность при расчете коэффициента β по этой формуле дают полярные жидкости.

КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

Критическая температура $T_{кр}$ для органических соединений может быть достаточно точно определена по уравнению Эдулжи [5]:

$$T_{кр} = \frac{T_{кип}}{\sum \Delta_T / 100} \quad (1-5)$$

где $\sum \Delta_T$ — сумма атомных и структурных составляющих, определяемая для данной жидкости по табл. 1-4; $T_{кип}$ — нормальная температура кипения жидкости.

Уравнение (1-5) является результатом обобщения данных о критической температуре для 239 соединений из 23 химических групп.

Средняя погрешность расчета по этому уравнению составляет около 1%.

Критическую температуру чистых углеводородов можно определить также по уравнению Нокэя [6], используя экспериментальные данные о величинах $T_{кип}$ и ρ для этих веществ в жидком состоянии. Уравнение Нокэя, действительное в области температур $220^\circ K < T_{кип} < 780^\circ K$, имеет вид:

$$\lg T_{кр} = 1,1836 + 0,2985 \lg \rho + 0,62164 \lg T_{кип} \quad (1-6)$$

Критическую температуру для некоторых неорганических соединений можно сравнительно быстро определить по модифицированному соотношению Гульберга — Гюн:

$$\frac{T_{кип}}{T_{кр}} = 0,613 \quad (1-7)$$

Средняя погрешность расчета по этому уравнению, полученная для 40 неорганических соединений, составила около 5% (максимальная погрешность 17,6%).

Критические температуры простых веществ можно приближенно рассчитать по уравнению Гатеса и Тодоса [7]

$$T_{кр} = 1,4732 T_{кип}^{1,0313} \quad (1-8)$$

в котором величины $T_{кр}$ и $T_{кип}$ измеряются в $^\circ K$. Средняя погрешность расчета по этому уравнению для 16 элементов составила 1,4%.

Для смесей веществ нет еще надежного метода расчета истинных величин критических температур. Для расчетных целей оказалось удобным применение так называемой псевдокритической температуры $T_{пскр}$, величину которой по Кью [8] можно определить так:

$$T_{пскр} = \sum_{i=1}^n x_i T_{кр, i} \quad (1-9)$$

где x_i и $T_{кр, i}$ — мольные концентрации и критические температуры соответствующих компонентов смеси.

¹ Имеются в виду свойства веществ в критическом состоянии, — *Прим. ред.*

ТАБЛИЦА I-4

Атомные и структурные составляющие Δ_T для определения $T_{кр}$

Атомы, атомные группы, особенности структуры	Δ_T
C	-55,32
H	28,52
O (в эфирах)	1,59
N (в аминах)	30,6
N (в кольцах)	-26,29
Cl	29,89
Br	31,15
F	29,75
S	1,31
Si (в силанах)	-54,00
-OH (в фенолах)	31,63
-OH (в спиртах), $n^1 \leq 3$	65,62
$n = 4$	34,0
$n = 5$	32,72
$n = 6$	31,40
$n = 7$	30,1
$n = 8$	29
$n > 8$	28,52
\diagdown C=O	31,63
-COOH	35,94
-COO- (в сложных эфирах)	4,12
-C \equiv N	33,83
(C)=(C) до трех атомов углерода в двойной связи	56,61
(C)=(C) для четырех и более атомов углерода в двойной связи	55,21
(C) \equiv (C)	112,9
(N)-(C) (в аминах)	-19,17 ²
(N)-(H) (в аминах)	-18,37
Кольца:	
5-членное	54,28
6-членное	53,52
Конденсация двух колец	0,25
Простая связь или замещение при втором атоме углерода ³	-0,34
Две цепи или замещения при втором атоме углерода ³	-1,42
Ответвление или замещение при третьем (или следующих) атоме углерода ³	-0,96

¹ n — число атомов углерода в молекуле.² Нулевое значение, если связь N—C кольцевая.³ Положение ветви или заместителя принято отсчитывать от правого конца цепи.

Однако в некоторых случаях представляет особый интерес использование истинной критической температуры смеси. Эту температуру применительно к смесям углеводородов можно определить по уравнению Эдмистера [9]:

$$T_{кр, см} = \sum \omega_i T_{кр, i} \quad (I-10)$$

где ω_i — массовые концентрации компонентов в смеси. Для природных газовых смесей [10]:

$$T_{пскр} = 105,5 + 5,42M \quad (I-11)$$

где $T_{пскр}$ измеряется в °К.

Уравнение (I-11) применимо при условии, что средняя молекулярная масса газовой смеси M ограничена пределами $16 < M < 26$.

Критическое давление $P_{кр}$ для органических соединений можно определить по методу Эдулжи [11], используя атомные и структурные аддитивные составляющие Δ_P (табл. I-5):

$$P_{кр} = \frac{10^4 M}{\left(\sum \Delta_P\right)^2} \quad (I-12)$$

ТАБЛИЦА I-5

Атомные и структурные составляющие Δ_P для определения $P_{кр}$

Атомы, атомные группы, особенности структуры	Δ_P
C	-9,35
H	16,20
O (в эфирах)	17,20
N	0,0
Cl	48,0
Br	68,8
F	39,9
S	27,8
Si (в силанах)	22,4
-OH	23,7
\diagdown C=O	30,2
-COOH	57,7
-C \equiv N	52,5
(C)=(C), $n^1 = 2$	28,6
$n = 3$	27,9
$n = 4$	25,2
$n = 5$	21,2
$n = 6$	16,4
$n = 7$	11,0
$n = 8$	5,3
$n > 8$	0,0
(C) \equiv (C)	51,1
(N)-(H) (в аминах)	-3,15
Кольца:	
5-членное ²	10,5
6-членное ²	7,2
бензольное	84,5
Простое ответвление или замещение ³ :	
при втором атоме углерода	-1,6
при третьем (или следующих) атоме углерода	-4,75

¹ n — число атомов углерода в молекуле.² Включая гетероциклические соединения.³ При нескольких ответвлениях или замещениях используют кратное значение Δ_P . Положение ветви отсчитывают от короткого конца цепи.

где $P_{кр}$ измеряется в ат. Средняя погрешность вычислений по этому уравнению, полученная для 182 соединений из 23 химических групп, составила 3,7%.

Если известна величина критического объема $V_{кр}$, то критическое давление $P_{кр}$ можно подсчитать более просто, хотя и менее точно по соотношению Герцога [12]:

$$P_{кр} = \frac{21,75 T_{кр}}{V_{кр}} \quad (I-13)$$

где $P_{кр}$, $T_{кр}$ и $V_{кр}$ измеряются соответственно в ат. °К и $см^3/моль$. Максимальная погрешность вычислений по этому уравнению составляет 20%.

Истинное критическое давление смесей углеводородов можно определить по уравнению Бенедикта [13]:

$$P_{кр, см} = 9P_{пскр} \left\{ \frac{\sum x_i (T_{кип, i}/100)^2}{\left[\sum x_i (T_{кип, i}/100) \right]^2} - 1 \right\} + P_{пскр} \quad (I-14)$$

где $P_{пскр}$ — псевдокритическое давление.

Величину $P_{пскр}$ можно найти по правилу Кэя [8]:

$$P_{пскр} = \sum_{i=1}^n x_i P_{кр, i} \quad (I-15)$$

где x_i и $P_{кр, i}$ — мольные концентрации и критические давления соответствующих компонентов смеси.

Для природных газовых смесей [10]:

$$P_{пскр} = 6895 (710 - 2,07M) \quad (I-16)$$

где $P_{пскр}$ измеряется в $н/м^2$.

Уравнение (I-16) применимо при условии, что средняя молекулярная масса газовой смеси M ограничена пределами $16 < M < 26$.

Критический объем вещества можно определить сравнительно просто по уравнению Бенсона [14]:

$$V_{кр} = V_{кип} (0,422 \lg P_{кр} + 1,981) \quad (I-17)$$

где $V_{кр}$ — мольный критический объем вещества, $м^3/кмоль$; $V_{кип}$ — мольный объем вещества при нормальной температуре кипения, $м^3/кмоль$; $P_{кр}$ — критическое давление, ат.

Погрешность вычислений $V_{кр}$ по этому уравнению: средняя около 2,5%, максимальная 10%. Наибольшая погрешность была обнаружена при определении $V_{кр}$ для нитрилов и низкокипящих газов.

Мольный объем $V_{кип}$ можно определить из соотношения:

$$V_{кип} = \frac{M}{\rho_{ж, кип}} \quad (I-18)$$

где $\rho_{ж, кип}$ — плотность жидкости при нормальной температуре кипения; M — молекулярная масса.

Для определения $V_{кип}$ можно также использовать аддитивные составляющие, приведенные в табл. I-6 [15].

В тех случаях, когда величина $P_{кр}$ неизвестна и ее трудно вычислить, критический объем можно определить непосредственно по методу Лидерсона [16].

Критический коэффициент сжимаемости

$$Z_{кр} = \frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}$$

можно определить по уравнению:

$$Z_{кр} = \frac{1}{3,43 + 0,0067L_{п, кип}^2} \quad (I-19)$$

где $L_{п, кип}$ — теплота парообразования в процессе кипения.

Полагают, что по уравнению (I-19) можно проводить расчеты со средней погрешностью около 4%. Наибольшая погрешность (до 40%) отмечена при определении $Z_{кр}$ для органических кислот и нитрилов.

Если величины $P_{кр}$ и $T_{кр}$ заранее известны или могут быть вычислены, то для определения критического коэффициента сжимаемости используют уравнение Эдмистера [17]:

$$Z_{кр} = 0,371 - 0,0343 \frac{\lg P_{кр}}{T_{кр}/T_{кип} - 1} \quad (I-20)$$

где $P_{кр}$ измеряется в ат.

ТАБЛИЦА I-6

Структурные составляющие мольного объема жидкости $V_{кип}$ (в $см^3/моль$) при нормальной температуре кипения

Атомы, особенности структуры	Доля $V_{кип}$	Атомы, особенности структуры	Доля $V_{кип}$
As	30,5	Cl концевой (RC1)	21,6
Bi	48,0	Cl срединный (R—CHCl—R)	24,6
Br	27,0	N (с двойной связью)	15,6
C	14,8	N (с тройной связью в нитрилах)	16,3
Cr	27,4	N (в первичных аминах)	10,5
F	8,7	N (во вторичных аминах)	12,0
Ge	34,5	N (в третичных аминах)	10,8
H	3,7	O (кроме отмеченного ниже)	7,4
Hg	19,0	O (в сложных метиловых эфирах)	9,1
I	37,0	O (в простых метиловых эфирах)	9,9
P	27,0	O (в высших простых или сложных эфирах)	11,0
Pb	48,3	O (в кислотах)	12,0
S	25,6	O (в соединениях с S, P, N)	8,3
Sb	34,2	Кольца:	
Si	3,7	3-членное	6,0
Sn	4,3	4-членное	8,5
Ti	35,7	5-членное	11,5
V	32,0	6-членное (в бензоле, циклогексане, пиридине)	15,0
Zn	20,4	нафталиновое	30,0
		антраценовое	47,5

Коэффициент теплопроводности инертных газов в критическом состоянии $\lambda_{кр}$ можно определить по формуле, предложенной Овенсом и Тодосом [18]. Преобразуя эту формулу с учетом перехода на Международную систему единиц измерения (СИ), получим:

$$\lambda_{кр} = 4,3 \cdot 10^{-3} \frac{P_{кр}^{0,223} T_{кр}^{0,132}}{M^{0,586}} \frac{вт}{м \cdot град} \quad (I-21)$$

где $P_{кр}$, $T_{кр}$ и M выражены в единицах СИ. Для гелия необходимо использовать псевдокритические величины $T_{пскр} = 20^\circ K$ и $P_{пскр} = 9,42 \cdot 10^5 н/м^2$.

Шефер и Тодос [19] в результате исследования 11 газов нашли, что коэффициент теплопроводности двухатомных газов в критическом состоянии можно рассчитать с погрешностью около 4% по уравнению:

$$\lambda_{кр} = 6,1 \cdot 10^{-5} \frac{P_{кр}^{9/16}}{M^{1/3} T_{кр}^{1/5}} \frac{вт}{м \cdot град} \quad (I-22)$$

где единицы измерения величин те же, что и в уравнении (I-21).

Более точный результат при расчете $\lambda_{кр}$ можно получить с помощью диаграммы приведенных коэффициентов (рис. I-11).

Коэффициент вязкости двухатомных газов в критическом состоянии $\mu_{кр}$ можно определить со средней

погрешностью 2,4% по следующему уравнению [20]:

$$\mu_{кр} = \frac{7,4M^{1/2}P_{кр}^{2/3}}{T_{кр}^{1/6}} \text{ мклз} \quad (I-23)$$

где $P_{кр}$ и $T_{кр}$ измеряются в ат и °К.

Уихара и Ватсон [21] нашли, что при расчетах по уравнению (I-23) с постоянным коэффициентом 7,7 средняя и максимальная погрешности вычислений составляют соответственно 6,5 и 62,1%. Несколько лучшую корреляцию (средняя и максимальная погрешности 4,6 и 34,2%) можно получить с помощью уравнения:

$$\mu_{кр} = \frac{61,6M^{1/2}T_{кр}^{1/2}}{V_{кр}^{2/3}} \text{ мклз} \quad (I-24)$$

где $V_{кр}$ должно быть заранее известно (или вычислено).

ПЛОТНОСТЬ

Плотность жидкости при нормальной температуре кипения можно определить с погрешностью 2—3% по уравнению Бенсона [14]:

$$\rho_{ж, кип} = \rho_{кр} (1,981 + 0,422 \lg P_{кр}) \quad (I-25)$$

где $P_{кр}$ — критическое давление, ат.

Наибольшая погрешность при расчетах по этому уравнению наблюдается для низкокипящих газов и трифлов.

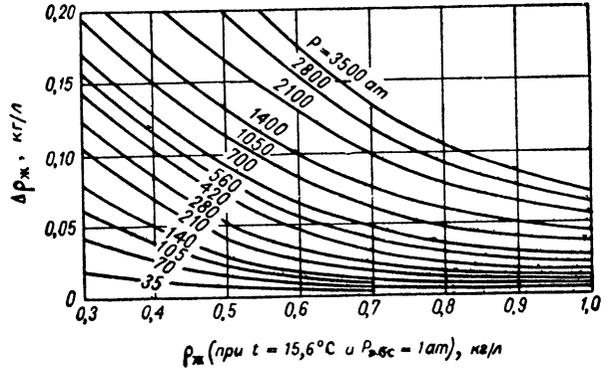


Рис. I-1. Влияние давления P на плотность жидкости $\rho_{ж}$.

Плотность $\rho_{ж, кип}$ можно определить также по уравнению (I-18), используя аддитивную величину мольного

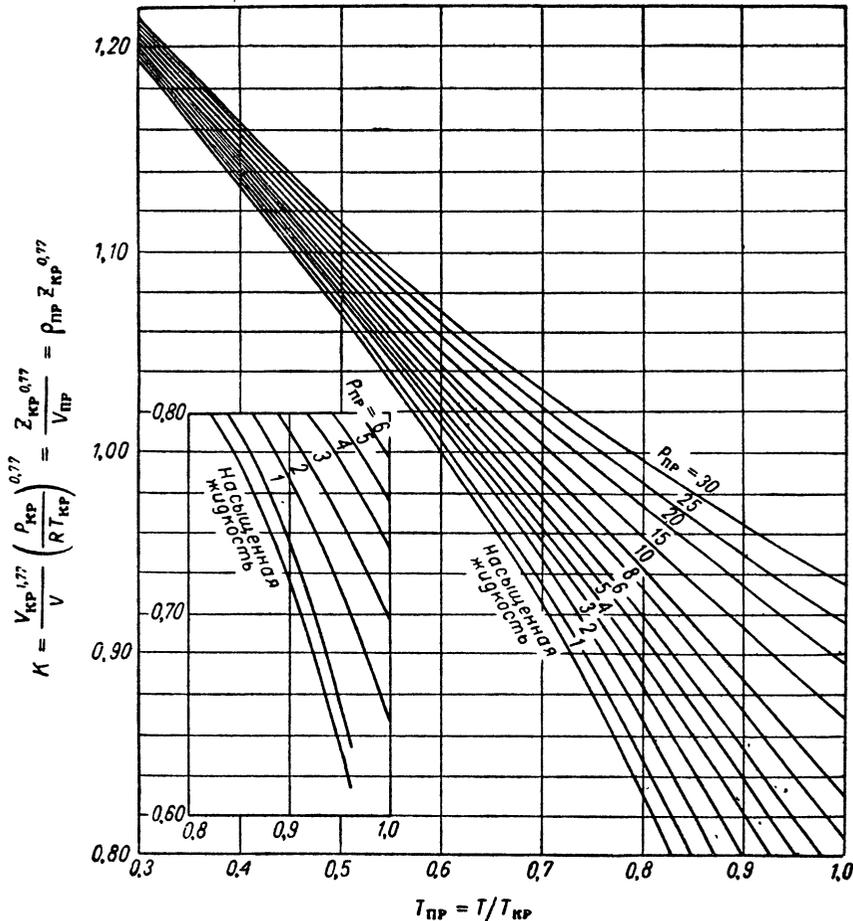


Рис. I-2. Обобщенная диаграмма Лу.

объема $V_{\text{жип}}$ (табл. I-6). При этом погрешность вычислений составляет 4—5%.

Известную величину плотности жидкости $\rho_{\text{ж1}}$, соответствующую температуре T_1 , можно с достаточной точностью экстраполировать на другие температуры,

например T_2 , с помощью следующего уравнения [22]:

$$\frac{\rho_{\text{ж2}} - \rho_{\text{п2}}}{\rho_{\text{ж1}} - \rho_{\text{п1}}} = \left(\frac{T_{\text{кр}} - T_2}{T_{\text{кр}} - T_1} \right)^{1/3} \quad (\text{I-26})$$

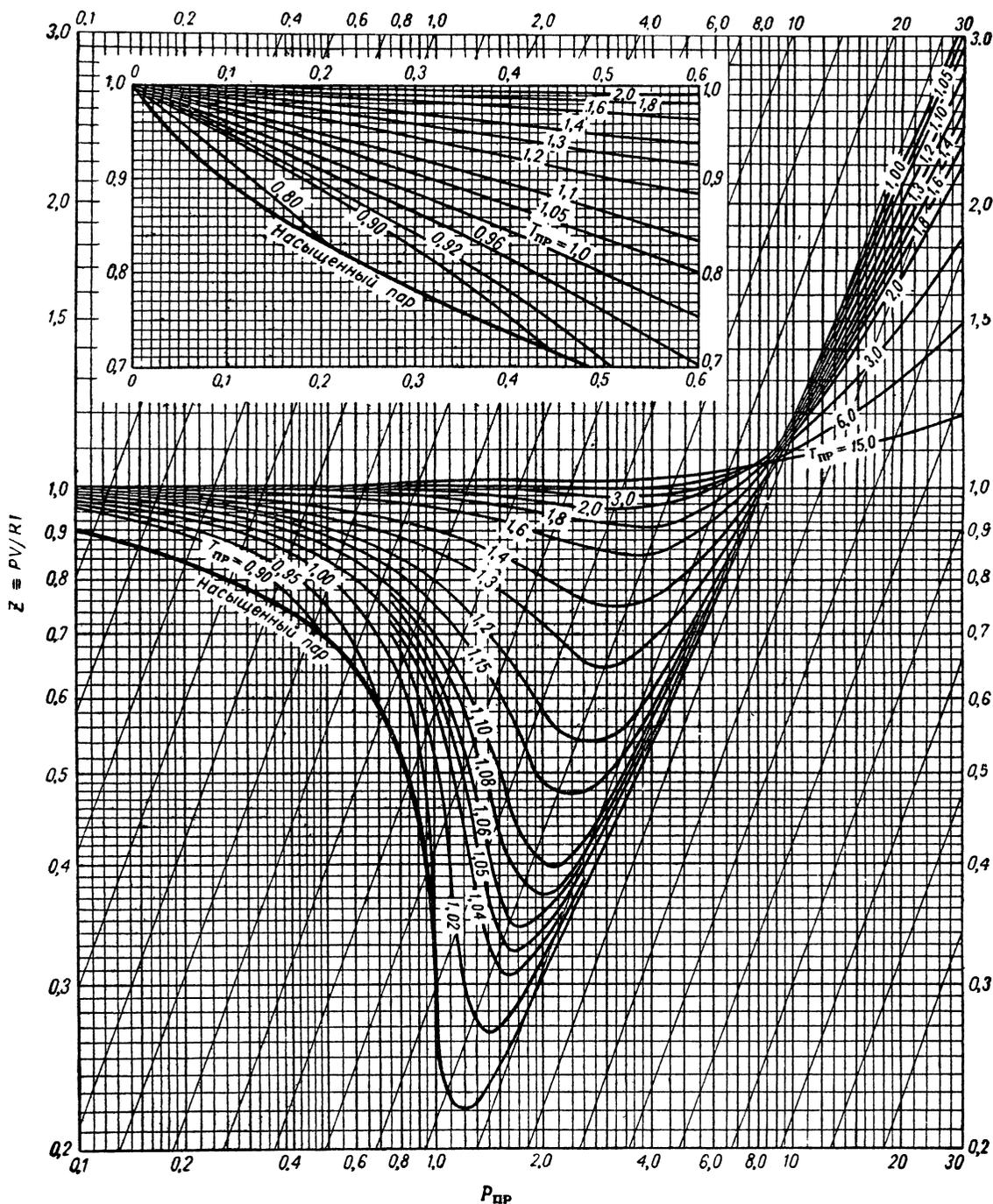


Рис. I-3. Зависимость коэффициента сжимаемости паров Z от давления $P_{\text{пр}}$ и температуры $T_{\text{пр}}$.

где плотность пара $\rho_{п1}$ и $\rho_{п2}$ можно не учитывать в тех случаях, когда жидкость находится под небольшим давлением.

Экстраполирование можно осуществить также по графику Отмера [23] с помощью известной плотности стандартного вещества при условии, что величина $(T_{кр} - T)$ постоянна.

Влияние давления P на величину $\rho_{ж}$ при изотермических условиях можно приближенно определить по диаграмме (рис. 1-1), ордината которой $\Delta\rho_{ж} = \rho_{ж, P} - \rho_{ж, 1}$, где $\rho_{ж, P}$ — плотность жидкости при данном давлении P , $\rho_{ж, 1}$ — плотность жидкости при $P_{абс} = 1$ ат [24].

Если заранее известны или могут быть вычислены критические величины $T_{кр}$, $P_{кр}$, $V_{кр}$ и $Z_{кр}$, то молярную плотность жидкости можно определить по обобщенной диаграмме Лу (рис. 1-2) [25] непосредственно из выражения ординаты. В тех случаях, когда известна плотность ρ_1 , эту диаграмму применяют, используя соотношение:

$$\frac{K_1}{\rho_1} = \frac{K_2}{\rho_2} \quad (I-27)$$

где K_1 соответствует величинам приведенной температуры $T_{пр}$ и приведенного давления $P_{пр}$ для плотности ρ_1 , а K_2 — величинам $T_{пр}$ и $P_{пр}$ для искомой плотности ρ_2 .

Этот способ расчета, основанный на сопоставлении известных данных, дает меньшую погрешность, чем непосредственное вычисление. Например, при $Z_{кр} \geq 0,24$ погрешность расчета составляет в первом случае $\sim 1\%$, во втором $\sim 3\%$. Эти погрешности не включают ошибок при определении критических величин. Наибольшие отклонения расчетных величин от опытных наблюдаются в критической области вблизи $T_{пр} = 1$ и $P_{пр} = 1$.

Плотности паров или их молярные объемы определяют по уравнению:

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (I-28)$$

где Z — коэффициент сжимаемости, который можно найти по диаграмме Нелсона — Оберта [26].

Этот коэффициент можно также определить по диаграмме Лидерсена, показанной на рис. 1-3 [16]. Данные для H_2 и He пригодны при условии, что $T_{пр} > 2,5$. При $T_{пр} < 2,5$ данные для H_2 и He (равно как и для Ne) лучше коррелируются специальной Z -диаграммой Маслана и Литтмана [27]. Диаграмму Лидерсена можно применить к смесям газов, используя псевдокритические величины $T_{пскр}$ и $P_{пскр}$, рассчитанные по уравнениям (I-9) и (I-15). Рис. 1-3 применяют для газов с $Z_{кр} = 0,27$. Для других величин $Z_{кр}$ необходима соответствующая корректировка расчетов.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ

Подробные сведения о коэффициентах диффузии, включая методы их определения, приведены в гл. VI.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Удельную теплоемкость веществ, в зависимости от их агрегатного состояния, можно рассчитать различными методами. Так, теплоемкость веществ в твердом состоянии можно вычислить методами Дюлонга и Пти

[28] для простых веществ, методами Коппа [28] для химических соединений, методами Сато [29] для органических соединений. Эти методы, основанные на применении правила аддитивности величин и пригодные только для твердых тел, имеют большие ограничения и нередко приводят к существенным ошибкам. Поэтому для определения теплоемкости ряда веществ используют также частные эмпирические зависимости. Так, удельную теплоемкость при постоянном давлении c_p для антрацитных и битуминозных углей определяют по соотношению Кленденина [30]:

$$c_p = 4190 (0,2 + 0,00088t + 0,15x) \frac{дж}{кг \cdot град} \quad (I-29)$$

где t — температура угля, °C; x — массовая доля летучего вещества.

Теплоемкость многих других твердых тел (песок, дробленый камень, цемент) можно приближенно вычислить по следующему уравнению [31]:

$$c_p = 4190 \left[0,18 + 0,00006 \left(\frac{9}{5} t + 32 \right) \right] \frac{дж}{кг \cdot град} \quad (I-30)$$

где t — температура тела, °C.

Удельную теплоемкость органических жидкостей при $t = 20^\circ C$ можно вычислить со средней погрешностью 5% (максимальная погрешность $\sim 14\%$) по методу Джонсона и Хуанга [32] с помощью аддитивных составляющих (табл. I-7). Этот метод расчета не оправдывает себя лишь для первых членов гомологических.

ТАБЛИЦА I-7

Составляющие удельной теплоемкости органических жидкостей (при $20^\circ C$)

Группы	Составляющие теплоемкости, ккал/(кмоль·град)
CH ₃ —	9,9
—CH ₂ —	6,3
—C—H	5,4
—COOH	19,1
—COO— (сложные эфиры)	14,5
<C=O	14,7
—C≡N	13,9
—OH	11,0
—NH ₂	15,2
—Cl	8,6
—Br	3,7
—NO ₂	15,3
—O—	8,4
—S—	10,6
C ₆ H ₅ —	30,5
—H (муравьиная кислота и ее соли)	3,55 [33]
=CH— (аллильные соединения)	5,4

рядов и альдегидов. Величины c_p , рассчитанные по методу Джонсона и Хуанга при $t = 20^\circ C$, можно распространить на другие температуры посредством функции Чоу и Брайта [34]:

$$c_p \omega^{2,8} = b \quad (I-31)$$

где ω — коэффициент расширения жидкой фазы по Ватсону [35]; b — константа, величина которой зависит от природы соединения.

При экстраполировании известных величин теплоемкости уравнению (I-31) придают несколько иной вид:

$$c_{p2} = c_{p1} \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{2,8} \quad (I-32)$$

Для случая, когда $T_{пр} \leq 0,65$ и $P_{абс} \leq 10$ ат, величину ω можно определить так:

$$\omega = 0,1745 - 0,0838T_{пр} \quad (I-33)$$

Теплоемкость нефти можно вычислить с погрешностью до 4% по следующему уравнению [31]:

$$c_p = \frac{4190 \left[0,388 + 0,00045 \left(\frac{9}{5} t + 32 \right) \right]}{d^{0,5}} \frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \quad (I-34)$$

где d — плотность жидкости при $15,6^\circ\text{C}$ относительно плотности воды при той же температуре; t — температура, $^\circ\text{C}$.

Уравнение (I-34) можно применять в следующих диапазонах температур и плотностей: $0^\circ\text{C} < t < 205^\circ\text{C}$; $0,75 < d < 0,96$.

Данные о теплоемкости жидких металлов и расплавленных солей были частично обобщены Дугласом (табл. I-8) [36].

ТАБЛИЦА I-8

Величины C_p для жидких металлов и расплавленных солей

Группы веществ	Средняя атомная теплоемкость C_p^1 ,	Отклонения
	$\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{ат} \cdot \text{град}}$	
Жидкие металлы и сплавы . . .	7,4	В среднем 5% ($3/4$ случаев), максимум 12%
Жидкие переходные металлы ² .	9,6	Максимум 15%
Расплавленные соли	8,1	В среднем 10% ($3/4$ случаев)
Расплавленные соли, содержащие азот ³	5,7	Максимум 30%
Расплавленные соли, содержащие водород ³	6,5	Максимум 30%

¹ Относится к средней атомной массе, т. е. величине, полученной в результате деления молекулярной массы на число атомов в химической формуле. Величины C_p можно применять для ограниченной области температур (выше температуры застывания).

² Такие, как никель и хром. Электронные составляющие удельной теплоемкости в этом случае необычно велики.

³ Эти соединения имеют более низкую атомную теплоемкость, чем большинство расплавленных солей, вследствие колебаний атомов в прочно связанных радикалах.

Фундаментальное обобщение данных в области расчета удельных теплоемкостей жидкостей лежит в основе термодинамического метода Ватсона [35] и опубликованного позднее метода Сакнидиса и Коатиса [37]. Однако эти методы значительно сложнее тех, что были

рассмотрены выше, и обычно требуют при расчете гораздо больше данных.

Теплоемкость паров нефти можно определить по следующей формуле [38]:

$$c_{p0} = \frac{4190(4-d) \left(\frac{9}{5} t + 702 \right)}{6450} \frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \quad (I-35)$$

где d и t имеют тот же смысл, что и в уравнении (I-34).

Средняя погрешность расчетов по уравнению (I-35) составляет $\sim 2\%$. Уравнение это применимо в следующих диапазонах температур и плотностей: $t_{росы} < t < 350^\circ\text{C}$; $0,68 < d < 0,9$.

Графическая корреляция величин C_p и C_p/C_p^0 применительно к природным газам дана Бруксом [39].

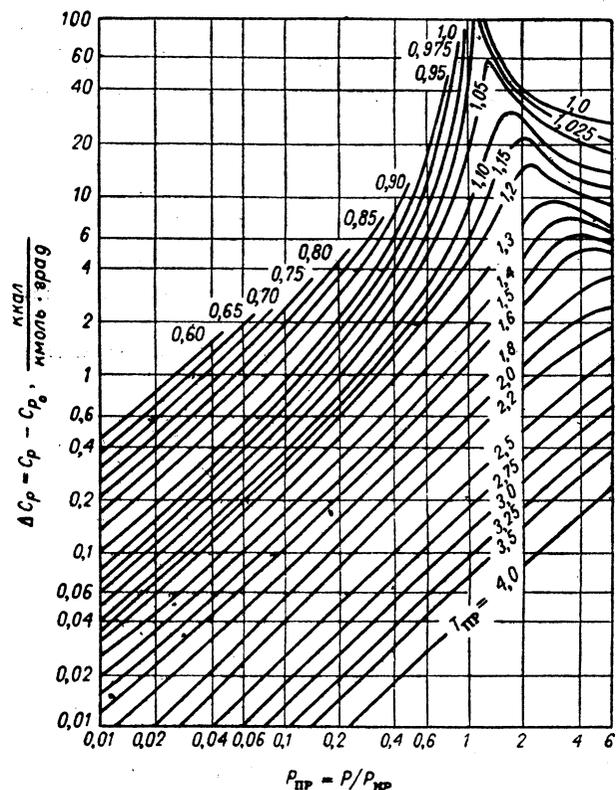


Рис. I-4: Обобщенная зависимость величины ΔC_p от давления и температуры.

Теплоемкость чистых газов и паров при низких давлениях можно определить с достаточной степенью точности по уравнению Добратца [40]:

$$C_{p0} = 4R + n'_r \frac{R}{2} + \sum q_i C_{v,i} + \frac{3n - 6 - n'_r - \sum q_i}{\sum q_i} \sum q_i C_{d,i} \quad (I-36)$$

где C_{p0} — теплоемкость при низком давлении, ккал/(кмоль·град); R — универсальная газовая по-

стоянная, $\text{ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$; n'_r — число простых связей, относительно которых может иметь место внутреннее вращение групп (т. е. С—С или С—О в сложных и простых эфирах; q_i — число связей типа i ; n — число атомов в молекуле; $\sum q_i$ — общее число связей в молекуле; $C_{v,i}$ и $C_{\delta,i}$ — функции Эйнштейна для связей типа i .

Величину C_{p0} определяют обычно с помощью табл. I-9 [33], в которой приведены характеристические частоты колебаний ν и δ по Мереблиану [41], а также константы A , B и C [42], входящие в уравнение теплоемкости вида:

$$C_{p0} = A + BT + CT^2 \quad (I-37)$$

Ниже приведен пример расчета величины C_{p0} по уравнению (I-36) с помощью зависимости (I-37) и табл. I-9.

Пример. Рассчитать теплоемкость пропана C_3H_8 в условиях низкого давления при $t=427^\circ\text{C}$.

В этом случае $n = 11$; $n'_r = 2$; $n'_r \frac{R}{2} = R = 1,987 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$;

$\sum q_i = 10$, $\frac{3n - 6 - n'_r - \sum q_i}{\sum q_i} = 1,5$. Пропан имеет 8 связей С—Н и 2 связи С—С. Используя данные табл. I-9, найдем:

$$\begin{aligned} \sum q_i C_{v,i} &= 8(-0,139 + 0,168 \cdot 10^{-3}T + 0,447 \cdot 10^{-6}T^2) + \\ &+ 2(-0,339 + 3,564 \cdot 10^{-3}T - 1,449 \cdot 10^{-6}T^2) = \\ &= -1,789 + 8,471 \cdot 10^{-3}T + 0,68 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{град}) \end{aligned}$$

Аналогично можно получить:

$$\sum q_i C_{\delta,i} = -3,940 + 35,364 \cdot 10^{-3}T - 14,09 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$$

Подставляем найденные величины в уравнение (I-36):

$$C_{p0} = 2,24 + 61,47 \cdot 10^{-3}T - 20,44 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$$

Легко показать, что при $T=700^\circ\text{K}$ величина $C_{p0} = 35,26 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$. Опытная величина теплоемкости пропана $34,2 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$. Следовательно, погрешность расчета величины C_{p0} в условиях данного примера составляет $\sim 3\%$.

Полагают, что рассматриваемый метод расчета теплоемкости чистых паров и газов в интервале температур $300-1100^\circ\text{K}$ дает среднюю погрешность $5,5\%$, максимальную 25% . Расчеты показали, что если из списка веществ исключить низшие члены гомологических рядов и структуры типа циклопропана, а также несколько ограничить интервал температур ($500^\circ\text{K} < T < 1100^\circ\text{K}$), то можно добиться большей точности вычислений. Максимальная погрешность в этом случае не превысит 10% . Известен также более точный, но менее общий метод определения теплоемкости углеводородов в интервале температур от -160 до $+1650^\circ\text{C}$ [43].

Зависимость теплоемкости газов от давления показана на рис. I-4 [44]. Погрешность определения может доходить здесь до 30% , хотя обычно составляет $\sim 5-8\%$. Поправка на давление становится ощутимой уже при $P_{\text{абс}} > 3,5 \text{ ат}$.

Для идеального газа легко определить отношение мольной теплоемкости при постоянном давлении C_p к мольной теплоемкости при постоянном объеме C_v , так как их разность $C_p - C_v = R$. Отсюда:

$$\left(\frac{C_p}{C_v}\right)_{\text{ид}} = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{C_v + R}{C_v} \quad (I-38)$$

ТАБЛИЦА I-9

Частоты связей и константы теплоемкости для газов и паров

Связи	Частота ν , см^{-1}	Константы			Частота δ , см^{-1}	Константы		
		A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^3$		A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$
C—C ¹	910	-0,339	3,564	-1,449	650	0,343	2,707	-1,150
C—C ²	1500	-0,836	3,208	-1,087	600	0,503	2,472	-1,058
C=C	1200	-0,740	3,730	-1,404	910	-0,339	3,564	-1,449
C≡C	2080	-0,606	1,861	-0,306	375	1,268	1,244	-0,544
C—H	3000	-0,139	0,168	0,447	1050	-0,579	3,741	-1,471
C—O	1030	-0,458	3,722	-1,471	1120	-0,665	3,754	-1,449
C=O	1740	-0,778	2,721	-0,759	780	-0,034	3,220	-1,341
C—N	1000	-0,501	3,695	-1,471	450	1,016	1,663	-0,723
C≡N	2220	-0,525	1,528	-0,141	240	1,665	0,566	-0,249
C—Cl	650	0,343	2,707	-1,150	260	1,613	0,656	-0,289
C—F	1050	-0,579	3,471	-1,471	1200	-0,740	3,730	-1,404
C—Br	610	0,471	2,519	-1,076	950	-0,415	3,630	-1,462
C—I	530	0,740	2,106	-0,908	880	-0,275	3,498	-1,431
O—H	3500	0,000	-0,240	0,560	1350	-0,819	3,563	-1,267
S—H	2570	-0,331	0,805	0,192	860	-0,230	3,450	-1,416
S=O	1250	-0,772	3,685	-1,363	520	0,774	2,051	-0,886
C—S	690	0,219	2,884	-1,218	280	1,558	0,750	-0,330
N—N ³	1000	-0,501	3,695	-1,471	900	-0,320	3,547	-1,445
N—H	3300	-0,04	-0,12	0,53	1200	-0,740	3,730	-1,404
N—O	1270	-0,785	3,668	-1,347	660	0,311	2,754	-1,168
N=O	1470	-0,835	3,347	-1,125	650	0,343	2,707	-1,150

¹ Для алифатических соединений.

² Для ароматических соединений или сопряженных двойных связей.

³ Исключая N_2O или N_2O_4 .

Для реального газа величину C_p/C_v можно подсчитать из соотношения:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - (C_p - C_v)} \quad (I-39)$$

Здесь разность $C_p - C_v$ больше, чем величина R . Эту разность для реальных газов можно определить по рис. I-5 [45].

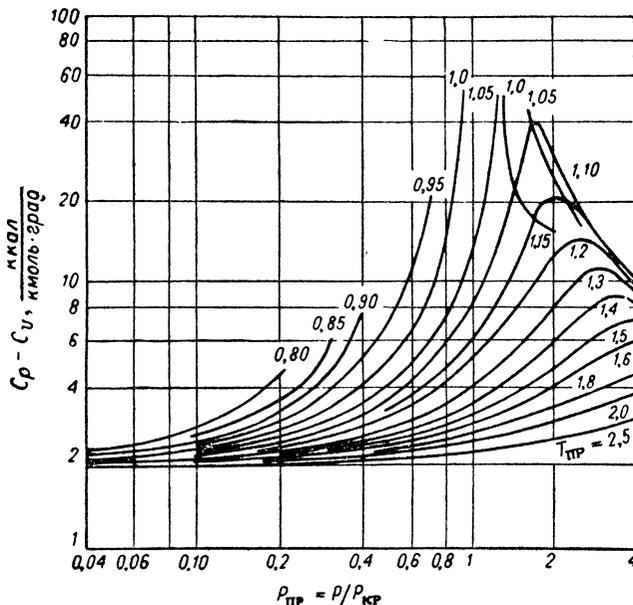


Рис. I-5. Обобщенная зависимость разности теплоемкостей $C_p - C_v$ от давления и температуры.

Удельную теплоемкость смеси веществ в твердом, жидком или газообразном состоянии обычно рассчитывают на основе известных данных о теплоемкостях чистых компонентов и их концентрациях, используя правило аддитивности. Что касается жидких веществ, то это правило применимо в основном для смесей химически сходных неполярных жидкостей (таких как углеводороды или жидкие металлы) и для водных растворов неэлектролитов.

Водные растворы неорганических солей занимают особое место при расчете удельной теплоемкости. Здесь различают два случая: 1) когда соль находится в кристаллическом состоянии; 2) когда концентрация растворенной соли не превышает 40 масс.%, а удельная теплоемкость этой соли существенно ниже теплоемкости воды.

НАТЯЖЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА (ПОГРАНИЧНОЕ НАТЯЖЕНИЕ)

Величина натяжения на поверхности раздела несмешивающихся жидкостей меньше, чем наибольшая величина поверхностного натяжения отдельных жидкостей. Согласно правилу Антонова [46], величина натяжения σ_i на поверхности раздела двух жидких фаз, находящихся в равновесии, равна разности между величинами поверхностного натяжения отдельных фаз

$\sigma_{1s} - \sigma_{2s}$ в условиях их взаимного насыщения в равновесии с общей паровой или газовой фазой. Следовательно, можно написать:

$$\sigma_i = \sigma_{1s} - \sigma_{2s} \quad (I-40)$$

В уравнении (I-40) не следует использовать величины поверхностного натяжения чистых компонентов σ_1 и σ_2 , так как $\sigma_i \ll (\sigma_1 - \sigma_2)$. Пренебрежение последним условием может привести к ошибкам в вычислениях, превышающим 100%. Однако, если в расчетах использовать величины поверхностного натяжения насыщенных фаз σ_{1s} и σ_{2s} , то погрешность составит не более 15% как для систем, образованных органическими жидкостями, так и для систем органическая жидкость — вода.

ТЕПЛОТА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Теплота парообразования жидкости. Для быстрого, но приближенного определения этой величины при нормальной температуре кипения можно использовать правило Трутона (1884 г.):

$$L_{п, \text{кип}} = 21T_{\text{кип}} \quad (I-41)$$

где $L_{п, \text{кип}}$ — теплота парообразования, ккал/кмоль; $T_{\text{кип}}$ — нормальная температура кипения, °К.

Погрешность вычислений по уравнению (I-41) для большинства жидкостей составляет $\pm 30\%$.

Если известны давление насыщенного пара и молярные объемы жидкости и пара, то теплоту парообразования можно рассчитать по строго обоснованному термодинамическому уравнению Клапейрона. При отсутствии таких сведений эту величину можно определить по уравнению Джакалоне [47]:

$$L_{п, \text{кип}} = \frac{RT_{\text{кр}}T_{\text{кип}} \ln P_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}}} \quad (I-42)$$

Погрешность вычислений по этому уравнению: средняя 2,5%, максимальная 10%.

Если известна теплота парообразования $L_{п1}$ при некоторой температуре T_1 , то теплоту парообразования $L_{п2}$ при любой другой температуре T_2 можно определить по соотношению Ватсона [35]:

$$\frac{L_{п2}}{L_{п1}} = \left(\frac{T_{\text{кр}} - T_2}{T_{\text{кр}} - T_1} \right)^{0,38} \quad (I-43)$$

Путем совместного преобразования уравнений (I-42) и (I-43) можно получить:

$$L_{п} = RT_{\text{кр}}T_{\text{кип}} \ln P_{\text{кр}} \frac{(T_{\text{кр}} - T)^{0,38}}{(T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}})^{1,38}} \quad (I-44)$$

Это уравнение позволяет определить теплоту парообразования жидкости $L_{п}$ при любой температуре T с погрешностью $\sim 4\%$, если известны нормальная температура кипения $T_{\text{кип}}$ и критические параметры вещества $T_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$.

Теплоту парообразования смесей жидкостей можно определить различными путями. Постоянным величинам давления P и состава x соответствует интегральная изобарная теплота парообразования $L_{п, P, x}$, которую можно рассчитать по уравнению аддитивности:

$$L_{п, P, x} = L_{п1}x_1 + L_{п2}x_2 + \dots + L_{пn}x_n \quad (I-45)$$

где $L_{п1}, L_{п2}, \dots, L_{п,n}$ — теплоты парообразования компонентов смеси 1, 2, ..., n; x_1, x_2, \dots, x_n — концентрации этих компонентов в смеси.

При изобарно-изотермических условиях определяют дифференциальную теплоту парообразования смеси $L_{п,PT}$. Эту величину можно рассчитать по аналогичной упрощенной зависимости вида:

$$L_{п,PT} = L_{п1}y_1 + L_{п2}y_2 + \dots + L_{п,n}y_n \quad (I-46)$$

где y_1, y_2, \dots, y_n — концентрации компонентов смеси 1, 2, ..., n в паровой фазе.

Уравнения (I-45) и (I-46) не учитывают теплот растворения жидкой и паровой фаз, изменений энтальпии при изотермическом изменении объема паров и других тепловых эффектов (например, эффектов сенсбилизации). Тем не менее при определении теплот парообразования смесей органических соединений эти уравнения дают вполне удовлетворительный результат. Однако ими нельзя пользоваться в тех случаях, когда растворенным веществом является неорганическая соль или хорошо растворимый газ. Подробный анализ методов расчета величин $L_{п}$ для смесей веществ можно найти в работе Доджа [48].

Теплоту парообразования углеводородов, в частности нефтяных фракций, если известны их молекулярные массы при давлении $P_{абс} = 1$ ат, можно определить по рис. 1-6 [49].

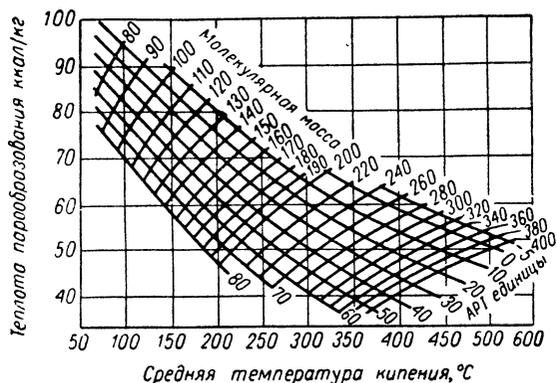


Рис. 1-6. Обобщенная диаграмма для определения теплоты парообразования углеводородов (API—American Petroleum Institute).

Теплота плавления. Теплоту плавления $L_{пл}$ пока не представляется возможным вычислить с высокой степенью точности. Известно, что молярная энтропия плавления $L_{пл}/T_{пл}$ составляет для металлических элементов $\sim 2,2$ ккал/(кмоль·град), для неорганических соединений 5—7 ккал/(кмоль·град), для органических соединений 9—14 ккал/(кмоль·град).

Для неорганических соединений величину $L_{пл}$ можно приближенно определить (с погрешностью до 10%) по Туркдогану и Пирсону [50]:

$$L_{пл} = \left(\frac{L_{пл}}{T_{пл}} \right)' T_{пл} n \quad (I-47)$$

где $T_{пл}$ — температура плавления, °К; n — число атомов в химической формуле.

Зная $\Delta T = T_{пл} - 298$, можно найти величину $(L_{пл}/T_{пл})'$:

ΔT , град	$\left(\frac{L_{пл}}{T_{пл}} \right)'$, $\frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$
0	1,9
300	2,5
700	3,0
≥ 1200	3,2

При расчетах теплоты плавления органических соединений лучше всего, видимо, принять энтропию плавления $L_{пл}/T_{пл}$ равной 13,5 ккал/(кмоль·град).

Теплота сублимации. Теплоту сублимации можно определить с достаточной степенью точности, зная теплоту плавления и теплоту испарения при температуре сублимации.

ЧИСЛО ПРАНДТЛЯ

Безразмерное число Прандтля $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$. Для газов

и паров при низких давлениях число Pr можно определить как величину, усредненную в пределах данной группы веществ [51]. Так, для одноатомных газов $Pr = 0,67$ (максимальная погрешность $\pm 5\%$), для нормальных неполярных газов $Pr = 0,73$ (максимальная погрешность $\pm 15\%$), для «ненормальных» неполярных газов $Pr = 0,79$ (максимальная погрешность $\pm 15\%$), для высокополярных газов $Pr = 0,86$ (максимальная погрешность $\pm 8\%$), для водяного пара и аммиака $Pr = 1$ (максимальная погрешность $\pm 10\%$). Принятая здесь классификация связана со структурой молекул, причем термин «нормальные газы» относится к группе газов, структурную формулу которых можно написать в одну строку. Число Pr для газов и их смесей при высоких давлениях лучше всего вычислять по предварительно найденным величинам удельной теплоемкости c_p , динамического коэффициента вязкости μ и теплопроводности λ .

Для жидкостей число Pr удается рассчитать с необходимой степенью точности только при наличии экспериментальных данных. Следует, однако, отметить, что для этих расчетов достаточно знать опытную величину коэффициента вязкости μ . Теплоемкость c_p и теплопроводность λ обычно можно вычислить указанными выше методами.

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Куриц и др. [52] установили, что для углеводородов изменение показателя преломления Δn при изменении плотности жидкости $\Delta \rho_{ж}$ достаточно хорошо описывается простым эмпирическим соотношением

$$\Delta n = 0,6 \Delta \rho_{ж} \quad (I-48)$$

которое соответствует значительному числу опытных данных (погрешность $\sim 2\%$).

Показатель преломления n при данной температуре можно найти, если имеется одно значение этой величины при некоторой произвольной температуре и известна зависимость плотности жидкости $\rho_{ж}$ от температуры.

Для большинства жидкостей эмпирическое уравнение Эйкмана является достаточно точным в широкой

¹ В русской литературе, посвященной вопросам теории подобия, эту величину чаще всего называют критерием Прандтля. — Прим. ред.

области температур:

$$\rho_{ж} = \frac{n^2 - 1}{C(n + 0,4)} \quad (I-49)$$

где C — константа.

Показатели преломления органических жидкостей можно весьма приближенно определить по соотношению Лорентца — Лоренца:

$$n = \left(\frac{2R_D + V}{V - R_D} \right)^{0,5} \quad (I-50)$$

где R_D — мольная рефракция, определяемая по данным табл. I-1; V — мольный объем, определяемый по данным табл. I-6.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Величину поверхностного натяжения σ при условии низкой плотности паров можно определить (с погрешностью 2—3%) на основе имеющихся экспериментальных данных по показателям преломления [53, 54]:

$$\sigma = \left(\frac{P}{R_D} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^4 \quad (I-51)$$

Мольную рефракцию R_D , входящую в уравнение (I-51), обычно определяют с помощью табл. I-1. Парашор P вычисляют по Сегдену [55] путем суммирования атомных и структурных составляющих (табл. I-10).

ТАБЛИЦА I-10

Атомные и структурные составляющие парашора (по Сегдену)¹

Атомы, атомные группы, связи	Доля P
C	4,8
H (для связи с O)	17,1
H (для связи с C)	20,0
O (в гидроксиде, в простом эфире)	11,3
O (в карбоксиде)	43,2 ²
O ₂ (в сложных эфирах, в кислотах)	60,0 ²
F	25,7
Cl	54,3
Br	68,0
I	91,0
N (все амины)	12,5
N (в нитрилах)	29,1 ³
S	48,2
P	37,7
Кольца:	
3-членное	16,7
4-членное	11,6
5-членное	8,5
6-членное	6,1
Двойная связь	23,2
Тройная связь	46,6

¹ Только применительно к уравнению (I-51).

² Включая двойную связь.

³ Включая тройную связь.

В зависимости от величины парашора P , плотности жидкости $\rho_{ж}$, плотности пара $\rho_{п}$ и молекулярной массы M (при отсутствии опытных данных по показате-

лям преломления) можно определить поверхностное натяжение по уравнению:

$$\sigma = \left[\frac{P(\rho_{ж} - \rho_{п})}{M} \right]^4 \quad (I-52)$$

Здесь плотность $\rho_{п}$ вычисляют применительно к условиям насыщения, т. е. при данной температуре и соответствующем давлении паров. При $t \leq t_{кип}$ плотность $\rho_{п}$ обычно мала и в уравнении (I-52) ее можно не учитывать. Погрешность расчетов по этому уравнению составляет 4—5% в пределах температур $30^\circ C < t < t_{кип}$.

На основе уравнения (I-52) Джонсон и др. [56] составили удобную для определения поверхностного натяжения номограмму (рис. I-7).

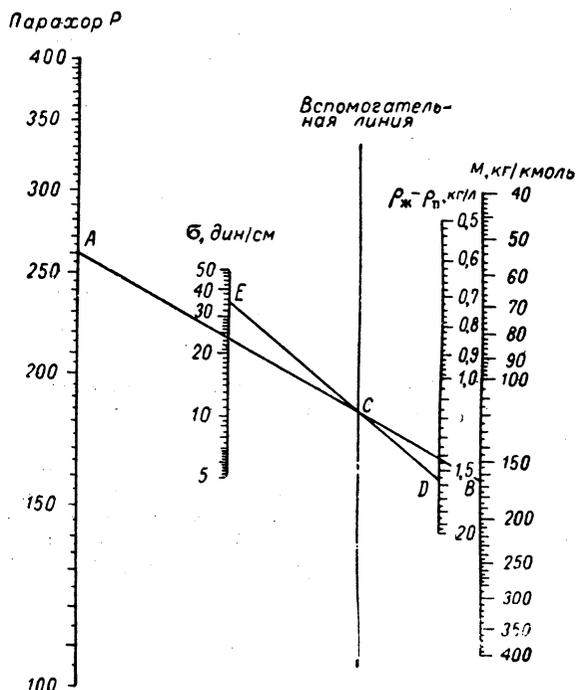


Рис. I-7. Номограмма для определения поверхностного натяжения [уравнение (I-52)].

Последовательность соединения точек: ABC, CDE.

Величину поверхностного натяжения $\sigma_{кип}$ при температуре кипения $t_{кип}$ можно определить с погрешностью ~5% по правилу Вальдена [57]:

$$\sigma_{кип} = \frac{L_{п, кип} \rho_{ж, кип}}{364} \frac{дин}{см} \quad (I-53)$$

где $L_{п, кип}$ — теплота парообразования при $t_{кип}$, ккал/кмоль; $\rho_{ж, кип}$ — плотность жидкости при $t_{кип}$, кг/дм³.

Для экстраполирования известных или рассчитанных величин σ в области умеренных температур можно использовать следующее соотношение [58]:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{T_{кр} - T_2}{T_{кр} - T_1} \right)^{1,2} \quad (I-54)$$

Для температур, достаточно удаленных от критической точки, погрешность вычислений по этому уравнению невелика.

Уравнение (I-54) положено в основу номограммы для определения величины σ_2/σ_1 (рис. I-8) [59]. Графическую зависимость поверхностного натяжения от величины ($T_{кр} - T$) можно установить по методу Отмера [60].

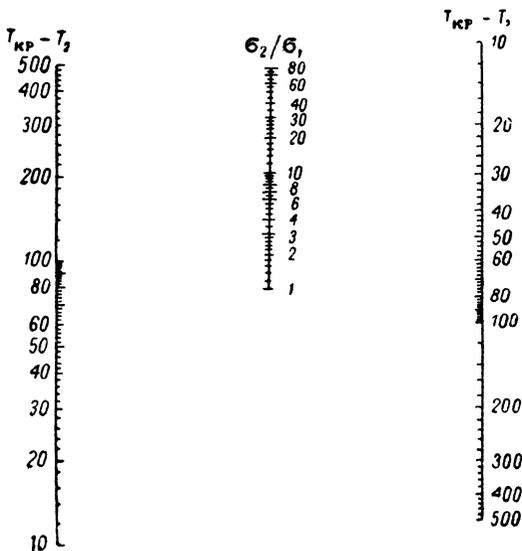


Рис. I-8. Зависимость поверхностного натяжения от температуры [уравнение (I-54)].

Рассмотренные выше уравнения (I-51) и (I-52) можно использовать при расчетах поверхностного натяжения для смесей органических жидкостей. При этом величины паравора, мольной рефракции и показателя преломления необходимо определять по следующим соотношениям [54, 61]:

$$P_{см} = \sum_{i=1}^k P_i x_i \quad (I-55)$$

$$R_{D, см} = \sum_{i=1}^k R_{D, i} x_i \quad (I-56)$$

$$n_{см} = \sum_{i=1}^k n_i x_i \quad (I-57)$$

Такой метод расчета применим только при незначительной плотности паров.

При высоких давлениях рекомендуется использовать более точное соотношение [62]:

$$\sigma_{см}^{1/4} = \sum P_i \left(\frac{\rho_{ж} x_i}{M_{ж}} - \frac{\rho_{п} y_i}{M_{п}} \right) \quad (I-58)$$

где величины $\rho_{ж}$, $\rho_{п}$, $M_{ж}$ и $M_{п}$ относятся к соответствующей смешанной фазе (жидкой или паровой).

Мейсснер и Михаэлс [54] вывели частные эмпирические соотношения применительно к разбавленным водным растворам некоторых органических соединений и к концентрированным растворам одноосновных кислот и одноатомных спиртов (при $t=20^\circ\text{C}$).

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Твердые тела. Коэффициент теплопроводности λ в $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ для чистых металлов или их сплавов можно определить с погрешностью 5–10% по следующему уравнению [63]:

$$\lambda = 2,61 \cdot 10^{-6} \frac{T}{\rho_{эл}} - \frac{2 \cdot 10^{-15} \left(\frac{T}{\rho_{эл}} \right)^2}{c_p \rho} + \frac{9,7 \cdot 10^3 c_p \rho^2}{M T} \quad (I-59)$$

где T — абсолютная температура, $^\circ\text{K}$; $\rho_{эл}$ — удельное электрическое сопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$; c_p — удельная теплоемкость, $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; ρ — плотность, $\text{кг}/\text{дм}^3$; M — молекулярная масса, $\text{кг}/\text{кмоль}$.

Пределы изменения коэффициентов теплопроводности твердых тел при различных температурах показаны на рис. I-9 [64].

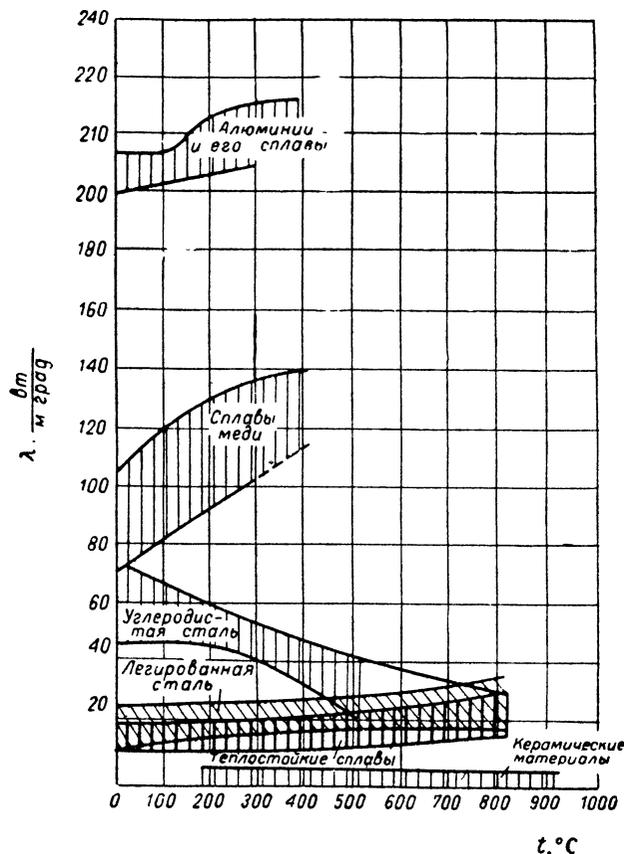


Рис. I-9. Пределы изменения коэффициентов теплопроводности твердых тел в зависимости от температуры.

Коэффициент теплопроводности λ древесины, влагосодержание которой $x \leq 40$ масс.%, можно достаточно точно определить при комнатной температуре по следующему уравнению [65]:

$$\lambda = 1,73 \cdot 10^{-3} \rho (0,1159 + 0,00233x) + 0,0236 \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град}) \quad (I-60)$$

где ρ — плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; x — среднее влагосодержание, масс. %.

При влагосодержании $x > 40$ масс %:

$$\lambda = 1,73 \cdot 10^{-3} \rho (0,1159 + 0,00316x) + 0,0236 \text{ вт} \cdot \text{град} \quad (I-61)$$

Следует отметить, что коэффициенты теплопроводности твердых тел, имеющих зернистую структуру (древесина, кварц), зависят от направления теплового потока. Так, в случае переноса тепла вдоль зерна эти коэффициенты в 2—4 раза больше, чем в случае переноса тепла поперек зерна.

Коэффициенты теплопроводности пористых сред (смесей твердое тело — жидкость, твердое тело — газ) можно рассчитать по уравнению Рассела [66]:

$$\frac{\lambda_{см}}{\lambda_{н.ф}} = \frac{\nu \rho^{2/3} + 1 - \rho^{2/3}}{\nu (\rho^{2/3} - \rho) + 1 - \rho^{2/3} + \rho} \quad (I-62)$$

где $\lambda_{см}$ и $\lambda_{н.ф}$ — коэффициенты теплопроводности для смеси и непрерывной фазы; $\nu = \frac{\lambda_{пор}}{\lambda_{н.ф}}$ — относительный

коэффициент теплопроводности собственно пористого тела (перегородок); ρ — порозность (объемная доля пустот).

Для системы твердое тело — газ величину ρ можно определить по соотношению:

$$\rho = \frac{\rho_{ТВ} - \rho_{см}}{\rho_{ТВ} - \rho_{Г}} \quad (I-63)$$

Для случая, когда коэффициент ν сравнительно велик, уравнение (I-62) можно привести к виду:

$$\frac{\lambda_{см}}{\lambda_{н.ф}} = \frac{1}{1 - \rho^{1/3}} \quad (I-64)$$

Уравнение (I-62) применимо в широких пределах изменения порозности ($0 < \rho < 1$), но только для систем с частицами примерно одинаковых размеров. Полагают, что для ячеистых (микропористых) материалов с твердой непрерывной фазой максимальная погрешность расчета составляет 15%, средняя погрешность 6%. Для случаев, когда непрерывной фазой системы является газ (например, для порошков), уравнение (I-62) не дает хорошего согласия с экспериментальными данными. Однако, как показал Лаубиц [67], если правую сторону этого уравнения удвоить, оно сохранит свою точность применительно к последнему случаю.

Уравнение Рассела учитывает перенос тепла по способу молекулярной теплопроводности, исключая механизм конвекции, интенсивность которой незначительна в газовой полости диаметром $d < 1$ см, и механизм радиации, роль которой в случае необходимости можно оценить с помощью соответствующей поправки [67]. Следует отметить, что это уравнение не учитывает также механизма диффузионного переноса [68].

Жидкости. Коэффициент теплопроводности чистых жидкостей можно определить по видоизмененному Варгафтиком [69] уравнению Пальмера [70]:

$$\lambda = \frac{1,54c_p \rho^{4/3}}{\alpha M^{1/3}} \frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}} \quad (I-65)$$

где c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, ккал/(кг·град); ρ — плотность, кг/дм³; M — молекулярная масса, кг/кмоль; α — фактор, учитывающий степень ассоциации молекул.

Фактор α можно вычислить по соотношению:

$$\alpha = \frac{L_{п, кип}}{21T_{кип}} \quad (I-66)$$

где $L_{п, кип}$ — теплота парообразования при температуре кипения, ккал/кмоль; $T_{кип}$ — нормальная температура кипения, °К.

Для большинства жидкостей уравнение (I-66) справедливо при температуре 30°С, а для низкокипящих жидкостей (метан, азот, этилен) — при температуре $T_{кр}/2$. Можно полагать, что при иных температурах фактор α изменяется линейно между величиной, соответствующей уравнению (I-66) при $t = 30^\circ\text{С}$, и величиной, равной 1 при $T_{кр}$.

Сопоставление опытных данных с расчетными, проведенное для 28 жидкостей, показало, что средняя погрешность вычислений по уравнению (I-65) составляет 8,7%, максимальная погрешность 31,6%.

Коэффициент теплопроводности при различных температурах, если известна опытная величина λ , можно определить с погрешностью ~5% при помощи соотношения:

$$\lambda = \frac{B}{\alpha} \rho^{4/3} \quad (I-67)$$

где B — константа, которую вычисляют по известной из опыта величине λ .

Коэффициент теплопроводности можно определить несколько быстрее, но менее точно (средняя погрешность 13%, максимальная 50%) по уравнению Вебера [71]:

$$\lambda = \frac{1,29c_p \rho^{4/3}}{M^{1/3}} \frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}} \quad (I-68)$$

где все величины выражаются в тех же единицах, что и в уравнении (I-65).

Давление оказывает небольшое влияние на теплопроводность жидкостей. Обычно это влияние не учитывают до $P_{абс} \approx 35$ ат. При более высоком давлении влияние его становится ощутимым. В этом случае коэффициент теплопроводности можно определить с помощью следующего соотношения [72]:

$$\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)_T = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (I-69)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — коэффициенты проводимости при соответствующих давлениях в условиях одинаковой температуры.

Величины ϵ , в зависимости от давления $P_{пр}$ и температуры $T_{пр}$, приведены в табл. I-11.

Коэффициенты теплопроводности смесей различных жидкостей можно определить расчетным путем с достаточной степенью точности. Например, для смеси нефтяных фракций и масла при $t = 20^\circ\text{С}$ можно использовать рекомендованную Смитом [73] величину $\lambda_{см} = 0,136 \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$. Ошибка при этом, видимо, не превысит 13%. При других температурах величину $\lambda_{см}$ можно рассчитать по уравнению Краго [74]:

$$\lambda_{см} = \frac{0,117}{d_{см}} (1 - 0,00054t) \frac{\text{вт}}{\text{м} \cdot \text{град}} \quad (I-70)$$

где $d_{см}$ — плотность смеси при 15,6°С относительно плотности воды при той же температуре; t — температура смеси, °С.

Это уравнение действительно при условии, что $0,78 < d_{см} < 0,95$ и $0^\circ\text{С} < t < 200^\circ\text{С}$. Средняя погрешность вычислений составляет 12%, максимальная 39%.

ТАБЛИЦА 1-11
Коэффициенты проводимости жидкости ϵ в зависимости от давления и температуры

Приведенное давление $P_{пр}$	Приведенная температура $T_{пр}$							
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,96	1,0
0	14,25	13,39	12,42	11,40	10,14	8,10	6,98	...
1	14,39	13,54	12,61	11,62	10,47	9,10	7,96	7,10
2	14,52	13,68	12,78	11,82	10,76	9,61	8,74	8,09
3	14,64	13,81	12,93	12,01	11,00	9,96	9,15	8,61
4	14,75	13,93	13,06	12,16	11,20	10,21	9,44	8,95
5	14,85	14,04	13,19	12,31	11,38	10,43	9,67	9,18
6	14,95	14,15	13,30	12,45	11,53	10,61	9,85	9,38
7	15,04	14,24	13,41	12,56	11,69	10,76	10,00	9,53
8	15,12	14,32	13,50	12,67	11,81	10,89	10,15	9,67
9	15,20	14,41	13,59	12,77	11,92	11,00	10,28	9,79
10	15,28	14,49	13,67	12,85	12,02	11,09	10,48	9,89
11	15,35	14,56	13,75	12,93	12,10	11,17	11,00	9,99
12	15,42	14,63	13,82	13,00	12,15	11,25	11,10	10,08

Для хорошо смешивающихся жидкостей величину $\lambda_{см}$ можно определить с погрешностью $\sim 2\%$ при помощи гиперболических функций [75]:

$$\lambda_{см} \operatorname{sh}(100B) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \operatorname{sh}(\omega_i B) \quad (I-71)$$

где λ_i и ω_i — коэффициент теплопроводности и массовая концентрация компонента i ; B — константа, характеризующая данную смесь и зависящая только от температуры; эту константу можно вычислить, если известно хотя бы одно опытное значение $\lambda_{см}$.

Для бинарных смесей неполярных жидкостей, даже если нет ни одного опытного значения $\lambda_{см}$, коэффициент теплопроводности можно определить по уравнению Филиппова и Новоселовой [76]:

$$\lambda_{см} = \lambda_1 \omega_1 + \lambda_2 \omega_2 - 0,72 \omega_1 \omega_2 (\lambda_2 - \lambda_1) \quad (I-72)$$

где λ_1 и λ_2 — коэффициенты теплопроводности чистых компонентов 1 и 2, причем $\lambda_2 > \lambda_1$; ω_1 и ω_2 — массовые концентрации этих компонентов в смеси.

Коэффициенты теплопроводности суспензий (система жидкость — твердое тело) можно рассчитать по уравнению (I-62), если его несколько модифицировать. Однако лучшее совпадение расчетных величин $\lambda_{см}$ с опытными данными можно получить по уравнению Тареева [77], которое было тщательно проверено другими исследователями [78]. Это уравнение, основанное на аналогии между электрическим и тепловым полем в двухфазной системе, имеет вид:

$$\lambda_{см} = \lambda_n \frac{2\lambda_n + \lambda_d - 2\Phi_d (\lambda_n - \lambda_d)}{2\lambda_n + \lambda_d + \Phi_d (\lambda_n - \lambda_d)} \quad (I-73)$$

где коэффициенты теплопроводности λ_n , λ_d и объемная доля Φ_d относятся соответственно к непрерывной и дисперсной фазам.

Ванг и Кнудсен [79] показали, как применить это уравнение к эмульсиям (системы жидкость — жидкость).

Газы. Коэффициенты теплопроводности чистых газов и паров при низком давлении λ_0 можно легко опреде-

лить из числа Прандтля, если заранее известны или могут быть подсчитаны величины c_p и μ_0 . Кроме того, для определения λ_0 можно использовать приближенное уравнение Эйкена [80]:

$$\lambda_0 = \mu_0 \left(c_v + \frac{9R}{4M} \right) \quad (I-74)$$

где μ_0 — динамический коэффициент вязкости газа (пара) при низком давлении; c_v — удельная теплоемкость газа (пара) при постоянном объеме; R — универсальная газовая постоянная; M — молекулярная масса.

Уравнению (I-74) можно придать следующий вид:

$$\lambda_0 = \mu_0 \left(c_p + \frac{5R}{4M} \right) \quad (I-75)$$

где c_p — удельная теплоемкость газа при постоянном давлении.

Если величины μ_0 и c_p определены с высокой степенью точности, то расчеты по уравнению (I-75) можно провести со средней погрешностью $\sim 5\%$ для неполярных молекул и $\sim 13\%$ для полярных молекул. Максимальная погрешность обычно не превышает 30% .

Более точно коэффициент λ_0 можно определить по следующему уравнению Бромлея [81].

Для одноатомных газов:

$$\frac{M\lambda_0}{\mu_0 c_v} = 2,4 + 0,016M^{0,5} \approx 2,5 \quad (I-76)$$

Для неполярных линейных молекул:

$$\frac{M\lambda_0}{\mu_0} = 3,4 + 1,32c_v - \frac{0,7}{T_{пр}} \quad (I-77)$$

Для неполярных или полярных нелинейных молекул:

$$\frac{M\lambda_0}{\mu_0} = 3,6 + 1,3c_v - 0,3C_{ir} - \frac{0,69}{T_{пр}} - 3\alpha \quad (I-78)$$

В этих уравнениях λ_0 — коэффициент теплопроводности газа при низком давлении, $\text{кал}/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$; μ_0 — вязкость газа при том же давлении, пз , c_v — теплоемкость при постоянном объеме, $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; C_{ir} — составляющая теплоемкости, учитывающая энергию внутреннего вращения молекулы, $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; α — размерный коэффициент, $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$.

Величину C_{ir} можно вычислить суммированием отдельных ее долей, значения которых приведены в табл. I-12 для различных атомных групп.

Коэффициент α можно определить по уравнению:

$$\alpha = \frac{3\rho_{ж, \text{кип}}}{M} \left(\frac{L_{п, \text{кип}}}{T_{\text{кип}}} - 8,75 - R \ln T_{\text{кип}} \right) \quad (I-79)$$

где $\rho_{ж, \text{кип}}$ — плотность жидкости при температуре кипения, $\text{г}/\text{см}^3$; $L_{п, \text{кип}}/T_{\text{кип}}$ — энтропия парообразования в процессе кипения, $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; R — универсальная газовая постоянная, $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$.

Уравнение (I-79) неприменимо к галогеноводородам. Если известны точные величины μ_0 и c_v , метод Бромлея позволяет рассчитать коэффициенты λ_0 со средними погрешностями 4, 3,5 и 7,5% соответственно для неполярных линейных, неполярных нелинейных и полярных нелинейных газов. Максимальная погрешность расчета достигает иногда 20% , но обычно не превышает 10% .

Составляющие теплоемкости $C_{i,r}$, в кал/(моль·град), при различных температурах

T, K	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	CH_3-CH_2-	$\text{R}-\text{C}-\text{H}$	$\text{R}-\text{C}-$	$\text{R}-\text{CH}=\text{^1}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{^2}$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$	$\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$	$\text{R}-\text{C}=\text{}$
200	1,79	1,4	2,24	2,64	1,74	1,76	1,60	2,02	1,48	2,09	0,81	1,91
298	1,52	1,35	2,33	3,18	2,10	2,12	1,99	2,02	1,26	3,02	0,92	2,15
400	1,32	1,25	2,26	2,74	2,17	2,19	2,18	1,82	1,16	3,25	0,76	2,10
500	1,24	1,20	2,09	2,39	2,09	2,12	2,23	1,65	1,11	2,96	0,60	1,95
600	1,18	1,18	1,91	2,12	1,96	2,00	2,18	1,50	1,07	2,67	0,48	1,79
700	1,10	1,16	1,71	1,90	1,82	1,82	2,08	1,40	1,05	2,44	0,39	1,65
800	1,09	1,15	1,66	1,73	1,69	1,71	1,96	1,32	1,04	2,44	0,35	1,54
900	1,08	1,14	1,55	1,60	1,59	1,62	1,85	1,26	1,03	2,09	0,32	1,46
1000	1,06	1,13	1,47	1,51	1,51	1,55	1,76	1,21	1,02	1,96	0,31	1,38

¹ Рассчитано на основе данных для пропилена.² Рассчитано на основе данных для *цис*-2-бутена.

Теплопроводность газовой смеси $\lambda_{см}$ можно достаточно просто и точно подсчитать, если известны коэффициенты теплопроводности компонентов λ_i , по следующему уравнению [82]:

$$\lambda_{см} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i M_i^{1/3}}{\sum_{i=1}^n y_i M_i^{1/3}} \quad (I-80)$$

На 19 бинарных газовых системах, в пределах температур $273^\circ K < T < 353^\circ K$, показано, что средняя погрешность расчета по уравнению (I-80) составляет 2,7%; максимальная погрешность при этом не превышает 9,5%. Следует отметить, что соотношение Линдсея — Бромлея [83], которое, как известно, обобщает значительно большее число газовых систем, является несколько менее точным.

Зависимость теплопроводности газов от давления пока не представляется возможным рассчитать с высокой степенью точности. Однако влияние давления в этом случае удастся учесть графическим путем. Так, по рис. I-10 [84] можно определить (с погрешностью ~20%) отношение коэффициентов λ/λ_0 , где λ — коэффициент теплопроводности газа при высоком давлении P и некоторой температуре T , а λ_0 — коэффициент теп-

лопроводности газа при низком давлении P_0 и той же температуре T . Следует отметить, что наибольшая погрешность при использовании этой диаграммы относится к области критического состояния, причем по-

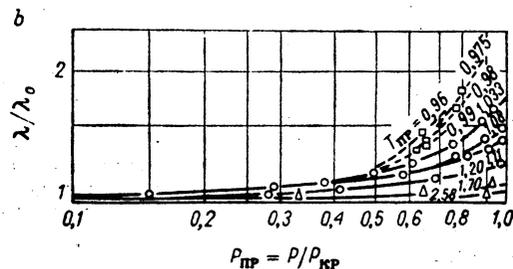
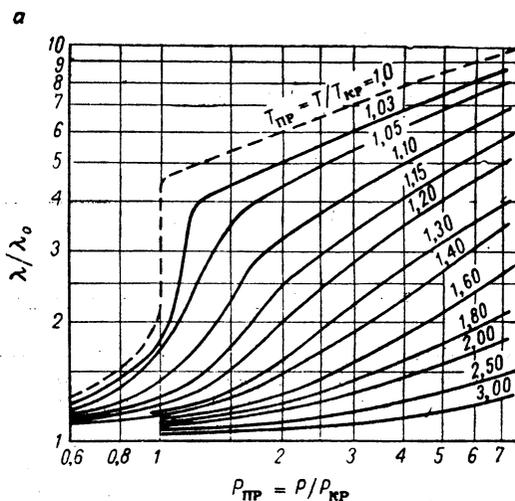


ТАБЛИЦА I-13

Коэффициенты теплопроводности $\lambda_{кр}$ в зависимости от $T_{кр}$ и $P_{кр}$

Двухатомные газы	$T_{кр}, ^\circ K$	$P_{кр}, ат$	$\lambda_{кр} \cdot 10^5$, кал/(сек·см·град)
Br_2	584	102	6,79
CO	133	34,5	8,61
Cl_2	417	76,1	9,60
F_2	144	55,0	9,54
HBr	363,2	84,0	8,21
HCl	324,6	81,5	11,21
HF	503,4	94,5	26,0
I_2	785	116	6,33
NO	180	64	11,82
N_2	126,2	33,5	8,55
O_2	154,8	50,1	10,40

Рис. I-10. Обобщенная диаграмма для определения теплопроводности газов в области высоких (а) и низких (б) давлений:

□ — данные Селлшопа; ○ — данные Ленуара и Комингса; △ — данные Комингса, Юнка и Ленуара.

грешность тем больше, чем сложнее и полярнее молекулы газа.

Коэффициенты теплопроводности для газовых смесей при высоком давлении лучше всего рассчитывать, определяя предварительно коэффициент λ_0 , λ_0 , см при

$\lg P_{\text{п}} = f\left(\frac{1}{T_{\text{пр}}}\right)$. С этой целью можно использовать

также зависимость между искомым давлением и давлением паров стандартного вещества при той же температуре [85].

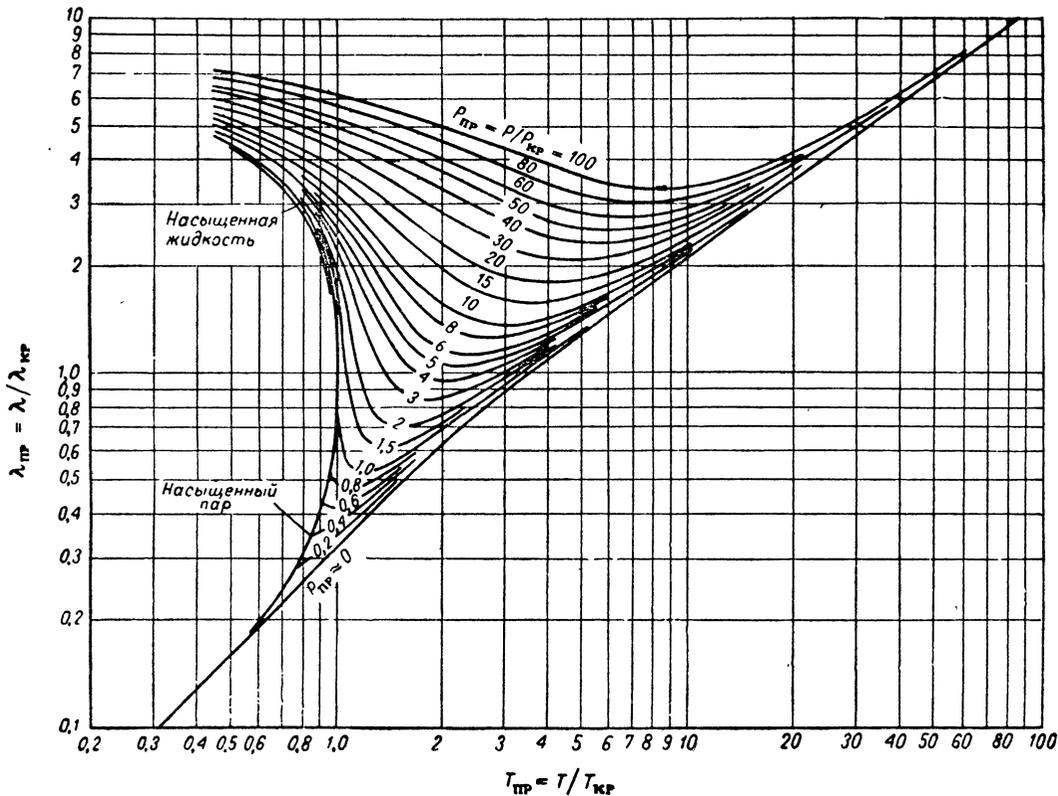


Рис. I-11. Приведенные коэффициенты теплопроводности $\lambda_{\text{пр}}$ для двухатомных газов.

низком давлении, согласно уравнению (I-80), и используя затем рис. I-10, для которого в этом случае необходимо вычислить псевдокритические температуры и давления по уравнениям (I-9) и (I-15).

Сопоставление приведенных коэффициентов теплопроводности $\lambda_{\text{пр}}$ для часто встречающихся двухатомных газов на основе теории соответственных состояний дано Шефером и Тодосом [19]. На рис. I-11 показана зависимость $\lambda_{\text{пр}}$ от приведенных давления $P_{\text{пр}}$ и температуры $T_{\text{пр}}$. Средняя погрешность определения коэффициентов теплопроводности при высоком давлении по рис. I-11 составляет $\sim 1,4\%$ для N_2 и $1-3,2\%$ для других двухатомных газов.

Для 11 газов в табл. I-13 указаны величины $\lambda_{\text{кр}}$, необходимые для определения коэффициентов $\lambda_{\text{пр}}$, в зависимости от критических температуры и давления.

Коэффициенты теплопроводности других газов в критическом состоянии можно приблизительно определить по уравнению (I-22).

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ

Для определения давления паров чистых веществ $P_{\text{п}}$ в том случае, когда известны лишь нормальная температура кипения, критическая температура и критическое давление, можно воспользоваться зависимостью

Одним из наиболее простых уравнений для определения давления насыщенного пара в зависимости от температуры T является уравнение Антуана [86]:

$$\lg P_{\text{п}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{I-81})$$

где A , B и C — постоянные, характерные для отдельных веществ.

Если известны две температуры кипения при соответствующих давлениях, то, принимая $C=230$, можно определить постоянные A и B путем совместного решения уравнений:

$$A = \lg P_{\text{п}} + \frac{B}{T + 230} \quad (\text{I-82})$$

$$B = \frac{[\lg(P_{\text{п1}}/P_{\text{п2}})](T_1 + 230)(T_2 + 230)}{T_1 - T_2} \quad (\text{I-83})$$

Уравнение (I-81) вполне удовлетворительно соответствует экспериментальным данным в широкой области температур между температурой плавления и $T_{\text{пр}}=0,85$. Наибольшую точность это уравнение дает в тех случаях, когда все три константы можно вычислить на основе опытных данных. Точность расчета по

ТАБЛИЦА I-14

Атомные и структурные составляющие для определения постоянной B [уравнение (I-92)]

Атомы, атомные группы, связи	Доля B	Атомы, атомные группы, связи	Доля B
Углерод	-0,462	Сера	0,043
Водород	0,249	C_6H_5	0,385
Кислород	0,054	Двойные связи	0,478
Хлор	0,340	СО (кетоны,	
Бром	0,326	эфиры)	0,105
Иод	0,335	CN (цианиды)	0,381

уравнениям (I-82) и (I-83) существенно снижается уже при $T_{кип} < 250^\circ K$, а для высокополярных соединений при $T_{пр} < 0,65$ [33].

Для большинства соединений (за исключением, например, NH_3 и H_2O) давление насыщенного пара можно вычислить по соотношению Риделя [87]:

$$\lg \left(\frac{P_{кр}}{P_{п}} \right) = 0,118B - 7 \lg T_{пр} + (\alpha - 7) (0,0364B - \lg T_{пр}) \quad (I-84)$$

где

$$B = \frac{36}{T_{пр}} - 35 - T_{пр}^6 + 42 \ln T_{пр} \quad (I-85)$$

Параметр α , определяемый для критического состояния как

$$\alpha = \frac{d \ln P_{п}}{d \ln T} \quad (I-86)$$

можно вычислить из следующего уравнения [88]:

$$\alpha = 5,808 + 4,93\omega \quad (I-87)$$

Здесь фактор ω представляет собой величину:

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\lg P_{кр}}{(T_{кр}/T_{кип}) - 1} - 1 \quad (I-88)$$

причем $P_{кр}$ измеряется в ат.

Кроме того, параметр α можно рассчитать по уравнению [89]:

$$\alpha = 7 + \frac{1 - 3,72Z_{кр}}{0,26Z_{кр}} \quad (I-89)$$

где $Z_{кр}$ — критический коэффициент сжимаемости [уравнение (I-19) или (I-20)].

ВЯЗКОСТЬ

Жидкости. При нормальных температурах кипения вязкость большинства чистых жидкостей, за исключением первых членов гомологических рядов, составляет $\sim 0,29$ *снз* (средняя погрешность $\pm 25\%$) [90]. Несколько точнее вязкость жидкости при указанных условиях можно определить из соотношения Аррениуса [91]:

$$\mu_{кип} = 0,275 \rho_{ж, кип}^{0,5} \quad (I-90)$$

где $\mu_{кип}$ — динамический коэффициент вязкости жидкости при нормальной температуре кипения, *снз*; $\rho_{ж, кип}$ — плотность жидкости при той же температуре, *г/см³*.

Средняя погрешность расчета по уравнению (I-90) составляет $\sim 21\%$, максимальная $\sim 52\%$.

Вязкость жидкости при температурах, отличных от $T_{кип}$, можно определить по уравнению Томаса [92]:

$$\mu = 0,0167 \rho_{ж}^{0,5} \cdot 10^9 \text{ снз} \quad (I-91)$$

где

$$\nu = \frac{B(1 - T_{пр})}{T_{пр}} \quad (I-92)$$

Здесь B — постоянная вязкости, определяемая путем суммирования атомных и структурных составляющих (табл. I-14).

Уравнение (I-91) справедливо для жидкостей, вязкость которых $\mu_{ж} < 15$ *снз* при температурах $t \leq t_{кип}$.

Средняя погрешность расчета по этому уравнению $\sim 20\%$, максимальная $\sim 90\%$.

Влияние температуры на вязкость жидкости может быть учтено (с погрешностью 1—2%) по уравнению Гузмана — Андраде [93]:

$$\mu_{ж} = Ae^{B/T} \quad (I-93)$$

Входящие в это уравнение константы A и B легко вычислить, если известны значения вязкости при двух температурах. Такой же результат, как и при использовании уравнения (I-93), можно получить графическим путем с помощью зависимости $\lg \mu_{ж} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Уравнение (I-93) превосходно соответствует опытным данным по вязкости применительно к чистым неорганическим и органическим жидкостям, расплавленным солям, жидким металлам и стеклу, растворам солей. Однако при расчете вязкости высокополярных жидкостей это уравнение дает большие погрешности.

Если известна только одна величина $\mu_{ж}$, то ее зависимость от температуры можно проследить по обобщенной диаграмме (рис. I-12) [94], составленной в основном по данным, полученным на органических жидкостях. Эту диаграмму нельзя применять к ртути, суспензиям и эмульсиям.

Вязкость чистой жидкости зависит от давления в большей мере, чем любое другое ее свойство. Тем не менее эта зависимость редко бывает существенной, если давление $P_{атм} < 40$ ат. Зависимость вязкости от давления, так же как и от температуры, четко выражена для жидкостей со сложным строением молекул. Например, для ртути относительная вязкость

$$\frac{\mu_P}{\mu_{P_0}} = 1,32, \text{ в то время как для } CH_3OH \frac{\mu_P}{\mu_{P_0}} = 10,$$

а для эвгенола $\frac{\mu_P}{\mu_{P_0}} = 10^7$ (здесь μ_P — динамический коэффициент вязкости при давлении $P = 11700$ ат, μ_{P_0} — при давлении $P_0 = 1$ ат).

Соотношение Андраде [95] позволяет приблизительно оценить влияние давления на вязкость, но для этого требуется много вспомогательных данных. Бонди [96] нашел, что при увеличении давления примерно на 34 ат вязкость жидких масел повышается в такой же степени, как при уменьшении температуры на $1^\circ C$.

Зависимость вязкости однородной смеси жидкостей от вязкости чистых компонентов в общем случае невозможно установить теоретическим путем. Но на эмпирической основе такая зависимость установлена. В этом смысле уравнение Кендалла — Монроэ [97] яв-

ляется, по-видимому, наиболее удачным. Это уравнение имеет вид:

$$\mu_{см}^{1/3} = X_1 \mu_1^{1/3} + X_2 \mu_2^{1/3} \quad (I-94)$$

где X_1 и X_2 — мольные доли компонентов смеси; μ_1 и μ_2 — динамические коэффициенты вязкости этих компонентов.

Уравнение (I-94) можно применять к неэлектролитам или к парам сходных между собой неассоциированных жидкостей, молекулярные массы и вязкости

Тэйлора [99]:

$$\frac{\mu_{см}}{\mu_n} = 1 + 2,5\Phi_d \frac{\mu_d + 0,4\mu_n}{\mu_d + \mu_n} \quad (I-96)$$

где μ_n и μ_d — коэффициенты вязкости непрерывной и дисперсной фаз; Φ_d — объемная доля дисперсной фазы.

Уравнение (I-96) основано на предположении, что дисперсная фаза представляет собой малые сферические капли, причем $\Phi_d < 0,03$. Для случая, когда $\Phi_d > 0,03$, Олней и Карлсон [100] предлагают использовать уравнение Аррениуса [101]:

$$\mu_{см} = \mu_1^{X_1} \mu_2^{X_2} \quad (I-97)$$

Вязкость суспензий (система жидкость — твердое тело) можно приближенно определить, при условии, что $\Phi_{тв} < 0,5$, по уравнению Кунитца [102, 103]:

$$\frac{\mu_{см}}{\mu_ж} = \frac{1 + 0,5\Phi_{тв}}{(1 - \Phi_{тв})^4} \quad (I-98)$$

где $\mu_ж$ — вязкость жидкой фазы; $\Phi_{тв}$ — объемная доля твердой фазы в смеси (суспензии).

Уравнение (I-98) дает наибольшую точность при концентрациях $\Phi_{тв} \leq 0,1$. Погрешность расчета по этому уравнению вполне удовлетворительна только в тех случаях, когда твердая фаза представляет собой легко перемещающиеся тела (например, металлические порошки, стеклянная дробь). Если твердая фаза состоит из таких веществ, как глина, мел, крахмал, графит, то расчетная вязкость суспензий почти всегда получается меньшей, чем их действительная вязкость. Поэтому в последнем случае следует использовать метод, предложенный Тингом и Любберсом [104]. Согласно этому методу, при условии, что $\Phi_{тв} \leq 0,3$, можно записать:

1) для суспензий со сферическими частицами постоянного диаметра

$$\mu_{см} = \frac{\mu_ж}{1 - \frac{\Phi_{тв}}{0,460 - 0,00158 (\mu_ж/R)^{0,469}}} \text{ сПз} \quad (I-99)$$

2) для монодисперсных суспензий с одномерными кубическими частицами (например, кристаллы соли) или с округленными частицами (например, песок)

$$\mu_{см} = \frac{0,403\mu_ж}{0,403 - \Phi_{тв}} \text{ сПз} \quad (I-100)$$

3) для суспензий с частицами неодинакового диаметра

$$\frac{\mu_ж \Phi_{тв}}{\mu_{см} - \mu_ж} = 0,460 - 0,00158 \left(\frac{\mu_ж}{R} \right)^{0,469} - 0,79\Phi_{тв} \quad (I-101)$$

В уравнениях (I-99) и (I-101) $R = \frac{\rho_ж}{\rho_{тв}}$, где $\rho_ж$ и $\rho_{тв}$ — плотности жидкой и твердой фаз.

Газы. Вязкость чистых газов и паров при низком давлении можно определить с достаточной степенью точности (средняя погрешность 3%, максимальная 15%) по теоретическому методу Хиршфельдера [105], модифицированному Бромлеем и Вилке [106], при условии, что заранее известен или может быть вычислен критический объем $V_{кр}$. Согласно этому методу:

$$\mu_0 = \frac{33,3 (M T_{кр})^{1/2}}{V_{кр}^{2/3}} f(1,337 T_{пр}) \quad (I-102)$$

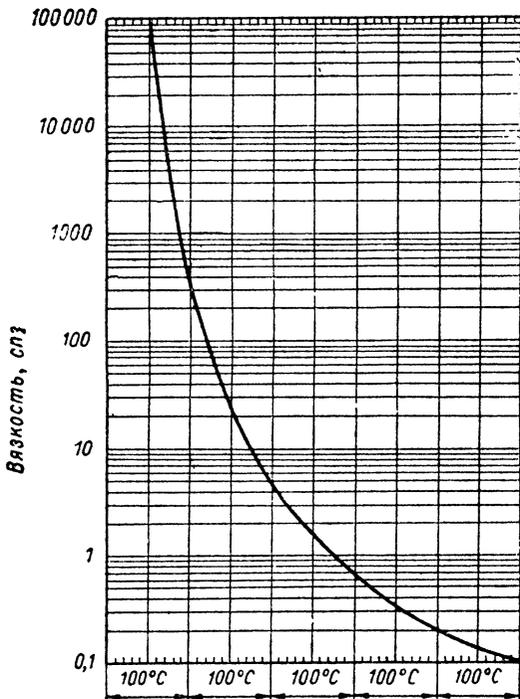


Рис. I-12. Зависимость вязкости жидкости от температуры.

которых различаются незначительно (например, $\mu_2 - \mu_1 < 15$ сПз). Показано, что для смесей масел погрешность расчета по этому уравнению составляет 2—3%.

Для случая, когда известно хотя бы одно экспериментальное значение вязкости жидкой смеси, можно воспользоваться уравнением, которое предложили Тамура и Курата [98]:

$$\mu_{см} = X_1 \mu_1 \Phi_1 + X_2 \mu_2 \Phi_2 + 2\mu_{12} (X_1 X_2 \Phi_1 \Phi_2)^{0,5} \quad (I-95)$$

где Φ_1 и Φ_2 — объемные доли компонентов смеси; μ_{12} — коэффициент взаимодействия, который при данной температуре можно считать постоянным (его определяют по одному или нескольким известным значениям $\mu_{см}$).

Погрешность расчета по уравнению (I-95) составляет $< 10\%$ даже в том случае, когда в смеси присутствует полярный компонент.

Вязкость жидких неоднородных смесей (эмульсий) можно рассчитать по полутеоретическому уравнению

где μ_0 — вязкость газа (пара) при низком давлении, мкпз; $T_{кп}$ — критическая температура, °K; $V_{кп}$ — критический объем, см³/моль; $f(1,33 T_{кп})$ — температурная функция, значения которой даны в табл. 1-15.

ТАБЛИЦА 1-15

Температурная функция вязкости газа
для уравнений (1-102) и (1-107)

$1,33 T_{кп}$	$f(1,33 T_{кп})$	$1,33 T_{кп}$	$f(1,33 T_{кп})$	$1,33 T_{кп}$	$f(1,33 T_{кп})$
0,30	0,1969	1,65	1,0174	4,0	2,0719
0,35	0,2252	1,70	1,0453	4,1	2,1090
0,40	0,2540	1,75	1,0729	4,2	2,1457
0,45	0,2834	1,80	1,0999	4,3	2,1820
0,50	0,3134	1,85	1,1264	4,4	2,2180
0,55	0,3440	1,90	1,1529	4,5	2,2536
0,60	0,3751	1,95	1,1790	4,6	2,2888
0,65	0,4066	2,00	1,2048	4,7	2,3237
0,70	0,4384	2,10	1,2558	4,8	2,3583
0,75	0,4704	2,2	1,3057	4,9	2,3926
0,80	0,5020	2,3	1,3547	5,0	2,4264
0,85	0,5346	2,4	1,4028	6,0	2,751
0,90	0,5666	2,5	1,4501	7,0	3,053
0,95	0,5985	2,6	1,4962	8,0	3,337
1,00	0,6302	2,7	1,5417	9,0	3,607
1,05	0,6616	2,8	1,5861	10	3,866
1,10	0,6928	2,9	1,6298	20	6,063
1,15	0,7237	3,0	1,6728	30	7,880
1,20	0,7544	3,1	1,7154	40	9,480
1,25	0,7849	3,2	1,7573	50	10,958
1,30	0,8151	3,3	1,7983	60	12,324
1,35	0,8449	3,4	1,8388	70	13,615
1,40	0,8744	3,5	1,8789	80	14,839
1,45	0,9036	3,6	1,9186	90	16,010
1,50	0,9325	3,7	1,9576	100	17,137
1,55	0,9611	3,8	1,9962	200	26,80
1,60	0,9894	3,9	2,0343	400	41,90

Температурную функцию вязкости можно вычислить с достаточной степенью точности по уравнению Шейбеля [107]:

$$f(1,33T_{кп}) = 1,058T_{кп}^{0,645} - \frac{0,261}{(1,9T_{кп})^{0,9} \lg(1,9T_{кп})} \quad (I-103)$$

Это уравнение справедливо при условии, что $T_{кп} > 0,3$.

Если величина $V_{кп}$ неизвестна, то вязкость газа можно определить с несколько меньшей точностью, чем по методу Хиршфельдера — Бромлея — Вилке, из следующего уравнения Арнольда [108, 109]:

$$\mu_0 = \frac{27,0M^{1/2}T^{3/2}}{V_{кп}^{2/3}(T + 1,47T_{кп})} \text{ мкпз} \quad (I-104)$$

Мольный объем $V_{кп}$ можно подсчитать по уравнению (1-18) или определить путем суммирования аддитивных составляющих (табл. 1-6). Можно ожидать, что средняя погрешность вычислений по уравнению (I-104) составит 5%, максимальная 15%.

Влияние температуры на вязкость газов можно определить с помощью уравнения (I-104), полагая, что

для данного газа:

$$\mu_0 = C \frac{T^{3/2}}{T + 1,47T_{кп}} \quad (I-105)$$

Тогда:

$$\frac{\mu_{02}}{\mu_{01}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \frac{T_1 + 1,47T_{кп}}{T_2 + 1,47T_{кп}} \quad (I-106)$$

где μ_{02} и μ_{01} — динамические коэффициенты вязкости газа при температурах T_2 и T_1 .

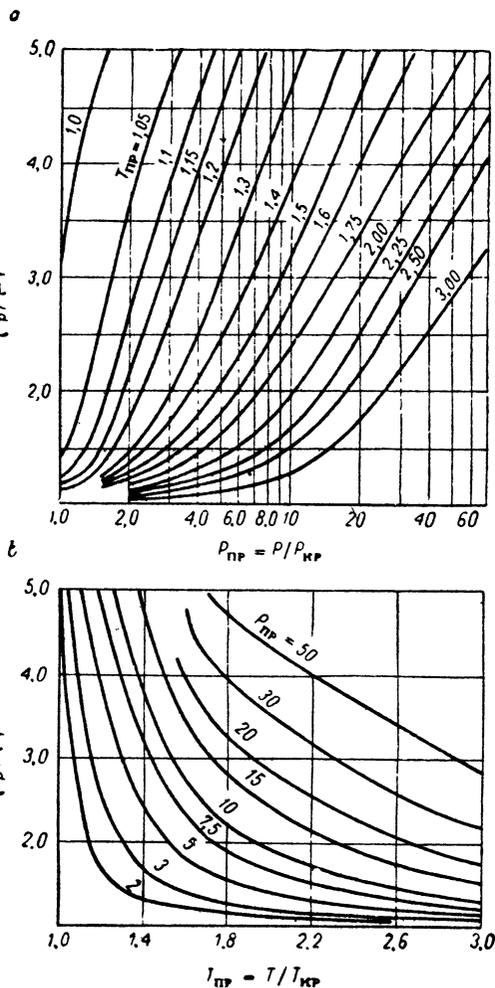


Рис. 1-13. Зависимость вязкости газа от давления:

a — $\mu_p/\mu_1 = f(P_{кп})$ при $T_{кп} = \text{const}$; b — $\mu_p/\mu_1 = f(T_{кп})$ при $P_{кп} = \text{const}$.

Аналогично с помощью уравнения (I-102) можно получить зависимость:

$$\frac{\mu_{02}}{\mu_{01}} = \frac{f(1,33T_{кп2})}{f(1,33T_{кп1})} \quad (I-107)$$

Уравнению (I-107) следует, по-видимому, отдавать предпочтение в тех случаях, когда необходимо экстраполировать данные в широкой области температур.

Зависимость вязкости газа от давления показана на обобщенных диаграммах Карра (рис. I-13) [110]. Средняя погрешность определения по этим диаграммам вязкости газа μ_p при некотором давлении P составляет $\sim 2\%$, максимальная 10%. Обе диаграммы представляют собой варианты одной и той же зависимости с перестановкой величин на параметрических кривых и осях координат. Это дает возможность осуществить более точное интерполирование коэффициентов вязкости. Например, если известно, что приведенная температура $T_{пр} = 1,67$ и приведенное давление $P_{пр} = 23$, то с помощью рис. I-13, а можно найти значения μ_p/μ_1 при $P_{пр} = 23$, $T_{пр} = 1,6$ и $T_{пр} = 1,75$ (это позволяет обойтись без построения изотермы 1,67, которая на диаграмме не показана). Затем, построив по двум найденным значениям μ_p/μ_1 изобару $P_{пр} = 23$ на рис. I-13, б, можно определить при $T_{пр} = 1,67$ искомую величину μ_p/μ_1 , т. е. отношение вязкости газа при давлении P к вязкости его при давлении 1 ат.

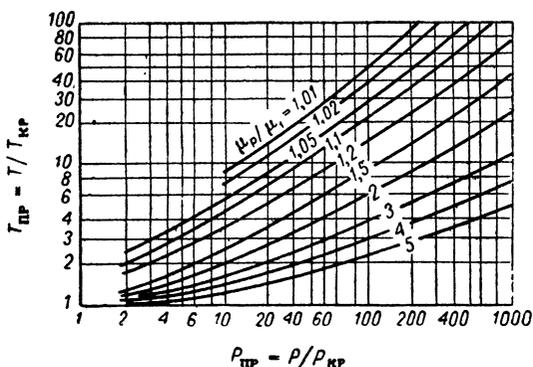


Рис. I-14. Зависимость вязкости газа от давления (область высоких давлений).

Диаграмма, показанная на рис. I-14, представляет собой развитие корреляции Карра применительно к более высоким значениям $P_{пр}$ и $T_{пр}$ [111]. Она основана на данных, полученных главным образом для He , H_2 и D_2 .

Вязкость газовых смесей при низких давлениях можно сравнительно просто рассчитать по следующему уравнению [112]:

$$\mu_{см, 0} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i M_i^{0,5}}{\sum_{i=1}^n y_i M_i^{0,5}} \quad (I-108)$$

Это уравнение хорошо проверено для смесей углеводородов, а также для ряда промышленных многокомпонентных смесей. Погрешность расчета по уравнению (I-108) составляет $\sim 2\%$. Известным исключением являются смеси, содержащие водород [82]. Такие смеси часто имеют максимумы на кривых вязкость — состав. При малых концентрациях водорода погрешность расчета невелика, но для смесей, богатых водородом, она может достигать 10%. Если содержание $H_2 > 25\%$, то при расчетах вязкости следует отдать предпочтение соотношению Вилке [113].

Вязкость газовых смесей при высоких давлениях можно определить с помощью уравнения (I-108) и

рис. I-13, используя псевдоприведенные температуры $T_{пспр} = T/T_{пскр}$ и псевдоприведенные давления $P_{пспр} = P/P_{пскр}$. При этом псевдокритическую температуру и псевдокритическое давление можно вычислить по уравнениям (I-9) и (I-15)

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Cambill, Chem. Eng., Febr. 1957—Jan. 1960 (series of 33 articles).—Hirschfelder, Curtiss, Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954.—Partington, An Advanced Treatise of Physical Chemistry, London, vol. 1, 1949; vol. 2, 1951.—Reid, Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, New York, 1958.—Scheibel, Ind. Eng. Chem., 46, 1569 (1954).—Ст. Бретшнайдера, Свойства газов и жидкостей, перев. с польского под ред. П. Г. Романкова, Изд. «Химия», 1966

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Meissner, Chem. Eng. Progr., 45, 149 (1949).—2. Gambill, Chem. Eng., July, 267 (1957).—3. McGowan, Chem. a. Ind., 495, May 31 (1952).—4. Smith, Greenbaum, Rutledge, J. Phys. Chem., 58, 443 (1954).—5. Gambill, Chem. Eng., June 15, 182 (1959).—6. Nokay, Chem. Eng., Febr. 23, 146 (1959).—7. Gates, Thodos, Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 50 (1960).—8. Kay, Ind. Eng. Chem., 28, 1014 (1936).—9. Edmister, Petrol. Refiner, Sept., 95 (1949).—10. Edmister, Petrol. Refiner, April, 213 (1948).
11. Gambill, Chem. Eng., July 13, 157, 160 (1959).—12. Herzog, Ind. Eng. Chem., 36, 997 (1944).—13. Benedict (1939), цит. по Edmister, Petrol. Refiner, Sept., 95 (1949).—14. Benson, J. Phys. a. Colloid. Chem., 52, 1060 (1948).—15. LeBas, The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds, London, 1915.—16. Lydersen, Univ. Wisconsin Eng. Expt. Sta. Rept 3 a. 4, 1955.—17. Edmister, Petrol. Refiner, April, 178 (1958).—18. Owens, Thodos, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 454 (1957).—19. Schaefer, Thodos, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 367 (1959).—20. Brebach, Thodos, Ind. Eng. Chem., 50, 1095 (1958).
21. Ueyehara, Watson, Natl. Petrol. News (Tech. Sec.), 36, R-764 (1944).—22. Goldhammer, Z. phys. Chem., 71, 577 (1910).—23. Othmer, Josefowitz, Schmutzler, Ind. Eng. Chem., 40, 883 (1948).—24. N. G. S. M. A. Data Book, 6 ed., 1951.—25. Lu, Chem. Eng., May 4, 137 (1959).—26. Nelson, Oberl. Chem. Eng., July, 203 (1954).—27. Maslan, Littman, Ind. Eng. Chem., 45, 1566 (1953).—28. Wenner, Thermochemical Calculations, New York, 1941.—29. Satoh, J. Sci. Res. Inst. (Tokyo), 43, 79 (1948), цит. по [33].—30. Clendenin, Pa. State College Mineral Industries Exptl. Sta. Tech. Paper 160, 1949.
31. Cragoe, NBS Misc. Publ. 97, 1929.—32. Johnson, Huang, Can. J. Technol., 33, 421 (1955).—33. Reid, Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, New York, 1958.—34. Chow, Bright, Chem. Eng. Progr., 49, 175 (1953).—35. Watson, Ind. Eng. Chem., 35, 398 (1943).—36. Douglas, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 79, 23 (1957).—37. Sakiadis, Coates, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 88 (1956).—38. Bahlke, Kay, Ind. Eng. Chem., 21, 942 (1929).—39. Brooks, Oil Gas J., May 4, 139 (1953).—40. Dobratz, Ind. Eng. Chem., 33, 759 (1941).
41. Meghreblian, J. Am. Rocket Soc., 21, 127 (1957).—42. Grawford, Parr, J. Chem. Phys., 16, 233 (1948).—43. Souders, Matthewc, Hurd, Ind. Eng. Chem., 41, 1037 (1949).—44. Edmister, Petrol. Eng., Dec., C-16 (1950).—

45. Edmister, Petrol. Refiner, Nov., 613 (1948).—46. Г. Н. Антонов, ЖРФХО, 39, 342 (1907); ЖХФ, 5, 372 (1907).—47. Giacalone, Gazz. chim. Ital, 81, 180 (1951).—48. Dodge, Chemical Engineering Thermodynamics, New York, 1944, p. 392.—49. Hougén, Watson, Chemical Process Principles, part I, New York, 1943, p. 337.—50. Turkdogan, Pearson, *J. Appl. Chem.*, 3, 495 (1953).

51. Gambill, Chem. Eng., Aug. 25, 121 (1958).—52. Ward, Kurtz, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 573 (1938); Kurtz et al., Ind. Eng. Chem., 42, 174 (1950).—53. Tripathi, J. Indian Chem. Soc., 18, 411 (1941).—54. Meissner, Michaels, Ind. Eng. Chem., 41, 2782 (1949).—55. Sugden, The Parachor and Valency, Routledge, London, 1930.—56. Johnson et al., Chem. in Can., Aug., 28 (1954).—57. Walden, Z. Elektrochem., 14, 712 (1908).—58. Lövgren, Svensk Kem. Tidskr., 53, 359 (1941).—59. Kharbanda, Ind. Chemist, April, 187 (1955).—60. Othmer et al., Ind. Eng. Chem., 40, 886 (1948).

61. Hamrick, Andrew, J. Chem. Soc., 754 (1929).—62. Weinaug, Katz, Ind. Eng. Chem., 35, 239 (1943); Reno, Katz, Ind. Eng. Chem., 35, 1091 (1943).—63. Ewing, Walker, Crand, Miller, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 53 (20), 19 (1957).—64. Freche, NACA Research Mem. E51A03, Mar. 9, 1951.—65. Forest Products Lab., U. S., Department of Agriculture, Tech. Note 248, Madison, Wis., Dec., 1952.—66. Rüssel, J. Am. Ceram. Soc., 18, 1 (1935).—67. Laubitz, Can. J. Phys., 37, 798 (1959).—68. Woodside, Can. J. Phys., 36, 815 (1958).—69. Vargaftik, Proceedings of the Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids (London, July, 1957), Institution of Mechanical Engineers, London, 1958, p. 142.—70. Palmer, Ind. Eng. Chem., 40, 89 (1948).

71. Weber, Wied. Ann., Ann. phys. Chem., 10, 103 (1886).—72. Lenoir, Petrol. Refiner, 36 (8), 162 (1957).—73. Smith, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 58, 719 (1936).—74. Cragoe, NBS Misc. Publ. 97, 1929.—75. Barratt, Nettleton, International Critical Tables, vol. V, New York, 1929, p. 227.—76. Л. П. Филиппов, Н. С. Новоселова, Вестн. МГУ, сер. физ.-мат. наук, 10 (3), № 2, 37 (1955).—77. Б. М. Тареев,

Коллоид. ж., 6, 545 (1940).—78. Orr, Dalla Valle, Heat Transfer Studies for 1954, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., № 9, 50, 29 (1954).—79. Wang, Knudsen, Ind. Eng. Chem., 50, 1667 (1958).—80. Eucken, Phys. Z., 14, 324 (1913).

81. Bromley, Univ. Calif. Radiation Lab. Rept UCRL-1852, June 12, 1952.—82. Friend, Adler, Transport Properties in Gases, Evanston, Ill., 1958, p. 128.—83. Lindsay, Bromley, Ind. Eng. Chem., 42, 1508 (1950).—84. Lenoir, Junk, Comings, Chem. Eng. Progr., 40, 539 (1953).—85. Gordon, Ind. Eng. Chem., 35, 851 (1943).—86. Antoine, Compt. rend., 107, 681, 836 (1888).—87. Riedel, Chem. Ing. Techn., 26, 83 (1954).—88. Hirschfelder et al., Ind. Eng. Chem., 50, 375 (1958).—89. Riedel, Chem. Ing. Techn., 26, 679 (1954).—90. Gambill, Chem. Eng., Jan. 12, 1130 (1959).

91. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, vol. II, London, 1949.—92. Thomas, J. Chem. Soc., part II, 573 (1946).—93. Andrade, Nature, 125, 309, 582 (1930).—94. Lewis, Squires, Oil Gas J., Nov. 15, 92 (1934).—95. Andrade, Endeavour, 13, 117 (1954).—96. Bondi, Petrol. Refiner, 25, 269 (1946).—97. Kendall, Monroe, J. Am. Chem. Soc., 39, 1787 (1917); 43, 115 (1921).—98. Tamura, Kurata, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 32 (1952).—99. Taylor, Proc. Roy. Soc., 138A, 41 (1932).—100. Olney, Carlson, Chem. Eng. Progr., 43, 473 (1947).

101. Arrhenius, Z. phys. Chem., 1, 285 (1887).—102. Kunitz, J. Gen. Physiol., 9, 715 (1926).—103. Gambill, Chem. Eng., Mar. 9, 151 (1959).—104. Ting, Luebbbers, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 111 (1957).—105. Hirschfelder, Curtiss, Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954.—106. Bromley, Wilke, Ind. Eng. Chem., 43, 1641 (1951).—107. Scheibel, Ind. Eng. Chem., 46, 1574, 2007 (1954).—108. Arnold, J. Chem. Phys., 1, 170 (1933).—109. Gambill, Chem. Eng., Dec., 207 (1955).—110. Carr, Parrent, Peck, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 51 (16), 91 (1955).

111. Ross, Brown, Ind. Eng. Chem., 49, 2026 (1957).—112. Herning, Zipperer, Gas u. Wasserfach, 79, 49, 69 (1936).—113. Wilke, J. Chem. Phys., 18, 517 (1950).

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

ПЛОТНОСТЬ

Подробные данные о плотности многих веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях приведены в International Critical Tables¹. Сведения о плотности отдельных веществ можно найти в справочных руководствах¹.

ПЛОТНОСТЬ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Данные, приведенные в табл. I-16, I-17, I-18 и I-19, заимствованы из Smithsonian Physical Tables, 9 ed., Washington, 1954.

¹ International Critical Tables, vol. I-VII, New York, 1926—1933. См. также СТЭ, Справочник физических, химических и технологических величин, т. I—X, 1928—1936.

¹ WADS-TR-59-598, 1599.—Hodgman (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 40 ed.—Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960.

ТАБЛИЦА 1-16

Плотность воды (в кг/л), свободной от воздуха, в пределах температур 0—41° С при давлении 760 мм рт. ст.

Градусы Цельсия	Десятые доли градуса										Среднее приращение ¹
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	0,999 8681	8747	8812	8875	8936	8996	9053	9109	9163	9216	59
1		9267	9315	9363	9408	9452	9494	9534	9573	9610	41
2		9679	9711	9741	9769	9796	9821	9844	9866	9887	24
3		9922	9937	9951	9962	9973	9981	9988	9994	9998	8
4	1,000 0000	9999	9996	9992	9986	9979	9970	9960	9947	9934	-8
5	0,999 9919	9902	9884	9864	9842	9819	9795	9769	9742	9713	-24
6		9682	9650	9617	9582	9545	9507	9468	9427	9385	-39
7		9296	9249	9201	9151	9100	9048	8994	8938	8881	-53
8		8764	8903	8641	8577	8512	8445	8377	8308	8237	-67
9		8091	8017	7940	7863	7754	7704	7622	7539	7455	-81
10		7282	7194	7105	7014	6921	6826	6729	6632	6533	-95
11		6331	6228	6124	6020	5913	5805	5696	5586	5474	-100
12		5248	5132	5016	4898	4780	4660	4538	4415	4291	-121
13		4040	3912	3784	3654	3523	3391	3257	3122	2986	-133
14		2712	2572	2431	2289	2147	2003	1858	1711	1564	-145
15		1266	1114	0962	0809	0655	0499	0343	0185	0026	-156
16	0,998 9705	9542	9378	9214	9048	8881	8713	8544	8373	8202	-168
17		8029	7856	7681	7505	7328	7150	6971	6791	6610	-178
18		6244	6058	5873	5686	5498	5309	5119	4927	4735	-190
19		4347	4152	3955	3757	3558	3358	3158	2955	2752	-200
20		2343	2137	1930	1722	1511	1301	1090	0878	0663	-211
21		0233	0016	9799	9580	9359	9139	8917	8694	8470	-221
22	0,997 8019	7792	7564	7335	7104	6873	6641	6408	6173	5938	-232
23		5702	5466	5227	4988	4747	4506	4264	4021	3777	-242
24		3286	3039	2790	2541	2291	2040	1788	1535	1280	-252
25		0770	0513	0255	9997	9736	9476	9214	8951	8688	-261
26	0,996 8158	7892	7624	7356	7087	6817	6545	6273	6000	5726	-271
27		5451	5176	4898	4620	4342	4062	3782	3500	3218	-280
28		2652	2366	2080	1793	1505	1217	0928	0637	0346	-289
29	0,995 9761	9466	9171	8876	8579	8282	7883	7684	7383	7083	-298
30		6780	6478	6174	5869	5564	5258	4950	4642	4334	-307
31		3714	3401	3089	2776	2462	2147	1832	1515	1198	-315
32		0561	0241	9920	9599	9276	8954	8630	8304	7979	-324
33	0,994 7325	6997	6668	6338	6007	5676	5345	5011	4678	4343	-332
34		4007	3671	3335	2997	2659	2318	1978	1638	1296	-340
35		0610	0267	9922	9576	9230	8883	8534	8186	7837	-347
36	0,993 7136	6784	6432	6078	5725	5369	5014	4658	4301	3943	-355
37		3585	3226	2866	2505	2144	1782	1419	1055	0691	-362
38	0,992 9960	9593	9227	8859	8490	8120	7751	7380	7008	6636	-370
39		6263	5890	5516	5140	4765	4389	4011	3634	3255	-377
40		2497	2116	1734	1352	0971	0587	0203	9818	9433	-384
41	0,991 8661										

¹ На одну десятую градуса в единицах седьмого десятичного знака.

ТАБЛИЦА 1-17

Плотность и удельный объем воды в пределах температур от -10 до 250°C ¹

Температура t , $^{\circ}\text{C}$	Плотность ρ , кг/м^3	Удельный объем $v \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{кг}$	Температура t , $^{\circ}\text{C}$	Плотность ρ , кг/м^3	Удельный объем $v \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{кг}$	Температура t , $^{\circ}\text{C}$	Плотность ρ , кг/м^3	Удельный объем $v \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{кг}$
-10	998,15	1001,86	20	998,23	1001,77	50	988,07	1012,07
-9	998,43	1001,57	21	998,02	1001,98	51	987,62	1012,54
-8	998,69	1001,31	22	997,80	1002,20	52	987,15	1013,01
-7	998,92	1001,08	23	997,57	1002,44	53	986,69	1013,49
-6	999,12	1000,88	24	997,33	1002,68	54	986,21	1013,98
-5	999,30	1000,70	25	997,08	1002,93	55	985,73	1014,48
-4	999,45	1000,55	26	996,82	1003,20	60	983,24	1017,05
-3	999,58	1000,42	27	996,55	1003,47	65	980,59	1019,79
-2	999,70	1000,31	28	996,27	1003,75	70	977,81	1022,70
-1	999,79	1000,21	29	995,98	1004,04	75	974,89	1025,76
0	999,87	1000,13	30	995,68	1004,34	80	971,83	1028,99
1	999,93	1000,07	31	995,37	1004,65	85	968,65	1032,37
2	999,97	1000,03	32	995,06	1004,97	90	965,34	1035,90
3	999,99	1000,01	33	994,73	1005,30	95	961,92	1039,59
4	1000,00	1000,00	34	994,40	1005,63	100	958,38	1043,43
5	999,99	1000,01	35	994,06	1005,98	110	951,0	1051,5
6	999,97	1000,03	36	993,71	1006,33	120	943,4	1060,1
7	999,93	1000,07	37	993,36	1006,69	130	935,2	1069,3
8	999,88	1000,12	38	993,00	1007,06	140	926,4	1079,4
9	999,81	1000,19	39	992,63	1007,43	150	917,3	1090,2
10	999,73	1000,27	40	992,25	1007,82	160	907,5	1101,9
11	999,63	1000,37	41	991,87	1008,21	170	897,3	1114,5
12	999,52	1000,48	42	991,47	1008,61	180	886,6	1127,9
13	999,40	1000,60	43	991,07	1009,01	190	875,0	1142,9
14	999,27	1000,73	44	990,66	1009,43	200	862,8	1159,0
15	999,13	1000,87	45	990,25	1009,85	210	850	1177
16	998,97	1001,03	46	989,82	1010,28	220	837	1195
17	998,80	1001,20	47	989,40	1010,72	230	823	1215
18	998,62	1001,38	48	988,96	1011,16	240	809	1236
19	998,43	1001,57	49	988,52	1011,62	250	794	1259

¹ Данные для отрицательных температур относятся к переохлажденной воде.

ТАБЛИЦА 1-18

Плотность и удельный объем ртути в пределах температур от -10 до 360°C ¹

Температура t , $^{\circ}\text{C}$	Плотность ρ , кг/м^3	Удельный объем $v \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{кг}$	Температура t , $^{\circ}\text{C}$	Плотность ρ , кг/м^3	Удельный объем $v \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{кг}$	Температура t , $^{\circ}\text{C}$	Плотность ρ , кг/м^3	Удельный объем $v \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{кг}$
-10	13619,8	73,4225	0	13595,1	73,5560	10	13570,4	73,6893
-9	13617,3	4358	1	13592,6	5694	11	13568,0	7030
-8	13614,8	4492	2	13590,1	5828	12	13565,5	7164
-7	13612,4	4626	3	13587,7	5961	13	13563,0	7298
-6	13609,9	4759	4	13585,2	6095	14	13560,6	7431
-5	13607,4	73,4893	5	13582,7	73,6228	15	13558,1	73,7565
-4	13605,0	5026	6	13580,3	6362	16	13555,7	7699
-3	13602,5	5160	7	13577,8	6496	17	13553,2	7832
-2	13600,0	5293	8	13575,4	6629	18	13550,7	7966
-1	13597,6	5427	9	13572,9	6763	19	13548,3	8100

¹ См. также A t a c k, Handbook of Chemical Data, New York, 1957, p. 14. — L u b a r s k y, K a u f m a n, NACA Rept 1270, 1956. — American Institute of Physics Handbook, New York, 1957.

Продолжение

Температура t , °C	Плотность ρ , кг/м ³	Удельный объем $v \cdot 10^6$, м ³ /кг	Температура t , °C	Плотность ρ , кг/м ³	Удельный объем $v \cdot 10^6$, м ³ /кг	Температура t , °C	Плотность ρ , кг/м ³	Удельный объем $v \cdot 10^6$, м ³ /кг
20	13545,8	73,8233	40	13496,9	74,0910	240	13020,6	76,8017
21	13543,4	8367	50	13472,5	2250	250	12997,2	9402
22	13540,9	8501	60	13448,2	3592	260	12973,8	77,0900
23	13538,5	8635	70	13424,0	4936	270	12950,4	2182
24	13536,0	8768	80	13399,8	6282	280	12927,0	3579
25	13533,6	73,8902	90	13372,3	74,7631	290	12903,6	77,4979
26	13531,1	9036	100	13351,5	8981	300	12880,3	6385
27	13528,7	9170	110	13327,9	75,0305	310	12856,9	7795
28	13526,2	9304	120	13304,0	1653	320	12833,6	9210
29	14523,8	9437	130	13280,1	3002	330	12810,2	78,0630
30	13521,3	73,9572	140	13256,3	75,4354	340	12786,9	78,2054
31	13518,9	9705	150	13232,6	5708	350	12763,5	3485
32	13516,4	9839	160	13209,0	7064	360	12740,2	4921
33	13514,0	9973	170	13185,3	8422			
34	13511,6	74,0107	180	13161,7	9784			
35	13509,1	74,0241	190	13138,1	76,1149			
36	13506,6	0374	200	13114,5	2516			
37	13504,2	0508	210	13091,0	3886			
38	13501,8	0642	220	13067,7	5260			
39	13499,4	0776	230	13044,0	6637			

ТАБЛИЦА I-19

Плотность газов при нормальных условиях (0° C, 1 атм)

Плотность газов при других температурах и давлениях можно определить с помощью коэффициента сжимаемости Z по формуле $\rho = \frac{MZ}{V}$. Табличные данные о коэффициенте Z приведены ниже (стр. 70). Сведения о плотности жидкого воздуха, аргона, окиси углерода, гелия, метана, неона, азота и кислорода можно найти в работе Джонсона (WADD-TR-60-56, 1960). Данные о плотностях охлаждающих жидкостей приведены в работах,

посвященных холодильной технике: Scott, Cryogenic Engineering, Princeton, New York, 1959. — С. Я. Герш, Глубокое охлаждение, ч. II, Госэнергоиздат, 1960. — Weatherford, Tyler, Кн. WADS-TR-59-598, 1959.

Кроме того, см. Atack, Handbook of Chemical Data, New York, 1957. — American Institute of Physics Handbook, New York, 1957.

Название	Формула	Молекулярная масса, кг/кмоль	Плотность $\rho \cdot 10^3$, кг/л
Азот	N ₂	28,02	1,2507
Аммиак	NH ₃	17,03	0,7708
Аргон	Ar	39,91	1,7828
Ацетилен	C ₂ H ₂	26,02	1,1708
Бром	Br ₂	159,83	7,1388
Бутан	C ₄ H ₁₀	58,08	2,5985
Водород	H ₂	2,016	0,0898
Воздух			1,2928
Гелий	He	4,00	0,1769
Двуокись углерода	CO ₂	44,00	1,9768
Закись азота	N ₂ O	44,02	1,9781
Иодистый водород	HI	127,94	5,7245
Кислород	O ₂	32,00	1,4289
Криптон	Kr	82,90	3,6431
Ксенон	Xe	130,20	5,7168
Метан	CH ₄	16,03	0,7167
Неон	Ne	20,40	0,8713
Окись азота	NO	30,01	1,3401

Название	Формула	Молекулярная масса, кг/кмоль	Плотность $\rho \cdot 10^3$, кг/л
Окись углерода	CO	28,00	1,2501
Окись хлора	Cl ₂ O	86,91	3,8874
Селенистый водород	H ₂ Se	81,22	3,6134
Сернистый ангидрид	SO ₂	64,06	2,9268
Сероводород	H ₂ S	34,08	1,5392
Сероокись углерода	COS	60,06	2,7201
Теллуристый водород	H ₂ Te	129,52	5,8034
Фтор	F ₂	38,00	1,6354
Фтористый водород	HF	20,01	0,9218
Хлор	Cl ₂	70,91	3,2204
Хлористый водород	HCl	36,47	1,6394
Хлористый метил	CH ₃ Cl	50,48	2,3044
Хлористый нитрозил	NOCl	65,47	2,9864
Хлористый этил	C ₂ H ₅ Cl	64,50	2,8700
Циан (дициан)	C ₂ N ₂	52,02	2,3348
Этан	C ₂ H ₆	30,05	1,3567
Этилен	C ₂ H ₄	28,03	1,2644

ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

В таблицах приняты следующие обозначения: x — концентрация растворенного вещества в массовых процентах; d_4^t — относительная плотность раствора при температуре t (по отношению к плотности воды при 4° С).

ТАБЛИЦА I-20

Алюминия сульфат $Al_2(SO_4)_3$

$x, \%$	d_4^{15}						
1	1,0093	8	1,0837	16	1,1770	24	1,2803
2	1,0195	12	1,1293	20	1,2272	26	1,3079
4	1,0404						

ТАБЛИЦА I-21

Аммиак NH_3

$x, \%$	Плотность d_4^t при температуре							$x, \%$	d_4^{15}	
	-15° С	-10° С	-5° С	0° С	5° С	10° С	20° С			25° С
1	..	0,9943	0,9954	0,9959	0,9958	0,9955	0,9939	0,993	32	0,889
2	..	0,9906	0,9915	0,9919	0,9917	0,9913	0,9895	0,988	36	0,877
4	..	0,9834	0,9840	0,9842	0,9837	0,9832	0,9811	0,980	40	0,865
8	0,970	0,9701	0,9701	0,9695	0,9686	0,9677	0,9651	0,964	45	0,849
12	0,958	0,9576	0,9571	0,9561	0,9548	0,9534	0,9501	0,948	50	0,832
16	0,947	0,9461	0,9450	0,9435	0,9420	0,9402	0,9362	0,934	60	0,796
20	..	0,9353	0,9335	0,9316	0,9296	0,9275	0,9229	..	70	0,755
24	..	0,9249	0,9226	0,9202	0,9179	0,9155	0,9101	..	80	0,711
28	..	0,9150	0,9122	0,9094	0,9067	0,9040	0,8980	..	90	0,665
30	..	0,9101	0,9070	0,9040	0,9012	0,8983	0,8920	..	100	0,618

ТАБЛИЦА I-22

Аммония ацетат $CH_3COONH_4^1$

$x, \%$	d_4^{25}	$x, \%$	d_4^{25}	$x, \%$	d_4^{25}
1	0,9992	16	1,0294	35	1,0618
2	1,0013	20	1,0368	40	1,0691
4	1,0055	24	1,0439	45	1,0760
8	1,0136	28	1,0507		
12	1,0216	30	1,0540		

¹ Плотность при $t = 16^\circ \text{C}$ и $x = 3 \div 52\%$ см. A t a c k, Handbook of Chemical Data, New York, 1957, p. 33.

ТАБЛИЦА I-23

Аммония бихромат $(NH_4)_2Cr_2O_7$

$x, \%$	d_4^{12}	$x, \%$	d_4^{12}	$x, \%$	d_4^{12}
1	1,0051	4	1,0223	16	1,0981
2	1,0108	8	1,0463	20	1,1263

ТАБЛИЦА I-24

Аммония нитрат NH_4NO_3

$x, \%$	Плотность d_4^t при температуре					
	0° С	10° С	25° С	40° С	60° С	80° С
1	1,0043	1,0039	1,0011	1,9961	0,9870	0,9755
2	1,0088	1,0082	1,0051	1,0000	0,9908	0,9793
4	1,0178	1,0168	1,0132	1,0079	0,9985	0,9869
8	1,0358	1,0340	1,0297	1,0238	1,0142	1,0024

ТАБЛИЦА I-27

Аммония хромат $(NH_4)_2CrO_4$

$x, \%$	$t, ^\circ \text{C}$	d_4^t	$x, \%$	$t, ^\circ \text{C}$	d_4^t
3,80	20	1,0219	19,75	13,7	1,1189
10,52	13	1,0627	28,04	19,6	1,1707

* Здесь же приводятся сведения о плотностях водных растворов некоторых солей органических кислот.

Продолжение

$x, \%$	Плотность d_4^t при температуре					
	0° С	10° С	25° С	40° С	60° С	80° С
12	1,0539	1,0515	1,0464	1,0400	1,0301	1,0181
16	1,0721	1,0691	1,0633	1,0565	1,0462	1,0342
20	1,0905	1,0870	1,0806	1,0734	1,0627	1,0506
24	1,1090	1,1051	1,0982	1,0907	1,0796	1,0673
28	1,1277	1,1234	1,1161	1,1082	1,0968	1,0844
30	1,1371	1,1327	1,1252	1,1171	1,1055	1,0931
40	1,1862	1,1810	1,1727	1,1640	1,1515	1,1385
50	1,2380	1,2320	1,2229	1,2136	1,2006	1,1868

ТАБЛИЦА I-25

Аммония сульфат $(NH_4)_2SO_4$

$x, \%$	Плотность d_4^t при температуре				
	0° С	20° С	40° С	80° С	100° С
1	1,0061	1,0041	0,9980	0,9777	0,9644
2	1,0124	1,0101	1,0039	0,9836	0,9705
4	1,0248	1,0220	1,0155	0,9953	0,9826
8	1,0495	1,0456	1,0387	1,0187	1,0066
12	1,0740	1,0691	1,0619	1,0421	1,0303
16	1,0980	1,0924	1,0849	1,0653	1,0539
20	1,1215	1,1154	1,1077	1,0883	1,0772
24	1,1448	1,1383	1,1304	1,1111	1,1003
28	1,1677	1,1609	1,1529	1,1338	1,1232
35	1,2072	1,2000	1,1919	1,1731	1,1629
40	1,2350	1,2277	1,2196	1,2011	1,1910
50	1,2899	1,2825	1,2745	1,2568	1,2466

ТАБЛИЦА I-26

Аммония хлорид NH_4Cl

$x, \%$	Плотность d_4^t при температуре						
	0° С	10° С	20° С	30° С	50° С	80° С	100° С
1	1,0033	1,0029	1,0013	0,9987	0,9910	0,9749	0,9617
2	1,0067	1,0062	1,0045	1,0018	0,9940	0,9780	0,9651
4	1,0135	1,0126	1,0107	1,0077	0,9999	0,9842	0,9718
8	1,0266	1,0251	1,0227	1,0195	1,0116	0,9963	0,9849
12	1,0391	1,0370	1,0344	1,0310	1,0231	1,0081	0,9975
16	1,0510	1,0485	1,0457	1,0422	1,0343	1,0198	1,0096
20	1,0625	1,0596	1,0567	1,0532	1,0454	1,0312	1,0213
24	1,0736	1,0705	1,0674	1,0641	1,0564	1,0426	1,0327

ТАБЛИЦА 1-28

Бария хлорид BaCl_2

x, %	Плотность d_4^t при температуре					
	0° C	20° C	40° C	60° C	80° C	100° C
2	1,0181	1,0159	1,0096	1,0004	0,9890	0,9755
4	1,0368	1,0341	1,0275	1,0181	1,0066	0,9931
8	1,0760	1,0721	1,0648	1,0551	1,0434	1,0299
12	1,1178	1,1128	1,1047	1,0948	1,0827	1,0692
16	1,1627	1,1564	1,1478	1,1373	1,1249	1,1113
20	1,2105	1,2031	1,1938	1,1828	1,1702	1,1563
24	...	1,2531	1,2430	1,2316	1,2186	1,2045
26	...	1,2793	1,2688	1,2571	1,2440	1,2298

ТАБЛИЦА 1-29

Водород бромистый HBr

x, %	d_4^t	d_4^{10}	d_4^{25}	x, %	d_4^t	d_4^{10}	d_4^{25}
1	1,0073	1,0068	1,0041	20	1,1640	1,1615	1,1557
2	1,0146	1,0139	1,0111	22	1,1832	1,1806	1,1743
4	1,0295	1,0285	1,0255	24	1,2030	1,2003	1,1935
6	1,0448	1,0435	1,0402	26	1,2235	1,2206	1,2134
8	1,0604	1,0589	1,0552	28	1,2446	1,2415	1,2340
10	1,0764	1,0747	1,0707	30	1,2663	1,2630	1,2552
12	1,0928	1,0910	1,0867	40	1,3877	1,3838	1,3736
14	1,1097	1,1078	1,1032	50	1,5305	1,5257	1,5127
16	1,1272	1,1251	1,1202	60	1,6950	1,6892	1,6731
18	1,1453	1,1430	1,1377	65	1,7854	1,7792	1,7613

ТАБЛИЦА 1-30

Водорода перекись H_2O_2

x, %	d_4^{18}						
1	1,0022	14	1,0499	28	1,1040	55	1,2188
2	1,0058	16	1,0574	30	1,1122	60	1,2416
4	1,0131	18	1,0649	35	1,1327	70	1,2897
6	1,0204	20	1,0725	40	1,1536	80	1,3406
8	1,0277	22	1,0802	45	1,1749	90	1,3931
10	1,0351	24	1,0880	50	1,1966	100	1,4465
12	1,0425	26	1,0959				

ТАБЛИЦА 1-31

Водород фтористый HF

x, %	d_4^{20}	d_4^0	x, %	d_4^{20}
5	1,020	1,017	60	1,235
10	1,040	1,035	70	1,258
20	1,080	1,070	80	1,259
30	1,119	1,101	90	1,178
40	1,159	1,130	95	1,089
50	1,198	1,155	100	1,0005

ТАБЛИЦА 1-32

Водород хлористый HCl

x, %	Плотность d_4^t при температуре							
	-5° C	0° C	10° C	20° C	40° C	60° C	80° C	100° C
1	1,0048	1,0052	1,0048	1,0052	0,9970	0,9881	0,9768	0,9636
2	1,0104	1,0106	1,0100	1,0082	1,0019	0,9930	0,9819	0,9688
4	1,0213	1,0213	1,0202	1,0181	1,0116	1,0026	0,9919	0,9791
6	1,0321	1,0319	1,0303	1,0279	1,0211	1,0121	1,0016	0,9892
8	1,0428	1,0423	1,0403	1,0376	1,0305	1,0215	1,0111	0,9992
10	1,0536	1,0528	1,0504	1,0474	1,0400	1,0310	1,0206	1,0090
12	1,0645	1,0634	1,0607	1,0574	1,0497	1,0406	1,0302	1,0188
14	1,0754	1,0741	1,0711	1,0675	1,0594	1,0502	1,0398	1,0286
16	1,0864	1,0849	1,0815	1,0776	1,0692	1,0598	1,0494	1,0383
18	1,0975	1,0958	1,0920	1,0878	1,0790	1,0694	1,0590	1,0479
20	1,1087	1,1067	1,1025	1,0980	1,0888	1,0790	1,0685	1,0574
22	1,1200	1,1177	1,1131	1,1083	1,0986	1,0886	1,0780	1,0668
24	1,1314	1,1287	1,1238	1,1187	1,1085	1,0982	1,0874	1,0761
26	1,1426	1,1396	1,1344	1,1290	1,1183	1,1076	1,0967	1,0853
28	1,1537	1,1505	1,1449	1,1392	1,1280	1,1169	1,1058	1,0942
30	1,1648	1,1613	1,1553	1,1493	1,1376	1,1260	1,1149	1,1030
32	1,1593				
34	1,1691				
36	1,1789				
38	1,1885				
40	1,1980				

ТАБЛИЦА 1-33

Водород цианистый HCN

x, %	d_4^{15}	x, %	d_4^{15}	x, %	d_4^{15}
1	0,998	8	0,984	82	0,752
2	0,996	12	0,971	90	0,724
4	0,993	16	0,956	100	0,691

ТАБЛИЦА 1-34

Гидразин N_2H_4

x, %	d_4^{15}						
1	1,0002	16	1,0164	30	1,0305	70	1,046
2	1,0013	20	1,0207	40	1,038	80	1,040
4	1,0034	24	1,0248	50	1,044	90	1,030
8	1,0077	28	1,0286	60	1,047	100	1,011
12	1,0121						

ТАБЛИЦА 1-35

Железа (III) нитрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

x, %	d_4^{18}						
1	1,0065	4	1,0304	12	1,0989	20	1,1748
2	1,0144	8	1,0636	16	1,1359	25	1,2281

ТАБЛИЦА 1-36

Железа (II) сульфат FeSO₄

x, %	Плотность d_4^t при температуре		
	15° С	18° С	20° С
0,2	...	1,00068	1,0002
0,4	...	1,00275	1,0022
0,8	...	1,00645	1,0062
1,0	1,0090	1,0085	1,0082
4,0	1,0380	1,0375	
8,0	1,0790	1,0785	
12,0	1,1235	1,1220	
16,0	1,1690	1,1675	
20,0	1,2150	1,2135	

ТАБЛИЦА 1-37

Железа (III) сульфат Fe₂(SO₄)₃

x, %	$d_4^{17,5}$						
1	1,0072	8	1,0670	20	1,1811	50	1,6127
2	1,0157	12	1,1028	30	1,3073	60	1,7983
4	1,0327	16	1,1409	40	1,4487		

ТАБЛИЦА 1-38

Железа (III) хлорид FeCl₃

x, %	Плотность d_4^t при температуре				x, %	Плотность d_4^t при температуре			
	0° С	10° С	20° С	30° С		0° С	10° С	20° С	30° С
1	1,0086	1,0084	1,0068	1,0040	25	1,2400	1,2380	1,2340	1,2290
2	1,0174	1,0168	1,0152	1,0122	30	1,2970	1,2950	1,2910	1,2850
4	1,0347	1,0341	1,0324	1,0292	35	1,3605	1,3580	1,3530	1,3475
8	1,0703	1,0692	1,0669	1,0636	40	1,4280	1,4235	1,4175	1,4115
12	1,1088	1,1071	1,1040	1,1006	45	...	1,4920	1,4850	
16	1,1475	1,1449	1,1418	1,1386	50	...	1,5610	1,5510	
20	1,1870	1,1847	1,1820	1,1786					

ТАБЛИЦА 1-39

Известь хлорная¹

Общая концентрация солей x, %	d_4^{15}	Общая концентрация солей x, %	d_4^{15}	Общая концентрация солей x, %	d_4^{15}
2	1,0169	6	1,0520	10	1,0876
4	1,0345	8	1,0697	12	1,1060

¹ Состав: CaOCl₂ — 89,15%, CaCl₂ — 7,31%, Ca(ClO₃)₂ — 0,26%, Ca(OH)₂ — 2,92%.

ТАБЛИЦА 1-40

Кадмия нитрат Cd(NO₃)₂

x, %	d_4^{18}						
2	1,0154	12	1,1061	25	1,2488	40	1,4590
4	1,0326	16	1,1468	30	1,3124	50	1,6356
8	1,0683	20	1,1904				

ТАБЛИЦА 1-41

Калия бикарбонат KHCO₃

t, °С	Плотность d_4^t при концентрации ¹			t, °С	Плотность d_4^t при концентрации		
	1%	2%	4%		1%	2%	4%
0	1,0066	1,0134	1,0270	40	0,9990	1,0058	1,0195
10	1,0064	1,0132	1,0268	50	0,9949	1,0017	1,0154
15	1,0058	1,0125	1,0260	60	0,9901	0,9969	1,0106
20	1,0049	1,0117	1,0252	80	0,9786	0,9855	0,9993
30	1,0024	1,0092	1,0228	100	0,9653	0,9722	0,9860

¹ При концентрации 6% $d_4^{15} = 1,0396$, при концентрации 8% $d_4^{15} = 1,0534$, при концентрации 10% $d_4^{15} = 1,0674$.

ТАБЛИЦА 1-42

Калия бихромат K₂Cr₂O₇

x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}
1	1,0052	4	1,0264	8	1,0554
2	1,0122	6	1,0408	10	1,0703

ТАБЛИЦА 1-43

Калия бромид KBr

x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}
1	1,0054	12	1,0903	30	1,2993
2	1,0127	20	1,1601	40	1,3746
6	1,0426				

ТАБЛИЦА 1-44

Калия гидроксид КОН

x, %	d_4^{15}	x, %	d_4^{15}	x, %	d_4^{15}	x, %	d_4^{15}
1	1,0083	8	1,0730	25	1,2387	45	1,4558
2	1,0175	10	1,0918	30	1,2905	50	1,5143
4	1,0359	15	1,1396	35	1,3440	51,7 ¹	1,5355
6	1,0544	20	1,1884	40	1,3991		

¹ Насыщенный раствор.

ТАБЛИЦА 1-45

Калия карбонат K₂CO₃

x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	0° С	10° С	20° С	40° С	60° С	80° С	100° С
1	1,0094	1,0089	1,0072	1,0010	0,9919	0,9803	0,9670
2	1,0189	1,0182	1,0163	1,0098	1,0005	0,9889	0,9756
4	1,0381	1,0369	1,0345	1,0276	1,0180	1,0063	0,9931
8	1,0768	1,0746	1,0715	1,0640	1,0538	1,0418	1,0291
12	1,1160	1,1131	1,1096	1,1013	1,0906	1,0786	1,0663
16	1,1562	1,1530	1,1490	1,1399	1,1290	1,1170	1,1049
20	1,1977	1,1941	1,1898	1,1801	1,1690	1,1570	1,1451
24	1,2405	1,2366	1,2320	1,2219	1,2106	1,1986	1,1869
28	1,2846	1,2804	1,2756	1,2652	1,2538	1,2418	1,2301
30	1,3071	1,3028	1,2979	1,2873	1,2759	1,2640	1,2522
35	1,3648	1,3600	1,3548	1,3440	1,3324	1,3206	1,3089
40	1,4244	1,4195	1,4141	1,4029	1,3913	1,3795	1,3678
45	1,4867	1,4815	1,4759	1,4644	1,4528	1,4408	1,4290
50	1,5517	1,5462	1,5404	1,5285	1,5169	1,5048	1,4928

ТАБЛИЦА 1-46

Каляя нитрат KNO_3

x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	0° C	10° C	20° C	40° C	60° C	80° C	100° C
1	1,00654	1,00615	1,00447	0,99825	0,9890	0,9776	0,9641
2	1,01326	1,01262	1,01075	1,00430	0,9949	0,9834	0,9699
4	1,02677	1,02566	1,02344	1,01652	1,0068	0,9951	0,9816
8	1,05419	1,05226	1,04940	1,04152	1,0313	1,0192	1,0056
12	1,08221	1,07963	1,07620	1,06740	1,0567	1,0442	1,0304
16	1,10392	1,09432	1,0831	1,0703	1,0562
20	1,13261	1,12240	1,1106	1,0974	1,0831
24	1,16233	1,15175	1,1391	1,1256	1,1110

ТАБЛИЦА 1-47

Каляя сульфат K_2SO_4

x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}
1	1,0063	4	1,0310	8	1,0646
2	1,0145	6	1,0477	10	1,0817

ТАБЛИЦА 1-48

Каляя сульфит K_2SO_3

x, %	d_4^{15}	x, %	d_4^{15}	x, %	d_4^{15}
1	1,0073	8	1,0667	20	1,1793
2	1,0155	12	1,1026	24	1,2197
4	1,0322	16	1,1402	26	1,2404

ТАБЛИЦА 1-49

Каляя хлорат $KClO_3$

t, °C	Плотность d_4^t при концентрации			
	1%	2%	3%	4%
0	1,0061	1,0124	1,0189	1,0256
10	1,0059	1,0122	1,0187	1,0254
20	1,0045	1,0109	1,0174	1,0241
30	1,0020	1,0085	1,0151	1,0218
40	0,9986	1,0051	1,0116	1,0183
60	0,9895	0,9959	1,0024	1,0091
80	0,9781	0,9845	0,9910	0,9977
100	0,9646	0,9709	0,9774	0,9840

ТАБЛИЦА 1-50

Каляя хлорид KCl

x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	0° C	20° C	25° C	40° C	60° C	80° C	100° C
1,0	1,00661	1,00462	1,00342	0,99847	0,9894	0,9780	0,9646
2,0	1,01335	1,01103	1,00977	1,00471	0,9956	0,9842	0,9708
4,0	1,02690	1,02391	1,02255	1,01727	1,0080	0,9966	0,9834
8,0	1,05431	1,05003	1,04847	1,04278	1,0333	1,0219	1,0088
12,0	1,08222	1,07679	1,07506	1,06897	1,0592	1,0478	1,0350
16,0	1,11068	1,10434	1,10245	1,09600	1,0861	1,0746	1,0619
20,0	1,13973	1,13280	1,13072	1,12399	1,1138	1,1024	1,0897
24,0	...	1,16226	1,15995	1,15299	1,1425	1,1311	1,1185
28,0	1,18304	1,1723	1,1609	1,1483

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре			
	110° C	120° C	130° C	140° C
3,79	0,9733	0,9663	0,9583	0,9502
7,45	0,9978	0,9899	0,9827	0,9745
13,62	1,0388	1,0313	1,0238	1,0159

ТАБЛИЦА 1-51

Каляя хромат K_2CrO_4

x, %	d_4^{15}	d_4^{18}	x, %	d_4^{15}	d_4^{18}
1	1,0073	1,0066	16	...	1,1366
2	1,0155	1,0147	20	...	1,1748
4	1,0321	1,0311	24	...	1,2147
8	1,0659	1,0647	28	...	1,2566
12	1,1009	1,0999	30	...	1,2784

ТАБЛИЦА 1-52

Кальция гидроксид $Ca(OH)_2$

x, %	d_4^{15}	d_4^{25}
0,05	0,99979	0,99773
0,10	1,00044	0,99838
0,15	1,00110	0,99904

ТАБЛИЦА 1-53

Кальция нитрат $Ca(NO_3)_2$

x, %	Плотность d_4^t при температуре				x, %	Плотность d_4^t при температуре			
	6° C	18° C	25° C	30° C		6° C	18° C	25° C	30° C
2	1,0157	1,0137	1,0120	1,0105	20	1,2168	1,2106	1,2055	1,2032
4	1,0316	1,0291	1,0272	1,0256	35	...	1,260
8	1,0641	1,0608	1,0585	1,0565	35	...	1,311
12	1,0979	1,0937	1,0911	1,0887	40	...	1,355
16	1,1330	1,1279	1,1250	1,1224	45	...	1,422
20	1,1694	1,1636	1,1602	1,1575	68 ¹	...	1,747	1,741	1,736

¹ Переохлажденный тетрагидрат (температура плавления 41,4° C).

ТАБЛИЦА 1-54

Кальция хлорид $CaCl_2$

x, %	Плотность d_4^t при температуре									
	-5° C	0° C	20° C	30° C	40° C	60° C	80° C	100° C	120° C	140° C
2	...	1,0171	1,0148	1,0120	1,0084	0,9994	0,9881	0,9748	0,9596	0,9428
4	...	1,0346	1,0316	1,0286	1,0249	1,0158	1,0046	0,9915	0,9765	0,9601
8	1,0708	1,0703	1,0659	1,0626	1,0586	1,0492	1,0382	1,0257	1,0111	0,9954
12	1,1083	1,1072	1,1015	1,0978	1,0937	1,0840	1,0730	1,0610	1,0466	1,0317
16	1,1471	1,1454	1,1385	1,1345	1,1301	1,1202	1,1092	1,0973	1,0835	1,0691
20	1,1874	1,1853	1,1775	1,1730	1,1684	1,1581	1,1471	1,1352	1,1219	1,1080
25	...	1,2376	1,2284	1,2236	1,2186	1,2079	1,1965	1,1846
30	...	1,2922	1,2816	1,2764	1,2709	1,2597	1,2478	1,2359
35	1,3373	1,3316	1,3255	1,3137	1,3013	1,2893
40	1,3957	1,3895	1,3826	1,3700	1,3571	1,3450

¹ С поправкой на атмосферное давление.

ТАБЛИЦА 1-55

Квасцы хромокалиевые $K_2Cr_2(SO_4)_4$

x, %	d_4^{15}						
1	1,007	10	1,089	20	1,193	40	1,456
2	1,016	14	1,129	30	1,315	50	1,615
6	1,052						

Кислота азотная HNO₃

x, %	Плотность d_4^t при температуре											
	0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C	50° C	60° C	80° C	100° C
1	1,0058	1,00572	1,00534	1,00464	1,00364	1,00241	1,0009	0,9973	0,9931	0,9882	0,9767	0,9632
2	1,0117	1,01149	1,01099	1,01018	1,00909	1,00778	1,0061	1,0025	0,9982	0,9932	0,9816	0,9681
3	1,0176	1,01730	1,01668	1,01576	1,01457	1,01318	1,0114	1,0077	1,0033	0,9982	0,9865	0,9730
4	1,0236	1,02315	1,02240	1,02137	1,02008	1,01861	1,0168	1,0129	1,0084	1,0033	0,9915	0,9779
5	1,0296	1,02904	1,02816	1,02702	1,02563	1,02408	1,0222	1,0182	1,0136	1,0084	0,9965	0,9829
6	1,0357	1,03497	1,03397	1,03272	1,03122	1,02958	1,0277	1,0235	1,0188	1,0136	1,0015	0,9879
7	1,0418	1,0410	1,0399	1,0375	1,0369	1,0352	1,0333	1,0289	1,0188	1,0188	1,0066	0,9929
8	1,0480	1,0471	1,0458	1,0443	1,0427	1,0409	1,0389	1,0344	1,0295	1,0241	1,0117	0,9980
9	1,0543	1,0532	1,0518	1,0502	1,0485	1,0466	1,0466	1,0399	1,0349	1,0294	1,0169	1,0032
10	1,0606	1,0594	1,0578	1,0561	1,0543	1,0523	1,0503	1,0455	1,0403	1,0347	1,0221	1,0083
11	1,0669	1,0656	1,0639	1,0621	1,0602	1,0581	1,0560	1,0511	1,0458	1,0401	1,0273	1,0134
12	1,0733	1,0718	1,0700	1,0681	1,0661	1,0640	1,0618	1,0567	1,0513	1,0455	1,0326	1,0186
13	1,0797	1,0781	1,0762	1,0742	1,0721	1,0699	1,0676	1,0624	1,0568	1,0509	1,0379	1,0238
14	1,0862	1,0845	1,0824	1,0803	1,0781	1,0758	1,0735	1,0681	1,0624	1,0564	1,0432	1,0289
15	1,0927	1,0909	1,0887	1,0865	1,0842	1,0818	1,0794	1,0739	1,0680	1,0619	1,0485	1,0341
16	1,0992	1,0973	1,0950	1,0927	1,0903	1,0879	1,0854	1,0797	1,0737	1,0675	1,0538	1,0393
17	1,1057	1,1038	1,1014	1,0989	1,0964	1,0940	1,0914	1,0855	1,0794	1,0731	1,0592	1,0444
18	1,1123	1,1103	1,1078	1,1052	1,1026	1,1001	1,0974	1,0913	1,0851	1,0787	1,0646	1,0496
19	1,1189	1,1168	1,1142	1,1115	1,1088	1,1062	1,1034	1,0972	1,0908	1,0843	1,0700	1,0547
20	1,1255	1,1234	1,1206	1,1178	1,1150	1,1123	1,1094	1,1031	1,0966	1,0899	1,0754	1,0598
21	1,1322	1,1300	1,1271	1,1242	1,1213	1,1185	1,1155	1,1090	1,1024	1,0956	1,0808	1,0650
22	1,1389	1,1366	1,1336	1,1306	1,1276	1,1247	1,1217	1,1150	1,1083	1,1013	1,0862	1,0701
23	1,1457	1,1433	1,1402	1,1371	1,1340	1,1310	1,1280	1,1210	1,1142	1,1070	1,0917	1,0753
24	1,1525	1,1501	1,1469	1,1437	1,1404	1,1374	1,1343	1,1271	1,1201	1,1127	1,0972	1,0805
25	1,1594	1,1568	1,1536	1,1503	1,1469	1,1438	1,1406	1,1332	1,1260	1,1185	1,1027	1,0857
26	1,1663	1,1638	1,1603	1,1569	1,1534	1,1502	1,1469	1,1394	1,1320	1,1244	1,1083	1,0910
27	1,1733	1,1707	1,1670	1,1635	1,1600	1,1566	1,1533	1,1456	1,1381	1,1303	1,1139	1,0963
28	1,1803	1,1777	1,1738	1,1702	1,1666	1,1631	1,1597	1,1519	1,1442	1,1362	1,1195	1,1016
29	1,1874	1,1847	1,1807	1,1770	1,1733	1,1697	1,1662	1,1582	1,1503	1,1422	1,1251	1,1069
30	1,1945	1,1917	1,1876	1,1838	1,1800	1,1763	1,1727	1,1645	1,1564	1,1482	1,1307	1,1122
31	1,2016	1,1988	1,1945	1,1906	1,1767	1,1829	1,1792	1,1708	1,1625	1,1542	1,1363	1,1175
32	1,2088	1,2059	1,2014	1,1974	1,1934	1,1896	1,1857	1,1772	1,1687	1,1602	1,1419	1,1228
33	1,2160	1,2131	1,2084	1,2043	1,2002	1,1963	1,1922	1,1836	1,1749	1,1662	1,1476	1,1281
34	1,2233	1,2203	1,2155	1,2113	1,2071	1,2030	1,1988	1,1901	1,1812	1,1723	1,1533	1,1335
35	1,2306	1,2275	1,2227	1,2183	1,2140	1,2098	1,2055	1,1966	1,1876	1,1784	1,1591	1,1390
36	1,2375	1,2344	1,2294	1,2249	1,2205	1,2163	1,2119	1,2028	1,1936	1,1842	1,1645	1,1440
37	1,2444	1,2412	1,2361	1,2315	1,2270	1,2227	1,2182	1,2089	1,1995	1,1899	1,1699	1,1490
38	1,2513	1,2479	1,2428	1,2381	1,2335	1,2291	1,2245	1,2150	1,2054	1,1956	1,1752	1,1540
39	1,2581	1,2546	1,2494	1,2446	1,2399	1,2354	1,2308	1,2210	1,2112	1,2013	1,1805	1,1589
40	1,2649	1,2613	1,2560	1,2511	1,2463	1,2417	1,2370	1,2270	1,2170	1,2069	1,1858	1,1638
41	1,2717	1,2680	1,2626	1,2576	1,2527	1,2480	1,2432	1,2330	1,2229	1,2126	1,1911	1,1687
42	1,2786	1,2747	1,2692	1,2641	1,2591	1,2543	1,2494	1,2390	1,2287	1,2182	1,1963	1,1735
43	1,2854	1,2814	1,2758	1,2706	1,2655	1,2606	1,2556	1,2450	1,2345	1,2238	1,2015	1,1783
44	1,2922	1,2880	1,2824	1,2771	1,2719	1,2669	1,2618	1,2510	1,2403	1,2294	1,2067	1,1831
45	1,2990	1,2947	1,2890	1,2836	1,2783	1,2732	1,2680	1,2570	1,2461	1,2350	1,2119	1,1879
46	1,3058	1,3014	1,2955	1,2901	1,2847	1,2795	1,2742	1,2630	1,2519	1,2406	1,2171	1,1927
47	1,3126	1,3080	1,3021	1,2966	1,2911	1,2858	1,2804	1,2690	1,2577	1,2462	1,2223	1,1976
48	1,3194	1,3147	1,3087	1,3031	1,2975	1,2921	1,2867	1,2750	1,2635	1,2518	1,2275	1,2024
49	1,3263	1,3214	1,3153	1,3096	1,3040	1,2984	1,2929	1,2811	1,2693	1,2575	1,2328	1,2073
50	1,3327	1,3277	1,3215	1,3157	1,3100	1,3043	1,2987	1,2867	1,2748	1,2628	1,2377	1,2118
51	1,3391	1,3339	1,3277	1,3218	1,3160	1,3102	1,3045	1,2923	1,2802	1,2680	1,2425	1,2163
52	1,3454	1,3401	1,3338	1,3278	1,3219	1,3160	1,3102	1,2978	1,2856	1,2731	1,2473	1,2208
53	1,3517	1,3462	1,3399	1,3338	1,3278	1,3218	1,3159	1,3033	1,2909	1,2782	1,2521	1,2252
54	1,3579	1,3523	1,3459	1,3397	1,3336	1,3275	1,3215	1,3087	1,2961	1,2833	1,2568	1,2296

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре											
	0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C	50° C	60° C	80° C	100° C
55	1,3640	1,3583	1,3518	1,3455	1,3393	1,3331	1,3270	1,3141	1,3013	1,2883	1,2615	1,2339
56	1,3700	1,3642	1,3576	1,3512	1,3449	1,3386	1,3324	1,3194	1,3064	1,2932	1,2661	1,2382
57	1,3759	1,3700	1,3634	1,3569	1,3505	1,3441	1,3377	1,3246	1,3114	1,2981	1,2706	1,2424
58	1,3818	1,3757	1,3691	1,3625	1,3560	1,3495	1,3430	1,3298	1,3164	1,3029	1,2751	1,2466
59	1,3875	1,3813	1,3747	1,3680	1,3614	1,3548	1,3482	1,3348	1,3213	1,3077	1,2795	1,2507
60	1,3931	1,3868	1,3801	1,3734	1,3667	1,3600	1,3533	1,3398	1,3261	1,3124	1,2839	1,2547
61	1,3986	1,3922	1,3855	1,3787	1,3719	1,3651	1,3583	1,3447	1,3308	1,3169	1,2881	1,2587
62	1,4039	1,3975	1,3907	1,3838	1,3769	1,3700	1,3632	1,3394	1,3354	1,3213	1,2922	1,2625
63	1,4091	1,4027	1,3958	1,3888	1,3818	1,3748	1,3679	1,3540	1,3398	1,3255	1,2962	1,2661
64	...	1,4078	1,4007	1,3936	1,3866	1,3795	1,3725					
65	...	1,4128	1,4055	1,3984	1,3913	1,3841	1,3770					
66	...	1,4177	1,4103	1,4031	1,3959	1,3887	1,3814					
67	...	1,4224	1,4150	1,4077	1,4004	1,3932	1,3857					
68	...	1,4271	1,4196	1,4122	1,4048	1,3976	1,3900					
69	...	1,4317	1,4241	1,4166	1,4091	1,4019	1,3942					
70	...	1,4362	1,4285	1,4210	1,4134	1,4061	1,3983					
71	...	1,4406	1,4328	1,4252	1,4176	1,4102	1,4023					
72	...	1,4449	1,4371	1,4294	1,4218	1,4142	1,4063					
73	...	1,4491	1,4413	1,4335	1,4258	1,4182	1,4103					
74	...	1,4532	1,4454	1,4376	1,4298	1,4221	1,4132					
75	...	1,4573	1,4494	1,4415	1,4337	1,4259	1,4180					
76	...	1,4613	1,4533	1,4454	1,4375	1,4296	1,4217					
77	...	1,4652	1,4572	1,4492	1,4413	1,4333	1,4253					
78	...	1,4690	1,4610	1,4529	1,4450	1,4369	1,4288					
79	...	1,4727	1,4647	1,4565	1,4486	1,4404	1,4323					
80	...	1,4764	1,4683	1,4601	1,4521	1,4439	1,4357					
81	...	1,4800	1,4718	1,4636	1,4555	1,4473	1,4391					
82	...	1,4835	1,4753	1,4670	1,4589	1,4507	1,4424					
83	...	1,4869	1,4787	1,4704	1,4622	1,4540	1,4456					
84	...	1,4903	1,4820	1,4737	1,4655	1,4572	1,4487					
85	...	1,4936	1,4852	1,4769	1,4686	1,4603	1,4518					
86	...	1,4968	1,4883	1,4799	1,4716	1,4633	1,4548					
87	...	1,4999	1,4913	1,4829	1,4745	1,4662	1,4577					
88	...	1,5029	1,4942	1,4858	1,4773	1,4690	1,4605					
89	...	1,5058	1,4970	1,4885	1,4800	1,4716	1,4631					
90	...	1,5085	1,4997	1,4911	1,4826	1,4741	1,4656					
91	...	1,5111	1,5023	1,4936	1,4850	1,4766	1,4681					
92	...	1,5136	1,5048	1,4960	1,4873	1,4789	1,4704					
93	...	1,5156	1,5068	1,4979	1,4892	1,4807	1,4722					
94	...	1,5177	1,5088	1,4999	1,4912	1,4826	1,4741					
95	...	1,5198	1,5109	1,5019	1,4932	1,4846	1,4761					
96	...	1,5220	1,5130	1,5040	1,4952	1,4867	1,4781					
97	...	1,5244	1,5152	1,5062	1,4974	1,4889	1,4802					
98	...	1,5278	1,5187	1,5096	1,5008	1,4922	1,4835					
99	...	1,5327	1,5235	1,5144	1,5056	1,4969	1,4881					
100	...	1,5402	1,5310	1,5217	1,5129	1,5040	1,4952					

ТАБЛИЦА 1-57

Кислота кремнефтористоводородная H_2SiF_6

$x, \%$	$d_4^{17,5}$						
1	1,0080	8	1,0661	20	1,1748	30	1,2742
2	1,0161	12	1,1011	25	1,2235	34	1,3162
4	1,0324	16	1,1373				

ТАБЛИЦА 1-58

Кислота ортомышьяковая H_3AsO_4

$x, \%$	d_4^{15}						
1	1,0057	10	1,0681	30	1,2331	60	1,6070
2	1,0124	16	1,1128	40	1,3370	70	1,7811
6	1,0398	20	1,1447	50	1,4602		

ТАБЛИЦА 1-59

Кислота ортофосфорная H_3PO_4

$t, ^\circ C$	Плотность d_4^t при концентрации									
	2%	6%	14%	20%	26%	35%	50%	75%	100%	
0	1,0113	1,0339	1,0811	1,1192	1,1567	1,221	1,341			
10	1,0109	1,0330	1,0792	1,1167	1,1529	1,216	1,335	1,579	1,870	
20	1,0092	1,0309	1,0764	1,1134	1,1484	1,211	1,329	1,572	1,862	
30	1,0065	1,0279	1,0728	1,1094						
40	1,0029	1,0241	1,0685	1,1048						

ТАБЛИЦА 1-60

Кислота серная H_2SO_4

$x, \%$	Плотность d_4^t при температуре										
	0° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C	50° C	60° C	80° C	100° C
1	1,0074	1,0068	1,0060	1,0051	1,0038	1,0022	0,9986	0,9944	0,9895	0,9779	0,9645
2	1,0147	1,0138	1,0129	1,0118	1,0104	1,0087	1,0050	1,0006	0,9956	0,9839	0,9705
3	1,0219	1,0206	1,0197	1,0184	1,0169	1,0152	1,0113	1,0067	1,0017	0,9900	0,9766
4	1,0291	1,0275	1,0264	1,0250	1,0234	1,0216	1,0176	1,0129	1,0078	0,9961	0,9827
5	1,0364	1,0344	1,0332	1,0317	1,0300	1,0281	1,0240	1,0192	1,0140	1,0022	0,9888
6	1,0437	1,0414	1,0400	1,0385	1,0367	1,0347	1,0305	1,0256	1,0203	1,0084	0,9950
7	1,0511	1,0485	1,0469	1,0453	1,0434	1,0414	1,0371	1,0321	1,0266	1,0146	1,0013
8	1,0585	1,0556	1,0539	1,0522	1,0502	1,0481	1,0437	1,0386	1,0330	1,0209	1,0076
9	1,0660	1,0628	1,0610	1,0591	1,0571	1,0549	1,0503	1,0451	1,0395	1,0273	1,0140
10	1,0735	1,0700	1,0681	1,0661	1,0640	1,0617	1,0570	1,0517	1,0460	1,0338	1,0204
11	1,0810	1,0773	1,0753	1,0731	1,0710	1,0686	1,0637	1,0584	1,0526	1,0403	1,0269
12	1,0886	1,0846	1,0825	1,0802	1,0780	1,0756	1,0705	1,0651	1,0593	1,0469	1,0335
13	1,0962	1,0920	1,0898	1,0874	1,0851	1,0826	1,0774	1,0719	1,0661	1,0536	1,0402
14	1,1039	1,0994	1,0971	1,0947	1,0922	1,0897	1,0844	1,0788	1,0729	1,0603	1,0459
15	1,1116	1,1069	1,1045	1,1020	1,0994	1,0968	1,0914	1,0857	1,0798	1,0671	1,0537
16	1,1194	1,1145	1,1120	1,1024	1,1067	1,1040	1,0985	1,0927	1,0868	1,0740	1,0605
17	1,1272	1,1221	1,1195	1,1168	1,1141	1,1113	1,1057	1,0998	1,0938	1,0809	1,0674
18	1,1351	1,1298	1,1271	1,1243	1,1215	1,1187	1,1129	1,1070	1,1009	1,0879	1,0744
19	1,1430	1,1375	1,1347	1,1318	1,1290	1,1261	1,1202	1,1142	1,1081	1,0950	1,0814
20	1,1510	1,1453	1,1424	1,1394	1,1365	1,1335	1,1275	1,1215	1,1153	1,1021	1,0885
21	1,1590	1,1531	1,1501	1,1471	1,1441	1,1410	1,1349	1,1288	1,1226	1,1093	1,0957
22	1,1670	1,1609	1,1579	1,1548	1,1517	1,1486	1,1424	1,1362	1,1299	1,1166	1,1029
23	1,1751	1,1688	1,1657	1,1626	1,1594	1,1563	1,1500	1,1437	1,1373	1,1239	1,1102
24	1,1832	1,1768	1,1736	1,1704	1,1672	1,1640	1,1576	1,1512	1,1448	1,1313	1,1176
25	1,1914	1,1848	1,1816	1,1783	1,1750	1,1718	1,1653	1,1588	1,1523	1,1388	1,1250
26	1,1996	1,1929	1,1896	1,1862	1,1829	1,1796	1,1730	1,1665	1,1599	1,1463	1,1325
27	1,2078	1,2010	1,1976	1,1942	1,1909	1,1875	1,1808	1,1742	1,1676	1,1539	1,1400
28	1,2160	1,2091	1,2057	1,2023	1,1989	1,1955	1,1887	1,1820	1,1753	1,1616	1,1476
29	1,2243	1,2173	1,2138	1,2104	1,2069	1,2035	1,1966	1,1898	1,1831	1,1693	1,1553

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре										
	0° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C	50° C	60° C	80° C	100° C
30	1,2326	1,2255	1,2200	1,2185	1,2150	1,2115	1,2046	1,1977	1,1909	1,1771	1,1630
31	1,2409	1,2338	1,2302	1,2267	1,2232	1,2196	1,2126	1,2057	1,1988	1,1849	1,1708
32	1,2493	1,2421	1,2385	1,2349	1,2314	1,2278	1,2207	1,2187	1,2068	1,1928	1,1787
33	1,2577	1,2504	1,2468	1,2432	1,2396	1,2360	1,2283	1,2218	1,2148	1,2008	1,1866
34	1,2661	1,2588	1,2552	1,2515	1,2479	1,2443	1,2371	1,2300	1,2229	1,2088	1,1946
35	1,2746	1,2672	1,2636	1,2599	1,2563	1,2526	1,2454	1,2383	1,2311	1,2169	1,2027
36	1,2831	1,2757	1,2720	1,2684	1,2647	1,2610	1,2538	1,2466	1,2394	1,2251	1,2109
37	1,2917	1,2843	1,2805	1,2769	1,2732	1,2695	1,2622	1,2550	1,2477	1,2334	1,2192
38	1,3004	1,2929	1,2891	1,2855	1,2818	1,2780	1,2707	1,2635	1,2561	1,2418	1,2276
39	1,3091	1,3016	1,2978	1,2941	1,2904	1,2866	1,2793	1,2720	1,2646	1,2503	1,2361
40	1,3179	1,3103	1,3065	1,3028	1,2991	1,2953	1,2880	1,2806	1,2732	1,2589	1,2446
41	1,3268	1,3191	1,3153	1,3116	1,3079	1,3041	1,2967	1,2893	1,2819	1,2675	1,2532
42	1,3357	1,3280	1,3242	1,3205	1,3167	1,3129	1,3055	1,2981	1,2907	1,2762	1,2619
43	1,3447	1,3370	1,3332	1,3294	1,3256	1,3218	1,3144	1,3070	1,2996	1,2850	1,2707
44	1,3538	1,3461	1,3423	1,3384	1,3346	1,3308	1,3234	1,3160	1,3086	1,2939	1,2796
45	1,3630	1,3553	1,3515	1,3476	1,3437	1,3399	1,3325	1,3251	1,3177	1,3029	1,2886
46	1,3724	1,3646	1,3608	1,3569	1,3530	1,3492	1,3417	1,3343	1,3269	1,3120	1,2976
47	1,3819	1,3740	1,3702	1,3663	1,3624	1,3586	1,3510	1,3435	1,3362	1,3212	1,3067
48	1,3915	1,3835	1,3797	1,3758	1,3719	1,3680	1,3604	1,3528	1,3455	1,3305	1,3159
49	1,4012	1,3931	1,3893	1,3854	1,3814	1,3775	1,3699	1,3623	1,3549	1,3399	1,3253
50	1,4110	1,4029	1,3990	1,3951	1,3911	1,3872	1,3795	1,3719	1,3644	1,3494	1,3348
51	1,4209	1,4128	1,4088	1,4049	1,4009	1,3970	1,3893	1,3816	1,3740	1,3590	1,3444
52	1,4310	1,4228	1,4188	1,4148	1,4109	1,4069	1,3991	1,3914	1,3837	1,3687	1,3540
53	1,4412	1,4329	1,4289	1,4248	1,4209	1,4169	1,4091	1,4013	1,3936	1,3785	1,3637
54	1,4515	1,4431	1,4391	1,4350	1,4310	1,4270	1,4191	1,4113	1,4036	1,3884	1,3735
55	1,4619	1,4535	1,4494	1,4453	1,4412	1,4372	1,4293	1,4214	1,4137	1,3984	1,3834
56	1,4724	1,4640	1,4598	1,4557	1,4516	1,4476	1,4396	1,4317	1,4239	1,4085	1,3934
57	1,4830	1,4746	1,4703	1,4662	1,4621	1,4581	1,4500	1,4420	1,4342	1,4187	1,4035
58	1,4937	1,4852	1,4809	1,4768	1,4726	1,4685	1,4604	1,4524	1,4446	1,4290	1,4137
59	1,5045	1,4959	1,4916	1,4875	1,4832	1,4791	1,4709	1,4629	1,4551	1,4393	1,4240
60	1,5154	1,5067	1,5024	1,4983	1,4940	1,4898	1,4816	1,4735	1,4656	1,4497	1,4344
61	1,5264	1,5177	1,5133	1,5091	1,5048	1,5006	1,4923	1,4842	1,4762	1,4602	1,4449
62	1,5375	1,5287	1,5243	1,5200	1,5157	1,5115	1,5031	1,4950	1,4869	1,4708	1,4554
63	1,5487	1,5398	1,5354	1,5310	1,5267	1,5225	1,5140	1,5058	1,4977	1,4815	1,4660
64	1,5600	1,5510	1,5465	1,5421	1,5378	1,5335	1,5250	1,5167	1,5086	1,4923	1,4766
65	1,5714	1,5623	1,5578	1,5533	1,5490	1,5446	1,5361	1,5277	1,5195	1,5031	1,4873
66	1,5828	1,5736	1,5691	1,5646	1,5602	1,5558	1,5472	1,5388	1,5305	1,5140	1,4981
67	1,5943	1,5850	1,5805	1,5760	1,5715	1,5671	1,5584	1,5499	1,5416	1,5249	1,5089
68	1,6059	1,5965	1,5920	1,5874	1,5829	1,5785	1,5697	1,5611	1,5528	1,5359	1,5198
69	1,6176	1,6081	1,6035	1,5989	1,5944	1,5899	1,5811	1,5724	1,5640	1,5470	1,5307
70	1,6293	1,6198	1,6151	1,6105	1,6059	1,6014	1,5925	1,5838	1,5753	1,5582	1,5417
71	1,6411	1,6315	1,6268	1,6221	1,6175	1,6130	1,6040	1,5952	1,5867	1,5694	1,5527
72	1,6529	1,6433	1,6385	1,6338	1,6293	1,6246	1,6155	1,6067	1,5981	1,5806	1,5637
73	1,6648	1,6551	1,6503	1,6456	1,6409	1,6363	1,6271	1,6182	1,6095	1,5919	1,5747
74	1,6768	1,6670	1,6622	1,6574	1,6526	1,6480	1,6387	1,6297	1,6209	1,6031	1,5857
75	1,6888	1,6789	1,6740	1,6692	1,6644	1,6597	1,6503	1,6412	1,6322	1,6142	1,5966
76	1,7008	1,6908	1,6858	1,6810	1,6761	1,6713	1,6619	1,6526	1,6435	1,6252	1,6074
77	1,7128	1,7026	1,6976	1,6927	1,6878	1,6829	1,6734	1,6640	1,6547	1,6361	1,6181
78	1,7247	1,7144	1,7093	1,7043	1,6994	1,6944	1,6847	1,6751	1,6657	1,6469	1,6286
79	1,7365	1,7261	1,7209	1,7158	1,7108	1,7058	1,6959	1,6862	1,6766	1,6575	1,6390

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре										
	0° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C	50° C	60° C	80° C	100° C
80	1,7482	1,7376	1,7323	1,7272	1,7221	1,7172	1,7069	1,6971	1,6873	1,6680	1,6493
81	1,7597	1,7489	1,7435	1,7383	1,7331	1,7279	1,7177	1,7077	1,6978	1,6782	1,6594
82	1,7709	1,7599	1,7544	1,7491	1,7437	1,7385	1,7281	1,7180	1,7080	1,6882	1,6692
83	1,7815	1,7704	1,7649	1,7594	1,7540	1,7487	1,7382	1,7279	1,7179	1,6979	1,6787
84	1,7916	1,7804	1,7748	1,7693	1,7639	1,7585	1,7479	1,7375	1,7274	1,7072	1,6878
85	1,8009	1,7897	1,7841	1,7786	1,7732	1,7678	1,7571	1,7466	1,7364	1,7161	1,6966
86	1,8095	1,7983	1,7927	1,7872	1,7818	1,7763	1,7657	1,7552	1,7449	1,7245	1,7050
87	1,8173	1,8061	1,8006	1,7951	1,7897	1,7842	1,7736	1,7632	1,7529	1,7324	1,7129
88	1,8243	1,8132	1,8077	1,8022	1,7968	1,7914	1,7809	1,7705	1,7602	1,7397	1,7202
89	1,8306	1,8195	1,8141	1,8087	1,8033	1,7979	1,7874	1,7770	1,7669	1,7464	1,7269
90	1,8361	1,8252	1,8198	1,8144	1,8091	1,8038	1,7933	1,7829	1,7729	1,7525	1,7331
91	1,8410	1,8302	1,8248	1,8195	1,8142	1,8090	1,7986	1,7883	1,7783	1,7581	1,7388
92	1,8453	1,8346	1,8293	1,8240	1,8188	1,8136	1,8033	1,7932	1,7832	1,7633	1,7439
93	1,8490	1,8384	1,8331	1,8279	1,8227	1,8176	1,8074	1,7974	1,7876	1,7681	1,7485
94	1,8520	1,8415	1,8363	1,8312	1,8260	1,8210	1,8109	1,8011	1,7914		
95	1,8544	1,8439	1,8388	1,8337	1,8286	1,8236	1,8137	1,8040	1,7944		
96	1,8560	1,8457	1,8406	1,8355	1,8305	1,8255	1,8157	1,8060	1,7965		
97	1,8569	1,8466	1,8414	1,8364	1,8314	1,8264	1,8166	1,8071	1,7977		
98	1,8567	1,8463	1,8411	1,8361	1,8310	1,8261	1,8163	1,8068	1,7976		
99	1,8551	1,8445	1,8393	1,8342	1,8292	1,8242	1,8145	1,8050	1,7958		
100	1,8517	1,8409	1,8357	1,8305	1,8255	1,8205	1,8107	1,8013	1,7922		

ТАБЛИЦА I-60a

ТАБЛИЦА I-61

Кислота серная
(область низких концентраций)

Кислота хлорная HClO₄

x, %	$d_4^{5,96}$	x, %	$d_4^{13,00}$	$d_4^{18,00}$
0,005	1,000 0140	0,05	0,999 810	0,999 028
0,01	1,000 0576	0,1	1,000 185	0,999 400
0,02	1,000 1434	0,2	1,000 912	1,000 119
0,03	1,000 2276	0,3	1,001 623	1,000 820
0,04	1,000 3104	0,4	1,002 326	1,001 512
0,05	1,000 3920	0,5	1,003 023	1,002 197
0,06	1,000 4726	0,6	1,003 716	1,002 877
0,07	1,000 5523	0,8	1,005 090	1,004 227
0,08	1,000 6313	1,0	1,006 452	1,005 570
0,09	1,000 7098	1,2	1,007 807	1,006 909
0,10	1,000 7880	1,4	1,009 159	1,008 247
0,15	1,001 1732	1,6	1,010 510	1,009 583
0,20	1,001 5514	1,8	1,011 860	1,010 918
0,25	1,001 9254	2,0	1,013 209	1,012 252
0,30	1,002 2961	2,2	1,014 557	1,013 586
0,35	1,002 6639	2,4	1,015 904	1,014 919
0,40	1,003 0292			
0,45	1,003 3923			
0,50	1,003 7534			

x, %	d_4^{15}	d_4^{25}	d_4^{50}	x, %	d_4^{15}	d_4^{20}	d_4^{50}
1	1,0050	1,0020	0,9933	26	1,1738	1,1697	1,1490
2	1,0109	1,0070	0,9986	28	1,1900	1,1851	1,1645
4	1,0228	1,0169	0,9906	30	1,2067	1,2013	1,1800
6	1,0348	1,0270	1,0205	32	1,2239	1,2183	1,1960
8	1,0471	1,0372	1,0320	34	1,2418	1,2359	1,2130
10	1,0597	1,0475	1,0440	36	1,2603	1,2542	1,2310
12	1,0726	. . .	1,0560	38	1,2794	1,2732	1,2490
14	1,0680	40	1,2991	1,2927	1,2680
16	1,0995	. . .	1,0810	45	1,3521	1,3450	1,3180
18	1,1135	. . .	1,0940	50	1,4103	1,4018	1,3730
20	1,1279	. . .	1,1070	55	1,4733	1,4636	1,4320
22	1,1428	. . .	1,1205	60	1,5389	1,5298	1,4950
24	1,1581	. . .	1,1345	65	1,6059	1,5986	1,5620
				70	1,6736	1,6680	1,6290

ТАБЛИЦА 1-62

Магния сульфат $MgSO_4$

x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	0° C	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C	80° C
2	1,0210	1,0186	1,0158	1,0123	1,0081	1,0032	0,9916
4	1,0423	1,0392	1,0362	1,0326	1,0283	1,0234	1,0118
8	1,0858	1,0816	1,0782	1,0743	1,0700	1,0650	1,0534
12	1,1309	1,1256	1,1220	1,1179	1,1135	1,1083	1,0968
16	1,1777	1,1717	1,1679	1,1637	1,1592		
20	1,2264	1,2198	1,2159	1,2117	1,2072		
26	1,3032	1,2961	1,2922	1,2879	1,2836		

ТАБЛИЦА 1-63

Магния хлорид $MgCl_2$

x, %	Плотность d_4^t при температуре					
	0° C	20° C	40° C	60° C	80° C	100° C
2	1,0168	1,0146	1,0084	0,9995	0,9883	0,9753
4	1,0338	1,0311	1,0248	1,0159	1,0050	0,9923
8	1,0683	1,0646	1,0580	1,0493	1,0388	1,0269
12	1,1035	1,0989	1,0921	1,0836	1,0735	1,0622
16	1,1395	1,1342	1,1272	1,1188	1,1092	1,0984
20	1,1764	1,1706	1,1635	1,1552	1,1460	1,1359
25	1,2246	1,2184	1,2111	1,2031	1,1942	1,1847
30	1,2754	1,2688	1,2614	1,2535	1,2451	1,2360

ТАБЛИЦА 1-64

Меди (II) нитрат $Cu(NO_3)_2$

x, %	d_4^{20}						
1	1,007	4	1,032	12	1,107	20	1,189
2	1,015	8	1,069	16	1,147	25	1,248

ТАБЛИЦА 1-65

Меди (II) сульфат $CuSO_4$

x, %	Плотность d_4^t при температуре			x, %	Плотность d_4^t при температуре		
	0° C	20° C	40° C		0° C	20° C	40° C
1	1,0104	1,0086	1,0024	12	1,1379	1,1308	1,1222
4	1,0429	1,0401	1,0332	16	. . .	1,180	
8	1,0887	1,084	1,0764	18	. . .	1,206	

ТАБЛИЦА 1-66

Меди (I) хлорид Cu_2Cl_2

x, %	Плотность d_4^t при температуре			x, %	Плотность d_4^t при температуре		
	0° C	20° C	40° C		0° C	20° C	40° C
1	1,0095	1,0072	1,002	12	1,1208	1,1165	1,107
4	1,0387	1,036	1,0305	16	1,1653	1,1595	1,151
8	1,0788	1,0754	1,0682	20	1,2121	1,2052	1,1953

ТАБЛИЦА 1-67

Натрия арсенат Na_3AsO_4

x, %	d_4^{17}	x, %	d_4^{17}	x, %	d_4^{17}
1	1,0097	4	1,0431	10	1,1130
2	1,0207	8	1,0892	12	1,1373

ТАБЛИЦА 1-68

Натрия ацетат CH_3COONa

x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}
1	1,0033	8	1,0392	20	1,1021
2	1,0084	12	1,0598	26	1,1351
4	1,0186	18	1,0807	28	1,1462

ТАБЛИЦА 1-69

Натрия бихромат $Na_2Cr_2O_7$

x, %	d_4^{15}						
1	1,006	12	1,084	28	1,193	40	1,279
2	1,013	16	1,112	30	1,207	45	1,312
4	1,027	20	1,140	35	1,244	50	1,342
8	1,056	24	1,166				

ТАБЛИЦА 1-70

Натрия бромид $NaBr$

x, %	d_4^{17}	x, %	d_4^{17}	x, %	d_4^{17}
1	1,0060	8	1,0631	20	1,1745
2	1,0139	10	1,0803	30	1,28
4	1,0298	12	1,0981	40	1,4138

ТАБЛИЦА 1-71

Натрия гидроксид $NaOH$

x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	0° C	15° C	20° C	40° C	60° C	80° C	100° C
1	1,0124	1,01065	1,0095	1,0033	0,9941	0,9824	0,9693
2	1,0244	1,02198	1,0207	1,0139	1,0045	0,9929	0,9797
4	1,0482	1,04441	1,0428	1,0352	1,0254	1,0139	1,0009
8	1,0943	1,08887	1,0869	1,0780	1,0676	1,0560	1,0432
12	1,1399	1,13327	1,1309	1,1210	1,1101	1,0983	1,0855
16	1,1849	1,17761	1,1751	1,1645	1,1531	1,1408	1,1277
20	1,2296	1,22183	1,2191	1,2079	1,1960	1,1833	1,1700
24	1,2741	1,26582	1,2629	1,2512	1,2388	1,2259	1,2124
28	1,3185	1,3094	1,3064	1,2942	1,2814	1,2682	1,2546
32	1,3614	1,3520	1,3490	1,3362	1,3232	1,3097	1,2960
36	1,4030	1,3933	1,3900	1,3768	1,3634	1,3498	1,3360
40	1,4435	1,4334	1,4300	1,4164	1,4027	1,3889	1,3750
44	1,4825	1,4720	1,4685	1,4545	1,4405	1,4266	1,4127
48	1,5210	1,5102	1,5065	1,4922	1,4781	1,4641	1,4503
50	1,5400	1,5290	1,5253	1,5109	1,4967	1,4827	1,4690

ТАБЛИЦА 1-72

Натрия карбонат Na_2CO_3

x, %	Плотность d_4^t при температуре							
	0° C	10° C	20° C	30° C	40° C	60° C	80° C	100° C
1	1,0109	1,0103	1,0086	1,0058	1,0022	0,9929	0,9814	0,9683
2	1,0219	1,0210	1,0190	1,0159	1,0122	1,0027	0,9910	0,9785
4	1,0439	1,0423	1,0398	1,0363	1,0323	1,0223	1,0105	0,9980
8	1,0878	1,0850	1,0816	1,0775	1,0732	1,0625	1,0503	1,0380
12	1,1319	1,1284	1,1244	1,1200	1,1150	1,1039	1,0914	1,0787
14	1,1543	1,1506	1,1463	1,1417	1,1365	1,1251	1,1125	1,0996
16	1,1636				
18	1,1859				
20	1,2086				
24	1,2552				
28	1,3031				
30	1,3274				

ТАБЛИЦА 1-73

Натрия нитрат NaNO_3

x, %	Плотность d_4^t при температуре					
	0° C	20° C	40° C	60° C	80° C	100° C
1	1,0071	1,0049	0,9986	0,9894	0,9779	0,9644
2	1,0144	1,0117	1,0050	0,9956	0,9840	0,9704
4	1,0290	1,0254	1,0180	1,0082	0,9964	0,9826
8	1,0587	1,0532	1,0447	1,0340	1,0218	1,0078
12	1,0891	1,0819	1,0724	1,0609	1,0481	1,0340
16	1,1203	1,1118	1,1013	1,0892	1,0757	1,0614
20	1,1526	1,1429	1,1314	1,1187	1,1048	1,0901
24	1,1860	1,1752	1,1629	1,1496	1,1351	1,1200
28	1,2204	1,2085	1,1955	1,1816	1,1667	1,1513
30	1,2380	1,2256	1,2122	1,1980	1,1830	1,1674
35	1,2834	1,2701	1,2560	1,2413	1,2258	1,2100
40	1,3316	1,3175	1,3027	1,2875	1,2715	1,2555
45	1,3683	1,3528	1,3371	1,3206	1,3044

ТАБЛИЦА 1-74

Натрия нитрит NaNO_2

x, %	d_4^{15}						
1	1,0058	4	1,0260	12	1,0816	20	1,1398
2	1,0125	8	1,0532	16	1,1103		

ТАБЛИЦА 1-75

Натрия силикат

Состав	Плотность d_4^{20} при концентрации													
	1%	2%	4%	8%	10%	14%	20%	24%	30%	36%	40%	45%	50%	
$\text{Na}_2\text{O}/3,9\text{SiO}_2$	1,006	1,014	1,030	1,063	1,080	1,116	1,172	1,211	1,275					
$\text{Na}_2\text{O}/3,36\text{SiO}_2$	1,006	1,014	1,030	1,065	1,083	1,120	1,179	1,222	1,290	1,365				
$\text{Na}_2\text{O}/2,40\text{SiO}_2$	1,007	1,016	1,034	1,071	1,090	1,130								
$\text{Na}_2\text{O}/2,44\text{SiO}_2$			1,309	1,387	1,445			
$\text{Na}_2\text{O}/2,06\text{SiO}_2$	1,007	1,016	1,035	1,073	1,093	1,134	1,200	1,247	1,321	1,397	1,450	1,520	1,594	
$\text{Na}_2\text{O}/1,69\text{SiO}_2$	1,007	1,017	1,036	1,077	1,098	1,141	1,210	1,259	1,337	1,424				

ТАБЛИЦА 1-76

Натрия сульфат Na_2SO_4

x, %	Плотность d_4^t при температуре							
	0° C	20° C	30° C	40° C	60° C	80° C	100° C	
1	1,0094	1,0073	1,0046	1,0010	0,9919	0,9808	0,9671	
2	1,0189	1,0164	1,0135	1,0098	1,0007	0,9892	0,9758	
4	1,0381	1,0348	1,0315	1,0276	1,0184	1,0068	0,9934	
8	1,0773	1,0724	1,0682	1,0639	1,0544	1,0426	1,0292	
12	1,1174	1,1109	1,1062	1,1015	1,0915	1,0795	1,0661	
16	1,1585	1,1506	1,1456	1,1406	1,1299	1,1176	1,1042	
20	1,2008	1,1915	1,1865	1,1813	1,1696	1,1569		
24	1,2443	1,2326	1,2292	1,2234				

ТАБЛИЦА 1-77

Натрия сульфид Na_2S

x, %	d_4^{18}	x, %	d_4^{18}	x, %	d_4^{18}
1	1,0098	8	1,0907	16	1,1885
2	1,0211	12	1,1388	18	1,2140
4	1,0440				

ТАБЛИЦА 1-78

Натрия сульфит Na_2SO_3

x, %	d_4^{19}	x, %	d_4^{19}	x, %	d_4^{19}
1	1,0078	8	1,0751	16	1,1549
2	1,0172	12	1,1146	18	1,1755
4	1,0363				

ТАБЛИЦА 1-79

Натрия тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

x, %	d_4^{20}						
1	1,0065	12	1,1003	28	1,2532	35	1,3273
2	1,0148	20	1,1740	30	1,2739	40	1,3827
4	1,0315	24	1,2128				

ТАБЛИЦА 1-80

Натрия тиосульфат
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

x, %	d_4^{19}						
1	1,0052	8	1,0423	20	1,1087	30	1,1676
2	1,0105	12	1,0639	24	1,1322	40	1,2297
4	1,0211	16	1,0863	28	1,1558	50	1,2954

ТАБЛИЦА 1-81

Натрия формиат HCOONa

x, %	d_4^{25}						
1	1,003	8	1,048	20	1,127	30	1,199
2	1,009	12	1,074	24	1,155	35	1,236
4	1,022	16	1,100	28	1,184	40	1,274

ТАБЛИЦА 1-82

Натрия хлорат NaClO_3

x, %	d_4^{18}						
1	1,0053	10	1,0681	20	1,1449	28	1,2128
2	1,0121	12	1,0827	22	1,1614	30	1,2307
4	1,0258	14	1,0977	24	1,1782	32	1,2491
6	1,0397	16	1,1131	26	1,1954	34	1,2680
8	1,0538	18	1,1288				

ТАБЛИЦА 1-83

Натрия хлорид NaCl

x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	0° С	10° С	25° С	40° С	60° С	80° С	100° С
1	1,00747	1,00707	1,00409	0,99908	0,9900	0,9785	0,9651
2	1,01509	1,01442	1,01112	1,00593	0,9967	0,9852	0,9719
4	1,03038	1,02920	1,02530	1,01977	1,0103	0,9988	0,9855
8	1,06121	1,05907	1,05412	1,04798	1,0381	1,0261	1,0134
12	1,09244	1,08946	1,08365	1,07699	1,0667	1,0549	1,0420
16	1,12419	1,12056	1,11401	1,10688	1,0962	1,0842	1,0713
20	1,15663	1,15254	1,14533	1,13774	1,1268	1,1146	1,1017
24	1,18999	1,18557	1,17776	1,16971	1,1584	1,1463	1,1331
26	1,20709	1,20254	1,19443	1,18614	1,1747	1,1626	1,1492

ТАБЛИЦА 1-84

Натрия хромат Na_2CrO_4

x, %	d_4^{18}	x, %	d_4^{18}	x, %	d_4^{18}
1	1,0074	8	1,0718	20	1,1942
2	1,0164	12	1,1110	24	1,2383
4	1,0344	16	1,1518	26	1,2611

ТАБЛИЦА 1-85

Никеля нитрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}	x, %	d_4^{20}
1	1,0035	8	1,0688	20	1,191
2	1,0150	12	1,0070	30	1,311
4	1,0325	16	1,1480	35	1,377

ТАБЛИЦА 1-86

Никеля сульфат NiSO_4

x, %	d_4^{18}	x, %	d_4^{18}	x, %	d_4^{18}
1	1,0091	8	1,0852	16	1,1825
2	1,0198	12	1,1325	18	1,2090
4	1,0415				

ТАБЛИЦА 1-87

Никеля хлорид NiCl_2

x, %	d_4^{13}						
1	1,0082	4	1,0375	12	1,1217	20	1,2163
2	1,0179	8	1,0785	16	1,1674	30	1,353

ТАБЛИЦА 1-88

Олова (II) хлорид SnCl_2

x, %	d_4^{15}						
1	1,0068	16	1,1353	30	1,2837	50	1,5729
2	1,0146	20	1,1743	35	1,3461	55	1,6656
4	1,0306	24	1,2159	40	1,4145	60	1,7695
8	1,0638	28	1,2603	45	1,4897	65	1,8865
12	1,0986						

ТАБЛИЦА 1-89

Олова (IV) хлорид SnCl_4

x, %	d_4^{15}						
1	1,007	16	1,135	35	1,337	55	1,644
2	1,015	20	1,173	40	1,403	60	1,742
4	1,031	24	1,212	45	1,475	65	1,851
8	1,064	28	1,255	50	1,555	70	1,971
12	1,099	30	1,278				

ТАБЛИЦА 1-90

Хрома трехокись Cr_2O_3

x, %	d_4^{15}						
1	1,006	10	1,076	26	1,220	50	1,505
2	1,014	16	1,127	30	1,260	60	1,663
6	1,045	20	1,163	40	1,371		

ТАБЛИЦА I-91

Хрома (III) хлорид CrCl₃

x, %	Плотность d_4^{18} в зависимости от вида хрома		
	фиолетовый	зеленый	равновесная смесь фиолетового и зеленого
1	1,0076	1,0071	1,0075
2	1,0166	1,0157	1,0165
4	1,0349	1,0332	1,0347
8	1,0724	1,0691	1,0722
12	1,1114	1,1065	1,1111
14	1,1316		

ТАБЛИЦА I-92

Цинка бромид ZnBr₂

x, %	Плотность d_4^t при температуре					
	0° C	20° C	40° C	60° C	80° C	100° C
2	1,0188	1,0167	1,0102	1,0008	0,9890	0,9751
4	1,0381	1,0354	1,0285	1,0187	1,0065	0,9921
8	1,0777	1,0738	1,0660	1,0554	1,0422	1,0270
12	1,1186	1,1135	1,1046	1,0932	1,0789	1,0629
16	1,1609	1,1544	1,1445	1,1320	1,1169	1,1000
20	1,2043	1,1965	1,1855	1,1720	1,1560	1,1382
30	1,3288	1,3170	1,3030	1,2868	1,2688	1,2489
40	1,477	1,462	1,445	1,427	1,406	1,385
50	1,661	1,643	1,623	1,602	1,579	1,555
60	1,891	1,869	1,845	1,822	1,797	1,771
65	2,026	2,002	1,976	1,951	1,924	1,898

ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В таблицах приняты следующие обозначения: x — концентрация растворенного вещества в массовых процентах; d_4^t — относительная плотность раствора при температуре t (по отношению к плотности воды при 4° C).

ТАБЛИЦА I-96

Глицерин CH₂ОНСНОНСН₂ОН

x, %	Плотность d_4^t при температуре					x, %	Плотность d_4^t при температуре				
	15° C	15,5° C	20° C	25° C	30° C		15° C	15,5° C	20° C	25° C	30° C
100	1,26415	1,26381	1,26108	1,15802	1,25495	90	1,23810	1,23775	1,23510	1,23200	1,22890
99	1,26160	1,26125	1,25850	1,25545	1,25235	89	1,23545	1,23510	1,23245	1,22935	1,22625
98	1,25900	1,25865	1,25590	1,25290	1,24975	88	1,23280	1,23245	1,22975	1,22665	1,22360
97	1,25645	1,25610	1,25335	1,25030	1,24710	87	1,23015	1,22980	1,22710	1,22400	1,22095
96	1,25385	1,25350	1,25080	1,24770	1,24450	86	1,22750	1,22710	1,22445	1,22135	1,21830
95	1,25130	1,25095	1,24825	1,24515	1,24190	85	1,22485	1,22445	1,22180	1,21870	1,21565
94	1,24865	1,24830	1,24560	1,24250	1,23930	84	1,22220	1,22180	1,21915	1,21605	1,21300
93	1,24600	1,24565	1,24300	1,23985	1,23670	83	1,21955	1,21915	1,21650	1,21340	1,21035
92	1,24340	1,24305	1,24035	1,23725	1,23410	82	1,21690	1,21650	1,21380	1,21075	1,20770
91	1,24075	1,24040	1,23770	1,23460	1,23150	81	1,21425	1,21385	1,21115	1,20810	1,20505

ТАБЛИЦА I-94

Цинка сульфат ZnSO₄

x, %	d_4^{20}						
2	1,019	6	1,0620	10	1,1071	14	1,1553
4	1,0403	8	1,0842	12	1,1308	16	1,1806

ТАБЛИЦА I-95

Цинка хлорид ZnCl₂

x, %	Плотность d_4^t при температуре					
	0° C	20° C	40° C	60° C	80° C	100° C
2	1,0192	1,0167	1,0099	1,0003	0,9882	0,9739
4	1,0384	1,0350	1,0274	1,0172	1,0044	0,9894
8	1,0769	1,0715	1,0624	1,0508	1,0369	1,0211
12	1,1159	1,1085	1,0980	1,0853	1,0704	1,0541
16	1,1558	1,1468	1,1360	1,1212	1,1055	1,0888
20	1,1970	1,1866	1,1736	1,1590	1,1428	1,1253
30	1,3062	1,2928	1,2778	1,2614	1,2438	1,2252
40	1,4329	1,4173	1,4003	1,3824	1,3637	1,3441
50	1,5860	1,5681	1,5495	1,5300	1,5097	1,4892
60	•••••	1,749				
70	•••••	1,962				

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре					x, %	Плотность d_4^t при температуре				
	15° C	15,5° C	20° C	25° C	30° C		15° C	15,5° C	20° C	25° C	30° C
80	1,21160	1,21120	1,20850	1,20545	1,20240	40	1,10145	1,10130	1,09930	1,09475	1,09475
79	1,20885	1,20845	1,20575	1,20275	1,19970	39	1,09875	1,09860	1,09665	1,09445	1,09215
78	1,20610	1,20570	1,20305	1,20005	1,19705	38	1,09605	1,09590	1,09400	1,09180	1,08955
77	1,20335	1,20300	1,20030	1,19735	1,19435	37	1,09340	1,09320	1,09135	1,08915	1,08690
76	1,20060	1,20025	1,19760	1,19465	1,19170	36	1,09070	1,09050	1,08865	1,08655	1,08430
75	1,19785	1,19750	1,19485	1,19195	1,18900	35	1,08800	1,08780	1,08600	1,08390	1,08165
74	1,19510	1,19480	1,19215	1,18925	1,18635	34	1,08530	1,08515	1,08335	1,08125	1,07905
73	1,19235	1,19205	1,18940	1,18650	1,18365	33	1,08265	1,08245	1,08070	1,07860	1,07645
72	1,18965	1,18930	1,18670	1,18380	1,18100	32	1,07995	1,07975	1,07800	1,07600	1,07380
71	1,18690	1,18655	1,18395	1,18110	1,17830	31	1,07725	1,07705	1,07535	1,07335	0,07120
70	1,18415	1,18385	1,18125	1,17840	1,17565	30	1,07455	1,07435	1,07270	1,07070	1,06855
69	1,18135	1,18105	1,17850	1,17565	1,17290	29	1,07195	1,07175	1,07010	1,06815	1,06605
68	1,17860	1,17830	1,17575	1,17295	1,17020	28	1,06935	1,06915	1,06755	1,06560	1,06355
67	1,17585	1,17530	1,17275	1,17000	1,16725	27	1,06670	1,06655	1,06495	1,06305	1,06105
66	1,17305	1,17275	1,17025	1,16745	1,16470	26	1,06410	1,06390	1,06240	1,06055	1,05855
65	1,17030	1,17000	1,16750	1,16475	1,16195	25	1,06150	1,06130	1,05980	1,05800	1,05605
64	1,16755	1,16725	1,16475	1,16200	1,15925	24	1,05885	1,05870	1,05720	1,05545	1,05360
63	1,16480	1,16445	1,16200	1,15925	1,15650	23	1,05625	1,05610	1,05460	1,05285	1,05105
62	1,16200	1,16170	1,15930	1,15655	1,15375	22	1,05365	1,05350	1,05205	1,05035	1,04850
61	1,15925	1,15895	1,15655	1,15380	1,15100	21	1,05100	1,05090	1,04950	1,04780	1,04600
60	1,15650	1,15615	1,15380	1,15105	1,14830	20	1,04840	1,04825	1,04690	1,04525	1,04350
59	1,15370	1,15340	1,15105	1,14835	1,14565	19	1,04590	1,04575	1,04440	1,04280	1,04105
58	1,15095	1,15065	1,14830	1,14560	1,14285	18	1,04335	1,04325	1,04195	1,04035	1,03960
57	1,14815	1,14785	1,14555	1,14285	1,14010	17	1,04085	1,04075	1,03945	1,03790	1,03615
56	1,14535	1,14510	1,14280	1,14015	1,13740	16	1,03835	1,03825	1,03695	1,03545	1,03370
55	1,14260	1,14230	1,14005	1,13740	1,13470	15	1,03580	1,03570	1,03450	1,03300	1,03130
54	1,13980	1,13955	1,13730	1,13465	1,13195	14	1,03330	1,03320	1,03200	1,03055	1,02885
53	1,13705	1,13680	1,13455	1,13195	1,12925	13	1,03080	1,03070	1,02955	1,02805	1,02635
52	1,13425	1,13400	1,13180	1,12920	1,12650	12	1,02830	1,02820	1,02705	1,02560	1,02395
51	1,13150	1,13125	1,12905	1,12650	1,12380	11	1,02575	1,02565	1,02455	1,02315	1,02150
50	1,12870	1,12845	1,12630	1,12375	1,12110	10	1,02325	1,02315	1,02210	1,02070	1,01905
49	1,12600	1,12575	1,12360	1,12110	1,11845	9	1,02085	1,02075	1,01970	1,01835	1,01670
48	1,12325	1,12305	1,12090	1,11840	1,11580	8	1,01840	1,01835	1,01730	1,01600	1,01440
47	1,12055	1,12030	1,11820	1,11575	1,11320	7	1,01600	1,01590	1,01495	1,01360	1,01295
46	1,11780	1,11760	1,11550	1,11310	1,11055	6	1,01360	1,01350	1,01255	1,01125	1,00970
45	1,11510	1,11490	1,11280	1,11040	1,10795	5	1,01120	1,01110	1,01015	1,00890	1,00735
44	1,11235	1,11215	1,11010	1,10775	1,10530	4	1,00875	1,00870	1,00780	1,00655	1,00505
43	1,10960	1,10945	1,10740	1,10510	1,10265	3	1,00635	1,00630	1,00540	1,00415	1,00270
42	1,10690	1,10670	1,10470	1,10240	1,10005	2	1,00395	1,00385	1,00300	1,00180	1,00035
41	1,10415	1,10400	1,10200	1,09975	1,09740	1	1,00155	1,00145	1,00060	0,99945	0,99800
						0	0,99913	0,99905	0,99823	0,99708	0,99568

Кислота муравьиная HCOOH

ТАБЛИЦА 1-97

x, %	Плотность d_4^t при температуре				x, %	Плотность d_4^t при температуре			
	0° C	15° C	20° C	30° C		0° C	15° C	20° C	30° C
0	0,9999	0,9991	0,9982	0,9957	10	1,0295	1,0256	1,0246	1,0197
1	1,0028	1,0019	1,0019	0,9980	11	1,0324	1,0281	1,0271	1,0221
2	1,0059	1,0045	1,0044	1,0004	12	1,0351	1,0306	1,0296	1,0244
3	1,0090	1,0072	1,0070	1,0028	13	1,0379	1,0330	1,0321	1,0267
4	1,0120	1,0100	1,0093	1,0053	14	1,0407	1,0355	1,0345	1,0290
5	1,0150	1,0124	1,0115	1,0075	15	1,0435	1,0380	1,0370	1,0313
6	1,0179	1,0151	1,0141	1,0101	16	1,0463	1,0405	1,0395	1,0336
7	1,0207	1,0171	1,0170	1,0125	17	1,0491	1,0430	1,0417	1,0358
8	1,0237	1,0204	1,0196	1,0149	18	1,0518	1,0455	1,0441	1,0381
9	1,0266	1,0230	1,0221	1,0173	19	1,0545	1,0480	1,0464	1,0404

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре				x, %	Плотность d_4^t при температуре			
	0° C	15° C	20° C	30° C		0° C	15° C	20° C	30° C
20	1,0571	1,0505	1,0488	1,0427	60	1,1597	1,1458	1,1424	1,1317
21	1,0598	1,0532	1,0512	1,0451	61	1,1621	1,1481	1,1448	1,1338
22	1,0625	1,0556	1,0537	1,0473	62	1,1645	1,1504	1,1473	1,1360
23	1,0652	1,0580	1,0561	1,0496	63	1,1669	1,1526	1,1493	1,1382
24	1,0679	1,0604	1,0585	1,0518	64	1,1694	1,1549	1,1517	1,1403
25	1,0706	1,0627	1,0609	1,0540	65	1,1718	1,1572	1,1543	1,1425
26	1,0733	1,0652	1,0633	1,0564	66	1,1742	1,1595	1,1565	1,1446
27	1,0760	1,0678	1,0656	1,0587	67	1,1766	1,1618	1,1584	1,1467
28	1,0787	1,0702	1,0681	1,0609	68	1,1790	1,1640	1,1604	1,1489
29	1,0813	1,0726	1,0705	1,0632	69	1,1813	1,1663	1,1628	1,1510
30	1,0839	1,0750	1,0729	1,0654	70	1,1835	1,1685	1,1655	1,1531
31	1,0866	1,0774	1,0753	1,0676	71	1,1858	1,1707	1,1677	1,1552
32	1,0891	1,0798	1,0777	1,0699	72	1,1882	1,1729	1,1702	1,1573
33	1,0916	1,0821	1,0800	1,0721	73	1,1906	1,1751	1,1728	1,1595
34	1,0941	1,0844	1,0823	1,0743	74	1,1929	1,1773	1,1752	1,1615
35	1,0966	1,0867	1,0847	1,0766	75	1,1953	1,1794	1,1769	1,1636
36	1,0993	1,0892	1,0871	1,0788	76	1,1976	1,1816	1,1785	1,1656
37	1,1018	1,0916	1,0895	1,0810	77	1,1999	1,1837	1,1801	1,1676
38	1,1043	1,0940	1,0919	1,0832	78	1,2021	1,1859	1,1818	1,1697
39	1,1069	1,0964	1,0940	1,0854	79	1,2043	1,1881	1,1837	1,1717
40	1,1095	1,0988	1,0963	1,0876	80	1,2065	1,1902	1,1866	1,1737
41	1,1122	1,1012	1,0990	1,0898	81	1,2088	1,1924	1,1876	1,1758
42	1,1148	1,1036	1,1015	1,0920	82	1,2110	1,1944	1,1896	1,1778
43	1,1174	1,1060	1,1038	1,0943	83	1,2132	1,1965	1,1914	1,1798
44	1,1199	1,1084	1,1062	1,0965	84	1,2154	1,1985	1,1929	1,1817
45	1,1224	1,1109	1,1085	1,0987	85	1,2176	1,2005	1,1953	1,1837
46	1,1249	1,1133	1,1108	1,1009	86	1,2196	1,2025	1,1976	1,1856
47	1,1274	1,1156	1,1130	1,1031	87	1,2217	1,2045	1,1994	1,1875
48	1,1299	1,1179	1,1157	1,1053	88	1,2237	1,2064	1,2012	1,1894
49	1,1324	1,1202	1,1185	1,1076	89	1,2258	1,2084	1,2028	1,1910
50	1,1349	1,1225	1,1207	1,1098	90	1,2278	1,2102	1,2044	1,1927
51	1,1374	1,1248	1,1223	1,1120	91	1,2297	1,2121	1,2059	1,1945
52	1,1399	1,1271	1,1244	1,1142	92	1,2316	1,2139	1,2078	1,1961
53	1,1424	1,1294	1,1269	1,1164	93	1,2335	1,2157	1,2099	1,1978
54	1,1448	1,1318	1,1295	1,1186	94	1,2354	1,2174	1,2117	1,1994
55	1,1472	1,1341	1,1320	1,1208	95	1,2372	1,2191	1,2140	1,2008
56	1,1497	1,1365	1,1342	1,1230	96	1,2390	1,2208	1,2158	1,2022
57	1,1523	1,1388	1,1361	1,1253	97	1,2408	1,2224	1,2170	1,2036
58	1,1548	1,1411	1,1381	1,1274	98	1,2425	1,2240	1,2183	1,1994
59	1,1573	1,1434	1,1401	1,1295	99	1,2441	1,2257	1,2202	1,2061
					100	1,2456	1,2273	1,2212	1,2073

ТАБЛИЦА 1-98

Кислота уксусная CH_3COOH

x, %	Плотность d_4^t при температуре							x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	0° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C		0° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C
0	0,9999	0,9997	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957	0,9922	15	1,0262	1,0232	1,0213	1,0195	1,072	1,0151	1,0099
1	1,0016	1,0013	1,0006	0,9996	0,9987	0,9971	0,9934	16	1,0278	1,0247	1,0227	1,0209	1,0185	1,0163	1,0110
2	1,0033	1,0029	1,0021	1,0012	1,0000	0,9964	0,9946	17	1,0295	1,0262	1,0241	1,0223	1,0198	1,0175	1,0121
3	1,0051	1,0044	1,0036	1,0025	1,0013	0,9997	0,9958	18	1,0311	1,0276	1,0255	1,0236	1,0210	1,0187	1,0132
4	1,0070	1,0060	1,0051	1,0040	1,0027	1,0011	0,9970	19	1,0327	1,0291	1,0269	1,0250	1,0223	1,0198	1,0142
5	1,0088	1,0076	1,0066	1,0055	1,0041	1,0024	0,9982	20	1,0343	1,0305	1,0283	1,0263	1,0235	1,0210	1,0153
6	1,0106	1,0092	1,0081	1,0069	1,0055	1,0037	0,9994	21	1,0358	1,0319	1,0297	1,0276	1,0248	1,0222	1,0164
7	1,0124	1,0108	1,0096	1,0083	1,0068	1,0050	1,0006	22	1,0374	1,0333	1,0310	1,0288	1,0260	1,0233	1,0174
8	1,0142	1,0124	1,0111	1,0097	1,0081	1,0063	1,0018	23	1,0389	1,0347	1,0323	1,0301	1,0272	1,0244	1,0185
9	1,0159	1,0140	1,0126	1,0111	1,0094	1,0076	1,0030	24	1,0404	1,0361	1,0336	1,0313	1,0283	1,0256	1,0195
10	1,0177	1,0156	1,0141	1,0125	1,0107	1,0089	1,0042	25	1,0419	1,0375	1,0349	1,0326	1,0295	1,0267	1,0205
11	1,0194	1,0171	1,0155	1,0139	1,0120	1,0102	1,0054	26	1,0434	1,0388	1,0362	1,0338	1,0307	1,0278	1,0215
12	1,0211	1,0187	1,0170	1,0154	1,0133	1,0115	1,0065	27	1,0449	1,0401	1,0374	1,0349	1,0318	1,0289	1,0225
13	1,0228	1,0202	1,0184	1,0168	1,0146	1,0127	1,0077	28	1,0463	1,0414	1,0386	1,0361	1,0329	1,0299	1,0234
14	1,0245	1,0217	1,0199	1,0182	1,0159	1,0139	1,0088	29	1,0477	1,0427	1,0399	1,0372	1,0340	1,0310	1,0244

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре						x, %	Плотность d_4^t при температуре							
	0° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C		40° C	0° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C
30	1,0491	1,0440	1,0411	1,0384	1,0350	1,0320	1,0253	65	1,0844	1,0757	1,0711	1,0666	1,0621	1,0575	1,0480
31	1,0505	1,0453	1,0423	1,0395	1,0361	1,0330	1,0262	66	1,0850	1,0762	1,0716	1,0671	1,0624	1,0578	1,0483
32	1,0519	1,0465	1,0435	1,0406	1,0372	1,0341	1,0272	67	1,0856	1,0767	1,0720	1,0675	1,0628	1,0582	1,0486
33	1,0532	1,0477	1,0446	1,0417	1,0382	1,0351	1,0271	68	1,0860	1,0771	1,0725	1,0678	1,0631	1,0585	1,0489
34	1,0545	1,0489	1,0458	1,0428	1,0392	1,0361	1,0289	69	1,0865	1,0775	1,0729	1,0682	1,0634	1,0588	1,0491
35	1,0558	1,0501	1,0469	1,0438	1,0402	1,0371	1,0208	70	1,0869	1,0779	1,0732	1,0685	1,0637	1,0590	1,0493
36	1,0571	1,0513	1,0480	1,0449	1,0412	1,0380	1,0306	71	1,0874	1,0783	1,0736	1,0687	1,0640	1,0592	1,0495
37	1,0584	1,0524	1,0491	1,0459	1,0422	1,0390	1,0314	72	1,0877	1,0786	1,0738	1,0690	1,0642	1,0594	1,0496
38	1,0596	1,0535	1,0501	1,0469	1,0432	1,0399	1,0322	73	1,0881	1,0789	1,0741	1,0693	1,0644	1,0595	1,0497
39	1,0608	1,0546	1,0512	1,0479	1,0441	1,0408	1,0330	74	1,0884	1,0792	1,0743	1,0694	1,0645	1,0596	1,0498
40	1,0621	1,0557	1,0522	1,0488	1,0450	1,0416	1,0338	75	1,0887	1,0794	1,0745	1,0696	1,0647	1,0597	1,0499
41	1,0633	1,0568	1,0532	1,0497	1,0460	1,0425	1,0346	76	1,0889	1,0796	1,0746	1,0697	1,0648	1,0598	1,0499
42	1,0644	1,0578	1,0542	1,0507	1,0469	1,0433	1,0353	77	1,0891	1,0797	1,0747	1,0699	1,0648	1,0598	1,0499
43	1,0656	1,0588	1,0551	1,0516	1,0477	1,0441	1,0361	78	1,0893	1,0798	1,0747	1,0700	1,0648	1,0598	1,0498
44	1,0667	1,0598	1,0561	1,0525	1,0486	1,0449	1,0368	79	1,0894	1,0798	1,0747	1,0700	1,0648	1,0597	1,0497
45	1,0679	1,0608	1,0570	1,0534	1,0495	1,0456	1,0375	80	1,0895	1,0798	1,0747	1,0700	1,0647	1,0596	1,0495
46	1,0689	1,0618	1,0579	1,0542	1,0503	1,0464	1,0382	81	1,0895	1,0797	1,0745	1,0699	1,0646	1,0594	1,0493
47	1,0699	1,0627	1,0588	1,0551	1,0511	1,0471	1,0389	82	1,0895	1,0796	1,0743	1,0698	1,0644	1,0592	1,0490
48	1,0709	1,0636	1,0597	1,0559	1,0518	1,0479	1,0395	83	1,0895	1,0795	1,0741	1,0696	1,0642	1,0589	1,0487
49	1,0720	1,0645	1,0605	1,0567	1,0526	1,0486	1,0402	84	1,0893	1,0793	1,0738	1,0693	1,0638	1,0585	1,0483
50	1,0729	1,0654	1,0613	1,0575	1,0534	1,0492	1,0408	85	1,0891	1,0790	1,0735	1,0689	1,0635	1,0582	1,0479
51	1,0738	1,0663	1,0622	1,0582	1,0542	1,0499	1,0414	86	1,0887	1,0787	1,0731	1,0685	1,0630	1,0576	1,0473
52	1,0748	1,0671	1,0629	1,0590	1,0549	1,0506	1,0421	87	1,0883	1,0783	1,0726	1,0680	1,0626	1,0571	1,0467
53	1,0757	1,0679	1,0637	1,0597	1,0555	1,0512	1,0427	88	1,0877	1,0778	1,0721	1,0675	1,0620	1,0564	1,0460
54	1,0765	1,0687	1,0644	1,0604	1,0562	1,0518	1,0432	89	1,0872	1,0773	1,0715	1,0668	1,0613	1,0557	1,0453
55	1,0774	1,0694	1,0651	1,0611	1,0568	1,0525	1,0438	90	1,0865	1,0766	1,0708	1,0661	1,0605	1,0549	1,0445
56	1,0782	1,0701	1,0658	1,0618	1,0574	1,0531	1,0443	91	1,0857	1,0758	1,0700	1,0652	1,0597	1,0541	1,0436
57	1,0790	1,0708	1,0665	1,0624	1,0580	1,0536	1,0448	92	1,0848	1,0749	1,0690	1,0643	1,0587	1,0530	1,0426
58	1,0798	1,0715	1,0672	1,0631	1,0586	1,0542	1,0453	93	1,0838	1,0739	1,0680	1,0632	1,0577	1,0518	1,0414
59	1,0805	1,0722	1,0678	1,0637	1,0592	1,0547	1,0458	94	1,0826	1,0727	1,0667	1,0619	1,0564	1,0506	1,0401
60	1,0813	1,0728	1,0684	1,0642	1,0597	1,0552	1,0462	95	1,0813	1,0714	1,0652	1,0605	1,0551	1,0491	1,0386
61	1,0820	1,0734	1,0690	1,0648	1,0602	1,0557	1,0466	96	1,0798	1,0700	1,0632	1,0588	1,0535	1,0473	1,0368
62	1,0826	1,0740	1,0696	1,0653	1,0607	1,0562	1,0470	97	1,0780	1,0680	1,0611	1,0570	1,0516	1,0454	1,0348
63	1,0833	1,0746	1,0701	1,0658	1,0612	1,0566	1,0473	98	1,0759	1,0659	1,0590	1,0549	1,0495	1,0431	1,0325
64	1,0838	1,0752	1,0706	1,0662	1,0616	1,0571	1,0477	99	1,0730	1,0630	1,0567	1,0524	1,0468	1,0407	1,0299
								100	1,0697	1,0597	1,0545	1,0498	1,0440	1,0380	1,0271

Кислота щавелевая НООСООН

ТАБЛИЦА I-99

x, %	$d_4^{17,5}$										
1	1,0035	2	1,0070	4	1,0140	8	1,0280	10	1,0350	12	1,0420

Спирт изопропиловый C₃H₇OH

ТАБЛИЦА I-100

x, %	Плотность d_4^t при температуре					x, %	Плотность d_4^t при температуре				
	0° C	15° C ¹	15° C ¹	20° C	30° C		0° C	15° C ¹	15° C ¹	20° C	30° C
0	0,9999	0,9991	0,99913	0,9982	0,9957	5	0,9916	0,9906	0,9904	0,9893	0,9871
1	0,9980	0,9973	0,9972	0,9962	0,9939	6	0,9902	0,9892	0,9890	0,9855	0,9855
2	0,9962	0,9956	0,9954	0,9944	0,9921	7	0,9890	0,9878	0,9875	0,9839	0,9839
3	0,9946	0,9938	0,9936	0,9926	0,9904	8	0,9878	0,9864	0,9862	0,9824	0,9824
4	0,9930	0,9922	0,9920	0,9909	0,9887	9	0,9866	0,9851	0,9849	0,9809	0,9809

¹ Значения d_4^{15} даны по двум различным источникам.

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре					x, %	Плотность d_4^t при температуре				
	0° C	15° C ¹	15° C ¹	20° C	30° C		0° C	15° C ¹	15° C ¹	20° C	30° C
10	0,9856	0,9838	0,98362	0,9820	0,9794	55	0,9109	. . .	0,8988	0,8946	0,8871
11	0,9846	0,9826	0,9824	0,9808	0,9778	56	0,9086	. . .	0,8964	0,8921	0,8847
12	0,9838	0,9813	0,9812	0,9797	0,9764	57	0,9063	. . .	0,8940	0,8896	0,8823
13	0,9829	0,9802	0,9800	0,9876	0,9750	58	0,9040	. . .	0,8917	0,8874	0,8800
14	0,9821	0,9790	0,9788	0,9776	0,9735	59	0,9017	. . .	0,8893	0,8850	0,8777
15	0,9814	0,9779	0,9777	0,9765	0,9720	60	0,8994	. . .	0,88690	0,8825	0,8752
16	0,9806	0,9768	0,9765	0,9754	0,9705	61	0,9870	. . .	0,8845	0,8800	0,8728
17	0,9799	0,9756	0,9753	0,9743	0,9690	62	0,8947	0,8829	0,8821	0,8776	0,8106
18	0,9792	0,9745	0,9741	0,9731	0,9675	63	0,8947	0,8805	0,8798	0,8751	0,8680
19	0,9784	0,9730	0,9728	0,9717	0,9658	64	0,8901	0,8781	0,8775	0,8727	0,8656
20	0,9777	0,9719	0,97158	0,9703	0,9642	65	0,8878	0,8757	0,8752	0,8702	0,8631
21	0,9768	0,9704	0,9703	0,9688	0,9624	66	0,8854	0,8733	0,8728	0,8679	0,8607
22	0,9759	0,9690	0,9689	0,9669	0,9606	67	0,8831	0,8710	0,8705	0,8656	0,8583
23	0,9749	0,9675	0,9674	0,9651	0,9587	68	0,8807	0,8686	0,8682	0,8632	0,8559
24	0,9739	0,9660	0,9659	0,9634	0,9569	69	0,8784	0,8662	0,8658	0,8609	0,8535
25	0,9727	0,9643	0,9642	0,9615	0,9649	70	0,8761	0,8639	0,86346	0,8584	0,8511
26	0,9714	0,9626	0,9624	0,9597	0,9529	71	0,8738	0,8615	0,8611	0,8560	0,8487
27	0,9699	0,9608	0,9605	0,9577	0,9509	72	0,8714	0,8592	0,8588	0,8537	0,8464
28	0,9684	0,9590	0,9586	0,9558	0,9488	73	0,8691	0,8568	0,8564	0,8513	0,8440
29	0,9669	0,9570	0,9568	0,9540	0,9467	74	0,8668	0,8545	0,8541	0,8489	0,8416
30	0,9652	0,9551	0,95493	0,9520	0,9446	75	0,8644	0,8521	0,8517	0,8464	0,8392
31	0,9634	. . .	0,9530	0,9500	0,9426	76	0,8621	0,8497	0,8493	0,8439	0,8368
32	0,9615	. . .	0,9510	0,9481	0,9405	77	0,8598	0,8474	0,8470	0,8415	0,8344
33	0,9596	. . .	0,9489	0,9460	0,9383	78	0,8575	0,8450	0,8446	0,8391	0,8321
34	0,9577	. . .	0,9468	0,9440	0,9361	79	0,8551	0,8426	0,8422	0,8366	0,8297
35	0,9557	. . .	0,9446	0,9419	0,9338	80	0,8528	0,8403	0,83979	0,8342	0,8273
36	0,9536	. . .	0,9424	0,9399	0,9315	81	0,8503	0,8379	0,8374	0,8317	0,8248
37	0,9514	. . .	0,9401	0,9377	0,9292	82	0,8479	0,8355	0,8350	0,8292	0,8224
38	0,9493	. . .	0,9379	0,9355	0,9269	83	0,8456	0,8331	0,8326	0,8268	0,8200
39	0,9472	. . .	0,9356	0,9333	0,9246	84	0,8432	0,8307	0,8302	0,8243	0,8175
40	0,9450	. . .	0,93333	0,9310	0,9224	85	0,8408	0,8282	0,8278	0,8219	0,8151
41	0,9428	. . .	0,9311	0,9287	0,9201	86	0,8384	0,8259	0,8254	0,8194	0,8127
42	0,9406	. . .	0,9288	0,9264	0,9177	87	0,8360	0,8234	0,8229	0,8169	0,8101
43	0,9384	. . .	0,9266	0,9239	0,9154	88	0,8336	0,8209	0,8205	0,8145	0,8078
44	0,9361	. . .	0,9243	0,9215	0,9130	89	0,8311	0,8184	0,8180	0,8120	0,8053
45	0,9338	. . .	0,9220	0,9191	0,9106	90	0,8287	0,8161	0,81553	0,8096	0,8029
46	0,9315	. . .	0,9197	0,9191	0,9106	91	0,8262	0,8136	0,8130	0,8072	0,8004
47	0,9292	. . .	0,9174	0,9141	0,9059	92	0,8237	0,8110	0,8104	0,8047	0,7979
48	0,9270	. . .	0,9150	0,9117	0,9036	93	0,8212	0,8085	0,8079	0,8023	0,7954
49	0,9247	. . .	0,9127	0,9093	0,9013	94	0,8186	0,8060	0,8052	0,7998	0,7929
50	0,9224	. . .	0,91043	0,9069	0,8990	95	0,8160	0,8034	0,8026	0,7973	0,7904
51	0,9201	. . .	0,9081	0,9044	0,8966	96	0,8133	0,8008	0,7999	0,7949	0,7878
52	0,9178	. . .	0,9058	0,9020	0,8943	97	0,8106	0,7981	0,7972	0,7925	0,7852
53	0,9155	. . .	0,9035	0,8996	0,8919	98	0,8078	0,7954	0,7945	0,7901	0,7826
54	0,9132	. . .	0,9011	0,8971	0,8895	99	0,8048	0,7926	0,7918	0,7877	0,7799
						100	0,8016	0,7896	0,78913	0,7854	0,7770

¹ Значения d_4^{15} даны по двум различным источникам.

ТАБЛИЦА I-101

Спирт метиловый CH_3OH

x, %	Плотность d_4^t при температуре				x, %	Плотность d_4^t при температуре			
	0° C	10° C	15° C	20° C		0° C	10° C	15° C	20° C
0	0,9999	0,9997	0,99913	0,9982	50	0,9287	0,9221	0,91852	0,9156
1	0,9981	0,9980	0,99727	0,9965	51	0,9269	0,9202	0,91653	0,9135
2	0,9963	0,9962	0,99543	0,9948	52	0,9250	0,9182	0,91451	0,9114
3	0,9946	0,9945	0,99370	0,9931	53	0,9230	0,9162	0,91248	0,9094
4	0,9930	0,9929	0,99198	0,9914	54	0,9211	0,9142	0,91044	0,9073
5	0,9914	0,9912	0,99029	0,9896	55	0,9191	0,9122	0,90839	0,9052
6	0,9899	0,9896	0,98864	0,9880	56	0,9172	0,9101	0,90631	0,9032
7	0,9884	0,9881	0,98701	0,9863	57	0,9151	0,9080	0,90421	0,9010
8	0,9870	0,9865	0,98547	0,9847	58	0,9131	0,9060	0,90210	0,8988
9	0,9856	0,9849	0,98394	0,9831	59	0,9111	0,9039	0,89996	0,8968
10	0,9842	0,9834	0,98241	0,9815	60	0,9090	0,9018	0,89781	0,8946
11	0,9829	0,9820	0,98093	0,9799	61	0,9068	0,8998	0,89563	0,8924
12	0,9816	0,9805	0,97945	0,9784	62	0,9046	0,8977	0,89341	0,8902
13	0,9804	0,9791	0,97802	0,9768	63	0,9024	0,8955	0,89117	0,8879
14	0,9792	0,9778	0,97660	0,9754	64	0,9002	0,8933	0,88890	0,8856
15	0,9780	0,9764	0,97518	0,9740	65	0,8980	0,8911	0,88662	0,8834
16	0,9769	0,9751	0,97377	0,9725	66	0,8958	0,8888	0,88433	0,8811
17	0,9758	0,9739	0,97237	0,9710	67	0,8935	0,8865	0,88203	0,8787
18	0,9747	0,9726	0,97096	0,9696	68	0,8913	0,8842	0,87971	0,8763
19	0,9736	0,9713	0,96955	0,9681	69	0,8891	0,8818	0,87739	0,8738
20	0,9725	0,9700	0,96814	0,9666	70	0,8869	0,8794	0,87507	0,8715
21	0,9714	0,9687	0,96673	0,9651	71	0,8847	0,8770	0,87271	0,8690
22	0,9702	0,9673	0,96533	0,9636	72	0,8824	0,8747	0,87033	0,8665
23	0,9690	0,9660	0,96392	0,9622	73	0,8801	0,8724	0,86792	0,8641
24	0,9678	0,9646	0,96251	0,9607	74	0,8778	0,8699	0,86546	0,8616
25	0,9666	0,9632	0,96108	0,9592	75	0,8754	0,8676	0,86300	0,8592
26	0,9654	0,9618	0,95963	0,9576	76	0,8729	0,8651	0,86051	0,8567
27	0,9642	0,9604	0,95817	0,9562	77	0,8705	0,8626	0,85801	0,8542
28	0,9629	0,9590	0,95668	0,9546	78	0,8680	0,8602	0,85551	0,8518
29	0,9616	0,9575	0,95518	0,9531	79	0,8657	0,8577	0,85300	0,8494
30	0,9604	0,9560	0,95366	0,9515	80	0,8634	0,8551	0,85048	0,8469
31	0,9590	0,9546	0,95213	0,9500	81	0,8610	0,8527	0,84794	0,8446
32	0,9576	0,9531	0,95056	0,9483	82	0,8585	0,8501	0,84536	0,8420
33	0,9563	0,9516	0,94896	0,9466	83	0,8560	0,8475	0,84274	0,8394
34	0,9549	0,9500	0,94734	0,9450	84	0,8535	0,8449	0,84009	0,8366
35	0,9534	0,9484	0,94570	0,9433	85	0,8510	0,8422	0,83742	0,8340
36	0,9520	0,9469	0,94404	0,9416	86	0,8483	0,8394	0,83475	0,8314
37	0,9505	0,9453	0,94237	0,9398	87	0,8456	0,8367	0,83207	0,8286
38	0,9490	0,9437	0,94067	0,9381	88	0,8428	0,8340	0,82937	0,8258
39	0,9475	0,9420	0,93894	0,9363	89	0,8400	0,8314	0,82667	0,8230
40	0,9459	0,9403	0,93720	0,9345	90	0,8374	0,8287	0,82396	0,8202
41	0,9443	0,9387	0,93543	0,9327	91	0,8347	0,8261	0,82124	0,8174
42	0,9427	0,9370	0,93365	0,9309	92	0,8320	0,8234	0,81849	0,8146
43	0,9411	0,9352	0,93185	0,9290	93	0,8293	0,8208	0,81568	0,8118
44	0,9395	0,9334	0,93001	0,9272	94	0,8266	0,8180	0,81285	0,8090
45	0,9377	0,9316	0,92815	0,9252	95	0,8240	0,8152	0,80999	0,8062
46	0,9360	0,9298	0,92627	0,9234	96	0,8212	0,8124	0,80713	0,8034
47	0,9342	0,9279	0,92436	0,9214	97	0,8186	0,8096	0,80428	0,8005
48	0,9324	0,9260	0,92242	0,9196	98	0,8158	0,8068	0,80143	0,7976
49	0,9306	0,9240	0,92048	0,9176	99	0,8130	0,8040	0,79859	0,7948
					100 ¹	0,8102	0,8009	0,79577	0,7917

¹ Для 100% метилового спирта в литературе приводятся различные данные. См., например, American Institute of Physics Handbook, New York, 1957. — Handbook of Chemical Data, New York, 1957.

Спирт пропиловый C_3H_7OH

x, %	Плотность d_4^t при температуре			x, %	Плотность d_4^t при температуре			x, %	Плотность d_4^t при температуре			x, %	Плотность d_4^t при температуре		
	0° C	15° C	30° C		0° C	15° C	30° C		0° C	15° C	30° C		0° C	15° C	30° C
	0	0,9999	0,9991		0,9957	25	0,9717		0,9633	0,9543	50		0,9232	0,9124	0,9015
1	0,9982	0,9974	0,9940	26	0,9700	0,9614	0,9522	51	0,9213	0,9104	0,8994	76	0,8716	0,8598	0,8477
2	0,9967	0,9960	0,9924	27	0,9682	0,9594	0,9501	52	0,9192	0,9084	0,8973	77	0,8695	0,8577	0,8456
3	0,9952	0,9944	0,9908	28	0,9664	0,9576	0,9481	53	0,9173	0,9064	0,8952	78	0,8675	0,8556	0,8435
4	0,9939	0,9929	0,9893	29	0,9646	0,9556	0,9460	54	0,9153	0,9044	0,8931	79	0,8655	0,8536	0,8414
5	0,9926	0,9915	0,9877	30	0,9627	0,9535	0,9439	55	0,9132	0,9023	0,8911	80	0,8634	0,8516	0,8394
6	0,9914	0,9902	0,9862	31	0,9608	0,9516	0,9418	56	0,9112	0,9003	0,8890	81	0,8614	0,8496	0,8373
7	0,9904	0,9890	0,9848	32	0,9589	0,9495	0,9396	57	0,9093	0,8983	0,8869	82	0,8594	0,8475	0,8352
8	0,9894	0,9877	0,9834	33	0,9570	0,9474	0,9375	58	0,9073	0,8963	0,8849	83	0,8574	0,8454	0,8332
9	0,9883	0,9864	0,9819	34	0,9550	0,9454	0,9354	59	0,9053	0,8942	0,8828	84	0,8554	0,8434	0,8311
10	0,9874	0,9852	0,9804	35	0,9530	0,9434	0,9333	60	0,9033	0,8922	0,8807	85	0,8534	0,8413	0,8290
11	0,9865	0,9840	0,9790	36	0,9511	0,9413	0,9312	61	0,9013	0,8902	0,8786	86	0,8513	0,8393	0,8269
12	0,9857	0,9828	0,9775	37	0,9491	0,9372	0,9289	62	0,8994	0,8882	0,8766	87	0,8492	0,8372	0,8248
13	0,9849	0,9817	0,9760	38	0,9471	0,9372	0,9269	63	0,8974	0,8861	0,8745	88	0,8471	0,8351	0,8227
14	0,9841	0,9806	0,9746	39	0,9450	0,9351	0,9247	64	0,8954	0,8841	0,8724	89	0,8450	0,8330	0,8206
15	0,9833	0,9793	0,9730	40	0,9430	0,9331	0,9226	65	0,8934	0,8820	0,8703	90	0,8429	0,8308	0,8185
16	0,9825	0,9780	0,9714	41	0,9411	0,9310	0,9205	66	0,8913	0,8800	0,8682	91	0,8408	0,8227	0,8164
17	0,9817	0,9768	0,9698	42	0,9391	0,9290	0,9184	67	0,8894	0,8779	0,8662	92	0,8387	0,8266	0,8142
18	0,9808	0,9752	0,9680	43	0,9371	0,9269	0,9164	68	0,8874	0,8759	0,8641	93	0,8366	0,8244	0,8140
19	0,9800	0,9739	0,9661	44	0,9352	0,9248	0,9143	69	0,8854	0,8739	0,8620	94	0,8342	0,8221	0,8098
20	0,9789	0,9723	0,9643	45	0,9332	0,9228	0,9122	70	0,8835	0,8719	0,8600	95	0,8320	0,8199	0,8077
21	0,9776	0,9705	0,9622	46	0,9311	0,9207	0,9100	71	0,8815	0,8700	0,8580	96	0,8296	0,8176	0,8054
22	0,9763	0,9688	0,9602	47	0,9291	0,9186	0,9079	72	0,8795	0,8680	0,8559	97	0,8272	0,8153	0,8031
23	0,9748	0,9670	0,9583	48	0,9271	0,9165	0,9057	73	0,8776	0,8659	0,8539	98	0,8248	0,8128	0,8008
24	0,9733	0,9651	0,9563	49	0,9252	0,9145	0,9036	74	0,8756	0,8639	0,8518	99	0,8222	0,8104	0,7984
												100	0,8194	0,8077	0,7958

ТАБЛИЦА I-103

Спирт этиловый C_2H_5OH

x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
0	0,99973	0,99913	0,99823	0,99708	0,99568	0,99406	0,99225
1	785	725	636	520	379	217	034
2	602	542	453	336	194	031	0,98846
3	426	365	275	157	014	0,98849	663
4	258	195	103	0,98984	0,98839	672	485
5	098	032	0,98938	817	670	501	311
6	0,98946	0,98877	780	656	507	335	142
7	801	729	627	500	347	172	0,97975
8	600	584	478	346	189	009	808
9	524	442	331	193	031	0,97846	641
10	393	304	187	043	0,97875	685	475
11	267	171	047	0,97897	723	527	312
12	145	041	0,97910	753	573	371	150
13	026	0,97914	775	611	424	216	0,96989
14	0,97911	790	643	472	278	063	828

Продолжение

x, %	Плотность d_4^t при температуре						
	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
15	0,97800	0,97669	0,97514	0,97334	0,97133	0,96911	0,96670
16	692	552	387	399	0,96990	760	512
17	583	433	259	062	844	607	352
18	473	313	129	0,96923	697	452	189
19	363	191	0,96997	782	547	294	023
20	252	068	864	639	395	134	0,95856
21	139	0,96944	729	495	242	0,95973	687
22	024	818	592	348	087	809	516
23	0,96907	689	453	199	0,95929	643	343
24	787	558	312	048	769	476	168
25	665	424	168	0,95895	607	306	0,94991
26	539	287	020	738	442	133	810
27	406	144	0,95867	576	272	0,94955	625
28	268	0,95996	710	410	098	774	438
29	125	844	548	241	0,94922	590	248
30	0,95977	686	382	067	741	403	055
31	823	524	212	0,94890	557	214	0,93860
32	665	357	038	709	370	021	662
33	502	186	0,94860	525	180	0,93825	461
34	334	011	679	337	0,93986	626	257
35	162	0,94832	494	146	790	425	051
36	0,94986	650	306	0,93952	591	221	0,92843
37	805	464	114	756	390	016	634
38	620	273	0,93919	556	186	0,92808	422
39	431	079	720	353	0,92979	597	208
40	238	0,93882	518	148	770	385	0,91992
41	042	682	314	0,92940	558	170	774
42	0,93842	478	107	729	344	0,91952	554
43	639	271	0,92897	516	128	733	332
44	433	062	685	301	0,91910	513	108
45	226	0,92852	472	085	692	291	0,90884
46	017	640	257	0,91868	472	069	660
47	0,92806	426	041	649	250	0,90845	434
48	593	211	0,91823	429	028	621	207
49	379	0,91995	604	208	0,90805	396	0,89979
50	126	776	384	0,90985	580	168	750
51	0,91943	555	160	760	353	0,89940	519
52	723	333	0,90936	534	125	710	288
53	502	110	711	307	0,89896	479	056
54	279	0,90885	485	097	667	248	0,88823
55	055	659	258	0,89850	437	016	589
56	0,90831	433	031	621	206	0,88784	356
57	607	207	0,89803	392	0,88975	552	122
58	381	0,89980	574	162	744	319	0,87888
59	154	752	344	0,88931	512	085	653
60	0,89927	523	113	699	278	0,87851	417
61	698	293	0,88882	446	044	615	180
62	468	062	650	233	0,87809	379	0,86943
63	237	0,88830	417	0,87998	574	142	705
64	006	597	183	763	337	0,86905	466
65	0,88774	364	0,87948	527	100	667	227
66	541	130	713	291	0,86863	429	0,85987
67	308	0,87895	477	054	625	190	747
68	074	660	241	0,86817	387	0,85980	407
69	0,87839	424	004	579	148	710	266

Продолжение

x, %	Плотность d_4^{20} при температуре						
	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
70	0,87602	0,87187	0,86766	0,86340	0,85908	0,85470	0,85025
71	365	0,86949	527	100	667	228	0,84783
72	127	710	287	0,85859	426	0,84986	540
73	0,86888	470	047	618	184	743	297
74	648	229	0,85806	376	0,84941	500	053
75	408	0,85988	564	134	698	257	0,83809
76	168	747	322	0,84891	455	013	564
77	0,85927	505	079	647	211	0,83768	319
78	685	262	0,84835	403	0,83966	523	074
79	442	018	590	158	720	277	0,82827
80	197	0,84772	344	0,83911	473	029	578
81	0,84950	525	096	664	224	0,82780	329
82	702	277	0,83848	415	0,82974	530	079
83	453	028	599	164	724	279	0,81828
84	203	0,83777	348	0,82913	473	027	576
85	0,83951	525	095	660	220	0,81774	322
86	697	271	0,82840	405	0,81965	519	067
87	441	014	583	148	708	262	0,80811
88	181	0,82754	323	0,81888	448	003	552
89	0,82919	492	062	626	186	0,80742	291
90	654	227	0,81797	362	0,80922	478	028
91	386	0,81959	529	094	655	211	0,79761
92	114	688	257	0,80823	384	0,79941	491
93	0,81839	413	0,80983	549	111	669	220
94	561	134	705	272	0,79835	393	0,78947
95	278	0,80852	424	0,79991	555	114	670
96	0,80991	566	138	706	271	0,78831	388
97	698	274	0,79846	415	0,78981	542	100
98	399	0,79975	547	117	684	247	0,77806
99	094	670	243	0,78814	382	0,77946	507
100	0,79784	360	0,78934	506	075	641	203

ТАБЛИЦА I-104

Спирт этиловый C_2H_5OH

В таблице приводится плотность (в кг/л) водных растворов при температуре 20° C.

x, %	Десятые доли процента									x, %	Десятые доли процента										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,99823	804	785	766	748	729	710	692	673	655	15	0,97514	501	488	475	462	450	438	425	412	400
1	636	618	595	581	562	544	525	507	489	471	16	387	374	361	349	336	323	310	297	284	272
2	453	435	417	399	381	363	345	327	310	292	17	259	246	233	220	207	194	181	168	155	142
3	275	257	240	222	205	188	171	154	137	120	18	129	116	103	089	076	063	050	037	024	010
4	103	087	070	050	037	020	003	987	971	954	19	0,96997	984	971	957	944	931	917	904	891	877
5	0,98938	922	906	890	874	859	843	827	811	796	20	864	850	837	823	810	796	783	769	756	742
6	780	765	749	734	718	703	688	673	658	642	21	729	716	702	688	675	661	647	634	620	606
7	627	612	597	582	567	553	538	523	508	493	22	592	578	564	551	537	523	509	495	481	467
8	478	463	449	434	419	404	389	374	360	345	23	453	439	425	411	396	382	368	354	340	326
9	331	316	301	287	273	258	244	229	215	201	24	312	297	283	269	254	240	225	211	196	182
10	187	172	158	144	130	117	103	089	075	061	25	168	153	139	124	109	094	080	065	050	035
11	047	033	019	006	992	978	964	951	937	923	26	020	005	990	975	959	944	929	914	898	883
12	0,97910	896	883	869	855	842	828	815	801	788	27	0,95867	851	836	820	805	789	773	757	742	726
13	775	761	748	735	722	709	696	683	670	657	28	710	694	678	662	646	630	613	597	581	565
14	643	630	617	604	591	578	565	552	539	526	29	548	532	516	499	483	466	450	433	416	400

Продолжение

x, %	Десятые доли процента										x, %	Десятые доли процента									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0,95382	365	349	332	315	298	281	264	247	230	65	0,87948	925	901	878	854	831	807	784	760	737
31	212	195	178	161	143	126	108	091	074	056	66	713	689	666	642	619	595	572	548	524	501
32	038	020	003	985	967	950	932	914	896	878	67	477	454	430	406	383	359	336	312	288	265
33	0,94860	842	824	806	788	770	752	734	715	697	68	241	218	194	170	147	123	099	075	052	028
34	679	660	642	624	605	587	568	550	531	512	69	004	981	957	933	909	885	862	838	814	790
35	494	475	456	438	419	400	382	363	344	325	70	0,86766	742	718	694	671	647	623	599	575	551
36	306	287	268	249	230	211	192	172	153	134	71	527	503	479	455	431	407	383	359	335	311
37	114	095	075	056	036	017	997	978	958	939	72	287	263	239	215	191	167	143	119	095	071
38	0,93919	899	879	859	840	820	800	780	760	740	73	047	022	998	974	950	926	902	878	854	830
39	720	700	680	660	640	620	599	579	559	539	74	0,85806	781	757	733	709	685	661	636	612	588
40	518	498	478	458	437	417	396	376	356	335	75	564	540	515	491	467	443	419	394	370	346
41	314	294	273	253	232	212	191	170	149	129	76	322	297	273	249	225	200	176	152	128	103
42	107	086	065	044	023	002	981	960	939	918	77	079	055	031	006	982	958	933	909	884	860
43	0,92897	876	855	834	812	791	770	749	728	707	78	0,84835	811	787	762	738	713	689	664	640	615
44	685	664	642	621	600	579	557	536	515	493	79	590	566	541	517	492	467	443	418	393	369
45	472	450	429	408	386	365	343	322	300	279	80	344	319	294	270	245	220	196	171	146	121
46	257	236	214	193	171	150	128	106	085	063	81	096	072	047	022	997	972	947	923	898	873
47	041	019	997	976	954	932	910	889	867	845	82	0,83848	823	798	773	748	723	698	674	649	624
48	0,91823	801	780	758	736	714	692	670	648	626	83	599	574	549	523	498	473	448	423	398	373
49	604	582	560	538	516	494	472	450	428	406	84	348	323	297	272	247	222	196	171	146	120
50	384	361	339	317	295	272	250	228	206	183	85	095	070	044	019	994	968	943	917	892	866
51	160	138	116	093	071	049	026	004	981	959	86	0,82840	815	789	763	738	712	686	660	635	609
52	0,90936	914	891	869	846	824	801	779	756	734	87	583	557	531	505	479	453	427	401	375	349
53	711	689	666	644	621	598	576	553	531	508	88	323	297	271	245	219	193	167	140	114	088
54	485	463	440	417	395	372	349	327	304	281	89	062	035	009	983	956	930	903	877	850	824
55	258	236	213	190	167	145	122	099	076	054	90	0,81797	770	744	717	690	664	637	610	583	556
56	031	008	985	962	939	917	894	871	848	823	91	529	502	475	448	421	394	366	339	312	285
57	0,89803	780	757	734	711	688	665	643	620	597	92	257	230	203	175	148	120	093	066	038	010
58	574	551	528	505	482	459	436	413	390	367	93	0,80983	955	928	900	872	844	817	789	761	733
59	344	321	298	275	252	229	206	183	160	137	94	705	677	649	621	593	565	537	509	480	452
60	113	090	067	044	021	998	975	951	928	905	95	424	395	367	338	310	281	253	224	195	166
61	0,88882	859	836	812	789	766	743	720	696	673	96	138	109	080	051	022	993	963	934	905	875
62	650	626	603	580	557	533	510	487	463	440	97	0,79846	816	787	757	727	698	668	638	608	578
63	417	393	370	347	323	300	277	253	230	206	98	547	517	487	456	426	396	365	335	305	274
64	183	160	136	113	089	066	042	019	995	972	99	243	213	182	151	120	089	059	028	997	966
											100	0,78934									

Спирт этиловый C₂H₅OH

ТАБЛИЦА I 105

В таблице приводится относительная плотность водных растворов при температуре 15,56° С ($d_{15,56}^{15,56}$)

Концентрация, объемн. %	Десятые доли процента										Концентрация, объемн. %	Десятые доли процента									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,00000	985	970	955	940	925	910	895	880	865	15	0,98104	093	083	072	062	051	040	030	019	009
1	0,99850	835	820	806	791	776	761	747	732	717	16	0,97998	988	977	967	956	946	936	925	915	905
2	703	688	674	659	645	630	616	602	587	573	17	895	885	875	864	854	844	834	824	814	804
3	559	454	531	516	502	488	474	460	446	432	18	794	784	774	764	754	744	734	724	714	704
4	419	405	391	378	364	350	336	323	309	296	19	694	684	674	664	654	645	635	625	615	605
5	282	269	255	242	228	215	202	189	176	163	20	596	586	576	566	556	546	536	526	516	506
6	150	137	124	111	098	085	073	060	047	035	21	496	486	476	466	456	446	436	425	415	405
7	022	009	997	984	972	960	947	935	923	911	22	395	385	375	365	354	344	334	324	313	303
8	0,98899	887	875	863	851	838	826	814	803	791	23	293	283	272	262	252	241	231	221	210	200
9	779	767	755	743	731	720	708	696	684	672	24	189	179	168	158	147	137	126	116	105	095
10	661	649	637	625	614	602	590	579	567	556	25	084	073	063	052	042	031	020	010	999	988
11	544	532	521	509	498	487	475	464	452	441	26	0,96978	967	957	946	935	924	914	903	892	881
12	430	419	408	396	385	374	363	352	341	330	27	870	859	848	837	826	815	804	793	782	771
13	319	308	297	286	275	264	254	243	232	221	28	760	749	738	727	715	704	693	682	671	659
14	210	200	190	179	168	157	157	136	125	115	29	648	637	625	614	603	591	580	568	557	546

Продолжение

Концентрация, объемн. %	Десятые доли процента									Концентрация, объемн. %	Десятые доли процента										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0,96534	522	511	499	488	476	464	453	441	429	65	0,90202	179	155	132	108	085	061	038	014	991
31		418	406	394	382	370	358	346	334	321	66	0,89967	943	920	896	872	848	825	801	777	753
32		296	284	271	259	246	234	221	209	196	67		729	705	681	657	633	609	585	561	537
33		170	157	144	132	119	106	093	080	067	68		489	465	441	416	392	368	343	319	295
34		041	028	015	002	988	975	962	948	935	69		245	220	196	171	147	122	098	073	048
35	0,95908	894	881	867	854	840	826	812	798	784	70	0,88999	974	950	925	900	875	850	825	801	776
36		770	756	742	728	714	700	685	671	657	71		751	725	700	675	650	625	600	574	549
37		628	614	599	585	570	556	541	526	512	72		499	474	448	423	397	372	346	321	296
38		482	467	452	437	423	408	393	378	362	73		244	218	193	167	141	116	090	064	039
39		332	317	302	286	271	256	240	225	209	74	0,87987	961	935	910	884	858	832	806	780	754
40		178	162	147	131	115	100	084	068	052	75		728	702	676	650	623	597	571	545	518
41		020	004	938	972	956	940	923	907	891	76		465	439	412	386	359	332	306	279	252
42	0,94858	842	825	809	792	776	759	743	726	710	77		199	172	145	118	092	065	038	011	984
43		693	676	660	643	626	609	592	575	558	78	0,86929	902	875	847	820	793	766	738	711	684
44		524	507	490	473	455	438	421	403	386	79		656	629	601	574	546	518	491	463	435
45		351	334	316	298	281	263	245	228	210	80		380	352	324	296	269	241	213	185	157
46		174	156	138	120	102	084	066	048	030	81		100	072	044	015	987	959	931	902	874
47	0,93993	975	956	938	920	901	883	864	845	827	82	0,85817	789	760	732	703	674	646	617	588	560
48		808	789	771	752	733	714	695	676	657	83		531	502	473	444	415	386	357	328	299
49		619	600	581	562	543	523	504	485	465	84		240	211	181	152	122	093	063	033	004
50		426	407	387	368	348	328	309	289	270	85	0,84944	914	884	854	824	794	764	734	703	673
51		230	210	190	171	151	131	111	091	071	86		642	612	581	551	520	490	459	428	398
52		031	011	991	971	951	931	911	890	870	87		336	305	274	243	212	181	150	119	088
53	0,92830	810	789	769	749	728	708	688	667	647	88		025	994	962	930	899	867	835	803	771
54		626	605	585	564	544	523	502	482	461	89	0,83707	675	643	610	578	545	513	480	447	415
55		419	398	377	357	336	315	294	273	252	90		382	349	315	282	249	216	183	150	116
56		210	189	168	147	126	105	084	062	041	91		049	015	981	947	913	879	845	810	776
57	0,91999	978	956	935	914	892	871	849	827	806	92	0,82705	670	635	600	565	529	494	458	423	387
58		784	762	741	719	697	675	653	631	610	93		351	315	279	243	206	170	133	096	059
59		565	543	521	499	477	455	433	410	388	94	0,81984	947	909	871	834	796	757	719	681	642
60		344	322	299	277	255	232	210	188	165	95		603	564	525	486	446	407	367	327	287
61		120	097	075	052	030	007	984	962	939	96		206	165	125	084	042	001	960	918	876
62	0,90893	870	847	825	802	779	756	733	710	687	97	0,80792	750	707	664	620	577	533	489	445	401
63		664	641	618	595	572	549	526	503	480	98		356	311	265	219	173	127	080	033	955
64		434	411	388	365	341	318	295	272	249	99	0,79889	841	792	743	693	643	593	543	492	441
											100		389								

ТАБЛИЦА I-106

Различные органические соединения

Плотность данного раствора ρ , в зависимости от концентрации растворенного вещества x , определяют по формуле:

$$\rho = \rho_B + Ax + Bx^2 + Cx^3$$

где ρ_B — плотность воды, кг/л; A , B , C — размерные постоянные.

В графе «Пределы изменения концентрации» указана область применения этой формулы.

Растворенное вещество	Формула	Температура, °C	Пределы изменения концентрации, %	Постоянные		
				A	B	C
Аллиловый спирт	C_3H_6O	0	0—89	-0,03729	-0,041232	0,072984
Ацетальдегид	C_2H_4O	18	0—30	0,02255	-0,0516	
Ацетамид	C_2H_5NO	15	0—6	0,03639	0,04171	
Ацетон	C_3H_6O	0	0—100	-0,03856	-0,05449	-0,07588
		4	0—100	-0,037648	-0,041193	0,08272
		15	0—100	-0,021009	-0,059682	-0,08624
		20	0—100	-0,021233	-0,053529	-0,075327
		25	0—100	-0,021171	-0,05904	-0,0856
Ацетонитрил	C_2H_3N	15	0—16	-0,021175	-0,02024	
Бензолпентакарбоновая кислота	$C_{11}H_6O_{10}$	25	0—0,6	0,05615	-0,02117	
Бутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	20	0—7,9	-0,021651	0,0285	

Продолжение

Растворенное вещество	Формула	Температура, °C	Пределы изменения концентрации, %	Постоянные		
				A	B	C
Валериановая кислота	$C_5H_{10}O_2$	25	0—3	0,0334	—0,0427	
Винная кислота	$C_4H_6O_5$	15	0—15	0,024482	0,04185	
Дихлоруксусная кислота	$C_2H_2Cl_2O_2$	20	0—30	0,054227	0,05537	0,077534
		25	0—97	0,024427	0,05537	0,077534
Диэтиламина хлоридрат	$C_4H_{12}ClN$	21	0—36	0,0334	0,0676	
Диэтиловый эфир винной кислоты	$C_8H_{14}O_6$	15	0—95	0,022367	0,05358	—0,076005
Изоамиловый спирт	O_5H_{12}	20	0—2,5	0,02155	0,043	
Изобутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	15	0—8	—0,02146	0,056	
		20	0—8	—0,02169	0,038	
Изовалериановая кислота	$C_5H_{10}O_2$	25	0—5	0,03253	—0,04282	
		15	0—9	0,0352		
Изомасляная кислота	$C_4H_8O_2$	18	0—9	0,0345		
		25	0—12	0,0337		
		18	0—50	0,03824	0,041141	0,0717
Лимонная кислота	$C_6H_8O_7$	18	0—50	0,03824	0,041141	0,0717
Малеиновая кислота	$C_4H_4O_4$	25	0—40	0,0234	0,0575	
Малоновая кислота	$C_3H_4O_4$	20	0—40	0,02389	0,041066	
Масляная кислота	$C_4H_8O_2$	18	0—10	0,03414	0,04131	
		25	0—62	0,035135	—0,04166	0,0611
Метилацетат	$C_3H_6O_2$	20	0—20	0,0340	—0,0574	
Миндальная кислота	$C_8H_6O_3$	25	0—11	0,02207	0,0423	
Молочная кислота	$C_3H_6O_3$	25	0—9	0,02231	0,05186	
Мочевина	CH_4N_2O	14,8	0—12	0,023213	—0,044802	0,051216
		18	0—51	0,022718	0,051552	0,072573
		20	0—35	0,022702	0,053712	—0,02285
		25	0—10	0,022728	—0,041817	0,051379
Никотин	$C_{10}H_{14}N_2$	20	0—60	0,03642	0,05454	—0,07687
<i>n</i> -Нитрофенол	$C_6H_5NO_3$	15	0—1,5	0,023216	—0,0455	
α -Пиколин	C_6H_7N	25	0—70	—0,04386	—0,051405	
β -Пиколин	C_6H_7N	25	0—60	—0,04683	—0,0513	
Пиридин	C_5H_5N	25	0—60	0,03229	—0,05204	—0,0628
Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$	18	0—10	0,0395	—0,04172	
		25	0—40	0,039245	—0,0599	0,07361
Резорцин	$C_6H_6O_2$	18	0—52	0,02201	0,05519	—0,0819
Тетраэтиламмония хлорид	$C_8H_{20}ClN$	21	0—63	0,031884	0,056	0,07122
Тиомочевина	CH_4N_2S	15	0—7	0,022995	0,05374	
Трихлоруксусная кислота	C_2HClO_2	12,5	0—61	0,02499	0,04153	
		20	10—30	0,025033	0,041387	
		25	0—94	0,025051	0,056119	0,061038
Триэтиламина хлоридрат	$C_6H_{16}ClN$	21	0—54	0,046	0,05558	—0,0869
Уретан	$C_3H_7NO_2$	20	0—56	0,021278	—0,05245	—0,073437
Фенол	C_6H_6O	15	0—5	0,02111	—0,0283	
		80	0—65	0,03462	—0,0686	
Формальдегид	CH_2O	15	0—40	0,022518	—0,05658	0,05542
Формамид	CH_3NO	25	22—96	0,021217	0,053199	—0,072529
Фурфурол	$C_5H_4O_2$	20	0—8	0,021827	0,05366	
		25	0—8	0,021664	0,0521	
Хлоральгидрат	$C_2H_3Cl_3O_2$	0	0—70	0,024489	0,042802	—0,071291
		15	0—78	0,024455	0,042198	0,04366
		30	0—90	0,024401	0,041887	0,06549
Хлоруксусная кислота	$C_2H_3ClO_2$	20	0—32	0,023648	0,05302	
		25	0—86	0,023602	0,0552	0,0722
Щавелевая кислота	$C_2H_2O_4$	0	0—4	0,025898	—0,033185	0,0441
		15	0—4	0,02494	—0,058	
		17,5	0—9	0,02494	—0,058	
		20	0—4	0,025264	0,051996	0,04254
		25	0—4	0,025108	—0,051607	0,04208
Этиламина хлоридрат	C_2H_8ClN	21	0—65	0,021193	—0,05307	—0,0747
Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	0	0—100	0,021483	0,052992	—0,05248
		15	0—6	0,02133	—0,05108	
Этиловый (диэтиловый) эфир	$C_4H_{10}O$	20	0—5	—0,02221	0,048	
		25	0—45	—0,02221	0,035	
Яблочная кислота	$C_4H_6O_5$	20	0—40	0,023933	0,05957	
		25	0—40	0,023736	0,04175	
Янтарная кислота	$C_4H_6O_4$	25	0—5,5	0,02304		

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ЧИСТОЙ ВОДЫ

ТАБЛИЦА I-107

Давление (в мм рт. ст.) насыщенного водяного пара в равновесии со льдом
при температурах от -15 до 0°C

Градусы Цельсия	Десятые доли градуса									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-14	1,361	1,348	1,336	1,324	1,312	1,300	1,288	1,276	1,264	1,253
-13	1,490	1,477	1,464	1,450	1,437	1,424	1,411	1,399	1,386	1,373
-12	1,632	1,617	1,602	1,588	1,574	1,559	1,546	1,532	1,518	1,504
-11	1,785	1,769	1,753	1,737	1,722	1,707	1,691	1,676	1,661	1,646
-10	1,950	1,934	1,916	1,899	1,883	1,866	1,849	1,833	1,817	1,800
-9	2,131	2,112	2,093	2,075	2,057	2,039	2,021	2,003	1,985	1,968
-8	2,325	2,306	2,285	2,266	2,246	2,226	2,207	2,187	2,168	2,149
-7	2,537	2,515	2,493	2,472	2,450	2,429	2,408	2,387	2,367	2,346
-6	2,765	2,742	2,718	2,695	2,672	2,649	2,626	2,603	2,581	2,559
-5	3,013	2,987	2,962	2,937	2,912	2,887	2,862	2,838	2,813	2,790
-4	3,280	3,252	3,225	3,198	3,171	3,144	3,117	3,091	3,065	3,039
-3	3,568	3,539	3,509	3,480	3,451	3,422	3,393	3,364	3,336	3,308
-2	3,880	3,848	3,816	3,785	3,753	3,722	3,691	3,660	3,630	3,599
-1	4,217	4,182	4,147	4,113	4,079	4,045	4,012	3,979	3,946	3,913
0	4,579	4,542	4,504	4,467	4,431	4,395	4,359	4,323	4,287	4,252

ТАБЛИЦА I-108

Давление (в мм рт. ст.) насыщенного водяного пара над переохлажденной водой
при температурах от -16 до 0°C

Градусы Цельсия	Десятые доли градуса									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-15	1,436	1,425	1,414	1,402	1,390	1,379	1,368	1,356	1,345	1,334
-14	1,560	1,547	1,534	1,522	1,511	1,497	1,485	1,472	1,460	1,449
-13	1,691	1,678	1,665	1,651	1,637	1,624	1,611	1,599	1,585	1,572
-12	1,834	1,819	1,804	1,790	1,776	1,761	1,748	1,734	1,720	1,705
-11	1,987	1,971	1,955	1,939	1,924	1,909	1,893	1,878	1,863	1,848
-10	2,149	2,134	2,116	2,099	2,084	2,067	2,050	2,034	2,018	2,001
-9	2,326	2,307	2,289	2,271	2,254	2,236	2,219	2,201	2,184	2,167
-8	2,514	2,495	2,475	2,456	2,437	2,418	2,399	2,380	2,362	2,343
-7	2,715	2,695	2,674	2,654	2,633	2,613	2,593	2,572	2,553	2,533
-6	2,931	2,909	2,887	2,866	2,843	2,822	2,800	2,778	2,757	2,736
-5	3,163	3,139	3,115	3,092	3,069	3,046	3,022	3,000	2,976	2,955
-4	3,410	3,384	3,359	3,334	3,309	3,284	3,259	3,235	3,211	3,187
-3	3,673	3,647	3,620	3,593	3,567	3,540	3,514	3,487	3,461	3,436
-2	3,956	3,927	3,898	3,871	3,841	3,813	3,785	3,757	3,730	3,702
-1	4,258	4,227	4,196	4,165	4,135	4,105	4,075	4,045	4,016	3,986
0	4,579	4,546	4,513	4,480	4,448	4,416	4,385	4,353	4,320	4,289

ТАБЛИЦА I-109

Давление (в мм рт. ст.) насыщенного водяного пара в равновесии с водой
при температурах от 0 до 100°C ¹

Градусы Цельсия	Десятые доли градуса									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	4,579	4,613	4,647	4,681	4,715	4,750	4,785	4,820	4,855	4,890
1	4,926	4,962	4,998	5,034	5,070	5,107	5,144	5,181	5,219	5,256
2	5,294	5,332	5,370	5,408	5,447	5,486	5,525	5,565	5,605	5,645
3	5,685	5,725	5,766	5,807	5,848	5,889	5,931	5,973	6,015	6,058
4	6,101	6,144	6,187	6,230	6,274	6,318	6,363	6,408	6,453	6,498
5	6,543	6,589	6,635	6,681	6,728	6,775	6,822	6,869	6,917	6,965
6	7,013	7,062	7,111	7,160	7,209	7,259	7,309	7,360	7,411	7,462
7	7,513	7,565	7,617	7,669	7,722	7,775	7,828	7,882	7,936	7,990
8	8,045	8,100	8,155	8,211	8,267	8,323	8,380	8,437	8,494	8,551
9	8,609	8,668	8,727	8,786	8,845	8,905	8,965	9,025	9,086	9,147

¹ Holborn, Scheel, Henning. Wärmetabellen, Brunswick, 1909.

Продолжение

Градусы Цельсия	Десятые доли градуса									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	9,209	9,21	9,333	9,395	9,458	9,521	9,585	9,649	9,714	9,779
11	9,844	9,910	9,976	10,042	10,109	10,176	10,244	10,312	10,380	10,449
12	10,518	10,588	10,658	10,728	10,799	10,870	10,941	11,013	11,085	11,158
13	11,231	11,305	11,379	11,453	11,528	11,604	11,680	11,756	11,833	11,910
14	11,987	12,065	12,144	12,223	12,302	12,382	12,462	12,543	12,624	12,706
15	12,788	12,870	12,953	13,037	13,121	13,205	13,290	13,375	13,461	13,547
16	13,634	13,721	13,809	13,898	13,987	14,076	14,166	14,256	14,347	14,438
17	14,530	14,622	14,715	14,809	14,903	14,997	15,092	15,188	15,284	15,380
18	15,477	15,575	15,673	15,772	15,871	15,971	16,071	16,171	16,272	16,374
19	16,477	16,581	16,685	16,789	16,894	16,999	17,105	17,212	17,319	17,427
20	17,535	17,644	17,753	17,863	17,974	18,085	18,197	18,309	18,422	18,536
21	18,650	18,765	18,880	18,996	19,113	19,231	19,349	19,468	19,587	19,707
22	19,827	19,948	20,070	20,193	20,316	20,440	20,565	20,690	20,815	20,941
23	21,065	21,196	21,324	21,453	21,583	21,714	21,845	21,977	22,110	22,243
24	22,377	22,512	22,648	22,785	22,922	23,060	23,198	23,337	23,476	23,616
25	23,756	23,897	24,039	24,182	24,326	24,471	24,617	24,764	24,912	25,060
26	25,203	25,359	25,509	25,660	25,812	25,964	26,117	26,271	26,426	26,582
27	26,739	26,897	27,055	27,214	27,374	27,535	27,697	27,858	28,021	28,185
28	28,349	28,514	28,680	28,847	29,015	29,184	29,354	29,525	29,697	29,870
29	30,043	30,217	30,392	30,568	30,745	30,923	31,102	31,281	31,461	31,642
30	31,824	32,007	32,191	32,376	32,561	32,747	32,934	33,112	33,222	33,503
31	33,695	33,888	34,082	34,276	34,471	34,667	34,864	35,062	35,261	35,462
32	35,663	35,865	36,068	36,272	36,477	36,683	36,891	37,099	37,308	37,518
33	37,729	37,942	38,155	38,369	38,584	38,801	39,018	39,237	39,457	39,677
34	39,898	40,121	40,344	40,569	40,796	41,023	41,251	41,480	41,710	41,942
35	42,175	42,409	42,644	42,880	43,117	43,355	43,595	43,836	44,078	44,320
36	44,563	44,808	45,054	45,301	45,549	45,799	46,050	46,302	46,556	46,811
37	47,067	47,324	47,582	47,841	48,102	48,364	48,627	48,891	49,157	49,424
38	49,692	49,961	50,231	50,502	50,774	51,048	51,323	51,600	51,879	52,160
39	52,442	52,725	53,009	53,294	53,580	53,867	54,156	54,446	54,737	55,030
40	55,324	55,61	55,91	56,21	56,51	56,81	57,11	57,41	57,72	58,03
41	58,34	58,65	58,96	59,27	59,58	59,90	60,22	60,54	60,86	61,18
42	61,50	61,82	62,14	62,47	62,80	63,13	63,46	63,79	64,12	64,46
43	64,80	65,14	65,48	65,82	66,16	66,51	66,86	67,21	67,56	67,91
44	68,26	68,61	68,97	69,33	69,69	70,05	70,41	70,77	71,14	71,51
45	71,88	72,25	72,62	72,99	73,36	73,74	74,12	74,50	74,88	75,26
46	75,65	76,04	76,43	76,82	77,21	77,60	78,00	78,40	78,80	79,20
47	79,60	80,00	80,41	80,82	81,23	81,64	82,05	82,46	82,87	83,29
48	83,71	84,13	84,56	84,99	85,42	85,85	86,28	86,71	87,14	87,58
49	88,02	88,46	88,90	89,34	89,79	90,24	90,69	91,14	91,59	92,05

Температура, °C

десятки	единицы									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	92,51	97,20	102,09	107,20	112,51	118,04	123,80	129,82	136,08	142,60
60	149,38	156,43	163,77	171,38	179,31	187,54	196,09	204,96	214,17	223,73
70	233,7	243,9	254,6	265,7	277,2	289,1	301,4	314,1	327,3	341,0
80	355,1	369,7	384,9	400,6	416,8	433,6	450,9	468,7	487,1	506,1

Десятые доли градуса

Градусы Цельсия	Десятые доли градуса									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
90	525,76	527,76	529,77	531,78	533,80	535,82	537,86	539,90	541,95	544,00
91	546,05	548,11	550,18	552,26	554,35	556,44	558,53	560,64	562,75	564,87
92	566,99	569,12	571,26	573,40	575,55	577,71	579,87	582,04	584,22	586,41
93	588,60	590,80	593,00	595,21	597,43	599,66	601,89	604,13	606,38	608,64
94	610,90	613,17	615,44	617,72	620,01	622,31	624,61	626,92	629,24	631,57
95	633,90	636,24	638,59	640,94	643,30	645,67	648,05	650,43	652,82	655,22
96	657,62	660,03	662,45	664,88	667,31	669,75	672,20	674,66	677,12	679,69
97	682,07	684,55	687,04	689,54	692,05	694,57	697,10	699,63	702,17	704,71
98	707,27	709,83	712,40	714,98	717,56	720,15	722,75	725,36	727,97	730,61
99	733,24	735,88	738,53	741,18	743,85	746,52	749,20	751,89	754,58	757,29
100	760,00	762,72	765,45	768,19	770,93	773,68	776,44	779,22	782,00	784,78
101	787,57	790,37	793,18	796,00	798,82	801,66	804,50	807,35	810,21	813,08

РАСТВОРИМОСТЬ

Данные по растворимости заимствованы из работы L a n g e (Handbook of Chemistry, 10 ed., New York, 1961).
Растворимость газов в воде при различных температурах см. A t a s k,

Handbook of Chemical Data, New York, 1957. Растворимость углеводородов в воде при высоком давлении см. J. Chem. Eng. Data, 4, 212 (1959).

ТАБЛИЦА I-110

Растворимость неорганических соединений в воде при различных температурах

В таблице приведены величины растворимости, показывающие какое количество безводного вещества (в граммах) может быть растворено в 100 г

воды при данной температуре. Следует иметь в виду, что твердая фаза дает гидраты, находящиеся в равновесии с насыщенным раствором.

Название	Формула	Вода в твердой фазе	Температура, °C													
			0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100			
Азота двуокись	NO ₂			0,1705	0,1211											
Азота окись	NO		0,00984	0,00757	0,00618	0,0517	0,00440	0,00376	0,00324	0,00267	0,00199	0,00114	0			
Алюминиево-аммонийные квасцы	(NH ₄) ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄	24H ₂ O	2,1	4,99	7,74	10,94	14,88	20,10	26,70							109,7 ^{95°}
Алюминия сульфат	Al ₂ (SO ₄) ₃	18H ₂ O	31,2	33,5	36,4	40,4	46,1	52,2	59,2	66,1	73,0	80,8				89,0
Алюминия хлорид	AlCl ₃	6H ₂ O			69,86 ^{15°}											
Аммониево-хромовые квасцы	(NH ₄) ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄	24H ₂ O			10,78 ^{25°}											
Аммония бикарбонат	NH ₄ HCO ₃		11,9	15,8	21	27										
Аммония бихромат	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇					47,17										
Аммония бромид	NH ₄ Br		60,6	65	75,5	83,2	91,1	99,2	107,8	116,8	126	135,6	145,6			
Аммония ванадат	NH ₄ VO ₃				0,48	0,84	1,32	1,78	3,05							
Аммония нитрид	NH ₄ I		154,2	163,2	172,3	181,4	190,5	199,6	208,9	218,7	228,8	238,8	250,3			
Аммония нитрат	NH ₄ NO ₃		118,3		192	241,8	297,0	344,0	421,0	499,0	580,0	740,0	871,0			
Аммония оксалат	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1H ₂ O	2,2	3,1	4,4	5,9	8,0									
Аммония персульфат	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		58,2													
Аммония перхлорат	NH ₄ ClO ₄		11,56		20,85		30,58		39,05		48,19		57,01			
Аммония роданид	NH ₄ SCN		119,8	144	170	207,7										
Аммония сульфат	(NH ₄) ₂ SO ₄		70,6	73,0	75,4	78,0	81,0		88,0		95,3		103,3			
Аммония фосфат вторичный	(NH ₄) ₂ HPO ₄				131 ^{15°}											
Аммония фосфит первичный	NH ₄ H ₂ PO ₃		171		190 ^{14,5°}	260 ^{31°}										
Аммония хлорид	NH ₄ Cl		29,4	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	60,2	65,6	71,3	77,3			
Аммония хлороплатат	(NH ₄) ₂ [PtCl ₆]			0,7												1,25
Аммония хромат	(NH ₄) ₂ CrO ₄					40,4										
Аммония-магния фосфат	NH ₄ MgPO ₄	6H ₂ O	0,023		0,052			0,036	0,030	0,040	0,016	0,019				
Аммония-марганца фосфат	NH ₄ MnPO ₄	7H ₂ O			0		0		0	0,005	0,007					
Бария ацетат	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	3H ₂ O	59	63	71											
Бария ацетат	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1H ₂ O				75	79	77	74	74						75
Бария гидроксид	Ba(OH) ₂	8H ₂ O	1,67	2,48	3,89	5,59	8,22	13,12	20,94		101,4					
Бария нитрид	BaI ₂	6H ₂ O	170,2	185,7	203,1	219,6										
Бария нитрид	BaI ₂	2H ₂ O					231,9		247,3		261,0					271,7
Бария карбонат	BaCO ₃			0,0016 ^{8°}	0,0022 ^{18°}	0,0024 ^{24°}										
Бария нитрат	Ba(NO ₃) ₂		5,0	7,0	9,2	11,6	14,2	17,1	20,3		27,0		34,2			
Бария нитрит	Ba(NO ₂) ₂	1H ₂ O			67,5						205,8		300			
Бария оксалат	BaC ₂ O ₄			0,0016 ^{8°}	0,0022 ^{18°}	0,0024 ^{24°}										
Бария перхлорат	Ba(ClO ₄) ₂	3H ₂ O	205,8		289,1		358,7	426,3		495,2		562,3				
Бария сульфат	BaSO ₄		1,15 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻⁴	2,4 · 10 ⁻⁴	2,85 · 10 ⁻⁴										
Бария хлорат	Ba(ClO ₃) ₂	1H ₂ O	20,34	26,95	33,80	41,70	49,61		66,81		84,84		104,9			
Бария хлорид	BaCl ₂	2H ₂ O	31,6	33,3	35,7	38,2	40,7	43,6	46,4	49,4	52,4		58,8			
Бария хромат	BaCrO ₄		0,0002	0,00028	0,00037	0,00046										
Бериллия сульфат	BeSO ₄	6H ₂ O				52		60,67								
Бериллия сульфат	BeSO ₄	4H ₂ O				43,78	46,74				62					
Бериллия сульфат	BeSO ₄	2H ₂ O														
Бора окись	B ₂ O ₃		1,1	1,5	2,2		4,0		6,2		84,76	83	100			
Борная кислота	H ₃ BO ₃		2,66	3,57	5,04	6,60	8,72	11,54	14,81	16,73	23,75	30,38	40,25			
Бром	Br ₂		4,22	3,4	3,20	3,13										
Бромистоводородная кислота	HBr		221,2	210,3	198			171,5								130

Название	Формула	Вода в твердой фазе	Температура, °С												
			0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100		
Меди хлорид	CuCl	1,52 ^{25°}
хлорид	CuCl ₂	2H ₂ O	70,7	73,76	77,0	80,34	83,8	87,44	91,2	99,2	107,9
Молибдена окись	MoO ₃	2H ₂ O	0,138	0,264	0,476	0,687	1,206	2,055	2,106
Мышьяка окись	As ₂ O ₅	59,5	62,1	65,8	69,5	71,2	73,0	75,1	76,7
сульфид	As ₂ S ₃	5,17·10 ⁻⁶ при 18°
Натрия арсенат вторичный	Na ₂ HAsO ₄	12H ₂ O	7,3	15,5	26,5	37	47	65	85
ацетат	Na ₂ C ₂ H ₃ O ₂	3H ₂ O	36,3	40,8	46,5	54,5	65,5	83	139
ацетат	Na ₂ C ₂ H ₃ O ₂	119	121	123,5	126	129,5	134	139,5	146	153	161	170
бикарбонат	NaHCO ₃	6,9	8,15	9,6	11,1	12,7	14,45	16,4
бихромат	Na ₂ Cr ₂ O ₇	2H ₂ O	163,0	177,8	244,8	316,7	376,2	426,3
бихромат	Na ₂ Cr ₂ O ₇
ванадат	NaVO ₃	2H ₂ O	15,3 ^{25°}	30,2	68,4
ванадат	NaVO ₃	21,10 ^{26°}	26,23	32,97	36,9	38,8 ^{75°}
гидроокись	NaOH	4H ₂ O	42
гидроокись	NaOH	3,5H ₂ O	51,5
гидроокись	NaOH	1H ₂ O	109	119	129	145	174	342
гидроокись	NaOH	313
карбонат	Na ₂ CO ₃	10H ₂ O	7	12,5	21,5	38,8	46,4	45,8	45,5
карбонат	Na ₂ CO ₃	1H ₂ O	50,5	48,5	180
нитрат	NaNO ₃	73	80	88	96	104	114	124	148	163,2
нитрит	NaNO ₂	72,1	78,0	84,5	91,6	98,4	104,1	132,6	162,2
оксалат	Na ₂ C ₂ O ₄	6,33
пирофосфат	Na ₄ P ₂ O ₇	10H ₂ O	3,16	3,95	6,23	9,95	13,50	17,45	21,83	30,04	40,26
сульфат	Na ₂ SO ₄	10H ₂ O	5,0	9,0	19,4	40,8
сульфат	Na ₂ SO ₄	7H ₂ O	19,5	30	44
сульфат	Na ₂ SO ₄	48,8	46,7	45,3	43,7	42,3
сульфид	Na ₂ S	9H ₂ O	15,42	18,8	22,5	28,5
сульфид	Na ₂ S	5,5H ₂ O	39,82	42,69	45,73	51,40	59,23
сульфид	Na ₂ S	6H ₂ O	36,4	39,1	43,31	49,14	57,28
сульфит	Na ₂ SO ₃	7H ₂ O	13,9	20	26,9	36
сульфит	Na ₂ SO ₃	28	28,2	28,8	28,3
тетраборат	Na ₂ B ₄ O ₇	10H ₂ O	1,3	1,6	2,7	3,9	10,5	29,3
тетраборат	Na ₂ B ₄ O ₇	5H ₂ O	24,4	31,5	41	52,5
фосфат	Na ₃ PO ₄	12H ₂ O	1,5	4,1	11	20	31	43	55	81	108
фосфат первичный	NaH ₂ PO ₄	2H ₂ O	57,9	69,9	85,2	106,5	138,2
фосфат первичный	NaH ₂ PO ₄	1H ₂ O	158,6
фосфат первичный	NaH ₂ PO ₄	179,3	190,3	207,3	223,3	246,6
фосфат вторичный	Na ₂ HPO ₄	12H ₂ O	1,67	3,6	7,7	29,8
фосфат вторичный	Na ₂ HPO ₄	7H ₂ O	51,8
фосфат вторичный	Na ₂ HPO ₄	2H ₂ O	80,2	82,9	88,1	92,4	102,9
фосфат вторичный	Na ₂ HPO ₄	102,2
хлорат	NaClO ₂	79	89	101	113	126	140	155	172	189	230

хлорид	NaCl		35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8
хромат	Na ₂ CrO ₄	10H ₂ O	31,70	56,17	88,7								
хромат	Na ₂ CrO ₄	4H ₂ O				88,7	95,96	104	114,6				
хромат	Na ₂ CrO ₄									123,0	124,8		125,9
Никеля нитрат	Ni(NO ₃) ₂	6H ₂ O	79,58		96,31		122,2						
нитрат	Ni(NO ₃) ₂	3H ₂ O							163,1	169,1			235,1
сульфат	NiSO ₄	7H ₂ O	27,22	32		42,46							
сульфат	NiSO ₄	6H ₂ O						50,15	54,80	59,44	63,17		76,7
хлорид	NiCl ₂	6H ₂ O	53,9	59,5	64,2	68,9	73,3	78,3	82,2	85,2			87,6
Олова сульфат	SnSO ₄				19								18
хлорид	SnCl ₂		83,9		269,8 ^{15°}								
Ртуты хлорид	HgCl		0,00014		0,0002		0,0007						
Свинца ацетат	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	3H ₂ O				55,04 ^{25°}							
бромид	PbBr ₂		0,4554		0,85	1,15	1,53	1,94	2,36		3,34		4,75
карбонат	PbCO ₃				0,00011								
нитрат	Pb(NO ₃) ₂		38,8	48,3	56,5	66	75	85	95		115		38,8
сульфат	PbSO ₄		0,0028	0,0035	0,0041	0,0049	0,0056						
фторид	PbF ₂			0,060	0,064	0,068							
хлорид	PbCl ₂		0,6728		0,99	1,20	1,45	1,70	1,98		2,62		3,34
хромат	PbCrO ₄				7·10 ⁻⁶								
Серы двуокись	SO ₂		22,83	16,21	11,29	7,81	5,41	4,5					
Серебра нитрат	AgNO ₃		122	170	222	300	376	455	525		669		952
сульфат	Ag ₂ SO ₄		0,573	0,695	0,796	0,888	0,979	1,08	1,15	1,22	1,30	1,36	1,41
цианид	AgCN				2,2·10 ⁻⁵								
Стронция ацетат	Sr(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	4H ₂ O	36,9	43,61									
ацетат	Sr(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0,5H ₂ O		42,95	41,6	39,5		37,35		36,24	36,10		36,4
нитрат	Sr(NO ₃) ₂	1H ₂ O	52,7		64,0			83,8	97,2			130,4	139
нитрат	Sr(NO ₃) ₂	4H ₂ O	40,1		70,5								
нитрат	Sr(NO ₃) ₂					88,6	90,1		93,8	96	98	100	
сульфат	SrSO ₄		0,0113		0,0114	0,0114							
хлорид	SrCl ₂	6H ₂ O	43,5	47,7	52,9	58,7	65,3	72,4	81,8				
хлорид	SrCl ₂	2H ₂ O								85,9	90,5		100,8
Сурьмы сульфид	Sb ₂ S ₃				0,000175 ^{18°}								
фторид	SbF ₃		384,7		444,7	563,6							
Таллия сульфат	Tl ₂ SO ₄		2,70	3,70	4,87	6,16		9,21	10,92	12,74	14,61	16,53	18,45
Торния сульфат	Th(SO ₄) ₂	9H ₂ O	0,74	0,98	1,38	1,995	2,998	5,22					
сульфат	Th(SO ₄) ₂	8H ₂ O	1,0	1,25	1,62					6,64			
сульфат	Th(SO ₄) ₂	6H ₂ O	1,50		1,90	2,45				1,63	1,09		
сульфат	Th(SO ₄) ₂	4H ₂ O					4,04	2,54					
Углерода двуокись	CO ₂		0,3346	0,2318	0,1688	0,1257	0,0973	0,0761	0,0576				0
окись	CO		0,0044	0,0035	0,0028	0,0024	0,0021	0,0018	0,0015	0,0013	0,0010	0,0006	0
Хлор	Cl ₂		1,46	0,980	0,716	0,562	0,451	0,386	0,324	0,274	0,219	0,125	0
Хлористоводородная кислота	HCl		82,3			67,3	63,3	59,6	56,1				
Хромовый ангидрид	CrO ₃		164,9				174,0	182,1				275,5	206,8
Цезия нитрат	CsNO ₃		9,33	14,9	23,0	33,9	47,2	64,4	83,8	107,0	134,0	163,0	197,0
сульфат	Cs ₂ SO ₄		167,1	173,1	178,7	184,1	189,9	194,9	199,9	205,0	210,3	214,9	220,3
хлорид	CsCl		161,4	174,7	186,5	197,3	203,0	218,5	229,7	239,5	250,0	260,1	270,5
Цинка нитрат	Zn(NO ₃) ₂	6H ₂ O	94,78		118,3								
нитрат	Zn(NO ₃) ₂	3H ₂ O					206,9						
сульфат	ZnSO ₄	7H ₂ O	41,9	47	54,4								
сульфат	ZnSO ₄	6H ₂ O					70,1	76,8					
сульфат	ZnSO ₄	1H ₂ O									86,6	83,7	80,8
хлорат	Zn(ClO ₃) ₂	6H ₂ O	145,0	152,5									
хлорат	Zn(ClO ₃) ₂	4H ₂ O			200,3	209,2	223,2	273,1					

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

Ниже приводятся данные о коэффициентах термического расширения ряда веществ в газообразном, твердом и жидком состояниях.

Более подробные сведения можно найти в International Critical Tables*.

ТАБЛИЦА I-111

Термическое расширение газов

В таблице приведены коэффициенты термического расширения при постоянном давлении (α_p) и постоянном объеме (α_v) в интервале температур 0—100° С. Истинные значения этих коэффициентов можно определить из соотношений $\alpha_p = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dt} \right)_p$ и $\alpha_v = \frac{1}{p_0} \left(\frac{dp}{dt} \right)_v$.

Данные заимствованы из работы Соррок, Phil. Mag. (7), 19, 446 (1935).

Сведения о коэффициентах расширения для окиси углерода см. Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960.

Газ	Первоначальное давление, мм рт. ст.	Коэффициент $\alpha_p \cdot 10^6$, град ⁻¹	Первоначальное давление, мм рт. ст.	Коэффициент $\alpha_v \cdot 10^6$, град ⁻¹	Газ	Первоначальное давление, мм рт. ст.	Коэффициент $\alpha_p \cdot 10^6$, град ⁻¹	Первоначальное давление, мм рт. ст.	Коэффициент $\alpha_v \cdot 10^6$, град ⁻¹
Азот	760	3671	760	3672	Закись азота	760	3732	760	3719
	994	3673,4	994	3674		Кислород	760	3674	760
Аммиак	760	3790	760	3767,8		1000	3673,3	1000	3675,7
Аргон	760	3672,4	517	3668	Криптон	862	3691,6	1000	3689,9
	1000	3676	760	3672			1000	3696,7	
Водород	760	3660,3	1000	3675	Ксенон	1000	3739,5	1000	3720
	1096	3659,0	1000	3662,7	Метан	760	3682	760	3679
Воздух	760	3671,1	760	3671,6	Неон	760	3660,6	760	3662,8
	1000	3674	1000	3675		1007	3660,2	1362,8	3662,3
Гелий	760	3659,1	760	3661,3	Окись углерода	760	3672	760	3673
	994	3657,9	1000	3660,7	Хлор	760	3830	760	3673
Двуокись серы	760	3880	760	3840	Хлористый водород	760	3734	760	3721
Двуокись углерода	760	3725	760	3711	Циан (днциан)	760	3870	760	3830
	1000	3726	1000	3726	Этилен	760	3735	760	3722

ТАБЛИЦА I-112

Линейное расширение простых веществ в твердом состоянии¹

В таблице приведены коэффициенты S (истинный коэффициент расширения при данной температуре), M (средний коэффициент расширения в указанных пределах температур), α и β [коэффициенты в формуле $l_t = l_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$, где l_t — длина при данной температуре t ; l_0 — длина при 0° С].

Вещество	Температура, °С	$S \cdot 10^4$, град ⁻¹	Пределы температур, °С	$M \cdot 10^4$, град ⁻¹	Пределы температур, °С	$\alpha \cdot 10^4$, град ⁻¹	$\beta \cdot 10^6$, град ⁻²
Алюминий	20	0,224	0—500	0,22	0,009
	100	0,235					
	300	0,284					
	500	0,311					
Висмут	20	0,014	0—100	0,045	-105÷+502	0,0428	0,00058
	20	0,103⊥					
Вольфрам ²	27	0,0444					

¹ См. также Smithsonian Physical Tables, 9 ed., Washington, 1954, Table 142, — Goldsmith, Waterman, WADC-TR-58-476, 1959, — Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960.

² Вольфрам (300—2700° С):

$$l_t = l_{300} [1 + 4,4 \cdot 10^{-6} (t - 300) + 4,5 \cdot 10^{-10} (t - 300)^2]$$

* International Critical Tables, New York, vol I, 1926; vol II, 1927. См также СТЭ, Справочник физических, химических и технологических величин, т. V, 1930.

Продолжение

Вещество	Температура, °C	$\alpha \cdot 10^4$, град ⁻¹	Пределы температур, °C	$M \cdot 10^4$, град ⁻¹	Пределы температур, °C	$\alpha \cdot 10^4$, град ⁻¹	$\beta \cdot 10^6$, град ⁻²
Железо	40	0,1210	0—100	0,11			
мягкое ковкое	20	0,119			0—750	0,1170	0,0053
сварочное	20	0,140	17—100	0,143	0—520	0,142	0,0022
Золото	20	0,140	—191 ÷ + 17	0,132			
Индий	40	0,417					
Иод	20	0,065	—190 ÷ + 17	0,837			
Иридий	20	0,065			0—80	0,0636	0,0032
					1070—1720	0,0679	0,0011
Кадмий	0	0,54	—180 ÷ — 140	0,59	20—100	0,526	
	0	0,20⊥	—180 ÷ — 140	0,117⊥	20—100	0,214⊥	
Калий	20	0,123	0—50	0,83			
Кобальт	40	0,0763	—3 ÷ + 18	0,0249	6—121	0,121	0,064
Кремний	20	0,254	—100 ÷ + 20	0,240	—75 ÷ — 67	0,0182	
Магний	20	0,254	20—100	0,260	20—500	0,2480	0,0096
Марганец	20	0,233	0—100	0,228			
			—190 ÷ 0	0,159	20—300	0,216	0,0121
Медь	20	0,162			0—625	0,161	0,0040
	100	0,166					
	200	0,170					
	300	0,175					
Молибден ¹	20	0,053	0—100	0,052	—142 ÷ + 19	0,0515	0,0057
			25—100	0,049	19—305	0,0501	0,0014
			25—500	0,055			
Мышьяк	20	0,05					
Натрий	20	0,126	—190 ÷ — 17	0,622	0—50	0,72	
Никель	20	0,126	0—100	0,130	—190 ÷ + 20	0,1308	0,0166
					20—300	0,1236	0,0066
					500—1000	0,1346	0,0033
Олово	20	0,214			8—95	0,2033	0,0263
Осмий	40	0,066					
Палладий	20	0,1173			—190 ÷ + 100	0,1152	0,00517
					0—1000	0,1167	0,0022
Платина	20	0,0887			—190 ÷ — 100	0,0875	0,00314
	20	0,0893			0—80	0,0890	0,00121
					0—1000	0,0887	0,00132
Родий	40	0,0850	6—21	0,0876	—112 ÷ — 75	0,0746	
Рутений	40	0,0963					
Свинец (99,9%)	100	0,291	20—100	0,291	100—240	0,269	0,011
	280	0,343	20—200	0,300			
Селен	0	0,439	0—100	0,660			
Серебро	20	0,1846	0—100	0,197	0—875	0,1827	0,00479
	20	0,195			20—500	0,1939	0,00295
Сталь	20	0,114			0—750	0,1118	0,0053
Сурьма	20	0,136					
	20	0,080⊥					
Таллий	40	0,302					
Тантал ²	20	0,065	—78 ÷ 0	0,099	20—400	0,0646	0,0009
			0—100	0,0655			

¹ Молибден (300—2500° C):

$$l_t = l_{300} [1 + 5 \cdot 10^{-6} (t - 300) + 10,5 \cdot 10^{-10} (t - 300)^2]$$

² Тантал (300—2800° C):

$$l_t = l_{300} [1 + 6,6 \cdot 10^{-6} (t - 300) + 5,2 \cdot 10^{-10} (t - 300)^2]$$

Продолжение

Вещество	Температура, °C	$\alpha \cdot 10^4$, град ⁻¹	Пределы температур, °C	$M \cdot 10^4$, град ⁻¹	Пределы температур, °C	$\alpha \cdot 10^4$, град ⁻¹	$\beta \cdot 10^6$, град ⁻²
Теллур	20	0,016					
Углерод	20	0,272⊥					
алмаз	50	0,012					
графит	50	0,06					
Хром	20	0,643	20—100	0,068	20—500	0,086	
Цинк ¹	20	0,125⊥	—140÷—100	0,656	0—400	0,354	0,010
	20	0,358	20—100	0,639			
	20	0,358	20—100	0,141⊥			

¹ Данные для цинка (последняя строка) скорректированы согласно Grüneisen, Goens, Z. Phys., 29, 141 (1924).

ТАБЛИЦА I-113

Объемное расширение жидкостей¹

В таблице приведены коэффициенты α , β и γ , входящие в формулу $V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$, где V_0 — первоначальный объем при 0° C; V_t — объем при температуре t ; t — любая температура в пределах, указанных во второй графе. Кроме того, приведены значения истинного коэффициента объемного расширения C , соответствующие $t = 20^\circ$ C.

Жидкость	t , °C	$\alpha \cdot 10^3$, град ⁻¹	$\beta \cdot 10^6$, град ⁻²	$\gamma \cdot 10^9$, град ⁻³	$C \cdot 10^3$, град ⁻¹ (при 20° C)
Ацетон	0—54	1,3240	3,8090	—0,87983	1,487
Бензол	11—81	1,17626	1,27776	0,80648	1,237
Бром	0—59	1,06218	1,87714	—0,30854	1,132
Вода	0—33	—0,06427	8,5053	—6,7900	0,207
Глицерин	24—120	0,4853	0,4895	0,505	0,505
Нефть (плотность 0,8467)	24—120	0,8994	1,396	0,955	0,955
Оливковое масло	0—33	0,6821	1,1405	—0,539	0,721
Пентан	0—33	1,4646	3,09319	1,6084	1,608
Ртуть	0—100	0,18182	0,0078	0,18180	0,18180
Серная кислота (10,9% раствор)	0—30	0,2835	2,580	0,387	0,387
Серная кислота (100%)	0—30	0,5758	—0,432	0,558	0,558
Сероуглерод					
при $P_{abc} = 1$ ат	—34÷+60	1,13980	1,37065	1,91225	1,218
при $P_{abc} = 500$ ат	0—50	0,940			
при $P_{abc} = 3000$ ат	0—50	0,581			
Скипидар	—9÷+106	0,9003	1,9595	—0,44998	0,973
Соляная кислота (33,2% раствор)	0—33	0,4460	0,215	0,455	0,455
Спирт					
амиловый	—15÷+80	0,9001	0,6573	1,18458	0,902
метиловый	0—61	1,1342	1,3635	0,8741	1,199
этиловый (30 объемн. %)	18—39	0,2928	10,790	—11,87	
этиловый (50 объемн. %)	0—39	0,7450	1,85	0,730	
этиловый (99 объемн. %)	24—46	1,012	2,20	1,12	
Сульфат натрия (24% раствор)	11—40	0,3599	1,258	0,410	
Уксусная кислота	16—107	1,0630	0,12636	1,0876	1,071

¹ Smithsonian Physical Tables, 9 ed., Washington, 1954, Table 269.

См. также Cook, Brit. J. Appl. Phys., 7, 285 (1956) и Harlow, Phil. Mag., 7, 674 (1929) (для ртути). — Johnson (ed) WADD-TR-60-56, 1960 (для азота и аргона). — Sherman, Sherman, J. Am. Chem. Soc., 50, 1119 (1928) (для бромформы). — Samson, Ann. Phys., 9, 91 (1928) (для глицерина).

Продолжение

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$	$\beta \cdot 10^6, \text{град}^{-2}$	$\gamma \cdot 10^8, \text{град}^{-3}$	$C \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$ (при 20°C)
Фенол	36—157	0,8340	0,10732	0,4446	1,090
Хлорид калия (24,3% раствор) . . .	16—25	0,2695	2,080	0,353
Хлорид кальция (5,8% раствор) . .	18—25	0,07876	4,2742	0,290
Хлорид кальция (40,9% раствор) . .	17—24	0,42383	0,8571	0,458
Хлорид натрия (20,6% раствор) . . .	0—29	0,3640	1,237	0,414
Хлороформ	0—63	1,10715	4,66473	-1,74328	1,273
Четыреххлористый углерод	0—76	1,18384	0,89881	1,35135	1,236
Этиловый (диэтиловый) эфир	-15 ÷ +38	1,51324	2,35918	4,00512	1,656

ТАБЛИЦА I-114

Объемное расширение твердых тел¹

В таблице приведены преимущественно средние значения коэффициента объемного расширения C , входящего в уравнение $V_2 = V_1(1 + C\Delta t)$, где V_2 и V_1 — объемы твердого тела при температурах t_2 и t_1 ; $\Delta t = t_2 - t_1$ — перепад температур. Если указано одно значение температуры (а не пределы ее изменения), то в этом случае C представляет собой истинный коэффициент объемного расширения при данной температуре.

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$C \cdot 10^4, \text{град}^{-1}$	Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$C \cdot 10^4, \text{град}^{-1}$
Алмаз	40	0,0354	Парафин	20	5,88
Берилл	0—100	0,0105	Платина	0—100	0,265
Висмут	0—100	0,3948	Свинец	0—100	0,8399
Железо	0—100	0,3550	Сера	13,2—50,3	2,23
Золото	0—100	0,4411	Серебро	0—100	0,5831
Изумруд	40	0,168	Стеариновая кислота	33,8—45,4	8,1
Каменная соль	50—60	1,2120	Стекло		
Каучук	20	4,87	боросиликатное (59 III)	20—100	0,156
Кварц	0—100	0,3840	обычное трубное	0—100	0,276
Лед	-20 ÷ -1	1,1250	твердое	0—100	0,214
Медь	0—100	0,4998	чисто кварцевое	0—80	0,0129
Натрий	20	2,13	Сурьма	0—109	0,3167
Олово	0—100	0,6889	Цинк	0—100	0,8928

Дополнения к табл. I-114

Алюминий² (100—530° C):

$$V = V_0(1 + 2,16 \cdot 10^{-5}t + 0,95 \cdot 10^{-8}t^2)$$

Кадмий² (130—270° C):

$$V = V_0(1 + 8,04 \cdot 10^{-5}t + 5,9 \cdot 10^{-8}t^2)$$

Медь,² (110—300° C):

$$V = V_0(1 + 1,62 \cdot 10^{-5}t + 0,2 \cdot 10^{-8}t^2)$$

Канифоль³ (0—34° C):

$$V = V_0(1 + 2,21 \cdot 10^{-4}t + 0,31 \cdot 10^{-6}t^2)$$

Канифоль (34—150° C):

$$V = V_0[1 + 7,40 \cdot 10^{-4}(t-34) + 5,91 \cdot 10^{-6}(t-34)^2]$$

Свинец² (100—280° C):

$$V = V_0(1 + 1,60 \cdot 10^{-5}t + 3,2 \cdot 10^{-8}t^2)$$

Шеллак³ (0—46° C):

$$V = V_0(1 + 2,73 \cdot 10^{-4}t + 0,39 \cdot 10^{-6}t^2)$$

Шеллак (46—100° C):

$$V = V_0[1 + 13,10 \cdot 10^{-4}(t-46) + 0,62 \cdot 10^{-6}(t-46)^2]$$

Кремнезем стекловидный⁴ (0—300° C):

$$V = V_0[1 + 10^{-8}(93,6t + 0,7776t^2 - 0,003315t^3 + 0,00005244t^4)]$$

Сахар³ (0—67° C):

$$V = V_0(1 + 2,34 \cdot 10^{-4}t + 0,14 \cdot 10^{-6}t^2)$$

Сахар (67—160° C):

$$V = V_0[1 + 5,02 \cdot 10^{-4}(t-67) + 0,43 \cdot 10^{-6}(t-67)^2]$$

Цинк² (120—360° C):

$$V = V_0(1 + 8,50 \cdot 10^{-5}t + 3,9 \cdot 10^{-8}t^2)$$

¹ Smithsonian Physical Tables, 9 ed., Washington, 1954, Table 268.² Uffelman, Phil. Mag., 10, 633 (1930).³ Samsen, Ann. phys., 9, 83 (1928).⁴ Harlow, Phil. Mag., 7, 674 (1929).

КРИТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Критические константы соответствуют так называемому критическому состоянию, т. е. состоянию, при котором исчезает различие между двумя фазами, находящимися в равновесии (например, между жидкостью и ее насыщен-

ным паром). Ниже приведены критические температуры $t_{кр}$, давления $p_{кр}$, плотности $\rho_{кр}$ и удельные объемы $v_{кр}$ для ряда веществ.

ТАБЛИЦА I-115

Критические константы простых веществ, неорганических и органических соединений

Название	Формула	$t_{кр}$, °C	$p_{кр}$, атм	$\rho_{кр}$, кг/м ³	Название	Формула	$t_{кр}$, °C	$p_{кр}$, атм	$\rho_{кр}$, кг/м ³
Азот	N ₂	-147,1	33,5	311	Метиловый спирт	CH ₄ O	240	78,7	272
закись	N ₂ O	36,5	71,7	450	Метиловый (диметиловый) эфир	C ₂ H ₆ O	126,9	52	271
окись	NO	-94	65	520	Метилпропионат	C ₄ H ₈ O ₂	257,4	39,3	312
четыреокись	N ₂ O ₄	153	100	1785	Метилформиат	C ₂ H ₄ O ₂	214	59,15	349
Аллилен (пропин)	C ₃ H ₄	128			Метилэтиловый эфир	C ₃ H ₄ O	164,7	43,4	270
Аллиловый спирт	C ₃ H ₅ O	272			Метилэтилсульфид	C ₃ H ₈ S	260	42	
Амиловый спирт	C ₅ H ₁₂ O	272			Натрий	Na	2543	343	
Аммиак	NH ₃	132,4	111,5	235	Неон	Ne	-228,7	25,9	484
Анизол	C ₇ H ₈ O	369	41,3		Октан	C ₈ H ₁₈	296	24,6	234
Анилин	C ₆ H ₇ N	426	52,4		Октиловый спирт	C ₈ H ₁₈ O	385		
Аргон	Ar	-122	48	531	втор-Октиловый спирт	C ₈ H ₁₈ O	364		
Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	188			Олово четыреххлористое	SnCl ₄	318,7	37	742
Ацетилен	C ₂ H ₂	36	62	231	Паральдегид	C ₆ H ₁₂ O ₃	290		
Ацетон	C ₃ H ₆ O	235	47	268	Пентан	C ₅ H ₁₂	197,2	33,0	232
Ацетонитрил	C ₂ H ₃ N	274,7	47,7	240	Пиридин	C ₅ H ₅ N	344		
Бензол	C ₆ H ₆	288,5	47,7	304	Пропан	C ₃ H ₈	96,8	42	4540
Бензонитрил	C ₇ H ₅ N	426,0	41,6		Пропил хлористый	C ₃ H ₇ Cl	230	45,2	
Бор трехбромистый	BBr ₃	300		900	Пропиламин	C ₃ H ₉ N	223,8	46,9	
Бром	Br ₂	311	102	848	Пропилацетат	C ₅ H ₁₀ O ₂	276,2	32,9	296
Бромбензол	C ₆ H ₅ Br	397	44,6	486	Пропилбутират	C ₇ H ₁₄ O ₂	327		
Бутадиен-1,3	C ₄ H ₆	152	42,7	245	Пропилен	C ₃ H ₆	92,3	45	4290
Бутан	C ₄ H ₁₀	153	36,0		Пропилизобутират	C ₇ H ₁₄ O ₂	316		
Бутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	306			Пропилизоадекат	C ₉ H ₁₈ O ₂	336		
Бутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	287	48,4		Пропиловый спирт	C ₃ H ₈ O	263,7	49,95	273
втор-Бутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	265			Пропилпропионат	C ₅ H ₁₂ O ₂	305		
трет-Бутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	235			Пропилформиат	C ₄ H ₈ O ₂	264,85	40,1	309
Бутиронитрил	C ₄ H ₇ N	309	37,4		Пропилэтиловый эфир	C ₅ H ₁₂ O	227,4	32,1	258
Вода	H ₂ O	374	218	323	Пропоинитрил	C ₃ H ₅ N	291,2	41,3	241
Водород	H ₂	-239,9	12,8	31	Пропионовая кислота	C ₃ H ₆ O ₂	339,5	53	315
бромистый	HBr	90	84		Радон	Rn	104	62	
иодистый	HI	151	82		Ртуть	Hg	>1550	>200	4-5
селенистый	H ₂ Se	138	88		Сера	S	1040		
сернистый	H ₂ S	100,4	88,9	2860	Сероуглерод	CS ₂	273	76	441
фтормистый	HF	230,2			Серы двуокись	SO ₂	157,2	77,7	520
хлористый	HCl	51,4	81,6	420	трехокись	SO ₃	218,3	83,6	630
цианистый	HCN	183,5	53,2	201	Тимол	C ₁₀ H ₁₄ O	425		
Воздух		-140,7	37,2	350 (310)	Тиофен	C ₄ H ₄ S	317	48	
Гексан	C ₆ H ₁₄	234,8	29,5	234	Толуидин	C ₇ H ₉ N	429	51,3	
Гелий	He	-267,9	2,26	69,3	Толунитрил	C ₈ H ₇ N	450		
Гептан	C ₇ H ₁₆	266,8	26,8	234	Толуол	C ₇ H ₈	320,6	41,6	292
Гептанол	C ₇ H ₁₆ O	365			Триметиламин	C ₃ H ₉ N	161	41	
Германий четыреххлористый	GeCl ₄	277	38		Тритий	T ₂	-229,5	20,8	
Гидразин	N ₂ H ₄	380	145		Триэтиламин	C ₆ H ₁₅ N	262	30	251
Дейтерий	D ₂	-234,4	17,4		Углерод четыреххлористый	CCl ₄	283,1	45	558
Дизоамилсульфид	C ₁₀ H ₂₂ S	391			Углерода двуокись	CO ₂	31,1	730	460
Диметиланилин	C ₈ H ₁₁ N	415	35,8		окись	CO	-139	35	311
Диметилсалаат	C ₄ H ₈ O ₄	260	9,48		сероокись	COS	105	61	
Дипропиламин	C ₆ H ₁₅ N	277	31						

Гл. I. Физико-химические свойства веществ

Дифтордихлорметан	CF_2Cl_2	111,5	39,56	555	Уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	321,6	57,2	351
Диэтиламин	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	223,5	36,2	240	Уксусный ангидрид	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	296	10	
Изоамилацетат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	326			Фенетол	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	374	33,8	
Изоамилбутират	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	346			Фенол	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	419	60,5	
Изоамилмеркаптан	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$	321			Фосген	COCl_2	182	56	520
Изоамиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	307			Фосфин	PH_3	51	64	320
Изоамилпропионат	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	338			Фосфоний хлористый	PH_4Cl	49	73	226
Изоамилформат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	303	34	282	Фтор	F_2	-155	25	
Изобутан	C_4H_{10}	134	37		Фторбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	286	44,6	354
Изобутилацетат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	288	31	281	Хинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	520		
Изобутилбутират	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	338			Хлор	Cl_2	144	76,1	573
Изобутилизобутират	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	329			Хлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	359	44,6	365
Изобутилвалерат	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	348			Хлороформ	CHCl_3	263		0,516
Изобутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	265	48		Циан (дициан)	C_2N_2	128	59	
Изобутилпропионат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	319			Циклогексан	C_6H_{12}	281	40,4	270
Изобутилформат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	278	38	288	Этан	C_2H_6	32,1	48,8	210
Изовалериановая кислота	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	361			Этил бромистый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	231		513
Изомасляная кислота	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	336		304	двусернистый	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$	369		
Изопентан	C_5H_{12}	187,8	32,8	234	сернистый	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	283,8	39,1	279
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	235	53		хлористый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	187,2	52,0	330
Иод	I_2	553			Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	183,2	55,5	
Иодбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	448	44,6	581	Этилацетат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	250,1	37,8	308
Капронитрил	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$	340	32,2		Этилбутират	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	293	30	276
Кислород	O_2	-118	49,7	430	Этилвалерат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	297		
o-Крезол	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	422	49,4		Этилен	C_2H_4	9,7	50,5	220
m-Крезол	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	432	45		Этилен хлористый	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	290		450
p-Крезол	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	426	50,8		Этилена окись	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	192		
Кремний четырехфтористый	SiF_4	-1,5	50		Этилизобутират	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	280	30	276
Кремния тетрагидрид (силан)	SiH_4	-3,5	48		Этилизовалерат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	315		
Криптон	Kr	-63,8	54,3	1100	Этилкаприлат	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	386		
Ксенон	Xe	16,6	58,2	1155	Этилмеркаптан	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	225,5	54,2	301
Масляная кислота	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	355		302	Этилметиловый эфир	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	164,7	43,2	270
Метан	CH_4	-82,5	45,8	162	Этилметилсульфид	$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$	260	42	
Метил сернистый	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	229,9	54,6	306	Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	243,1	61,1	275,5
фтористый	CH_3F	44,9	62		Этиловый (диэтиловый) эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	194,6	35,5	262,5
хлористый	CH_3Cl	143,1	65,8	370	Этиловый эфир пеларгоновой кислоты	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	400		
Метилаль	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	224			Этиловый эфир хлоругольной кислоты	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$	< 235		
Метиламин	CH_5N	156,9	73,6		Этилпропиловый эфир	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	227,4	32,1	258
Метилацетат	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	233,7	46,3	325	Этилпропионат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	272,9	33	296,5
Метилбутират	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	281,3	34,2	300	Этилформиат	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	235,3	46,8	323
Метилвалерат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	294	32	279					
Метилизобутират	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	267,55	33,7	301					
Метилмеркаптан	$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$	196,8	71,4	323					

¹ См. также American Institute of Physics Handbook, New York, 1957. — In a t o m i, P a r r i s h, AEC Rept NAA-SR-62, 1950. — D a u n t, Handbuch der Physik, Bd. 14, Berlin, 1956. — K o b e, L y n n, Chem. Rev., 52, 117 (1953). — R e d e l, Z. Elektrochem. 33, 202 (1949). — Chem. Ing. Techn., 24, 353 (1952). — R o w l i n s o n, J. Chem. Phys., 19, 831 (1951).

Критические константы некоторых фреонов¹

ТАБЛИЦА 1-116

Название	Формула	$t_{кр}, ^\circ\text{C}$	$p_{кр}, \text{атм}$	$v_{кр}, \text{дм}^3/\text{кг}$	Название	Формула	$t_{кр}, ^\circ\text{C}$	$p_{кр}, \text{атм}$	$v_{кр}, \text{дм}^3/\text{кг}$
Фреон-12	CCl_2F_2	112	39,6	218	Фреон-23	CHF_3	33	47	136
Фреон-13	CClF_3	29	39	180	Фреон-12-бром-1	CBrClF_2	154	41,2	232
Фреон-14	CF_4	-45	36,8	139	Фреон-115	CF_3CClF_2	60	30,8	260
Фреон-22	CHClF_2	97	48,5	165	Фреон-С318	C_4F_8	117		331

¹ Ч а р м а н, NACA Rept 1259, 1959,

СЖИМАЕМОСТЬ

Подробные данные о сжимаемости различных веществ приведены в International Critical Tables *. Величины плотности газов при нормальных условиях см. табл. I-19.

ТАБЛИЦА I-117

Значения p/p_0 для азота по отношению к p_0 при 0° С и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °С							
	-146,3	-130	-100	-70	-50	-25	0	20
1	...	0,5209	0,6319	0,7426	0,8162	0,9077	1,0000	1,0730
10	...	0,4873	0,6109	0,7292	0,8060	0,9010	0,9962	1,0705
20	0,3539	0,4465	0,5874	0,7130	0,7951	0,8940	0,9925	1,0690
30	0,2670	0,4005	0,5637	0,7010	0,7851	0,8886	0,9894	1,0677
40	...	0,3487	0,5404	0,6850	0,7757	0,8830	0,9870	1,0668
50	...	0,2943	0,5180	0,6716	0,7672	0,8790	0,9848	1,0669
60	...	0,2483	0,4970	0,6620	0,7596	0,8764	0,9840	1,0670
80	...	0,2986	0,4632	0,6432	0,7476	0,8700	0,9835	1,0687
100	0,4471	0,6362	0,7424	0,8676	0,9848	1,0749
200	0,6823	0,7854	0,9151	1,0355	1,1309
300	0,8053	0,8986	1,0179	1,1335	1,2293
400	0,9477	1,0334	1,1445	1,2557	1,3467
500	1,0914	1,1748	1,2798	1,3885	1,4782
600	1,2331	1,3159	1,4186	1,5214	1,6098
800	1,5111	1,5928	1,6958	1,7959	1,8817
1000	1,7783	1,8573	1,9600	2,0641	2,1481

Давле- ние, ат	Температура, °С					Давле- ние, ат	Температура, °С				
	50	100	200	300	400		50	100	200	300	400
1	1,1835	1,3669	1,7335	2,1000	2,4663	100	1,2046	1,4121	1,8111	2,1973	2,5751
10	1,1836	1,3695	1,7398	2,1083	2,4758	200	1,2742	1,4965	1,9119	2,3127	2,6971
20	1,1842	1,3728	1,7469	2,1175	2,4864	300	1,3711	1,5978	2,0216	2,4287	2,8193
30	1,1851	1,3765	1,7542	2,1271	2,4971	400	1,4870	1,7119	2,1455	2,5506	2,9450
40	1,1866	1,3805	1,7617	2,1366	2,5079	500	1,6171	1,8388	2,2708	2,6774	3,0714
50	1,1884	1,3849	1,7694	2,1462	2,5189	600	1,7473	1,9657	2,3961	2,8042	3,1977
60	1,1907	1,3896	1,7772	2,1559	2,5299	800	2,0155	2,2279	2,6557	3,0623	3,4587
80	1,1906	1,4002	1,7935	2,1755	2,5522	1000	2,2825	2,4948	2,9212	3,3203	3,7224

¹ Holborn, Otto, Z. Phys., 23, 77 (1924); 33, 1 (1925). — Verschoyle, Proc. Roy. Soc., 111A, 552 (1926). — Holborn, Otto, Z. Phys., 38, 359 (1926). — Bartlett, Hetherington, Kvalnes, Tremearne, J. Am. Chem. Soc., 52, 1363 (1930).

ТАБЛИЦА I-118

Значения p/p_0 для аммиака по отношению к p_0 при 0° С и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °С									
	0	25	50	100	132,9	150	200	250	300	
1	1,000	1,095	1,191	1,379	1,503	1,567	1,754	1,940	2,126	
2	0,986	1,085	1,182	1,373	1,498	1,563	1,750	1,937	2,124	
5	...	1,049	1,153	1,354	1,483	1,549	1,740	1,930	2,119	
10	1,103	1,321	1,457	1,526	1,724	1,917	2,109	
20	0,988	1,252	1,404	1,479	1,690	1,892	2,089	
30	1,176	1,349	1,430	1,656	1,867	2,071	
40	1,090	1,290	1,378	1,621	1,840	2,051	
50	0,995	1,227	1,326	1,586	1,816	2,032	
60	1,160	1,272	1,551	1,791	2,013	
80	1,157	1,479	1,740	1,976	
100	1,408	1,690	1,938	
120	1,903	

¹ Подсчитано согласно Beattie, Lawrence, J. Am. Chem. Soc., 52, 6 (1930) с использованием экспериментальных данных Keyes, J. Am. Chem. Soc., 53, 965 (1931).

* International Critical Tables, New York, vol. II, 1927, vol. III, 1928; vol. V, 1929. См. также СГЭ, Справочник физических, химических и технологических величин, т. V, 1930.

Продолжение

Давление, ат	Температура, °C										
	0 ¹	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100	0,1196	0,1223	0,1250	0,1279	0,1305	0,1334	0,1373	0,1417	0,1465	0,1535	0,1606
200	0,2437	0,2457	0,2484	0,2526	0,2570	0,2628	0,2693	0,2769	0,2859	0,2963	0,3081
300	0,3533	0,3594	0,3657	0,3722	0,3796	0,3886	0,3980	0,4082	0,4190	0,4309	0,4441
400	0,4720	0,4777	0,4843	0,4913	0,4998	0,5094	0,5206	0,5322	0,5449	0,5593	0,5705
500	0,5839	0,5914	0,5995	0,6084	0,6186	0,6300	0,6419	0,6552	0,6696	0,6853	0,7019
600	0,6942	0,7027	0,7113	0,7213	0,7321	0,7443	0,7576	0,7728	0,7898	0,8076	0,8261
700	0,8060	0,8137	0,8222	0,8330	0,8453	0,8608	0,8754	0,8916	0,9094	0,9279	0,9472
800	0,9171	0,9256	0,9340	0,9441	0,9564	0,9711	0,9873	1,0050	1,0243	1,0443	1,0659
900	1,0281	1,0351	1,0436	1,0544	1,0659	1,0814	1,0976	1,1168	1,1361	1,1577	1,1801
1000	1,1431	1,1489	1,1562	1,1654	1,1770	1,1917	1,2086	1,2279	1,2495	1,2719	1,2942
1100	1,2557	1,2603	1,2672	1,2757	1,2873	1,3012	1,3182	1,3382	1,3606	1,3829	1,4069

Давление, ат	Температура, °C										
	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210
100	0,1724										
200	0,3209	0,3363	0,3563	0,3845	0,4273	0,4921	0,5769	0,6841	0,8137	0,9680	
300	0,4588	0,4760	0,4963	0,5199	0,5479	0,5798	0,6209	0,6703	0,7327	0,8114	
400	0,5917	0,6097	0,6308	0,6541	0,6801	0,7090	0,7421	0,7790	0,8237	0,8700	
500	0,7204	0,7404	0,7622	0,7852	0,8099	0,8369	0,8669	0,8797	0,9387	0,9788	
600	0,8469	0,8677	0,8901	0,9132	0,9379	0,9634	0,9927	1,0243	1,0567	1,0922	
700	0,9680	0,9896	1,0127	1,0366	1,0613	1,0875	1,1153	1,1423	1,1708	1,2001	
800	1,0875	1,1107	1,1346	1,1585	1,1839	1,2102	1,2372	1,2665	1,2958	1,3266	
900	1,2032	1,2271	1,2518	1,2773	1,3035	1,3297	1,3583	1,3868	1,4161	1,4477	1,4817
1000	1,3189	1,3436	1,3698	1,3961	1,4223	1,4493	1,4778	1,5056	1,5364	1,5673	1,5989
1100	1,4323	1,4585	1,4855	1,5118	1,5395	1,5673	1,5958	1,6259	1,6560	1,6861	1,7161

¹ Данные при 0° C экстраполированы графическим путем.

ТАБЛИЦА I-119

Коэффициенты сжимаемости Z аргона ¹

Темпера- тура, °K	Давление, ат							Темпера- тура, °K	Давление, ат						
	1	4	7	10	40	70	100		1	4	7	10	40	70	100
100	0,9782	0,9079						450	1,0001	1,0004	1,0007	1,0011	1,0050	1,0101	1,0162
150	0,9930	0,9716	0,950	0,927				500	1,0002	1,0007	1,0013	1,0018	1,0079	1,0147	1,0224
200	0,9971	0,9882	0,9792	0,9702	0,8978	0,7838	0,6917	550	1,0002	1,0009	1,0016	1,0023	1,0095	1,0174	1,0259
250	0,9986	0,9945	0,9905	0,9864	0,9476	0,9141	0,8878	600	1,0003	1,0010	1,0018	1,0026	1,0105	1,0190	1,0279
270	0,9990	0,9960	0,9930	0,9900	0,9622	0,9388	0,9208	650	1,0003	1,0011	1,0019	1,0027	1,0111	1,0198	1,0289
280	0,9991	0,9966	0,9940	0,9915	0,9679	0,9486	0,9340	700	1,0003	1,0011	1,0019	1,0028	1,0113	1,0201	1,0292
290	0,9993	0,9971	0,9949	0,9927	0,9729	0,9570	0,9454	750	1,0003	1,0011	1,0020	1,0028	1,0114	1,0202	1,0292
300	0,9994	0,9975	0,9957	0,9938	0,9773	0,9643	0,9553	800	1,0003	1,0011	1,0020	1,0028	1,0113	1,0199	1,0288
310	0,9995	0,9979	0,9963	0,9948	0,9810	0,9706	0,9637	900	1,0003	1,0011	1,0019	1,0027	1,0110	1,0194	1,0279
320	0,9996	0,9982	0,9969	0,9956	0,9843	0,9761	0,9710	1000	1,0003	1,0010	1,0018	1,0026	1,0105	1,0185	1,0265
350	0,9998	0,9990	0,9983	0,9977	0,9921	0,9888	0,9879	1100	1,0003	1,0010	1,0017	1,0025	1,0100	1,0176	1,0252
400	1,0000	0,9999	0,9999	0,9989	1,0002	1,0022	1,0057	1200	1,0002	1,0010	1,0017	1,0024	1,0095	1,0167	1,0239

¹ Hilsenrath et al., NBS Circ. 564, 1955.

ТАБЛИЦА I-120

Значения $p\sigma$ для ацетилена по отношению к $p\sigma$ при 0°C и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °C		Давление, ат	Температура, °C	
	0	25		0	25
0,5	1,0057	1,0989	6,0	0,9530	1,0531
1,0	1,0000	1,0937	8,0	0,9360	1,0385
2,0	0,9891	1,0841	10,0	0,9194	1,0255
4,0	0,9708	1,0684	12,0	0,9026	1,0139

¹ Sameshima, Bull. Chem. Soc. Japan, 1,41 (1926)

ТАБЛИЦА I-121

Значения $p\sigma$ для водорода по отношению к $p\sigma$ при 0°C и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °C						
	-239,9	-207,9	-183	-150	-100	-70	-50
1	0,2380	0,3297	0,4508	0,6340	0,7438	0,8170
10	0,2308	0,3279	0,4520	0,6377	0,7482	0,8219
20	0,0286	0,2239	0,3265	0,4541	0,6421	0,7535	0,8275
30	0,0389	0,2183	0,3260	0,4564	0,6466	0,7583	0,8331
40	0,0595	0,2144	0,3262	0,4591	0,6513	0,7642	0,8389
50	0,0717	0,2126	0,3271	0,4623	0,6562	0,7695	0,8447
60	0,2127	0,3289	0,4658	0,6613	0,7752	0,8506
80	0,2187	0,3346	0,4740	0,6720	0,7870	0,8628
100	0,2301	0,3434	0,4839	0,6834	0,8003	0,8754
200	0,8640	0,9411
300	0,9340	1,0112
400	1,0075	1,0832
500	1,0804	1,1568
600	1,1555	1,2301
800	1,3018	1,3755
1000	1,4443	1,5185

Давление, ат	Температура, °C						
	-25	0	20	50	100	200	300
1	0,9085	1,0000	1,0732	1,1830	1,3660	1,7317	2,0974
10	0,9138	1,0057	1,0791	1,1891	1,3723	1,7380	2,1037
20	0,9187	1,0120	1,0855	1,1959	1,3792	1,7450	2,1108
30	0,9257	1,0183	1,0920	1,2027	1,3862	1,7520	2,1178
40	0,9318	1,0247	1,0985	1,2094	1,3931	1,7590	2,1249
50	0,9378	1,0309	1,1051	1,2162	1,4001	1,7660	2,1319
60	0,9441	1,0376	1,1116	1,2230	1,4070	1,7731	2,1392
80	0,9567	1,0507	1,1249	1,2365	1,4209	1,7871	2,1530
100	0,9700	1,0639	1,1388	1,2510	1,4356	1,8042	2,1733
200	1,0383	1,1336	1,2066	1,3203	1,5071	1,8756	2,2393
300	1,1093	1,2045	1,2799	1,3915	1,5790
400	1,1803	1,2775	1,3511	1,4635	1,6513	2,0206	2 3826
500	1,2542	1,3500	1,4240	1,5357	1,7235
600	1,3272	1,4226	1,4958	1,6081	1,7955	2,1628	2,2546
800	1,4717	1,5665	1,6391	1,7512	1,9380	2,3043	2,6653
1000	1,6139	1,7101	1,7795	1,8917	2,0784	2,4568	2,8026

¹ Grommelin, Swallow, Proc. 4 Intern. Congr. Refrig., 1, 53a (1924). — Holborn, Otto, Z. Phys., 23, 77 (1924), 33, 1 (1925). — Verschoyle, Proc. Roy. Soc., 111A, 552 (1926). — Holborn, Otto, Z. Phys., 38, 359 (1926). — Bartlett, Cupples, Tremearne, J. Am. Chem. Soc., 50, 1275 (1928). — Bartlett, Hetherington, Kvalnes, Tremearne, J. Am. Chem. Soc., 52, 1363 (1930). — Michels, Nijhoff Gerber, Ann. Phys., 12, 562 (1932). — Wiebe, Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 60, 2300 (1938).

См. также Deming, Shupe, Phys. Rev., 40, 848 (1932). — Deming, Deming, Phys. Rev., 45, 109 (1934).

ТАБЛИЦА I-122

Значения $p\sigma$ для смеси водород — азот (3 : 1) по отношению к $p\sigma$ при 0°C и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °C								
	-70	-50	-25	0	25	50	100	200	300
25	0,7506	0,8251	0,9187
50	0,7593	0,8364	0,9320	1,0263	1,1201	1,2133	1,4009	1,7704	2,1323
75	0,7700	0,8481	0,9449
100	0,7816	0,8615	0,9601	1,0569	1,1527	1,2466	1,4377	1,8098	2,1759
125	0,7947	0,8750	0,9760
150	0,8092	0,8901	0,9909
200	0,8430	0,9256	1,0264	1,1273	1,2247	1,3207	1,5149	1,8912	2,2600
300	0,9180	1,0003	1,1024
400	1,0019	1,0833	1,1833	1,2864	1,3850	1,4825	1,6781	2,0601	2,4303
500	1,0897	1,1693	1,2679
600	1,1771	1,2568	1,3561	1,4564	1,5549	1,6513	1,8472	2,2278	2,5993
800	1,3531	1,4306	1,5280	1,6295	1,7259	1,8217	2,0176	2,3962	2,7684
1000	1,5264	1,6024	1,6987	1,8009	1,8966	1,9916	2,1867	2,5654	2,9352

¹ Wiebe, Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 60, 2300 (1938).

ТАБЛИЦА I-123

Значения $p\sigma$ для двуокиси углерода по отношению к $p\sigma$ при 0°C и 760 мм рт. ст.¹

Давление, $p \cdot 10^{-5}$ н/м ²	Температура, °C								
	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
100	1,6181	2,0829	2,5088	2,9154	3,3134	3,7078	4,0950	4,4803	4,8638
200	1,5256	2,0578	2,5252	2,9529	3,3670	3,7736	4,1719	4,5652	4,9534
300	1,5174	2,0843	2,5685	3,0211	3,4479	3,8600	4,2614	4,6656	5,0573
400	1,5816	2,1438	2,6499	3,1177	3,5492	3,9643	4,3711	4,7750	5,1680
500	1,6943	2,2284	2,7436	3,2216	3,6630	4,0816	4,4924	4,8948	5,2843
600	1,8287	2,3343	2,8429	3,3280	3,7760	4,2032	4,6154	5,0184	5,4054
700	1,9774	2,4596	2,9536	3,4415	3,8965	4,3269	4,7425	5,1470	5,5292
800	2,1305	2,6025	3,0828	3,5627	4,0221	4,4519	4,8674	5,2701	5,6577
900	2,2843	2,7548	3,2258	3,6914	4,1475	4,5825	5,0011	5,3989	5,7803
1000	2,4372	2,9044	3,3738	3,8270	4,2790	4,7148	5,1282	5,5279	5,9067

¹ Price, Ind. Eng. Chem., 47, 1650 (1955).

ТАБЛИЦА I-124

Значения $p\sigma$ для кислорода по отношению к $p\sigma$ при 0°C и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °C			Давление, ат	Температура, °C		
	0	50	100		0	50	100
1	1,0000	1,1838	1,3674	50	0,9569	1,1642	1,3630
10	0,9913	1,1796	1,3661	75	0,9388	1,1571	1,3632
25	0,9776	1,1732	1,3644	100	0,9234	1,1520	1,3651

¹ Holborn, Otto, Z. Phys., 33, 1 (1925).

ТАБЛИЦА I-125

Значения $p\rho$ для метана по отношению к $p\rho$ при 0°С и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °С								
	-70	-50	-25	0	25	50	100	150	200
1	0,7410	0,8150	0,9075	1,0000	1,0922	1,1845	1,3686	1,5525	1,7363
10	0,6985	0,7795	0,8803	0,9785	1,0733	1,1780	1,3595	1,5470	1,7348
20	0,6473	0,7402	0,8493	0,9543	1,0549	1,1590	1,3500	1,5422	1,7330
30	0,5910	0,6991	0,8183	0,9297	1,0373	1,1412	1,3411	1,5370	1,7311
40	0,5244	0,6547	0,7873	0,9061	1,0198	1,1275	1,3335	1,5345	1,7309
50	0,4425	0,6069	0,7558	0,8830	1,0034	1,1152	1,3268	1,5319	1,7307
60	0,3366	0,5551	0,7243	0,8607	0,9871	1,0107	1,3200	1,5292	1,7308
80	0,2556	0,4604	0,6651	0,8192	0,9569	1,0799	1,3098	1,5248	1,7322
100	0,2808	0,4088	0,6167	0,7845	0,9319	1,0624	1,3018	1,5337	1,7357
120	0,3175	0,4095	0,5877	0,7604	0,9126	1,0487	1,2965	1,5241	1,7414
140	0,3543	0,4304	0,5801	0,7457	0,9003	1,0399	1,2939	1,5272	1,7485
160	0,3915	0,4601	0,5891	0,7425	0,8949	1,0367	1,2952	1,5325	1,7570
180	0,4288	0,4924	0,6079	0,7482	0,8970	1,0373	1,2997	1,5398	1,7668
200	0,4656	0,5269	0,6319	0,7631	0,9018	1,0437	1,3076	1,5500	1,7774
250	0,5567	0,6142	0,7066	0,8184	0,9469	1,0776	1,3364	1,5867	1,8126
300	0,6458	0,7025	0,7879	0,8886	1,0062	1,1286	1,3785	1,6234	1,8534
400	0,8185	0,8750	0,9561	1,0468	1,1499	1,2608	1,4929	1,7268	1,9586
500	0,9867	1,0433	1,1221	1,2086	1,3064	1,4106	1,6277	1,8542	2,0903
600	1,1487	1,2071	1,2862	1,3709	1,4659	1,5653	1,7729	1,9935	2,2131
800	1,4631	1,5246	1,6046	1,6894	1,7801	1,8781	2,0744	2,2828	2,4949
1000	1,7656	1,8287	1,9110	2,0000	2,0892	2,1845	2,3757	2,5797	2,7861

¹ Keyes, Smith, Joubert, J. Math. Phys., 1, 191 (1922). — Kvalnes, Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 53, 394 (1931).
 Данные для более широкой области давлений и температур (до 1675 ат и 300°С) применительно к метану и смеси метан — аммиак см. Я. С. Казарновский, Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 380 (1944). Для этано-метановых смесей при $p < 60$ ат см. Michels, Nedergaag, Physica, 6, 656 (1939).

ТАБЛИЦА I-126

Значения $p\rho$ для окиси углерода по отношению к $p\rho$ при 0°С и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °С								
	-70	-50	-25	0	25	50	100	150	200
1	0,7427	0,8162	0,9082	1,0000	1,0918	1,1836	1,3671	1,5504	1,7336
10	0,7275	0,8061	0,9025	0,9960	1,0885	1,1830	1,3700	1,5565	1,7423
20	0,7115	0,7947	0,8960	0,9912	1,0858	1,1827	1,3735	1,5630	1,7510
30	0,6950	0,7840	0,8895	0,9868	1,0836	1,1820	1,3769	1,5695	1,7595
40	0,6792	0,7730	0,8833	0,9823	1,0820	1,1821	1,3800	1,5755	1,7683
50	0,6636	0,7622	0,8768	0,9780	1,0814	1,1826	1,3837	1,5823	1,7758
60	0,6495	0,7530	0,8712	0,9755	1,0810	1,1842	1,3878	1,5880	1,7833
80	0,6274	0,7355	0,8620	0,9718	1,0820	1,1893	1,3967	1,6008	1,7985
100	0,6147	0,7264	0,8592	0,9725	1,0851	1,1955	1,4062	1,6151	1,8146
120	0,6110	0,7240	0,8590	0,9763	1,0917	1,2042	1,4176	1,6288	1,8310
140	0,6142	0,7270	0,8627	0,9832	1,1039	1,2139	1,4312	1,6450	1,8492
160	0,6255	0,7355	0,8715	0,9935	1,1125	1,2253	1,4436	1,6620	1,8683
180	0,6431	0,7485	0,8856	1,0125	1,1255	1,2409	1,4615	1,6792	1,8883
200	0,6603	0,7656	0,9022	1,0200	1,1415	1,2561	1,4794	1,6987	1,9090
250	0,7247	0,8205	0,9520	1,0665	1,1885	1,3022	1,5280	1,7500	1,9632
300	0,7955	0,8872	1,0087	1,1211	1,2408	1,3521	1,5798	1,8054	2,0183
400	0,9434	1,0285	1,1403	1,2487	1,3625	1,4716	1,6963	1,9178	2,1380
500	1,0920	1,1755	1,2831	1,3843	1,4940	1,6023	1,8235	2,0450	2,2637
600	1,2386	1,3225	1,4282	1,5256	1,6317	1,7378	1,9557	2,1757	2,3923
800	1,5236	1,6100	1,7153	1,8064	1,9115	2,0144	2,2214	2,4442	2,6602
1000	1,7992	1,8871	1,9935	2,0827	2,1857	2,2879	2,4935	2,7142	2,9264

¹ Bartlett, Hetherington, Kvalnes, Tremearne, J. Am. Chem. Soc., 52, 1374 (1930). — Goig, Compt. rend., 189, 246 (1929). — Scott, Proc Roy Soc., 122A, 283 (1929).
 При расчетах физических свойств см. Phys. Rev., 38, 2245 (1931); 45, 109 (1934).

ТАБЛИЦА I-127

Значения $p\rho$ для хлористого метила в относительных единицах

Давление, ат	$p\rho$	Давление, ат	$p\rho$
Температура 16°С			
1,03	1,0000	16,19	1,0909
1,63	0,9796	16,59	1,0834
2,25	0,9648	17,09	1,0734
2,85	0,9533	17,61	1,0665
3,80	0,9335	18,13	1,0561
		18,74	1,0477
		19,36	1,0368
Температура 69,9°С			
15,065	1,0251	19,40	1,0367
15,425	1,0190	20,00	1,0239
15,76	1,0115	20,68	1,0106
16,10	1,0062	21,49	0,9969
16,44	0,9966	22,24	0,9813

ТАБЛИЦА I-128

Зависимость $p - v - T$ (давление — объем — температура) для этана¹

Температура, °С	Плотность, моль/л									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
50	12,24	22,58	31,24	38,41	44,27	49,02	52,87	55,97	58,49	60,56
75	13,34	24,95	35,08	43,80	51,37	57,98	63,78	68,89	73,52	77,79
100	14,43	27,28	38,79	49,03	58,29	66,68	74,36	81,50	88,25	94,73
125	15,52	29,64	42,49	54,25	65,13	75,26	84,81	93,91	102,73	111,46
150	16,60	31,89	46,08	59,31	71,78	83,61	94,99	106,06	117,00	127,98
175	17,67	34,17	49,66	64,36	78,40	91,93	105,13	118,16	131,20	144,41
200	18,71	36,44	53,25	69,38	84,97	100,19	115,20	130,18	145,30	160,77
225	19,80	38,64	56,73	74,27	91,38	108,24	125,02	141,90	159,08	176,73
250	20,89	40,87	60,23	79,16	97,81	116,30	134,84	153,59	172,87	192,77

Температура, °С	Плотность, моль/л							
	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	9,0	10,0
50	62,40	63,99	65,52	67,08	68,82	70,88	76,90	87,76
75	81,97	85,95	90,00	94,29	99,01	104,38	118,32	139,23
100	101,36	107,86	114,60	121,83	129,74	138,64	160,77	191,98
125	120,56	129,64	139,19	149,41	160,60	173,10	203,63	244,97
150	139,68	151,38	163,70	176,99	191,52	207,66	246,57	298,02
175	158,68	172,98	188,20	204,54	222,44	242,24	289,49	350,95
200	177,62	194,53	212,59	232,03	253,25	276,76	332,56	
225	196,44	215,98	236,88	259,42	284,02	311,09		
250	215,21	237,38	261,13	286,74	314,67	345,38		

¹ Beattie, Handlock, Poffenberger, J. Chem. Phys., 3, 93 (1935) — Beattie, Su, Simard, J. Am. Chem. Soc., 61, 926 (1939).

ТАБЛИЦА I-129

Значения $p\rho$ для этилена по отношению к $p\rho$ при 0°С и 760 мм рт. ст.¹

Давление, ат	Температура, °С					
	0	20	40	60	80	100
50	0,1755	0,6290	0,8140	0,9635	1,0770	1,1920
100	0,3100	0,3600	0,4705	0,6680	0,8465	1,0050
150	0,4405	0,4850	0,5505	0,6490	0,7760	0,9240
200	0,5650	0,6095	0,6690	0,7440	0,8380	0,9460
300	0,8055	0,8520	0,9075	0,9729	1,0475	1,1340
500	1,2555	1,3075	1,3670	1,4310	1,5000	1,5775
1000	2,2890	2,3535	2,4215	2,4925	2,5660	2,6425

¹ См также Michels, De Gruyter, Nilsen, Physica, 3, 346 (1936).

Сжимаемость жидкостей

Коэффициент сжимаемости β при постоянной температуре определяется соотношением $\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dp}$. В общем случае при увеличении давления p коэффициент β уменьшается, причем постепенно это уменьшение ослабевает. Зависимость коэффициента β от температуры велика при низких давлениях и очень мала при высоких ($p > 1000$ ат).

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^{-5}, \text{н/м}^2$	$\beta \cdot 10^{11}, (\text{н/м}^2)^{-1}$	Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^{-5}, \text{н/м}^2$	$\beta \cdot 10^{11}, (\text{н/м}^2)^{-1}$	
Азотная кислота	0	17	32	Спирт				
Ацетон	14	23	111	изобутиловый	20	500	56	
	20	500	61		20	1 000	46	
	20	1 000	52		20	12 000	8	
	40	12 000	9	метиловый	15	23	103	
Бензол	17	5	89		20	200	95	
	20	200	77		20	400	80	
	20	400	67		20	500	65	
Вода	20	13	49		20	1 000	54	
	20	200	49	пропиловый	20	12 000	8	
	20	400	41		20	200	77	
	20	500	39		20	400	67	
	40	500	38		20	500	65	
	40	1 000	33		20	1 000	47	
	40	12 000	9	этиловый	20	12 000	7	
Галлий	30	300	3,97		14	23	100	
					20	500	63	
					20	1 000	54	
Дихлорэтилсульфид	32	1 000	34		20	12 000	8	
	32	2 000	24	Толуол	20	200	74	
Керосин	20	500	55		20	400	64	
	20	1 000	45	Фосфор треххлористый	10	250	71	
	20	12 000	8		20	500	63	
m-Ксилол	20	200	69		20	1 000	47	
	20	400	60		20	12 000	8	
Масло				Хлороформ	20	200	83	
	касторовое	15	5		20	400	70	
	льняное	15	5		Этилацетат	13	23	103
	минеральное	15	5			20	200	90
	оливковое	15	5		Этил			
рапсовое	20	. . .	59	бромистый	20	200	100	
Ртуть	20	300	3,95		20	400	82	
	22	500	3,97		20	500	70	
	22	1 000	3,91		20	1 000	54	
	22	12 000	2,37		20	12 000	8	
					20	200	81	
Сероуглерод	16	21	86	иодистый	20	400	69	
	20	500	57		20	500	64	
	20	1 000	48		20	1 000	50	
	20	12 000	6		20	12 000	8	
					15	23	151	
Спирт				хлористый	20	500	102	
	амиловый	14	23		20	1 000	66	
		20	500		20	12 000	8	
		20	1 000					
		20	12 000	8	Этиловый (диэтиловый) эфир	25	23	188
	изоамиловый	40	12 000	8		20	500	84
		20	200	84		20	1 000	61
изобутиловый	20	400	70		20	12 000	10	
	18	8	97					
	20	200	81					
	20	400	64					

ТЕПЛОТА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

ТАБЛИЦА I-131

Теплота плавления и испарения простых веществ и неорганических соединений

Теплота плавления $L_{пл}$ и испарения $L_{исп}$ дается соответственно при температуре замерзания или нормальной температуре кипения (если нет особых указаний). Звездочкой отмечены величины, характеризующие процесс сублимации. В круглых скобках приводятся приближенные величины.

Данные заимствованы из U. S. Bur. Mines Bull., 383 (1935); 393 (1936).

См. также Scott, Cryogenic Engineering, Princeton, New York, 1959 (данные для гелия при $T = 1,5 \div 4,2^\circ \text{K}$, для азота при $T = 60 \div 126^\circ \text{K}$, для кислорода при $T = 67 \div 155^\circ \text{K}$). — Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960 (данные для воздуха, кислорода, аргона, окиси углерода, фтора, гелия, азота, метана). — American Institute of Physics Handbook, New York, 1957.

Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$L_{пл}, \text{ккал/кмоль}$	$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	$L_{исп}, \text{ккал/кмоль}$	Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$L_{пл}, \text{ккал/кмоль}$	$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	$L_{исп}, \text{ккал/кмоль}$
Азот					Висмут (<i>прод.</i>)				
N_2	-210,0	172	-195,8	1 336	BiCl_3	224	2 600	441	17 350
NF_3			-129,0	3 000	Bi_2O_3	817	6 800		
NH_3^1	-77,7	1 352	-33,4	5 581	Bi_2S_5	747	8 900		
NH_4SCN	146	(4 700)			Водород				
NH_4NO_3	-169,6	1 460			H_2	-259,2	28	-252,7	216
N_2O	-90,8	1 563	-88,5	3 950	HBr	-86,9	575	-66,7	4 210
NO	-163,6	550	-151,7	3 307	HCl	-114,2	476	-85,0	3 860
N_2O_4	-13	5 540	30	7 040	HCN^4	-13,2	2 009	25,7	6 027
N_2O_5			32,4*	13 800*	HF	-83,0	1 094	33,3	7 460
NOCl			-6,4	6 140	$(\text{HF})_6$			51,2	5 020
Алюминий					HI	-50,8	686		
Al	660	2 550	2 057	61 020	H_2O	0,0	1 436	100,0	9 729 ⁶
Al_2Br_6	97,5	5 420	256,4	10 920	$\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$	3,8	1 501 ⁵	101,4	9 945 ⁷
Al_2Cl_6	192,5	16 960	180,2*	26 750*	H_2O_2	-2	2 520	158	10 270
$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$	1000	16 380		15 360	HNO_3	-47	600		
Al_2I_6	191	7 960	385,5	15 360	H_3PO_2	17,4	2 310		
Al_2O_3	2045	(26 000)	3 000		H_3PO_3	74	3 070		
Аргон Ar					H_3PO_4	42,7	2 520		
	-189,3	290	-185,8	1 590	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	55	8 300		
Барий					H_2S^8	-85,5	568	-60,3	4 463
Ba^2	704	(1 400)	1 638	35 670	H_2S_2	-87,6	1 805		
BaBr_2	847	6 000			H_2SO_4	10,5	2 360		
BaCl_2	960	5 370			H_2Se			-41,3	4 880
BaF_2	1287	3 000			H_2SeO_4	58	3 450		
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	595	(5 900)			H_2Te	-48,9	1 670	-2,2	5 650
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	1730	18 600			Вольфрам				
BaSO_4	1350	9 700			W	3 390	(8 400)	(5 900)	(176 000)
Бор					WF_6	-0,4	1 800	17,3	6 350
BBr_3			91,3	7 300	Галлий Ga				
BCl_3			12,5	5 680		29,8	1 336	2 071	
BF_3	-128	480	-100,9	4 620	Гелий He				
B_2H_6	-165,5		-92,4	3 685		-271,4		-268,4	22
B_3H_{10}	-119,8		16	6 470	Германий				
B_5H_9	-46,9		58	7 700	Ge	959	(8 300)		
B_3H_{11}			67	8 500	GeBr_4	26,1		189	8 560
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	99,7	7 800	См. ³	11 600	GeCl_4	-49,5		84	7 030
$\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$	-104		16	6 230	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	-88		44	6 460
$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$	-58		50,4	7 670	GeH_4	-165		-89,1	3 580
Висмут					Ge_2H_6	-109		31,4	5 900
Bi	271,3	2 505	1 420		Ge_3H_8	-105,6		110,6	7 550
BiBr_3			461	18 020	GeHCl_3	-71		75 ⁹	8 000

¹ Overstreet, Giauque, J. Am. Chem. Soc., 59, 254 (1937).

² Bichowsky, Rossini, Thermochemistry of the Chemical Substances, New York, 1936.

³ Разлагается ниже нормальной температуры кипения.

⁴ Giauque, Ruehrwein, J. Am. Chem. Soc., 61, 6226 (1939).

⁵ Long, Kemp, J. Am. Chem. Soc., 58, 1829 (1936).

⁶ Osborne, Stimson, Ginnings, J. Res. Nat. Bur. Stand., 23, 197, 261 (1939).

⁷ Miles, Menzies, J. Am. Chem. Soc., 58, 1067 (1936).

⁸ Giauque, Blue, J. Am. Chem. Soc., 58, 831 (1936).

⁹ Разлагается при $t = 40^\circ \text{C}$; величина получена путем экстраполяции.

Продолжение

Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$L_{пл}, \text{ккал/кмоль}$	$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	$L_{исп}, \text{ккал/кмоль}$	Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$L_{пл}, \text{ккал/кмоль}$	$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	$L_{исп}, \text{ккал/кмоль}$
Железо					Кислород				
Fe	1 530	3 560	2 735	84 600	O ₂	-218,9	106	-183,0	1 629
FeCl ₂	677	7 800	1 026	30 210	O ₃			-111	2 880
Fe ₂ Cl ₆	304	20 590	319	12 040	Кобальт				
Fe(CO) ₅	-21	3 250	105	9 000	Co	1 490	3 660		
FeO	1 380	(7 700)			CoCl ₂	727	7 390	1 050	27 170
FeS	1 195	5 000			Кремний				
Золото Au					Si	1 427	9 470	2 290	
Индий In	156,4	781	2 966	81 800	SiCl ₄	-67,6	1 845	56,8	6 860
Иод					Si ₂ Cl ₆	-1		139	
I ₂	113,0	3 650	183	10 390	Si ₃ Cl ₈			211,4	12 340
α -ICl	17,2	2 660			(SiCl ₃) ₂ O	-33		135,6	8 220
β -ICl	13,9	2 270			SiF ₄			-94,8*	6 130*
IF ₇			4*	7 460*	Si ₂ F ₆	-18,5	3 900	-18,9*	10 400*
Кадмий					SiF ₃ Cl	-138		-70,1	4 460
Cd	320,9	1 460	765	23 870	SiF ₂ Cl ₂	-144		-31,5	5 080
CdBr ₂	568	(5 000)			SiH ₄	-185		-111,6	2 960
CdCl ₂	568	5 300	967	29 860	Si ₂ H ₆	-132,5		-14,3	5 110
CdF ₂	1 100	(5 400)			Si ₃ H ₈	-117		53,1	6 780
CdI ₂	387	3 660	796	25 400	Si ₄ H ₁₀	-93,5		100	8 890
CdO			1 559*	53 820*	SiH ₃ Br	-93,8		2,4	5 650
CdSO ₄	1 000	4 790			SiH ₂ Br ₂	-70,0		70,5	6 840
Калий					SiHCl ₃	-126,5		31,8	6 360
K	63,5	574	776	18 920	(SiH ₃) ₃ N	-105,6		48,7	6 850
KBO ₂	947	(5 700)			(SiH ₃) ₂ O	-144		-15,4	5 350
KBr	742	5 000	1 383	37 060	SiO ₂ (кварц)	1 470	3 400	2 230	
KCl	770	6 410	1 407	38 840	SiO ₂ (кристо- балит)	1 700	2 100		
KCN	623	(3 500)			Криптон Kг				
K ₂ CO ₃	897	7 800			Kриптон Kг	-157	360	152,9	2 310
K ₂ CrO ₄	984	6 920			Ксенон Xe				
K ₂ Cr ₂ O ₇	398	8 770			Ксенон Xe	-111,5	740	-108,0	3 110
KF	857	6 500			Литий				
KI	682	4 100	1 324	34 690	Li	179	1 100	1 372	32 250
K ₂ MoO ₄	922	(4 000)			LiBO ₂	845	(5 570)		
KNO ₃	338	2 840			LiBr	552	2 900	1 310	35 420
KOH	360	(2 000)	1 327	30 850	LiCl	614	3 200	1 382	35 960
KPO ₃	817	2 110			LiF	847	(2 360)	1 681	50 970
K ₃ PO ₄	1 340	8 900			LiI	440	(1 420)	1 171	40 770
K ₄ P ₂ O ₇	1 092	14 000			LiOH	462	2 480		
KSCN	179	2 250			Li ₂ MoO ₄	705	4 200		
K ₂ SO ₄	1 074	8 100			Li ₂ SiO ₃	1 177	7 210		
K ₂ TiO ₃	810	(10 600)			Li ₄ SiO ₄	1 249	7 430		
K ₂ WO ₄	927	(4 400)			Li ₂ SO ₄	857	3 040		
Кальций					Li ₂ WO ₄	742	(6 700)		
Ca	851	2 230	1 487	36 580	Магний				
CaBr ₂	730	4 180			Mg	650	2 160	1 107	32 520
CaCO ₃	1 282	(12 700)			MgBr ₂	711	8 300		
CaCl ₂	782	6 100			MgCl ₂	712	8 100	1 418	32 690
CaF ₂	1 392	4 100			MgF ₂	1 221	5 900		
Ca(NO ₃) ₂	561	5 120			MgO	2 642	18 500		
CaO	2 707	(12 240)			Mg ₃ (PO ₄) ₂	1 184	(11 300)		
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1 550	29 400			MgSO ₃	1 524	14 700		
CaO · MgO · 2SiO ₂	1 392	(18 200)			MgSO ₄	1 127	3 500		
CaO · SiO ₂	1 512	13 400			MgZn ₂	589	(8 270)		
CaSO ₄	1 297	6 700							

Продолжение

Вещество	$t_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_{пл.}$ ккал/кмоль	$t_{исп.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_{исп.}$ ккал/кмоль	Вещество	$t_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_{пл.}$ ккал/кмоль	$t_{исп.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_{исп.}$ ккал/кмоль
Марганец					О л о в о				
Mn	1 220	3 450	2 152	55 150	Sn ₄	231,8	1 720	2 270	68 000
MnCl ₂	650	7 340	1 190	29 630	SnBr ₂	232	(1 700)		
MnSiO ₃	1 274	(8 200)			SnBr ₄	30	3 000		
MnTiO ₃	1 404	(7 960)			SnCl ₂	247	3 050	623	20 740
М е д ь					SnCl ₄	-33,2	2 190	113	8 330
Cu	1083,0	3 110	2 595	72 810	Sn(CH ₃) ₄			78,3	7 320
Cu ₂ Br ₂			1 355	16 310	SnH ₄	-149,8		-52,3	4 420
Cu ₂ Cl ₂	430	4 890	1 490	11 920	SnI ₄	143,5	(4 300)		
Cu ₂ (CN) ₂	473	(5 400)			О с м и й				
CuI			1 336	15 940	OsF ₈			47,4	6 840
Cu ₂ O	1 230	(13 400)			OsO ₄ (желтый)	56	4 060	130	9 450
CuO	1 447	2 820			OsO ₄ (белый)	42	2 340		
Cu ₂ S	1 127	5 500			П а л л а - д и й Pd				
М о л и б д е н					П л а т и н а Pt	1 554	4 120		
Mo	2 622	(6 660)	(4 800)	(128 000)	П р а з е о - д и м Pг	1 773,5	4 700	(4 400)	(107 000)
MoF ₆	17	2 500	36	6 000	Р а д о н Rn				
MoO ₃	745	(2 500)	1 151		Р е н и й				
М ы ш ь я к					Re	(3 000)			
As	814	(6 620)	610*	31 000*	Re ₂ O ₇	296	15 340	362,4	18 060
AsBr ₃	31	2 810			Re ₂ O ₈	147	3 800		
AsCl ₃	-16	2 420	122	7 570	Р у б и д и й				
AsF ₅	-80,7	2 800	-52,8	4 980	Rb	39,1	525	679	18 110
As ₄ O ₆	313	8 000	457,2	14 300	RbBr	677	3 700	1 352	37 120
Н а т р и й					RbCl	717	4 400	1 381	36 920
Na	97,7	630	914	23 120	RbF	833	4 130	1 408	39 510
NaBO ₂	966	8 660			RbI	638	2 990	1 304	35 960
NaBr	747	6 140	1 392	37 950	RbNO ₃	305	1 340		
NaCl	800	7 220	1 465	40 810	С в и н ц е				
NaClO ₃	255	5 290			Pb	327,4	1 224	1 744	42 060
NaCN	562	(4 400)	1 500	37 280	PbBr ₂	488	4 290	914	27 700
Na ₂ CO ₃	854	7 000			PbCl ₂	498	5 650	954	29 600
NaF	992	7 000	1 704	53 260	PbF ₂	824	1 860	1 293	38 300
NaI	662	5 240			PbI ₂	412	5 970	872	24 850
Na ₂ MoO ₄	687	3 600			PbMoO ₄	1 065	(25 800)		
NaNO ₃	310	3 760			PbO	890	2 820	1 472	51 310
NaOH	322	2 000	1 378		PbS	1 114	4 150	1 281	(50 000)
1/2Na ₂ O·1/2Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ I	107	13 150			PbSO ₄	1 087	9 600		
NaPO ₃	988	(5 000)			PbWO ₄	1 123	(15 200)		
Na ₄ P ₂ O ₇	970	(13 700)			С е р а				
Na ₂ S	920	(1 200)			S (ромбиче- ская)	112,8		444,6	2 200
NaSCN	323	4 450			S (моноклин- ная)	119,2			
Na ₂ SO ₄	884	5 830			S ₂ Cl ₂			138	8 720
Na ₂ SiO ₃	1 087	10 300			SF ₆			-63,5*	5 600*
Na ₂ Si ₂ O ₅	884	8 460			SO ₂	-75,5	1 769	-5,0	5 960
Na ₂ WO ₄	702	5 800			α-SO ₃	17	2 060	44,8	10 190
Н е о н Ne					β-SO ₃	32,4	2 890		
Ne	-248,5	77	-246,0	440	γ-SO ₃	62,2	6 310		
Н и к е л ь					SOBr ₂			139,5	9 920
Ni	1 455	4 200	2 730	87 300	SOCl ₂			75,4	7 600
NiCl ₂			987*	48 360*	SO ₂ Cl ₂			69,2	7 760
Ni(CO) ₄			42,5	7 000					
Ni ₂ S	645	(2 980)							
Ni ₃ S ₂	790	5 800							

* Glaucque, Stephenson, J. Am. Chem. Soc., 60, 1389 (1938).

Продолжение

Вещество	$t_{пл}$, °C	$L_{пл}$ ккал/кмоль	$t_{исп}$, °C	$L_{исп}$ ккал/кмоль	Вещество	$t_{пл}$, °C	$L_{пл}$ ккал/кмоль	$t_{исп}$, °C	$L_{исп}$ ккал/кмоль
Серебро					Углерод (прод.)				
Ag	960,5	2 700	2 212	60 720	CNI			141*	13 980*
AgBr	430	2 180			CO	-205,0	200	-191,5	1 444
AgCl	455	3 155	1 564	42 520	CO ₂	-56,5	1 900	-78,4*	6 030*
AgCN	350	2 750			COCl ₂			8,0	5 990
AgI	557	2 250	1 506	34 450	COS ³			-50,2	4 423
AgNO ₃	209	2 755			CS ₂ ⁴	-112,0	1 049		
Ag ₂ S	842	3 360			Уран				
Ag ₂ SO ₄	657	(4 300)			UF ₆			55,1*	9 990*
Стронций					Фосфор				
Sr	757	2 190	1 384	33 610	P (желтый)	44,2	615	280	12 520
SrBr ₂	643	4 780			P (фиолетовый)			417*	25 600*
SrCl ₂	872	4 100			P (черный)			453*	33 100*
SrF ₂	1 400	4 260			PCl ₃			74,2	7 280
Sr ₃ (PO ₄) ₂	1 770	18 500			PH ₃ ⁵	-133,8	270	-87,7	3 489
Сурьма					P ₄ O ₆				
Sb	630,5	4 770	1 440	46 670	α-P ₄ O ₁₀	23,8	3 360	174	10 380
SbBr ₃	97	3 510			β-P ₄ O ₁₀			591	20 670
SbCl ₃	73,4	3 030	219	10 360	POCl ₃	1,1	3 110	105,1	8 380
SbCl ₅	4	2 400	172 ¹	11 570	P ₂ S ₃			508	
Sb ₂ O ₆	655	(27 000)	1 425	17 820	Фтор				
Sb ₄ S ₆	546	11 200			F ₂	-223		-188,2	1 640
Таллий					F ₂ O				
Tl	302,5	1 030	1 457	38 810				-144,8	2 650
TlBr	460	5 990	819	23 800	Хлор				
TlCl	427	4 260	807	24 420	Cl ₂ ⁶	-101,0	1 531	-34,1	4 878
Tl ₂ CO ₃	273	4 400			ClF			-101	
TlI	440	3 125	823	25 030	ClF ₃			11,3	5 890
TlNO ₃	207	2 290			Cl ₂ O			2,0	6 280
Tl ₂ S	449	3 000			ClO ₂			10,9	7 100
Tl ₂ SO ₄	632	5 500			Cl ₂ O ₇			79	8 480
Теллур					Цезий				
Te	453	3 230	1 090		Cs	28,4	500	690	16 320
TeCl ₄			392	16 830	CsBr			1 300	35 990
TeF ₆			-38,6*	6 700*	CsCl	642	3 600	1 300	35 690
Титан					CsF				
TiBr ₄	38,2	(2 060)			CsI	715	(2 450)	1 251	34 330
TiCl ₄	-23	2 240	136	8 350	CsNO ₃	407	3 250	1 280	35 930
TiO ₂	1 825	(11 400)			Черный Ce				
Углерод					Цинк				
C (графит)	3 600	11 000			Zn	419,5	1 595	907	27 430
CBr ₄	90	1 050			ZnCl ₂	283	(5 500)	732	28 710
CCl ₄	-24,0	644	77	7 280	Zn(C ₂ H ₅) ₂			118	8 960
CF ₄			-127,9	3 110	ZnO	1 975	4 470		
CH ₄	-182,5	224	-161,4	2 040	ZnS	1 645	(9 000)		
C ₂ N ₂ ²	-27,8	1 938	-21,1	5 576	Цирконий				
CNBr	52			11 010	ZrBr ₄			357*	25 800*
CNCl	-5	2 240	13	6 300	ZrCl ₄			311*	25 290*
CNF			-72,8*	5 780*	ZrI ₄			431*	29 030*
					ZrO ₂	2 715	20 800		

¹ Разлагается при $t = 75^\circ \text{C}$; величина получена путем экстраполяции.² Ruehrwein, Giauque, J. Am. Chem. Soc., 61, 2940 (1939).³ Kemp, Giauque, J. Am. Chem. Soc., 59, 79 (1937).⁴ Brown, Manov, J. Am. Chem. Soc., 59, 500 (1937).⁵ Stephenson, Giauque, J. Chem. Phys., 5, 149 (1937).⁶ Giauque, Powell, J. Am. Chem. Soc., 61, 1970 (1939).

ТАБЛИЦА I-132

Теплота плавления $\Delta H_{пл}$ органических соединений

Углеводороды расположены в таблице по классам, а внутри каждого класса — в порядке увеличения длины углеродной цепи. Прочие органические соединения расположены по алфавиту названий.

Название	Формула	$t_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, ккал/кг	Название	Формула	$t_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, ккал/кг
Углеводороды							
Парафины							
Метан	CH_4	-182,48	14,03	Этилбензол	C_8H_{10}	-94,950	20,629
Этан	C_2H_6	-183,23	22,712	o-Ксилол	C_8H_{10}	-25,187	30,614
Пропан	C_3H_8	-187,65	19,100	m-Ксилол	C_8H_{10}	-47,872	26,045
Бутан	C_4H_{10}	-138,33	19,167	p-Ксилол	C_8H_{10}	13,263	38,526
2-Метилпропан	C_4H_{10}	-159,60	18,668	Пропилбензол	C_9H_{12}	-99,500	16,97
Пентан	C_5H_{12}	-129,723	27,874	Изопропилбензол	C_9H_{12}	-96,028	19,22
2-Метилбутан	C_5H_{12}	-159,890	17,076	1-Метил-2-этилбензол	C_9H_{12}	-80,833	21,13
2,2-Диметилпропан	C_5H_{12}	-16,6	10,786	1-Метил-3-этилбензол	C_9H_{12}	-95,55	15,14
Гексан	C_6H_{14}	-95,320	36,138	1-Метил-4-этилбензол	C_9H_{12}	-62,350	25,29
2-Метилпентан	C_6H_{14}	-153,680	17,407	1,2,3-Триметилбензол	C_9H_{12}	-25,375	16,64
2,2-Диметилбутан	C_6H_{14}	-99,73	1,607	1,2,4-Триметилбензол	C_9H_{12}	-43,80	24,54
2,3-Диметилбутан	C_6H_{14}	-128,41	2,251	1,3,5-Триметилбензол	C_9H_{12}	-44,72	18,97
Гептан	C_7H_{16}	-90,595	33,513	Нафталин	$C_{10}H_8$	80,0	36,0
2-Метилгексан	C_7H_{16}	-118,270	21,158	Дурол	$C_{10}H_{14}$	79,3	37,0
3-Этилпентан	C_7H_{16}	-118,593	22,555	Изодурол	$C_{10}H_{14}$	-24,0	23,0
2,2-Диметилпентан	C_7H_{16}	-123,790	13,982	Пренитол	$C_{10}H_{14}$	-7,7	20,0
2,4-Диметилпентан	C_7H_{16}	-119,230	15,968	n-Цимол	$C_{10}H_{14}$	-68,9	17,1
3,3-Диметилпентан	C_7H_{16}	-134,46	16,856	Бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	-88,5	19,5
2,2,3-Триметилбутан	C_7H_{16}	-24,96	5,250	трет-Бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	-58,1	14,9
Октан	C_8H_{18}	-56,798	43,169	Камфен	$C_{10}H_{16}$	51	57,0
2-Метилгептан	C_8H_{18}	-109,04	21,458	β -Метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	34,1	20,1
3-Метилгептан	C_8H_{18}	-120,50	23,795	Дифенил	$C_{12}H_{10}$	68,1	28,8
4-Метилгептан	C_8H_{18}	-120,955	22,692	Гексаметилбензол	$C_{12}H_{18}$	165,5	30,4
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	-121,18	24,226	Дифенилметан	$C_{13}H_{12}$	25,2	26,4
2,5-Диметилгексан	C_8H_{18}	-91,200	26,903	Антрацен	$C_{14}H_{10}$	216,5	38,7
3,3-Диметилгексан	C_8H_{18}	-126,10	14,9	Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	96,3	25,0
2-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	-114,960	23,690	Толан	$C_{14}H_{10}$	60	28,7
3-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	-90,870	22,657	Стильбен	$C_{14}H_{12}$	124	40,0
2,2,3-Триметилпентан	C_8H_{18}	-112,27	18,061	Дифенилэтан	$C_{14}H_{14}$	51,4	30,7
2,2,4-Триметилпентан	C_8H_{18}	-107,365	19,278	Трифенилметан	$C_{19}H_{16}$	92,1	21,1
2,3,3-Триметилпентан	C_8H_{18}	-100,70	3,204	Алкилциклогексаны			
2,3,4-Триметилпентан	C_8H_{18}	-109,21	19,392	Циклогексан	C_6H_{12}	6,67	7,569
2,2,3,3-Тетраметилбутан	C_8H_{18}	100,69	14,900	Метилциклогексан	C_7H_{14}	-126,58	16,429
Нонан	C_9H_{20}	-53,9	41,2	Алкилциклопентаны			
Декан	$C_{10}H_{22}$	-30,0	48,2	Циклопентан	C_5H_{10}	-93,80	2,068
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	-25,9	34,1	Метилциклопентан	C_6H_{12}	-142,445	19,68
Додекан	$C_{12}H_{26}$	-9,6	51,3	Этилциклопентан	C_7H_{14}	-138,435	11,10
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36,4	52	1,1-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	-69,73	3,36
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	53,3	53,6	цис-1,2-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	-53,85	3,87
Тритриаконтан	$C_{33}H_{68}$	71	54	транс-1,2-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	-117,57	15,68
Ароматические углеводороды							
Бензол	C_6H_6	5,533	30,1	транс-1,3-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	-133,680	17,93
Толуол	C_7H_8	-94,991	17,171				

Продолжение

Название	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{ккал/кг}$	Название	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{ккал/кг}$
Каприловая кислота . . .	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	16,3	35,40	Тиофен	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	-39,4	14,11
Каприновая кислота . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	31,99	38,87	<i>n</i> -Толуидин	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	43,3	39,90
Карбазол	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$	243	42,05	<i>o</i> -Толуиловая кислота	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	103,7	35,40
Коричная кислота . . .	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	133	36,50	<i>m</i> -Толуиловая кислота	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	108,75	27,59
<i>n</i> -Крезол	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	34,6	26,28	<i>n</i> -Толуиловая кислота	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	179,6	39,90
α -Кроотоновая кислота	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	72	25,32	2,4,6-Трибромфенол . .	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}$	93	13,38
<i>цис</i> -Кроотоновая кислота	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	71,2	34,90	Тринитроглицерин . . .	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$	12,9	23,02
Лауриновая кислота . . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	43,22	43,72	2,4,6-Тринитротолуол	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	80,83	22,34
Левулиновая кислота	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	33	18,97	Тристеарин	$\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$	70,8 (54,5)	45,63
Масляная кислота . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-5,7	30,04	Трихлоруксусная кислота	$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$	57,5	8,60
<i>l</i> -Ментол	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	43,5	18,63	Уксусная кислота . . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	16,7	46,68
Метиловый спирт . . .	CH_4O	-97,8	23,7	α -Ундекановая кислота	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	28,25	32,20
Метиловый эфир коричной кислоты . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$	36	26,53	β -Ундекановая кислота	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$		42,91
Метиловый эфир фенилпропиолевой кислоты	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	18	22,86	Уретан	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	48,7	40,85
Миристиновая кислота	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	53,86	47,49	Фенилгидразин	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	19,6	36,31
Муравьиная кислота . .	CH_2O_2	8,40	58,89	Фенилуксусная кислота	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	76,7	25,44
α -Нафтиламин	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$	50	22,34	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	40,92	29,03
α -Нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	95,0	38,94	Хинон	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	115,7	40,85
β -Нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	120,6	31,30	Хлоралькоголят	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$	9	24,03
<i>o</i> -Нитроанилин	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	71,2	27,88	Хлоральгидрат	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$	47,4	33,18
<i>m</i> -Нитроанилин	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	114,0	40,97	<i>n</i> -Хлоранилин	$\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN}$	71	37,15
<i>p</i> -Нитроанилин	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	147,3	36,46	<i>o</i> -Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	140,2	39,30
<i>o</i> -Нитробензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	145,8	40,06	<i>m</i> -Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	154,25	36,41
<i>m</i> -Нитробензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	141,1	27,59	<i>p</i> -Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	239,7	49,21
<i>p</i> -Нитробензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	239,2	52,80	<i>m</i> -Хлорнитробензол . .	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	44,4	29,38
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5,85	22,52	<i>n</i> -Хлорнитробензол . .	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	83,5	31,51
Нитронафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$	56,7	25,44	α -Хлоруксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$	61,2	31,06
<i>o</i> -Нитрофенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	45,13	26,76	β -Хлоруксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$	56	35,12
Оксациетанилид	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	91,3	33,59	Цетиловый спирт	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	43,27	33,80
Пальмитиновая кислота	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	61,82	39,18	Цианамид	CH_2N_2	44	49,81
Паральдегид	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	10,5	25,02	Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	25,46	4,19
α -Пеларгоновая кислота	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	12,35	30,63	Четыреххлористый углерод	CCl_4	-22,8	41,57
β -Пеларгоновая кислота	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$		39,04	Элаидиновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	44,4	52,08
Пропиловый эфир	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	-126,1	20,66	Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-114,4	25,76
Стеариновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	68,82	47,54	Этиловый (диэтиловый) эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	-116,3	23,54
<i>o</i> -Тетрахлорсилол	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$	86	21,02	Этиловый эфир уксусной кислоты	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	83,8	28,43
<i>p</i> -Тетрахлорсилол	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$	95	22,10	Янтарный ангидрид . . .	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$	119	48,74
Тимол	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	51,5	27,47				

Теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ органических соединений

Углеводороды расположены в таблице по классам, а внутри каждого класса — в порядке увеличения длины углеродной цепи. Прочие органические соединения расположены по алфавиту названий. См. также рис. I-15 и I-16.

Название	Формула	$t_{\text{исп}}$ °C	$\Delta H_{\text{исп}}$ ккал/кг	Название	Формула	$t_{\text{исп}}$ °C	$\Delta H_{\text{исп}}$ ккал/кг
Углеводороды							
Парафины							
Метан	CH ₄	-161,6	121,87	2,3-Диметилгексан	C ₈ H ₁₈	25	81,17
Этан	C ₂ H ₆	-88,9	116,87			115,60	70,2
Пропан	C ₃ H ₈	25	81,76	2,4-Диметилгексан	C ₈ H ₁₈	25	79,02
		-42,1	101,76			109,43	68,5
Бутан	C ₄ H ₁₀	25	86,63	2,5-Диметилгексан	C ₈ H ₁₈	25	79,21
		-0,50	92,09			109,10	68,6
2-Метилпропан	C ₄ H ₁₀	25	78,63	3,3-Диметилгексан	C ₈ H ₁₈	25	78,54
		-11,72	87,56			111,97	68,5
Пентан	C ₅ H ₁₂	25	87,54	3,4-Диметилгексан	C ₈ H ₁₈	25	81,55
		36,08	85,38			117,72	70,2
2-Метилбутан	C ₅ H ₁₂	25	81,47	2-Метил-3-этилпентан	C ₈ H ₁₈	25	80,60
		27,86	80,97			115,65	69,7
2,2-Диметилпропан	C ₅ H ₁₂	25	72,15	3-Метил-3-этилпентан	C ₈ H ₁₈	25	79,49
		9,45	75,37			118,26	69,3
Гексан	C ₆ H ₁₄	25	87,50	2,2,3-Триметилпентан	C ₈ H ₁₈	25	77,24
		68,74	80,48			109,84	67,3
2-Метилпентан	C ₆ H ₁₄	25	82,83	2,2,4-Триметилпентан	C ₈ H ₁₈	25	73,50
		60,27	76,89			99,24	64,87
3-Метилпентан	C ₆ H ₁₄	25	83,96	2,3,3-Триметилпентан	C ₈ H ₁₈	25	77,87
		63,28	78,42			114,76	68,1
2,2-Диметилбутан	C ₆ H ₁₄	25	76,79	2,3,4-Триметилпентан	C ₈ H ₁₈	25	78,90
		49,74	73,75			113,47	68,37
2,3-Диметилбутан	C ₆ H ₁₄	25	80,77	2,2,3,3-Тетраметилбутан	C ₈ H ₁₈	106,30	66,2
		57,99	76,53				
Гептан	C ₇ H ₁₆	25	87,18	Алкилбензолы			
		98,43	76,45	Бензол	C ₆ H ₆	25	103,57
2-Метилгексан	C ₇ H ₁₆	25	83,02			80,10	94,14
		90,05	73,4	Толуол	C ₇ H ₈	25	98,55
3-Метилгексан	C ₇ H ₁₆	25	83,68			110,62	86,8
		91,95	74,1	Этилбензол	C ₈ H ₁₀	25	95,11
3-Этилпентан	C ₇ H ₁₆	25	84,02			136,19	81,0
		93,47	74,3	o-Ксилол	C ₈ H ₁₀	25	97,79
2,2-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	25	77,36			144,42	82,9
		79,20	69,7	m-Ксилол	C ₈ H ₁₀	25	96,03
2,3-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	25	81,68			139,10	82,0
		89,79	72,9	p-Ксилол	C ₈ H ₁₀	25	95,40
2,4-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	25	78,44			138,35	81,2
		80,51	70,9	Пропилбензол	C ₉ H ₁₂	25	91,93
3,3-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	25	78,76			159,22	76,0
		86,06	70,6	Изопропилбензол	C ₉ H ₁₂	25	89,77
2,2,3-Триметилбутан	C ₇ H ₁₆	25	76,42			152,40	74,6
		80,88	69,3	1-Метил-2-этилбензол	C ₉ H ₁₂	25	94,9
Октан	C ₈ H ₁₈	25	86,80			165,15	77,3
		125,66	73,19	1-Метил-3-этилбензол	C ₉ H ₁₂	25	93,3
2-Метилгептан	C ₈ H ₁₈	25	83,02			161,30	76,6
		117,64	70,3	1-Метил-4-этилбензол	C ₉ H ₁₂	25	92,7
3-Метилгептан	C ₈ H ₁₈	25	83,35			162,05	76,4
		118,92	71,3	1,2,3-Триметилбензол	C ₉ H ₁₂	25	97,56
4-Метилгептан	C ₈ H ₁₈	25	83,01			176,15	79,6
		117,71	70,91	1,2,4-Триметилбензол	C ₉ H ₁₂	25	95,33
3-Этилгексан	C ₈ H ₁₈	25	82,95			169,25	78,0
		118,53	71,7	1,3,5-Триметилбензол	C ₉ H ₁₂	25	94,40
2,2-Диметилгексан	C ₈ H ₁₈	25	78,02			164,70	77,6
		106,84	67,7				

Продолжение

Название	Формула	$t_{\text{исп}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}$ ккал/кг	Название	Формула	$t_{\text{исп}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}$ ккал/кг
Алкилциклогексаны				Амилметилкетон	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	149,2	82,66
Циклогексан	C_6H_{12}	25	93,81	Амиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	131	120,17
		80,74	85,6	<i>трет</i> -Амиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	102	105,83
Метилциклогексан	C_7H_{14}	25	86,07	Амиловый эфир	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	170	69,52
		100,94	76,9	Анетол	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	232	71,43
Этилциклогексан	C_8H_{16}	25	86,21	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	183	103,68
		131,79	73,7	Ацеталь	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	102,9	66,18
1,1-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	25	80,9	Ацетальдегид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	21	136,17
		119,50	70,7	Ацетил хлористый	$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$	51	78,84
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	25	84,59	Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	0	134,74
		129,73	72,9			20	131,81
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	25	81,70			40	128,05
		123,42	71,1			60	123,51
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	25	83,49	Ацетонитрил	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	80	173,68
		124,45	72,1	Ацетофенон	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	203,7	77,16
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	25	81,42	Бензальдегид	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	179	86,48
		120,09	70,9	Бензиловый спирт	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	204,3	112,28
<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	25	83,13	Бензонитрил	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	189	87,68
		124,32	71,9	Бромбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	155,9	57,60
<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	25	80,67	Бутилметилкетон	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	127	82,42
		119,35	70,4	Бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	116,8	141,26
Алкилциклопентаны				<i>втор</i> -Бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	98,1	134,38
Циклопентан	C_5H_{10}	25	97,1	<i>трет</i> -Бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	83	130,44
		49,26	93,1	Бутилпропионат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	144,9	71,74
Метилциклопентан	C_6H_{12}	25	89,83	Бутилформиат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	105,1	86,74
		71,81	83,2	Валеронитрил	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	129	96,28
Этилциклопентан	C_7H_{14}	25	88,6	Водород цианистый	HCN	20	210,23
		103,45	78,3	Гексилметилкетон	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	173	74,06
1,1-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	25	82,5	Гептанол	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	176	104,88
		87,5	74,6	Диизобутиламин	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	134	65,70
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	25	86,4	Диметиланилин	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	193	80,75
		99,3	77,0	Диметилкарбонат	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	90	88,15
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	25	83,9	Дипропиламин	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	108	75,73
		91,9	75,5	Дипропилкетон	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	143,5	75,73
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	25	83,6	Дихлордиформетан	CCl_2F_2	-29,8	40,40
		90,8	75,3	Дихлоруксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$	194,4	77,16
Моноолефины				Диэтиламин	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	58	91,02
Этен (этилен)	C_2H_4	-103,71	115,39	Диэтилкарбонат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$	126	73,10
		-47,70	104,62	Диэтилкетон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	101	90,78
Пропен (пропилен)	C_3H_6	25	86,8	Диэтилсалаат	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	185	67,61
		-6,25	93,36	Изоамилацетат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	143,6	69,04
Бутен-1	C_4H_8	25	86,8	Изоамилбутират	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	169	61,88
		-6,25	93,36	Изоамилвалерат	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	187	56,14
<i>цис</i> -Бутен-2	C_4H_8	25	94,5	Изоамиллизобутират	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	168	57,57
		3,72	99,46	Изоамиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	130,2	119,78
<i>транс</i> -Бутен-2	C_4H_8	25	91,8	Изоамилпропионат	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	161	65,22
		0,88	96,94	Изоамилформиат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	123	73,58
2-Метилпропен (изобутилен)	C_4H_8	25	87,7	Изобутилацетат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	115,3	73,75
		-6,90	94,22	Изобутилбутират	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	157	64,50
Прочие органические соединения				Изобутилвалерат	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	169	57,81
Аллиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	96	163,41	Изобутилизобутират	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	148	63,31
		95	98,67	Изобутилизовалерат	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	169	60,44
Амиламин	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$	95	98,67	Изобутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	106,9	138,08
Амил бромистый	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	129	48,26	Изобутилпропионат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	137	65,94
Амил иодистый	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$	155	47,54	Изобутилформиат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	97	78,50
Амилен	C_5H_{10}	12,5	75,01	Изовалериановая кислота	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	176,3	101,05
				Изомазляная кислота	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	154	111,57

Название	Формула	$t_{\text{исп}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}^{\text{ккал/кг}}$	Название	Формула	$t_{\text{исп}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}^{\text{ккал/кг}}$
Изопропилметилкетон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	92	89,83	Трихлорэтилен	C_2HCl_3	85,7	57,24
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	82,3	159,35	Уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	118,3	96,75
Капронитрил	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	156	88,15			140	94,37
Карвакрол	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	237	68,09			220	81,23
m-Крезол	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	202	100,58			321	0
Лимонен	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	165	69,52	Уксусный ангидрид	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	137	92,2
Масляная кислота	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	163,5	113,96	Фенилметилловый эфир	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	153	81,46
Масляной кислоты нитрил	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$	117,4	114,91	Фуран	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	31	95,32
Мезитила окись	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	128	85,77	Фурфурол	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	160,5	107,51
Метил иодистый	CH_3I	42	45,87	Хлораль	$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$...	53,99
Метил хлористый	CH_3Cl	-23,8	102,25	Хлоральгидрат	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$	96	131,87
		15,0	96,04	Хлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	130,6	77,59
		20,0	95,32	Хлороформ	CHCl_3	0	64,74
		25,0	94,60			40	60,92
Метилаль	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	42	89,83			61,5	59,01
Метиламилкетон	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	149,2	82,66			100	55,19
Метиланилин	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	194	95,56			260	0
Метилацетат	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	0,0	113,96	o-Хлортолуол	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	158,1	72,63
		56,3	98,09	n-Хлортолуол	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	160,4	73,13
Метилбутилкетон	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	127	82,42	Хлорциклогексан	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$	142,0	74,78
Метилбутират	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102,6	79,79	β -Хлорэтилацетат	$\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$	141,5	80,75
Метилвалерат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116,0	70,00	2-Хлорэтиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$	126,5	122,94
Метилгексилкетон	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	173	74,06	Циан (дициан)	$(\text{CN})_2$	0	102,97
Метилизобутират	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	91,1	78,12	Циан хлористый	CNCI	13	134,98
Метилизовалерат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116	72,39	Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	161,1	108,22
Метилпропилкетон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	92	89,83	Четыреххлористый углерод	CCl_4	0	52,06
Метиловый спирт	CH_4O	0	284,29			76,75	46,42
		64,7	262,79	Этил бромистый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	38,4	59,92
		100	241,29	Этил иодистый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	71,2	45,61
		160	193,51	Этил хлористый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	4,7	92,93
		200	148,12			15,0	92,45
		220	109,89			20,0	92,22
		240	0			25,0	91,98
Метилпропионат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	79,0	87,56	Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	15	145,97
Метилформиат	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	31,3	112,35	Этилацетат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,0	102,01
Метилэтилкетон	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	78,2	105,93	Этилбензоат	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	213	64,50
Муравьиная кислота	CH_2O_2	101	119,93	Этилбутират	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	118,9	74,68
Нафталин	C_{10}H_8	218	75,49	Этилвалерат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	98	77,16
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	210	79,08	Этилен бромистый	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	130,8	46,23
Нитрометан	CH_3NO_2	99,9	134,98	Этилен хлористый	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	0	85,29
α -Пиколин	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	129	90,78			82,3	77,33
Пиперидин	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	106	89,35	Этилена окись	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	13	138,56
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	114,1	107,36	Этиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	197	191,12
Пропилацетат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	100,4	80,27	Этилиден хлористый	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	0,0	76,69
Пропилбутират	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	143,6	68,33			60	67,13
Пропилизобутират	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	134	63,79	Этилизобутиловый эфир	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	79,0	74,78
Пропилизовалерат	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	156	64,50				
Пропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	97,2	164,36	Этилизобутират	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	109,2	72,05
Пропилпропионат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	120,6	73,15	Этилизовалерат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	144	67,85
Пропилформиат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	80,0	88,13	Этилкаприлат	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	207	60,44
Пропионитрил	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	97	134,26	Этилметилкетоксим	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	182	115,87
Пропионовая кислота	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	139,3	98,81	Этилметилкетон	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	78,2	105,93
Салицилальдегид	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	196	74,78	Этилнониллат	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	227	58,05
Сероуглерод	CS_2	0	89,35	Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	78,3	204,26
		46,25	84,09	Этиловый (диэтиловый) эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	34,6	83,85
		100	75,49				
		140	67,37	Этилпропиловый эфир	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	60	82,66
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	145	55,07	Этилпропионат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	97,6	80,08
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	120,7	50,05	Этилформиат	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	53,3	97,18
o-Толуидин	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	198	95,08				

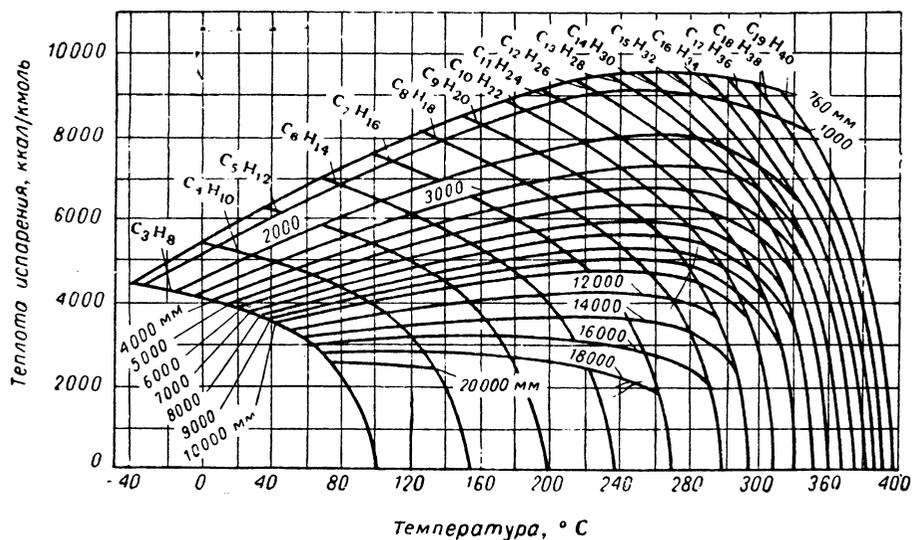


Рис. I-16. Зависимость теплоты испарения углеводородов от температуры.

ТАБЛИЦА I-134

Теплота плавления $\Delta H_{пл}$ некоторых материалов

Материал	$t_{пл}^{\circ}$ °C	$\Delta H_{пл}^{\circ}$ ккал/кг	Материал	$t_{пл}^{\circ}$ °C	$\Delta H_{пл}^{\circ}$ ккал/кг
Воск (пчелиный)	61,8	42,3	Спермацет	43,3	37,0
Силикаты			Сплавы		
CaAl ₂ Si ₂ O ₈		100	30,5Pb + 69,5Sn	183	17
KAlSi ₂ O ₈		100	36,9Pb + 63,1Sn	179	15,5
KAlSi ₃ O ₈		83	63,7Pb + 36,3Sn	177,5	11,6
CaSiO ₃		100	77,8Pb + 22,2Sn	176,5	9,54
Ca ₃ MgSi ₄ O ₁₂		94	24Pb + 27,3Sn + 48,7Bi . . .	98,8	6,85
CaMgSi ₂ O ₆		100	25,8Pb + 14,7Sn + 52,4Bi + 7Cd	75,5	8,4
Mg ₂ SiO ₄		130			
Fe ₂ SiO ₄		85			

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

ТАБЛИЦА I-135

Теплоемкость C_p простых веществ и неорганических соединений

В таблице приняты следующие сокращения: к. — кристалл, ж. — жидкость, г. — газ, ст. — стекло.
 Данные заимствованы из U. S. Bur. Mines Bull., 371 (1934); 477 (1948).
 Дополнительные сведения см. Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960, (данные о теплоемкости при низких температурах). — S p e n s e r, Ind. Eng. Chem.,

40, 2152 (1948) (эмпирические уравнения для определения теплоемкости газов при температурах до 1000° К). — А. А. В в е д е н с к и й, Нефть. хоз., 25, № 2, 47 (1947) (зависимость теплоемкости от температуры для углеводородов).
 Данные для азота см. также рис. I-17 и I-18.

Вещество	Состояние	T, °К	C_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$	Вещество	Состояние	T, °К	C_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$
А з о т¹				А р г о н³ Ar			
N ₂	г.	300—3000	6,50 + 0,00100T	Любая	г.	Любая	4,97
NH ₃	г.	300—800	6,70 + 0,00630T	Б а р и й			
NH ₄ Br	к.	274—328	22,8	BaCl ₂	к.	273—1198	17,0 + 0,00334T
NH ₄ Cl (α)	к.	273—457	9,80 + 0,0368T	BaCl ₂ · H ₂ O	к.	273—308	28,2
NH ₄ Cl (β)	к.	457—523	5,0 + 0,0340T	BaCl ₂ · 2H ₂ O	к.	273—307	37,3
NH ₄ I	к.	273—328	17,8	Ba(ClO ₃) ₂ · H ₂ O	к.	289—320	51
NH ₄ NO ₃	к.	273—293	31,8	BaCO ₃ (α)	к.	273—1083	17,26 + 0,0131T
(NH ₄) ₂ SO ₄	к.	275—328	51,6	BaCO ₃ (β)	к.	1083—1255	30,0
NO	г.	300—5000	8,05 + 0,000233T — 156 300/T ²	BaMoO ₄	к.	273—297	34
А л ю м и н и й²				Ba(NO ₃) ₂	к.	285—371	39,8
Al	к.	273—931	4,80 + 0,00322T	BaSO ₄	к.	273—1323	21,35 + 0,0141T
	ж.	931—1273	7,00	Б е р и л л и й⁴			
AlBr ₃	к.	273—370	18,74 + 0,01866T	Be	к.	273—1173	4,698 + 0,001555T — 121 000/T ²
	ж.	370—407	29,5	BeO	к.	273—1175	8,69 + 0,00365T — 313 000/T ²
AlCl ₃	к.	273—465	13,25 + 0,02800T	BeO · Al ₂ O ₃	к.	273—373	25,4
	ж.	465—504	31,2	BeSO ₄	к.	273—373	20,8
AlCl ₃ · 6H ₂ O	к.	288—327	76	Б о р			
AlF ₃	к.	288—326	19,3	B	к.	273—1174	1,54 + 0,00440T
AlF ₃ · 3 1/2 H ₂ O	к.	288—326	50,5	B ₂ O ₃	ст.	273—513	5,14 + 0,0320T
AlF ₃ · 3NaF	к.	273—1273	38,63 + 0,04760T — 449 200/T ²		ст.	513—623	30,4
	ж.	1273—1373	142	BN	к.	273—1173	1,61 + 0,00400T
AlI ₃	к.	273—464	16,88 + 0,02266T	Б р о м Br₂			
	ж.	464—480	28,8	г.	г.	300—2000	9,00
Al ₂ O ₃	к.	273—1973	22,08 + 0,008971T — 522 500/T ²	В а н а д и й V			
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (снл-лиманит)	к.	273—1573	40,79 + 0,004763T — 992 800/T ²	к.	к.	273—1993	5,57 + 0,00097T
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (дистен)	к.	273—1673	41,81 + 0,005283T — 1 211 000/T ²	В и с м у т⁵			
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (андалузит)	к.	273—1573	43,95 + 0,001923T — 1 086 000/T ²	Bi	к.	273—544	5,38 + 0,00260T
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (муллит)	к.	273—576	59,65 + 0,0570T		ж.	544—1273	7,60
4Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	к.	273—575	113,2 + 0,0652T	Bi ₂ O ₃	к.	273—777	23,27 + 0,01105T
Al ₂ (SO ₄) ₃	к.	273—373	63,5	Bi ₂ S ₃	к.	284—372	30,4
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	к.	288—325	235				

¹ Данные для твердого, жидкого и газообразного состояний см. Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960.

² См. также табл. I-136. Данные при T ≤ 298° К см. Scott, Cryogenic Engineering, Princeton, New York, 1959.

³ Данные для жидкого и газообразного состояний см. Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960.

⁴ Данные в пределах температур T = 220 ÷ 1440° К см. Staldez, NACA Tech. Note, 4141, 1957 (рис. I-5).

⁵ См. также табл. I-136.

Вещество	Состояние	T, °K	C_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кмоль}\cdot\text{град}}$	Вещество	Состояние	T, °K	C_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кмоль}\cdot\text{град}}$
Водород¹				Калий (прод.)			
H	г.	Любая	4,97	$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	к.	292—324	324
H ₂	г.	273—2500	6,62 + 0,00081T	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	к.	292—323	106
HBr	г.	273—2000	6,80 + 0,00084T	$K_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$	к.	289—319	107
HCl	г.	273—2000	6,70 + 0,00084T	$K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	к.	293—317	120
HI	г.	273—2000	6,93 + 0,00083T	K_2SO_4	к.	293—373	37
H ₂ S	г.	300—2500	8,22 + 0,00015T + 0,00000134T ²	Кальций			
H ₂ S ₂ O ₇	г.	300—600	7,20 + 0,00360T	Ca			
	к.	281	27	CaCl ₂	к.	273—673	5,31 + 0,00333T
	ж.	308	58	CaCO ₃	к.	673—873	6,29 + 0,00140T
Вольфрам				CaF ₂	к.	273—1055	16,9 + 0,00386T
W	к.	273—2073	5,65 + 0,00866T	CaMg(CO ₃) ₂	к.	273—1033	19,68 + 0,01189T — 307 600/T ²
WO ₃	к.	273—1550	16,0 + 0,0074T	CaMoO ₄	к.	273—1651	14,7 + 0,00380T
Галлий				CaO	к.	293—372	40,1
Ga ₂ O ₃	к.	273—923	18,2 + 0,0252T	Ca(OH) ₂	к.	273—297	33
Ga ₂ (SO ₄) ₃	к.	273—373	62,4	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	к.	273—1173	10,00 + 0,00484T — 108 000/T ²
Гелий¹ Не	г.	Любая	4,97	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	к.	276—373	21,4
Германий² Ge	к.			CaO · MgO · 2SiO ₂	к.	273—1673	63,13 + 0,01500T — 1537000/T ²
Железо²				CaO · MgO · 2SiO ₂	ст.	273—973	67,41 + 0,01048T — 1874000/T ²
Fe (α)	к.	273—1041	4,13 + 0,00638T	CaO · SiO ₂ (вопла- стонит)	к.	273—1513	54,46 + 0,005746T — 1 500 000/T ²
Fe (β)	к.	1041—1179	6,12 + 0,00336T	CaO · SiO ₂ (псе- вдоластонит)	к.	273—973	51,68 + 0,009724T — 1 308 000/T ²
Fe (γ)	к.	1179—1674	8,40	CaO · SiO ₂	к.	273—1573	27,95 + 0,002056T — 745 600/T ²
Fe (δ)	к.	1674—1803	10,0	CaO · SiO ₂	к.	273—1673	25,48 + 0,004132T — 488 100/T ²
Fe	ж.	1803—1873	8,15	CaO · SiO ₂	к.	273—973	23,16 + 0,009672T — 487 100/T ²
FeAs ₂	к.	283—373	17,8	CaP ₂ O ₆	к.	287—371	39,5
Fe ₃ C	к.	273—1173	25,17 + 0,00223T	CaSO ₄	к.	273—1373	18,52 + 0,02197T — 156 800/T ²
FeCO ₃	к.	293—368	22,7	CaSO ₄ · 2H ₂ O	к.	282—373	46,8
FeO	к.	273—1173	12,62 + 0,001492T — 76 200/T ²	CaWO ₄	к.	292—322	27,9
Fe ₃ O ₃	к.	273—1097	24,72 + 0,01604T — 423 400/T ²	Кислород ³ O ₂	г.	300—5000	8,27 + 0,000258T — 187 700/T ²
Fe ₃ O ₄	к.	273—1065	41,17 + 0,01882T — 979 500/T ²	Кобальт ²			
Fe ₃ O ₄ · 3H ₂ O	к.	286—373	47,8	Co	к.	273—1763	5,12 + 0,00333T
FeS (α)	к.	273—411	2,03 + 0,0390T	CoAs ₂ · CoS ₂	ж.	1763—1873	8,40
FeS (β)	к.	411—1468	12,05 + 0,00273T	CoSb	к.	283—373	32,9
FeSe	к.	273—773	10,7 + 0,01336T	Co ₂ Sn	к.	273—1464	11,7 + 0,00156T
FeSO ₄	к.	293—373	22	Co ₂ Sn	к.	273—903	15,83 + 0,00950T
Fe ₂ (SO ₄) ₃	к.	273—373	66,2	CoS	к.	273—1373	10,6 + 0,00251T
FeSO ₄ · 4H ₂ O	к.	282	63,6	CoSO ₄ · 7H ₂ O	к.	285—303	96
FeSO ₄ · 7H ₂ O	к.	291—319	96	Кремний ²			
FeSi	к.	273—903	10,54 + 0,00458T	Si	к.	273—1174	5,74 + 0,000617T — 101 000/T ²
Fe ₂ SiO ₄	к.	273—1161	33,57 + 0,01907T — 879 700/T ²	SiC	ж.	273—1629	8,89 + 0,00291T — 284 000/T ²
Золото				SiCl ₄	ж.	293—373	32,4
Au	к.	273—1336	5,61 + 0,00144T				
AuSb ₂ (α)	ж.	1336—1573	7,00				
AuSb ₂ (βv)	к.	273—628	17,12 + 0,00465T				
	к.	628—713	11,47 + 0,01756T				

Индий ² In	к.		
Иод I ₂	г.	300—2000	9,00
Иридий Ir	к.	273—1873	5,50 + 0,00148T
Кадмий			
Cd	к.	273—594	5,46 + 0,002466T
	ж.	594—973	7,13
CdO	к.	273—2086	9,65 + 0,00208T
CdS	к.	273—1273	12,9 + 0,00090T
CdSO ₄ · 8/3 H ₂ O	к.	293	51,3
Калий			
K	к.	273—336	5,24 + 0,00555T
	ж.	336—373	7,7
	г.	Любая	4,97
K ₂	г.	300—2000	9,00
KAsO ₃	к.	290—372	25,3
KBO ₂	к.	273—1220	12,6 + 0,0126T
K ₂ В ₄ O ₇	к.	290—372	51,3
KBr	к.	273—543	11,49 + 0,00360T
KCl	к.	273—1043	10,93 + 0,00376T
KClO ₃	к.	289—371	25,7
KClO ₄	к.	287—318	26,3
2KCl · CuCl ₂ · 2H ₂ O	к.	292—323	63
2KCl · PtCl ₄	к.	286—319	55
2KCl · SnCl ₄	к.	292—323	54,5
2KCl · ZnCl ₂	к.	279—319	43,4
2KCN · Zn(CN) ₂	к.	277—319	57,4
K ₂ CO ₃	к.	296—372	29,9
K ₂ CrO ₄	к.	289—371	35,9
K ₂ Cr ₂ O ₇	к.	273—671	42,80 + 0,0410T
	ж.	671—757	96,9
KF	к.	273—1129	10,8 + 0,00284T
K ₄ Fe(CN) ₆	к.	273—319	80,1
K ₄ Fe(CN) ₆ · 3H ₂ O	к.	273—310	114,5
KH ₂ AsO ₄	к.	289—319	32
KH ₂ PO ₄	к.	290—320	28,3
KHSO ₄	к.	292—324	30
KMnO ₄	к.	287—318	28
KNO ₃	к.	273—401	6,42 + 0,0530T
	к.	401—611	28,8
	ж.	611—683	29,5
K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ (ортоклаз)	к.	273—1373	69,26 + 0,00821T — 2 331 000/T ²
	ст.	273—1373	69,81 + 0,01053T — 2 403'000/T ²
K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ (микроклин)	к.	273—1373	65,65 + 0,01102T — 1 748 000/T ²
	ст.	273—1373	64,83 + 0,01438T — 1 641 000/T ²
K ₄ P ₂ O ₇	к.	290—371	63,1
K ₂ SO ₄	к.	287—371	33,1
K ₂ SO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₃ · · 24H ₂ O	к.	292—322	352

SiO ₂ (кварц, α)	к.	273—848	10,87 + 0,008712T — 241 200/T ²
SiO ₂ (кварц, β)	к.	848—1873	10,95 + 0,00550T
SiO ₂ (кристобалит, α)	к.	273—523	3,65 + 0,0240T
SiO ₂ (кристобалит, β)	к.	523—1973	17,09 + 0,000454T — 897 200/T ²
SiO ₂	ст.	273—1973	12,80 + 0,00447T — 302 000/T ²
Криптон Kr	г.	Любая	4,97
Ксенон Xe	г.	Любая	4,97
Лантан ²			
La	к.	273—1009	5,91 + 0,00100T
La ₂ O ₃	к.	273—2273	22,6 + 0,00544T
La ₂ (MoO ₄) ₃	к.	273—307	86
La ₂ (SO ₄) ₃	к.	273—373	66,9
La ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	к.	273—319	152
Литий			
Li	к.	273—453	0,68 + 0,0180T
	г.	Любая	4,97
LiBr	к.	273—825	11,5 + 0,00302T
LiBr · H ₂ O	к.	278—318	22,6
LiCl	к.	273—887	11,0 + 0,00339T
LiCl · H ₂ O	к.	279—360	23,6
LiF	к.	273—1117	8,20 + 0,00520T
LiI	к.	273—723	12,5 + 0,00208T
LiI · H ₂ O	к.	277—359	23,6
LiI · 2H ₂ O	к.	277—345	32,9
LiI · 3H ₂ O	к.	277—347	43,2
LiNO ₃	к.	273—523	9,17 + 0,0360T
	ж.	523—575	26,8
Магний ²			
Mg	к.	273—923	6,20 + 0,00133T — 67 800/T ²
	ж.	923—1048	7,4
MgAg	к.	273—905	10,58 + 0,00412T
Mg ₄ Al ₃	к.	273—736	34,4 + 0,0198T
MgAu	к.	273—1433	11,3 + 0,00189T
Mg ₂ Au	к.	273—1073	16,2 + 0,00451T
Mg ₃ Au	к.	273—1103	21,2 + 0,00614T
MgCl ₂	к.	273—991	17,3 + 0,00377T
MgCl ₂ · 6H ₂ O	к.	292—342	77,1
MgCO ₃	к.	290	16,9
MgCu ₂	к.	273—903	14,96 + 0,00776T
Mg ₂ Cu	к.	273—843	15,5 + 0,00652T
MgNi ₂	к.	273—903	15,87 + 0,00692T
MgO	к.	273—2073	10,86 + 0,001197T — 208 700/T ²
MgO · Al ₂ O ₃	к.	288—319	28
MgO · SiO ₂ (амфибол)	к.	273—1373	25,60 + 0,004380T — 674 200/T ²

¹ Данные для твердого, жидкого и газообразного состояний см. Johnson (ed), WADD-TR-60-56, 1960.

² См. также табл. 1136.

³ Данные для жидкого озона см. Grubets, Waterman, J. Chem. Phys., 28, 1212 (1958).

Вещество	Состояние	T, °K	$C_p \frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$	Вещество	Состояние	T, °K	$C_p \frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$
Магний (прод.)				Никель (прод.)			
MgO · SiO ₂ (пироксен)	к.	273—773	23,35 + 0,008062T — 558 800/T ²	Ni	ж.	1725—1903	8,55
MgO · SiO ₂	ст.	273—973	23,30 + 0,007734T — 542 000/T ²	NiO	к.	273—1273	11,3 + 0,00215T
6MgO · MgCl ₂ · 8B ₂ O ₃ (α)	к.	273—538	58,7 + 0,408T	NiS	к.	273—597	9,25 + 0,00640T
6MgO · MgCl ₂ · 8B ₂ O ₃ (β)	к.	538—623	107,2 + 0,2876T	NiSO ₄	к.	293—373	33,4
Mg(OH) ₂	к.	292—323	18,2	NiSO ₄ · 6H ₂ O	к.	291—325	82
MgSO ₄	к.	296—372	26,7	Ni ₂ Si	к.	273—1582	15,8 + 0,00329T
MgSO ₄ · H ₂ O	к.	287	33	NiSi	к.	273—1273	10,0 + 0,00312T
MgSO ₄ · 6H ₂ O	к.	282	80	Ni ₃ Sn	к.	273—904	20,78 + 0,0102T
MgSO ₄ · 7H ₂ O	к.	291—319	89	NiTe	к.	273—700	11,00 + 0,00433T
Mg ₃ Sb ₂	к.	273—1234	28,2 + 0,00560T	О л о в о ⁴			
Mg ₂ Si	к.	273—1343	15,4 + 0,00415T	Sn	к.	273—504	5,05 + 0,00480T
Марганец				SnAu	ж.	504—1273	6,6
Mn (α)	к.	273—1108	3,76 + 0,00747T	SnCl ₂	к.	273—581	11,79 + 0,00233T
Mn (β)	к.	1108—1317	5,06 + 0,00395T	SnCl ₄	к.	273—520	16,2 + 0,00926T
Mn (γ)	к.	1317—1493	4,80 + 0,00422T	SnO	к.	286—371	38,4
Mn	ж.	1493—1673	11,0	SnO ₂	к.	273—1273	9,40 + 0,00362T
MnCl ₂	к.	273—923	16,2 + 0,00520T	SnO ₂	к.	273—1373	13,94 + 0,00565T — 252 000/T ²
MnCO ₃	к.	273—773	7,79 + 0,0421T + 0,0000090T ²	SnPt	к.	273—1318	11,49 + 0,00190T
MnO	к.	273—1923	7,43 + 0,01038T — 0,00000362T ²	SnS	к.	273—1153	12,1 + 0,00165T
Mn ₂ O ₃	к.	273—1173	10,33 + 0,0530T — 0,0000257T ²	SnS ₂	к.	273—873	20,5 + 0,00400T
Mn ₃ O ₄	к.	273—1773	19,25 + 0,0538T — 0,0000209T ²	О с м и й Os			
MnO ₂	к.	273—773	1,92 + 0,0471T — 0,0000297T ²	Палладий ⁴ Pd	к.	273—1822	5,41 + 0,00184T
Mn ₂ O ₃ · H ₂ O	к.	291—322	31	П л а т и н а ⁴ Pt			
MnS	к.	273—1883	10,21 + 0,00656T — 0,00000242T ²	Прометий Pm	к.	273—1873	5,92 + 0,00116T
MnSO ₄	к.	293—373	27,5	Р а д о н Rn			
MnSO ₄ · 5H ₂ O	к.	290—319	78	Рений Re	г.	Любая	4,97
М е д ь ¹				Р о д и й Rh			
Cu	к.	273—1357	5,44 + 0,001462T	Ртуть ⁵	к.	273—1877	5,40 + 0,00219T
CuAl	ж.	1357—1573	7,50	Hg			
CuAl ₂	к.	273—733	9,88 + 0,00500T	ж.	273—630	6,61	
Cu ₃ Al	к.	273—773	16,78 + 0,00366T	г.	Любая	4,97	
CuI	к.	273—675	12,1 + 0,00286T	г.	300—2000	9,00	
CuI ₂	к.	274—328	20,1	к.	285—319	25	
CuO	к.	273—810	10,87 + 0,003576T — 150 600/T ²	к.	273—798	11,05 + 0,00370T	
CuO · SiO ₂ · H ₂ O	к.	293—323	29	к.	273—553	15,3 + 0,0103T	
CuS	к.	273—1273	10,6 + 0,00264T	к.	273—563	11,4 + 0,00461T	
Cu ₂ S (α)	к.	273—376	9,38 + 0,0312T	к.	273—403	17,4 + 0,004001T	
Cu ₂ S (β)	к.	376—1173	20,9	к.	403—523	20,2	
CuS · FeS	к.	292—321	24	к.	278—371	11,5	
CuSO ₄	к.	282	24,1	к.	273—853	10,9 + 0,00365T	
CuSO ₄ · H ₂ O	к.	282	31,3	к.	273—307	31,0	
CuSO ₄ · 3H ₂ O	к.	282	49,0	Hg₂SO₄			
CuSO ₄ · 5H ₂ O	к.	282	67,2	ж.	273—307	31,0	

Cu ₂ Sb	к.	273—573	13,73 + 0,01350T
Cu ₂ Se (α)	к.	273—383	20,85
Cu ₂ Se (β)	к.	383—488	20,35
Cu ₃ Si	к.	273—1135	21,3 + 0,00587T
Молибден			
Mo	к.	273—1773	5,69 + 0,00188T — 50 300/T ²
MoO ₃	к.	273—1068	15,1 + 0,0121T
MoS ₂	к.	273—729	19,7 + 0,00315T
Мышьяк			
As	к.	273—1168	5,17 + 0,00234T
AsCl ₃	ж.	286—371	31,9
As ₂ O ₃	к.	273—548	8,37 + 0,0485T
As ₂ S ₃	к.	293—373	25,8
Натрий ²			
Na	к.	273—371	5,01 + 0,00536T
	ж.	371—451	7,50
	г.	Любая	4,97
NaBO ₂	к.	273—1239	10,4 + 0,0199T
Na ₂ B ₄ O ₇	к.	289—371	47,9
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	к.	292—323	147
NaBr	к.	273—543	11,74 + 0,00233T
NaCNO	к.	273—353	13,1
Na ₂ CO ₃	к.	288—371	28,9
NaCl	к.	273—1074	10,79 + 0,00420T
	ж.	1073—1205	15,9
NaClO ₃	к.	273—528	9,48 + 0,0468T
	ж.	528—572	31,8
NaF	к.	273—1261	10,4 + 0,00289T
Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O	к.	275—307	86,6
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	к.	275—307	133,4
NaI	к.	273—936	12,5 + 0,00162T
NaNO ₃	к.	273—583	4,56 + 0,0580T
	ж.	583—703	37,2
Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	к.	273—1373	63,78 + 0,01171T — 1 678 000/T ²
	ст.	273—1173	61,25 + 0,01768T — 1 545 000/T ²
NaPO ₃	к.	290—319	22,1
Na ₄ P ₂ O ₇	к.	290—371	60,7
Na ₂ SO ₄	к.	289—371	32,8
Na ₂ S ₂ O ₃	к.	273—307	34,9
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	к.	273—307	86,2
Неон ³ Ne			
	г.	Любая	4,97
Никель ⁴			
Ni (α)	к.	273—626	4,26 + 0,00540T
Ni (β)	к.	626—1725	6,99 + 0,000905T

Рубидий			
Rb	к.	273—312	3,27 + 0,0131T
	ж.	312—373	7,85
RbBr	к.	273—954	11,6 + 0,00255T
Rb ₂ CO ₃	к.	291—320	28,4
RbCl	к.	273—987	11,5 + 0,00249T
RbF	к.	273—1048	11,3 + 0,00256T
RbI	к.	273—913	11,6 + 0,00263T
Свинец ⁴			
Pb	к.	273—600	5,77 + 0,00202T
	ж.	600—1273	6,8
	к.	286—370	65,5
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	к.	288—371	26,5
PbB ₂ O ₄	к.	289—371	41,4
PbB ₄ O ₇	к.	273—761	18,13 + 0,00310T
PbBr ₂	ж.	761—860	27,4
PbCO ₃	к.	286—320	21,1
PbCl ₂	к.	273—771	15,88 + 0,00835T
	ж.	771—851	27,2
2PbCl ₂ · NH ₄ Cl	к.	293	53,1
PbCrO ₄	к.	292—323	29,1
PbF ₂	к.	273—1091	16,5 + 0,00412T
PbI ₂	к.	273—648	18,66 + 0,00293T
	ж.	648—776	32,3
PbMoO ₄	к.	292—322	30,4
Pb(NO ₃) ₂	к.	286—320	36,4
PbO	к.	273—544	10,33 + 0,00318T
PbO ₂	к.	273	12,7 + 0,00780T
Pb ₂ P ₂ O ₇	к.	284—371	48,3
PbS	к.	273—873	10,63 + 0,00401T
PbSO ₄	к.	293—372	26,4
PbS ₂ O ₃	к.	293—373	29
PbWO ₄	к.	273—297	35
Селен			
Se	к.	273—490	4,53 + 0,00550T
	ж.	490—570	8,35
Сера ⁶			
S (ромб.)	к.	273—368	3,63 + 0,00640T
S (монокл.)	к.	368—392	4,38 + 0,00440T
S ₂	г.	300—2500	8,58 + 0,00030T
S ₂ Cl ₂	ж.	273—332	27,5
SO ₂	г.	300—2500	7,70 + 0,00530T — 0,00000083T ²

¹ Данные в пределах температур T=220÷1300° К см. Stalder, NACA Tech. Note, 4141, 1957.

² Данные для сплавов натрия и калия в жидком состоянии при температурах до 810° С см. Lubarsky, Kaufman, NACA Rept, 1270, 1956.

³ Данные для твердого, жидкого и газообразного состояний см. Johnson (ed.), WADD-TR-6J-36, 1960.

⁴ См. также табл. I-136.

⁵ См. также Douglas, Ball et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 334 (1951). — Busey, Giaque, J. Am. Chem. Soc., 75, 806 (1953).

⁶ См. также Evans, Wagman, J. Res. Nat. Bur. Stand., 49, 141 (1952). — Guthrie, Scott et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 1488 (1954).

Вещество	Состояние	T, °K	$C_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$	Вещество	Состояние	T, °K	$C_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$
Серебро¹				Углерод²			
Ag	к.	273—1234	5,60 + 0,00150T	С (графит)	к.	273—1373	2,6732 + 0,002617T — 116 900/T ²
	ж.	1234—1573	8,2	С (алмаз)	к.	273—1313	2,162 + 0,003059T — 130 300/T ²
Ag ₂ Al	к.	273—903	16,85 + 0,00450T	CH ₄	г.	273—1200	5,34 + 0,0115T
Ag ₃ Al	к.	273—902	22,56 + 0,00570T	CO	г.	273—2500	6,60 + 0,00120T
AgAl ₁₂	к.	273—768	58,62 + 0,0575T	CO ₂	г.	273—1200	10,34 + 0,00274T — 195 500/T ²
AgBr	к.	273—703	8,58 + 0,0141T	CS ₂	ж.	293	18,4
	ж.	703—836	14,9	Уран			
AgCNO	к.	273—353	18,7	U	к.	273—372	6,64
AgCl	к.	273—728	9,60 + 0,00929T	U ₃ O ₈	к.	276—314	59,8
	ж.	728—806	14,05	Фосфор			
AgI (α)	к.	273—423	8,58 + 0,0141T	P (желтый)	к.	273—317	5,5
AgNO ₃ (α)	к.	273—433	18,83 + 0,0160T	P (красный)	к.	273—472	0,21 + 0,0180T
AgNO ₃ (β)	к.	433—482	25,7	P	ж.	317—373	6,6
AgNO ₃	ж.	482—541	30,2	PCl ₃	ж.	284—371	28,7
Ag ₃ PO ₄	к.	293—325	37,5	P ₄ O ₁₀	к.	273—631	15,72 + 0,1092T
Ag ₂ S (α)	к.	273—448	18,8		г.	631—1371	73,6
Ag ₂ S (β)	к.	448—597	21,8	Фтор³ F₂			
Ag ₃ Sb	к.	273—694	19,53 + 0,0160T		г.	300—3000	6,50 + 0,00100T
Ag ₂ Se (α)	к.	273—406	20,2	Хлор Cl₂			
Ag ₂ Se (β)	к.	406—460	20,4		г.	273—2000	8,28 + 0,00056T
Сканций				Хром¹			
Sc ₂ O ₃	к.	273—373	21,1	Cr	к.	273—1823	4,84 + 0,00295T
Sc ₂ (SO ₄) ₃	к.	273—373	62,0		ж.	1823—1923	9,70
Стронций				CrCl ₃	ж.	286—319	23
SrBr ₂	к.	273—923	18,1 + 0,00311T	Cr ₂ O ₃	к.	273—2263	26,0 + 0,00400T
SrBr ₂ · H ₂ O	к.	277—370	28,9	Cr ₂ (SO ₄) ₃	к.	273—373	67,4
SrBr ₂ · 6H ₂ O	к.	276—327	82,1	CrSb	к.	273—1383	12,3 + 0,00120T
SrCO ₃	к.	281—371	21,8	CrSb ₂	к.	273—949	19,2 + 0,00184T
SrCl ₂	к.	273—1143	18,2 + 0,00244T	Цезий			
SrCl ₂ · H ₂ O	к.	276—365	28,7	Cs	к.	273—301	1,96 + 0,0182T
SrCl ₂ · 2H ₂ O	к.	277—366	38,3		ж.	302	8,00
SrI ₂	к.	273—783	18,6 + 0,00304T		г.	Любая	4,97
SrI ₂ · H ₂ O	к.	276—363	28,5	CsBr	к.	273—909	12,6 + 0,00259T
SrI ₂ · 2H ₂ O	к.	275—336	39,1	CsCl	к.	273—752	11,7 + 0,00309T
SrI ₂ · 6H ₂ O	к.	275—333	84,9	CsF	к.	273—257	11,3 + 0,00285T
SrMoO ₄	к.	273—297	37	CsI	к.	273—894	11,6 + 0,00268T
Sr(NO ₃) ₂	к.	290—320	38,3	Церий			
SrSO ₄	к.	293—369	26,2	Ce	к.	273—908	5,88 + 0,00123T
				CeO ₂	к.	273—373	15,1
Сурьма							
Sb	к.	273—903	5,51 + 0,00178T				
	ж.	903—1273	7,15				
SbBr ₃	к.	273—370	17,2 + 0,0293T				
SbCl ₃	к.	273—346	10,3 + 0,0511T				
Sb ₂ O ₃	к.	273—929	19,1 + 0,0171T				
Sb ₂ O ₄	к.	273—1198	22,6 + 0,0162T				
Sb ₂ S ₃	к.	273—821	24,2 + 0,0132T				

Таллий			
Tl (α)	к.	273-500	5,32 - 0,00385T
Tl (β)	к.	500-576	8,12
Tl	ж.	576-773	7,12
TlBr	к.	273-733	12,53 - 0,00100T
	ж.	733-800	16,0
TlCl	к.	273-700	12,56 + 0,00088T
	ж.	700-803	14,2
Тантал ¹ Та			
	к.	273-1173	5,91 + 0,00099T
Теллур Te			
	к.	273-600	5,19 + 0,00250T
Титан ¹			
Ti	к.	273-713	8,91 + 0,00114T - 433 000/T ²
TiCl ₄	ж.	285-372	35,7
TiO ₂	к.	273-713	11,81 + 0,00754T - 41 900/T ²
Торий			
Th	к.	273-373	6,40
ThO ₂	к.	273-1273	14,6 + 0,00507T
Th(SO ₄) ₂	к.	273-373	41,2

Ce ₂ (MoO ₄) ₃	к.	273-297	96
Ce ₂ (SO ₄) ₃	к.	273-373	66,4
Ce ₂ (SO ₄) ₃ · 5H ₂ O	к.	273-319	131,6
Цинк ¹			
Zn	к.	273-629	5,25 + 0,00270T
	ж.	692-1122	7,59 + 0,00055T
ZnCl ₂	к.	273-638	15,9 + 0,00800T
ZnO	к.	273-1573	11,40 + 0,00145T - 182 400/T ²
ZnS	к.	273-1173	12,81 + 0,00095T - 194 600/T ²
ZnSO ₄	к.	293-373	28
ZnSO ₄ · H ₂ O	к.	282	34,7
ZnSO ₄ · 6H ₂ O	к.	282	80,8
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	к.	273-307	100,2
ZnSb	к.	273-810	11,5 + 0,00313T
Цирконий ¹			
ZrO ₂	к.	273-1673	11,62 + 0,01046T - 177 700/T ²
ZrO ₂ · SiO ₂	к.	297-372	26,7

¹ См. также табл. I-136.

² Данные в пределах температур T=220÷2800°K см. Stalder, NACA Tech. Note, 4141, 1957 (рис. 4).

³ Данные для твердого, жидкого и газообразного состояний см. Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960.

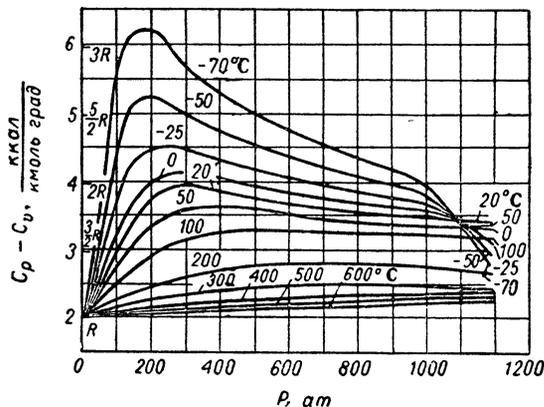


Рис. I-17. Зависимость разности теплоемкостей $C_p - C_v$ для азота от давления при различных температурах [Deming, Shupe, Phys. Rev., 37, 638 (1931)].

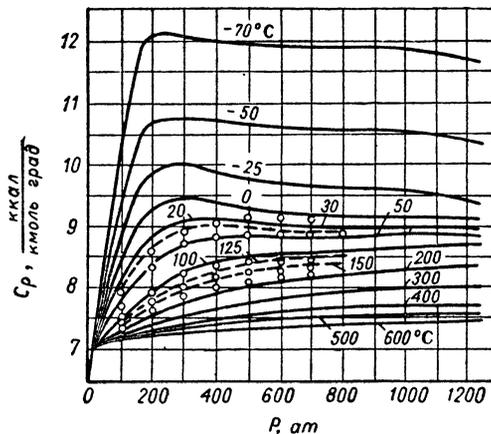


Рис. I-18. Зависимость теплоемкости азота C_p от давления при различных температурах [Deming, Shupe, Phys. Rev., 37, 638 (1931)].

Теплоемкость, в ккал/(кг-ат · град), простых веществ при низких температурах¹ ТАБЛИЦА I-136

Вещество	Температура, °К								
	1,0	1,5	2,0	4,0	10	25	50	100	200
Ag	0,00020	0,00037	0,00063	0,0030	0,048	0,75	2,78	4,82	5,80
Al	0,00036	0,00056	0,00076	0,0018	0,010	0,11	0,91	3,12	5,16
Bi	0,027	0,52	2,43	4,27	5,46	5,98
Co	0,0012	0,0018	0,0024	0,0050	0,017	0,15	0,98	3,25	5,30
Cr	0,00038	0,00058	0,00076	0,0020	0,010	0,06	0,47	2,39	4,81
Fe	0,0012	0,0018	0,0024	0,0051	0,017	0,10	0,72	2,88	5,33
Ge	0,00015	0,018	0,40	1,49	3,34	4,93
Hg	0,20	1,08	3,16	4,99	5,90	6,57
In	0,0010	0,0020	0,0040	0,025	0,34
In ²	0,00050	0,00017	0,004
La	0,0012	0,0022	0,0037	0,014	0,026	2,20	4,41	5,64
Mg	0,00032	0,00053	0,00074	0,0020	0,01	0,19	1,41	3,77	5,38
Na	0,0055	0,014	0,14	1,45	3,82	8,44	11,09
Nb	0,0022	0,0039	0,0066	0,010	0,048
Ni	0,0016	0,0026	0,0036	0,0075	0,025	0,14	0,96	3,26	5,37
Pb	0,00080	0,0029	0,0051	0,037	0,67	3,36	5,11	5,83	6,20
Pb ²	0,0016	0,0039	0,0074	0,048
Pd	0,0031	0,0047	0,0066	0,013	0,054	0,41	1,97	4,27	5,79
Pr	0,0034	0,0072	0,014	0,080	0,99	4,36	6,18	6,22
Pt	0,0016	0,0026	0,0035	0,0088	0,052	0,65	2,54	4,70	5,93
Si	0,0004	0,00007	0,00011	0,00354	0,06	0,84	1,74	3,74
Sn	0,00046	0,00085	0,0014	0,0067	0,22	1,65	3,68	5,35	6,08
Sn ²	0,00018	0,00061	0,0014
Sn ³	0,16	1,26	2,67	4,61	5,81
Ta	0,0014	0,0022	0,0031	0,0079	0,05	0,59	2,60	4,78	5,77
Ta ²	0,00032	0,0011	0,0027	0,016
Ti	0,00079	0,0012	0,0017	0,0046	0,16	1,08	3,37	5,31
Zn	0,00017	0,00028	0,00043	0,0017	0,039	0,77	2,65	4,59	5,72
Zr	0,00073	0,0011	0,0016	0,0043	0,030	0,48	2,21	4,45	5,72

¹ Shiffman, General Electric Research Laboratory Report, October, 1952.² Состояние сверхпроводимости.³ α-Модификация (серое олово).Теплоемкость c_p воды, свободной от воздуха, при атмосферном давлении¹

ТАБЛИЦА I-137

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал}} / \frac{\text{кг} \cdot \text{град}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал}} / \frac{\text{кг} \cdot \text{град}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал}} / \frac{\text{кг} \cdot \text{град}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал}} / \frac{\text{кг} \cdot \text{град}}$
0	1,00803	25	0,99892	50	0,99919	75	1,00208
1	1,00717	26	0,99885	51	0,99926	76	1,00225
2	1,00636	27	0,99878	52	0,99935	77	1,00241
3	1,00564	28	0,99873	53	0,99943	78	1,00258
4	1,00495	29	0,99869	54	0,99950	79	1,00277
5	1,00433	30	0,99866	55	0,99959	80	1,00294
6	1,00378	31	0,99864	56	0,99969	81	1,00313
7	1,00325	32	0,99861	57	0,99978	82	1,00332
8	1,00277	33	0,99861	58	0,99988	83	1,00351
9	1,00234	34	0,99859	59	0,99998	84	1,00373
10	1,00194	35	0,99859	60	1,00007	85	1,00392
11	1,00158	36	0,99861	61	1,00019	86	1,00414
12	1,00124	37	0,99861	62	1,00029	87	1,00435
13	1,00093	38	0,99864	63	1,00041	88	1,00457
14	1,00067	39	0,99866	64	1,00053	89	1,00480
15	1,00041	40	0,99869	65	1,00065	90	1,00502
16	1,00019	41	0,99871	66	1,00079	91	1,00526
17	0,99998	42	0,99876	67	1,00091	92	1,00550
18	0,99978	43	0,99880	68	1,00105	93	1,00574
19	0,99962	44	0,99883	69	1,00117	94	1,00600
20	0,99947	45	0,99890	70	1,00131	95	1,00626
21	0,99933	46	0,99895	71	1,00146	96	1,00653
22	0,99921	47	0,99900	72	1,00160	97	1,00684
23	0,99912	48	0,99907	73	1,00177	98	1,00705
24	0,99902	49	0,99912	74	1,00191	99	1,00734
						100	1,00763

¹ Osborne, Stimson, Ginnings, J. Res. Nat Bur. Stand., 23, 197 (1939).

См. также Benzler, Allgem. Wärmetech., 5, 222, (1954). — Д. С. Рассказов, А. Е. Шейндлин, ДАН СССР, 120, 771 (1958). — Gambill, Chem. Eng., 53, 139 (1959).

Теплоемкость c_p органических жидкостей

ТАБЛИЦА I-138

Данные заимствованы в основном из International Critical Tables, vol. V, 1929, p. 107.
 Дополнительные сведения см. H o d g m a n (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 40 ed. Теплоемкость растворов этиленгликоля, диметиленгликоля, триэтиленгликоля и пропиленгликоля см. Union Carbide Corp. Publication F4763F, 1958.
 См. также рис. I-19.

Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
Аллил хлористый	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	0	0,313	Бутиловый спирт		-76,2	0,443
Аллилацетат	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	0	0,430			-33,3	0,453
Аллилбензоат	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$	20	0,388			2,3	0,526
Аллилбутират	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	20	0,451			19,2	0,563
Аллилвалерат	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	20	0,288	Бутилпропионат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	20	0,459
Аллилдихлорацетат	$\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$	20	0,322	Бутилформиат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	20	0,459
Аллилизобутират	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	20	0,448	Бутилхлорид	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	20	0,459
Аллилмонохлорацетат	$\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2$	20	0,396	Бутиронитрил	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$	21-113	0,547
Аллилпропионат	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	20	0,451	Валеронитрил	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	23-121	0,520
Аллилтрихлорацетат	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$	20	0,228	o-Гексагидрокрезол	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	15-18	0,416
Аллиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	0	0,386	m-Гексагидрокрезол	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	15-18	0,420
Амилен	C_5H_{10}	0	0,282	n-Гексагидрокрезол	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	15-18	0,421
d-Амиловый спирт (перв)	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	22-125	0,711	Гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	0-50	0,496
трет-Амиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	20-99	0,753	Гексадиен-1,5	C_6H_{10}	0	0,405
o-Аминобензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$t_{\text{пл}}$	0,435	Гексан	C_6H_{14}	0-50	0,527
m-Аминобензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$t_{\text{пл}}$	0,435	Гексен-1	C_6H_{12}	20-100	0,600
n-Аминобензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$t_{\text{пл}}$	0,444	Гептальдегид	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	0-50	0,504
Анетол	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	22-333	0,511	Гептан	C_7H_{16}	0-50	0,507
		22,48	0,551			20	0,490
		24,59	0,564	Гептен-1	C_7H_{14}	30	0,518
		25,33	0,612	Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	0-50	0,486
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	8-82	0,512	цис-Декагидронафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	15-18	0,576
Ацеталь	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	0	0,467	Декан, $t_{\text{кип}} = 159^\circ\text{C}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	21-154	0,588
Ацетил хлористый	$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$	0	0,339	$t_{\text{кип}} = 162^\circ\text{C}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0-50	0,493
Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	3-22,6	0,514	$t_{\text{кип}} = 172^\circ\text{C}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0-50	0,500
Ацетонитрил	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	21-76	0,541	Децен-2	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	0-50	0,467
Ацетофенон	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	20-196	0,450	Диаллилуксат	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$	20	0,424
Бензальдегид	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	22-172	0,428	Диаллилсукцинат	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	20	0,450
Бензиловый спирт	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	20-100	0,511	Диамилен	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	20-130	0,543
		22-200	0,540	o-Дибромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	0	0,179
Бензил хлористый	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	0	0,323	m-Дибромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	0	0,175
Бензилэтилен	C_9H_{10}	0	0,393	o-Дибромксилол	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$	15-40	0,183
Бензол	C_6H_6	6-60	0,419	m-Дибромксилол	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$	15-40	0,184
		10	0,340	n-Дибромксилол	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$	15-40	0,180
		65	0,482	Дибутилоксат	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	20	0,439
Бензонитрил	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	22-186	0,441	Дигидронафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$	18-28	0,345
β -Бензофенон	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$	3-40	0,382	Диизоамил	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	21,5-165	0,588
		0	0,346	Диизоамилуксат	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$	20	0,447
Бромбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0	0,215	Диизоамилсукцинат	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$	0	0,449
		20-100	0,231	Диизобутиламин	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	22-130	0,569
		16,9-65	0,239	m-Диодбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$	34,2-99,6	0,139
o-Бромидбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrI}$	0	0,153	Диметиланилин	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	0-20	0,416
		5-100	0,160	β -Диметилнафталин	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$	0	0,403
		3,2-64,6	0,157	Диметилпирон	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	0	0,392
		1,8-34	0,157	m-Динитробензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	166	0,547
m-Бромидбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrI}$	0	0,152	Дипропилкетон	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	$t_{\text{пл}}$	0,404
		5-100	0,158	Дипропилмалонат	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$	20-140	0,550
		3,2-64,5	0,156	Дипропилуксат	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$	20	0,431
		1,7-34,1	0,154	Дипропилсукцинат	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	20	0,450
		1,7-36,2	0,149	Дифениламин	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$	54	0,437
Бромфенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}$	18-77	0,316			56	0,441
o-Бромхлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$	0	0,215	o-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	66	0,480
m-Бромхлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$	0	0,212	m-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0	0,269
Бутан	C_4H_{10}	0	0,549	n-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	53-99	0,297
Бутилвалерат	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	20	0,459	Дихлордиформетан	CCl_2F_2	-43	0,21
Бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	21-115	0,687	o-Дихлорксилол	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$	15-40	0,283
		30	0,582	m-Дихлорксилол	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$	15-40	0,295

Продолжение

Название	Формула	t, °C	ккал		Название	Формула	t, °C	ккал	
			c _p	кг·град				c _p	кг·град
<i>n</i> -Дихлорсилол	C ₈ H ₈ Cl ₂	15—40		0,282	Мезитила окись	C ₆ H ₁₀ O	21—121		0,521
Дихлоруксусная кислота	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂	21—106		0,349	Мезитилен	C ₉ H ₁₂	0		0,393
Диэтиламин	C ₄ H ₁₁ N	22,5		0,516	Метилаль	C ₃ H ₈ O	15—41		0,521
Диэтилкарбонат	C ₈ H ₁₈ O ₃	0		0,245	Метиланилин	C ₇ H ₉ N	12—197		0,512
		20—100		0,462	Метилацетат	C ₃ H ₆ O ₂	15		0,468
Диэтилкетон	C ₆ H ₁₀ O	20—98,5		0,555	Метилбензоат	C ₈ H ₈ O ₂	0		0,363
Диэтилмалат	C ₈ H ₁₄ O ₅	24—186		0,473	Метилбутилкетон	C ₆ H ₁₂ O	21—127		0,553
Диэтилмалонат	C ₇ H ₁₂ O ₄	20		0,431	Метилбутират	C ₅ H ₁₀ O ₂	20		0,459
Диэтилоксалат	C ₆ H ₁₀ O ₄	20		0,431	Метилвалерат	C ₆ H ₁₂ O ₂	20		0,459
Диэтилсукцинат	C ₈ H ₁₄ O ₄	20		0,450	Метилгексилкетон	C ₈ H ₁₆ O	22—168		0,552
Диэтилсульфид	C ₄ H ₁₀ S	0		0,468	Метилдихлорацетат	C ₃ H ₄ Cl ₂ O ₂	20		0,311
		5—10		0,470	Метилен хлористый	CH ₂ Cl ₂	15—40		0,288
		10—15		0,473	Метилизобутилкетон	C ₆ H ₁₂ O	20		0,459
		20—70		0,477	Метилизопропил-кетон	C ₅ H ₁₀ O	20—91		0,525
Додекан	C ₁₂ H ₂₆	0		0,521	Метиловый спирт	CH ₄ O	5—10		0,590
		14—20		0,505	Метилпропионат	C ₄ H ₈ O ₂	20		0,459
		0—50		0,498	Метилтрихлорацетат	C ₃ H ₃ Cl ₃ O ₂	20		0,267
Додецен-1	C ₁₂ H ₂₄	0—50		0,455	Метилформиат	C ₂ H ₄ O ₂	13—29		0,516
Изоамиламин	C ₅ H ₁₃ N	22—91		0,614	Метилхлорацетат	C ₃ H ₅ ClO ₂	20		0,382
Изоамилацетат	C ₇ H ₁₄ O ₂	20		0,459	<i>o</i> -Метилциклогексанион	C ₇ H ₁₂ O	15—18		0,436
Изоамилбутират	C ₉ H ₁₈ O ₂	20		0,459	<i>m</i> -Метилциклогексанион	C ₇ H ₁₂ O	15—18		0,441
Изоамилвалерат	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	20		0,459	<i>n</i> -Метилциклогексанион	C ₇ H ₁₂ O	15—18		0,441
Изоамилизобутират	C ₉ H ₁₈ O ₂	20		0,459	Метилэтилкетоксим	C ₄ H ₉ NO	21,8—151,5		0,650
Изоамиловый спирт	C ₅ H ₁₂ O	0		0,502	Метилэтилкетон	C ₄ H ₈ O	20—78		0,549
		20		0,535	Миристиновая кислота	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	56—100		0,539
		30		0,570	Муравьиная кислота	CH ₂ O ₂	0		0,436
		47,9		0,662			15,5		0,509
		10—117		0,693			20—100		0,524
		21—130		0,695	Нафталин	C ₁₀ H ₈	87,5		0,402
		75,5		0,688	α -Нафтиламин	C ₁₀ H ₉ N	53,2		0,475
Изоамилпропионат	C ₈ H ₁₆ O ₂	20		0,459			94,2		0,476
Изоамилформиат	C ₆ H ₁₂ O ₂	16—65		0,509	<i>n</i> -Нитробензойная кислота	C ₇ H ₅ NO ₄	<i>t</i> _{пл}		0,449
Изобутан	C ₄ H ₁₀	0		0,549	Нитробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	10		0,358
Изобутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	20		0,459			30		0,339
Изобутилбутират	C ₈ H ₁₆ O ₂	20		0,459			50		0,330
Изобутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	21—109		0,716			70		0,330
Изобутилсукцинат	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	0		0,442			90		0,343
Изовалериановая кислота	C ₅ H ₁₀ O ₂	20		0,463			120		0,394
Изогептан	C ₇ H ₁₆	23—93		0,590	Нитрометан	CH ₃ NO ₂	17		0,412
Изомасляная кислота	C ₄ H ₈ O ₂	0—50		0,501	α -Нитронафталин	C ₁₀ H ₇ NO ₂	58,6		0,365
Изопентан	C ₅ H ₁₂	0		0,512			61,4		0,378
		8		0,527			94,3		0,390
Капронитрил	C ₆ H ₁₁ N	18—156		0,541	Нонан	C ₉ H ₂₀	0—50		0,503
Капроновая кислота	C ₆ H ₁₂ O ₂	29—105		0,531	Нонен-1	C ₉ H ₁₈	0—50		0,485
Карвакрол	C ₁₀ H ₁₄ O	24—233		0,575	Октан	C ₈ H ₁₈	0—50		0,505
<i>o</i> -Крезол	C ₇ H ₈ O	0—20		0,497	Октен-1	C ₈ H ₁₆	0—50		0,486
<i>m</i> -Крезол	C ₇ H ₈ O	21—197		0,551	Пальмитиновая кислота	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	65—104		0,653
		0—20		0,477	Паральдегид	C ₆ H ₁₂ O ₃	0		0,436
Кротоновая кислота	C ₄ H ₆ O ₂	71,4		0,500	Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	0—50		0,497
<i>o</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	30		0,411	Пентадецен-1	C ₁₅ H ₃₀	0—50		0,471
		39		0,450	α -Пиколин	C ₆ H ₇ N	20—152		0,483
<i>m</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	0		0,383	Пиперидин	C ₅ H ₁₁ N	20—98		0,523
		9—40		0,400	Пиридин	C ₅ H ₅ N	20		0,405
		16—35		0,387			21—108		0,431
		30		0,401	Пропан	C ₃ H ₈	0—20		0,395
<i>n</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	0		0,383	Пропилацетат	C ₅ H ₁₀ O ₂	20		0,459
		30		0,397	Пропилбензоат	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	20		0,398
		40,8		0,428					
Лауриновая кислота	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	40—100		0,572					
		57		0,515					
Масляная кислота	C ₄ H ₈ O ₂	0		0,444					
		40		0,501					
		20—100		0,515					

Продолжение

Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{град}}$	Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{град}}$
Пропилбензол	C_9H_{12}	0	0,400	Хлорбензол		20	0,308
Пропилбутират	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	20	0,459	Хлороформ	CHCl_3	0	0,232
Пропилвалерат	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	20	0,459			15	0,226
Пропилдихлорацетат	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$	20	0,341			30	0,2234
Пропилизобутират	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	20	0,459	Хлортолуол	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	0	0,315
Пропилпропионат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	20	0,459	Хлорфенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$	0—20	0,399
Пропилтрихлорацетат	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$	20	0,297	Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	15—18	0,416
Пропилфениловый эфир	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	0	0,429	Циклогексанон	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	15—18	0,431
Пропилформиат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	20	0,450	о-Симол	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	0	0,398
Пропилхлорацетат	$\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_2$	20	0,414	Энантовая кислота	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	9	0,556
Пропионитрил	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	0	0,508			0—98	0,680
		19—95	0,538	Этил бромистый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	—100	0,194
Пропионовая кислота	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	0	0,444			—20	0,206
		20—137	0,560			5—10	0,216
Пропионовый альдегид	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	0	0,522	Этил иодистый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	—30	0,156
						0	0,161
Псевдокумол	C_9H_{12}	20	0,414			60	0,171
Салицилальдегид	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	18	0,382	Этил хлористый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	—28 ÷ +4	0,426
Салол	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$	44,1	0,391			0	0,367
Стеариновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	75—137	0,550	Этилацетат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	20	0,457
Тетрадекан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	0—50	0,497			20—100	0,476
о-Тетрахлорксилол	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$	15—40	0,240	Этилацетоацетат	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	0	0,428
п-Тетрахлорксилол	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$	15—40	0,242			20—100	0,476
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	20	0,268	Этилбензоат	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	20	0,387
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	20	0,216	Этилбензол	C_8H_{10}	0	0,392
Тетраэтилсиликат	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{SiO}_4$	15—98	0,424			30	0,407
м-Тимол	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	50	0,566	Этилбутират	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	20	0,457
о-Толундин	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	0	0,454	Этилвалерат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	20	0,457
		22—195	0,598	Этилдихлорацетат	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$	20	0,328
				Этилен бромистый	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	8—95	0,182
п-Толундин	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	43	0,524			13—106	0,175
		58	0,634			20	0,173
		94	0,533	Этилен хлористый	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	—30	0,278
Толуол	C_7H_8	10	0,364			20	0,299
		85	0,534			30	0,304
		12—99	0,440			50	0,313
Тридекан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	0—50	0,499			60	0,318
Тридецен-1	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	0—50	0,475	Этиленгликоль (гликоль)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	—11,1	0,535
2,4,6-Тринитротолуол	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$		0,335			0	0,542
Трихлорэтан	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	20	0,266			2,5	0,550
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	20	0,233			5,1	0,554
Углерод четыреххлористый	CCl_4	0	0,198			14,9	0,569
		20	0,201			19,9	0,573
		30	0,200	Этилизобутират	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	20	0,457
Уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	26—95	0,522	Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	20	0,505
Фенетол	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	20	0,446	Этиловый (диэтиловый) эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	—100	0,511
Фенилметилловый эфир	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	0	0,405			—50	0,515
Формаид	CH_3NO	20—152	0,483			—5	0,525
Фурфурол	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	19	0,549			0	0,521
		0	0,367			30	0,545
		20—100	0,416			80	0,687
Хинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	0—20	0,352			120	0,800
Хлораль	$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$	17—53	0,250			140	0,819
Хлоральгидрат	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$	55—88	0,470			180	1,037
о-Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	0	0,390	Этилпропионат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	20	0,457
м-Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	0	0,265	Этилтрихлорацетат	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$	10—81	0,294
п-Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	$t_{пл}$	0,545			9—139	0,305
Хлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0	0,273	Этилформиат	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	20	0,284
		10	0,298			14—49	0,508
				Этилхлорацетат	$\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$	—20 ÷ +14	0,454
						9—138	0,416
						20	0,397

Номограмма для определения теплоемкости жидкостей

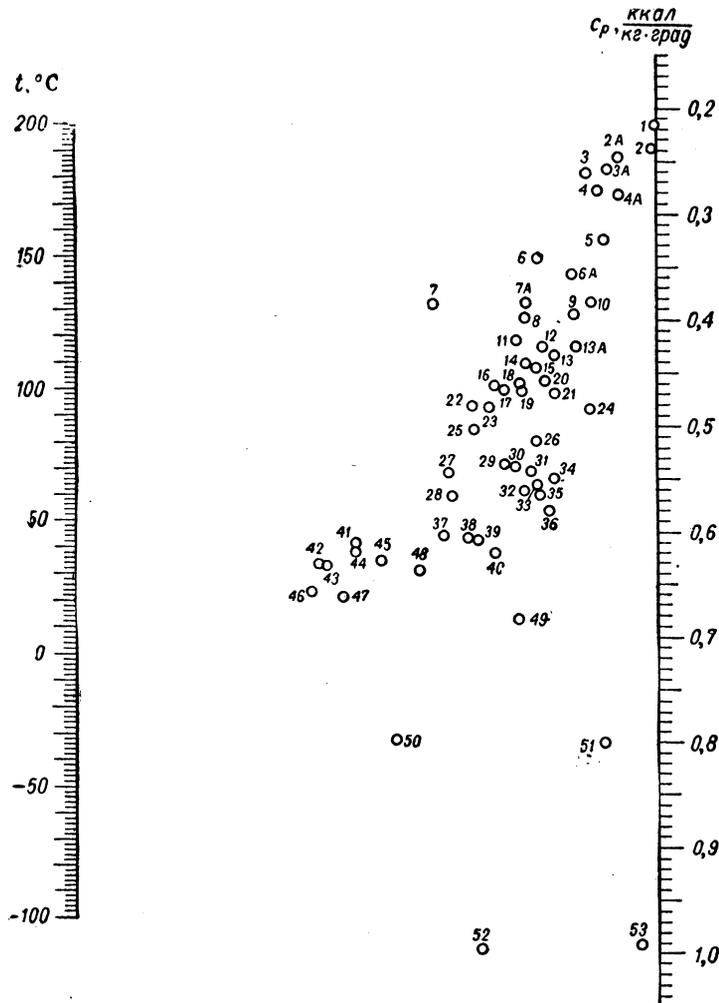


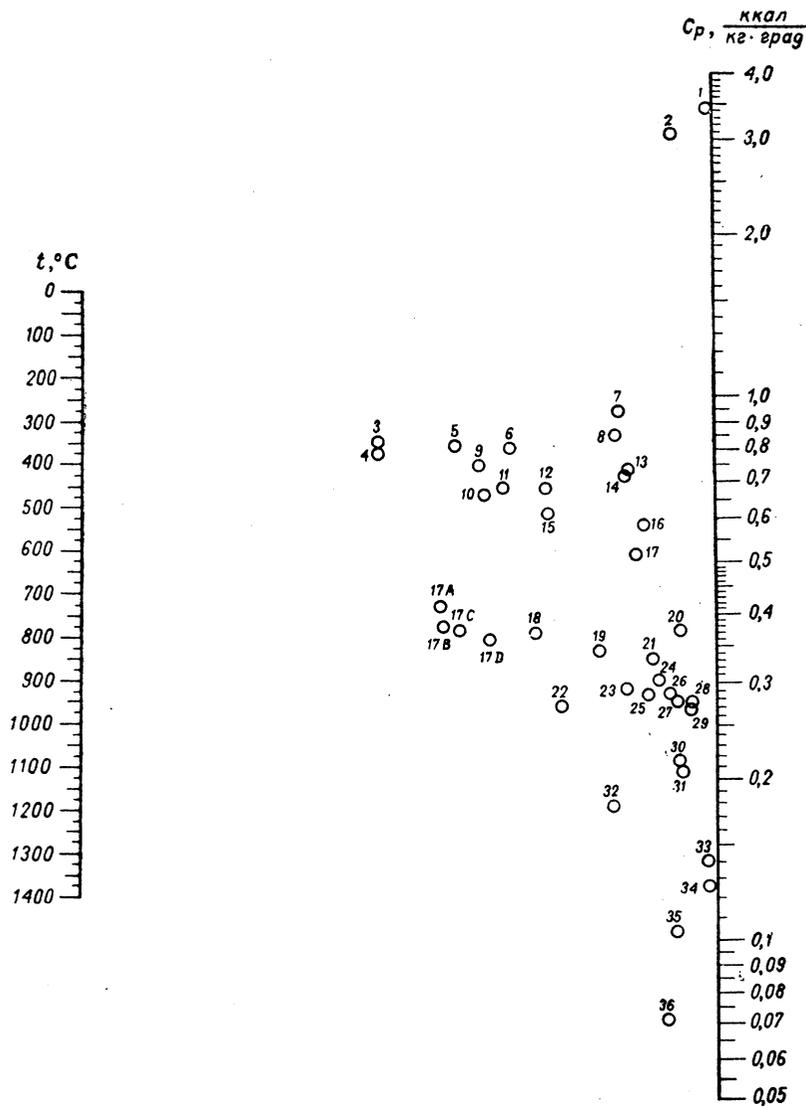
Рис. I-19.

Жидкость	Точка	Пределы температур, °С	Жидкость	Точка	Пределы температур, °С	Жидкость	Точка	Пределы температур, °С
Амилацетат	26	0—100	Иодистый этил о-Ксилол	7	0—100	Хлорбензол	8	0—100
Амилловый спирт	37	-50 + +25	м-Ксилол	19	0—100	Хлористый бензил	10	-30 + +30
Аммиак	52	-70 + +50	п-Ксилол	18	0—100	Хлористый кальций, 25%	49	-40 + +20
Анилин	30	0—130	Метиловый спирт	40	-40 + +20	Хлористый метил	13A	-80 + +20
Ацетон	32	20—50	Нафталин	14	90—200	Хлористый натрий, 25%	51	-40 + +20
Бензиловый спирт	27	-20 + +30	Нитробензол	12	0—100	Хлористый этил	13	-30 + +40
Бензол	23	10—80	Нонан	34	-50 + +25	Хлороформ	4	0—50
Бромистый этил	1	5—25	Октан	33	-50 + +25	Четыреххлористый углерод	3	10—60
Бутиловый спирт	44	0—100	Пиридин	20	-50 + +25	Этилацетат	24	-50 + +25
Вода	53	10—200	Пропиловый спирт	45	-20 + +100	Этилбензол	25	0—100
Гексан	35	-80 + +20	Серная кислота, 98%	9	10—45	Этиленгликоль	39	-40 + +200
Гептан	28	0—60	Сероуглерод	2	-100 + +25	Этиловый спирт, 100%	42	30—80
Глицерин	38	-40 + +20	Соляная кислота, 30%	48	20—100	Этиловый спирт, 95%	46	20—80
Дауртерм А	16	0—200	Тетрахлорэтилен	3	-30 + +140	Этиловый спирт, 50%	50	20—80
Двуокись серы	11	-20 + +100	Толуол	23	0—60	Этиловый спирт (диэтиловый) эфир	36	-100 + +25
Декан	21	-80 + +25	Уксусная кислота, 100%	29	0—80			
Дифенил	15	80—120	Фреон-11	2A	-20 + +70			
Дифенилметан	22	30—100	Фреон-12	6	-40 + +15			
Дифениловый эфир	16	0—200	Фреон-21	4A	-20 + +70			
Дихлорметан	5	-40 + +50	Фреон-22	7A	-20 + +60			
Дихлорэтан	6A	-30 + +60	Фреон-113	3A	-20 + +70			
Изоамиловый спирт	41	10—100						
Изобутиловый спирт	43	0—100						
Изопропиловый спирт	47	-20 + +50						
Изопропиловый спирт	31	-80 + +20						

Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{град}}$	Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{град}}$
Азобензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$	28	0,330	Глицерин		-100	0,217
о-Аминобензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$85 \div t_{\text{пл}}$	$0,254 + 0,00136t$			0	0,330
м-Аминобензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$120 \div t_{\text{пл}}$	$0,253 + 0,00122t$	Глутаровая кислота	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	20	0,299
п-Аминобензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$128 \div t_{\text{пл}}$	$0,287 + 0,00088t$	D-Глюкоза (декст-роза)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	-250	0,016
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$...	0,741			-200	0,077
Антрахинон	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$	0-270	$0,258 + 0,00069t$	Декстрин	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$	-100	0,160
Антрацен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	50	0,308	Дибензил	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$	0	0,277
		100	0,350	о-Дибромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	20	0,300
		150	0,382	м-Дибромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	-36	0,248
		10	0,299	п-Дибромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	-25	0,134
Апиол	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4$			о-Диодбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$	-50 \div +50	$0,139 + 0,00038t$
Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-210 \div -80	$0,540 + 0,0156t$	м-Диодбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$	-50 \div +15	$0,109 + 0,00026t$
Бензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	$20 \div t_{\text{пл}}$	$0,287 + 0,00050t$	п-Диодбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$	-52 \div -42	$0,100 + 0,00026t$
Бензол	C_6H_6	-250	0,0399	Диметиллоксалат	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	-50 \div +80	$0,101 + 0,00026t$
		-225	0,0908	о-Динитробензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	10-50	$0,212 + 0,0044t$
		-200	0,124	м-Динитробензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	-160 $\div t_{\text{пл}}$	$0,252 + 0,00083t$
		-150	0,170	п-Динитробензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	-160 $\div t_{\text{пл}}$	$0,248 + 0,00077t$
		-100	0,227	о-Диоксибензол	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	119 $\div t_{\text{пл}}$	$0,259 + 0,00057t$
		-50	0,223	м-Диоксибензол	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	-163 $\div t_{\text{пл}}$	$0,278 + 0,00098t$
		0	0,375	п-Диоксибензол	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	-160 $\div t_{\text{пл}}$	$0,269 + 0,00118t$
Бензофенон	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$	-150	0,115			-250	0,025
		-100	0,172	Дифенил	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	-200	0,081
		-50	0,220	Дифениламин	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$	40	0,385
		0	0,275	о-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	26	0,337
		20	0,303	м-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	-48,5	0,185
Бетол	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$	-150	0,129	п-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	-52	0,186
		-100	0,167	Дихлоруксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$	-50 \div +53	$0,219 + 0,0021t$
		0	0,248			...	0,406
		50	0,308	Дициандиамид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	0-204	0,456
о-Бромидбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrI}$	-50 \div 0	$0,143 + 0,00025t$	Дульцит	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	20	0,282
м-Бромидбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrI}$	-75 \div -15	0,143	Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	-200 \div -160	$0,051 + 0,00165t$
п-Бромидбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrI}$	-40 \div +50	$0,116 + 0,00032t$	Иодбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	40	0,191
β-Бромнафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	41	0,260	Камфен	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	35	0,380
Бромфенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}$	32	0,263	Каприловая кислота	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	-2	0,628
Винная кислота	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	36	0,287	Каприновая кислота	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	8	0,695
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-150	0,112	Кротоновая кислота	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	38-70	$0,520 + 0,00020t$
		-100	0,170	Лактоза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	20	0,287
		-50	0,231		$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	20	0,299
		0	0,308	Лауриновая кислота	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	-30 \div +40	$0,430 + 0,000027t$
		50	0,366	Левоглюкозан	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	40	0,607
Гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$...	0,495	Малоновая кислота	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	20	0,275
Гексахлорэтан	C_2Cl_6	25	0,174	Мальтоза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	20	0,320
Гидроацетанилд	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	$41 \div t_{\text{пл}}$	$0,249 + 0,00154t$	Маннит	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	0-100	$0,313 + 0,00025t$
Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	-265	0,009	Меламин	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	40	0,351
		-260	0,022	Миристиновая кислота	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	0-35	$0,381 + 0,00545t$
		-250	0,047	Мочевина	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	20	0,320
		-220	0,085	Муравьиная кислота	CH_2O_2	-22	0,387
		-200	0,115			0	0,430

Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{град}}$	Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	Продолжение
							$c_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{град}}$
Нафталин	C_{10}H_8	$-130 \div t_{\text{пл}}$	$0,281 + 0,00111t$	Трихлоруксусная кислота	$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$	0,459
α -Нафтиламин	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$	$0-50$	$0,270 + 0,0031t$	Уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$-200 \div +45$	$0,33 + 0,00080t$
α -Нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	$50 \div t_{\text{пл}}$	$0,240 + 0,00147t$	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	14-26	0,561
β -Нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	$61 \div t_{\text{пл}}$	$0,252 + 0,00128t$	D -Фруктоза (леву-леза)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	20	0,275
o -Нитроанилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	$-160 \div t_{\text{пл}}$	$0,269 + 0,000920t$	o -Фталевая кислота	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	20	0,232
m -Нитроанилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	$-160 \div t_{\text{пл}}$	$0,275 + 0,000946t$	Хингидрон	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	-250	0,017
p -Нитроанилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	$-160 \div t_{\text{пл}}$	$0,276 + 0,001000t$			-225	0,061
o -Нитробензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	$-163 \div t_{\text{пл}}$	$0,256 + 0,00085t$			-200	0,098
m -Нитробензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	$66 \div t_{\text{пл}}$	$0,258 + 0,00091t$			-100	0,191
p -Нитробензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	$-160 \div t_{\text{пл}}$	$0,247 + 0,00077t$	Хинон	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	0	0,256
Нитронафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$	$0-55$	$0,236 + 0,00215t$			-250	0,031
Пальмитиновая кислота	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	-180	0,167			-225	0,082
		-140	0,208			-200	0,113
		-100	0,251	Хлоралькоголят	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$	$-150 \div t_{\text{пл}}$	$0,282 + 0,00083t$
		-50	0,306	Хлоральгидрат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$	78	0,509
		0	0,382	o -Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	$80 \div t_{\text{пл}}$	$0,228 + 0,00084t$
		20	0,430	m -Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	$94 \div t_{\text{пл}}$	$0,232 + 0,00073t$
Пикриновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	-100	0,165	p -Хлорбензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	$180 \div t_{\text{пл}}$	$0,242 + 0,00055t$
		0	0,240	o -Хлорбромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$	-34	0,192
		50	0,263	m -Хлорбромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$	-52	0,150
		100	0,297	p -Хлорбромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$	-40	0,150
		120	0,332	Хлоруксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$	60	0,363
Пировинная кислота	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	20	0,301	Церотиновая кислота	$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_2$	15	0,387
Пропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	-200	0,170	Циамелид	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	40	0,263
		-175	0,363	Цианамид	CH_2N_2	20	0,547
		-150	0,471	Циануровая кислота	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$	40	0,318
		-130	0,497	Четыреххлористый углерод	CCl_4	-240	0,013
		-33	0,726			-200	0,081
Пропионовая кислота	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	32	0,289	Щавелевая кислота	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$-200 \div +50$	$0,259 + 0,00076t$
Салол	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$	20	0,299		$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-200	0,117
Сахароза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	15	0,399			-100	0,239
Стеариновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	-40 \div 0	$0,198 + 0,00018t$			0	0,338
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	-100	0,182	Эритрит	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$	60	0,351
Тетрил	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_8$	-50	0,199	Этиловый спирт (кристаллич.)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-190	0,232
		0	0,212			-180	0,248
		100	0,236			-160	0,282
Тимол	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	0-49	$0,315 + 0,0031t$			-140	0,318
p -Толуидин	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	0	0,337			-130	0,376
		20	0,387			-190	0,260
		40	0,440			-180	0,296
o -Толуиловая кислота	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	$54 \div t_{\text{пл}}$	$0,277 + 0,00120t$			-175	0,380
m -Толуиловая кислота	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	$54 \div t_{\text{пл}}$	$0,239 + 0,00195t$			-170	0,399
p -Толуиловая кислота	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	$130 \div t_{\text{пл}}$	$0,271 + 0,00106t$				
Триметилкарбинол	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	-4	0,559				
Тринитроксилол	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6$	$-185 \div +23$	0,241				
		20-50	0,423				
Тринитротолуол	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	-100	0,170				
		-50	0,253				
		0	0,311				
		100	0,385				
Трифенилметан	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$	$0-91$	$0,189 + 0,0027t$				

Номограмма для определения теплоемкости газов при атмосферном давлении



Газ	Точка	Пределы температур, °C	Газ	Точка	Пределы температур, °C	Газ	Точка	Пределы температур, °C
Азот	26	0-1400	Двуокись углерода	24	400-1400	Фреон-21	17C	0-150
Аммиак	12	0-600	Иодистый водород	36	0-1400	Фреон-22	17A	0-150
Ацетилен	14	600-1400	Кислород	23	0-500	Фреон-113	17D	0-150
	10	0-200	Метан	29	500-1400	Фтористый водород	20	0-1400
	15	200-400		5	0-300	Хлор	32	0-200
	16	400-1400		6	300-700		34	200-1400
Бромистый водород	35	0-1400		7	700-1400	Хлористый водород	30	0-1400
Водород	1	0-600	Оксид азота	25	0-700	Этан	3	0-200
	2	600-1400		28	700-1400		9	200-600
Водяной пар	17	0-1400	Оксид углерода	26	0-1400		8	600-1400
Воздух	27	0-1400	Сера	33	300-1400	Этилен	4	0-200
Двуокись серы	22	0-400	Сероводород	19	0-700		11	200-600
	31	400-1400	Фреон-11	17B	0-150		13	600-1400
Двуокись углерода	18	0-400						

Рис. I-20.

ТАБЛИЦА I-140

Теплоемкость c_p сжиженных газов¹

Газ	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал/кг}\cdot\text{град}}$
Азот	-209 ÷ -197	0,475
Аммиак	-60	1,05
	0	1,10
	40	1,16
	80	1,29
	100	1,48
	110	1,61
Водород	-258 ÷ -252	1,75-2,33
Двуокись серы	-20	0,313
	0	0,318
	20	0,328
	60	0,361
	100	0,419
	150	0,846
Двуокись углерода ($P_{\text{абс}} = 63 \text{ ат}$)	-50 ÷ -10	0,465-0,539
Кислород	-216 ÷ -200	0,398
Окись азота	-158 ÷ -156	0,580
Окись углерода	-206 ÷ -190	0,0615
Сероуглерод	-100 ÷ +150	0,235 + 0,00046

¹ Данные о теплоемкости азота в твердом и жидком состояниях при температурах от 15 до 78° К см. Scott, Cryogenic Engineering, Princeton, New York, 1959, p. 279. Данные по другим газам при низких температурах см. Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960. — С. Я. Герш, Глубокое охлаждение, ч. II, Госэнергоиздат, 1960.

ТАБЛИЦА I-141

Теплоемкость, в ккал/(кг·град), воздуха при высоких давлениях

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, ат					
	1	10	20	40	70	100
100	0,237	0,239	0,240	0,245	0,250	0,258
0	0,238	0,242	0,247	0,251	0,277	0,298
-50	0,238	0,246	0,257	0,279	0,332	0,412
-100	0,239	0,259	0,285	0,370	0,846	
-150	0,240	0,311	0,505			

ТАБЛИЦА I-142

Отношение теплоемкостей c_p/c_v для газов при атмосферном давлении¹

Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	c_p/c_v
Азот	N_2	15	1,404
		-181	1,47
Аммиак	NH_3	15	1,310
Аргон	Ar	15	1,668
		-180	1,76 (?)
		0-100	1,67
Ацетальдегид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	30	1,14
Ацетилен	C_2H_2	15	1,26
		-71	1,31
Бензол	C_6H_6	90	1,10
Бром	Br_2	20-350	1,32
Бромистый водород	HBr	20	1,42
Водород	H_2	15	1,410
		-76	1,453
		-181	1,597
Воздух	925	1,36
		17	1,403
		-78	1,408
		-118	1,415
Гексан	C_6H_{14}	80	1,08
Гелий	He	-180	1,660
Двуокись серы	SO_2	15	1,29
Двуокись углерода	CO_2	15	1,304
Дихлордифторметан	CCl_2F_2	25	1,139
Закись азота	N_2O	100	1,28
		15	1,303
		-30	1,31
		-70	1,34
Изобутан	C_4H_{10}	15	1,11
Иод	I_2	185	1,30
Иодистый водород	HI	20-100	1,40
Калий	K	850	1,77
Кислород	O_2	15	1,401
		-76	1,415
		-181	1,45
Криптон	Kr	19	1,68
Ксенон	Xe	19	1,66
Метан	CH_4	600	1,113
		300	1,16

¹ International Critical Tables, vol. V, 1929.

Продолжение

ТАБЛИЦА I-143

Название	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	c_p/c_v
Метан	CH_4	15	1,31
		-80	1,34
		-115	1,41
Метилаь	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	13	1,06
		40	1,09
Метилацетат	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	15	1,14
Метиловый спирт	CH_4O	77	1,203
Метиловый (диметиловый) эфир	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	6-30	1,11
Натрий	Na	750-920	1,68
Неон	Ne	19	1,64
Окись азота	NO	15	1,400
		-45	1,39
		-80	1,38
Окись углерода	CO	15	1,404
		-180	1,41
Пентан	C_5H_{12}	86	1,086
Ртуть	Hg	360	1,67
Сернистый водород	H_2S	15	1,32
		-45	1,30
		-57	1,29
Сероуглерод	CS_2	100	1,21
Уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	136	1,15
Фосфор	P	300	1,17
Хлор	Cl_2	15	1,355
Хлористый водород	HCl	15	1,41
		100	1,40
Хлороформ	CHCl_3	100	1,15
Циан (дициан)	$(\text{CN})_2$	15	1,256
Цианистый водород	HCN	65	1,31
		140	1,28
		210	1,24
Циклогексан	C_6H_{12}	80	1,08
Этан	C_2H_6	100	1,19
		15	1,22
Этилен	C_2H_4	-82	1,28
		100	1,18
		15	1,255
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-91	1,35
		90	1,13
Этиловый (диэтиловый) эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	35	1,08
		80	1,086

Отношение теплоемкостей для воздуха при высоких давлениях

P, ат	Отношение c_p/c_v		P, ат	Отношение c_p/c_v	
	при 0° C	при -79,4° C		при 0° C	при -79,4° C
25	1,47	1,57	125	1,69	2,40
50	1,53	1,77	150	1,74	2,47
75	1,59	2,00	175	1,78	2,41
100	1,65	2,20	200	1,83	2,33

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Таблицы расположены по алфавиту названий соединений.
x — концентрация растворенного вещества.

ТАБЛИЦА I-144

Аммиак

x, мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре			
	2,4° C	20,6° C	41° C	61° C
0	1,01	1,0	0,995	1,0
10,5	0,98	0,995	1,06	1,02
20,9	0,96	0,99	1,03	
31,2	0,956	1,0		
41,4	0,985			

ТАБЛИЦА I-145

Анилин ($t = 20^\circ\text{C}$)

x, мол. %	100	95	90,5	82,3	75,2
$c_p, \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	0,497	0,52	0,53	0,56	0,581

ТАБЛИЦА I-146

Глицерин

x, мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре		x, мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре	
	15° C	32° C		15° C	32° C
2,12	0,961	0,960	22,7	0,765	0,758
4,66	0,929	0,924	43,9	0,67	0,672
11,5	0,851	0,841	100,0	0,555	0,576

ТАБЛИЦА I-147

Калия гидроксид ($t = 19^\circ \text{C}$)

x , мол. %	0	0,497	1,64	4,76	9,09
c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	1,0	0,975	0,93	0,814	0,75

ТАБЛИЦА I-148

Калия хлорид

x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре			
	6°C	20°C	33°C	40°C
0,99	0,945	0,947	0,947	0,947
3,85	0,828	0,831	0,835	0,837
5,66	0,77	0,775	0,778	0,775
7,41	0,727		

ТАБЛИЦА I-149

Кислота азотная ($t = 20^\circ \text{C}$)

x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
0	1,000	30	0,730	60	0,640	80	0,575
10	0,900	40	0,675	70	0,615	90	0,515
20	0,810	50	0,650				

ТАБЛИЦА I-150

Кислота ортофосфорная ($t = 21,3^\circ \text{C}$)¹

x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
2,50	0,9903	29,96	0,7735	52,19	0,6220	71,88	0,5046
3,80	0,9970	32,09	0,7590	53,72	0,6113	73,71	0,4940
5,33	0,9669	33,95	0,7432	56,04	0,5972	75,79	0,4847
8,81	0,9389	36,26	0,7270	58,06	0,5831	77,69	0,4786
10,27	0,9293	38,10	0,7160	60,23	0,5704	79,54	0,4680
14,39	0,8958	40,10	0,7024	62,10	0,5603	80,00	0,4686
16,23	0,8796	42,08	0,6877	64,14	0,5460	82,00	0,4593
19,99	0,8489	44,11	0,6748	66,13	0,5349	84,00	0,4500
22,10	0,8300	46,22	0,6607	68,14	0,5242	85,98	0,4419
24,56	0,8125	48,16	0,6475	69,50	0,5160	88,01	0,4359
25,98	0,8004	49,79	0,6370	69,97	0,5157	89,72	0,4206
28,15	0,7856	50,00	0,6350				

¹ Z. phys. Chem., A167, 42 (1933).

ТАБЛИЦА I-151

Кислота серная ($t = 20^\circ \text{C}$)¹

x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	x , масс. %	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
0,34	0,9968	23,22	0,8205	37,69	0,7023	81,33	0,4481
0,68	0,9937	24,25	0,8127	40,49	0,6770	82,49	0,4467
1,34	0,9877	25,39	0,8041	43,75	0,6476	84,48	0,4403
2,65	0,9762	26,63	0,7945	47,57	0,6153	85,48	0,4346
3,50	0,9688	28,00	0,7837	52,13	0,5801	89,36	0,4016
5,16	0,9549	29,52	0,7717	57,65	0,5420	91,81	0,3787
9,82	0,9177	30,34	0,7647	64,47	0,5012	94,82	0,3554
15,36	0,8767	31,20	0,7579	73,13	0,4628	97,44	0,3404
21,40	0,8339	33,11	0,7422	77,91	0,4518	100,00	0,3352
22,27	0,8275	35,25	0,7238				

¹ Vinal, Graig, J. Res. Nat. Bur. Stand., 24, 475 (1940).

ТАБЛИЦА I-152

Кислота соляная

x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре				
	0°C	10°C	20°C	40°C	60°C
0,0	1,00				
9,09	0,72	0,72	0,74	0,75	0,78
16,7	0,61	0,605	0,631	0,645	0,678
20,0	0,58	0,575	0,591	0,615	0,63
25,9	0,55	0,61

ТАБЛИЦА I-153

Кислота уксусная ($t = 38^\circ \text{C}$)

x , мол. %	0	6,98	30,9	54,5	100
c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	1,0	0,911	0,73	0,631	0,535

ТАБЛИЦА I-154

Меди сульфат

Состав раствора	t , $^\circ \text{C}$	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
$\text{CuSO}_4 + 50\text{H}_2\text{O}$	12—15	0,848
$\text{CuSO}_4 + 200\text{H}_2\text{O}$	12—14	0,951
$\text{CuSO}_4 + 400\text{H}_2\text{O}$	13—17	0,975

ТАБЛИЦА I-155

Натрия гидроокись ($t = 20^{\circ}\text{C}$)

x , мол. %	0	0,5	1,0	9,09	16,7	28,6	37,5
c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	1,0	0,985	0,97	0,835	0,80	0,784	0,782

ТАБЛИЦА I-156

Натрия карбонат

x , масс. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре			
	17,6° C	30° C	76,6° C	98,0° C
0,000	0,9992	0,9986	1,0098	1,0084
1,498	0,9807			
2,000		0,9786		
2,901	0,9597			
4,000		0,9594		
5,000	0,9428		0,9761	
6,000		0,9392		
8,000	0,9183			
10,000	0,9086		0,9452	
13,790	0,8924			
13,840		0,8881		
20,000		0,8631	0,8936	
25,000			0,8911	

ТАБЛИЦА I-157

Натрия хлорид

x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре			
	6° C	20° C	33° C	57° C
0,249		0,99		
0,99	0,96	0,97	0,97	
2,44	0,91	0,915	0,915	0,923
9,09	0,805	0,81	0,81	0,82

ТАБЛИЦА I-158

Спирт метиловый

x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре			x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре		
	5° C	20° C	40° C		5° C	20° C	40° C
5,88	1,02	1,0	0,994	45,8	0,776	0,811	0,83
12,3	0,975	0,982	0,98	69,6	0,681	0,708	0,726
27,3	0,877	0,917	0,92	100	0,576	0,60	0,617

ТАБЛИЦА I-159

Спирт пропиловый

x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре			x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре		
	5° C	20° C	40° C		5° C	20° C	40° C
1,55	1,03	1,02	1,01	41,2	0,75	0,78	0,815
5,03	1,07	1,06	1,03	73,0	0,612	0,645	0,708
11,4	1,035	1,032	0,99	100,0	0,534	0,57	0,621
23,1	0,877	0,90	0,91				

ТАБЛИЦА I-160

Спирт этиловый

x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре			x , мол. %	Теплоемкость c_p , в ккал/(кг·град), при температуре		
	3° C	23° C	41° C		3° C	23° C	41° C
4,16	1,05	1,02	1,02	61,0	0,67	0,727	0,748
11,5	1,02	1,03	1,03	100,0	0,54	0,577	0,621
37,0	0,805	0,86	0,875				

ТАБЛИЦА I-161

Цинка сульфат

Состав раствора	t , °C	c_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
ZnSO ₄ + 50H ₂ O	20–52	0,842
ZnSO ₄ + 200H ₂ O	20–52	0,952

СВОЙСТВА, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА (ВЯЗКОСТЬ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ)

Ниже приведены сведения о динамических коэффициентах вязкости μ для жидкостей и газов и о коэффициентах теплопроводности λ для газов, жидкостей и твердых тел. Данные о коэффициентах диффузии см. в гл. VI.

По ряду причин в справочник не удалось включить достаточно полные сведения о зависимости коэффициентов μ и λ от температуры и давления. С этими данными можно ознакомиться в специальной литературе, ссылки на которую приведены в табл. I-163, I-166 и I-170.

Газ	x	y	Газ	x	y
Азот	10,6	20,0	Пропан	9,7	12,9
Азото-водородная смесь (3H ₂ + 1N ₂)	11,2	17,2	Пропилен	9,0	13,8
Аммиак	8,4	16,0	Пропиловый спирт	8,4	13,4
Аргон	10,5	22,4	Ртуть	5,3	22,9
Ацетилен	9,8	14,9	Сероводород	8,6	18,0
Ацетон	8,9	13,0	Серовуглерод	8,0	16,0
Бензол	8,5	13,2	Толуол	8,6	12,4
Бром	8,9	19,2	2,2,3-Триметилбутан	9,5	10,5
Бромистый водород	8,8	20,9	Уксусная кислота	7,7	14,3
Бутан	9,2	13,7	Фреон-11	10,6	15,1
Бутилен	8,9	13,0	Фреон-12	11,1	16,0
Водород	11,2	12,4	Фреон-21	10,8	15,3
Водяной пар	8,0	16,0	Фреон-22	10,1	17,0
Воздух	11,0	20,0	Фреон-113	11,3	14,0
Гексан	8,6	11,8	Фтор	7,3	23,8
Гелий	10,9	20,5	Хлор	9,0	18,4
Двуокись серы	9,6	17,0	Хлористый водород	8,8	18,7
Двуокись углерода	9,5	18,7	Хлористый нитрозил	8,0	17,6
Закись азота	8,8	19,0	Хлористый этил	8,5	15,6
Иод	9,0	18,4	Хлороформ	8,9	15,7
Иодистый водород	9,0	21,3	Циан (дициан)	9,2	15,2
Кислород	11,0	21,3	Цианистый водород	9,8	14,9
Ксенон	9,3	23,0	Циклогексан	9,2	12,0
Метан	9,9	15,5	Этан	9,1	14,5
Метилловый спирт	8,5	15,6	Этилацетат	8,5	13,2
Окись азота	10,9	20,5	Этилен	9,5	15,1
Окись углерода	11,0	20,0	Этиловый спирт	9,2	14,2
Пентан	7,0	12,8	Этиловый (диэтиловый) эфир	8,9	13,0

Таблица к рис. I-21

газов при атмосферном давлении

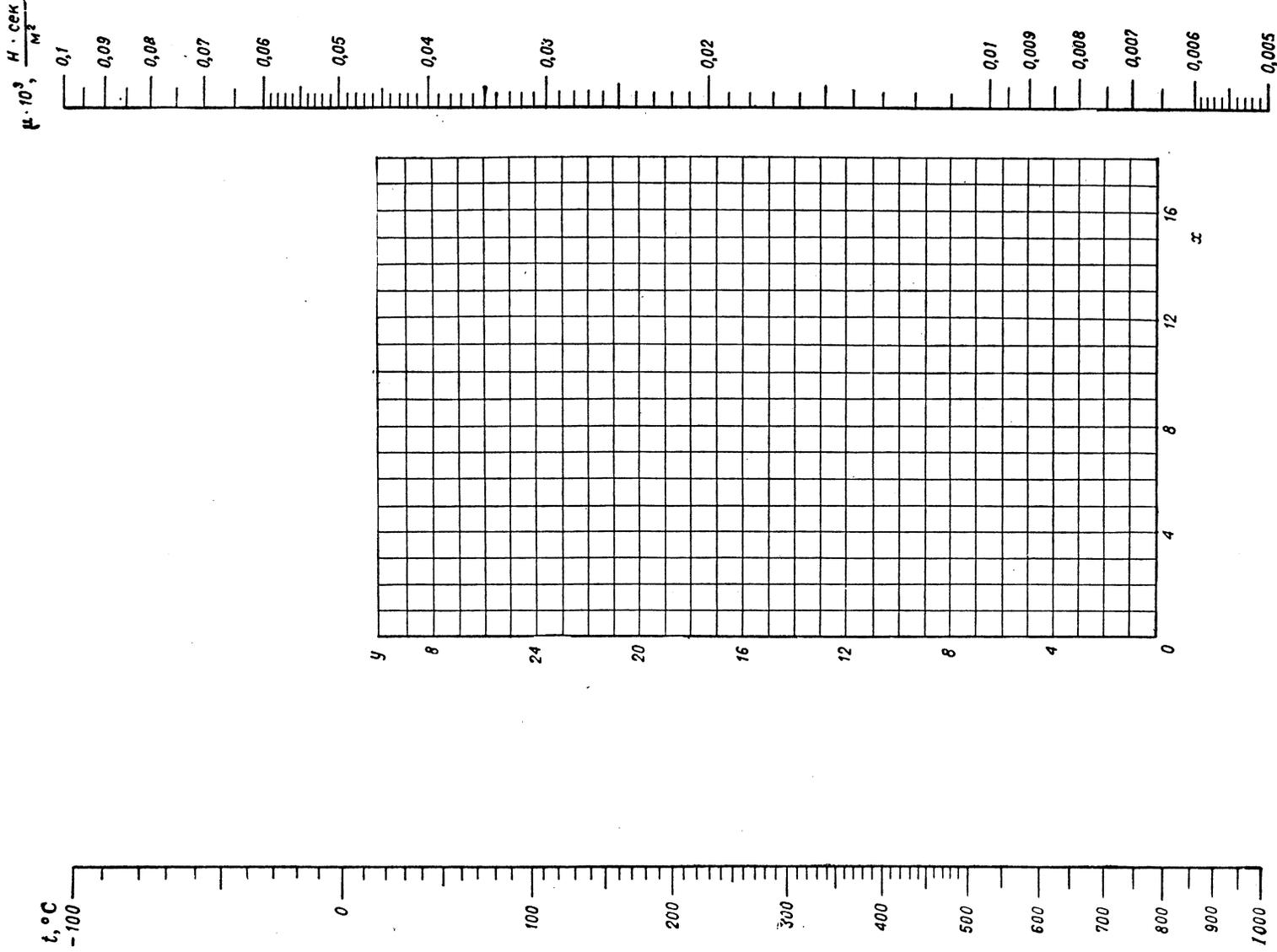


Рис. 1-21

Жидкость	x	y	Жидкость	x	y	Жидкость	x	y
Азотная кислота, 95%	12,8	13,8	Изопропиловый спирт	8,2	16,0	Треххлористый фосфор	16,2	10,9
Азотная кислота, 60%	10,8	17,0	Иодбензол	12,8	15,9	Трихлорэтилен	14,8	10,5
Акриловая кислота . . .	12,3	13,9	Иодистый аллил	14,0	11,7	Триэтиленгликоль . . .	4,7	24,8
Аллиловый спирт	10,2	14,3	Иодистый изопропил	13,7	11,2	Уксусная кислота, 100%	12,1	14,2
Амиллацетат	11,8	12,5	Иодистый метил	14,3	9,3	Уксусная кислота, 70%	9,5	17,0
Амиловый спирт	7,5	18,4	Иодистый пропил	14,1	11,6	Уксусный ангидрид . . .	12,7	12,8
Аммиак, 100%	12,6	2,0	Иодистый этил	14,7	10,3	Фенол	6,9	20,8
Аммиак, 26%	10,1	13,9	Керосин	10,2	16,9	Фреон-11	14,4	9,0
Анизол	12,3	13,5	м-Крезол	2,5	20,8	Фреон-12	16,8	5,6
Анилин	8,1	18,7	о-Ксилол	13,5	12,1	Фреон-21	15,7	7,5
Ацетальдегид	15,2	14,8	м-Ксилол	13,9	10,6	Фреон-22	17,2	4,7
Ацетон, 100%	14,5	7,2	п-Ксилол	13,9	10,9	Фреон-113	12,5	11,4
Ацетон, 35%	7,9	15,0	Льняное масло (сырое)	7,5	27,2	Фторбензол	13,7	10,4
Ацетонитрил	14,4	7,4	Масляная кислота	12,1	15,3	Хлорбензол	12,3	12,4
Бензол	12,5	10,9	Метилакрилат	13,0	9,5	Хлористый изопропил	13,9	7,1
Бром	14,2	13,2	Метилацетат	14,2	8,2	Хлористый кальций,	6,6	15,9
Бромистый аллил	14,4	9,6	Метиловый спирт, 100%	12,4	10,5	25%	15,0	3,8
Бромистый изопропил	14,1	9,2	Метиловый спирт, 90%	12,3	11,8	Хлористый метил	14,6	8,9
Бромистый пропил	14,5	9,6	Метиловый спирт, 40%	7,8	15,5	Хлористый метилен . . .	10,2	16,6
Бромистый этил	14,5	8,1	Метилпропилкетон	14,3	9,5	Хлористый натрий, 25%	14,4	7,5
Бромистый этилен	11,9	15,7	Метилпропионат	13,5	9,0	Хлористый пропил	15,2	12,4
Бромтолуол	20,0	15,9	Метилформиат	14,2	7,5	Хлористый сульфурил	14,8	6,0
Бутилакрилат	11,5	12,6	Метилэтилкетон	13,9	8,6	Хлористый этил	14,1	8,7
Бутилацетат	12,3	11,0	Муравьиная кислота	10,7	15,8	Хлористый этилиден	13,5	12,8
Бутиловый спирт	8,6	17,2	Натрий	16,4	13,9	Хлорное олово	14,4	10,2
Винилацетат	14,0	8,8	Нафталин	7,9	18,1	Хлороформ	11,2	18,1
Винилтолуол	13,4	12,0	Нитробензол	10,6	16,2	Хлорсульфоновая кис-	13,0	13,3
Вода	10,2	13,0	Нитротолуол	11,0	17,0	лота	13,3	12,5
Гексан	14,7	7,0	Октан	13,7	10,0	о-Хлортолуол	13,3	12,5
Гептан	14,1	8,4	Октиловый спирт	6,6	21,1	м-Хлортолуол	13,3	12,5
Глицерин, 100%	2,0	30,0	Пентан	14,9	5,2	п-Хлортолуол	9,8	12,9
Глицерин, 50%	6,9	19,6	Пентахлорэтан	10,9	17,3	Циклогексан	2,9	24,3
Двуокись азота	12,9	8,6	Пропилацетат	13,1	10,3	Циклогексанол	14,4	12,3
Двуокись серы	15,2	7,1	Пропиловый спирт	9,1	16,5	Четыреххлористый ти-	12,7	13,1
Двуокись углерода	11,6	0,3	Пропилформиат	13,1	9,7	тан	12,7	10,4
Дибромметан	12,7	15,8	Пропионовая кислота	12,8	13,8	Этилакрилат	13,7	9,1
Диметиллоксалат	12,3	15,8	Ртуть	18,4	16,4	Этилацетат	13,2	11,5
Диметилсульфид	15,3	6,4	Серная кислота, 110%	7,2	27,4	Этилбензол	11,2	14,0
Дипропилоксалат	10,3	17,7	Серная кислота, 100%	8,0	25,1	2-Этилбутилакрилат	9,0	15,0
Дипропиловый эфир	13,2	8,6	Серная кислота, 98%	7,0	24,8	2-Этилгексилакрилат	6,0	23,6
Дифенил	12,0	18,3	Серная кислота, 60%	10,2	21,3	Этиленгликоль	10,5	13,8
Дихлорметан	14,6	8,9	Сероуглерод	16,1	7,5	Этиловый спирт, 100%	9,8	14,3
Дихлорэтан	13,2	12,2	Скипидар	11,5	14,9	Этиловый спирт, 95%	6,5	16,6
Диэтиленгликоль	5,0	24,7	Соляная кислота, 31,5%	13,0	6,6	Этиловый спирт, 40%	14,5	5,3
Диэтилкетон	13,5	9,2	Тетрахлорэтан	11,9	15,7	Этиловый (диэтиловый)	14,0	7,0
Диэтилоксалат	11,0	16,4	Тетрахлорэтилен	14,2	12,7	эфир	13,2	9,9
Диэтилсульфид	13,8	8,9	Тиофен	13,2	11,0	Этилпропиловый эфир	14,2	8,4
Едкий натр, 50%	3,2	25,8	Толуол	13,7	10,4	Этилпропионат		
Изобутиловый спирт	7,1	18,0	Трехбромистый фосфор	13,8	16,7	Этилформиат		
Изомасляная кислота	12,2	14,4	Треххлористый мышьяк	13,9	14,5			

Таблица к рис. I-22

вязкости жидкостей

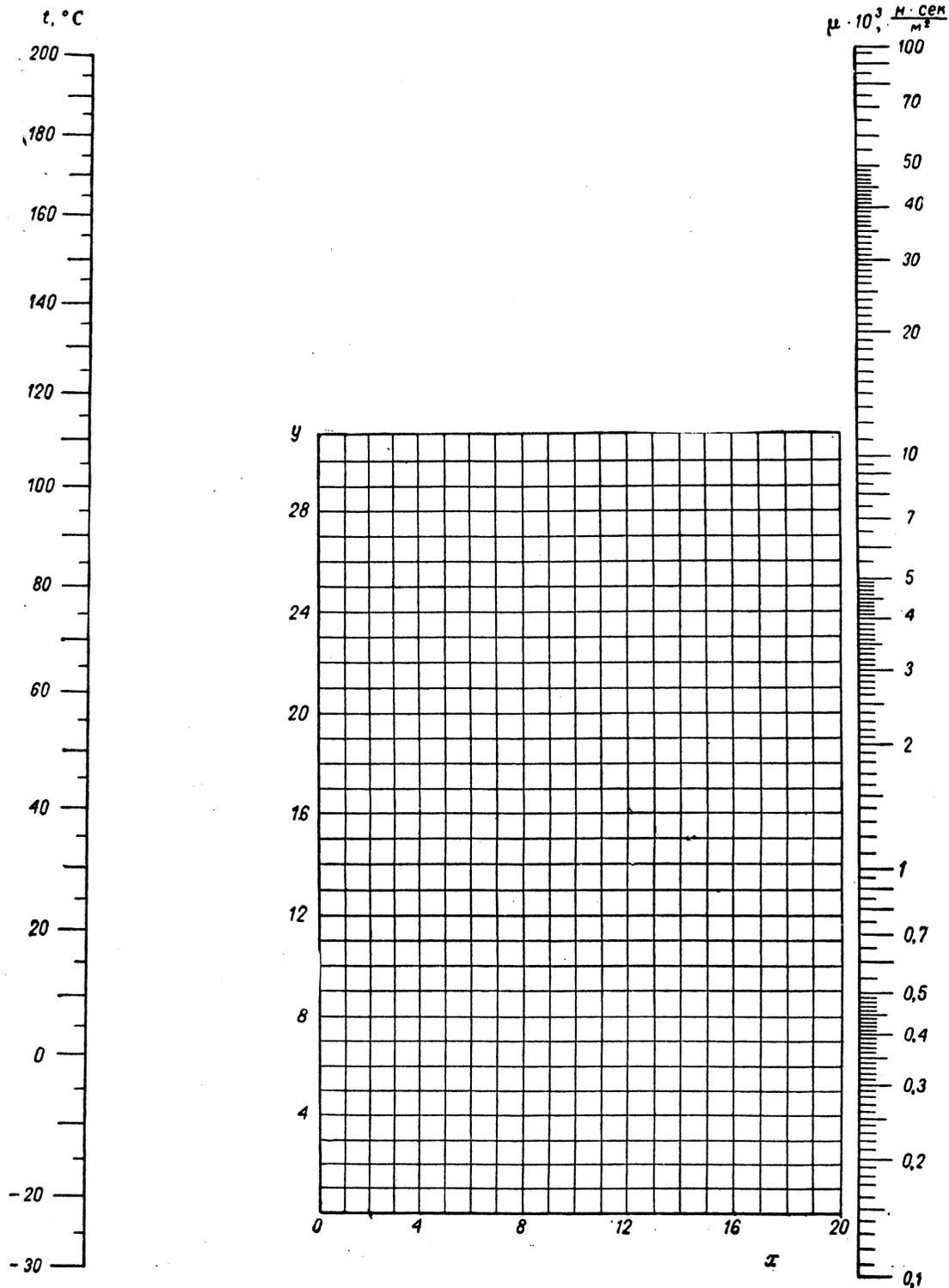


Рис. I-22

ТАБЛИЦА I-162

Вязкость водяного пара $\mu \cdot 10^3$ (в $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$) в зависимости от температуры и давления¹

Температура, °C	Давление, ат						Температура, °C	Давление, ат					
	7	14	28	35	42	56		7	14	28	35	42	56
204	0,0198	0,0230					427	0,0260	0,0275	0,0304	0,0318	0,0334	0,0370
260	0,0213	0,0236	0,0272	0,0289	0,0311		482	0,0278	0,0292	0,0320	0,0335	0,0352	0,0390
316	0,0228	0,0246	0,0279	0,0294	0,0314	0,0350	538	0,0296	0,0310	0,0338	0,0354	0,0372	0,0414
371	0,0243	0,0259	0,0290	0,0304	0,0321	0,0357							

¹ Hawkins, Solberg, Potter, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 62, 677 (1940).

ТАБЛИЦА I-163

Вязкость газов при высоких температурах и давлениях (библиография)¹

В таблице приведены порядковые номера по списку литературы, помещенному на стр. 120.

Газ	Влияние давления ²	Влияние температуры		
		225—1000° C	1000—2000° C	> 2000° C
Азот	5, 12, 14, 27, 28, 39, 47, 65, 79, 96, 102, 108, 118, 124, 127, 150, 152, 154, 164, 169, 172, 180, 200, 207, 219, 231, 232, 247, 265	10, 11, 14, 16, 23, 28, 32, 45, 69, 74, 79, 88, 94, 96, 98, 117, 127, 167, 180, 181, 209, 219, 225, 243, 253, 263, 265	3, 11, 16, 23, 28, 209, 253, 263	3, 16, 209
Азота закись		32, 127, 193		
Азота окись	96	16, 32, 96, 127, 148, 209	4, 16, 148, 209	4, 16, 148, 209
Аммиак	14, 47, 63, 84, 142, 152, 165	14, 44, 45, 84, 88, 94, 127, 139, 142, 148, 240	44, 148	44, 148
Аргон	5, 6, 14, 96, 124, 131, 142, 164, 165, 169, 173, 176, 180, 202, 208	11, 14, 23, 24, 25, 32, 45, 69, 88, 94, 96, 98, 127, 131, 138, 139, 142, 167, 180, 208, 241, 242, 253, 263	3, 4, 11, 23, 24, 25, 94, 96, 98, 208, 242, 253, 263	3, 4
Ацетилен	142, 165	32, 142		
Бензол	14, 141, 181	32		
Бутан	39, 47, 160	32		
Водород	5, 6, 39, 76, 96, 124, 127, 131, 149, 177, 194, 203, 212, 213, 231, 266	10, 32, 35, 45, 74, 76, 88, 94, 96, 98, 127, 145, 166, 181, 194, 203, 225, 263, 266	74, 98, 194	74, 194
Воздух	5, 20, 21, 23, 39, 77, 86, 87, 96, 107, 116, 124, 142, 164, 180, 213, 232, 261	8, 9, 10, 16, 17, 31, 32, 45, 53, 55, 68, 69, 70, 75, 77, 86, 87, 94, 96, 98, 113, 127, 145, 180, 213, 219, 225, 253	9, 16, 23, 53, 55, 68, 69, 70, 75, 83, 86, 87, 94, 96, 98, 113, 209, 253, 261	9, 15, 16, 53, 68, 69, 75, 81, 83, 86, 87, 113, 209
Гексан	39	32		
Гелий	2, 5, 39, 96, 122, 124, 200, 213	2, 17, 28, 32, 35, 96, 97, 98, 122, 127, 131, 166, 178, 181, 185, 208, 213, 241, 263	3, 4, 96	3, 4
Гептан	39			
Дейтерий	177, 199			
Дейтерия окись		22, 24, 262	22, 24, 262	
Кислород	96, 142, 143, 165, 180	10, 16, 28, 32, 45, 94, 96, 98, 127, 142, 180, 192, 209, 225, 241, 242, 263	16, 23, 94, 96, 98, 209	16, 209
Криптон		32, 96, 98	3	3
Ксенон		32, 95, 139, 208, 215, 241	3	3

¹ Liley, Thermophysical Properties Research Center, Rept 10, Purdue University, 1959. — Liley, Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids, ASME, New York, 1959. — Для температур ниже 500° K см. Liley, Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, New York, 1962.² Не включены источники, рассматривающие влияние субатмосферного давления.

Продолжение

Газ	Влияние давления	Влияние температуры		
		225—1000° С	1000—2000° С	> 2000° С
Метан	12, 47, 50, 127, 149, 152, 168	28, 32, 45, 88, 98, 127, 167, 187	98	
Неон	98, 131, 138, 139, 167, 208, 241, 263	3	3
Пар водяной . . .	5, 7, 13, 47, 56, 80, 89, 90, 91, 94, 96, 119, 120, 123, 128, 135, 152, 153, 157, 161, 183, 184, 197, 204, 215, 219, 220, 225, 235, 236, 237, 238, 246, 248, 255, 259	5, 7, 8, 13, 17, 22, 23, 24, 25, 29, 32, 37, 56, 57, 69, 80, 88, 89, 90, 91, 94, 96, 119, 123, 127, 148, 161, 189, 215, 224, 225, 236, 237, 248	22, 23, 56, 94, 96, 123, 148	148
Пентан	100, 101	100, 101		
Пропан	12, 18, 39, 47, 50, 160, 168, 223, 229			
Сера	146, 147	146, 147	146, 147
Смеси	39, 40, 46, 51, 108, 121, 129, 206	51, 60, 64, 72, 73, 92, 98, 99, 104, 117, 129, 130, 166, 206, 221	60, 72, 73, 104	60, 72, 73
Углерода дву- окись	5, 14, 33, 39, 47, 48, 50, 78, 96, 102, 103, 127, 141, 142, 152, 165, 169, 175, 176, 179, 180, 181, 185, 207, 231	10, 14, 23, 28, 30, 32, 45, 78, 88, 94, 96, 98, 117, 127, 141, 142, 145, 180, 181, 185, 225, 253, 263	23, 44, 94, 96, 98, 242, 253, 263	
Углерода окись .	96, 231	32, 88, 94, 96, 98, 127, 148, 225	94, 96, 98, 148	148
Фреоны	163			
Этан	6, 12, 39, 223	32		
Этилен	14, 39, 48, 50, 63, 103, 168	32		
Эфир	137		

Вязкость воды в зависимости от температуры¹

ТАБЛИЦА I-164

$t, ^\circ\text{C}$	$\mu \cdot 10^3, \frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu \cdot 10^3, \frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu \cdot 10^3, \frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu \cdot 10^3, \frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu \cdot 10^3, \frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu \cdot 10^3, \frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2}$
0	1,7921	17	1,0828	33	0,7523	50	0,5494	67	0,4233	84	0,3395
1	1,7313	18	1,0559	34	0,7371	51	0,5404	68	0,4174	85	0,3355
2	1,6728	19	1,0299	35	0,7225	52	0,5315	69	0,4117	86	0,3315
3	1,6191	20	1,0050	36	0,7085	53	0,5229	70	0,4061	87	0,3276
4	1,5674	20,2	1,0000	37	0,6947	54	0,5146	71	0,4006	88	0,3239
5	1,5188	21	0,9810	38	0,6814	55	0,5064	72	0,3952	89	0,3202
6	1,4728	22	0,9579	39	0,6685	56	0,4985	73	0,3900	90	0,3165
7	1,4284	23	0,9358	40	0,6560	57	0,4907	74	0,3849	91	0,3130
8	1,3860	24	0,9142	41	0,6439	58	0,4832	75	0,3799	92	0,3095
9	1,3462	25	0,8937	42	0,6321	59	0,4759	76	0,3750	93	0,3060
10	1,3077	26	0,8737	43	0,6207	60	0,4688	77	0,3702	94	0,3027
11	1,2713	27	0,8545	44	0,6097	61	0,4618	78	0,3655	95	0,2994
12	1,2363	28	0,8360	45	0,5988	62	0,4550	79	0,3610	96	0,2962
13	1,2028	29	0,8180	46	0,5883	63	0,4483	80	0,3565	97	0,2930
14	1,1709	30	0,8007	47	0,5782	64	0,4418	81	0,3521	98	0,2899
15	1,1404	31	0,7840	48	0,5683	65	0,4355	82	0,3478	99	0,2868
16	1,1111	32	0,7679	49	0,5588	66	0,4293	83	0,3436	100	0,2838

¹ Вычислено по формуле:

$$\frac{1}{\mu} = 2,1482 [(t - 8,435) + \sqrt{8078,4 + (t - 8,435)^2}] - 120 \text{ н}^{-1}$$

Данные заимствованы из Bingham, Fluidity and Plasticity, New York, 1922.

Вязкость водного раствора сахарозы $\mu \cdot 10^3$ (в н · сек/м²) в зависимости от температуры и концентрации¹

Температура, °С	Концентрация сахара- розы, масс. %			Температура, °С	Концентрация сахара- розы, масс. %			Температура, °С	Концентрация сахара- розы, масс. %			Температура, °С	Концентрация сахара- розы, масс. %		
	20	40	60		20	40	60		20	40	60		20	40	60
0	3,818	14,82	. . .	25	1,710	5,206	44,02	50	0,974	2,506	14,06	75	0,637	1,467	6,22
5	3,166	11,60	. . .	30	1,510	4,398	34,01	55	0,887	2,227	11,71	80	0,592	1,339	5,42
10	2,662	9,830	113,9	35	1,336	3,776	26,62	60	0,811	1,989	9,87	85	0,552	1,226	4,75
15	2,275	7,496	74,9	40	1,197	3,261	21,30	65	0,745	1,785	8,37	90	. . .	1,127	4,17
20	1,967	6,223	56,7	45	1,074	2,858	17,24	70	0,688	1,614	7,18	95	. . .	1,041	3,73

¹ Bingham, Jackson, Bur. Standards Bull., 14, 59 (1919).

Вязкость жидкостей (библиография)

Жидкость	Литература	Жидкость	Литература	Жидкость	Литература
Азот	35, 37, 38, 50, 55, 70, 71, 74—76	Даутерм	11, 46	Свинец	11, 12, 28, 87
Азото-кислород- ная смесь	36, 38	Дейтерий	17, 65, 75, 79	Сера	9, 11, 31, 73, 81, 102
Аммиак	18, 34, 40	Калий	11, 59, 86, 102	Серы двуокись	33, 35
Аргон	2, 4, 38, 50, 75, 76, 96, 105	Калий-натриевая смесь	11, 23, 58, 86	Углерода дву- окись	6, 35, 101
Ацетон	6, 8, 15, 16, 32, 62, 90, 100	Кислород	36—38, 50, 65, 70, 74—76, 79, 84	Углерода окись	37, 45, 50
Бензол	6, 8, 15, 48, 61, 89	Кислородо-озоно- вая смесь	47	Уран шестифто- ристый	57
Висмут	11, 43, 69	Литий	25, 60, 102	Фосфор	7, 24, 61, 102
Висмута-свинцо- вая смесь	11, 43, 77	Метан	14, 37, 50, 70—72	Фреон-12	86
Водород	17, 44, 45—51, 65, 75, 79, 97, 104	Метил хлористый	46	Фтор	26, 50
Воздух	64, 79, 97	Натрий	3, 11, 20, 29, 30, 46, 58, 59, 86, 95, 102	Хлор	75, 83
Гелий	1, 10, 13, 21, 39, 50, 68, 79, 91, 93, 103	Озон	47, 88	Цезий	59, 102
Гептан	6, 8, 80, 82, 89, 99	Пропан	36, 37, 56, 66	Этан	36, 37
		Пропилен	36, 37	Этано-пропилено- вая смесь	36
		Ртуть	6, 11, 16, 27, 41, 43, 53, 58, 78, 86, 102	Этилен	6, 71, 75
		Рубидий	5, 7, 59, 102	Этиловый (диэти- ловый) эфир	8, 15, 52, 54, 89, 99

Литература к табл. I-166

1. Agarwal, Progr. Theor. Phys., 14, 493 (1955). — 2. Andrade, Nature, 170, 794 (1952). — 3. Anon., AirResearch Corp. Arizona publ. (см. 102). — 4. Anon., J. Chem. Phys., 17, 988 (1949). — 5. Anon., Oak Ridge National Laboratory publ. (см. 102). — 6. Anon., Soc. Automotive Engrs Aeron. Inf. Rept. 24 (1952). — 7. Anon., Thomson Ramo Wooldridge Corp. publ. (см. 102). — 8. D'Ans, Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker; Berlin, (1943). — 9. Bacon, Fenelli, J. Am. Chem. Soc., 63, 639 (1943). — 10. Benson, Hallett, Canad. J. Phys., 34, 668 (1956).

11. Bentley, Brown et al., US AEC Rept CP-3061, 1945. — 12. Bienias, Sauerwald, Z. anorg. allgem. Chem., 161, 51 (1927). — 13. Bowers, Mendelsohn, Proc. Roy. Soc. A204, 366 (1950). — 14. С. Е. Бреслер, А. Ландерман, ЖЭТФ, 10, 250 (1940). — 15. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 61, 59 (1926). — 16. Bridgman, The Physics of High Pressure, New York, 1931. — 17. Brinkman, Physica, 7, 447 (1940). — 18. Carmichael, Sage, Ind. Eng. Chem., 44, 2728 (1952). — 19. Chelton, Mann, US AEC Rept UCRL-3421, 1956. — 20. Chiong, Proc. Roy. Soc. A157, 264 (1936).

21. Dash, Taylor, Phys. Rev., 107, 1228 (1957). — 22. Davis, Jones, 1915. — 23. Degenkolbe, Sauerwald, Z. anorg. allgem. Chem., 270, 317 (1952). — 24. Dobinski, Bull. intern. acad. Polonaise, Classe Sci. Math. Nat. 1934A, 103. — 25. Ellis, UKAEA Industrial Group R and DB (CA) TN 154 (1958). — 26. Elverum, Doeschger. — 27. Erk,

Z. Phys., 47, 886 (1928). — 28. Esser, Greiss et al., Arch. Eisenhuttw., 7, 385 (1934). — 29. Ewing, Grand et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 1168 (1951). — 30. Ewing, Grand et al., J. Phys. Chem., 58, 1086 (1954).

31. Farr, McLeod, Proc. Roy. Soc., A97, 80 (1920). — 32. Faust, Z. phys. Chem., 79, 97 (1912). — 33. Fitzgerald, J. Phys. Chem., 16, 621 (1912). — 34. Fredenhagen, 1930. — 35. Fritz, Henpenhofer, Z. ges. Kalte-Ind., 49, 41 (1942). — 36. Г. И. Галков, С. Ф. Герф, ЖТФ, 11, 613 (1941). — 37. С. Ф. Герф, Г. И. Галков, ЖТФ, 10, 72 (1940). — 38. С. Я. Герш, Глубоко охлаждение, т. 2, Изд. «Сов. наука», 1949, стр. 417. — 39. Giaque, J. Am. Chem. Soc., 61, 654 (1939). — 40. Groenier, Thodos, J. Chem. Eng. Data, 6, 240 (1961).

41. Hodgman (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 36 ed., 1954. — 42. Holser, Ind. Eng. Chem., 28, 691 (1936). — 43. International Critical Tables, New York, 1929. — 44. Van Isterbeek, van Paemel, Physica, 8, 208 (1942). — 45. Van Isterbeek, van Paemel, Physica, 7, 133 (1941). — 46. Jackson (ed.), Liquid Metals Handbook, 3 ed., Washington. — 47. Jenkins, D. Paolo, J. Chem. Phys., 25, 296 (1956). — 48. Jobling, Lawrence, Proc. Roy. Soc., A206, 257 (1951). — 49. Johns, Canad. J. Res. 17A, 221 (1939). — 50. Johnson (ed.), WADD-TR-60-56, 1960.

51. Keeson, McWood, Physica, 5, 745 (1938). — 52. X. М. Халилов, Труды Инст. физики и математики АН АзССР, сер физ., 5, 48 (1951). — 53. Koch, Ann. Phys., 14, 1 (1881). — 54. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 47, 626 (1925). —

55. Technical Data on Liquid Nitrogen, Linde Air Products Bull., UCC, 1957. — 56. Lipkin, Davison et al., Ind. Eng. Chem., 34, 976 (1942). — 57. Llewellyn, J. Chem. Soc. (London), 28 (1953). — 58. Lubarsky, Kaufman, NACA Tech. Rept., Washington. — 59. Lyon (ed.), Liquid Metals Handbook, 2 ed., Washington. — 60. McGlothlan, US AEC Rept ORNL, Jan. 3, 1958.
61. Meyer, 1920. — 62. Mitsukuri, 1927. — 63. Monosson, 1931. — 64. Naiki, Hanai et al., Bull. Kyoto Univ., 31, 56 (1953). — 65. Van Paemel, Verhandel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap., 3, 3 (1941). — 66. Van Paemel, Mariens, 9th Intern. Congr. Refrig., Paris, 1, 1048 (1955). — 67. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, vol. 2, New York, 1951. — 68. Pierre, Kylvtek. Tidskr., № 5 (1953). — 69. Plug, 1916. — 70. Raw, J. Chem. Phys., 22, 1627 (1954).
71. Raw, J. Chem. Phys., 22, 1946 (1954). — 72. Rossini, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953. — 73. Rotinjanz, Z. Phys. Chem., 62, 609 (1908). — 74. Н. С. Руденко, ЖЭТФ, 9, 1078 (1939). — 75. Н. С. Руденко, ЖЭТФ, 18, 1123 (1948). — 76. Rudenko, Shubnikov, Phys. Z. Sowjetunion, 6, 470 (1934). — 77. Saverwald, Topler, Z. anorg. allgem. Chem., 157, 117 (1926). — 78. Schmidt, 1933. — 79. Scott, Cryogenic Engineering, Princeton, New York, 1959. — 80. Shepard, Henne et al., J. Am. Chem. Soc., 59, 1948 (1931).

81. Singer, Chem. Premysl., 4, 46 (1954). — 82. Smyth, Stoops, J. Am. Chem. Soc., 50, 1883 (1928). — 83. Steacie, Johnson, J. Am. Chem. Soc., 47, 754 (1925). — 84. Sturat, Consolidated Vultee Aircraft Corp., Rept GT771, 1948. — 85. Sweney, Chem. Eng., 61, 197 (1954). — 86. Tables annuelles de constantes, Paris. — 87. Taylor, Dash, Phys. Rev., 106, 398 (1957). — 88. Thorpe, First Int. Conf. Ozone, ARF publ., 1957. — 89. Thorpe, Roger, Phil. Trans. Roy. Soc., London, 185, 397 (1984). — 90. Timmermans, Martin, J. chim. phys., 25, 411 (1928).
91. Tjerkstra, Physica, 18, 853 (1952). — 92. Trautz, Koll. Z., 100, 405 (1942). — 93. De Trover, van Iiterbeek et al., Physica, 17, 50 (1951). — 94. Tuller (ed.), The Sulfur Data Book, New York, 1954. — 95. University of Cincinnati TR GE ANP Project, May 6, 1952. — 96. В. И. Веркин, Н. С. Руденко, ЖЭТФ, 20, 251 (1950). — 97. Verschaffelt, Nicaise, Commun. Leiden, 151g, 1917. — 98. М. П. Воларович, Труды Моск. торфяного ин-та, вып. VIII, 115 (1958). — 99. Volander, Fischer, 1932. — 100. Walden, Uhlich et al., Z. phys. Chem., 123, 429 (1926).
101. Warburg, Babo, Ann. Phys., 17, 390 (1882). — 102. Weatherford, Tyler et al., WADC-TR-59: 598, 1959. — 103. Woods, Hallet, Canad. J. Phys., 36, 253 (1958). — 104. Wooley, Scott et al., Bur. Stand. J. Res., 41, 379 (1948). — 105. Н. Ф. Жданова, ЖЭТФ, 31, 724 (1956); ЖЭТФ, 32, 19 (1957).

Коэффициенты теплопроводности металлов¹

ТАБЛИЦА I-167

Металл	t, °C	λ, $\frac{вт}{м \cdot град}$	Металл	t, °C	λ, $\frac{вт}{м \cdot град}$
Висмут	18	8,1	Магний	0-100	159,1
	100	6,7			
Железо сварочное	18	60,4	Манганин (84% Cu, 4% Ni, 12% Mn)	18	22,1
	100	59,8			
литое	54	47,7	Никелевый сплав (62% Ni, 12% Cr, 26% Fe)	100	26,3
	102	46,3			
чистое	18	67,5	Платина	18	69,5
	100	63,3			
Золото	18	293,0	Платиноид (54% Cu, 25% Ni, 20% Zn)	18	25,1
	100	294,4			
Кадмий	18	93,0	Ртуть	0	83,1
	100	90,3			
Константан (60% Cu, 40% Ni)	18	22,7	Сталь (1% C)	100	43,1
	100	26,8			
			Сурьма	0	18,3

¹ Marks, Mechanical Engineers' Handbook, 4 ed., New York, 1941.
См. также Evans, NACA Research Mem. E 50L07, 1951. — Scott, Cryogenic Engineering, Princeton, New York, 1959. — Ber- man, Foster, Brit. J. Appl. Phys., 6, 181 (1955).

ТАБЛИЦА I-168

Коэффициенты теплопроводности металлов λ, в вт/(м · град), в зависимости от температуры

Металл	t _{пл} , °C	Температура, °C						
		0	100	200	300	400	500	600
Алюминий	660	203	206	215	230	249	268	
Железо сварочное (шведское)	1505	97	55	52	48	45	40	
Латунь (70-30)	940	97	104	109	114	116		
Медь (чистая)	1083	388	377	372	367	363	358	353
Натрий	97,5	140						
Никель	1452	62	59	57	55			
Олово	231,85	62	59	57				
Свинец	327,5	34	33	31	31			
Серебро	960,5	418	412					
Сталь (мягкая)	1375	45	45	43	40	38	36	
Тантал	2850	55 ¹						
Цинк	419,4	112	110	107	102	93		
Чугун	1275	55	52	48	45	43		
Чугун высококремнистый	1260	52						

¹ При t = 18° C.

Коэффициенты теплопроводности жидкостей

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$	Литература	Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$	Литература
Аллиловый спирт	25—30	0,180	11	Масло касторовое	20	0,180	9
Амилацетат	10	0,143	7		100	0,173	
Амиловый спирт	30	0,162	11	Масло оливковое	20	0,168	9
	100	0,154			100	0,164	
Аммиак	-15 + 30	0,502	8	Метил хлористый	-15	0,192	8, 10
Аммиак (водный раствор), 26%	20	0,452	5		30	0,154	
	60	0,502		Метиловый спирт, 100%	20	0,215	2
Анилин	0—20	0,173	9	80%	20	0,267	
Ацетон	30	0,176	4	60%	20	0,329	
	75	0,164		40%	20	0,405	
Бензол	30	0,159	12	20%	20	0,492	
	60	0,151		100%	50	0,197	
Бромбензол	30	0,128	12	Натрий	100	84,8	
	100	0,121			210	78,7	
Бутилацетат	25—30	0,147	11	Натрий хлористый, 25%	30	0,571	5
Бутиловый спирт	30	0,168	4	12,5%	30	0,588	
	75	0,165		Нитробензол	30	0,184	12
Вазелин	15	0,183	7		100	0,152	
Вода (см. также рис. 1-23)	0	0,594	13	Нитрометан	30	0,216	12
	38	0,628			60	0,207	
	93	0,680		Нонан	30	0,145	12
	150	0,684			60	0,142	
	215	0,651		Октан	30	0,144	12
	326	0,476			60	0,140	
Газолин	30	0,135	6, 12	Паральдегид	30	0,145	12
Гексан	30	0,138	12		100	0,135	
	60	0,135		Пентан	30	0,135	12
Гексиловый спирт	30	0,161	6		75	0,128	
	75	0,156		Петролейный эфир	30	0,129	4
Гептан	30	0,141	12		75	0,126	
	60	0,137		Пропиловый спирт	30	0,171	6
Гептиловый спирт	30	0,162	5		75	0,164	
	75	0,157		Серная кислота, 90%	30	0,363	5
Глицерин, 100%	20	0,284	1	60%	30	0,432	
80%	20	0,327		30%	30	0,519	
60%	20	0,381		Сероуглерод	30	0,161	4
40%	20	0,449			75	0,152	
20%	20	0,481		Серы двуокись	-15	0,211	8
100%	100	0,284			30	0,192	
Декан	30	0,147	12	Скипидар	15	0,128	7
	60	0,143		Тетрахлорэтилен	50	0,159	10
Дихлордифторметан	-7	0,099	12	Толуол	30	0,149	4, 12
	16	0,092			75	0,145	
	38	0,083		Трихлорэтилен	50	0,138	10
	60	0,074		Углерод четыреххлористый	0	0,185	10
	82	0,066			68	0,346	
Дихлорметан	-15	0,192	10	Уксусная кислота, 100%	20	0,171	5
	30	0,166		50%	20	0,162	
Дихлорэтан	50	0,142	10	Хлорбензол	10	0,143	12
Изоамилацетат	30	0,152	12	Хлороформ	30	0,138	10
	75	0,150		<i>n</i> -Цимен	30	0,135	12
Изопропиловый спирт	30	0,157	12		60	0,137	
	60	0,156		Этил бромистый	20	0,121	4
Кальций хлористый, 30%	30	0,553	5	Этил иодистый	40	0,111	3, 4, 5
15%	30	0,588	6		75	0,109	
Керосин	20	0,149	4	Этилацетат	20	0,175	7
	75	0,140		Этилбензол	30	0,149	12
<i>o</i> -Ксилол	20	0,155	7		60	0,142	
<i>m</i> -Ксилол	20	0,155	7	Этиленгликоль	0	0,265	7
Масла	30	0,137	5, 12				

Продолжение

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$	Литература	Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$	Литература
Этиловый спирт, 100%	20	0,181	2	Этиловый спирт, 20%	20	0,487	4
80%	20	0,237		100%	50	0,151	
60%	20	0,305		Этиловый (диэтиловый) эфир	30	0,138	
40%	20	0,388			75	0,135	

Литература к табл. I-169

1. Bates, Ind. Eng. Chem., 28, 494 (1936). — 2. Bates, Hazzard, Palmer, Ind. Eng. Chem., 30, 314 (1938). — 3. Benning, частное сообщение, 1940. — 4. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 59, 141 (1923). — 5. Chilton, Genereaux, частное сообщение, 1939. — 6. Daniloff, J. Am. Chem. Soc., 54, 1328 (1932). — 7. International Critical Tables,

vol. V, New York, 1929. — 8. Kardos, Z. Ver. deut. Ing., 77, 1158 (1933); Z. ges. Kälte-Ind., 41, 1, 29 (1934). — 9. Kaye, Higgins, Proc. Roy. Soc., A117, 459 (1928). — 10. Du Pont Chlorinated Hydrocarbons, Tech. Bull., Electrochemicals Dept., Buffalo, 1938. — 11. Shiba, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 16, 205 (1931). — 12. Smith, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 58, 719 (1936). — 13. Д. Л. Тимрот, Н. Б. Варгафтик, ЖТФ, 10, 1063 (1940).

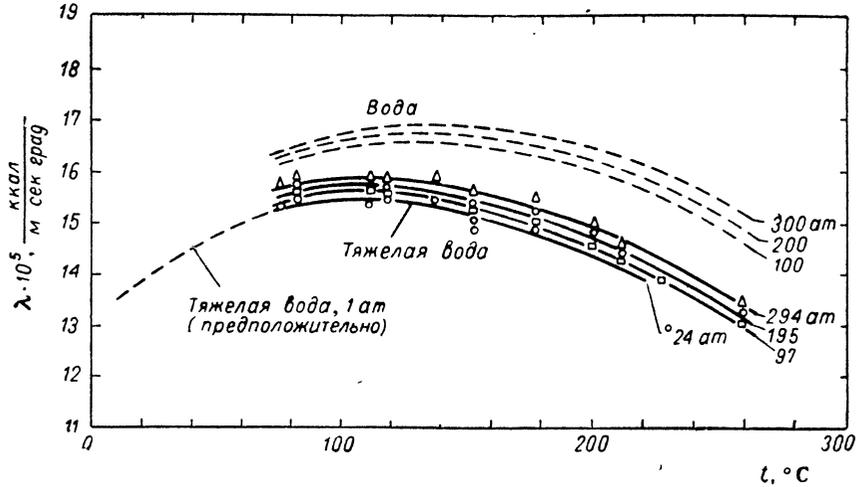


Рис. I-23. Коэффициенты теплопроводности воды и тяжелой воды (Zieband, Burton, Heat and Mass Transfer, vol. I, London, 1960).

Коэффициенты теплопроводности газов и паров

ТАБЛИЦА I-170

Приведенные в таблице интервалы температур соответствуют экспериментальным данным для коэффициента теплопроводности λ . При экстраполировании этих данных на другие температуры можно исходить либо из графической зависимости $\lg \lambda = f(\lg T)$, либо из предположения, что число Прандтля $(Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda})$ практически не зависит от температуры (или от давления при умеренном его изменении).

См. также рис. I-24 — I-27.

Газ (пар)	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$	Литература	Газ (пар)	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$	Литература
Азот	-100	0,0164	2, 3	Ацетилен	-75	0,0118	3, 5
	0	0,0242			0	0,0187	
	50	0,0277			50	0,0242	
	100	0,0311			100	0,0297	
Азота закись	-72	0,0116	2, 3	Ацетон	0	0,0099	11
	0	0,0151			46	0,0128	
	100	0,0221			100	0,0171	
Азота окись	-70	0,0178	3	Бензол	184	0,0255	11
	0	0,0232			0	0,0090	
Аммиак	-60	0,0164	3		46	0,0126	
	0	0,0221		100	0,0178		
	50	0,0272		184	0,0263		
	100	0,0320		212	0,0305		

Продолжение

Газ (пар)	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$	Литература	Газ (пар)	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$	Литература
Бутан	0	0,0135	9	Метил хлористый	46	0,0124	
	100	0,0234			100	0,0163	
Водород	-100	0,113		Метилацетат	184	0,0225	11
	-50	0,144			212	0,0256	
	0	0,173			0	0,0102	
	50	0,199			20	0,0117	
	100	0,223			0	0,0068	
	335	0,308		46	0,0085	11	
				100	0,0108		
Водород + азот			7	Метилловый спирт	212	0,0164	11
0% H ₂	0	0,0231			0	0,0143	
20% H ₂	0	0,0367			100	0,0221	
40% H ₂	0	0,0542			0	0,0128	
60% H ₂	0	0,0758			20	0,0143	
80% H ₂	0	0,1105		0	0,0151	9	
Водород + двуокись углерода			7	Пропан	100	0,0261	
0% H ₂	0	0,0143			235	0,0241	
20% H ₂	0	0,0285			0	0,0131	
40% H ₂	0	0,0467			0	0,0069	
60% H ₂	0	0,0710			7	0,0073	
80% H ₂	0	0,1072		0	0,0086	2	
100% H ₂	0	0,1730		100	0,0119	11	
Водород + закись азота			7	Углерод четыреххлористый	46		0,0071
0% H ₂	0	0,0159			100	0,0090	
20% H ₂	0	0,0294			184	0,0112	
40% H ₂	0	0,0467			-50	0,0117	
60% H ₂	0	0,0710			0	0,0147	
80% H ₂	0	0,1120		100	0,0231	12	
Водяной пар	0	0,0228	10, 13	235	0,0313		
	93	0,0275		335	0,0394	1, 3	
	205	0,0345		-191	0,0071		
	316	0,0443		-181	0,0080		
	427	0,0529		0	0,0233		
	538	0,0857		0	0,0074		
Воздух	-100	0,0164	1, 11	Хлор	0	0,0066	8
	0	0,0242			0	0,0074	
	100	0,0317			46	0,0079	
	235	0,0391			100	0,0101	
	335	0,0458			184	0,0133	
Гексан	0	0,0124	9	Циклогексан	102	0,0164	1, 3
	20	0,0138			-70	0,0114	
Гексен	0	0,0105	11	Этан	-34	0,0149	
	100	0,0188			0	0,0183	
Гептан	100	0,0178	11	Этил хлористый	100	0,0303	11
	0	0,0083			0	0,0095	
	50	0,0111			100	0,0164	
	100	0,0158			184	0,0233	
	150	0,0168			212	0,0263	
Изобутан	0	0,0135	9	Этилацетат	46	0,0126	11
	100	0,0241			100	0,0166	
Изопентан	0	0,0124	11	Этилен	184	0,0242	3
	100	0,0219			-71	0,0111	
Кислород	-100	0,0164	1, 2, 6	Этиловый спирт	0	0,0175	
	-50	0,0206			50	0,0227	
	0	0,0246			100	0,0277	
	50	0,0284			20	0,0154	
	100	0,0320			100	0,0215	
Метан	-100	0,0173	1, 3, 9	Этиловый (диэтиловый) эфир	0	0,0133	11
	-50	0,0251			46	0,0171	
	0	0,0303			100	0,0227	
	50	0,0373			184	0,0327	
Метил хлористый	0	0,0092	11		212	0,0362	

Литература к табл. I-170

1. Chilton, Генеревих, частное сообщение, 1940. —
 2. Dickens, Proc. Roy. Soc., A143, 517 (1934). — 3. Eucken,
 Phys. Z., 12, 1101 (1911); 14, 324 (1913). — 4. Gregory, Proc.
 Roy. Soc., A149, 324 (1935). — 5. Gregory, Archer, Proc.
 Roy. Soc., A110, 119 (1926). — 6. Gregory, Marshall, Proc.
 Roy. Soc., A118, 594 (1928). — 7. Ibbs, Hirst, Proc. Roy. Soc.,
 A123, 134 (1929). — 8. International Critical Tables, vol. V, New

York, 1929. — 9. Mann, Dickens, Proc. Roy. Soc., A134, 77
 (1931). — 10. Keenan, Keyes, Thermodynamic Properties of
 Steam, New York, 1944. — 11. Moser, Dissertation, Berlin,
 1913. — 12. Sherratt, Griffiths, Phil. Mag., 27, 68 (1939). —
 13. Н. Б. Варгафтик, Д. Л. Тимрот, ЖТФ, 9, 963 (1939)

Примечание. Данные, приведенные по работам Элкена
 и Мозера (№ 3 и 11), получены по отношению к коэффициенту
 теплопроводности воздуха $\lambda_{t=0^{\circ}\text{C}}=0,0242 \text{ вт/(м}\cdot\text{град)}$.

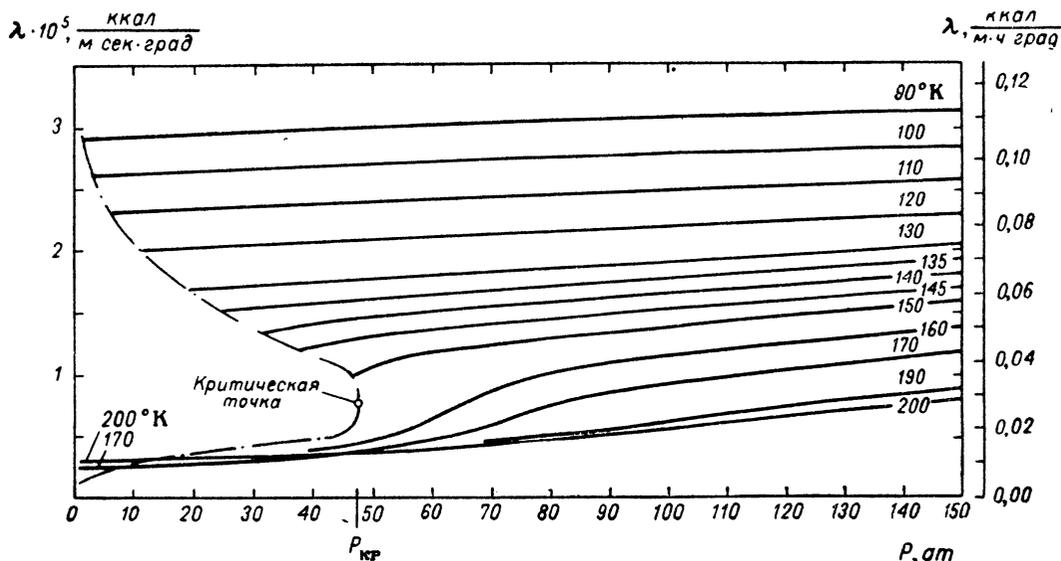


Рис. I-24. Коэффициенты теплопроводности аргона [Ziebland, Dechema Monograph., 32, 74 (1959)].

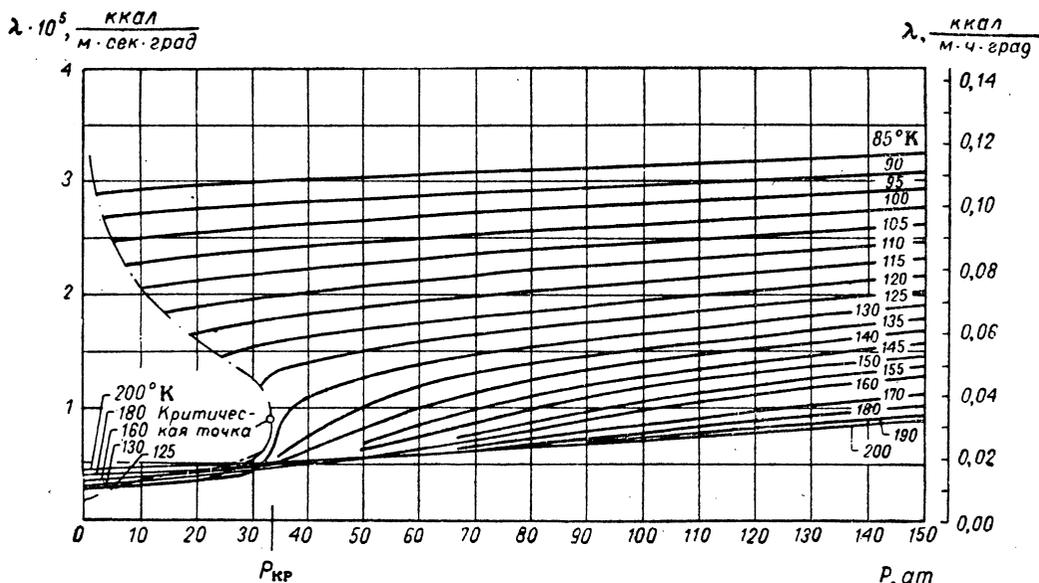


Рис. I-25. Коэффициенты теплопроводности азота при низких температурах (Ziebland, частное сообщение, 1960).

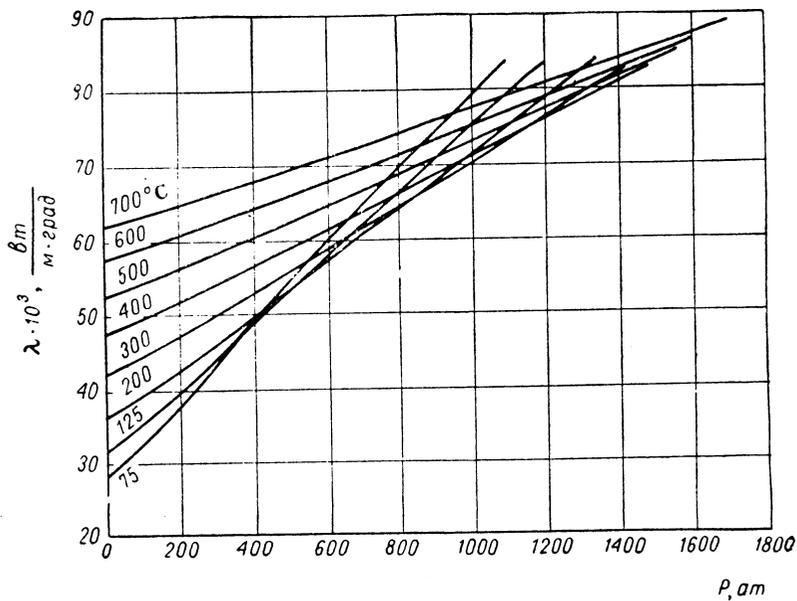


Рис. I-26. Коэффициенты теплопроводности азота при высоких температурах (Johnannin, Thermodynamic and Transport Properties of Fluids, London, 1958).

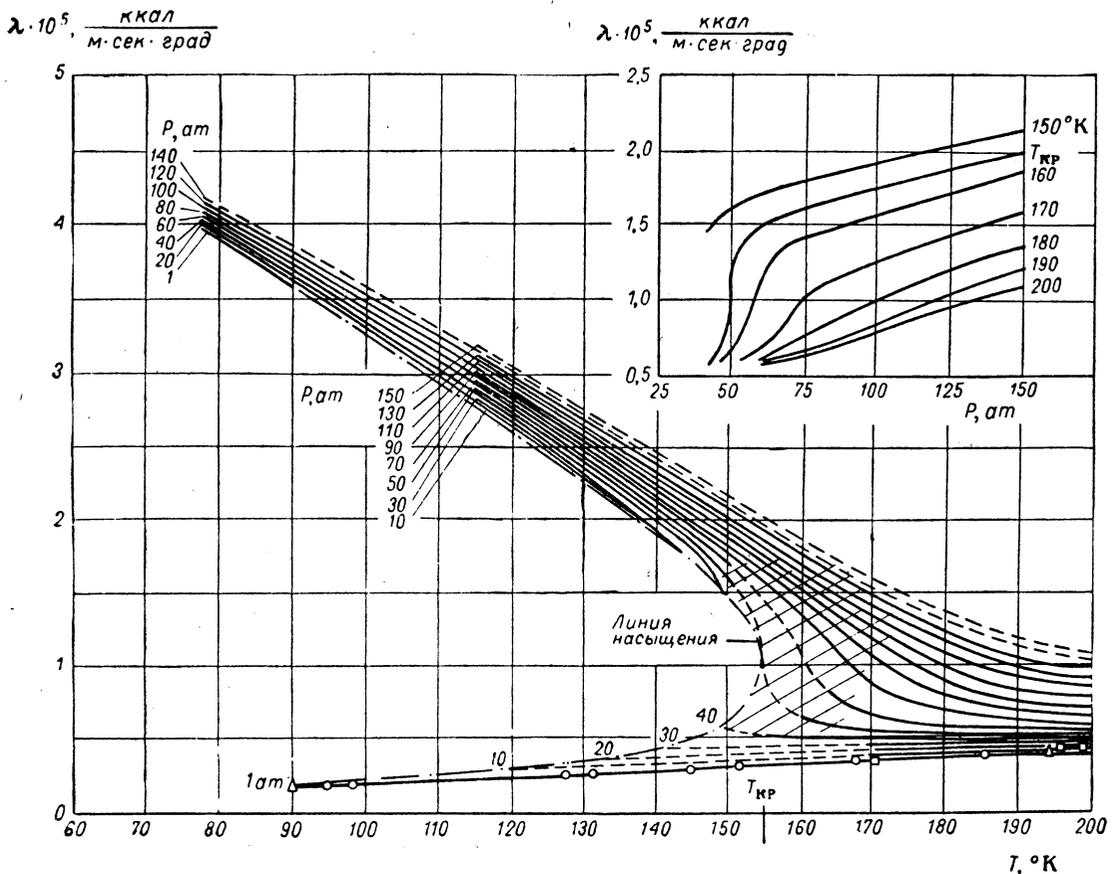


Рис. I-27. Коэффициенты теплопроводности кислорода [Ziebland, Burton, Brit. J. Appl. Phys., 6, 416 (1955)].

ТАБЛИЦА I-171

Теплопроводность газов при высоких температурах и давлениях (библиография)¹

В таблице приведены порядковые номера по списку литературы, помещенному на стр. 120.

Газ	Влияние давления	Влияние температуры		
		225—1000° С	1000—2000° С	> 2000° С
Азот	14, 26, 27, 38, 49, 58, 63, 79, 96, 109, 110, 111, 127, 129, 130, 131, 132, 136, 151, 158, 159, 169, 171, 180, 186, 201, 205, 230, 232, 244, 245, 247, 249, 269	10, 11, 42, 43, 62, 79, 93, 94, 96, 109, 110, 127, 130, 131, 136, 180, 186, 201, 202, 213, 214, 217, 225, 227, 232, 233, 254, 260, 265, 267	3, 11, 36, 71, 93, 140, 162	3, 36, 71, 93, 140, 162
Азота закись . . .	115, 126, 131, 196	127		
Азота окись	96, 195	66, 127		
Аммиак	14, 63, 84, 126, 131, 133	62, 84, 127, 131		
Аргон	14, 26, 38, 63, 96, 115, 126, 128, 131, 132, 158, 159, 169, 170, 174, 176, 180, 191, 201, 208, 244, 256, 268, 269	42, 43, 66, 94, 114, 127, 131, 167, 180, 201, 202, 211, 214, 254	3, 211, 222	3, 222
Ацетилен		66		
Бензол	1, 63	1		
Водород	6, 63, 76, 80, 96, 126, 131, 158, 190, 191, 203, 210, 213, 227, 230, 232, 257, 266	10, 76, 94, 127, 131, 145, 213, 225, 232, 234, 250, 266		
Воздух	63, 77, 86, 87, 96, 115, 127, 128, 180, 213, 230, 232	5, 10, 17, 21, 41, 53, 55, 67, 68, 77, 83, 86, 87, 94, 96, 127, 131, 180, 209, 213, 217, 225, 226, 233, 254	53, 55, 67, 68, 82, 83, 86, 87, 188, 209	53, 67, 68, 82, 83, 86, 87, 188, 209, 260
Гелий	63, 96, 158, 191, 213, 256	2, 17, 42, 43, 96, 114, 127, 131, 166, 185, 201, 213, 267	3	3
Иод	62			
Кислород	26, 63, 96, 132, 180, 190, 191, 247, 269	10, 16, 42, 43, 62, 94, 96, 127, 131, 180, 225	16	16
Криптон	132	114, 167		
Ксенон	132, 213	114, 167, 213	3, 167, 213	3, 167, 213
Ксилол	1, 63	1		
Метан	49, 63, 115, 126, 127, 131, 132, 133, 149, 158, 159, 187, 230, 232, 247	42, 43, 127, 131, 214		
Неон	115, 131, 132	114, 131, 167	3	3
Пар водяной	56, 63, 80, 84, 94, 96, 125, 134, 136, 144, 153, 161, 183, 204, 235, 236, 238, 239, 245, 247, 248, 249, 251, 252, 258, 259	17, 56, 94, 96, 125, 127, 131, 136, 153, 161, 189, 236, 239, 245, 248, 251, 254, 258		
Пропан	49, 131	42, 43		
Пропилен	1, 63, 131			
Сера		146, 147	146, 147	146, 147
Смеси	46, 106, 112, 129, 130, 201	34, 52, 54, 72, 73, 104, 105, 130, 136, 201, 202, 254	54, 58, 59, 60, 72, 73, 104, 105, 264	54, 58, 59, 60, 61, 72, 73, 193, 264
Толуол	1, 63	1		
Углерода дву- окись	14, 26, 58, 63, 78, 85, 96, 102, 115, 127, 129, 130, 131, 132, 144, 158, 201, 216, 230, 232, 247, 249"	10, 42, 43, 62, 78, 94, 96, 102, 127, 130, 182, 185, 201, 202, 217, 225, 233, 254, 260, 267	96, 233	

¹ Liley, Thermophysical Properties Research Center, Rept 10, Purdue University, 1959 — Liley, Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids, ASME, New York, 1959. — Для температур ниже 500° К см. Liley, Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, New York, 1962.

Газ	Влияние давления	Влияние температуры		
		225—1000° C	1000—2000° C	> 2000° C
Углерода окись	96, 127	94, 96, 127, 217, 225		
Фреоны	131			
Фтор		62		
Хлор		62		
Этан	6, 131, 155, 159	42, 131		
Этил хлористый	131			
Этилен	14, 49, 63, 131, 158	42, 43		

Литература к табл. I-163 и I-171

I. A. K. Абас-Заде, ДАН СССР, 68, 665 (1949). — 2. Akin, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 72, 751 (1950). — 3. Amdur, Mason, Phys. Fluids, 1, 370 (1958); ASTIA Documents AD 162222, AD 200968. — 4. Amdur, Ross, ONR Tech. Rept. 2, Brown University, August 1958; ASTIA Document AD 201120. — 5. American Institute of Physics Handbook, New York, 1957. — 6. Andrussov, Z. Elektrochem., 61, 253 (1957). — 7. Anon., Brennstoff-Wärme-Kraft, 3, 120 (1951). — 8. Anon., Gen. Elec. Rev., 59, 22 (1956). — 9. Anon., NAVORD Rept 1488, vol. 5, 1953. — 10. Anon., Soc. Automotive Engrs Aeronaut. Inf. Rept., 24 (1952).

II. Bain, National Engineering Laboratory (East Kilbride, Scotland) Rept., Heat 153, 1958. — 12. Baron, Roof, Wells, J. Chem. Eng. Data, 4, 283 (1959). — 13. Landolt-Börnsteins Zahlen Werte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, Bd. 4, T. I, Berlin, 1955. — 14. Bateman, London Joint Conference, IUPAC/IME, 1957. — 15. Bauer, Zlotnick, AVCO Rept RAD-TR-58-12, September 1958; J. Am. Rocket Soc., 29, 721 (1959). — 16. Baulknight, Transport Properties in Gases, Northwestern University Press, 1958, pp. 89—95. — 17. Bentley, Brown et al., AEO Rept CP-3061, 1945. — 18. Bicher, Katz, Ind. Eng. Chem., 35, 354 (1943). — 19. Bicher, Katz, Am. Inst. Mining Met. Eng. Publ. 1599, 1953. — 20. Biles, Putnam, NACA Tech. Note 2783, 1952.

21. Boelter, Sharp, NACA Tech. Note 1912, 1949. — 22. Bonilla, Columbia Univ. Rept CU-20-58; ASTIA Document AD 153026. — 23. Bonilla, Brooks, Walker, Proc. General Disc. Heat Transfer, vol. 11, London, 1951, p. 167. — 24. Bonilla, Wang, Weiner, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 1285 (1956). — 25. Bonilla, Wang, Weiner, Document 4545, A. D. I. Auxiliary Publications, Library of Congress, Washington 25. — 26. E. Боровик, ЖЭТФ, 17, 328 (1947). Физ. ж. II, 11 (1947). — 27. Boizen, Ph. D. Thesis, Amsterdam, 1952; ASTIA Document AD 108543. — 28. Branner, Ind. Chemist., 30, 307 (1954). — 29. Braune, Linke, Z. phys. Chem., A148, 195 (1930). — 30. Breitenbach, Ann. Physik, 5, 166 (1901).

31. Bromond, Compt. rend., 196, 1472 (1933). — 32. Bromley, AEC Rept UCRL-525, November 1949. — 33. Brown, Unit Operations, New York, 1950, p. 147. — 34. Brunot, Trans. Am. Soc., Mech. Engrs, 62, 613 (1940). — 35. Buckingham, Davies et al., London Joint Conference, IUPAC/IME, 1957. — 36. Burhorn, Z. Physik, 155, 42 (1959). — 37. Burlandt, Cannon, Anal. Chem., 28, 1801 (1956). — 38. Burton, Ziebland, Explosives Research and Development Establishment, Waltham Abbey, England, Rept 11/R/57. — 39. Carr, Bull. Inst. Gas. Technol., 23, Chicago, 1953. — 40. Carr, Paren, Peck, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 51, 506 (1955).

41. Chapman, Cowling, The Mathematical Theory of Non Uniform Gases, Cambridge—New York, 1939. — 42. Cheung, Ph. D. Thesis, University of California, Radiation Laboratory, 1958; AEC Rept UCRL-8230, 1958. — 43. Cheung, Bromley et al., AEC Rept UCRL-8230, 1959. — 44. Codegone, Atti accad. sci., Torino, 86, 126 (1951—1952). — 45. Codegone, Ricerca Sci., 22, 1416 (1952). — 46. Colburn, Drew et al., Ind. Eng. Chem., 39, 958 (1947). — 47. Comings, Egly, Ind. Eng. Chem., 32, 714 (1940). — 48. Comings, Egly, Ind. Eng. Chem., 33, 1224 (1941). — 49. Comings, Nathan, Ind. Eng. Chem., 39, 964 (1947). — 50. Comings, Mayland, Egly, Univ. Illinois Eng. Expt. Sta. Bull., 42, № 15, 1944.

51. Dalin, West, J. Phys. Colloid. Chem., 54, 1215 (1950). — 52. Daynes, Gas Analysis by Measurement of Thermal Conductivity, Cambridge—New York, 1933. — 53. Dommet, RAE (U.K.) Tech. Note GW/429 ASTIA Document AD 175386. — 54. Edmonds, Astrophys. J., 125, 535 (1957). — 55. Elenbaas, Phi-

lips Research Repts, 3, 450 (1948); Ingenieur (Utrecht), 60, 021 (1948). — 56. Fano, Hubbell et al., NACA Tech. Note 3273, 1956, ASTIA Document AD 19904. — 57. Faxen, Thermodynamic Tables in the Metric System for Water and Steam, Nordisk Rotogravyr. Stockholm, 1953. — 58. Л. П. Филиппов, Вестн. МГУ, 8, 109 (1953). — 59. Finkelnburg, Chem.-Ing.-Tech., 27, 121 (1955). — 60. Fortini, Huff, NACA, Res. Mem. E56 L10a, 1957.

61. E. C. Фрадкий, ЖЭТФ, 32, 1176 (1957). — 62. Franck, Z. Elektrochem., 55, 636 (1951). — 63. Franck, Chem.-Ing.-Tech., 25, 238 (1952). — 64. Friend, Transport Properties in Gases, Northwestern University Press, 1958, pp. 124—133. — 65. Fritz, Hennenhofer, Z. ges. Kälte-Ind., 49, 41 (1942). — 66. Gardiner, Schaefer, Z. Elektrochem., 60, 588 (1956). — 67. Glassman, Bonilla, AICE Symposium on Heat Transfer, AICE Meeting, December, 1951. — 68. Glassman, Bonilla, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 49, 153, 388 (1953). — 69. Glassman, Harris, J. Phys. Chem., 56, 797 (1952). — 70. Glawe, Johnson, NACA Tech. Note 3934, 1957.

71. Goldenberg, Brit. J. Appl. Phys., 10, 47 (1959). — 72. Gordon, NACA, Res. Mem. E57K22, 1958. — 73. Gordon, Glueck, NACA Res. Mem. E58A21, 1958. — 74. Gordon, Huff, NACA Res. Mem. E52L11, 1953. — 75. Goulard, Purdue Univ. Rept. A-56-4, 1956. — 76. Granet, Petrol. Refiner, 33, 205 (1954). — 77. Granet, Kass, Petrol. Refiner, 31, 113 (1952). — 78. Granet, Kass, Petrol. Refiner, 31, 137 (1952). — 79. Granet, Kass, Petrol. Refiner, 32, 149 (1953). — 90. Granet, Kass, Petrol. Refiner, 32, 179 (1953).

81—82. Green, NBS, December 1957. — 83. Greifinger, Rand Corp. Rept RM1797, 1956. — 84. Groenier, Thodos, The Viscosity and Thermal Conductivity of Ammonia Gaseous and Liquid States, J. Chem. Eng. Data, 6, 240 (1961). — 85. Guildner, Proc. Natl. Acad. Sci., 44, 1149 (1958). — 86. Hansen, NACA Tech. Note 4150, 1958. — 87. Hansen, Heims, NACA Tech. Note 4359, 1958. — 88. Hawkins, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 70, 655 (1948). — 89. Hawkins, Sibbit, Solberg, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 70, 19 (1948). — 90. Hawkins, Solberg, Potter, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 57, 395 (1935).

91. Hawkins, Solberg, Potter, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 62, 677 (1940). — 92. Heath, Proc. Phys. Soc. (London), 66B, 362 (1953). — 93. Heil, Brennstoff-Wärme-Kraft, 10, 298 (1958). — 94. Hilsenrath et al., NBS, Circ. 564, 1955. — 95. Hilsenrath, AGARD Combustion Colloquium, Liege, 1955; Selected Combustion Problems, vol. II, Butterworth, London, 1956. — 96. Hilsenrath, Touloukian, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 76, 967 (1954). — 97. Hirota, Bull. Chem. Soc. Japan, 22, 16 (1949). — 98. Hirschfelder, Bird, Spitz, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 71, 929 (1949). — 99. Hirschfelder, Curtiss, Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954. — 100. Hubbard, Brown, Ind. Eng. Chem., 35, 1276 (1943).

101. Hubbard, Brown, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 212 (1943). — 102. Huggill, Weker, Mech. Eng. Res. Org., Dept. Sci. Eng. Res. UK, Rept 10, 1950. — 103. Hulbert, J. Phys. Coll. Chem., 53, 530 (1949). — 104. Ibile, Irvine, ASME Paper 59-A-102, 1959. — 105. Ibrahim, Kabiell, J. Appl. Phys., 23, 1190 (1952). — 106. Ishikawa, Yamaryo, Bull. Inst. Phys., Chem. Res., Chem. Educ. (Tokyo), 23, 311 (1944). — 107. Iwasaki, Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., A3, 247 (1951). — 108. Iwasaki, Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., A6, 296 (1954). — 109. Johannin, London Joint Conference IUPAC/IME, 1957. — 110. Johannin, Ph. D. Thesis, Paris, France, 1958; J. recherches Centre natl. recherche sci., 43, 116 (1958).

111. Johannin, Vodar, Ind. Eng. Chem., 49, 2040 (1957). — 112. Junk, Comings, Chem. Eng. Progr., 49, 263 (1953). — 113. Kaeppler, Krause, Thermodynamic and Physical Properties of Air in Dissociation Equilibrium, Oldenburg, Munich. — 114. Kannuluik, Carman, Proc. Phys. Soc. (London), 65B, 701 (1952). — 115. Kannuluik, Donald, Austral. J. Sci. Res. 3A, 417 (1950). — 116. Kellstrom, Arkiv Nat. Astr. och. Phys., 27A, 1 (1941). — 117. Kenney, Sarjant et al., Brit. J. Appl. Phys., 7, 324 (1956). — 118. Kestin, Transport Properties in Gases, Northwestern University Press, 1958, pp. 27-50. — 119. Kestin, ASME Annual Meeting Paper, Atlantic City, New York, 1959. — 120. Kestin, Leidenfrost, Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids, ASME, 1959.
121. Kestin, Leidenfrost, Physica, 25, 525 (1950). — 122. Kestin, Leidenfrost, Physica, 25, 537 (1950). — 123. Kestin, Moszvnski, Brown, Univ. Rept SPR-2, April, 1958. — 124. Kestin, Wang, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 80, 11 (1958); AFOSR Tech. Note 56-98; ASTIA Document AD82011. — 125. Keyes, J. Am. Chem. Soc., 72, 433 (1950). — 126. Keyes, Project Squid, Memo MIT-1, 1952; ASTIA Document AD 5117. — 127. Keyes, Project Squid, Tech. Rept 37, 1952. — 128. Keyes, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 73, 589 (1951). — 129. Keyes, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 73, 597 (1951). — 130. Keyes, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 74, 1303 (1952).
131. Keyes, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 76, 809 (1954). — 132. Keyes, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 77, 1395 (1955). — 133. Keyes, Transport Properties in Gases, Northwestern University Press, 1958, pp. 51-54. — 134. Keyes, ASME, Annual Meeting Paper, Atlantic City, N. J., 1959. — 135. Keyes, Келенан, Mech. Eng., 77, 127 (1955). — 136. Keyes, Sandell, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 72, 767 (1950). — 137. X. M. Халилов, Труды Ин-та физики и математики АН АзССР, 5, 48 (1951). — 138. Kihara, Revs, Modern Phys., 25, 831 (1953). — 139. Kihara, Kotani, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 25, 602 (1943). — 140. King, Theoretical Calculations of Arc Temperatures in Gases, London, 1957, p. 152.
141. Kiyama, Makita, Rev. Phys. Chem. Japan, 21, 63 (1951). — 142. Kiyama, Makita, Rev. Phys. Chem. Japan, 22, 49 (1952). — 143. Kiyama, Makita, Rev. Phys. Chem. Japan, 26, 70, (1956). — 144. Koch, Fritz, Wärme-u. Kältetechn., 42, 113 (1940). — 145. В. Я. Компанец, Сб. научных работ Ленингр. сель.-хоз. ин-та, 9, 113 (1953). — 146. Konowalov, Hirschfelder, Linder, Univ. Wisconsin TCL Rept WIS-AEC-22, 1959. — 147. Konowalov, Linder, Hirschfelder, Univ. Wisconsin NRL Rept WIS-AEC-22, 1958. — 148. Krieger, Rand Corp. Rept RM 646, 1951. — 149. Kuss, Z. angew. Phys., 4, 203 (1952). — 150. Lazzarre, Vodar, Compt. rend., 243, 487 (1956).
151. Lazzarre, Vodar, Joint Conference IUPAC/IME, London, 1957. — 152. Leipunski, Acta Physicochim. URSS, 18, 172 (1943). — 153. Lemmon, Daniels et al., Battelle Memorial Inst. Rept BM1888, 1953. — 154. Leng, Ph. D. Thesis, Purdue University, 1956. — 155. Leng, Comings, Ind. Eng. Chem., 49, 2042 (1957). — 156. Lenoir, Univ. Arkansas Eng. Expt. Sta. Bull. 16, 1952; Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1949. — 157. Lenoir, Univ. Arkansas Eng. Expt. Sta. Bull., 18, 1954. — 158. Lenoir, Comings, Chem. Eng. Progr., 47, 223 (1951). — 159. Lenoir, Junk, Comings, Chem. Eng. Progr., 49, 539 (1953). — 160. Lipkin, Davidson et al., Ind. Eng. Chem., 34, 976 (1942).
161. Lottes, AEC Reactor Handbook Engineering, ch. I, 3, New York, 1955, pp. 31, 36. — 162. Maescker, Fortsch. Verfahrenstechn., vol. 228, 1956—1957. — 163. Makita, Rev. Phys. Chem. Japan, 24, 74 (1954). — 164. Makita, Rev. Phys. Chem. Japan, 27, 16 (1957). — 165. Makita, Mem. Fac. Ind. Arts Kyoto Univ. Technol., № 4, 19 (1955). — 166. Mason, Rice, J. Chem. Phys., 22, 522 (1954). — 167. Mason, Rice, J. Chem. Phys., 22, 843 (1954). — 168. Mayland, Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1943. — 169. Michels, Proceedings of the International Symposium on Statistical Mechanics, New York, 1958, p. 365. — 170. Michels, Botzen, Physica, 18, 605 (1952).
171. Michels, Botzen, Physica, 19, 585 (1953). — 172. Michels, Gibson, Proc. Roy. Soc. (London), A134, 288 (1931). — 173. Michels, Botzen et al., Physica, 20, 1141 (1954). — 174. Michels, Botzen et al., Physica, 22, 121 (1956). — 175. Michels, Botzen, et al., Physica, 23, 95 (1957). — 176. Michels, Cox et al., J. Appl. Phys., 26, 843 (1955). — 177. Michels, Schipper, Rintoul, Physica, 19, 1011 (1953). — 178. Mueller, NACA Tech. Note 4063, 1947. — 179. Naldrett, Maass, Can. J. Res., 18B, 322 (1940). — 180. National Defense Research Committee, Summary Technical Report, Division II, Improved Equipment for Oxygen Production, Washington, 1946.
181. Nicklin, UK Atomic Energy Authority, Ind. Group Tech. Note 36, 1956. — 182. Novotny, M. S. Thesis, Mechanical Engineering, University of Minnesota, 1958. — 183. Novak, M. S. Thesis, Mechanical Engineering, Purdue University, 1959. — 184. Novak, Grosh, AEC Rept ANL 6064, 1959. — 185. Nuttall, NBS-NACA, Tables of Thermal Properties of Gases, Tables 6.39, 6.42 a, 13.39, 1950. — 186. Nuttall, Ginning, Bur. Stand. J. Res., 58, 271 (1957). — 187. Owens, Thodos, Joint Conference IUPAC/IME, London, 1957. — 188. Patterson, AGARD Rept 134, 1957; ASTIA Document AD 157313. — 189. Perry, Chemical Engineers Handbook, New York, 1950. — 190. Prigogine, Waelbroeck, Brit. Chem. Eng., 2, 596 (1957).
191. Prigogine, Waelbroeck, Joint Conference IUPAC/IME, London, 1957. — 192. Raw, J. S. African Chem. Inst., 7, 11, 20 (1954); 8, 21, 25 (1955). — 193. Raw, Ellis, J. Chem. Phys., 28, 1198 (1958). — 194. Reisfeld, AEC Rept LA 2123, 1957; ASTIA Document AD 133360, 1957. — 195. Richter, Sage, Project Squid Rept CIT-2-P, 1957; ASTIA Document AD 139905. — 196. Richter, Sage, Project Squid Rept CIT-3-P, 1957; ASTIA Document AD 200655. — 197. Richter, Brennstoff-Wärme-Kraft, 3, 117 (1951). — 198. de Rocco, Halford, J. Chem. Phys., 28, 1152 (1958). — 199. Rosenbluth, Kaufman, Phys. Rev., 109, 1 (1958). — 200. Ross, Brown, Ind. Eng. Chem., 49, 2026 (1957).
201. Rothman, Ph. D. Thesis, University of California, 1954; AEC Rept UCRL-2339, 1954. — 202. Rothman, Bromley, Ind. Eng. Chem., 47, 899 (1955). — 203. Rubin, Petrol. Refiner, 35, 140 (1956). — 204. Rudorff, Eng. a. Boiler House Rev., 60, 100 (1946). — 205. Ruthemann, Atti. accad. sci. Torino, 90, 290 (1955-1956). — 206. Satterfield, Wentworth et al., Chem. Eng., Dept. Rept 39, MIT, 1953. — 207. Savino, Sibbitt, Ind. Eng. Chem., 51, 551 (1959). — 208. Saxena, Indian J. Phys., 29, 587 (1955). — 209. Scala, Baulknight, J. Am. Rocket Soc., 29, 39 (1959). — 210. Schaefer, Thodos, Ind. Eng. Chem., 50, 1585 (1958).
211. Schaefer, Reiter, Naturwiss., 43, 286 (1956). — 212. Schipper, Referat. Zhur. Khim (1955). — 213. Schirmer, Tech. Wiss. Abhandl. Osram-Ges., 7, 8 (1958). — 214. Schottky, Z. Electrochem., 56, 889 (1952). — 215. Schugajew, Physik. Z. Sowjetunion, 5, 659 (1934). — 216. Sellchopp, Forsch. Gebiete Ingenieurw., 5B, 162 (1934). — 217. Sherratt, Griffiths, Proc. Roy. Soc. (London), A156, 504 (1936). — 218. Shilling, Laxton, Phil. Mag., 10, 721 (1930). — 219. Sibbitt, Hawkins, Solberg, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 65, 401 (1943). — 220. Sigwart, Forsch. Gebiete Ingenieurw., A7, 310 (1936).
221. Sinanoglu, M. S. Thesis, Chemical Engineering, M. I. T., 1957. — 222. Smiley, Ph. D. Thesis, Catholic University of America, 1957. — 223. Smith, Brown, Ind. Eng. Chem., 33, 705 (1943). — 224. Smith, Proc. Roy. Soc. (London), A108, 83 (1924). — 225. Society of Automotive Engineers, Inc., Aeronaut. Inf. Rept, 24, 1952. — 226. Srivastava, Madan, Proc. Natl. Acad. Sci., India, A21, 254 (1952). — 227. Srivastava, Indian J. Phys., 31, 404 (1957). — 228. Srivastava, J. Chem. Phys., 28, 543 (1958). — 229. Starling, Eakin, Ellington, Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 438 (1960). — 230. Е. А. Столяров, ЖФХ, 24, 279 (1950).
231. Е. А. Столяров, ЖФХ, 24, 761 (1950). — 232. Е. А. Столяров и др., ЖФХ, 24, 166 (1950). — 233. Stops, Nature, 164, 966 (1949); Ph. D. Thesis, University of London, 1949. — 234. Strickler, J. Chem. Phys., 17, 427 (1949). — 235. Д. Л. Тимрот, Физ. ж., 2, 419 (1940). — 236. Д. Л. Тимрот, Таблицы термических свойств воды и водяного пара, основанные на экспериментальных данных, 1952; ЖТФ, 2, 461 (1939). — 237. Тимрот, 5th Int. Conf. Props Steam, London, 1956. — 238. Д. Л. Тимрот, Н. Б. Варгафтик, Физ. ж., 2, 101 (1940). — 239. Д. Л. Тимрот, Н. Б. Варгафтик, ЖТФ, 10, 1063 (1940). — 240. Trautz, Heberling, Ann. Physik, 10, 155 (1931).
241. Trautz, Zimmerman, Ann. Physik, 22, 189 (1935). — 242. Trautz, Zink, Ann. Physik, 7, 427 (1930). — 243. Tribus, Boelter, NACA, Wartime Rept, W9, 1942. — 244. Uhlir, J. Chem. Phys., 20, 463 (1952). — 245. Н. Б. Варгафтик, Техн. физ., 4, 343 (1937). — 246. Н. Б. Варгафтик, Изв. ВТИ, 21, 13 (1952). — 247. Vargaftik, Joint Conference IUPAC/IME, London, 1957. — 248. Н. Б. Варгафтик, П. Е. Белякова, Теплоэнергетика, № 5, 45 (1954). — 249. Н. Б. Варгафтик, О. Н. Олещук, Изв. ВТИ, 15, 7 (1946). — 250. Н. Б. Варгафтик, И. Д. Парфенов, ЖЭТФ, 8, 189 (1938).
251. Н. Б. Варгафтик, Е. В. Смирнова, ЖТФ, 26, 125f (1956). — 252. Н. Б. Варгафтик, Д. Л. Тимрот, ЖТФ, 2, 63 (1939). — 253. Vasilescu, Ann. Phys., 20, 137, 292 (1945). — 254. Vines, ASME Paper 59-HT-12, 1959; ASTIA Document AD 205694; Squid Rept MIT-20-P. — 255. М. П. Букалович, Термодинамические свойства воды и водяного пара, Машиз,

1951.—256. Waelbroeck, Zuckerbrodt, J. Chem. Phys., 28, 523 (1958).—257. Waelbroeck, Zuckerbrodt, J. Chem. Phys., 28, 524 (1958).—258. Wainwright, Alder, Univ. California Rept UCRL-5251, 1958.—259. Wellmann, Combustion, 26, 51 (1955).—260. Westenberg, Combustion and Flame, 1, 346 (1957).

261. Westmoreland, NACA Tech. Note 3180, 1954.—262. Whalley, Joint Conference IUPAC/IME, London, 1957.—263. Whalley, Schneider, J. Chem. Phys., 20, 657 (1952).—264. Wienecke, Z. Phys., 146, 39 (1956).—265. Woolley, NACA Tech. Note 3271, 1956.—266. Woolley, Scott, Brickwedde, Bur. Stand. J. Res., 41, 379 (1948).—267. Wright, AEC Rept. HW21741, July 18, 1951.—268. Ziebland, Dechema Monograph., vol. 32, p. 74.—269. Ziebland, Burton, Brit. J. Appl. Phys., 9, 52 (1958).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ПЕРВОЙ ГЛАВЕ

С. Бретшнайдер, Свойства газов и жидкостей, пер. с польского под ред. П. Г. Романкова, Изд. «Химия», 1966.—Н. Б. Варгафтик, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Физматгиз, 1963.—Р. Веннер, Термодимические расчеты, пер. с англ. под ред. А. В. Фроста, ИЛ, 1950.—М. П. Вукалович, Термодинамические свойства воды и водяного пара, Госэнергоиздат, 1963.—М. Х. Кара-

петьянец, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, Изд. «Наука», 1965.—Дж. Кэй, Т. Лэби Таблицы физических и химических постоянных, пер. с 12-го англ. изд. под ред. К. П. Яковлева, Физматгиз, 1962.—А. Л. Либерман, Таблицы для вычисления молекулярных рефракций, Изд. АН СССР, 1948.—Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел (справочник), 2-е изд., Гостоптехиздат, 1953.—Р. Рид, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, пер. с англ., Гостоптехиздат, 1964.—Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах, сост. В. Б. Коган, В. М. Фридман, Госхимиздат, 1957.—Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения, сост. Н. И. Гельперин, Г. М. Зеликсон, Л. Л. Рапопорт, Госхимиздат, 1963.—Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, 2-е изд., Изд. «Химия», т. I, II, III.—Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем, сост. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Е. Ф. Соловьева, Р. Э. Шлеймович, Л. Л. Эзрохи, Госхимиздат, т. I—IV, 1963.—Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.—Теплофизические свойства веществ, Справочник под ред. Н. Б. Варгафтика, Госэнергоиздат, 1956.—Термодинамические свойства газов, сост. М. П. Вукалович, В. А. Кириллин и др., Машгиз, 1953.—Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, Изд. АН СССР, 1962.—Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.

Глава вторая

ГИДРОМЕХАНИКА

Д. Бучер (D. F. Boucher); Г. Олвз (G. E. Alves)

Перевод Л. А. ТАГАНОВОЙ и И. Н. ТАГАНОВА

под редакцией П. Г. РОМАНКОВА

СО Д Е Р Ж А Н И Е

<p>Гидростатика и измерение давления 125</p> <p>Жидкостные манометры 125</p> <p>Механические манометры 127</p> <p><i>Литература</i> 127</p> <p>Измерение характеристик потока 127</p> <p>Статическое давление 127</p> <p>Приборы для измерения скорости потока 128</p> <p>Трубки Пито 128</p> <p>Анеометры 129</p> <p>Выполнение замеров при определении средней скорости потока 130</p> <p>Расходомеры переменного перепада давления 130</p> <p>Расходомеры с трубой Вентури 131</p> <p>Расходомерные сопла 131</p> <p>Диафрагмы 132</p> <p>Коленчатая трубка 134</p> <p>Точность измерений 134</p> <p>Расходомеры обтекания 135</p> <p>Водосливы 136</p> <p><i>Литература</i> 137</p> <p>Гидродинамика 137</p> <p>Свойства жидкостей 137</p> <p>Терминология гидродинамики 138</p> <p>Энергетический баланс 139</p> <p>Общий энергетический баланс 139</p> <p>Баланс механической энергии 140</p> <p>Определение падения давления в системе 140</p> <p>Баланс количества движения 140</p> <p>Движение жидкости в трубах и каналах 142</p> <p>Распределение скорости потока 142</p> <p>Несжимаемый поток 143</p> <p>Сжимаемый поток 146</p> <p>Различные потери давления 150</p> <p>Неньютоновские жидкости 156</p> <p>Двухфазный поток 158</p> <p>Жидкости и газы 158</p> <p>Газы и твердые вещества 163</p> <p>Жидкости и твердые вещества 164</p>	<p>Распределение потока 166</p> <p>Распределитель из перфорированной трубы 166</p> <p>Щелевые распределители 166</p> <p>Направляющие лопасти 167</p> <p>Перфорированные пластины и решетки 167</p> <p>Слой твердого вещества 168</p> <p>Батареи труб 168</p> <p>Турбулентная область 168</p> <p>Ламинарный режим 171</p> <p>Слой твердых веществ 171</p> <p>Неподвижные слои зернистых твердых веществ 171</p> <p>Слой насадки 173</p> <p>Псевдооживленные (взвешенные) слои 173</p> <p>Слой пористых веществ 174</p> <p>Обтекание тел 174</p> <p>Срыв вихрей 174</p> <p>Пограничный слой 175</p> <p>Стекающие пленки 176</p> <p>Ламинарный поток 176</p> <p>Турбулентный поток 177</p> <p>Эффект поверхностного увлечения 177</p> <p>Неустановившееся течение жидкости 177</p> <p>Гидравлический удар 177</p> <p>Гидравлические неустановившиеся процессы 178</p> <p>Пульсирующий поток 178</p> <p>Кавитация 179</p> <p>Вопросы моделирования 179</p> <p><i>Литература</i> 179</p> <p>Динамика частиц 182</p> <p>Сферические твердые частицы 182</p> <p>Несферические твердые частицы 183</p> <p>Газовые пузыри в жидкостях 183</p> <p>Жидкие капли в жидкостях 183</p> <p>Капли жидкости в газовой среде 184</p> <p>Применимость уравнений 185</p> <p>Траектории частиц 185</p> <p><i>Литература</i> 186</p>
--	---

ГИДРОСТАТИКА И ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Гидростатика рассматривает свойства и поведение жидкостей (газов)¹ в состоянии равновесия.

На некоторую площадку внутри жидкости, находящейся в неподвижном состоянии, по нормали к ней действует сила давления столба жидкости. Эту силу, отнесенную к единице площади, называют средним гидростатическим давлением. В жидкости, находящейся в состоянии равновесия, давление во всех точках направлено перпендикулярно к поверхности, на которую оно действует, и при отсутствии силы тяжести и других массовых сил везде и во всех направлениях одинаково.

Избыточным (манометрическим) давлением называется разность между давлением данной жидкости и атмосферным (барометрическим) давлением. Абсолютное давление равно манометрическому (взятому с соответствующим знаком) плюс атмосферное (барометрическое) давление.

Статическим давлением жидкости называется давление столба жидкости над рассматриваемой точкой. При постоянной плотности жидкости оно определяется (в $н/м^2$) по формуле:

$$p_{ст} = \rho g h \quad (II-1)$$

где h — высота столба жидкости над данной точкой, м; ρ — плотность жидкости, $кг/м^3$; $g \approx 9,81 м/сек^2$ — ускорение силы тяжести.

Динамическое давление равно разности между общим и статическим давлениями движущейся жидкости.

Размерности давления в основных системах единиц:

$$[p]_{СИ} = \left[\frac{н}{м^2} \right]; [p]_{МКГСС} = \left[\frac{кгс}{см^2} \right]; [p]_{СГС} = \left[\frac{дин}{см^2} \right]$$

Внесистемные единицы давления: техническая атмосфера (ат, или $кгс/см^2$), бар (бар), миллиметр ртутного столба (мм рт. ст.) и миллиметр водяного столба (мм вод. ст.).

В физико-химических расчетах объем газов обычно приводится к нормальным условиям, т. е. к одной физической атмосфере (атм) и $273^\circ К$ ($0^\circ С$).

Соотношения между единицами давления:

$$\begin{aligned} 1 н/м^2 &= 0,102 кгс/м^2 = 10,2 \cdot 10^{-6} ат = 10 дин/см^2 = 10^{-5} бар = \\ &= 7,50 \cdot 10^{-3} мм рт. ст. = 0,102 мм вод. ст. \\ 1 ат &= 9,81 \cdot 10^4 н/м^2 = 10^4 кгс/м^2 = 9,81 \cdot 10^5 дин/см^2 = \\ &= 735,6 мм рт. ст. = 10^4 мм вод. ст. \\ 1 атм &= 1,01 \cdot 10^5 н/м^2 = 10 330 кгс/м^2 = 1,033 ат = 1,01 \cdot 10^6 дин/см^2 = \\ &= 760 мм рт. ст. = 10 330 мм вод. ст. \end{aligned}$$

¹ Различают жидкости несжимаемые (собственно жидкости) и сжимаемые (газы). — Прим. ред.

ЖИДКОСТНЫЕ МАНОМЕТРЫ

Высота подъема столба жидкости в открытой вертикальной трубке, присоединенной к аппарату, является непосредственной мерой давления в месте присоединения и часто применяется для определения уровня жидкостей в сосудах. Для измерения избыточного давления могут быть использованы U-образные трубки и приспособления, подобные изображенным на рис. II-1.

Чаще всего трубка заполняется манометрической жидкостью, не смешивающейся с той жидкостью, давление которой требуется измерить. При глубоком вакууме, а также при больших давлениях в качестве манометрической используется жидкость высокой плотности (обычно ртуть), а при малых давлениях — жидкость низкой плотности (например, спирт, вода, тетра-хлорметан).

Открытые U-образные трубки (рис. II-1, а) и открытые манометры (рис. II-1, б) дают показания в метрах столба манометрической жидкости (напор h_m). Если поверхность раздела манометрической жидкости и жидкости, давление которой измеряется, находится на K м ниже точки А, то напор h_A (в м) в этой точке будет равен ¹:

$$h_A = h_m \frac{\rho_m}{\rho_A} - K \quad (II-2)$$

а манометрическое давление (в $н/м^2$):

$$p_A = (h_m \rho_m - K \rho_A) g \quad (II-3)$$

где ρ_m — плотность манометрической жидкости, $кг/м^3$; ρ_A — плотность жидкости, давление которой измеряется, $кг/м^3$.

Для газов (кроме случаев очень большого давления) $\rho_A \ll \rho_m$, поэтому величиной $K \rho_A$ в уравнении (II-3) можно пренебречь.

¹ Предполагается, что трубка, идущая от места присоединения к манометру, заполнена жидкостью такой же плотности, как и в аппарате в точке присоединения манометра. Если это условие не выполняется, то величина ρ_A является плотностью жидкости, в действительности заполняющей трубку, а значение h_A должно быть умножено на ρ_A/ρ (где ρ — плотность жидкости, давление которой измеряется).

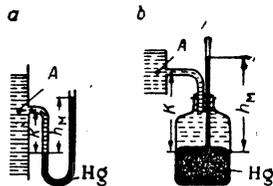


Рис. II-1. Открытая U-образная трубка (а) и открытый манометр (б).

При использовании дифференциальной U-образной трубки (рис. II-2) разность давлений между точками *A* и *B* рассчитывается по уравнению:

$$p_A - p_B = [h_m(\rho_m - \rho_A) + K_A\rho_A - K_B\rho_B]g \quad (II-4)$$

Если место присоединения трубки находится выше уровня манометрической жидкости, то соответствующая

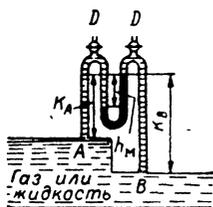


Рис. II-2. Дифференциальная U-образная трубка.

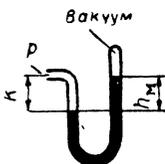


Рис. II-3. Закрытая U-образная трубка.

величина *K* — отрицательная. Вентили *D* предназначены для выпуска газа, скапливающегося в коленах трубки.

Для измерения давления суспензий применяются обратные дифференциальные U-образные трубки с легкой манометрической жидкостью¹.

Закрытые U-образные трубки, заполненные ртутью (рис. II-3), служат для непосредственного измерения абсолютного давления *p* жидкости при условии, что в пространстве между закрытым концом трубки и ртутью сохраняется вакуум.

Ртутный барометр (рис. II-4) непосредственно показывает абсолютное давление атмосферы в единицах высоты ртутного столба. Нормальное атмосферное давление равно 760 мм рт. ст. (при 0°С). В тех случаях, когда показания барометра должны быть пересчитаны на другую температуру, отличную от 0°С, можно воспользоваться соответствующими температурными корректирующими коэффициентами².

Чтобы избежать влияния капиллярного эффекта на показания прибора, измеряющего давление, подбирают трубки достаточно больших диаметров. Используемая манометрическая жидкость должна иметь такую плотность, при которой капиллярный эффект был бы незначительным по отношению к шкале манометра. Минимальные внутренние диаметры трубок: 1/4 дюйма (6—6,5 мм), для U-образных трубок и 1/2 дюйма (12—13 мм) для приборов, показанных на рис. II-1, б.

Капиллярный подъем *h'* (в м) в вертикальной открытой трубке малого диаметра, опущенной в жидкость, рассчитывается по уравнению:

$$h' = \frac{0,123\sigma \cos \Theta}{gD(\rho_1 - \rho_2)} \quad (II-5)$$

где σ — поверхностное натяжение, *н/м*; *D* — внутренний диаметр трубки, *м*; ρ_1, ρ_2 — плотность жидкости и газа (или легкой жидкости) соответственно, *кг/м³*; *g* — ускорение силы тяжести, *м/сек²*; Θ — краевой угол (угол смачивания), образованный более тяжелой жидкостью.

Для большинства органических жидкостей и воды $\Theta = 0$ на стекле при условии, что оно смочено пленкой жидкости; $\Theta = 140^\circ$ для ртути на стекле¹.

При измерении небольших давлений с помощью жидкостных манометров часто бывает необходимо увеличить точность отсчетов. В этих целях используют следующие способы.

1. Замена манометрической жидкости. Для открытых манометров можно выбрать жидкость более низкой плотности. В дифференциальном манометре замена должна производиться таким образом, чтобы разность плотностей манометрической жидкости и жидкости, давление которой измеряется, была бы как можно меньше.

2. Применение наклонной U-образной трубки (рис. II-5). В этом случае разность давлений определяется по формуле:

$$p_A - p_B = \rho g h_m$$

где $h_m = (R - R_0) \sin \theta$; *R* — показание манометра, *м*; *R*₀ — нулевой отсчет, *м*; θ — угол наклона трубки.

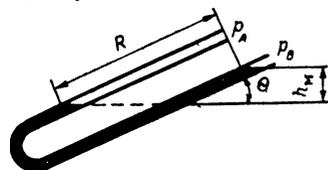


Рис. II-5. Наклонная U-образная трубка.

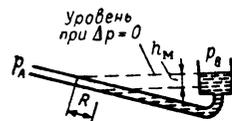


Рис. II-6. Чашечный U-образный манометр (наклонный тягомер).

3. Использование чашечного U-образного манометра (рис. II-6) для измерения небольших давлений. Одно колено U-образной трубки заменено резервуаром, имеющим гораздо больший диаметр, чем наклонная трубка. Вследствие этого небольшие колебания уровня в резервуаре вызывают заметные изменения уровня в наклонной трубке. Обычно на шкалу технических манометров такого типа нанесены значения *h_m* в мм вод. ст.

Два последних способа дают десятикратное увеличение точности отсчетов.

4. Применение U-образных манометров с двумя жидкостями (рис. II-7) для измерения небольших давлений. Пусть *A* — площадь поперечного сечения каждого из резервуаров, *м²*; *a* — площадь поперечного сечения колена, образующего U-образную трубку, *м²*; ρ_1 — плотность более легкой жидкости, *кг/м³*; ρ_2 — плотность более тяжелой жидкости, *кг/м³*. Если *R* — показание манометра (в м), а *R*₀ — показание при нулевой разности

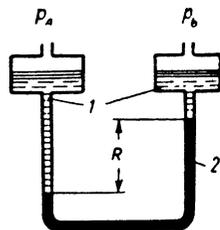


Рис. II-7. U-образный манометр с двумя жидкостями:

1 — более легкая жидкость; 2 — более тяжелая жидкость.

¹ Addison, Hydraulic Measurements, New York, 1949, p. 19.
² Hodgman, West, Selby, Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, 1961—1962, pp. 2518—2522.

¹ International Critical Tables, vol. IV, New York, 1928, p. 434—435. — Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, vol. 2, London, 1951, pp. 166—168.

давлений, то $p_A - p_B$ (в н/м^2) можно определить по уравнению:

$$p_A - p_B = (R - R_0) \left(\rho_2 - \rho_1 + \frac{a}{A} \rho_1 \right) g \quad (\text{II-6})$$

При выборе манометрических жидкостей для исключения погрешности следует учитывать их взаимную растворимость. Перед заполнением манометра жидкости должны быть смешаны. Плотность обоих слоев определяется при рабочей температуре манометра.

Описанный способ дает тридцатикратное увеличение точности отсчетов. Для достижения еще большей точности U-образную трубку помещают в термостат (разность $\rho_2 - \rho_1$ будет постоянной).

Обычные жидкостные манометры не нуждаются в тарировке, когда ошибка от капиллярного эффекта сведена к минимуму. Поэтому они могут быть использованы как эталоны для тарировки других манометров.

При тарировке манометров для измерения высоких и средних давлений в качестве эталона применяют специальные манометры¹.

МЕХАНИЧЕСКИЕ МАНОМЕТРЫ

Пружинный манометр Бурдона. Стрелка шкалы в таком манометре приводится в движение от пружины, которая деформируется при изменении внутреннего давления. Пружина изготовлена из трубки овального сечения и закрыта с одного конца. Эти манометры применяют для измерения давлений как ниже, так и выше атмосферного.

Манометры с пластинчатой пружиной. Стрелки манометров приводятся в движение за счет прогиба пластинчатой пружины (обычно металлической) при наличии разности давлений по обе стороны. Эти манометры используют в тех же случаях, что и пружинные (кроме области высоких давлений).

Анероидный барометр является разновидностью манометра с пластинчатой пружиной.

Пружинные манометры и манометры с пластинчатой пружиной для одновременного измерения избыточного давления и вакуума называются мановакуумметрами.

Пружинные манометры применяют при температурах до 65°C , так как выше этой температуры механиче-

ские свойства металлической трубки частично изменяются. Для измерения давления при более высоких температурах трубку манометра заполняют жидкостью, предохраняющей ее от воздействия высокой температуры.

В случае измерения давления газов в трубке манометра может скапливаться жидкость, поэтому отсчет манометра будет завышен на величину, равную гидростатическому давлению жидкости, накопившейся в трубке.

Для измерения давления коррозионных жидкостей, а также суспензий и промышленных сточных вод, которые могут засорить трубку, применяют специальный манометр, снабженный соответствующей гибкой диафрагмой. Весь объем трубки этого манометра и пространство между диафрагмой и трубкой заполняют инертной жидкостью.

Датчики давления с утопленной пластиной используют для измерения как устойчивых, так и изменяющихся давлений, величина которых достигает $\sim 10^8 \text{ н/м}^2$. Датчик устанавливают таким образом, чтобы пластина располагалась вровень с внутренней поверхностью аппарата. Перемещения пластины измеряются тензометром и регистрируются записывающим устройством.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Гидростатика: Dodge, Thompson, Fluid Mechanics, New York, 1937.—Schoder, Dawson, Hydraulics, New York, 1934.—Vennard, Elementary Fluid Mechanics, New York, 1961.

Измерение давления: Addison, Hydraulic Measurements, New York, 1949.—Considering, Process Instruments and Controls Handbook, New York, 1957.—Dean, Aerodynamic Measurements, Cambridge, Mass., 1953.—Diederichs, Andrae, Experimental Mechanical Engineering, vol. I, New York, 1930. Для абсолютных давлений $< 3,45 \cdot 10^8 \text{ н/м}^2$ (порядка 25 мм рт. ст.): Dushman, Laifferty, Scientific Foundations of Vacuum Technique, New York, 1962.—Leck, Pressure Measurement in Vacuum Systems, London, 1957.—Pirani, Yarwood, Principles of Vacuum Engineering, New York, 1961. Для давлений $> 1,38 \cdot 10^8 \text{ н/м}^2$: Bridgman, The Physics of High Pressure, London, 1949.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Изд. «Химия», 1964.—А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1960.—А. Д. Альтшуль, П. Г. Киселев, Гидравлика и аэродинамика, Издательство литературы по строительству, 1965.

ИЗМЕРЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОТОКА

СТАТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

В движущейся ньютоновской жидкости статическое давление равно нормальному давлению на неподвижную поверхность, которая параллельна потоку. Это давление можно измерить, если сделать отверстие малого диаметра в стенке трубы перпендикулярно ее оси и присоединить к нему манометр (рис. II-8, а). Такое отверстие называется пьезометрическим.

Измерение статического давления связано с трудностями, когда сечение потока мало. Введение любого твердого предмета в поток нарушает характер течения и увеличивает местную (локальную) скорость. При этом происходит уменьшение и перераспределение статического давления.

Если режим движения потока ламинарный, то для измерения статического давления (напора) применяют плоский диск (рис. II-8, б) или изогнутую трубку (рис. II-8, с), которые необходимо правильно установить по отношению к потоку, так как даже небольшие их смещения обуславливают значительные погрешности измерений. Диаметр диска должен быть в 20 раз больше его толщины и в 40 раз больше диаметра отверстия для присоединения манометра. Необходимо, чтобы поверхность диска была плоской и гладкой, края острыми, а нижняя кромка скошенной. Отверстия в пьезометрической трубке (рис. II-8, с) должны иметь такие же диаметры и расположение, как в трубке Пито—Прандтля (см. рис. II-10).

Показания открытых прямых трубок (рис. II-8, д) и закрытых трубок, установленных перпендикулярно оси потока и снабженных боковыми отверстиями (рис. II-8, е), обычно занижены.

¹ Addison, Hydraulic Measurements, New York, 1949, p. 28.—Diederichs, Andrae, Experimental Mechanical Engineering, vol. I, New York, 1930, p. 97.

В большинстве случаев измерение статического давления (напора) проводится с целью получения некоторой средней его величины, используемой затем в

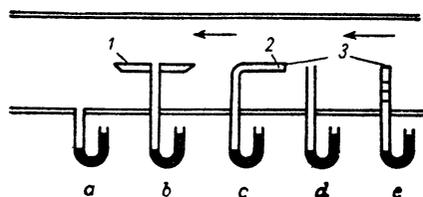


Рис. II-8. Измерение статического давления:

а — лучше всего; б, с — приемлемо; д, е — заниженные показания;
1 — плоский диск, 2 — маленькие отверстия;
3 — закрытый конец.

расчетных уравнениях (например, в уравнении Бернулли). Эти измерения не вызывают трудностей только в том случае, когда поток прямолинейен и параллелен стенкам трубы (примером может служить измерение напора в прямых трубах на большом расстоянии от изгибов, отводов и т. д.). Для таких потоков сумма статического и геометрического напоров одинакова во всех точках поперечного сечения, перпендикулярного оси потока. Таким образом, место расположения пьезометрического отверстия по окружности поперечного сечения несущественно, если известна высота столба жидкости над отверстием. При расчете статического напора обычно принимают значение высоты столба жидкости относительно осевой линии течения потока.

При течении с завихрениями трудно определить действительный средний статический напор, поэтому для устранения завихрений часто устанавливают так называемые «выпрямляющие крылья» выше места ввода измеряющей трубки.

Диаметр пьезометрических отверстий должен быть мал по сравнению с диаметром трубы, но достаточно велик по сравнению с высотой неровностей (шероховатостью) ее поверхности. Для получения надежных результатов важно, чтобы поверхность трубы, в которой делается отверстие, была ровной и параллельной течению на некотором участке по обе стороны от отверстия, а отверстие не имело заусенцев или других неровностей. Края отверстия часто скругляются для устранения заусенцев. Величина измеряемого давления (напора) может быть как завышенной (ось отвер-

стия наклонена навстречу течению или края отверстия чрезмерно скруглены), так и заниженной (ось отверстия наклонена по течению или конец пьезометрической трубки выступает внутрь трубопровода).

Размеры трубок приведены в табл. II-1. Отверстия должны располагаться на расстоянии не менее 2—3 диаметров трубы от места расширения потока.

Кольцевой пьезометр представляет собой тор, в который для замера давления введено несколько боковых трубок, расположенных по периметру. Такой пьезометр применяется для замера среднего давления в тех случаях, когда давление распределяется по периметру трубы неравномерно. Кольцевой пьезометр имеет не одно, а несколько отверстий, что исключает возможность их одновременной закупорки.

Для измерения статического давления жидкостей, разлагающихся при хранении, используют главным образом приборы с утопленной диафрагмой.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ПОТОКА

Трубки Пито

Такие приборы используют для определения местной скорости в данной точке путем замера разности между общим и статическим напорами (давлениями). Трубка Пито, изображенная на рис. II-9, состоит из манометра для измерения общего напора (отверстие направлено навстречу потоку) и манометра для замера статического напора. Трубка Пито — Прандтля (рис. II-10) состоит из динамической трубки и оболочки с одним или более рядами отверстий для измерения статического напора.

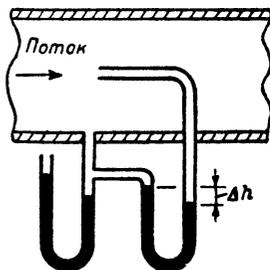


Рис. II-9. Трубка Пито.

Скорость потока u_0 (в м/сек) в месте входа в трубку Пито определяется по формуле:

$$u_0 = C \sqrt{2g \Delta h} = C \sqrt{2(\rho_i - \rho_0)/\rho_0} \quad (\text{II-7})$$

где C — безразмерный коэффициент; g — ускорение силы тяжести, м/сек²; Δh — перепад давления, выражен-

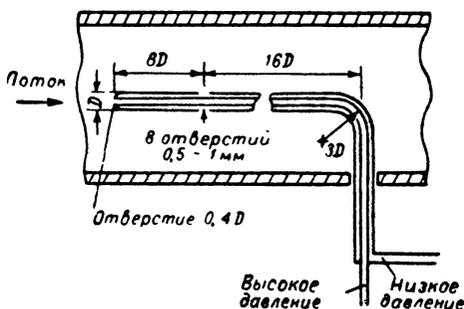


Рис. II-10. Трубка Пито — Прандтля.

ный в метрах столба жидкости (см. рис. II-9); ρ_i — динамическое давление, н/м²; ρ_0 — местное статическое давление, н/м²; ρ_0 — плотность жидкости (газа) при ρ_0 и местной температуре, кг/м³.

ТАБЛИЦА II-1

Размеры отверстий трубок¹

(размеры приведены в дюймах; 1 дюйм = 25,4 мм)

Номинальный внутренний диаметр трубы	Максимальный диаметр отверстий	Радиус скругления края отверстия	Номинальный внутренний диаметр трубы	Максимальный диаметр отверстий	Радиус скругления края отверстия
1	1/8	< 1/64	4	1/2	1/32
2	1/4	1/64	8	1/2	1/32 — 1/16
3	3/8	1/64 — 1/32	16	3/4	1/32 — 1/16

¹ По данным American Society of Mechanical Engineers and the American Gas Association.

Для газов при скорости >60 м/сек следует учитывать их сжимаемость. Для расчета скорости потока в этом случае пользуются уравнением¹:

$$u_0 = C \sqrt{\frac{2k}{k-1} \cdot \frac{p_0}{\rho_0} \left[\left(\frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{(k-1)}{k}} - 1 \right]} \quad (\text{II-8})$$

где $k = C_p/C_v$ — отношение теплоемкостей газа при постоянных давлении и объеме.

Обычно $C = 1,00 \pm 0,01$ для трубок Пито и $C = 0,98 \pm 1,0$ для трубок Пито — Прандтля.

Для газов динамический напор при низких скоростях очень мал. Например, при скорости газа 4,57 м/сек динамический напор приблизительно равен 1,15 мм вод. ст. (при атмосферном давлении). Это является нижним пределом погрешности в 1% в случае применения микроманометра с точностью 0,025 мм вод. ст. Уравнение (II-8) не применимо для потоков газа с числом Маха больше 0,7 вследствие действия ударных волн. Для сверхзвукового течения локальные числа Маха могут быть подсчитаны, если известны динамический и действительный статический напоры².

При течениях жидкостей с малыми скоростями коэффициент C зависит от значения числа Рейнольдса. Коэффициент $C \ll 1$ для трубок Пито при $Re < 500$ и трубок Пито — Прандтля при $Re < 2300$ (здесь числа Рейнольдса рассчитаны для внешних диаметров трубок)³. Измерение скорости потока при малых значениях Re требует предварительной тарировки прибора. Погрешности в большой степени зависят от угла наклона трубки относительно оси потока (угол атаки). Этот угол не должен превышать 10° , если необходимо получить величину скорости с погрешностью не более 1%.

Нарушение течения потока до места ввода трубки может вызвать большие погрешности в измерениях статического напора вследствие возникающей турбулентности. Поэтому необходимо иметь спокойный участок течения, равный по крайней мере 50 диаметрам трубы. В других случаях рекомендуется применять выравнивающие лопасти или сотовую решетку.

Данные о влиянии пульсации потока на точность показаний трубки Пито имеются в литературе⁴. При синусоидальных колебаниях скорости в пределах $\pm 25\%$ от среднего ее значения измеряемая скорость может быть завышена на 1,5%, а при колебаниях $\pm 50\%$ — на 6%. Таким образом, для того чтобы избежать ошибок, превышающих 1%, пульсации скорости свыше $\pm 20\%$ необходимо выравнивать.

Создано большое количество специальных трубок Пито⁵, в том числе динамические трубки для измерения скорости пограничного слоя и панцирные трубки. Угол атаки для панцирных трубок достигает 40° .

Двухсторонняя трубка Пито устроена так, что отверстие одной трубки направлено против течения, а отверстие другой — по течению потока. Для этого типа трубок коэффициент $C \approx 0,85$, что дает 40% увеличение разности давлений по сравнению со стандартными трубками Пито. Двухсторонние трубки применяются при малых скоростях потока.

Трубка Пито — Вентури может давать увеличение разности давлений в 5—10 раз по сравнению со стандартными трубками Пито. Это достигается применением пары концентрических элементов Вентури вместо трубки Пито. Шланг манометра низкого давления присоединяется к горловине внутренней трубки Вентури, которая, в свою очередь, входит в горловину внешней трубки¹.

Анемометры

Анемометром может называться любой прибор для измерения скорости потока газа, например, трубка Пито, но обычно этот термин применяется к приборам, описанным ниже.

Крыльчатый анемометр представляет собой легкую крыльчатку диаметром 75—100 мм, имеющую несколько лопастей, смонтированных на общей оси и связанных с осью механизма для измерения числа оборотов крыльчатки. Лопасты крыльчатки обычно наклонены к плоскости вращения под углом 40° — 45° . Скорость газа определяется по показаниям светного механизма и секундомера, включенных одновременно на некоторый интервал времени. Полученная таким способом скорость обратно пропорциональна плотности газа. Если тарировка была проведена на газе с плотностью ρ_0 , а плотность измеряемого потока газа равна ρ_1 , то действительную скорость можно найти следующим образом. По тарировочной кривой для данного прибора находят значение u_0 , соответствующее величине $u \sqrt{\rho_1/\rho_0}$, где u — замеренная скорость.

Тогда действительная скорость $u_1 = u_0 \sqrt{\rho_0/\rho_1}$. При измерении скоростей воздуха $>1,5$ м/сек изменением его плотности можно пренебречь.

Диапазон измеряемых прибором скоростей находится в пределах 0,6—12 м/сек. При скоростях $<0,6$ м/сек точность прибора снижается вследствие увеличения влияния трения в подшипниках. Скорости >12 м/сек вызывают чрезмерное напряжение в узлах прибора. Крыльчатые анемометры чувствительны к удару и не могут применяться в коррозионной среде.

Водяной счетчик применяется для измерения скорости жидкостей в открытых и закрытых каналах. В большинстве такие счетчики по конструкции аналогичны крыльчатым анемометрам, но более прочны².

Счетчик с качающимся крылом применяется для измерения сравнительно низких скоростей потока (~ 15 м/мин) и устанавливается в вентиляционных магистралях³.

Основным элементом термоанемометра является тонкая проволока (платиновая, вольфрамовая и т. д.), нагреваемая электрическим током и находящаяся в потоке газа, скорость которого следует измерить⁴. Повышение скорости потока газа при других одинаковых условиях увеличивает теплоотдачу от проволоки к потоку, вследствие чего проволока охлаждается и ее сопротивление изменяется.

¹ Stoll, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 73, 963—969 (1951).

² Diederichs, Andrae, Experimental Mechanical Engineering, vol. I, New York, 1930, p. 490. — Addison, Hydraulic Measurements, New York, 1949, p. 89. — Holzbach, Instruments Measurement and Control, New York, 1955, pp. 153—155.

³ A. S. H. R. A. E. Guide and Data Book, p. 245, and Manufacturers Catalog Data Section, New York, 1961, p. 237.

⁴ Dean, Aerodynamic Measurements, Chap. VI, Cambridge, Mass., 1953. — Ladenburg, Lewis, Pease, Taylor, Physical Measurements in Gas Dynamics and Combustion, Art. F-2, Princeton, 1954.

¹ ASME Research Report on Fluid Meters. Fluid Meters — Their Theory and Application, 1959, p. 84.

² Ladenburg et al., Physical Measurements in Gas Dynamics and Combustion, Princeton, 1954, p. 111.

³ Folsom, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 1447—1460 (1956).

⁴ Ower, The Measurement of Air Flow, London, 1949, pp. 75—77.

⁵ Folsom, Там же.

В термоанемометрах с постоянной силой тока скорость газа определяется по изменению сопротивления проволоки. В термоанемометрах с постоянным сопротивлением проволоки скорость газа находится по силе тока, требуемой для поддержания необходимой температуры проволоки и, следовательно, постоянного сопротивления.

Термоанемометрами после тарировки можно точно измерять скорости от 0,15 м/сек до сверхзвуковых и обнаруживать колебания скорости с частотами до 200 циклов в 1 сек. Простые и недорогие в изготовлении термоанемометры используются для измерения скорости потока в пределах 0,15—30 м/сек. Более сложные термоанемометры применяются для измерения скорости неуставившегося потока.

В круглых трубах поперечное сечение делится на несколько равных кольцевых площадей. Замеры скоростей производится в точках пересечения диаметра и осей, делящих надвое кольцевые площади. Замеры на нескольких диаметрах требуются в том случае, если поле скоростей в круглой трубе несимметрично относительно оси. При нормальном распределении скоростей в круглой трубе замер в десяти точках теоретически дает величину средней скорости, завышенную на 0,3%, а замер в двадцати точках — величину средней скорости, завышенную на 0,1%.

На рис. II-11 дана зависимость отношения средней скорости u к скорости в центре потока u_{\max} от числа Рейнольдса при нормальном распределении скоростей в прямых круглых трубах на расстоянии не менее 50

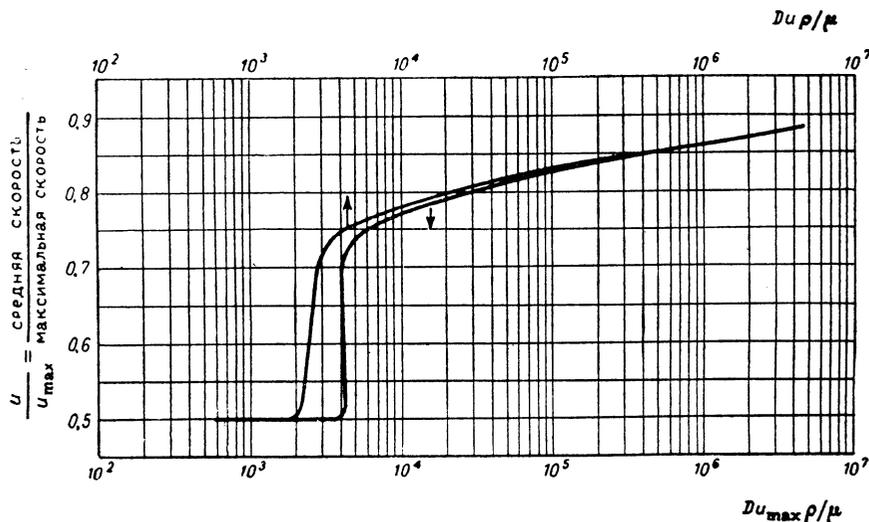


Рис. II-11. Зависимость отношения скоростей u/u_{\max} от числа Рейнольдса для гладких круглых труб [по данным Rothfus et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 208 (1957)].

Термоанемометры с нагреваемой проволокой могут быть использованы для измерения скоростей потоков жидкостей, однако в этом случае возникают трудности в связи с образованием на проволоке пузырей и прилипанием к ней грязи¹.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАМЕРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СРЕДНЕЙ СКОРОСТИ ПОТОКА

Средняя скорость потока в канале может быть определена следующим образом. Поперечное сечение потока делится на несколько участков с равными площадями. В какой-либо точке каждого участка определяется местная скорость и затем по этим значениям рассчитывается средняя величина. В случае прямоугольного канала поперечное сечение обычно делится на небольшие квадраты или прямоугольники, после чего находится скорость в центре каждого из них.

диаметров трубы от любых препятствий. Средняя и максимальная скорости потока определяются по этой диаграмме, если $Du_{\max}\rho/\mu < 2000$ или > 5000 (D — внутренний диаметр трубы; ρ — плотность потока; μ — вязкость потока). При промежуточных значениях чисел Рейнольдса такой метод определения скоростей не всегда надежен.

РАСХОДОМЕРЫ ПЕРЕМЕННОГО ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЯ

Если в канале, по которому течет жидкость, сделать сужение, то в месте сужения произойдет увеличение скорости потока и, следовательно, кинетической энергии. Из условия сохранения энергии в соответствии с уравнением Бернулли в этом случае давление будет уменьшаться. Скорость потока на выходе из сужения можно подсчитать, если известен перепад давления, площадь суженного сечения, плотность потока и коэффициент расхода C . Последний определяется как отношение действительного расхода потока к теоретическому и учитывает структуру струи и трение о стенки.

¹ Stevens, Borden, Strausser, David Taylor Model Basin Report 953, December 1956. — Middlebrook, Piret, Ind. Eng. Chem., 42, 1511—1513 (1950). — Piret et al., Ind. Eng. Chem., 39, 1098—1103 (1947).

Расходомеры с трубой Вентури

Рекомендуемые размеры трубы Вентури (рис. II-12): угол входного конуса $\alpha_1 = 21 \pm 2^\circ$; угол выходного конуса $\alpha_2 = 5 \div 15^\circ$; длина горловины равна одному диаметру горловины; длина цилиндрической части после мест отбора давления должна быть в пределах 0,25—0,5 диаметра трубы¹. Для получения надежных результатов прямые и конические секции должны быть соединены плавными переходами.

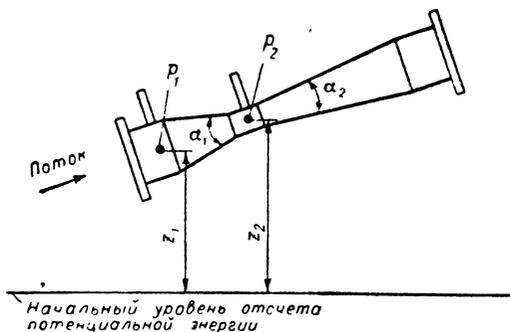


Рис. II-12. Труба Вентури.

Для определения расхода используется следующее уравнение:

$$G = V_1 \rho_1 = C Y A_2 \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2) \rho_1}{1 - \beta^4}} = K Y A_2 \sqrt{2(p_1 - p_2) \rho_1} \quad (II-9)$$

где G — массовый расход, кг/сек; V_1 — объемный расход при давлении и температуре потока до сужения, м³/сек; ρ_1 — плотность при давлении и температуре потока до сужения, кг/м³; C — коэффициент расхода (безразмерный); Y — коэффициент расширения (безразмерный); A_2 — площадь поперечного сечения горловины, м²; p_1, p_2 — статические давления до и после сужения соответственно, н/м²; β — отношение диаметра горловины к диаметру трубы; $K = C/\sqrt{1 - \beta^4}$.

Коэффициент расширения Y учитывает изменение плотности газа. При адиабатическом расширении от p_1 до p_2 коэффициент Y для труб Вентури и расходомерных сопел определяется по формуле:

$$Y = \sqrt{r^{2/k} \left(\frac{k}{k-1} \right) \left(\frac{1-r^{(k-1)/k}}{1-r} \right) \left(\frac{1-\beta^4}{1-\beta^{4+2/k}} \right)} \quad (II-10)$$

где $r = p_2/p_1$; $k = C_p/C_v$.

Значения Y , полученные из уравнения (II-10), даны на рис. II-13 как функции величин r, k и β . Для жидкостей $Y=1$.

В случае наклонной или вертикальной установки трубы Вентури должна быть сделана поправка на изменение потенциальной энергии. Уравнение (II-9) в этом случае для жидкостей принимает вид:

$$G = V_1 \rho = C A_2 \sqrt{\frac{[2(p_1 - p_2) + 2g\rho(z_1 - z_2)] \rho}{1 - \beta^4}} \quad (II-11)$$

где g — ускорение силы тяжести, м/сек²; z_1, z_2 — геометрические высоты точек отбора давлений p_1 и p_2 над произвольным уровнем отсчета, м.

¹ ASME PTC, Part 5, Measurement of Quantity of Materials, 1959, p. 17.

Значение коэффициента расхода C для расходомеров с трубой Вентури зависит от числа Рейнольдса¹ и размеров самой трубы (возрастает с увеличением ее диаметра). Для $Re > 200\,000$ можно принять $C = 0,984$.

Потеря давления в трубе Вентури зависит от величин β, α_2 и колеблется в пределах 10—15% от перепада давлений $p_1 - p_2$ при малых углах ($5-7^\circ$) и

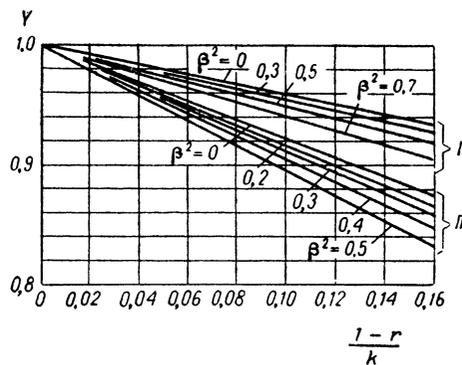


Рис. II-13. Значения коэффициента расширения Y :

I — для диафрагм; II — для труб Вентури и расходомерных сопел.

10—30% при больших углах (15°), причем бóльшим потерям соответствуют низкие значения β .

Применяются также короткие трубы Вентури. Они удобны при монтаже и занимают меньше места, чем обычные трубы Вентури, однако потеря давления в них больше. Коэффициенты расхода при использовании коротких труб меняются в широких пределах, поэтому необходима индивидуальная тарировка этих труб. Сведения о трубах других конструкций можно найти в литературе².

Расходомерные сопла

Расходомерное сопло представляет собой короткий цилиндр с сужающимся выходом (рис. II-14).

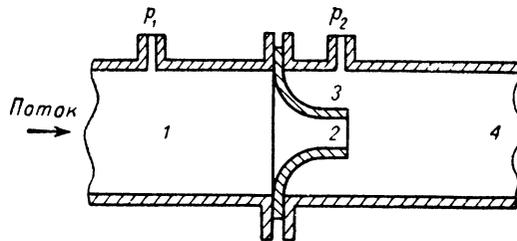


Рис. II-14. Узел расходомерного сопла.

Контур сужения может быть как коническим, так и эллиптическим (последний более предпочтителен). В литературе имеются рекомендации по контурам

¹ ASME PTC, Там же, p. 19.
² Хоорег, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 72, 1009—1110 (1950). — Miner, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 475—479 (1956). — Dowdell, Instr. a. Control Systems, 33, 1006—1009 (1960).

расходомерных сопел большого радиуса¹. Вообще говоря, длина прямого участка горловины должна быть равна приблизительно половине диаметра горловины; отбор давления производится до входного сечения сопла на расстоянии примерно одного диаметра трубы, а также после входного сечения сопла на расстоянии, равном половине диаметра трубы. Для потока, скорость которого меньше скорости распространения звука в нем («дозвуковой» поток), давления в точках 2 и 3 (рис. II-14) практически одинаковы. При определении размеров сопла с коническим входом можно воспользоваться профилем трубы Вентури без учета секции расширения.

Скорость истечения через расходомерное сопло в случае «дозвукового» потока может быть определена по уравнениям, предлагаемым для труб Вентури [уравнение (II-9) для газов и уравнение (II-11) для жидкостей]. Коэффициент расширения Y для сопел определяется так же, как и для труб Вентури [уравнение (II-10) и рис. II-13]. Величина коэффициента расхода C зависит прежде всего от числа Рейнольдса и в меньшей степени от отношения диаметра горловины сопла к диаметру трубы². Обычно $C = 0,95 \div 0,99$ при изменении Re от 10 000 до 1 000 000.

Потеря давления при движении «дозвукового» потока через расходомерное сопло аппроксимируется соотношением³:

$$p_1 - p_4 = \frac{1 - \beta^2}{1 + \beta^2} (p_1 - p_2) \quad (\text{II-12})$$

где p_1, p_2, p_4 — статические давления, измеренные в точках 1, 2 и 4 (рис. II-14), n/m^2 ; β — отношение диаметра горловины сопла к диаметру трубы.

Уравнение (II-12) основано на равенстве количества движения потока при постоянной его плотности.

В ряде случаев при уменьшении отношения давлений p_2/p_1 расход проходящего через сопло газа будет возрастать до тех пор, пока линейная скорость потока в горловине сопла не достигнет скорости звука в газе. Значение p_2/p_1 , при котором будет достигнута звуковая скорость, называется критическим отношением давлений ($r_{кр}$). Действительное давление в горловине сопла не будет ниже значения $p_1 r_{кр}$ даже в том случае, когда после сопла давление более низкое.

Величина $r_{кр}$ может быть рассчитана по следующему теоретическому уравнению идеального газа (без учета трения в сопле):

$$r_{кр}^{(1-k)/k} + \left(\frac{k-1}{2}\right) \beta^4 r_{кр}^{2/k} = \frac{k+1}{2} \quad (\text{II-13})$$

где $k = C_p/C_v$.

При $\beta \leq 0,2$ уравнение (II-13) преобразуется к виду:

$$r_{кр} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{k/(k-1)} \quad (\text{II-14})$$

Значения $r_{кр} = f(k, \beta)$ можно найти в литературе⁴. При малых величинах β имеем:

k	1,667	1,40	1,30	1,15
$r_{кр}$	0,487	0,528	0,546	0,574

Для определения массового расхода при критических условиях необходимо знать значения величин p_1, v_1 и

T_1 до сопла. Максимальный массовый расход G_{\max} (в $кг/сек$) рассчитывается по уравнениям: при $\beta \leq 0,2$

$$G_{\max} = C A_2 \sqrt{k \left(\frac{p_1}{v_1}\right) \left(\frac{2}{k+1}\right)^{(k+1)/(k-1)}} \quad (\text{II-15})$$

для идеального газа

$$G_{\max} = C A_2 p_1 \sqrt{k \left(\frac{M}{R T_1}\right) \left(\frac{2}{k+1}\right)^{(k+1)/(k-1)}} \quad (\text{II-16})$$

для воздуха

$$G_{\max} = \frac{0,041 C A_2 p_1}{\sqrt{T_1}} \quad (\text{II-17})$$

Здесь C — коэффициент расхода (безразмерный); A_2 — площадь поперечного сечения горловины, m^2 ; $k = C_p/C_v$; p_1 — давление до сужения сопла, n/m^2 ; v_1 — удельный объем газа до сужения сопла, $m^3/кг$; M — молекулярный вес (молекулярная масса), $кг/кмоль$; $R = 8,31 \cdot 10^3$ $джл/(кмоль \cdot град)$ — универсальная газовая постоянная; T_1 — температура потока до сужения сопла, $^{\circ}K$.

Коэффициенты расхода C при критических условиях такие же, как и при течении «дозвуковых» потоков через сопла¹.

Диафрагмы

Диафрагма представляет собой устройство для сужения сечения потока, выполненное в виде тонкого диска, имеющего отверстие с острой прямоугольной кромкой со стороны входа потока, и расположенное концентрично оси трубопровода (рис. II-15).

Поток, проходящий через диафрагму, имеет наибольшее сужение на некотором расстоянии за ней, причем это расстояние зависит от $\beta = D_2/D_1$ — отношения диаметра диафрагмы к диаметру трубы (рис. II-16).

Перепад давлений измеряется между отверстиями в трубе до и после диафрагмы. Все измерения расстояний у диафрагмы проводятся от торцевой ее поверхности, обращенной навстречу потоку.

Отверстия для измерения статических давлений располагаются следующим образом. *Угловые отверстия* просверливаются во фланцах до и после диафрагмы как можно ближе к ее торцевым поверхностям. *Радиальные отверстия* сверлятся на расстоянии одного диаметра трубы до диафрагмы и половины диаметра трубы за ней. *Отверстия, сделанные в трубе*, находятся на расстоянии 2,5 диаметров трубы до диафрагмы и 8 диаметров за ней. *Отверстия во фланцах* располагаются в 25 мм по обе стороны от диафрагмы. *Отверстия минимального сечения* находятся на расстоянии 0,5–2 диаметров трубы до диафрагмы, а отверстие за диафрагмой располагается в месте минимального давления.

Радиальное расположение отверстий дает высокую точность измерений, так как за диафрагмой отверстие находится в зоне наибольшего сужения потока, а второе отверстие располагается на достаточно большом расстоянии от диафрагмы и не подвергается воздействию искаженного потока (практически отверстие до диафрагмы может быть удалено от нее на расстояние, равное двум диаметрам трубы).

¹ ASME PTC, Там же, p. 13.

² ASME PTC, Там же, p. 15.

³ Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 13.

⁴ ASME Research Report on Fluid Meters. Fluid Meters—Their Theory and Application, 1959, p. 82.

¹ Grace, Lapple, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 73, 639–647 (1951).

Отверстия минимального сечения дают наибольшую разность давлений для данной скорости течения, но

ми диафрагмовыми. Отверстия, сделанные в трубе, дают самый низкий перепад давлений.

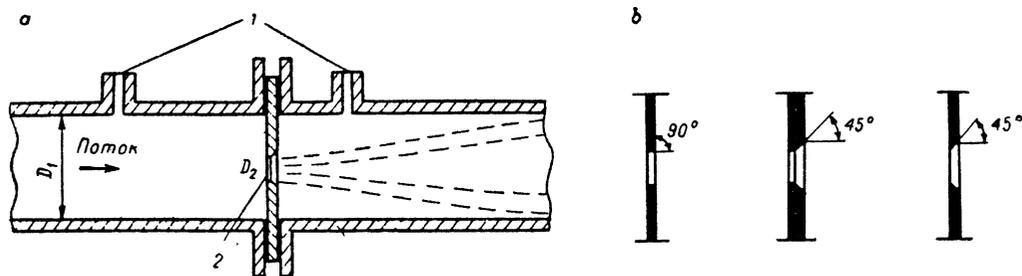


Рис. 11-15. Установка диафрагмы (а) и типы диафрагм (б):
1 — радиальные отверстия; 2 — диафрагма; 3 — трубопровод.

они неудобны, если размер диафрагмы изменяется. Когда угловые отверстия сделаны в самой диафрагме, весь прибор может быть быстро вставлен в трубу в

Расход, измеряемый диафрагмой, определяется по уравнению (11-9) как для жидкостей, так и для газов. В случае газов, коэффициент расширения Y для диафрагм аппроксимируется (при $r_{кр} \leq r \leq 1,0$) следующей формулой:

$$Y = 1 - \frac{1-r}{k} (0,41 - 0,35\beta^4) \quad (11-18)$$

где $r = p_2/p_1$ — отношение статических давлений, измеренных соответственно после диафрагмы и до нее; $k = C_p/C_v$; $\beta = D_2/D_1$ — отношение диаметров.

Значения Y могут быть найдены также по рис. 11-13.

Для определения расхода жидкостей ($Y=1$) чаще всего используется уравнение (11-11), поскольку оно учитывает разницу в высоте между отверстиями до и после диафрагмы.

Коэффициент расхода C для диафрагмы данного типа является функцией Re и β . При числах Рейнольдса (рассчитанных для диаметра диафрагмы и скорости потока), превышающих 30 000, коэффициенты C обычно постоянны. Для диафрагм с прямоугольными или остроугольными кромками значения коэффициентов C находятся в пределах от 0,595 до 0,620 (для отверстий минимального сечения или радиальных отверстий при $\beta \leq 0,8$; для отверстий во фланцах при $\beta \leq 0,5$). На диаграмме (11-16) приведены значения коэффициентов расхода $K = C/\sqrt{1-\beta^4}$ (учитывающих фактор скорости $1/\sqrt{1-\beta^4}$) в зависимости от β и расположения отверстий для измерения давления за диафрагмой. В литературе можно найти точные значения коэффициентов расхода для отверстий фланцевых, радиальных, угловых и отверстий минимального сечения¹.

При переходном режиме течения ($50 \leq Re \leq 30\,000$) значения коэффициентов расхода будут несколько больше указанных ранее (чем больше β , тем выше значение коэффициента расхода). В области ламинарного течения ($Re < 50$) величина C уменьшается с понижением значения Re . При $Re < 30\,000$ рекомендуется тарировать диафрагмы².

Потеря давления в круглой диафрагме с радиальными отверстиями или с отверстиями минимального сечения может быть рассчитана по уравнению:

$$\frac{p_1 - p_4}{p_1 - p_2} = 1 - \beta^2 \quad (11-19)$$

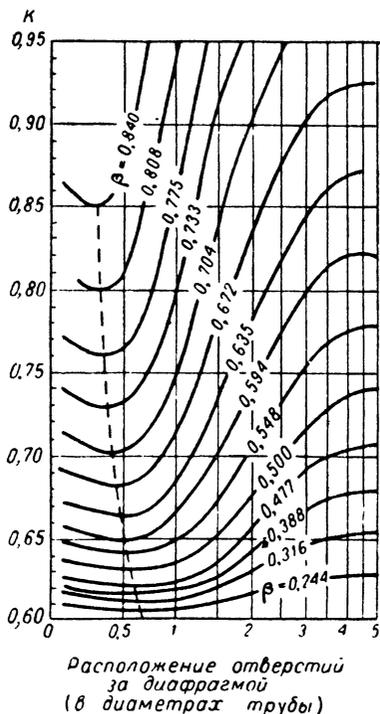


Рис. 11-16. Значения коэффициента расхода для круглых диафрагм с острыми прямоугольными кромками отверстия на расстоянии от одного до двух диаметров трубы от диафрагмы при $Re > 30\,000$ [Spitz glass, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 44, 919 (1922)].

Пунктирная линия — для наименьших сечений потока.

любом фланцевом соединении без сверления отверстий в этой трубе. В случае сверления отверстий во фланцах стандартные фланцы заменяются специальны-

¹ ASME PTC, Там же, pp. 20—39.
² Iversen, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 359—364 (1956). — Ambrosius, Spink, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 69, 805—812 (1947).

где p_1, p_2 — давления, замеряемые до и после диафрагмы соответственно; p_4 — давление, замеряемое на расстоянии от 4 до 8 диаметров трубы после диафрагмы; β — отношение диаметров.

Для потока, проходящего через круглую диафрагму при критических условиях ($r \leq r_{кр}$), используются уравнения (II-15) — (II-17), полученные для расходомерных сопел при тех же условиях. Однако в отличие от сопел величина расхода через остроугольные диафрагмы продолжает возрастать, когда давление за диафрагмой падает ниже давления, соответствующего критическому отношению $r_{кр}$. Это является следствием увеличения поперечного сечения потока при падении давления за диафрагмой, в результате чего происходит увеличение коэффициента расхода. При $r = r_{кр}$ коэффициент расхода $C \approx 0,75$, в то время как при $r \approx 0$ значение C возрастает до 0,84¹.

Сегментные и эксцентрические диафрагмы применяются для измерения расхода газа, когда есть вероятность того, что захваченные потоком капли жидкости или твердые частицы будут скапливаться перед концентрической круглой диафрагмой. Отверстие диафрагмы в этом случае должно располагаться в нижней ее части. При жидкостном потоке с захваченным газом отверстие диафрагмы делают в верхней ее части. Отверстия для измерения давления должны быть расположены на той стороне трубы, которая противоположна отверстию диафрагмы.

Коэффициент расхода C для эксцентрических круглых диафрагм меняется примерно от 0,61 до 0,63 (при $\beta = 0,3 \div 0,5$ и $Re > 10\,000$). Для сегментных диафрагм $C = 0,63 \div 0,64$ при $0,3 \leq \beta \leq 0,5$ и $Re > 10\,000$. Здесь $\beta = \sqrt{\alpha}$ — отношение диаметров для эквивалентной круглой диафрагмы; α — отношение площадей поперечного сечения диафрагмы и трубы.

Кольцевые диафрагмы применяются для измерения расхода газа, в котором находятся капли жидкости или твердые частицы, а также для измерения расхода жидкостей, содержащих небольшие количества газа. При $Re = 100 \div 20\,000$ (для кольцевого сечения) и $2L_d/(D-d) < 1$ коэффициент расхода $K = 0,63 \div 0,67$ (где L_d — толщина диафрагмы у наружного края, m ; D — внутренний диаметр трубы, m ; d — диаметр диска диафрагмы, m)². Числа Рейнольдса для кольцевого сечения рассчитываются по уравнению:

$$Re = (D - d) \frac{G'}{\mu} \quad (II-20)$$

где G' — массовая скорость в отверстии диафрагмы, $кг/(м^2 \cdot сек)$; μ — вязкость потока, $н \cdot сек/м^2$.

Указанные для этого случая значения K были найдены при $\beta = d/D = 0,95 \div 0,996$ и с отверстиями для отбора давления, расположенными на расстоянии $3/4$ дюйма (~ 19 мм) до места установки диафрагмы и 9 дюймов (~ 230 мм) после него в трубе диаметром 5,25 дюйма (~ 130 мм).

Коленчатая трубка

В качестве расходомера для жидкостей может быть использована коленчатая трубка. Разность центробежных напоров (давлений) между внутренним и наружным радиусами колена измеряется по средней линии колена. В этом случае для расчета расхода по урав-

нению (II-11) величина $p_1 - p_2$ должна быть заменена разностью центробежных давлений. Коэффициент расхода C может быть определен с погрешностью до 10% для круглых труб при развитом турбулентном режиме из соотношения $C = \sqrt{R/2D}$ (где R — радиус кривизны; D — внутренний диаметр трубы)¹.

Точность измерений

Нормальные диафрагмы и трубы Вентури имеют воспроизводимость результатов измерений в пределах 1—2% по отношению к стандартным приборам того же типа при условии, что: 1) измерение перепада давлений произведено точно; 2) коэффициент расхода выбран правильно; 3) точно известна плотность жидкости; 4) известны точные размеры расходомера; 5) поверхность диафрагмы со встречной потоку стороны — гладкая; 6) обеспечено правильное размещение расходомера по отношению к другим элементам системы, нарушающим поток (не допускается коррозия, а также засорение отверстий расходомера во время измерений).

Наличие завихрений или отличающееся от нормального распределение скорости потока на участке до места установки расходомера может вызвать большие погрешности измерений, если не провести тарировку или не вставить достаточного отрезка прямой трубы между прибором и источником нарушения потока. В табл. II-2 приведены минимальные значения длины

ТАБЛИЦА II-2

Расположение диафрагм и сопел по отношению к соединительным частям трубы
(расстояния выражены в диаметрах трубы D_1 ; D_2 — диаметр отверстия диафрагмы или сопла)

Тип фитинга, установленного до места проведения замеров	$\frac{D_2}{D_1}$	Расстояние от диафрагмы до фитинга, расположенного выше по течению		Расстояние от лопастей до диафрагмы	Расстояние от диафрагмы до ближайшего фитинга, расположенного ниже по течению
		без выпрямляющих лопастей	с выпрямляющими лопастями		
Колено 90°, Т-образный фитинг или крестовина, используемая как колено	0,2	6	—	—	2
	0,4	6	—	—	—
	0,6	8	10	—	—
	0,8	20	12	8	4
Два колена (по 90°) малого радиуса, соединенные в форме S	0,2	7	—	—	2
	0,4	8	8	—	—
	0,6	13	10	6	—
	0,8	25	15	11	4
Сужение или расширение	0,2	8	Лопастей не дают преимуществ		2
	0,4	9			—
	0,6	10			—
	0,8	15			4
Шаровой клапан или запорный вентиль	0,2	9	9	5	2
	0,4	10	10	6	—
	0,6	13	10	6	—
	0,8	21	13	9	4
Открытый шибер или конус крана	0,2	6	То же, что и для шарового клапана		2
	0,4	6			—
	0,6	8			—
	0,8	14			4

¹ Grace, Lapple. Там же.² Bell, Bergelin, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 79, 593—601 (1957).¹ Rouse, Engineering Hydraulics, New York, 1950, p. 206. — Addison, Hydraulic Measurements, New York, 1949, pp. 174—176.

прямых отрезков трубы, необходимых для исключения погрешности измерений при наличии соединительных частей и вентилях до диафрагмы или сопла и за ними¹. Там же даны длины прямых отрезков трубы при использовании выпрямляющих лопастей между фитингами и расходомером. Вместо выпрямляющих лопастей может быть установлен пучок тонкостенных трубок. Расстояние между центрами трубок не должно превышать 0,25 диаметра трубы, а длина пучка должна быть по крайней мере в 8 раз больше этого расстояния. Данные, приведенные в табл. II-2, могут быть использованы для расходомеров с трубами Вентури².

При наличии пульсации потока показания расходомеров (диафрагмы, сопла и трубы Вентури) часто бывают ненадежными по нескольким причинам. Во-первых, замеренный перепад давлений будет завышен, поскольку он пропорционален квадрату скорости потока, а квадратный корень из величины среднего перепада давлений всегда больше, чем среднее значение квадратных корней из величин перепадов давлений. Во-вторых, имеется перемещение фазы, когда волна проходит через сужение, что может влиять на перепад давления. В-третьих, в подводящих трубках манометра может возникнуть пульсация.

Расходомеры с диафрагмами могут применяться вместе с самопишущим устройством, что обеспечивает точные записи изменения давлений, по которым затем рассчитывается средний объемный расход потока.

Способ отсчета перепада давлений посредством сужений сечения в подводе к манометру дает удобную для регулирования величину. Если необходимо исключить влияние пульсации, производят тарировку расходомеров, полностью воспроизводя рабочие условия (в том числе источник пульсации и форму волны).

В качестве практического предела пульсации рекомендуется предел интенсивности пульсаций $\Gamma=0,1$, ниже которого характеристика всех типов расходомеров будет незначительно отличаться от характеристик при устойчивом потоке (погрешность $<1\%$)³. Здесь Γ — максимальное превышение скорости потока над средней ее величиной, выраженное в единицах объемного расхода потока. В случае синусоидальной пульсации расходомер может давать завышенные показания: при $\Gamma=0,4$ на 1—2%, при $\Gamma=1,3$ на 10—20%, при $\Gamma=2,0$ на 25—50%. Если амплитуда пульсации такова, что погрешность измерений больше допустимой, то следует установить амортизатор пульсации между источником пульсации и измерителем давления. Литература по методам амортизации пульсаций приведена на стр. 178.

Наиболее часто пульсация возникает в водосбросных трубах от поршневых насосов или компрессоров, а также в трубах, подводящих пар к поршневым машинам.

Для снижения пульсации потока газа можно использовать сочетание уравнительного резервуара и сужения в трубопроводе. Уравнительный резервуар обычно устанавливается как можно ближе к источнику пульсации, а сужение трубопровода располагается между уравнительным резервуаром и прибором, измеряющим давление потока. Такая схема может применяться как для всасывающих, так и нагнетательных трубопроводов. Установлено, что ошибка при измерении по этой

схеме является функцией числа Хадсона (Hodgson):

$$H = \frac{Qn \Delta p}{V\rho} \quad (\text{II-21})$$

где H — число Хадсона; Q — объем уравнительного резервуара и трубы между измеряющим прибором и источником пульсации, м^3 ; n — частота пульсации, сек^{-1} ; Δp — падение давления между измеряющим прибором и уравнительным резервуаром, $\text{н}/\text{м}^2$; V — средний объемный расход потока, рассчитанный по плотности газа в уравнительном резервуаре, $\text{м}^3/\text{сек}$; ρ — давление в уравнительном резервуаре, $\text{н}/\text{м}^2$.

Для простого компрессора двойного действия в литературе имеются графики для оценки погрешности измерений в зависимости от H и s (где s — отношение времени опорожнения цилиндра ко всему времени хода поршня)⁴.

В табл. II-3 приведены минимальные значения чисел Хадсона, соответствующие погрешности измерений до 1% ($k=C_p/C_v$ — отношение удельных теплоемкостей при постоянных давлении и объеме).

ТАБЛИЦА II-3

Минимальные значения чисел Хадсона *

s	Числа Хадсона Hd		
	простой компрессор двойного действия ($k=1,28 \rightarrow 1,37$)	двойной компрессор двойного действия ($k=1,37$)	тройной компрессор двойного действия ($k=1,37$)
0,167	1,31	1,00	0,85
0,333	1,00	0,70	0,30
0,5	0,80	0,30	0,15
0,667	0,60	0,10	0,06
0,833	0,43	0,05	0,00
1,00	0,34	0,00	0,00

* Schmid, Z. Ver. deut. Ing., 84, 596—598 (1940).

Величина $Q\Delta p$ может быть подсчитана по соответствующим значениям H , выбранным из условий минимальной погрешности.

РАСХОДОМЕРЫ ОБТЕКАНИЯ

Принцип действия расходомеров обтекания тот же, что и расходомеров диафрагменного типа. Примером расходомера обтекания может служить шиберный затвор с поднимающимся стержнем, снабженный отверстиями для измерения статического давления до и после шибера и имеющий приспособление для определения положения стержня. У большинства обычных расходомеров обтекания изменение отверстия производится автоматически за счет движения поршня с грузом или поплавка, поддерживаемого потоком².

Одним из наиболее распространенных в химической промышленности типов расходомеров является ротамер, показанный на рис. II-17. Он состоит из конической трубы и поплавка. Поток поступает снизу и заставляет поплавок подниматься до тех пор, пока перепад давления в кольцевом сужении станет достаточным, чтобы поддерживать поплавок.

¹ Sprenkle, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 67, 345—360 (1945).

² Pardoe, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 65, 337—349 (1943).

³ Head, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 1471—1479 (1956).

⁴ Herming, Schmid, Z. Ver. deut. Ing., 82, 1107—1114 (1938).

² ASME Research Report on Fluid Meters, Там же, p. 87.

Обычно коническую трубу изготовляют из стекла (иногда из металла) и наносят на нее шкалу, по которой визуально отмечают положение поплавка.

Ротаметры применяются для измерения расхода газов и жидкостей при низких и высоких давлениях. Одним прибором можно измерять расходы, изменяющиеся в десятикратном диапазоне, а при сменных поплавках (поплавки изготовляют из материалов различных плотностей) — в двухсоткратном.

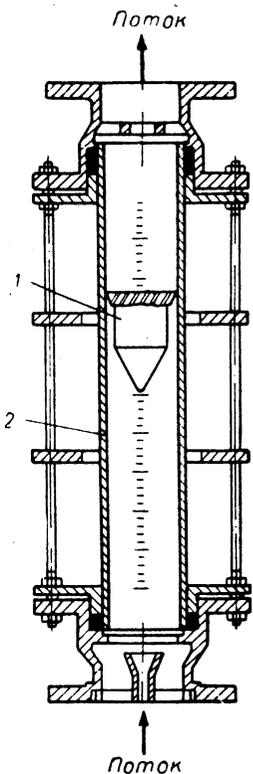


Рис. II-17. Ротаметр: 1 — поплавок; 2 — стеклянная труба с делениями.

где G — массовый расход, кг/сек; V — объемный расход, м³/сек; ρ — плотность жидкости (газа), кг/м³; K — параметр потока, равный

$$K = \Phi \left[\frac{D_T}{D_p}, \frac{\mu}{\sqrt{G_p (\rho_p - \rho) \rho}} \right] \text{ м}^{0,5} / \text{сек} \quad (\text{II-23})$$

D_p — диаметр поплавка в месте сужения, м; G_p — масса поплавка, кг; ρ_p — плотность поплавка, кг/м³; D_T — диаметр трубы в месте сужения потока, м; μ — вязкость жидкости (газа), н · сек/м².

Существенное влияние на показания ротаметра оказывает диаметр трубы D_T .

Соотношение массовых расходов для двух различных жидкостей (газов) A и B при одинаковых показаниях

Ротаметры могут иметь пневматические, электрические и электронные датчики для передачи сигнала на дистанционные записывающие устройства, интеграторы и автоматические пусковые устройства¹. Для ротаметров не требуется прямых отрезков труб до или после места их установки. Потери напора в основном постоянны по всему потоку. При проведении экспериментальных работ ротаметр для большей точности следует тарировать на жидкости, расход которой будет измеряться. Однако большинство современных ротаметров изготовляется довольно точно и их эксплуатационные характеристики соответствуют тарировочной кривой для данного типа ротаметров. Тарировочная кривая обычно прилагается к прибору.

Значение расхода может быть получено по следующему уравнению²:

$$G = V \rho = KD_p \sqrt{\frac{G_p (\rho_p - \rho) \rho}{\rho_p}} \quad (\text{II-22})$$

ротаметра определяется по уравнению:

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{K_A}{K_B} \sqrt{\frac{(\rho_p - \rho_A) \rho_A}{(\rho_p - \rho_B) \rho_B}} \quad (\text{II-24})$$

Для компенсации влияния изменения плотности жидкости (газа) на показание прибора следует стремиться к тому, чтобы плотность поплавка была вдвое больше плотности жидкости (газа). В этом случае увеличение ρ на 10% вызывает уменьшение действительной величины G всего на 0,5% при одном и том же показании ротаметра. Влияние изменения вязкости жидкости (газа) на показания ротаметра компенсируется формой поплавка. Дополнительные сведения по теории ротаметров можно найти в литературе¹.

ВОДОСЛИВЫ

Расход жидкости в открытом канале может быть измерен посредством водослива, представляющего собой перегородку, через которую (или через отверстие в которой) течет жидкость. Такие термины, как «прямоугольный водослив», «треугольный водослив», обычно относятся к форме отверстия в водосливе. У всех рассматриваемых здесь водосливов поверхности, обращенные навстречу течению, всегда плоские, а сами перегородки перпендикулярны дну и стенкам канала. Кромки отверстий водосливов обычно такие же, как и у нормальных диафрагм. Водосливы, не имеющие острых кромок, относятся к группе водосливов с широким порогом².

Напор потока на водослив (h_0) равен высоте уровня жидкости над порогом или над основанием отверстия. Чтобы избежать влияния падения уровня, вызываемого переливом, напор следует измерять на некотором расстоянии от водослива. Так как перелив начинается на расстоянии, примерно равном $2h_0$ до водослива, то измерения уровня поверхности потока производятся на расстоянии $\geq 3h_0$. При этом для определения уровня используют бачки с подвижной манометрической трубкой или поплавковым указателем.

В случае водосливов с острыми кромками слой переливающейся жидкости сжимается при прохождении через перегородку и имеет место свободный перелив. Если скруглить кромки со стороны, встречной потоку, то сжатие уменьшится, а объемный расход при данном напоре увеличится. Слив жидкости по перегородке происходит в тех случаях, когда напор очень мал или край водослива сильно закруглен, а также когда нет доступа воздуха между перегородкой и слоем жидкости. Это, в свою очередь, приводит к увеличению расхода при данном напоре по сравнению со свободным переливающимся слоем. Более подробные сведения о переливаемом слое можно найти в монографии Гибсона³.

Расход через прямоугольный водослив (рис. II-18) определяется по следующей эмпирической зависимости:

$$V = 0,415 (L_B - 0,2h_0) h_0^{1,5} \sqrt{2g} \quad (\text{II-25})$$

¹ Fischer, Chem. Eng., 59 (6), 180—184 (1952). — Coleman, Trans. Inst. Chem. Engrs., 34, 339—350 (1956). — McCabe, Smith, Unit Operations of Chemical Engineering, New York, 1956, pp. 117—123.

² Schoder, Dawson, Hydraulics, New York, 1934, pp. 175—181.

³ Gibson, Hydraulics and Its Applications, London, 1952.

¹ Considine, Process Instruments and Controls Handbook, New York, 1957, pp. 4-63—4-66.

² Head, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 76, 851—862 (1954).

где V — объемный расход, $м^3/сек$; L_b — ширина водослива, $м$; h_0 — напор на водослив, $м$; g — ускорение силы тяжести, $м/сек^2$.

Эта зависимость является видоизмененной формулой Фрэнсиса (Francis) для расхода через прямоугольный водослив с острыми кромками и двумя концевыми

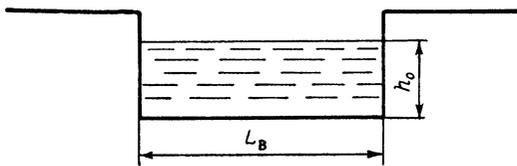


Рис. II-18. Прямоугольный водослив.

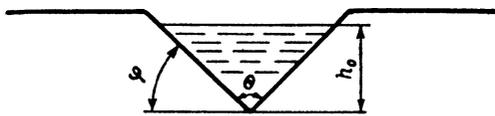


Рис. II-19. Треугольный водослив.

ограничителями. Применяется она в тех случаях, когда поправки на скорость приближения малы. Формула (II-25) дает расхождение с экспериментальными данными в пределах 3%, если $L_b > 2h_0$, скорость приближения $\leq 0,6$ $м/сек$, высота порога над дном канала $\geq 3h_0$ и $h_0 \geq 0,1$ $м$.

Для узких прямоугольных водосливов ($h_0 > L_b$) расход рассчитывают по уравнению:

$$V = 0,386 L_b h_0^{1,5} \sqrt{2g} \quad (II-26)$$

В этом случае поправки на концевой эффект не применимы, даже если это уравнение используется только для водосливов с острыми кромками¹.

¹ Schoder, Dawson, Там же, p 175.

Треугольный водослив (рис. II-19) может применяться в широком диапазоне расходов, хотя это несколько и снижает точность измерений. Расход для водосливов с острыми и прямыми углами определяется по формуле:

$$V = \frac{0,31 h_0^{2,5} \sqrt{2g}}{tg \varphi} \quad (II-27)$$

Учет вязкости и поверхностного натяжения при определении расходов жидкости сделан в работе Ленца¹. Сведения о других типах водосливов можно найти в литературе по гидравлике².

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Addison, Hydraulic Measurements, New York, 1949. — ASME Research Report on Fluid Meters, Fluid Meters — Their Theory and Application, 1959. — ASME Power Test Codes, Part 5, Measurement of Quantity of Materials, 1959. — Considine, Process Instruments and Controls Handbook, New York, 1957. — Dean, Aerodynamic Measurements, Cambridge, Mass., 1953. — Diederichs, Andrae, Experimental Mechanical Engineering, vol. I, New York, 1930. — Goldstein, Modern Developments in Fluid Dynamics, Oxford, London, 1938. — Ladenburg et al., Physical Measurements in Gas Dynamics and Combustion, Princeton, 1954. — Ower, The Measurement of Air Flow, London, 1949. — Rhodes, Industrial Instruments for Measurement and Control, New York, 1941. — Schoder, Dawson, Hydraulics, New York, 1934.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Я. Циборовский, Процессы химической технологии. Изд «Химия», 1958. — Е. З. Рабинович, Гидравлика, Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. — Правила 28—64 измерения расхода жидкостей, газов и паров стандартными диафрагмами и соплами, Издательство Государственного комитета стандартов, мер и измерительных приборов СССР, 1964. — В. И. Монохов, Измерение расхода и количества жидкостей, газа и пара, вып. 50, Госэнергоиздат, 1962. — П. П. Кремлевский, Расходомеры, Машгиз, 1955.

¹ Lenz, Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 108, 759 (1943).

² Например, Addison, Hydraulic Measurements, New York, 1949. — Schoder, Dawson, Hydraulics, New York, 1934. — Rouse, Engineering Hydraulics, New York, 1950. — Linford, Flow Measurement and Meters, London, 1949. — Gibson, Hydraulics and Its Applications, London, 1952.

ГИДРОДИНАМИКА

СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Жидкость представляет собой вещество, которое испытывает непрерывную деформацию под действием касательного напряжения (напряжения сдвига).

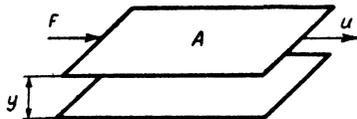


Рис. II-20. К определению вязкости.

Сопротивление жидкости такой деформации, т. е. проявление сил внутреннего трения, называется ее вязкостью. Для газов и обычных (ньютоновских) жидкостей вязкость — величина постоянная, если статическое давление и температура постоянны.

Рассмотрим два слоя жидкости, расположенные один от другого на расстоянии y $м$ (рис. II-20). Верх-

ний слой движется параллельно относительно нижнего со скоростью u $м/сек$. В случае газов и ньютоновских жидкостей для поддержания этого движения необходима сила F (в н), величина которой может быть получена по формуле:

$$F = \frac{\mu u A}{y} \quad (II-28)$$

где μ — динамический коэффициент вязкости, $н \cdot сек/м^2$; A — поверхность соприкосновения слоев жидкости, $м^2$.

Напряжение сдвига τ определяется по следующему дифференциальному уравнению:

$$\tau = -\mu \frac{du}{dy} \quad (II-29)$$

где du/dy — градиент скорости, $сек^{-1}$.

Если вязкость жидкости является функцией касательного напряжения, а также температуры и давления, то такая жидкость называется неньютоновской.

Идеальной жидкостью называется такая гипотетическая жидкость, которая абсолютно несжимаема под действием давления, не изменяет своего объема

с изменением температуры и не обладает силами внутреннего трения, т. е. имеет нулевую вязкость.

Понятие «идеальная жидкость» отличается от понятия «идеальный газ». Для газов нельзя пренебречь вязкостью, хотя в ряде случаев пользуются зависимостью между давлением, объемом и температурой, справедливой только для идеальных газов.

Отношение величины μ к плотности жидкости (газа) ρ носит название кинематического коэффициента вязкости (или кинематической вязкости):

$$\nu = \mu / \rho$$

Размерности динамического коэффициента вязкости в основных системах единиц:

$$[\mu]_{\text{СИ}} = \left[\frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{сек}} \right]; \quad [\mu]_{\text{МКГСС}} = \left[\frac{\text{кгс} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2} \right];$$

$$[\mu]_{\text{СГС}} = \left[\frac{\text{дин} \cdot \text{сек}}{\text{см}^2} \right] = \left[\frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}} \right]$$

Единица вязкости в системе СГС называется пуазом (пз). В технической литературе значения вязкости обычно приводятся в сантипуазах (спз). Применяются и другие единицы: миллипуаз (мпз) и микропуаз (мплз). Соотношение единиц вязкости:

$$1 \frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{сек}} = 10 \text{ пз} = 0,102 \frac{\text{кгс} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2}$$

$$1 \text{ пз} = 10^2 \text{ спз} = 10^3 \text{ мпз} = 10^6 \text{ мплз}$$

Размерности кинематического коэффициента вязкости в основных системах единиц:

$$[\nu]_{\text{СИ}} = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{сек}} \right]; \quad [\nu]_{\text{МКГСС}} = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{сек}} \right]; \quad [\nu]_{\text{СГС}} = \left[\frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right]$$

Единица кинематической вязкости в системе СГС называется стоксом (ст). Применяются также другие единицы: сантистокс (сст), миллистокс (мст) и микростокс (мкст). Соотношение этих единиц:

$$1 \text{ м}^2/\text{сек} = 10^4 \text{ ст}; \quad 1 \text{ ст} = 10^2 \text{ сст} = 10^3 \text{ мст} = 10^6 \text{ мкст}$$

Для измерения вязкости применяются специальные приборы — вискозиметры, например, капиллярные, вращательные, осциляторного типа, с измерительными диафрагмами, с подающим шаром¹. На некоторых вискозиметрах определяют кинематическую вязкость по времени истечения определенного объема жидкости через стандартную капиллярную трубку или отверстие. В таких приборах соотношение между временем истечения и кинематической вязкостью определяется эмпирически.

Данные по вязкости веществ можно найти в литературе².

ТЕРМИНОЛОГИЯ ГИДРОДИНАМИКИ

Поток является установившимся (стационарным), если он не меняется во времени, т. е. массовый расход потока и все другие величины (температура, давление, площадь поперечного сечения) не зависят от времени. Поток будет неустановившимся (нестационарным), если его массовый расход или другие параметры меняются во времени.

Поток считается равномерным, если его форма и поперечное сечение одинаковы по всему каналу. Скорость потока будет равномерна на определенном уча-

стке, если она одинакова на всех отрезках этого участка в данный момент времени.

Средняя массовая скорость G' потока — это массовый расход, отнесенный к площади поперечного сечения потока.

При прохождении потока через пучок трубок или слой твердых зернистых материалов вводится понятие удельной (поверхностной) массовой скорости, получаемой делением массового расхода на общую площадь поперечного сечения трубопровода или камеры.

Среднюю линейную скорость u потока в данном сечении можно рассматривать как отношение соответствующей средней массовой скорости к средней плотности потока в данном сечении. Когда поток не является изотермическим, термин средняя линейная скорость неприменим, если не определена средняя плотность. Поэтому, когда это возможно, при рассмотрении неизоэнтальпических потоков используют массовую скорость.

Линейную поверхностную скорость нетрудно определить по удельной массовой скорости.

Скорость звука $u_{\text{зв}}$ в жидкости большой протяженности или в жидкости, находящейся в сосуде с жесткими стенками, определяется (в м/сек) по следующему уравнению:

$$u_{\text{зв}} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S} = \sqrt{k \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (\text{II-30})$$

где p — абсолютное давление, н/м²; ρ — плотность жидкости, кг/м³; $k = C_p/C_v$ — отношение удельных теплоемкостей при постоянных давлении и объеме; K — модуль упругости жидкости, н/м². Индекс S обозначает постоянство энтропии, индекс T — постоянство температуры.

Для идеального газа справедливы равенства:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}$$

где $R = 8,31 \cdot 10^3$ дж/(кмоль · град) — универсальная газовая постоянная; T — температура, °К; M — молекулярный вес (молекулярная масса), кг/кмоль.

Следовательно, для идеального газа имеем¹:

$$u_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{k RT}{M}}$$

Критерий Рейнольдса Re , характеризующий гидродинамический режим потока, является мерой отношения сил инерции и сил внутреннего трения:

$$Re = \frac{ul\rho}{\mu}$$

где u — линейная скорость, м/сек; l — геометрическая характеристика (линейный размер) системы, м; ρ — плотность, кг/м³; μ — вязкость, н · сек/м².

Критическое значение числа Рейнольдса соответствует моменту перехода от турбулентного потока к ламинарному при уменьшении скорости. Это значение Re зависит от формы канала. Для круглых труб оно равно 2000—3000 (см. рис. II-25)².

¹ Dodge, Thompson, Fluid Mechanics, New York, 1937, pp. 362—366. — Keenan, Thermodynamics, New York, 1941, pp. 318—321, 332.

² Для этого случая в отчетственной литературе обычно используется критическое значение Re , равное 2320. Движение потока в прямолинейном направлении считается устойчивым ламинарным при $Re < 2320$. В интервале значений $2320 < Re < 10\,000$ движение неустойчиво (переходная область). Турбулентный устойчивый характер движения потока наблюдается при $Re > 10\,000$. — Прим. ред.

¹ Вагг, A Monograph of Viscometry, Oxford, New York, 1931.

² Например, International Critical Tables, New York, 1926—1933. — Hodgman et al., Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, 1961—1962, pp. 2209—2227. — Lange, Handbook of Chemistry, New York, 1961, pp. 1657—1669.

ТАБЛИЦА II-4

Значения гидравлического радиуса r_r

Форма поперечного сечения канала	r_r	Форма поперечного сечения канала	r_r
<i>Заполненные трубы и трубопроводы</i>			
Круглая (диаметр D)	$\frac{D}{4}$	Широкий мелкий поток на плоском дне (глубина y)	y
Кольцевая (внутренний диаметр d , наружный диаметр D)	$\frac{D-d}{4}$	Треугольный желоб (угол $< 90^\circ$, биссектриса вертикальная, глубина y)	$\frac{y}{2\sqrt{2}}$
Квадратная (сторона D)	$\frac{D}{4}$	Трапецидальный желоб (глубина y , ширина дна b):	
Прямоугольная (стороны a и b)	$\frac{ab}{2(a+b)}$	боковой наклон 60° от горизонтали	$y \left(\frac{b+y/\sqrt{3}}{b+4y/\sqrt{3}} \right)$
Эллиптическая (большая ось $2a$, малая ось $2b$)	$\frac{ab}{K(a+b)}$	боковой наклон 45° от горизонтали	$\frac{yb+y^2}{b+2\sqrt{2}y}$
<i>Открытые каналы или частично заполненные трубопроводы</i>			
Прямоугольная (ширина b , глубина y)	$\frac{by}{b+2y}$	Пленка (толщина t) на смоченной стенке вертикальной башни диаметром D	$t - t^2/D \approx t$
Полукруглая (ширина D , максимальная глубина $D/2$)	$\frac{D}{4}$		

Примечание. Значения K при $S = (a-b)/(a+b)$:

S . . .	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
K . . .	1,002	1,010	1,023	1,040	1,064	1,092	1,127	1,168	1,216	1,273

Гидравлический радиус r_r канала представляет собой отношение площади поперечного сечения потока к омываемому (смоченному) потоком периметру. Значения r_r приведены в табл. II-4. Для канала некруглого сечения обычно используется эквивалентный гидравлический диаметр, равный $4r_r$.

Линией тока называется воображаемая линия, которая совпадает с направлением потока в каждой его точке в данный момент времени.

Ламинарным (вязким) течением называют такое, при котором линии тока остаются отличимыми по всей их длине. Линии тока не обязательно бывают прямыми, а поток не всегда стационарен.

Если значение числа Рейнольдса для потока превышает критическое, то движение в канале не ламинарное. Завихрения, образующиеся в начальной неустойчивой зоне, быстро распространяются по всему потоку, вызывая нарушение картины течения. В результате возникает так называемое турбулентное (вихревое) течение¹.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС

Общий энергетический баланс

Выделим в потоке элемент объема массой 1 кг и примем следующие обозначения: G' — массовая скорость, $\text{кг}/(\text{сек} \cdot \text{м}^2)$; g — ускорения силы тя-

жести, $\text{м}/\text{сек}^2$; i — энтальпия, $\text{дж}/\text{кг}$; $J=0,253 \text{ н} \cdot \text{м}/\text{дж}$ — механический эквивалент тепла; p — абсолютное статическое давление, $\text{н}/\text{м}^2$; S — энтропия, $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; U — внутренняя энергия, $\text{дж}/\text{кг}$; u — линейная скорость, $\text{м}/\text{сек}$; v — удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$; z — высота над любой произвольной горизонтальной линией, м .

Потенциальная энергия единицы массы потока относительно выбранного исходного уровня будет равна zg , кинетическая энергия $u^2/2$, а общая энергия $JU + zg + \frac{u^2}{2}$ (где каждый член выражен в $\text{дж}/\text{кг}$ и, следовательно, имеет размерность $\text{м}^2/\text{сек}^2$).

Для установившегося потока жидкости общая энергия остается величиной постоянной и может быть изменена только путем добавления или уменьшения тепла или воздействием внешней работы на систему. Тогда:

$$\left(JU_2 + z_2g + \frac{u_2^2}{2} \right) - \left(JU_1 + z_1g + \frac{u_1^2}{2} \right) = JQ + W \quad (\text{II-31})$$

Здесь Q — поступающее в систему тепло от внешнего источника, $\text{дж}/\text{кг}$; W — внешняя работа, приложенная к единице массы (1 кг) потока, $\text{н} \cdot \text{м}/\text{кг}$. Индексы 1 и 2 обозначают условия на входе и выходе соответственно.

Величина W может быть определена следующим образом:

$$W = p_1v_1 - p_2v_2 + W' \quad (\text{II-32})$$

где W' — дополнительная работа, приложенная от внешнего источника (например, насоса), $\text{н} \cdot \text{м}/\text{кг}$.

¹ Дополнительные сведения о турбулентности и турбулентном течении см. Hinze, Turbulence, New York, 1959. — Rouse, Engineering Hydraulics, New York, 1950, pp. 83—99. — Schlichting, Boundary-Layer Theory, New York, 1960, pp. 457—611.

Из уравнений (II-31) и (II-32) получим выражение общего энергетического баланса:

$$JU_1 + z_1 g + \frac{u_1^2}{2} + p_1 v_1 + JQ + W' = \\ = JU_2 + z_2 g + \frac{u_2^2}{2} + p_2 v_2 \quad (\text{II-33})$$

Выражение кинетической энергии в приведенных выше уравнениях относится к равномерной скорости в данном сечении потока. Для турбулентного потока в круглых трубах величина $u^2/2$ будет меньше рассчитанной на 3—8%. Для ламинарного потока в круглых трубах соответствующая величина кинетической энергии равна u^2 и учитывает параболическое распределение скорости.

Если энтальпия i (в дж/кг) равна $U + (pv/J)$, то уравнение (II-33) можно записать следующим образом:

$$(z_1 - z_2) g + J(i_1 - i_2) + JQ + W' = \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} \quad (\text{II-34})$$

Для адиабатического течения через горизонтальное сопло (без трения) уравнение (II-34) приводится к виду:

$$J(i_1 - i_2) = \frac{(G')^2 (v_2^2 - v_1^2)}{2} \quad (\text{II-35})$$

Для идеального газа (при $pv = \text{const} \cdot T$) из уравнения (II-35) получим:

$$J(i_1 - i_2) = J \int_{T_2}^{T_1} C_p dT = J(C_p)_{cp} (T_1 - T_2) = \\ = \frac{k}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) \quad (\text{II-36})$$

где $k = C_p/C_v$ — отношение удельных теплоемкостей при постоянных давлении и объеме; T — температура, °К.

Баланс механической энергии

Изменение внутренней энергии $J dU$ единицы массы (1 кг) потока может быть выражено как разность $JT dS - p dv$. Если имеются другие виды энергии, претерпевающие изменения (например, электрическая энергия), то они также должны быть учтены. Наличие трения делает процесс необратимым, в результате чего получаем:

$$JT dS = J dQ + dP$$

где P — потеря энергии на трение, дж/кг .

С учетом этих потерь уравнение (II-33) можно записать следующим образом:

$$z_1 g + \frac{u_1^2}{2} - \int_1^2 v dp - P + W' = z_2 g + \frac{u_2^2}{2} \quad (\text{II-37})$$

Уравнение (II-37) представляет собой баланс механической энергии.

Для жидкостей

$$\int_1^2 v dp = (p_2 - p_1) v$$

где v можно рассматривать как постоянную величину.

Для газов точное значение этого интеграла зависит от вида течения. Например, для изотермического потока идеального газа получим:

$$\int_1^2 v dp = - \frac{RT}{M} \ln \frac{v_2}{v_1} = - \frac{RT}{M} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{II-38})$$

Определение падения давления в системе

Существует различие между падением давления и потерями на трение. Падение давления представляет собой превращение энергии давления в любую другую форму энергии, в то время как потеря на трение представляет собой абсолютную потерю общей энергии системы. Эти две величины связаны уравнением (II-37).

Для определения общего падения давления, когда имеется ряд местных сопротивлений, можно использовать два метода. Один из них заключается в подсчете падения давления для каждого местного сопротивления (с обязательным учетом алгебраического знака) и в последующем суммировании этих величин для всей системы. Второй метод состоит из подсчета потерь на трение для всех местных сопротивлений, суммирования всех этих величин и расчета по уравнению (II-37) общего падения давления.

Случаи сжимаемого потока с большими перепадами давления будут рассмотрены ниже.

БАЛАНС КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Суммарное количество движения в системе остается постоянным в процессе обмена количеством движения между двумя или более массами системы (закон сохранения количества движения). Рассмотрим две массы m_M и m_N , которые движутся в одном направлении, затем сталкиваются и после этого продолжают движение вместе в одном направлении с общей скоростью u . Баланс количества движения:

$$m_M u_M + m_N u_N = (m_M + m_N) u \quad (\text{II-39})$$

В этом случае происходит потеря кинетической энергии в процессе обмена количеством движения.

Для потока жидкостей уравнение количества движения можно представить следующим образом:

$$F = G \Delta u = \rho V \Delta u \quad (\text{II-40})$$

где F — сила, действующая на жидкость, n ; G — массовый расход потока, кг/сек ; Δu — изменение скорости, м/сек ; ρ — плотность жидкости, кг/м^3 , V — объемный расход, $\text{м}^3/\text{сек}$.

Ниже приведены примеры использования уравнения (II-40) для решения некоторых практических задач.

Удар струи о пластину. Для открытой струи, ударяющей о неподвижную наклонную пластину (рис. II-21), сила F , действующая перпендикулярно пластине, будет равна¹:

$$F = \rho V u \sin \theta \quad (\text{II-41})$$

где θ — угол наклона пластины.

Сила F является векторной величиной, и ее составляющие могут быть определены сложением векторов. Распределение потока:

$$V_1 = \frac{V}{2} (1 + \cos \theta) \quad (\text{II-42})$$

$$V_2 = \frac{V}{2} (1 - \cos \theta) \quad (\text{II-43})$$

¹ Dodge, Thompson, Fluid Mechanics, New York, 1937, pp. 114—115.

Уравнения (II-42) и (II-43) получены при условии, что нет потерь энергии (скорость остается неизменной) и что пластина гладкая (отсутствуют тангенциальные силы).

Для частного случая $\theta=90^\circ$, имеем:

$$F = \rho V u \quad (II-44)$$

$$V_1 = V_2 = \frac{V}{2} \quad (II-45)$$

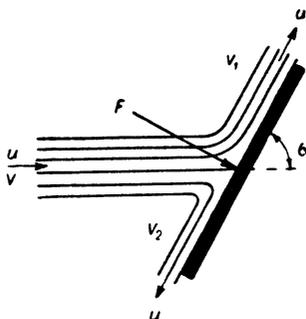


Рис. II-21. Удар струи о неподвижную наклонную пластину.

Силы, действующие в местах изгиба трубы. Силы, действующие со стороны текущей жидкости в местах изгиба трубы (рис. II-22), можно подсчитать из уравнения равновесия сил¹.

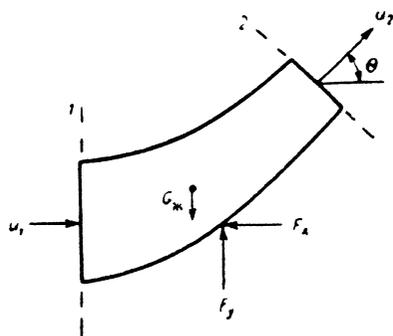


Рис. II-22. Силы, действующие в местах изгиба трубы.

Из равновесия сил, вызываемых изменениями давления, количества движения и веса, по направлениям x и y определим силы F_x и F_y , действующие со стороны изгиба на текущую жидкость:

$$F_x = p_1 A_1 - p_2 A_2 \cos \theta + \rho V (u_1 - u_2 \cos \theta) \quad (II-46)$$

$$F_y = G_{ж} g + (p_2 A_2 + \rho V u_2) \sin \theta \quad (II-47)$$

где F_x, F_y — силы, действующие со стороны изгиба на текущую жидкость в горизонтальном и вертикальном направлении, n ; p_1, p_2 — давления на входе и выходе, n/m^2 ; A_1, A_2 — площади поперечного сечения на входе и выходе, m^2 ; u_1, u_2 — скорости потока на входе и выходе, $m/сек$; V — объемный расход потока, $m^3/сек$; ρ — плотность жидкости, $кг/m^3$; $G_{ж}$ — вес жидкости в изгибе, n ; θ — угол выхода.

Силы, действующие со стороны текущей жидкости на изгиб, равны по величине и противоположны по знаку силам, получаемым из уравнений (II-46) и (II-47).

Эжекторы. Эжектор — это устройство, в котором кинетическая энергия одной жидкости (первичной) применяется для транспортировки другой жидкости (вторичной). Действие такого устройства может быть описано уравнениями количества движения, что и рассмотрим на примере тягового эжектора (рис. II-23). Первичная жидкость с высокой скоростью входит

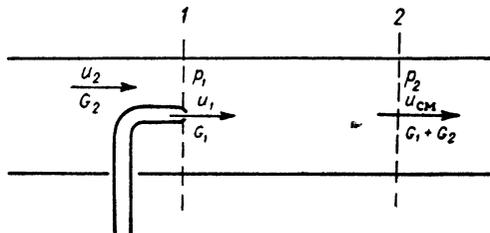


Рис. II-23. Тяговый эжектор.

в сечении 1 и смешивается со вторичной жидкостью, имеющей меньшую скорость. Допустим, что перемешивание завершается в сечении 2. При перемешивании большая часть количества движения первичной жидкости передается вторичной, в результате чего статическое давление в сечении 2 будет больше, чем в сечении 1. Это увеличение статического давления можно найти, составив уравнения давления и количества движения вдоль всасывающей трубы.

Для несжимаемых жидкостей разность $p_2 - p_1$ определяется из уравнения:

$$(p_2 - p_1) A = G_1 (u_1 - u_{см}) + G_2 (u_2 - u_{см}) \quad (II-48)$$

где p_1, p_2 — давления в сечениях 1 и 2 (рис. II-23), n/m^2 , A — площадь поперечного сечения трубы, m^2 ; G_1, G_2 — массовые расходы первичного и вторичного потоков, $кг/сек$; u_1, u_2 — скорости первичной и вторичной жидкостей, $m/сек$; $u_{см}$ — скорость смеси жидкостей, $m/сек$.

Применение уравнения кинетической энергии к эжекторам других типов можно найти в литературе¹.

Свободные струи. Свободная струя при выходе из отверстия захватывает окружающую жидкость и расширяется. Часть количества движения струи будет передаваться захваченной жидкости, а другая часть будет теряться вследствие турбулентности и градиентов статического давления поперек струи. Струю считают свободной, если площадь ее поперечного сечения составляет $<20\%$ общей площади поперечного сечения потока того участка, через который она течет².

Турбулентной струей называется свободная струя, для которой $Re > 2000$. Турбулентная свободная струя (рис. II-24) имеет следующие четыре участка течения³.

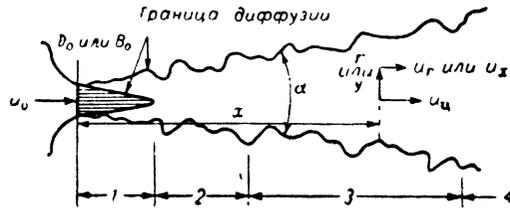


Рис. II-24. Профиль турбулентной свободной струи:

1—4 — участки струи.

Участок установления потока, длина которого равна примерно 5 диаметрам сопла или высоте щели (для щели бесконечной ширины). Жидкость в пределах этого конуса (или ядра той же длины) имеет скорость, приблизительно равную скорости выхода из отверстия.

¹ Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, Chap. 5.

² Elrod, Heating, Piping Air Conditioning, 26 (3), 149—151 (1954).

³ Tuve, Heating, Piping Air Conditioning, 25 (1), 181—191 (1953).

¹ Dodge, Thompson, Fluid Mechanics, New York, 1937, p. 122. — Venning, Elementary Fluid Mechanics, New York, 1961, p. 175.

Участок перехода, равный приблизительно 8 диаметрам сопла или несколько меньшему количеству высот щели.

Участок установившегося потока (основной участок струи) длиной ~ 100 диаметров сопла или ~ 2000 высот щели.

Конечный участок, где максимальная скорость быстро падает на небольшом расстоянии. Для воздушных струй скорость снижается до величины $< 0,3$ м/сек и струя обычно рассматривается как неподвижный слой.

Ниже приведены характеристики турбулентных свободных струй. Данные относятся к однородной воздушной системе (струя — воздушная и захватываемая среда — тоже воздух) при изотермических условиях.

1. Круглая струя, выходящая из отверстий со скругленными краями: продольное распределение скорости вдоль центральной линии струи ^{1, 2}

$$\frac{u_{ц}}{u_0} = K \frac{D_0}{x} \quad \left(\text{при } 7 < \frac{x}{D_0} < 100 \right)$$

($K = 5$ для $u_0 = 2,5 + 4,8$ м/сек; $K = 6,2$ для $u_0 = 10 + 52$ м/сек); радиальное распределение продольной скорости ²

$$\lg \frac{u_{ц}}{u_r} = 40 \left(\frac{r}{x} \right)^2 \quad \left(\text{при } 7 < \frac{x}{D_0} < 100 \right) \quad (\text{II-49})$$

угол струи ^{1, 2}

$$\alpha \approx 20^\circ \quad \left(\text{при } \frac{x}{D_0} < 100 \right)$$

унос окружающей среды ³

$$\frac{V}{V_0} = 0,32 \frac{x}{D_0} \quad \left(\text{при } 7 < \frac{x}{D_0} < 100 \right)$$

2. Струя, выходящая из щели бесконечной ширины со скругленными краями (отношение ширины щели к высоте > 15): продольное распределение скорости вдоль центральной линии струи

$$\frac{u_{ц}}{u_0} = 2,28 \left(\frac{B_0}{x} \right)^{0,5} \quad \left(\text{при } 5 < \frac{x}{B_0} < 2000 \text{ и } u_0 = 12 + 55 \text{ м/сек} \right)$$

поперечное распределение продольной скорости ³

$$\lg \frac{u_{ц}}{u_x} = 18,4 \left(\frac{y}{x} \right)^2 \quad \left(\text{при } 5 < \frac{x}{B_0} < 2000 \right)$$

угол струи ³ α немного больше угла круглой струи;

унос окружающей среды ³

$$\frac{V}{V_0} = 0,62 \left(\frac{x}{B_0} \right)^{0,5} \quad \left(\text{при } 5 < \frac{x}{B_0} < 2000 \right)$$

В этих уравнениях приняты следующие обозначения: B_0 — высота щели, м; D_0 — диаметр отверстия, м; V — общий объемный расход струи на расстоянии x , м³/сек; V_0 — начальный объемный расход струи, м³/сек; r — радиус, м; $u_{ц}$ — скорость струи по центральной линии, м/сек; u_0 — начальная скорость струи, м/сек; u_r — продольная скорость при радиусе r , м/сек; u_x — продольная скорость на расстоянии y , м/сек; x — расстояние от места выхода струи, м; y — расстояние от центральной линии струи, м.

Приведенные характеристики могут быть использованы и для других систем. Угол струи и коэффициенты уравнений зависят от природы жидкостей. Для водной системы угол струи при круглом ее сечении будет равен 14° , а унос составит 70% уноса для воздушной системы ⁴.

В литературе имеются также данные для прямоугольных струй (с различным отношением ширины к высоте) ⁵, для щелевых струй, изливающихся в движущуюся окружающую среду ⁶, и для соосных газовых струй ⁷.

Градиенты плотности оказывают влияние на скорость распространения однофазной свободной струи. Струя более низкой

(высокой) плотности, чем окружающая жидкость, будет распространяться быстрее (медленнее) струй той же плотности, что и окружающая жидкость ¹.

По ламинарным струям в литературе приводятся небольшое количество экспериментальных данных, но имеются теоретические анализы распределения скоростей и отношений уноса ².

ДВИЖЕНИЕ ЖИДКОСТИ В ТРУБАХ И КАНАЛАХ

Распределение скорости потока

При ламинарном течении в круглых трубах распределение скорости параболическое, с максимальной скоростью в центре, равной двукратной средней скорости $u_{ср}$. Скорость u в любой точке поперечного сечения определяется с помощью уравнения ³:

$$\frac{u}{u_{ср}} = 2 \left(1 - \frac{r^2}{r_T^2} \right)$$

где r — радиус в точке замера; r_T — радиус трубы.

Соответствующее распределение времени пребывания при ламинарном течении можно получить по формуле ⁴:

$$F(\tau) = 1 - \frac{1}{4} \cdot \frac{\tau_{ср}}{\tau} \quad \left(\text{для } \frac{\tau_{ср}}{\tau} < 2 \right) \quad (\text{II-50})$$

где $F(\tau)$ — часть жидкости, имеющая время пребывания $< \tau$; $\tau_{ср}$ — среднее время пребывания в системе.

В переходной области ($2000 < Re < 3000$) профиль скоростей становится более плоским и отношение u/u_{\max} увеличивается (см. рис. II-11). При более высоких числах Рейнольдса течение становится турбулентным и профиль скоростей в трубах с гладкими стенками характеризуется наличием ламинарного пограничного слоя, турбулентного ядра и буферного слоя между ними. Для турбулентного течения в трубах с шероховатыми стенками, местная скорость в турбулентном ядре будет равна ⁵:

$$u^+ = 8,5 + 2,5 \ln \frac{y}{e} \quad (\text{II-51})$$

Здесь $u^+ = u/u^*$; u — местная (локальная) скорость на расстоянии y м от стенки трубы, м/сек; $u^* = \sqrt{\tau_0/\rho}$ — так называемая «скорость трения», м/сек; $\tau_0 = \Delta p D / 4L$ — касательное напряжение у стенки, н/м²; ρ — плотность жидкости, кг/м³; Δp — перепад давления, н/м²; D — внутренний диаметр трубы, м; L — длина трубы, м; e — высота шероховатостей стенки трубы, м.

Известны также уравнения, описывающие распределение времени пребывания для турбулентного течения в трубах ⁴.

В литературе имеются данные о распределении скоростей ламинарного и турбулентного потоков в трубопроводах кольцевого сечения, между бесконечными параллельными плоскостями и в каналах некруглого поперечного сечения ⁶.

¹ Keagy, Weller, Proc. Heat Transfer and Fluid Mech. Inst., ASME, June 22–24, 1949, pp. 89–98. — Cleaves, Boelter, Chem. Eng. Progr., 43, 123–131 (1947).

² Schlichting, Boundary Layer Theory, New York, 1960, pp. 164–168, 181–184.

³ Knudsen, Katz, Fluid Dynamics and Heat Transfer, New York, 1958, p. 86.

⁴ Danckwerts, Chem. Eng. Sci., 2, 1–12 (February 1953).

⁵ Knudsen, Katz, Там же, pp. 154–169.

⁶ Knudsen, Katz, Fluid Dynamics and Heat Transfer, New York, 1958. — Purday, Mechanics of Viscous Flow, Chap. II, New York, 1949. — Rouse, Advanced Mechanics of Fluids, New York, 1959, p. 219. — Coldstein, Modern Developments in Fluid Dynamics, vol. 2, Oxford, London, 1938, pp. 359–360.

¹ Nottage, Slaby, Gojsza, Heating, Piping Air Conditioning, 24 (1), 165–176 (1952).

² Tuve, Там же.

³ Albertson, Dai, Jensen, Rouse, Proc. Am. Soc. Civil Engrs, 74, 1571–1596, 1948.

⁴ Donald, Singer, Trans. Inst. Chem. Engrs, 37, 255–267 (1959).

⁵ Elrod, Там же.

⁶ Weinstein, Osterle, Forstall, J. Appl. Mech., 23, 437–443 (1956).

⁷ Forstall, Shapiro, J. Appl. Mech., 17, 399–408 (1950).

Аналитически выведены уравнения для ламинарного течения в открытых каналах, имеющих полукруглые, прямоугольные, треугольные, эллиптические, трапециевидальные и другие сечения¹.

Экспериментально определены профили скоростей для турбулентного потока в треугольных желобах и в каналах различных форм поперечных сечений².

Несжимаемый поток

Можно считать, что поток несжимаем, когда текущим веществом является жидкость или газ, плотность которого меняется не более чем на 10%. Если принять плотность среды по параметрам входного отверстия,

в том случае, когда две из них известны, производится подстановка данных в соответствующее уравнение баланса механической энергии после того, как будут вычислены потери на трение.

Уравнение для стационарного потока в круглых трубах, заполненных жидкостью, имеет при изотермических условиях следующий вид¹:

$$\Delta p = \frac{4fL}{D} \cdot \frac{\rho u^2}{2} \quad (\text{II-52})$$

где Δp — потери давления на трение, н/м^2 ; D — диаметр канала, м ; L — длина канала, м ; ρ — плотность

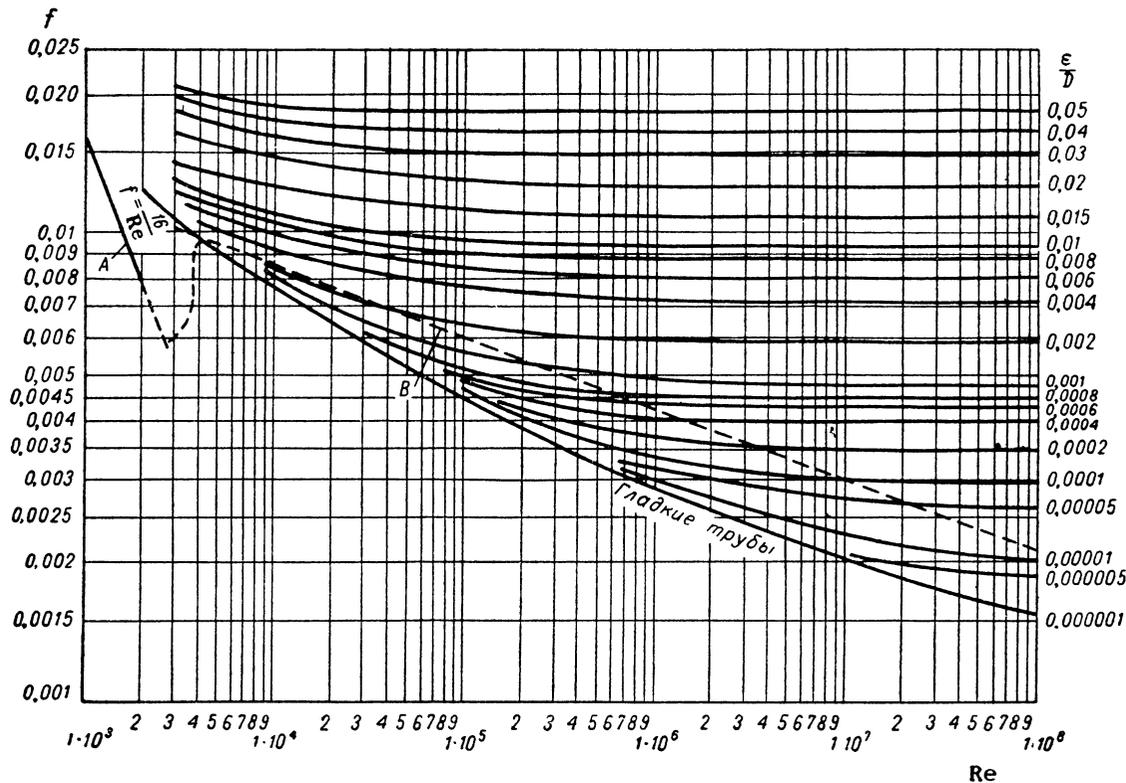


Рис. II-25. Значения коэффициентов трения f [по данным Moody, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 66, 671 (1944)].

то ошибка при расчете падения давления в этом случае обычно не превышает пределов неопределенности для коэффициента трения. При значительных изменениях плотности среды следует использовать более точные методы, описанные ниже (см. «Сжимаемый поток»).

Определение одной из трех величин (скорости истечения, размера канала, потери давления или напора)

жидкости, кг/м^3 ; u — скорость жидкости, м/сек ; f — коэффициент трения Фаннинга (безразмерный).

Коэффициент трения f является функцией числа Рейнольдса Re и шероховатости внутренней поверхности канала ϵ .

В практике пользуются зависимостью коэффициента трения f от числа Рейнольдса Re и относительной шероховатости ϵ/D (рис. II-25). Здесь D — внутренний

¹ В технической литературе широко используется также аналогичное уравнение Дарси — Вейсбаха:

$$\Delta p = \lambda \frac{L}{D} \cdot \frac{\rho u^2}{2}$$

где $\lambda = 4f$. — Прим. ред

¹ Straub, Silberman, Nelson, Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 123, 685—714, 1958.

² O'Brien, Hickox, Applied Fluid Mechanics, New York, 1937, pp. 268—270. — Chow, Open-channel Hydraulics, New York, 1959 pp. 24—29.

диаметр трубы, м. Значения ϵ (в м) для различных материалов¹:

Латунь, свинец, стекло и т. д. (гладкие трубы)	0,00000153
Сортовая сталь или железо	0,0000457
Асфальтированный чугун	0,000123
Оцинкованное железо	0,000153
Чугун	0,00026
Дерево	0,000183—0,00092
Бетон	0,000305—0,00305
Клепаная сталь	0,00092—0,0092

Подстановка уравнения кривой А ($f=16/Re$), представленной на рис. II-25, в выражение (II-52) дает закон Пуазейля для ламинарного течения ($Re \leq 2000$), — см. табл. II-6.

Для быстрого решения уравнения (II-52) при $Re > 2000$ можно использовать номограмму².

Номограммы для нахождения падения давления с учетом шероховатости поверхности трубы, а также для определения скорости течения или размера трубы, когда одна из этих величин неизвестна, но известно падение давления, приведены в одной из работ Арнольда³.

Для приближенных расчетов и для проверки расчета можно пользоваться понятием скоростного напора (давления)⁴. Скоростной напор $h_{ск} = u^2/2g$, а потеря напора в прямой трубе $4fL/D$. Значение $h_{ск}$ для единичной потери скоростного напора даны в табл. II-5.

ТАБЛИЦА II-5

Приближенные значения $h_{ск}$ для единичной потери скоростного напора

Вещество	Скорость потока, м/сек	Скоростной напор
Любая жидкость	2,45	0,305 м
Вода	1,22	$6,9 \cdot 10^2$ н/м ²
	3,66	$6,9 \cdot 10^3$ н/м ²
Воздух (52° С, 1 ат)	15,3	12,7 мм вод. ст.
	21,4	25,4 мм вод. ст.
	30,5	50,8 мм вод. ст.

Эквивалентные длины труб, приходящиеся на единичную потерю скоростного напора: для воды $L/D=45$ (при $f=0,0055$); для воздуха $L/D=55$ (при $f=0,0045$).

Для трубопроводов любых форм поперечного сечения (кроме круглых трубопроводов, заполненных целиком, и открытых каналов при незначительной глубине турбулентного потока) можно применять уравнение (II-52), если D заменить эквивалентным диаметром, равным $4r_r$. В литературе приведены значения коэффициентов трения для трубопроводов кольцевых сечений с внутренними оребренными трубками и для кольцевых труб⁵. В области ламинарного течения для заполненных целиком трубопроводов следует применять формулы из табл. II-6. Падение давления $p_1 - p_2$ измеряется между двумя точками, находящимися одна от другой на расстоянии L м, которое должно обеспечивать нормальное распределение скоростей.

В случае коротких труб могут быть получены неверные результаты, если при измерении падения давления не учитываются поправки на концевой эффект. Порядок выбора этих поправок дан на стр. 150—152.

Коэффициент трения для неизотермического потока жидкости значительно возрастает при охлаждении жидкости и уменьшается при ее нагревании. Чтобы

ТАБЛИЦА II-6

Массовые расходы G (в кг/сек)

Обозначения: a, b, D — характеристические длины, м; L — длина пути, м; M — молекулярный вес (молекулярная масса), кг/кмоль; p_1, p_2 — статические давления в точках замера, н/м²; $R = 8,31 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·град) — универсальная газовая постоянная; T — температура, °К; z — коэффициент сжимаемости (безразмерный); α — угол между осью трубопровода и горизонталью; ρ — плотность жидкости, кг/м³; μ — вязкость, н·сек/м²; u — линейная скорость, м/сек; g — ускорение силы тяжести, м/сек².

Целиком заполненные трубопроводы

$$\text{Для жидкостей } N = \frac{\rho}{\mu} \left(\rho g \sin \alpha + \frac{p_1 - p_2}{L} \right)$$

$$\text{Для газов } N = \frac{M}{2zRT\mu} \left(\frac{p_1^2 - p_2^2}{L} \right)$$

Поперечное сечение трубопровода	Теоретический массовый расход G , кг/сек	Литература
Круг (диаметр D)	$G = \frac{\pi D^4 N}{128}$ [для жидкостей это сводится к $p_1 - p_2 = \frac{32\mu Lu}{D^2}$ (закон Пуазейля), если труба горизонтальна]	1, 2
Эллипс (полуоси a и b)	$G = \frac{\pi a^3 b^3}{a^2 + b^2} \cdot \frac{N}{4}$	2
Прямоугольник (ширина a , высота b)	$G = \frac{ab^3 N}{K}$	3
a/b	1 2 3 4 5 10 ∞ (бесконечные параллельные пластины)	
K	28,6 17,5 15,3 14,2 13,7 12,8 12	
Бесконечные параллельные пластины (ширина потока $a = \infty$, расстояние между пластинами b , т. е. прямоугольник с $a/b = \infty$)	$G = \frac{b^3 N}{12}$ (на единицу ширины)	1, 3
Кольцо (внешний диаметр D_2 , внутренний диаметр D_1)	$G = \frac{\pi(D_2^2 - D_1^2)N}{128} \left(D_2^2 + D_1^2 - \frac{D_2^2 - D_1^2}{2,3 \lg \frac{D_2}{D_1}} \right)$	2

Примечание. Если падение давления $< 10\%$ абсолютного давления ниже по течению от точки замера, то для газов можно применять приближенное выражение

$$N = \frac{\rho(p_1 - p_2)}{\mu L}$$

¹ Moody, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 66, 671—684 (1944).

² Genereaux, Chem. a. Met. Eng., 44, 241 (1937).

³ Arnold, Chem. Eng., 66 (11), 103—106 (1959).

⁴ Lapple, Chem. Eng., 56 (5), 96—104 (1949).

⁵ Knudsen, Katz, Там же, pp. 193—205.

Продолжение

Открытые каналы

Здесь $N = \frac{g \rho^2 \sin \alpha}{\mu}$. Уравнения пригодны при незначительном изменении глубины.

Поперечное сечение канала	Теоретический массовый расход G , кг/сек	Литература
Прямоугольник (ширина a , глубина $b/2$)	$G = \frac{ab^3N}{2K}$	4
$a/b \dots \dots 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 10 \quad \infty$ (бесконечная плоская плита)		
$K \dots \dots 28,6 \quad 17,5 \quad 15,3 \quad 14,2 \quad 13,7 \quad 12,8 \quad 12$		
Плоская бесконечная плита (ширина потока $a = \infty$, глубина потока $b/2$)	$G = \frac{b^3N}{24}$ (на единицу ширины)	4
V-образный желоб (угол 90° ; биссектриса угла вертикальная, максимальная глубина потока a)	$G = \frac{a^4N}{57}$	5

Литература к табл. VI-2:

I. Dryden, Murnaghan, Bateman, Hydrodynamics, New York, 1956, pp. 178, 184-185. — 2 Lamb, Hydrodynamics, Cambridge, New York, 1932, p. 587.—3. Purday, An Introduction to the Mechanics of Viscous Flow, New York, 1949, pp. 16-18.—4. Owen, Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 119, 1157-1175 (1954).—5. Straub et al., Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 123, 685-714 (1958).

получить величину f для неизотермического потока жидкости, сначала находят значение f для изотермического потока при температуре течения (данные в основном имеются для масел). В случае охлаждения полученное значение f делят на $(\mu/\mu_{ст})^{0,23}$ для ламинарного течения или на $(\mu/\mu_{ст})^{0,11}$ для турбулентного, а в случае нагревания — на $(\mu/\mu_{ст})^{0,38}$ для ламинарного течения или на $(\mu/\mu_{ст})^{0,17}$ для турбулентного¹. Здесь μ — вязкость при температуре потока, а $\mu_{ст}$ — вязкость при температуре стенки. Плотность жидкости ($\rho=1/v$) меняется в зависимости от температуры, но вследствие несжимаемости не зависит от давления.

Таким образом, для расчета падения давления в заполненных целиком трубопроводах может быть получено следующее уравнение:

$$p_1 - p_2 = (G')^2 (v_2 - v_1) + \int_0^L \left(\frac{(G')^2 f v_{ср}}{2r_r} + K \rho_{ср} g \right) dx \quad (II-53)$$

где p_1, p_2 — статические давления в точках замера, n/m^2 ; G' — массовая скорость, $кг/(м^2 \cdot сек)$; v_1, v_2 — удельные объемы в точках замера, $м^3/кг$; f — коэффициент трения (безразмерный); x — расстояние от входа до второй точки замера, $м$; L — длина трубопровода, $м$; $v_{ср}$ — средний удельный объем, $м^3/кг$; $\rho_{ср}$ — средняя плотность, $кг/м^3$; r_r — гидравлический радиус, $м$; $K = \sin \theta$; θ — угол наклона к горизонтали.

Из уравнения (II-53) можно получить следующее выражение:

$$p_1 - p_2 = (G')^2 (v_2 - v_1) + \frac{(G')^2 v_{ср} L f}{2r_r} + K \rho_{ср} g L \quad (II-54)$$

Следует иметь в виду, что $v_{ср} \neq 1/\rho_{ср}$ и что обе эти величины взяты как средние по отношению к длине, а не к давлению.

Данные для открытых каналов основываются главным образом на экспериментальных результатах исследования турбулентного движения воды и приводятся в виде коэффициентов Шези (Chézy), используемых в уравнении¹:

$$u = C \sqrt{r_r S} \quad (II-55)$$

где u — скорость, $м/сек$; C — коэффициент Шези ($C = \sqrt{2g/f}$), $м^{0,5}/сек$; r_r — гидравлический радиус, $м$; S — наклон канала для небольших изменений глубины потока.

Коэффициенты Шези можно определить по формуле:

$$C = \frac{r_r^{0,167}}{n} \quad (II-56)$$

где n — коэффициент шероховатости, имеющий следующие значения²:

Чугунная труба	0,014
Клепаная стальная труба	0,017
Остеклованная канализационная труба	0,015
Бетонная труба	0,015
Деревянная труба	0,012
Желоб из строганых досок	0,013

Полукруглый металлический желоб:

гладкий	0,013
рифленый	0,028

Земляной канал:

прямой и ровный	0,023
извилистый, с медленным течением	0,028
вырытый землечерпалкой	0,030
Чистый, с прямыми берегами, полный канал	0,030

Извилистый канал:

с ямами и мелями	0,040
с каменистыми участками	0,055
Участки каналов с медленным течением и очень глубокие заводи, сильно заросшие травой	0,070—0,125

При турбулентном течении других жидкостей в открытых каналах следует пользоваться уравнением (II-52) и табл. II-4 или подсчитать коэффициент Шези по соответствующим значениям f . При ламинарном течении рекомендуется использовать уравнения, приведенные в табл. II-6. Расчетные уравнения для открытых каналов различных форм поперечного сечения

¹ Rouse, Engineering Hydraulics, New York, 1950, p. 591.
² King, Handbook of Hydraulics, New York, 1954, p. 7-20.— Chow, Open-channel Hydraulics, New York, 1959, pp. 110-123.

⁴ Sieder, Tate, Ind. Eng. Chem., 28, 1429-1435 (1936).

можно найти также в литературе¹. Критическое значение числа Рейнольдса ($4r_{кр}u\rho/\mu$) для гладких каналов будет несколько выше, чем для гладких круглых труб ($Re=2000 \div 4000$ в зависимости от формы поперечного сечения канала)^{1, 2}.

Сжимаемый поток

Если при течении газа падение давления достаточно велико по сравнению с давлением у входа и вызывает более чем 10% уменьшение плотности газа, поток считается сжимаемым. В этом случае следует применять формулы, учитывающие изменение как плотности, так и скорости.

Для газов при $p \geq 1$ ат переход из одного режима течения в другой происходит в области значений чисел Рейнольдса от 2000 до 3000. Выше переходной области течение будет турбулентным, ниже — ламинарным.

При низких давлениях или при течении через отверстия очень малых диаметров встречается другой вид течения — молекулярное течение. В этом случае длина среднего свободного пробега молекулы [см. уравнение (II-76)] является величиной того же порядка, что и диаметр отверстия или канала. При таком потоке молекула газа движется независимо от других молекул. Когда длина среднего свободного пробега молекулы газа находится в пределах от 1% до 65% диаметра канала, слой газа у стенки канала приобретает некоторую скорость скольжения. Такой поток называется скользящим и рассматривается как сочетание ламинарного и молекулярного потоков. Скользящий и молекулярный потоки часто встречаются в технике низких давлений.

Турбулентный поток. Общие методы и формулы, предложенные для несжимаемого потока, применимы и для сжимаемого потока на длине трубопровода, равной dx , где плотность среды может считаться постоянной. Таким образом, уравнение, выраженное в дифференциальной форме, имеет вид:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{4fu^2}{2D} = \frac{fu^2}{2r_r} = \frac{(G')^2 f}{2\rho^2 r_r} \quad (\text{II-57})$$

где P — потери энергии на трение, $n \cdot m/kg$; G' — массовая скорость потока, $kg/(m^2 \cdot сек)$.

Подстановка уравнения (II-57) в (II-37) дает:

$$v dp + u du = - \left(\frac{fu^2}{2r_r} + g \sin \theta \right) dx \quad (\text{II-58})$$

где $v=1/\rho$ — удельный объем газа, m^3/kg ; $\sin \theta \cdot dx = dz$ — вертикальное расстояние, на которое поднимается газ при движении по трубе, m .

В уравнении (II-37) $W'=0$ при условии, что на линии нет насоса. В прямом трубопроводе массовая скорость $G'=u/v$ постоянна, поэтому если ρ является функцией только v , то $v \cdot d\rho = \Phi(v) \cdot dv$.

Когда величина $\sin \theta$ постоянна, переменные в уравнении (II-58) могут быть разделены и проведено интегрирование (иногда необходимо графическое интегрирование).

Приведенные ниже результаты получены из уравнения (II-58) для случая идеальных газов ($p v = RT/M$). Обозначения: A — площадь, m^2 ; $A_{кр}$ — площадь потока при критических условиях, m^2 ; D — диаметр, m ; f —

коэффициент трения (безразмерный); G — массовый расход, $kg/сек$; $G'=u\rho=uv$ — массовая скорость, $kg/(сек \cdot m^2)$; $G'_{кр}$ — критическая или максимальная массовая скорость, $kg/(сек \cdot m^2)$; $k=C_p/C_v$ — отношение удельных теплоемкостей при постоянных давлениях и объеме; L — длина, m ; M — молекулярный вес (молекулярная масса), $kg/кмоль$; $N=fL/r_r$ — потери на трение, выраженные числом коротостных напоров; $p_{кр}$ — критическое давление (абсолютное), n/m^2 ; p_0 — абсолютное давление в резервуаре или большой камере, n/m^2 ; p_1, p_2 — абсолютные давления на входе и выходе соответственно, n/m^2 ; p_3 — абсолютное давление окружающей среды, n/m^2 ; $r_{кр}=\rho_{кр}/\rho_0$; $R=8,31 \cdot 10^3$ $дж/(кмоль \cdot град)$ — универсальная газовая постоянная; T — температура, $^\circ K$; u — скорость, $m/сек$; $u_{кр}$ — критическая скорость, $m/сек$; v — удельный объем, m^3/kg ; $v_{кр}$ — критический удельный объем, m^3/kg ; μ — вязкость, $n \cdot сек/m^2$; ρ — плотность, kg/m^3 .

Изотермический поток в горизонтальных трубопроводах. Интегрирование уравнения (II-58) дает¹:

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{fL(G')^2 RT}{r_r M} \left(1 + \frac{4,61r_r}{fL} \lg \frac{p_1}{p_2} \right) \quad (\text{II-59})$$

Для трубопроводов большой длины при незначительном падении давления уравнение (II-59) можно записать следующим образом:

$$p_1 - p_2 = \frac{fL(G')^2}{2\rho_{ср} r_r} \quad (\text{II-60})$$

где $\rho_{ср}$ — плотность при среднем давлении $(p_1 + p_2)/2$.

Для трубопроводов круглого сечения уравнение (II-60) можно привести к виду:

$$G = \frac{\pi}{8} \sqrt{\frac{(p_1^2 - p_2^2) D^5 M}{fLRT}} \quad (\text{II-61})$$

В прямых трубопроводах течение бывает скорее адиабатическим, чем изотермическим. Как будет показано ниже, данные для адиабатического потока мало отличаются от данных для изотермического потока.

Адиабатический поток в горизонтальных трубопроводах. Если принять, что условия течения определяются адиабатическим расширением газа у входного отверстия в сопло, ведущее из камеры, в которой скорость незначительна, и нет трения, то можно применить удобный графический метод интегрирования уравнения (II-58) для адиабатического потока в горизонтальных трубопроводах². Принятые условия течения близки к реальным, так как отклонение действительного входного отверстия от формы идеального сопла компенсируется увеличением длины трубы. Экспериментальные данные показывают, что коэффициент трения в этом случае является той же функцией числа Рейнольдса для сжимаемого потока, что и для несжимаемого³.

Для данного диаметра трубы массовая скорость и коэффициент трения являются функцией вязкости, которая, в свою очередь, зависит от температуры. Так как для адиабатического сжимаемого потока значения чисел Рейнольдса обычно высокие, то изменения коэффициента трения, вызванные изменением температуры

¹ Dodge, Chemical Engineering Thermodynamics, New York, 1944, pp. 349—350.

² Lapple, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 385—432 (1943).

³ Keenan, Neuman, J. Appl. Mechanics, 13, A-91—A-100 (1946).

¹ Straub, Silberman, Nelson, Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 123, 685—714 (1958).

² Owen, Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 119, 1157—1175 (1954).

по длине трубы, невелики. Таким образом, коэффициент трения можно считать постоянным.

Для системы, показанной на рис. II-26, имеем:

$$\frac{v_1}{v_0} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{1/k} \quad (II-62)$$

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{(k-1)/k} \quad (II-63)$$

$$\frac{p_0}{p_1} = \left[1 + \frac{(G')^2}{2} \left(\frac{k-1}{k}\right) \frac{RT_1}{Mp_1^2}\right]^{k/(k-1)} \quad (II-64)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{v_2}{v_1} \quad (II-65)$$

Диаграммы, представленные на рис. II-27, дают соотношение между величинами p_2/p_0 (или p_3/p_0) и $G'/G'_{кр, i}$ при трех значениях k и различных N . Здесь

$$G'_{кр, i} = \sqrt{\frac{p_0}{2,718v_0}} = p_0 \sqrt{\frac{M}{2,718RT_0}} \kappa_2 / (m^2 \cdot сек) \quad (II-66)$$

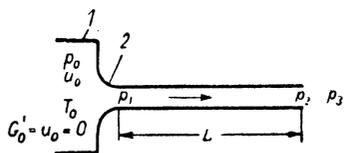


Рис. II-26. Труба, выходящая из большой камеры:

1 — большая камера; 2 — горловина сопла.

Величина $G'_{кр, i}$ является максимальной массовой скоростью, предположительно достигаемой при изотермическом расширении в системе, представленной на рис. II-26, когда $N=0$. Такое изотермическое расширение практически неосуществимо. Отношение p_2/p_0 и p_3/p_0 идентичны, если для данного значения N массовая скорость меньше максимальной или критической величины $G'_{кр}$. Это справедливо для величин, лежащих выше пунктирных линий на рис. II-27. Если p_3/p_0 меньше величины p_2/p_0 , соответствующей $G'_{кр}$, то течение не будет зависеть от p_3 . Пунктирные линии являются границами отношения p_2/p_0 при течении в критических условиях. Допустима интерполяция данных, полученных по этим диаграммам, для других значений k .

Когда надо найти действительную величину G' , принимают $f=0,0045$ и определяют пробное значение G' , по которому рассчитывают число Рейнольдса. Затем находят f по рис. II-25 и повторяют вычисления, используя скорректированное значение f . Если в трубопроводе имеются фитинги, значение N , определенное для прямой трубы, надо увеличить на число скоростных напоров, эквивалентное потерям в фитингах (см. табл. II-7). Однако если поперечное сечение одного из фитингов значительно меньше сечения трубопровода,

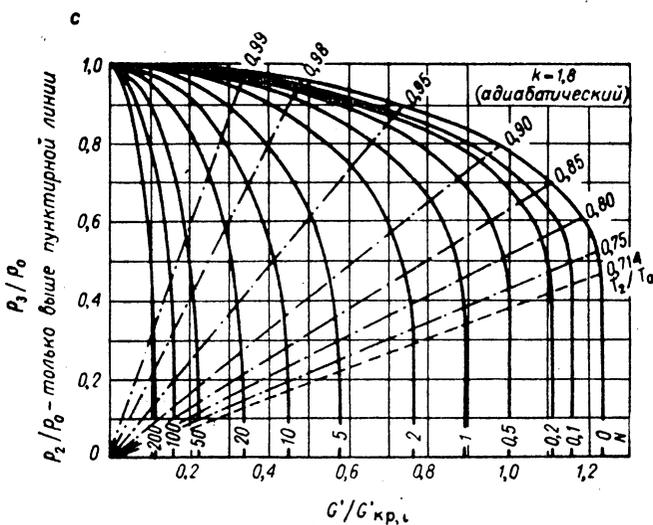
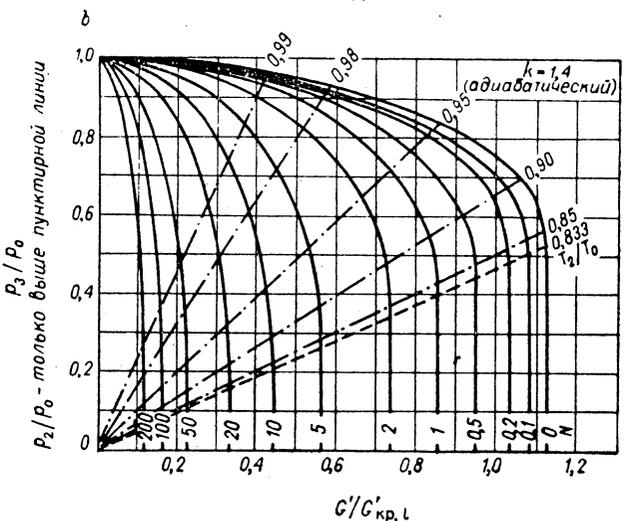
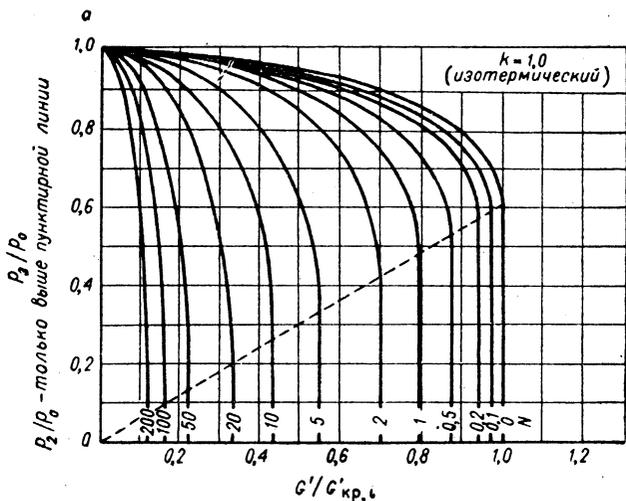


Рис. II-27. Диаграммы для изотермического (а) и адиабатического (b, c) потоков сжимаемых газов, текущих по трубопроводам при большом перепаде давлений [Larple, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 385 (1943)].

то можно получить неверные результаты, так как критическая скорость потока через сужение может ограничить пропускную способность линии. Это случается в тех случаях, когда в месте сужения скорость приближается к звуковой. Для входных отверстий с острыми кромками диаграммы дают достаточно точные результаты, если к величине N для данного трубопровода прибавить 0,5 [в этом случае уравнения (II-62) — (II-64) неприменимы, так как они получены только для входных отверстий со скругленными кромками].

Диаграммы, представленные на рис. II-27, можно использовать также для подсчета перепада давления между двумя сечениями трубопровода. Пусть условия течения в данном сечении и массовая скорость потока известны. Необходимо определить давление в каком-либо сечении ниже по течению. Обозначим известные условия через T_1 и p_1 . Таким образом, отношения $G'/G'_{1\text{кр}, i}$, p_2/p_1 и T_2/T_1 выражают известные нам условия и могут быть соотнесены с величинами $G'/G'_{\text{кр}, i}$, p_1/p_0 и T_1/T_0 . Следовательно:

$$\frac{G'}{G'_{1\text{кр}, i}} = \frac{G'}{G'_{\text{кр}, i}} \cdot \frac{\sqrt{T_1/T_0}}{p_1/p_0} \quad (\text{II-67})$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_2/p_0}{p_1/p_0} \quad (\text{II-68})$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2/T_0}{T_1/T_0} \quad (\text{II-69})$$

Здесь

$$G'_{1\text{кр}, i} = \sqrt{\frac{p_1}{2,718v_1}} = p_1 \sqrt{\frac{M}{2,718RT_1}} \quad (\text{II-70})$$

Сначала зададимся значением $G'/G'_{\text{кр}, i}$ и по соответствующей диаграмме найдем p_1/p_0 и T_1/T_0 для $N=0$. Затем подсчитаем $G'/G'_{\text{кр}, i}$ по уравнению (II-67). Принимая полученное таким способом значение $G'/G'_{\text{кр}, i}$, будем повторять все предыдущие действия до тех пор, пока расчетное значение $G'/G'_{\text{кр}, i}$ не станет равным последнему принятому значению $G'/G'_{\text{кр}, i}$. Используя конечное значение $G'/G'_{\text{кр}, i}$, найдем по диаграмме значения p_1/p_0 при $N=0$ и p_2/p_0 при $N=4fL/D$. Величину p_2 можно рассчитать теперь по уравнению (II-68).

Значения p_0 и T_0 , вообще говоря, являются условиями необходимыми для обеспечения параметров p_1 и T_1 в исходном сечении (например, условиями в камере, необходимыми для обеспечения определенных значений p_1 и T_1 в горловине сопла при отсутствии грения, — см. рис. II-26).

В литературе имеются также другие диаграммы для сжимаемых потоков¹.

Течение через сопла Лавала. При очень высоких давлениях в камере или очень низких давлениях в пространстве истечения скорость истечения из сопла может быть сверхзвуковой, т. е. больше критической скорости. Для того чтобы получить определенную скорость адиабатического расширения газа (наибольшую скорость истечения), применяют сопла Лавала (рис. II-28).

Из законов термодинамики можно получить следующие соотношения для случая $p_2/p_0 < r_{\text{кр}}$ {где $r_{\text{кр}} =$

$= [2/(k+1)]^{k/(k-1)}$ — см. уравнение (II-14)}:

$$u_{1\text{кр}} = \sqrt{kp_{\text{кр}}v_{\text{кр}}} = \sqrt{\frac{2kp_0v_0}{k+1}} \quad (\text{II-71})$$

$$G'_{1\text{кр}} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{(k+1)/2(k-1)} \sqrt{\frac{kp_0}{v_0}} \quad (\text{II-72})$$

$$p_{1\text{кр}} = p_0 \left(\frac{2}{k+1}\right)^{k/(k-1)} \quad (\text{II-73})$$

$$\left(\frac{A_{1\text{кр}}}{A_2}\right)^2 = \left(\frac{2}{k-1}\right) \left(\frac{k+1}{2}\right)^{(k+1)/(k-1)} \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{2/k} \times \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{(k-1)/k}\right] \quad (\text{II-74})$$

$$\left(\frac{u_2}{u_{1\text{кр}}}\right)^2 = \left(\frac{k+1}{k-1}\right) \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{(k-1)/k}\right] \quad (\text{II-75})$$

В сопле Лавала предельная скорость адиабатического расширения достижима только при $p_2 = p_3$. Расширение в сопле будет неполным при $p_2 > p_3$. При $p_2 < p_3$ произойдет ударное сжатие.

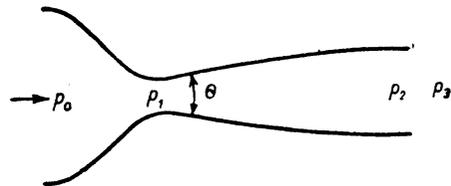


Рис. II-28. Сопло Лавала.

Форма сужающейся секции подобна форме простого сужающегося сопла. Расширяющаяся секция имеет специальный профиль для получения равномерного, параллельного, свободного от ударов, сверхзвукового потока¹. Если сопло используется в качестве ударного устройства², то расширяющаяся часть может быть конической с общим углом $\theta = 30^\circ$. Необходимо отметить, что при $p_2/p_0 > [2/(k+1)]^{k/(k-1)}$ скорость истечения будет сверхзвуковой. В таких случаях можно пользоваться простым сужающимся соплом.

Ламинарный поток. Для ламинарного потока газов в трубопроводах различных форм при изотермических условиях уравнение (II-60) может быть сведено к зависимостям, данным в табл. II-6.

Скользкий поток. Такой поток используется обычно при $X = 0,014 \div 1,0$. Здесь X определяется выражением³:

$$X = \frac{\lambda}{D} \sqrt{\frac{8}{\pi}} = \frac{2\mu}{p'_{\text{ср}} D} \sqrt{\frac{R'T}{Mq}} \quad (\text{II-76})$$

где λ — длина среднего свободного пробега молекулы, м; D — диаметр канала, м; μ — вязкость газа при нормальном давлении (1 атм) и температуре T , н · сек/м²; $p'_{\text{ср}}$ — среднее абсолютное давление, мм рт. ст.; $R' = 1,93 \cdot 10^4$ мм рт. ст. · м³/(кмоль · град) — газовая постоянная; T — температура газа, °К; M — молеку-

¹ Liepmann, Roshko, Elements of Gasdynamics, New York, 1957, p. 284.

² Sutton, Rocket Propulsion Elements, New York, 1956, p. 75.

³ Brown et al., J. Appl. Phys., 17, 802—813 (1946).

¹ Powley, Can. J. Chem. Eng., 36, 241—245 (1958).

лярный вес (молекулярная масса) газа, кг/кмоль; $q = 0,1335 \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{сек}^2 \cdot \text{мм рт. ст.})$.

Таким образом, для $X = 0,014$ (приблизительная граница между ламинарным и скользящим течением) длина среднего свободного пробега молекулы равна приблизительно 1% диаметра канала.

В вакуумной технике применяется понятие вакуумной проводимости (пропускной способности) системы. Величина C (в $\text{м}^3/\text{сек}$) определяется следующим образом:

$$C = \frac{V'}{\Delta p'} \quad (II-77)$$

где $V' = G/\rho'$ — объемный расход потока, соответствующий перепаду давления в 1 *мм рт. ст.*, *мм рт. ст.* $\times \text{м}^3/\text{сек}$; $\Delta p'$ — перепад давления, *мм рт. ст.*; G — массовый расход потока, *кг/сек*; $\rho' = M/RT$ — плотность газа на 1 *мм рт. ст.*, *кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{мм рт. ст.}).*

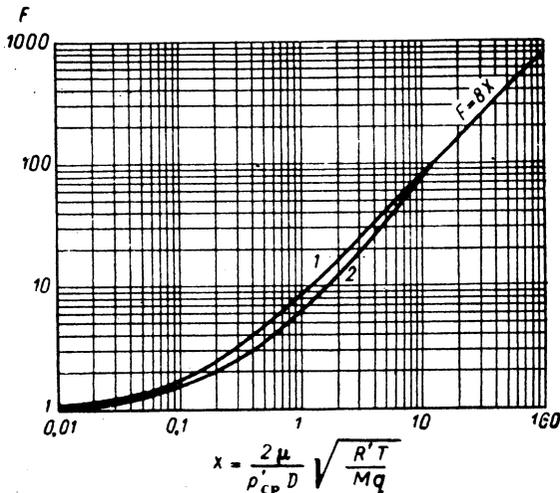


Рис. II-29. Поправочный коэффициент F для уравнения Пуазейля при низких давлениях:

1 — экспериментальная кривая для стеклянных капилляров и гладких металлических трубок (Brown et al, J. Appl. Phys., 17, 802 (1946)); 2 — экспериментальная кривая для железной трубы (Courtesy of E. I. du Pont de Nemours & Co).

При последовательном соединении элементов системы ее проводимость будет равна:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots \quad (II-78)$$

Для параллельного соединения элементов системы имеем:

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots \quad (II-79)$$

Если в системе имеется насос производительности $V \text{ м}^3/\text{сек}$, то при производительности системы $V_0 \text{ м}^3/\text{сек}$ получим:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{V} + \frac{1}{C} \quad (II-80)$$

где C — проводимость системы, определяемая по уравнению (II-78) или (II-79).

При определении проводимости трубопровода в области скользящего течения используется рис. II-29. Сначала рассчитывается проводимость трубопровода

при ламинарном потоке:

$$C_{л} = \frac{V'_л}{\Delta p'} = \frac{D^2 A \rho'_{ср} q}{32 \mu L} \quad (II-81)$$

где $C_{л}$ — проводимость трубопровода при ламинарном потоке, $\text{м}^3/\text{сек}$; $V'_л$ — объемный расход (соответствующий перепаду давления в 1 *мм рт. ст.*), рассчитанный для ламинарного потока, *мм рт. ст.* $\cdot \text{м}^3/\text{сек}$; A — площадь поперечного сечения трубопровода, м^2 ; L — длина трубопровода, *м*. Остальные обозначения те же, что и для уравнений (II-76) и (II-77).

Действительная проводимость трубопровода C (в $\text{м}^3/\text{сек}$) будет равна:

$$C = F C_{л} \quad (II-82)$$

где F — поправочный коэффициент, который находят по рис. II-29, как функцию X .

Экспериментальные данные по проводимости диафрагм с острыми кромками в области скользящего течения даны в одной из работ Кнудсена¹.

Данных по проводимости колен и тройников очень мало. При расчете их проводимости может быть определена, как и для прямой трубы, с использованием длины свободного пробега молекулы².

Молекулярное течение. В вакуумной технике молекулярное течение рассчитывают обычно при значениях $X > 1,0$ (граница между молекулярным и скользящим течениями, соответствующая длине свободного пробега молекулы, равной ~65% диаметра канала). Общую проводимость системы в этом случае можно получить по уравнениям (II-78) — (II-80).

Проводимость трубопроводов круглого сечения можно рассчитать, используя рис. II-29. Сначала проводимость трубопровода рассчитывается как для ламинарного потока по уравнению (II-81). Параметр X получают из уравнения (II-76), а соответствующее значение поправочного коэффициента F определяют по рис. II-29. Затем по уравнению (II-82) находят проводимость при молекулярном течении. Необходимо отметить, что кривая для стеклянных и гладких металлических труб в области молекулярного течения описывается уравнением $F = 8X$. Для коротких труб ($L/D < 100$) следует делать поправку на входной эффект (см. стр. 150).

Для прямоугольных каналов используется следующий метод расчета проводимости³. Канал можно рассматривать как круглую трубу, имеющую эквивалентный диаметр $D_э$, определяемый по уравнениям: при $a/b < 3$

$$D_э = 2 \sqrt{\frac{ab}{\pi}} \quad (II-83)$$

при $a/b > 3$

$$D_э = \left(2,55K \frac{a^2 b^2}{a + b} \right)^{1/3} \quad (II-84)$$

где a — большая ось прямоугольника, m ; b — малая его ось, m ; K — константа, имеющая следующие значения:

a/b	1,0	1,5	2	3	5	8	10
K	1,108	1,126	1,151	1,198	1,297	1,400	1,444

¹ Knudsen, Ann. Physik, 28, 999—1016 (1909).

² Dushman, Lafferty, Scientific Foundations of Vacuum Technique, New York, 1962, pp. 104—111. — Lawrence, Vacuum Symposium Trans., Committee on Vacuum Techniques, Boston, 1954, pp. 55—62.

³ Normand, Ind. Eng. Chem., 40, 783—787 (1948).

Полученный таким образом эквивалентный диаметр D_e подставляется затем вместо D в уравнения (II-76) и (II-81).

Для круглого кольца проводимость C (в $m^3/сек$) получают по формуле¹:

$$C = 67,5K \frac{(D_1 - D_2)^2 (D_1 + D_2)}{L} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (II-85)$$

где D_1, D_2 — внешний и внутренний диаметры кольца, m ; T — температура, $^{\circ}K$; M — молекулярный вес (молекулярная масса), $кг/кмоль$; L — длина кольца, m ; K — константа, имеющая следующие значения:

$D_2/D_1 \dots 0$	0,259	0,500	0,707	0,866	0,966
$K \dots \dots 1,00$	1,072	1,154	1,254	1,430	1,675

Для тонкой диафрагмы с острыми кромками проводимость C (в $m^3/сек$) получают из соотношения²:

$$C = 65,8A \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (II-86)$$

где A — площадь отверстия, m^2 .

Для короткой трубы круглого поперечного сечения проводимость, рассчитанную по уравнению (II-86), необходимо умножить на поправочный коэффициент³ K , который является функцией отношения L/D : при $0 \leq L/D \leq 0,75$

$$K = \frac{1}{1 + (L/D)} \quad (II-87)$$

при $L/D > 0,75$

$$K = \frac{1 + 0,8(L/D)}{1 + 1,9(L/D) + 0,6(L/D)^2} \quad (II-88)$$

где L — длина трубы, m ; D — диаметр трубы, m .

Более точные значения K можно найти в литературе⁴.

Для значений $L/D > 100$ при использовании формулы для длинной трубы без учета концевых эффектов погрешность составляет $< 2\%$.

Для колен и тройников проводимость может быть рассчитана аналогично проводимости прямой трубы, но с использованием эквивалентной длины, равной длине свободного пробега молекулы плюс 1,33 диаметра трубы⁵.

Время τ (в $сек$), необходимое для откачивания сосуда при отсутствии просачивания, может быть определено из следующего соотношения:

$$\tau = 2,3 \frac{v_{общ}}{V_0} \lg \frac{p'_1 - p'_0}{p'_2 - p'_0} \quad (II-89)$$

где $v_{общ}$ — суммарный объем сосуда и труб между насосом и сосудом, m^3 ; V_0 — производительность системы [см. уравнение (II-80)], принимаемая независимой от давления, $m^3/сек$; p'_1 — начальное давление в сосуде, $мм рт. ст.$; p'_0 — наименьшее давление насоса на всасывающей линии, $мм рт. ст.$

Более подробные расчеты можно найти в литературе⁶.

Количество инертных веществ, которые должны быть удалены после стадии предварительного откачивания, зависит в большей мере от просачивания воздуха в местах соединений, фитингов и т. д. Имеются данные о средних величинах просачивания для различных типов соединений и элементов трубопроводов¹. Общий объем такого просачивания определяет параметры насоса, требуемого для поддержания необходимого вакуума².

Различные потери давления

Экспериментальное определение сопротивления фитингов и вентиляй обычно выполняется путем замера общих потерь на трение в системе, состоящей из двух или более отрезков прямой трубы, соединенных последовательно соответствующим числом одинаковых фитингов или вентиляй. Для того чтобы получить потери, обусловленные самими фитингами или вентилями, потери на трение в прямой трубе вычитаются из общих потерь на трение. Имеется три способа определения длины «прямой трубы» в испытываемой системе: 1) берется действительная длина осевой линии всей системы; 2) складываются длины отдельных отрезков трубы, которые действительно являются прямыми; 3) складываются расстояния между пересечениями продолженных осевых линий прямых отрезков, следующих один за другим. Здесь, за исключением специально оговоренных случаев, применяется первый способ, т. е. действительная длина осевой линии всей системы.

В рассматриваемых ниже примерах P (в $n \cdot м/кг$) является механической энергией, теряемой на трение каждым килограммом жидкости, текущей через рассматриваемый фитинг. Величина P идентична величине, обозначенной той же буквой, в уравнении (II-37), если сечения 1 и 2, к которым это уравнение относится, находятся непосредственно перед фитингом и за ним. Следовательно, для того чтобы определить падение давления, вызванное этим фитингом, надо решить уравнение (II-37), применяя соответствующее значение P .

Примем следующие обозначения: A — площадь поперечного сечения, m^2 ; D — внутренний диаметр, m ; G' — средняя массовая скорость, $кг/(сек \cdot m^2)$; K — коэффициент, выражающий число скоростных напоров (безразмерный); L — длина трубы или канала, m ; L_s — эквивалентная длина прямой трубы, m ; p — статическое давление, n/m^2 ; u — средняя линейная скорость, $m/сек$; μ — вязкость, $n \cdot сек/m^2$; ρ — плотность, $кг/m^3$. Подстрочные индексы будут объяснены по мере их введения. Приведенные ниже уравнения и данные применимы к несжимаемым потокам, т. е. к потокам жидкостей, газов и паров с изменением плотности $< 10\%$ или при скоростях $< 60 м/сек$.

Сужение или вход. Для внезапных сужений остроугольных входов в трубопровод или внезапных сужений поперечного сечения канала (рис. II-30), потеря

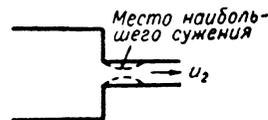


Рис. II-30. Внезапное сужение.

¹ Guthrie, Wakerling, Vacuum Equipment and Techniques, New York, 1949, pp. 37—38, 52—53.

² Guthrie, Wakerling, Там же, pp. 19, 52—53.

³ Kennard, Kinetic Theory of Gases, New York, 1938, pp. 306—308.

⁴ Dushman, Lafferty, Scientific Foundations of Vacuum Technique, New York, 1962, pp. 94—95.

⁵ Guthrie, Wakerling, Там же, pp. 41—43.

⁶ Dushman, Lafferty, Там же, pp. 111—116.

¹ Jackson, Chem. Eng. Progr., 44, 347—352 (1948).

² Dushman, Lafferty, Scientific Foundations of Vacuum Technique, New York, 1962, pp. 87—104. — Guthrie, Wakerling, Vacuum Equipment and Techniques, New York, 1949, pp. 12—58.

на трение при турбулентном потоке будет равна:

$$P = C \frac{u_2^2}{2} \quad (II-90)$$

где u_2 — средняя скорость в трубе меньшего диаметра, м/сек; C — коэффициент, являющийся функцией отношения меньшей площади поперечного сечения A_2 к большей площади поперечного сечения A_1 и чисел Рейнольдса в обеих трубах.

Значения C для турбулентного потока ¹:

A_2/A_1	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
C	0,5	0,45	0,36	0,21	0,07	0

При ламинарном потоке потеря от внезапного сужения может быть незначительной (дополнительные сведения приведены ниже).

Для входной части со скругленными краями (рис. II-31) с радиусом скругления $>15\%$ диаметра трубы или в виде раструба $C \approx 0,04$ при турбулентном потоке ². Присоединение входного патрубку со скругленными краями предотвращает образование сужения потока и уменьшает, таким образом, потери энергии. Для ламинарного потока потери энергии в месте сужения или входа незначительны, но в трубе происходит большое падение давления на некотором расстоянии от входа или от места сужения. Это расстояние, называемое входным участком, равно для круглых труб $0,057 Re$ их диаметра ³. Причина большого падения давления состоит в том, что на создание параболического профиля скоростей при ламинарном течении в трубе должна быть затрачена определенная работа. Увеличение сопротивления трения около входа возникает по той же самой причине и для турбулентного потока ⁴. Кажется, что этот эффект имеет меньшее значение в турбулентной области, чем в ламинарной, однако он может оказаться причиной погрешностей при измерениях потерь на трение в трубе. Для числа Рейнольдса $DG'/\mu = 2000$ влияние входного эффекта будет наблюдаться на расстоянии примерно 115 диаметров трубы. Так как в выходящей из резервуара прямой трубе со скругленным входным отверстием ламинарное течение может поддерживаться без особых затруднений даже до очень высоких значений чисел Рейнольдса, то около входа могут наблюдаться значительные отклонения от уравнения Пуазейля.

Для круглых горизонтальных труб падение давления при ламинарном течении на участке у входа после скругленного входного отверстия можно определить по кривой, данной на рис. II-32. Этот метод применим для отверстий без скруглений и прямоугольных входных отверстий при $Re < 500$; для $Re > 500$ падение давления будет больше из-за резкого сужения потока и завихрений, образующихся за входом ⁵. Эквивалент-

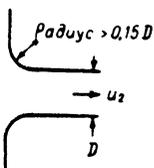


Рис. II-31. Входная часть со скругленными краями.

ная длина L_3 скругленного входа для ламинарного потока будет равна $0-0,5$ диаметра входа ¹.

Расширение или выход. Для каналов любой формы поперечного сечения потеря на трение при внезапном

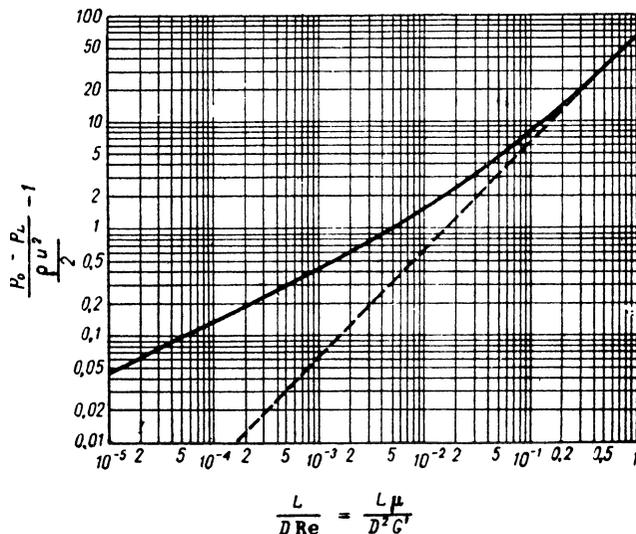


Рис. II-32. Потери давления у входного отверстия при ламинарном потоке.

Пунктирная линия соответствует уравнению Пуазейля. Обозначения: P_0 — статическое давление в резервуаре, н/м²; P_L — статическое давление в прямой трубе на расстоянии L (в м) от ее начала, н/м²; ρ — плотность, кг/м³; u — скорость, м/сек; D — диаметр входа, м; Re — число Рейнольдса; μ — вязкость, н · сек/м²; G' — массовая скорость, кг/(м² · сек).

расширению (рис. II-33) и турбулентном потоке определяется уравнением Борда — Карно:

$$P = \frac{(u_1 - u_2)^2}{2} = \frac{u_1^2}{2} \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right)^2 \quad (II-91)$$

где u_1, u_2 — скорости в меньшем и большем канале соответственно, м/сек; A_1, A_2 — площади поперечного сечения меньшего и большего канала, м².

Уравнение (II-91) справедливо для воды при развитом турбулентном течении ² и для турбулентного потока газов и паров со скоростями ³ < 60 м/сек.

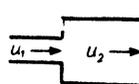


Рис. II-33. Внезапное расширение.

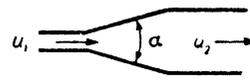


Рис. II-34. Равномерно расширяющийся канал.

Для ламинарного потока в трубах с малым внутренним диаметром результат, полученный по уравнению

¹ Rouse, Engineering Hydraulics, New York, 1950, p. 415.
² Vennard, Elementary Fluid Mechanics, New York, 1961, pp. 315—317.
³ Langhaar, J. Appl. Mechanics, 9, A55—A58 (1942). — Shapiro Siegel, Kline, Proc. 2d U.S. Natl. Congr. Appl. Mech., ASME, 1954, pp. 733—741.
⁴ Prandtl, Tietjens, Applied Hydro- and Aero-Mechanics, New York, 1934, pp. 48—52. — Ross, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 915—923 (1956).
⁵ Kreith, Eisenstadt, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 79, 1070 (1957).

¹ Rivas, Shapiro, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 489—497 (1956). — Shapiro, Smith, Friction Coefficients in the Inlet Length of Smooth Round Tubes, NACA Tech. Note 1785 (November 1948).
² Schutt, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 51, Paper Hyd. 51-10 (1929).
³ Kays, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 72, 1067—1074 (1950).

(II-91), очевидно должен быть удвоен. Это дает по крайней мере более достоверную величину потерь у выхода для потоков, скорость которых в месте истечения незначительна¹.

Если переход от малого диаметра к большому совершается по равномерно расширяющемуся каналу (рис. II-34) с прямой осью, то общее изменение давления Δp между концами расширяющейся секции можно определить по приведенному выше уравнению (II-52) при условии, что общий угол α между расширяющимися стенками $< 7^\circ$.

На основании опытов с водой, текущей в конических расширяющихся каналах с отношением площадей от 1:2,5 до 1:9, найдено, что для турбулентного потока потеря напора как функция величины α уменьшается при увеличении α до $5-7^\circ$, а затем резко возрастает с повышением α .

Для $\alpha \approx 35^\circ$ потери напора значительно превышают потери при внезапном расширении, достигая максимума при $\alpha \approx 60^\circ$, затем постепенно уменьшаются и становятся равными потерям при внезапном расширении ($\alpha = 180^\circ$)². Нельзя дать общего соотношения при $\alpha > 7^\circ$, так как измеряемые потери напора зависят от угла расширения, степени расширения, значения Re , характера начального распределения скоростей, а также длины и формы поперечного сечения канала после расширения.

трубы, дают потери на трение на 20—60% меньше, чем прямые сужающиеся трубы той же длины¹.

Диафрагмы и перфорированные пластинки. Для концентричной круглой диафрагмы с прямыми углами общие потери на трение или постоянное падение давления для турбулентного потока могут быть получены из уравнения (II-19). Если в канале до диафрагмы поток движется ламинарно, то данные для коротких труб показывают, что общая потеря на трение P (в $n \cdot м/кг$) равна падению давления на диафрагме, выраженному в m столба текущей жидкости².

Для круглых диафрагм с острыми кромками при

$$\frac{D_2 G_2'}{\mu} \quad \text{или} \quad \left(\frac{D_1 G_1'}{\mu} \right) \left(\frac{1}{\beta} \right) < 10 \quad (\text{II-93})$$

эквивалентную длину L_3 прямой трубы диаметром D_1 , соответствующую общей потере на трение, можно определить по формуле³:

$$\frac{L_3}{D_2} = \frac{a^2}{64} (1 - \beta^4) \quad (\text{II-94})$$

Здесь $a = 6,38 + 2,33\beta^2$ (при $\beta \leq 0,8$); L_3 — эквивалентная длина, m ; $\beta = D_2/D_1$; D_1 — диаметр трубы до диафрагмы, m ; D_2 — диаметр диафрагмы, m ; G_1' , G_2' — мас-

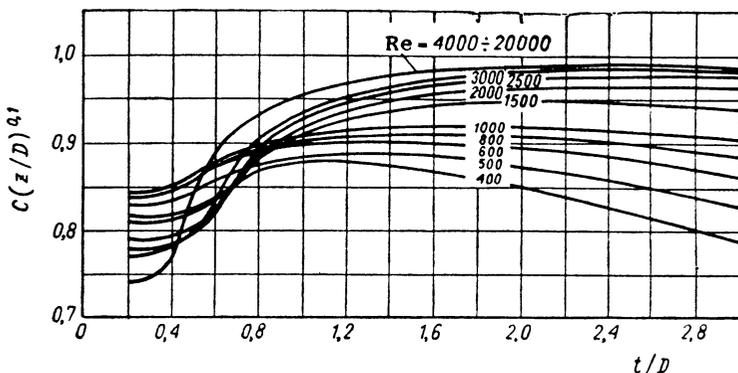


Рис. II-35. Диаграмма для определения коэффициента перфорированной пластинки C [Smith, Van Winkle, Am. Inst. Chem. Engrs J. 4, 266 (1958)].

Обозначения: z — расстояние между центрами перфорации, m ; D — диаметр отверстия, m ; t — толщина пластинки, m ; Re — число Рейнольдса, рассчитанное по диаметру перфорационного отверстия.

Потери напора можно рассчитывать по следующему уравнению:

$$\Delta h = K \frac{(u_1 - u_2)^2}{2g} \quad (\text{II-92})$$

где Δh — общая потеря напора, m столба текущей жидкости; $K \approx 0,13$ для $\alpha \approx 5 \div 7^\circ$; $K = 0,0110 \alpha^{1,22}$ для $7,5^\circ < \alpha < 35^\circ$.

Раструбные переходы для турбулентного потока, спроектированные так, что имеется постоянное уменьшение скоростного напора на единицу длины по оси

совые скорости в трубе и отверстия диафрагмы соответственно, $кг/(м^2 \cdot сек)$; μ — вязкость, $n \cdot сек/м^2$.

Для диафрагмы со скругленными кромками или для сопла, поставленного на трубопроводе, общая потеря на трение при турбулентном течении рассчитывается по уравнению (II-12). При ламинарном потоке общую потерю на трение можно получить из диаграммы II-32, приняв, что эквивалентная длина L_3 скругленного отверстия равна $0,2D_2$, где D_2 — диаметр диафрагмы (или сопла) на выходе.

Для кольцевых диафрагм общая потеря на трение при $Re \approx 20\,000$ (значения Re рассчитаны для коль-

¹ Kreith, Eisenstadt, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 79, 1070 (1957). — Philippoff, Gashins, Trans. Soc. Rheology, 2, 263—284 (1958).

² Gibson, Hydraulics and Its Applications, London, 1952, p. 93.

¹ Gibson, Там же, p. 95.

² Kreith, Eisenstadt, Там же, p. 107.

³ Johansen, Acro. Res. Comm. Gt. Brit., Reports and Memoranda, 1252 (1929).

цевого сечения) может быть определена из уравнения (II-9).

Для перфорированных пластинок постоянное падение давления может быть найдено из следующего уравнения:

$$G = C A_{св} Y \sqrt{\frac{2\rho_1 \Delta p}{1 - (A_{св}/A)^2}} \quad (II-95)$$

где G — массовый расход, $кг/сек$; C — коэффициент перфорированной пластинки (безразмерный); $A_{св}$ — общая свободная площадь отверстий, $м^2$; A — общая площадь поперечного сечения перфорированной пластинки, $м^2$; Y — коэффициент расширения [см. уравнение (II-18)]; ρ_1 — плотность жидкости при давлении и температуре до диафрагмы, $кг/м^3$; Δp — падение давления, $н/м^2$.

Коэффициент C как функция числа Рейнольдса и геометрических характеристик пластинки определяется по рис. II-35.

Если входной край отверстия слегка закруглен, значение коэффициента C может быть значительно выше, чем полученное из рис. II-35.

Фитинги и задвижки. При турбулентном потоке дополнительные потери на трение в фитингах и задвижках могут быть выражены либо как потери на трение в трубе некоторой эквивалентной длины (причем длина исчисляется в диаметрах трубы: $L_э/D$), либо как число скоростных напоров K , теряемых в трубе того же размера. Значение K может быть определено из следующего соотношения:

$$K = \frac{\Delta h}{u^2/2g} \quad (II-96)$$

где Δh — дополнительные потери на трение (общие потери на трение за вычетом потерь на трение в прямой трубе), $м$; u — средняя линейная скорость жидкости, $м/сек$.

Теоретически при геометрическом подобии величина K может быть постоянной для всех размеров данного типа фитинга или задвижки, однако геометрическое подобие достигается редко. Экспериментальные данные показывают, что K уменьшается с увеличением размера фитинга или задвижки¹.

Значения K для многих типов фитингов и задвижек представлены в табл. II-7. Большинство значений приведено для стандартных фитингов с резьбой (погрешность $\pm 30\%$). Установлено, что различие в потерях на трение для резьбовых, фланцевых и сварных соединений труб незначительное¹. Иногда удобно выражать пропускную способность задвижки (особенно для контрольных задвижек) как коэффициент потока C' , определяемый из соотношения:

$$C' = \frac{175 \cdot 10^3 d^2}{\sqrt{K}} \quad (II-97)$$

где C' — коэффициент потока для воды при $15,5^\circ C$, текущей при падении давления в $6,9 \cdot 10^3$ $н/м^2$, $л/мин$; d — внутренний диаметр задвижки, $м$.

Для ламинарного потока сведения о потерях напора на трение в фитингах и задвижках весьма ограничены². Имеющиеся данные показывают, что

ТАБЛИЦА II-7

Дополнительные потери на трение при турбулентном потоке в фитингах и задвижках
[основные сведения по Lapple, Chem. Eng., 56 (5), 96-104 (1949)]

Типы фитингов и задвижек	Дополнительные потери на трение (эквивалентное число скоростных напоров, K) ¹	Литература
Колоно 45°:		
стандартное	0,35	1, 2, 5, 7, 9
большого радиуса	0,2	2
Колоно 90°:		
стандартное	0,75	1, 2, 4, 7, 9, 13
большого радиуса	0,45	1, 2, 5, 7
Колоно некруглого сечения	1,3	12
Поворот трубы (180°)	1,5	1, 2, 7
Тройник:		
стандартный, отвод заглушен	0,4	7
разветвляющий поток ²	1,0	6, 8, 11
применяемый как колено (входящий трубопровод)	1,3	4, 7
применяемый как колено (входящий отвод)	1,5	2, 4, 7
Муфта	0,04	2, 7
Шибберная задвижка³:		1, 7, 10
открытая полностью	0,17	
» на $3/4$	0,9	
» на $1/2$	4,5	
» на $1/4$	24,0	
Мембранная задвижка³:		13
открытая полностью	2,3	
» на $3/4$	2,6	
» на $1/2$	4,3	
» на $1/4$	21,0	
Шаровой вентиль³:		7, 10
с конусным седлом		
открытый полностью	6,4	
» на $1/2$	9,5	
с составным седлом		
открытый полностью	6,0	
» на $1/2$	8,5	
с клапаным диском		
открытый полностью	9,0	
» на $3/4$	13,0	
» на $1/2$	36,0	
» на $1/4$	112,0	

¹ Эквивалентная длина, выраженная в диаметрах трубы, зависит от числа Рейнольдса. Величина $L_э/D$ может быть получена путем умножения K на 45 для капельных жидкостей и на 55 для газов.

² Падение давления (напора) между трубопроводом и отводом (включая потери на трение), рассчитанное по скорости в главном потоке до отвода. Действительная величина зависит от схемы разделения потока и находится в пределах от 0,5 до 1,3, если главный поток направляется в отвод.

³ Открытая часть пропорциональна ходу штока или углу поворота ручного колеса. Направление потока в некоторых типах вентилей оказывает небольшое влияние на величину потери давления (напора). Для практических целей этим можно пренебречь.

¹ De Graene, Heating, Piping Air Conditioning, 27 (10), 90—95 (1955). — Pigott, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 72, 679—688 (1950).

Beck, Miller, J. Am. Soc. Naval Engrs, 56, 62—83 (1944). — Beck, J. Am. Soc. Naval Engrs, 56, 235—271, 366—395 (1944). — De Graene, Heating, Piping Air Conditioning, 27, (10), 90—95 (1955). — Karr, Schutz, J. Am. Soc. Naval Engrs, 52, 239—256 (1940). — Kittredge, Rowley, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 79, 1759—1766 (1957).

Продолжение

Типы фитингов и задвижек	Дополнительные потери на трение (эквивалентное число скоростных напоров, K)	Литература
Угловой вентиль, открытый полностью	3,0	1, 7
У-образный или продувочный клапан, открытый полностью	3,0	7, 10
Пробочный кран (рис. II-36):		3
$\theta = 5^\circ$	0,05	
10°	0,29	
20°	1,56	
40°	17,3	
60°	206,0	
Дроссельный клапан (рис. II-37):		3
$\theta = 5^\circ$	0,24	
10°	0,52	
20°	1,54	
40°	10,8	
60°	118,0	
Контрольный клапан ¹ :		1, 7, 10
поворотный	2,0	
дисковый	10,0	
шаровой	70,0	
Водомер ² :		12
дисковый	7,0	
поршневой	15,0	
ротационный (звездообразный диск)	10,0	
турбинное колесо	6,0	

¹ Эти значения применимы только в тех случаях, когда контрольный клапан полностью открыт, что обычно бывает при скоростях потока 1 м/сек (для воды).

² Приведенные значения следует рассматривать как приближенные.

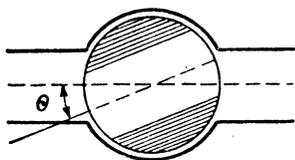


Рис. II-36. Пробочный кран.

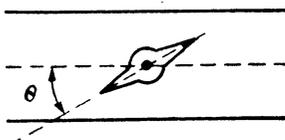


Рис. II-37. Дроссельный клапан.

Литература к табл. II-7

1. Flow of Fluids through Valves, Fittings and Pipes. Tech. Paper 410. Crane Co., 1957. — 2. Freeman, Experiments upon the Flow of Water in Pipes and Pipe Fittings, New York, 1941. — 3. Gibson, Hydraulics and Its Applications, London, 1952, p. 250. — 4. Giesecke, Badgett, Heating, Piping Air Conditioning, 4(6), 443—447 (1932). — 5. Giesecke, J. Am. Soc. Heat. Vent. Engrs., 32, 461 (1926). — 6. Gilman, Heating, Piping Air Conditioning, 27(4), 141—147 (1955). — 7. Standards of Hydraulic Institute — Tentative Standards, Pipe Friction, New York, 1948. — 8. Hoopes, Isakoff, Clarke, Drew, Chem. Eng. Progr., 44, 691—696 (1948). — 9. Ito, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 82, Series D, 131—143 (1960). — 10. Lansford, Loss of Head in Flow of Fluids through Various Types of 1 1/2-in. Valves, Univ. Illinois Eng. Expt. Sta. Bull. Series 340, 1943. — 11. McNown, Proc. Am. Soc. Civil Engrs., 79, Separate 258, pp. 1—22 (1953). — 12. Schoder, Dawson, Hydraulics, New York, 1934. — 13. Streeter, Prod. Eng., 18(7), 89—91 (1947).

дополнительные потери на трение, выражаемые как число скоростных напоров K , имеют постоянное значение для чисел Рейнольдса от 2000 (турбулентный поток) до 500; затем K быстро возрастает с уменьшением Re (значения K для ламинарного потока приведены в табл. II-8).

ТАБЛИЦА II-8

Дополнительные потери напора на трение в фитингах и задвижках при ламинарном режиме движения потока

[по кривым Kittredge, Rowley, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 79, 1759—1766 (1957)]

Типы фитингов и задвижек	Дополнительные потери на трение, выраженные через K			
	$Re = 1000$	$Re = 500$	$Re = 100$	$Re = 50$
Колено 90°, малый радиус	0,9	1,0	7,5	16
Тройник:				
отвод заглушен	0,4	0,5	2,5	—
» открыт	1,5	1,8	4,9	9,3
Шибберная задвижка	1,2	1,7	9,9	24
Шаровой вентиль:				
с составным диском	11	12	20	30
с пробкой	12	14	19	27
Угловой вентиль	8	8,5	11	19
Контрольный клапан, поворотный	4	4,5	17	55

При турбулентном режиме движения потока в коленах с углом поворота 90° (рис. II-38) общие потери на трение, выраженные как L_v/D , можно определить по рис. II-39. Кривая для гладких колен построена на основе многочисленных опубликованных данных¹ и дает результаты с ошибкой порядка $\pm 25\%$, кривые для сегментных колен нанесены на рисунок по небольшому количеству данных².

Для колена 45° общая потеря на трение будет составлять примерно 65% от потерь для колена 90°, для колена 180° — около 140% от потерь для колена 90°³.

При течении потока через изогнутую трубу или змеевик происходит вторичная циркуляция жидкости (называемая двойным завихрением) в плоскости, перпендикулярной главному потоку. Поэтому потери на трение в изогнутой трубе больше, чем в равной по длине прямой трубе. Вторичная циркуляция также стабилизирует ламинарный поток, увеличивая таким образом

¹ Freeman, Experiments upon the Flow of Water in Pipes and Pipe Fittings, New York, 1941, p. 173. — Ito, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 82, Series D, 131—143 (1960). — Locklin, Trans. Am. Soc. Heating Ventilating Engrs., 58, 479 (1950). — Snyder, Heating, Piping Air Conditioning, 7 (1), 5 (1935).

² Locklin, Trans. Am. Soc. Heating Ventilating Engrs., 58, 479 (1950).

³ Conn, Colborne, Brown, Heating, Piping Air Conditioning, 25 (1), 201—205 (1953). — Tentative Standards — Pipe Friction, New York, 1943. — Ito, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 82, Series D, 131—143 (1960). — Madison, Fan Engineering, Buffalo, 1948, pp. 151—152, 157. — Snyder, Heating, Piping Air Conditioning, 7 (1), 5 (1935).

критическое число Рейнольдса. Значение критического числа Рейнольдса для ламинарного потока определяется по уравнению¹:

$$Re = 20\,000 \left(\frac{D}{D_{из}} \right)^{0,32} \quad \left(\text{при } 15 < \frac{D_{из}}{D} < 860 \right) \quad (II-98)$$

где $Re = DG'/\mu$ — критическое число Рейнольдса; D — диаметр трубы, m ; $D_{из}$ — диаметр змеевика, m ;

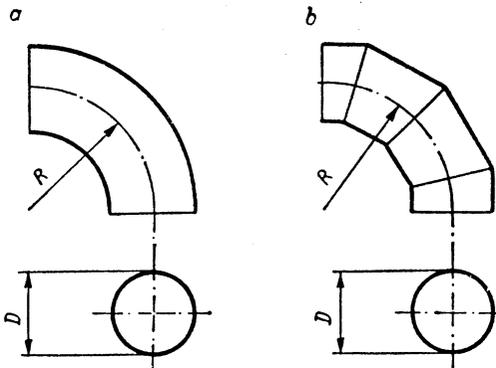


Рис. II-38. Колена 90°:
а — гладкое; б — сегментное.

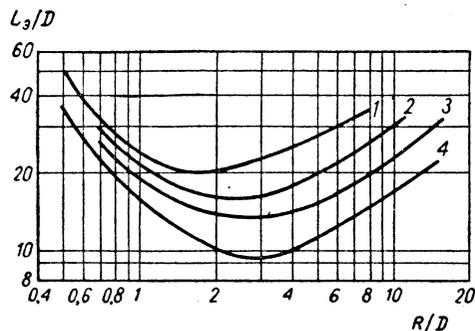


Рис. II-39. Общие потери на трение в коленах 90° при турбулентном движении потока:
1—3 сегмента; 2—4 сегмента; 3—5—9 сегментов;
4—гладкие колена.

G' — массовая скорость, $кг/(сек \cdot м^2)$; μ — вязкость жидкости, $н \cdot сек/м^2$. При $D_{из}/D > 860$ критическое число Рейнольдса для изогнутой трубы будет примерно таким же как и для прямой трубы.

Общая потеря на трение для ламинарного потока в изогнутой трубе может быть выражена как эквивалентная длина L_3 прямой трубы. Отношение эквивалентной длины к действительной длине змеевика по осевой линии L_3/L является функцией произведения $Re(D/D_{из})^{1/2}$, т. е. числа Дина (рис. II-40). Погрешность результатов, получаемых по кривой на рис. II-40 находится в пределах $\pm 5\%$.

Потеря на трение для турбулентного потока может быть подсчитана по уравнению (II-52). Для изогнутой

трубы коэффициент трения $f_{из}$ определяется из эмпирического уравнения¹:

$$f_{из} \left(\frac{D_{из}}{D} \right)^{1/2} = 0,0073 + 0,076 \left[Re \left(\frac{D}{D_{из}} \right)^2 \right]^{-1/4} \quad (II-99)$$

(при $0,034 < Re \left(\frac{D}{D_{из}} \right)^2 < 300$)

Уравнение (II-99) дает погрешность в пределах $\pm 5\%$.

При $Re(D/D_{из})^2 < 0,034$ коэффициент трения для изогнутой трубы практически такой же, как и для прямой трубы.

Решетки. Течение через решетку может рассматриваться как течение через некоторое число параллельных отверстий или соел. Таким образом, падение давления или потерю напора на решетке можно рассчитать по уравнениям для отверстий. Например, потеря

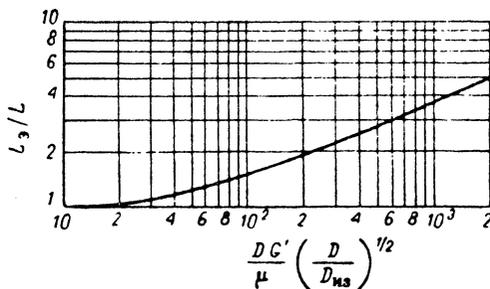


Рис. II-40. Значения эквивалентных длин изогнутой трубы при ламинарном течении [White, Proc. Roy. Soc. (London), A123, 645 (1929)].

$$\text{При } \frac{DG'}{\mu} \left(\frac{D}{D_{из}} \right)^{1/2} < 10 \text{ величина } L_3/L = 1.$$

напора на решетке может быть рассчитана по следующему уравнению:

$$\Delta h = \left(\frac{n}{C^2} \right) \left(\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} \right) \left(\frac{u^2}{2g} \right) \quad (II-100)$$

где Δh — потеря напора, m ; n — число решеток в серии; C — коэффициент расхода решетки (безразмерный); α — отношение площади отверстий к площади решетки; u — скорость потока перед решеткой, $м/сек$; g — ускорение силы тяжести, $м/сек^2$.

Экспериментальные данные² показывают, что для серии решеток общая потеря напора прямо пропорциональна числу решеток в серии [см. уравнение (II-100)] и не зависит от расстояния между решетками и их взаимного расположения.

Коэффициент расхода для решетки C является функцией числа Рейнольдса для решетки $Re = D_{о.р} \rho u / \mu$ (где $D_{о.р}$ — характерный линейный размер отверстия решетки, m ; ρ — плотность среды, $кг/м^3$; μ — вязкость среды, $н \cdot сек/м^2$). Для решеток с прямоугольной сеткой на рис. II-41 приведена кривая зависимости C от Re . Погрешность результатов, получаемых по кривой, находится в пределах $\pm 20\%$. Значения $C > 1$ указывают на то, что происходит частичное

¹ Ito, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 82, Series D, 131—143 (1960).

² Волокнов, Вестник машиностроения, № 4, 149—152 (1930).

восстановление напора благодаря круглой форме проводов решеток. Существуют и другие методы расчета общих потерь на трение в решетках¹.

Отбойные перегородки. Для сегментных перегородок (например, в трубчатых теплообменниках) общая

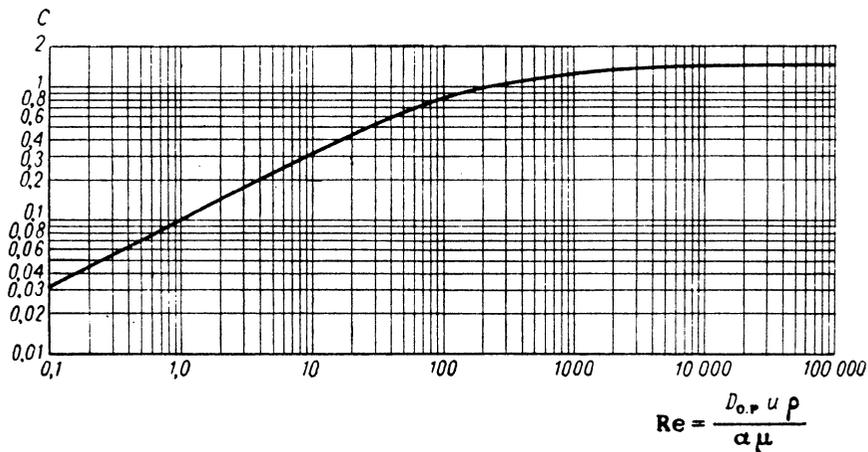


Рис. II-41. Значение коэффициентов расхода для решетки с прямоугольной сеткой [по данным E. I. de Pont de Nemours & Co.]

потеря напора на трение для турбулентного потока может быть определена из уравнения:

$$\Delta h = 2n_B \frac{u_B^2}{2g} = \frac{n_B G^2}{g \rho^2 A_B^2} \quad (\text{II-101})$$

где Δh — общая потеря напора на трение, м; n_B — число перегородок в серии; A_B — площадь отверстий перегородки, м²; u_B — скорость жидкости в отверстиях перегородки (рассчитанная для A_B), м/сек; G — массовый расход, кг/сек; ρ — плотность жидкости, кг/м³; g — ускорение силы тяжести, м/сек².

В уравнении (II-101) отверстия перегородки рассматриваются как сегментная диафрагма с общим коэффициентом расхода, равным $\sim 0,7$. При этом не делается никакой поправки на утечку, например, между перегородкой и корпусом или перегородкой и трубками.

НЕНЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ

Неньютоновские жидкости обычно подразделяют на три класса²: 1) жидкости, свойства (реологические характеристики) которых не зависят от времени или продолжительности действия напряжения сдвига; 2) жидкости, свойства (реологические характеристики) которых зависят от продолжительности действия напряжения сдвига, и 3) жидкости, которые можно характеризовать некоторыми свойствами твердого тела (вязкоупругие жидкости).

¹ Cornell, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 80, 791—799 (1958). — Grootenhuis, Proc. Inst. Mech. Engrs, 168A, 837—846 (1954).

² Metzner, Non-Newtonian Technology, в кн.: Drew, Hoopes, Advances in Chemical Engineering, vol. 1, New York, 1956. — Metzner, Flow Behaviour of Thermoplastics, в кн.: Bernhard, Processing of Thermoplastic Materials, New York, 1959. — Wilkison, Non-Newtonian Fluids, New York, 1960.

К первому классу относятся бингамовские пластичные жидкости, псевдопластичные и дилатантные жидкости.

Простейшими неньютоновскими жидкостями являются бингамовские пластичные жидкости. Линия их

течения (рис. II-42) пересекает ось напряжения сдвига τ на расстоянии τ_y от начала координат. При $\tau < \tau_y$ бингамовская жидкость не течет. Для сравнения на том же рисунке приведена линия течения ньютоновских жидкостей. По реологическим свойствам к бингамовским пластичным жидкостям очень близки, например, водные суспензии горных пород¹ и сточные грязи².

Течение псевдопластичных жидкостей начинается при самых низких значениях τ (рис. II-42). В логарифмической системе координат линия течения изображается прямой, уравнение которой имеет вид:

$$\tau = K \left(-\frac{du}{dy} \right)^n \quad (n < 1) \quad (\text{II-102})$$

Кажущаяся вязкость псевдопластичных жидкостей рассчитывается по формуле:

$$\mu_k = K \left(-\frac{du}{dy} \right)^{n-1} \quad (\text{II-103})$$

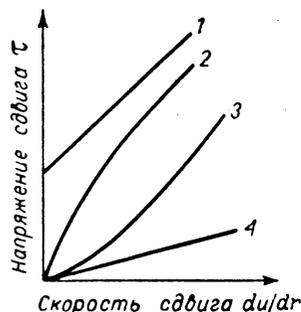


Рис. II-42. Кривые течения для различных жидкостей: 1 — бингамовские пластичные жидкости; 2 — псевдопластичные жидкости; 3 — дилатантные жидкости; 4 — ньютоновские жидкости.

¹ Binder, Busher, J. Appl. Mechanics, 13, A101—A105 (1946). — Wilhelm, Wroughton, Loeffel, Ind. Eng. Chem., 31, 622—629 (1939).

² Caldwell, Babbitt, Ind. Eng. Chem., 33, 249—256 (1941).

К псевдопластичным жидкостям относятся расплавы и растворы полимеров, суспензии бумажной массы (целлюлозы), пигментов и т. д.

Дилатантные жидкости проявляют реологические свойства, противоположные свойствам псевдопластиков. Кривая течения \mathcal{Z} на рис. II-42 имеет типичную для этого случая форму. Кажущаяся вязкость дилатантных жидкостей возрастает с увеличением скорости сдвига. Примером таких жидкостей может служить густая водная суспензия крахмала¹.

Ко второму классу неньютоновских жидкостей относятся тиксотропные и реопектические жидкости.

Тиксотропные жидкости обладают структурой, разрушение которой является функцией времени. Когда

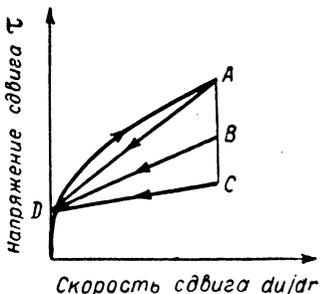


Рис. II-43. Кривая сдвига для тиксотропной жидкости.

структура разрушается с постоянной скоростью сдвига, напряжение сдвига уменьшается. Такая структура может самопроизвольно восстанавливаться, если этому не препятствуют силы инерции. Кривая сдвига для тиксотропных жидкостей, полученная на вискозиметре, приведена на рис. II-43. Площадь DAD является показателем степени тиксотропии. Если скорость сдвига сохраняется постоянной, то после того как будет достигнута точка A на верхней кривой напряжение сдвига будет уменьшаться до значения, соответствующего точке C , за которой не может произойти дальнейшего разрушения структуры при данной скорости сдвига. Если скорость сдвига затем уменьшается, то напряжение сдвига изменяется по линии CD . Возможны, конечно, промежуточные линии, например BD . Примеры тиксотропных жидкостей: краски, чернила буровые растворы².

Реопектические жидкости характеризуются тем, что им свойственно постоянное структурообразование при сдвиге. Примерами таких жидкостей являются золи окиси ванадия и суспензия гипса в воде³.

Вязко-упругие жидкости обладают способностью к упругому восстановлению формы после деформации, которая происходит во время течения. К таким жидкостям относятся, например, смолы. При течении вязко-упругих жидкостей кроме обычных тангенциальных напряжений возникают перпендикулярные направлению потока напряжения, вызывающие некоторые необычные явления (например, эффект Вайссенберга, при котором жидкость поднимается по стержню, вращающемуся в жидкости). Для установившегося потока вязко-упругих жидкостей применимы уравнения, составленные для псевдопластичных жидкостей. Более подробные сведения о жидкостях этого класса можно найти в литературе⁴.

Трубопроводы для неньютоновских жидкостей могут быть рассчитаны по уравнению Пуазейля, т. е. путем

построения кривой (рис. II-44) в координатах $(8u/D) - (D \Delta p/4L)$. Здесь $D \Delta p/4L = \tau_w$ — напряжение сдвига у стенки трубы; $8u/D$ — величина, пропорциональная скорости сдвига у стенки трубы; D — диаметр трубы, m ; Δp — падение давления, n/m^2 ; L — длина трубы, m ; u — скорость, $m/сек$.

В области ламинарного течения ход кривой (рис. II-44) не зависит от диаметра трубы для пластичных бингамовских, псевдопластичных и дилатантных жидкостей. Таким образом, кривая, полученная для потока неньютоновской жидкости в трубе малого диаметра, может быть использована для расчета трубы большего диаметра. В случае жидкости, реологические характеристики которой зависят от времени, должна быть построена отдельная кривая для каждого диаметра и длины трубы¹.

Характерная кривая течения бингамовских пластичных жидкостей дана на рис. II-45. Теоретическое уравнение потока в этом случае будет иметь вид²:

$$\frac{8u}{D} = \frac{\tau_w}{\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \cdot \frac{\tau_y}{\tau_w} + \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_y}{\tau_w} \right)^4 \right] \quad (\text{II-104})$$

Так как величина $(\tau_y/\tau_w)^4$ относительно мала, за исключением случаев малых напряжений сдвига или падений давления, уравнение (II-104) можно записать следующим образом:

$$\frac{8u}{D} = \frac{1}{\eta} \left(\tau_w - \frac{4}{3} \tau_y \right) \quad (\text{II-105})$$

Когда последний член уравнения (II-104) не учитывается, погрешность расчета не превышает 2% при $\tau_y/\tau_w \leq 0,4$. Кажущаяся вязкость μ_k может быть получена путем подстановки уравнения (II-105) в уравнение Пуазейля:

$$\mu_k = \frac{\tau_y D}{6u} + \eta \quad (\text{II-106})$$

В приведенных выше уравнениях приняты следующие обозначения: D — внутренний диаметр трубы, m ; L — длина трубы, m ; Δp — падение статического давления, n/m^2 ; u — скорость, $m/сек$; η — коэффициент эластичности, $n \cdot сек/m^2$; μ_k — кажущаяся вязкость, $n \cdot сек/m^2$; $\tau_w = D \Delta p/4L$ — напряжение сдвига у стенки, n/m^2 ; τ_y — напряжение, вызываемое текучестью, n/m^2 .

Для жидкостей, к которым применим степенной закон (II-102), можно записать следующее соотношение:

$$\frac{D \Delta p}{4L} = K' \left(\frac{8u}{D} \right)^n \quad (\text{II-107})$$

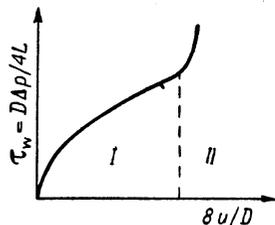


Рис. II-44. Кривая течения:

I — область ламинарного течения; II — область турбулентного течения.

времени, должна быть построена отдельная кривая для каждого диаметра и длины трубы¹.

Характерная кривая течения бингамовских пластичных жидкостей дана на рис. II-45. Теоретическое уравнение потока в этом случае будет иметь вид²:

$$\frac{8u}{D} = \frac{\tau_w}{\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \cdot \frac{\tau_y}{\tau_w} + \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_y}{\tau_w} \right)^4 \right] \quad (\text{II-104})$$

Так как величина $(\tau_y/\tau_w)^4$ относительно мала, за исключением случаев малых напряжений сдвига или падений давления, уравнение (II-104) можно записать следующим образом:

$$\frac{8u}{D} = \frac{1}{\eta} \left(\tau_w - \frac{4}{3} \tau_y \right) \quad (\text{II-105})$$

Когда последний член уравнения (II-104) не учитывается, погрешность расчета не превышает 2% при $\tau_y/\tau_w \leq 0,4$. Кажущаяся вязкость μ_k может быть получена путем подстановки уравнения (II-105) в уравнение Пуазейля:

$$\mu_k = \frac{\tau_y D}{6u} + \eta \quad (\text{II-106})$$

В приведенных выше уравнениях приняты следующие обозначения: D — внутренний диаметр трубы, m ; L — длина трубы, m ; Δp — падение статического давления, n/m^2 ; u — скорость, $m/сек$; η — коэффициент эластичности, $n \cdot сек/m^2$; μ_k — кажущаяся вязкость, $n \cdot сек/m^2$; $\tau_w = D \Delta p/4L$ — напряжение сдвига у стенки, n/m^2 ; τ_y — напряжение, вызываемое текучестью, n/m^2 .

Для жидкостей, к которым применим степенной закон (II-102), можно записать следующее соотношение:

$$\frac{D \Delta p}{4L} = K' \left(\frac{8u}{D} \right)^n \quad (\text{II-107})$$

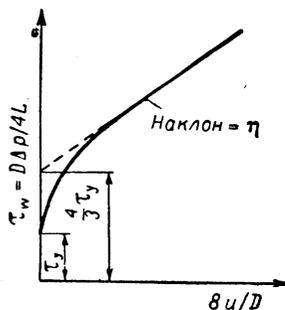


Рис. II-45. Кривая течения бингамовской пластичной жидкости.

¹ Metzner, Whitlock, Trans. Soc. Rheology, 2, 239—254 (1958).

² Green, Industrial Rheology and Rheological Structures, New York, 1949.

³ Yannas, Gonzalez, Nature, 191, 1384 (1961).

⁴ Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers, New York, 1948. — Reiner, Deformation, Strain and Flow, New York, 1960.

¹ Alves, Boucher, Pigford, Chem. Eng. Progr., 48, 385—393 (1952).

² Caldwell, Babbitt, Там же.

Тогда скорость сдвига у стенки:

$$\left(-\frac{du}{dy}\right)_w = \frac{3n'+1}{4n'} \cdot \frac{8u}{D} \quad (\text{II-108})$$

В уравнениях (II-107) и (II-108) n' — угловой коэффициент линии в логарифмической системе координат $\ln(D\Delta p/4L) - \ln(8u/D)$:

$$n' = \frac{d[\ln(D\Delta p/4L)]}{d[\ln(8u/D)]} \quad (\text{II-109})$$

Для ньютоновской жидкости $n'=1$, для псевдопластичной или пластичной бингамовской жидкости $n' < 1$, а для дилатантной жидкости $n' > 1$.

Величина K' в уравнении (II-107) — индекс консистенции. При $8u/D=1$ имеем: $K'=D\Delta p/4L$. Для ньютоновских жидкостей $K'=\mu$.

Предел устойчивого ламинарного течения¹ определяется условием $Re=2100$. Здесь Re — обобщенное число Рейнольдса:

$$Re = \frac{D^{n'} u^{2-n'} \rho}{\gamma} \quad (\text{II-110})$$

причем

$$\gamma = 8^{n'-1} K' \quad (\text{II-111})$$

ρ — плотность, $кг/м^3$. Для бингамовских пластичных жидкостей:

$$Re = \frac{D u \rho}{\mu_k} \quad (\text{II-112})$$

Кривая течения для турбулентного потока (см. рис. II-44) имеет резкий перелом. Точки перелома будут разными при различных диаметрах труб. Существует два способа определения размеров трубопровода. По первому способу подсчитывают обобщенное число Рейнольдса [уравнение (II-110)], из рис. II-25 находят коэффициент трения, а затем по уравнению (II-52) определяют падение давления². По второму способу находят «турбулентную вязкость», используя падение давления в турбулентной области (рис. II-44) и зависимость коэффициента трения от числа Рейнольдса (рис. II-25). Это делается следующим образом: по значениям $D\Delta p/4L$ и D определяют коэффициент трения f из уравнения (II-52), по значению f получают соответствующую величину Re (рис. II-25) и, исходя из того, что $Re = D u \rho / \mu_t$, подсчитывают значение «турбулентной вязкости» μ_t , которое затем можно применить при расчете труб других диаметров. Используемое при этом способе значение падения давления должно определяться с погрешностью до $\pm 25\%$ ³. Теоретический анализ турбулентного течения неньютоновских жидкостей можно найти в литературе⁴.

В случае потоков, для которых применимо уравнение (II-107), величины K' и n' могут быть найдены по данным, полученным на вискозиметре с вращающимся цилиндром⁵. Этот метод заключается в следующем. Для определенных значений крутящего момента при различных скоростях вращения измерительного цилиндра рассчитывают напряжение сдвига у стенки цилиндра

по формуле:

$$\tau_i = \frac{2T}{\pi D_i^2 h} \quad (\text{II-113})$$

где τ_i — напряжение сдвига у стенки цилиндра, $н/м^2$; T — крутящий момент, $н \cdot м$; D_i — диаметр цилиндра, $м$; h — высота цилиндра, $м$.

Скорость сдвига (в $сек^{-1}$) у стенки измерительного цилиндра определяется следующим образом:

$$\left(-\frac{du}{dy}\right)_i = \frac{4\pi N}{1-(1/s^2)} \left[1 + K_1 \left(\frac{1}{n''} - 1\right) + K_2 \left(\frac{1}{n''} - 1\right)^2 \right] \quad (\text{II-114})$$

(для $s < 1,2$)

где N — число оборотов цилиндра, $об/сек$; n'' — угловой коэффициент линии на логарифмической диаграмме зависимости крутящего момента от скорости вращения; s — отношение диаметра чаши к диаметру измерительного цилиндра;

$$K_1 = \frac{s^2 - 1}{2s^2} \left(1 + \frac{2}{3} \ln s \right) \quad (\text{II-115})$$

$$K_2 = \frac{s^2 - 1}{6s^2} \ln s \quad (\text{II-116})$$

Из уравнения (II-102) получают значения K и n . Установлено¹, что для многих жидкостей

$$n' = n \quad (\text{II-117})$$

и

$$K' = K \left(\frac{3n' + 1}{4n'} \right)^{n'} \quad (\text{II-118})$$

Более подробные сведения об использовании подобных вискозиметров можно найти в литературе².

ДВУХФАЗНЫЙ ПОТОК

Жидкости и газы

Для случая совместного течения жидкости и газа с постоянным соотношением фаз была проделана большая экспериментальная и теоретическая работа по определению величин падения давления, объемных концентраций фаз и типа течения в трубах.

Ниже приведены основные принципы определения типа потока, величин падения давления и объемного соотношения фаз в горизонтальных и вертикальных трубах.

В горизонтальных трубах тип потока определяется объемным расходом и свойствами самого потока. Границы между типами потоков определены не резко (имеется плавный переход); средние границы зависят от конфигурации труб и свойств исследуемых жидкостей. Установлены следующие виды течения (типы потоков) жидкостей с вязкостями < 100 $спз$ и газов с плотностями, примерно равными плотности воздуха.

1. «Пенное» течение («пенный» поток), при котором пузырьки газа распределены по всей жидкости, наблюдается при следующих приближенных значениях поверхностных скоростей: для жидкости 1,5—4,5 $м/сек$, для газа 0,3—3,0 $м/сек$ (определение поверхностной скорости дано на стр. 138).

¹ Metzner, Reed. Там же.

² Ока, в кн.: Eirich, Rheology, vol. 3, Chap 2. New York, 1960. — Bowen, Chem. Eng., 68 (17), 119 (1961); 68 (18), 131 (1961).

¹ Metzner, в кн.: Drew, Hoopes, Advances in Chemical Engineering, vol. 1, New York, 1956. — Metzner, Reed, Am. Inst. Chem. Engrs. J., 1, 434—440 (1955).

² Metzner, Reed, Am. Inst. Chem. Engrs. J., 1, 434—440 (1955).

³ Alves, Boucher, Pigford, Там же.

⁴ Dodge, Metzner, Am. Inst. Chem. Engrs. J., 5, 189—204 (1959).

⁵ Metzner, в кн.: Drew, Hoopes, Advances in Chemical Engineering, vol. 1, New York, 1956. — Krieger, Margon, J. Appl. Phys., 25, 72—75 (1954).

2. «Пузырьковое» течение («пузырьковый» поток), при котором порции жидкости и газа попеременно движутся по верхней части трубы, имеет место при поверхностных скоростях жидкости $< 0,6$ м/сек и газа $< 0,9$ м/сек.

3. «Плоское» течение («плоский» или «ровный» поток), при котором жидкость движется по дну трубы, а газ — по гладкой поверхности раздела фаз, наблюдается при поверхностных скоростях жидкости $< 0,15$ м/сек и газа $0,6—3$ м/сек.

4. «Волновое» течение («волновой» поток), аналогичное «плоскому» за исключением того, что на поверхности раздела фаз образуются волны, бегущие в направлении движения потока, имеет место при поверхностных скоростях жидкости $< 0,3$ м/сек и газа $\sim 4,5$ м/сек.

5. «Поршневое» течение («поршневой» поток) наблюдается, когда порция жидкости периодически подхватывается быстро движущимся газом и образует пенную пробку, которая проходит по трубе со скоростью, большей, чем средняя скорость жидкости. В этом случае могут происходить интенсивные вибрации магистралей вследствие ударов быстро движущихся пробок, например, о фитинги.

6. «Слоистое» течение («слоистый» или «кольцевой» поток), при котором жидкость движется слоем, покрывающим внутреннюю поверхность трубы, а газ — вместе с захваченными каплями жидкости проходит по центральной части трубы, наблюдается при поверхностной скорости газа > 6 м/сек (в литературе имеются данные по определению уноса жидкости¹).

7. «Дисперсное» течение («распыленный» или «дисперсный» поток), при котором почти вся жидкость в виде мелких капель захватывается газом, наблюдается при поверхностных скоростях газа, превышающих 60 м/сек.

Более подробные сведения о типах двухфазных потоков жидкость — газ можно найти в литературе².

Падение давления вследствие трения для двухфазного потока в горизонтальных трубах может быть определено при сопоставлении экспериментальных данных³. Расчеты основываются на том, что падение давления двухфазного потока равно падению давления при течении любой фазы, умноженному на коэффициент, который является функцией падений давлений этих двух фаз:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{\text{тр}} = Y_{\text{ж}} \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{\text{ж}} \quad (\text{II-119})$$

или

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{\text{тр}} = Y_{\text{г}} \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{\text{г}} \quad (\text{II-120})$$

где

$$Y_{\text{ж}} = F_1(X); \quad Y_{\text{г}} = F_2(X) \quad (\text{II-121})$$

$$X = \left[\frac{(\Delta p / \Delta L)_{\text{ж}}}{(\Delta p / \Delta L)_{\text{г}}} \right]^{1/2} \quad (\text{II-122})$$

Необходимо отметить, что

$$Y_{\text{г}} = X^2 Y_{\text{ж}} \quad (\text{II-123})$$

Градиенты падения давления для каждой фазы $(\Delta p / \Delta L)_{\text{ж}}$ и $(\Delta p / \Delta L)_{\text{г}}$ находят по уравнению (II-52), принимая, что каждая фаза течет в трубе отдельно, т. е. используя поверхностные скорости. Поверхностные скорости рассчитываются по всей площади поперечного сечения трубы:

$$u_{\text{ж}} = \frac{V_{\text{ж}}}{A}; \quad u_{\text{г}} = \frac{V_{\text{г}}}{A} \quad (\text{II-124})$$

где $u_{\text{ж}}$, $u_{\text{г}}$ — поверхностные скорости жидкой и газовой фаз, м/сек; $V_{\text{ж}}$, $V_{\text{г}}$ — объемные расходы жидкой и газовой фаз, м³/сек; A — площадь поперечного сечения трубы, м².

Функции F_1 и F_2 — см. уравнения (II-121) — даны в виде кривых на рис. II-46. Для каждого режима потока требуются отдельные кривые — жидкость и газ при

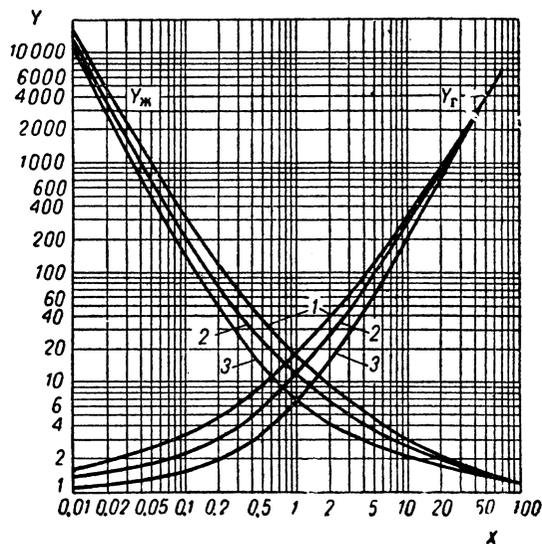


Рис. II-46. Параметры для расчета падения давления двухфазного потока жидкость — газ в горизонтальных трубах:

1 — турбулентное течение жидкости и газа; 2 — сочетание турбулентного и вязкого течений; 3 — вязкое течение жидкости и газа.

вязком¹ течении (в. в.), вязкое течение жидкости при турбулентном течении газа (в. т.), и соответственно для других вариантов: (т. в.) и (т. т.). На рис. II-46 приведена только одна кривая для случаев вязкого течения жидкости при турбулентном течении газа и турбулентного течения жидкости при вязком течении газа, так как разница между экспериментальными кривыми мала по сравнению с погрешностями опытов. Критическое значение Re для двухфазного потока точно не известно, но для практических целей его можно принять таким же как и для однофазного потока, т. е. поток можно считать вязким при $Re \leq 2000$ (здесь в выражение Re входит поверхностная скорость). Данные

¹ Wicks, Dukler, Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 463—468 (1960).

² Hanratty, Engen, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 299—304 (1957). — Alves, Chem. Eng. Progr., 50, 449—456 (1954). — Baker, Oil Gas J., 53 (12), 185—190, 192, 195 (1954). — Bergelin, Gazley, Proc. Heat Transfer and Fluid Mech. Inst., ASME, June 22—24, 1949, pp. 7—18. — Hoogendoorn, Chem. Eng. Sci., 9, 205—217 (1959); Ingenieur, 71 (46), 081—087 (1959). — Hughes, Evans, Sterning, Chem. Eng. Progr., 49, 78—87 (1953). — Johnson, Abou-Sade, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 74, 977—987 (1952). — Reid et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 321—324 (1957). — White, Huntingdon, Petrol. Engrs, 27 (9), D40—D45 (1955).

³ Lockhart, Martinelli, Chem. Eng. Progr., 45, 39—48 (1949).

¹ Термин «вязкий» часто применяется вместо «ламинарный» для двухфазного потока.

по падению давления для двухфазных потоков в трубах диаметром до 25 мм дают погрешность в пределах $\pm 50\%$ ¹. Вообще же, результаты получаются завышенными для «плоского», «волнового» и «поршневого» потоков и заниженными для «кольцевого» потока. Этот метод расчета применим для труб диаметром до 100 мм примерно с той же точностью.

Некоторые исследователи изучали движение двухфазных потоков в трубах диаметром до 250 мм и также составили уравнения для расчета падения давления, однако большей точности ими достигнуто не было².

Объемная концентрация одной из фаз смешанного потока в горизонтальной трубе может быть рассчитана с помощью следующих выражений:

$$R_{ж} = F_3(X); \quad R_{г} = F_4(X) \quad (II-125)$$

где

$$R_{ж} + R_{г} = 1 \quad (II-126)$$

$R_{ж}$, $R_{г}$ — доли объема трубы, занятые соответственно жидкой и газовой фазой; X — параметр, определяемый уравнением (II-122).

Функция F_3 дана в виде кривой зависимости $R_{ж}$ от X на рис. II-47. Полученные результаты для труб диаметром до 25 мм могут иметь погрешность до $\pm 50\%$.

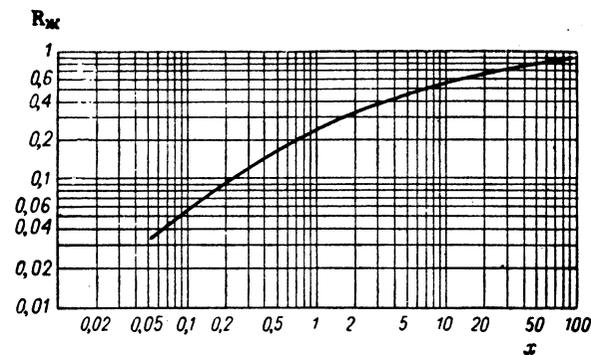


Рис. II-47. Объемная доля жидкости в двухфазном потоке жидкость — газ, движущемся по горизонтальной трубе.

Объемы, занятые жидкостью, имеющей вязкость > 1 сдз, могут быть в действительности меньше полученных по рис. II-47 или превышать их в случае труб больших диаметров³.

Величины падения давления для вводов диаметром 25 мм и тройников (жидкость входит в линию потока, а газ — в отвод) можно найти в литературе⁴. Данные по движению однофазного потока через фитинги и задвижки могут быть использованы для оценки падения давления двухфазного потока⁵.

Для двухфазного потока, движущегося вверх в вертикальных трубах, большая часть работ была проведена с газовым подъемником (эрлифтом). Часть вер-

тикальной трубы газового подъемника погружена в перекачиваемую жидкость. Сжатый газ (или воздух) поступает в трубу снизу и перемешивается в ней с жидкостью. Вследствие этого плотность жидкости уменьшается и при соответствующих скоростях жидкости и газа смесь поднимается вверх по трубе, а затем выливается из ее верхнего конца. Глубина погружения — это вертикальное расстояние от зеркала перекачиваемой жидкости до места входа воздуха. Подъем — это высота места выхода смеси над поверхностью перекачиваемой жидкости. Число степени погружения:

$$R_s = \frac{\text{глубина погружения}}{\text{глубина погружения} + \text{подъем}} \quad (II-127)$$

Установлены следующие типы вертикальных двухфазных потоков, направленных вверх (приведенные ниже величины поверхностных скоростей характерны для жидкостей с вязкостью < 100 сдз и для газов, имеющих плотность, приблизительно равную плотности воздуха)⁴:

- 1) «пузырьковый» поток — при поверхностных скоростях газа $< 0,61$ м/сек;
- 2) «поршневой» поток — при скоростях газа от 0,61 до 9,2 м/сек;
- 3) «кольцевой» поток — при поверхностных скоростях жидкости $< 0,61$ м/сек и газа $> 9,2$ м/сек;
- 4) «дисперсный» поток — при поверхностных скоростях газа $> 21,4$ м/сек.

Дополнительные данные о движении двухфазного вертикального потока можно найти в литературе².

Движение вверх двухфазного потока сопровождается так называемым «скольжением»; таким образом, соотношение газовой и жидкой фаз в трубе обычно больше, чем у входа. В литературе³ имеются экспериментальные данные для потоков вода—воздух и керосин—воздух в трубах диаметром 12; 36 и 50 мм.

Для оценки падения давления при движении двухфазного потока вверх по трубе не создано удовлетворительного метода. Опытные данные можно найти в литературе⁴, но используют их только для условий, подобных изученным.

Расчет газовых подъемников (диаметр труб 25—62 мм, высота 3—24,4 м) для двухфазных потоков воздух—вода и воздух—масло приведен в работе Шоу⁵. Определение падения давления при движении «кольцевого» потока вода—воздух сверху вниз в вертикальных трубах диаметром 25 мм, а также при конденсации паров органических веществ в вертикальной трубе (внутренний диаметр ~ 12 мм) было проведено на основании модифицированного коэффициента трения f' , как это показано на рис. II-48. Критерий Рейнольдса:

$$Re_r = \frac{Du_r \rho_r}{\mu_r}$$

¹ Yagi, Sasaki, Chem. Eng. (Japan), 17, 216—223 (1953).

² Gosline, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs (Petrol. Development and Technol.) 118, 56—70 (1936). — Govier et al., Can. J. Chem. Eng., 35, 58—70 (1957); 36, 195—202 (1958); 38, 62—66 (1960). — Huntington et al., Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs (Petrol. Development and Technol.) 136, 79—90 (1940); Petrol. Refiner, 33 (11), 208—211 (1954).

³ Galegar, Stovall, Huntington, Petrol. Refiner, 33 (11), 208—211 (1954). — Govier, Short, Can. J. Chem. Eng., 36, 195—202 (1958). — Brown, Sullivan, Govier, Can. J. Chem. Eng., 38, 62—66 (1960). — Anderson, Mantzouranis, Chem. Eng. Sci., 12, 233 (1960).

⁴ Govier, Short, Can. J. Chem. Eng., 36, 195—202 (1958). — Brown, Sullivan, Govier, Can. J. Chem. Eng., 38, 62—66 (1960). — Hughmark, Pressburg, Am. Inst. Chem. Engrs J., 7, 677 (1961).

Shaw, Texas Eng. Expt. Sta. Bull., 113, 1949.

¹ Lockhart, Martinelli, Там же.

² Baker, Oil Gas J., 53(12), 185—190 (1954). — Chenoweth, Martin, Petrol. Refiner, 34 (10), 151—155 (1955). — Hoogendoorn, Chem. Eng. Sci., 9, 205—217 (1959). — Reid et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 321—324 (1957).

³ Alves, Chem. Eng. Progr., 50, 449—456 (1954). — Baker, Oil Gas J., 53(12), 185—190 (1954).

⁴ Alves, Chem. Eng. Progr., 50, 449—456 (1954).

⁵ Chenoweth, Martin, Petrol. Refiner, 34 (10), 151—155 (1955).

где D — внутренний диаметр трубы, м; $u_r = V_r/A$ — поверхностная скорость газа, м/сек; V_r — объемный расход газа, м³/сек; A — площадь поперечного сечения трубы, м²; ρ_r — плотность газа, кг/м³; μ_r — вязкость газа, н · сек/м².

Вязкость жидкости не входит в выражение критерия Рейнольдса потому, что при экспериментальных исследованиях вязкости жидкостей не изменяются сколько-нибудь значительно; таким образом, влияние вязкости

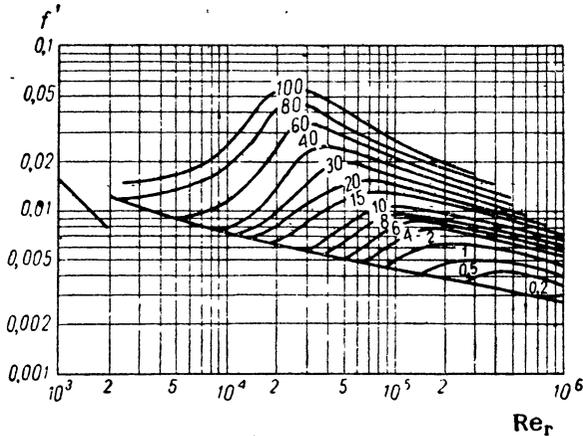


Рис. II-48. Коэффициент трения для двухфазного потока жидкость — газ, движущегося вниз по вертикальной трубе [Bergelin, Kegel, Carpenter, Gazley, Proc. Heat Transfer and Fluid Mech. Inst., ASME, June 22—24, 1949, p 19].

Цифры на кривых — значения $\frac{1}{0,0929} \cdot \frac{\sigma_v}{\sigma_{ж}} \cdot \frac{\Gamma}{\rho_{ж}}$ (в м²/ч) для жидкости при температуре кипения. Обозначения: σ_v — поверхностное натяжение воды при температуре кипения, н/м; $\sigma_{ж}$ — поверхностное натяжение жидкости при температуре кипения, н/м; Γ — линейная плотность орошения (расход жидкости на единицу окружности трубы), кг/(ч · м); $\rho_{ж}$ — плотность жидкости, кг/м³.

не может быть определено. Падение давления подсчитывается как для газовой фазы (эффект присутствия жидкости входит как «шероховатость» в коэффициент трения):

$$\Delta p = \frac{4f' L \rho_r u_r^2}{2D} \quad (II-128)$$

где Δp — потери давления, н/м²; L — длина трубы, м.

Применение уравнения (II-128) к потоку конденсирующихся в вертикальной трубе паров описано ниже (стр. 162).

Поток, направленный вниз, встречается также в дренажных и переливных трубах. Вход в дренажную трубу находится на уровне горизонтальной поверхности, вход в переливную трубу расположен выше, т. е. труба выступает над поверхностью. Когда такие трубы заполняются неполностью, значительное количество газа может быть захвачено текущей жидкостью. Количество захваченного газа зависит от диаметра и длины трубы, а также от объемного расхода жидкости. Данные о захвате воздуха и напоре над входом в зависимости от объемного расхода воды для труб диаметром 45—150 мм и длиной 1,2—5,2 м можно най-

ти в литературе¹. При напоре, превышающем его критическое значение, трубы будут заполнены и газ не будет захватываться. Критический напор h потока воды в дренажных и переливных трубах является функцией диаметра трубы D и ее длины L (рис. II-49). Высота выступа переливной трубы не оказывает большого влияния, если она больше одного диаметра трубы.

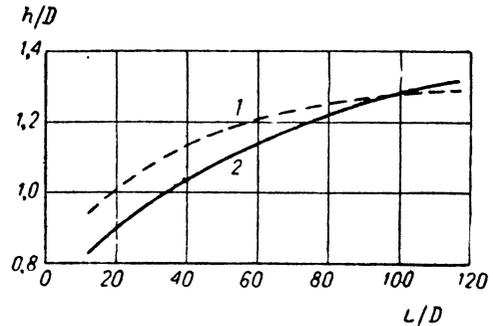


Рис. II-49. Критический напор потока воды в дренажных (1) и переливных (2) трубах [Kalinske, Univ. Iowa Studies in Eng., Bull. 26, 1939—1940].

Имеется большое количество теоретических и экспериментальных данных по истечению двухфазных потоков с различным соотношением газ:жидкость, но для конденсирующихся потоков сведения весьма ограничены.

Быстрое истечение наблюдается, когда насыщенная газом жидкость протекает через трубу при температуре кипения. При этом вследствие трения понижается давление, температура насыщения падает, так как уменьшается давление, и часть жидкости испаряется за счет тепла, освобождаемого при снижении температуры. Таким образом, соотношение фаз в потоке непрерывно меняется. Возможны несколько типов потока (см. стр. 158—159), однако в этом случае пар образуется во всей жидкости, что, по-видимому, приводит к образованию насыщенного газом («газированной») потока.

В приведенном ниже методе расчета условий течения двухфазного потока приняты следующие допущения: 1) жидкость и пар движутся с равными скоростями; 2) изменения высоты и потери тепла незначительны; 3) смесь ведет себя как сжимаемая жидкость. Основное соотношение между условиями течения потока, формой и размерами трубы имеет вид²:

$$v_{см} dp + (G'_{см})^2 \left(v_{см} dv_{см} + \frac{4f' v_{см}^2 dL}{2D} \right) = 0 \quad (II-129)$$

где $v_{см}$ — удельный объем смеси, м³/кг; p — давление, н/м²; $G'_{см}$ — массовая скорость смеси, кг/(м² · сек); f' — коэффициент трения (безразмерный); L — длина трубы, м; D — диаметр трубы, м.

Это уравнение может быть решено относительно необходимой переменной, если известно математическое

¹ Kalinske, Univ. Iowa Studies in Eng., Bull. 26, 26—40 (1939—1940).

² Benjamin, Miller, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 64, 657—669 (1942). — Allen, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 73, 257—265 (1951). — Bridge, Heating, Piping Air Conditioning, 21 (5), 98—100 (1949).

выражение соотношения между объемом смеси и давлением.

Уравнение (II-129) может быть преобразовано:

$$\Delta L = - \frac{D}{2f} \left(\frac{\Delta p}{(G'_{см})^2 \bar{v}_{см}} + \frac{\Delta v_{см}}{\bar{v}_{см}} \right) \quad (II-130)$$

где ΔL — приращение длины, м; Δp — приращение давления, н/м²; $\bar{v}_{см}$ — средний удельный объем смеси, м³/кг; $\Delta v_{см}$ — приращение удельного объема смеси, м³/кг.

Расширение принимается как необратимый адиабатический процесс (энтальпия постоянна). Коэффициент трения f можно принять равным 0,003 (средняя экспериментальная величина для потока воды и пара при быстром истечении)¹.

При численном интегрировании уравнения (II-130) относительно длины трубы делается следующее: 1) определяется массовая скорость; 2) принимается диаметр трубы; 3) берется приращение давления от начального значения до конечного; 4) определяется средний удельный объем и разность удельных объемов смеси для каждого приращения в процессе с постоянной энтальпией, соответствующей энтальпии насыщенной жидкости при начальном давлении; 5) по уравнению (II-130) при $f=0,003$ подсчитывается приращение длины для каждого приращения давления; 6) находится общая длина трубы как сумма приращений.

Подробные расчеты потока смесей воды и пара в трубах можно найти в литературе². Если при численном интегрировании расчетное приращение длины окажется отрицательным, значит взято слишком большое приращение давления. Расчетное приращение длины, равное нулю, является условием критического потока и соответствует конечному давлению на выходе. Для тех случаев, когда критический поток задан, а расчетное давление на выходе больше желаемого или же длина трубы мала, следует принять трубу большего диаметра и повторять интегрирование до тех пор, пока не будут получены желаемые условия. Решение уравнения (II-130) относительно длины трубы при других известных переменных сравнительно простое, но для решения его относительно какой-либо иной переменной необходимо применять численное интегрирование или метод последовательных приближений.

Условия критического потока при быстром истечении подобны условиям течения однофазного потока газа в трубах. Если давление на выходе постепенно снижается, то устанавливается такая его величина, при которой дальнейшее уменьшение давления не будет сказываться на общем давлении или объемном расходе потока внутри трубы. Скорость на выходе при этих условиях называется критической скоростью. Для однофазного потока газа она равна скорости звука при давлении на выходе и данной температуре. При быстром истечении двухфазного потока критическая скорость может быть гораздо меньше скорости звука в газовой (паровой) фазе.

Максимально возможная массовая скорость потока ($G'_{кр}$)_{см} при быстром истечении в трубе постоянного поперечного сечения и при условии, что поток ведет себя как сжимаемая жидкость, будет наблюдаться, когда на конце трубы у выхода вся энергия, освобо-

ждающаяся при дифференциальном падении давления, количественно превращается в кинетическую энергию, т. е. трение отсутствует¹:

$$(G'_{кр})_{см}^2 = - \frac{dp}{dv_{см}} \quad (II-131)$$

Для потока без трения обратимое адиабатическое расширение на конце трубы $dp/dv_{см}$ должно браться на длину, где энтропия постоянна. Значение ($G'_{кр}$)_{см}, определенное из уравнения (II-131), может быть меньше действительного².

Данные для критического потока смеси вода — пар (например, максимальные скорости потока и доли испарившейся жидкости в зависимости от начальных условий и критических давлений на выходе) можно найти в литературе³.

Имеются также данные для быстрого истечения потока воды и пара через задвижки⁴, диафрагмы и сопла⁵. Поток жидкости и паров двуокиси углерода через диафрагмы и сопла рассмотрен в работе Хессона и Пека⁶.

В случае течения конденсирующихся потоков в горизонтальных прямых круглых трубах пар теряет импульс при конденсации на стенках. Если считать, что конденсат уносится в виде мелких брызг, то он будет двигаться с той же скоростью, что и пары. Основное уравнение для расчета падения в этом случае можно записать следующим образом⁷:

$$- \frac{dp}{dL} = (G'_{см})^2 \frac{dv_{см}}{dL} + \frac{4f(G'_{см})^2 v_{см}}{2D} + (G'_{см})^2 v_{см} \frac{dz}{dL} \quad (II-132)$$

где dp/dL — градиент давления, (н/м²)/м; $G'_{см}$ — массовая скорость смеси, кг/(сек·м²); $dv_{см}/dL$ — градиент удельного объема смеси (м³/кг)/м; f — коэффициент трения (безразмерный); $v_{см}$ — удельный объем смеси, м³/кг; D — диаметр трубы, м; dz/dL — градиент концентрации сконденсированной фазы, м⁻¹.

Уравнение (II-132) может быть решено совместно с уравнением теплового баланса на единицу длины трубы (при использовании свойства жидкости для выражения всех переменных как функций давления и концентрации сконденсированной фазы). При решении обычно используется метод последовательного интегрирования⁸.

Для конденсирующихся паров, движущихся вниз в круглой вертикальной трубе, падение давления может быть определено в дифференциальной форме из уравнения (II-128):

$$- \frac{dp}{dL} = \frac{4f' \rho_r u_r^2}{2D} \quad (II-133)$$

¹ Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 103. — Schweppe, Foust, Chem. Eng. Progr., 49, Symp. Series 5, 77—89 (1953).

² Isbin, Moy, Cruz, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 361—365 (1957).

³ Jens, Leppert, J. Am. Soc. Naval Engrs, 67, 437—456 (1955). — Isbin, Moy, Cruz, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 361—365 (1957).

⁴ Allen, Power Eng., 56 (5), 60—61, 102, 104, 106 (1962); 56 (6), 83—85 (1962); 57 (10), 94 (1963).

⁵ Bailey, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 73, 1109—1116 (1951). — Burnell, Engineering, 164, 572—576 (1947).

⁶ Hesson, Peck, Am. Inst. Chem. Engrs J., 4, 207—210 (1958).

⁷ Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 15. — Chiarulli, Dressler, J. Appl. Phys., 28, 990—997 (1957).

⁸ Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 104.

¹ Benjamin, Miller, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 64, 657—669 (1942). — Bottomley, Trans. North. East Coast Inst. Engrs a. Shipbuilders, 53, 65—100 (1936).

² Bridge, Heating, Piping Air Conditioning, 21 (4), 92—96 (1949). — Keister, Petrol. Refiner, 27 (11), 616—619 (1948).

Количество конденсирующихся паров может быть подсчитано в зависимости от длины трубы из условий теплопередачи. Величина $-dp/dL$ определяется как функция длины трубы по уравнению (II-133) и рис. II-48. Падение давления рассчитывается путем численного интегрирования площади, ограниченной кривой, выражающей зависимость градиента давления от длины трубы. Имеются сведения о значительных расхождениях между экспериментальными и расчетными значениями, однако более точного метода расчета не существует¹. Потеря давления в реальном конденсаторе включает в себя потери у входа и в коллекторе.

Газы и твердые вещества

Для потока газов и твердых веществ в горизонтальной трубе существует несколько типов течения в зависимости от плотности твердого вещества, отношения массовых расходов твердого вещества и газа, а также от скорости газа. При наличии твердого вещества с низкой плотностью или при малом соотношении твердое: газ и высоких скоростях газа твердое вещество может полностью находиться во взвешенном состоянии и достаточно равномерно распределяться по поперечному сечению трубы. При малом соотношении твердое: газ и низких скоростях газа твердое вещество может двигаться по дну трубы. При большом соотношении твердое: газ и малых скоростях газа твердое вещество может оседать на дне трубы и образовывать наносы, при этом частицы будут передвигаться от одного наноса к другому или, в зависимости от характера частиц, образовывать сгущения. Подробные сведения о типах потоков можно найти в литературе².

В настоящее время не существует универсальных способов оценки минимальной скорости транспортирования для любых соотношений твердое: газ в горизонтальных трубах. В литературе имеются данные для определения скоростей транспортирования при малых соотношениях массовых расходов твердого вещества и газа (<10), т. е. таких, которые применяются в обычных пневматических конвейерах. Минимальная скорость транспортирования при использовании воздуха в качестве транспортирующего газа определяется по уравнению³, проверенному на опытах с частицами размером <8 мм и плотностью <2640 кг/м³:

$$u_{\min} = 132,5 \left(\frac{\rho_{\text{ТВ}}}{\rho_{\text{ТВ}} + 1000} \right) D_{\text{ТВ}}^{0,40} \quad (\text{II-134})$$

где u_{\min} — минимальная скорость транспортирования, м/сек; $\rho_{\text{ТВ}}$ — плотность твердых частиц, кг/м³; $D_{\text{ТВ}}$ — диаметр наиболее крупных частиц твердого вещества, м.

На практике действительные скорости транспортирования, применяемые в системах с низкими (<10) соотношениями массовых расходов фаз потока, обычно берут $>15,3$ м/сек.

При соотношениях массовых расходов твердого вещества и газа, превышающих 50, скорости газа обыч-

но $>7,6$ м/сек и приблизительно равны двукратной действительной скорости транспортирования твердого вещества¹.

Общее падение давления в горизонтальной трубе можно рассматривать как сумму следующих падений давления²:

1) на ускорение газа до скорости транспортирования

$$\Delta p_{\text{у.г}} = \frac{G'_{\text{г}} u_{\text{г}}}{2} \quad (\text{II-135})$$

2) на ускорение твердых частиц

$$\Delta p_{\text{у.тв}} = G'_{\text{тв}} u_{\text{тв}} \quad (\text{II-136})$$

3) на трение между газом и стенками трубы

$$\Delta p_{\text{тр.г}} = \frac{4f_{\text{г}} L \bar{\rho}_{\text{г}} u_{\text{г}}^2}{2D_{\text{г}}} = \frac{4f_{\text{г}} L G'_{\text{г}} u_{\text{г}}}{2D_{\text{г}}} \quad (\text{II-137})$$

4) на трение между частицами и стенками трубы, между газом и частицами и между самими частицами, считая, что это трение может быть выражено уравнением, аналогичным уравнению для расчета потерь на трение с использованием коэффициента трения:

$$\Delta p_{\text{тр.тв}} = \frac{4f_{\text{тв}} L \bar{\rho}_{\text{тв}} u_{\text{тв}}^2}{2D_{\text{г}}} = \frac{4f_{\text{тв}} L G'_{\text{тв}} u_{\text{тв}}}{2D_{\text{г}}} \quad (\text{II-138})$$

Коэффициент трения $f_{\text{тв}}$ связан с коэффициентом сопротивления уравнением равновесия сил, действующих на частицы в трубе:

$$4f_{\text{тв}} = \frac{3\rho_{\text{г}} D_{\text{г}} C}{2\rho_{\text{тв}} D_{\text{тв}}} \left(\frac{u_{\text{г}} - u_{\text{тв}}}{u_{\text{тв}}} \right)^2 \quad (\text{II-139})$$

В уравнениях (II-135)–(II-139) приняты следующие обозначения: Δp — падение давления, н/м²; C — коэффициент сопротивления, определяемый по рис. II-67 (стр. 182) для чисел Рейнольдса $Re = D_{\text{тв}}(u_{\text{г}} - u_{\text{тв}})\rho_{\text{г}}/\mu_{\text{г}}$; $D_{\text{тв}}$ — диаметр твердой частицы, м; $D_{\text{г}}$ — диаметр трубы, м; $f_{\text{г}}$ — коэффициент трения газа, получаемый по рис. II-25; $f_{\text{тв}}$ — коэффициент трения твердого вещества; $G'_{\text{г}} = \rho_{\text{г}} u_{\text{г}}$ — массовая скорость газа,

кг/(сек · м²); $G'_{\text{тв}} = \bar{\rho}_{\text{тв}} u_{\text{тв}}$ — массовая скорость твердого вещества, кг/(сек · м²); L — длина трубы, м; $u_{\text{г}}$ — действительная скорость газа, м/сек; $u_{\text{тв}}$ — действительная скорость твердого вещества, м/сек; $\bar{\rho}_{\text{г}}$ — «приведенная» плотность газа (масса газа, отнесенная к объему трубы), кг/м³; $\rho_{\text{тв}}$ — плотность распределенного твердого вещества (масса твердого вещества, отнесенная к объему трубы), кг/м³; $\rho_{\text{г}}$ — плотность газа, кг/м³; $\rho_{\text{тв}}$ — плотность твердого вещества, кг/м³; $\mu_{\text{г}}$ — вязкость газа, н · сек/м².

Для горизонтальных труб при соотношениях массовых расходов твердой фазы и газа <5 экспериментальным путем найдено (поток воздуха и частиц твердого вещества диаметром от 0,35 до 8,4 мм в стеклянной трубе диаметром 50 мм и 75 мм)³:

$$u_{\text{тв}} = u'_{\text{г}} \left[1 - 2,02 D_{\text{тв}}^{0,3} \left(\frac{\rho_{\text{ТВ}}}{1000} \right)^{0,5} \right] \quad (\text{II-140})$$

где $u'_{\text{г}} = G'_{\text{г}}/\rho_{\text{г}}$ — поверхностная скорость газа, м/сек. В рассматриваемом случае можно принять $u_{\text{г}} \approx u'_{\text{г}}$.

¹ Bergelin et al., Proc. Heat Transfer and Fluid Mech. Inst. ASME, June 22–24, 1949, pp. 19–28.

² Coulson, Richardson, Chemical Engineering, vol. 2. New York, 1955, p. 538. — Kohn, Chem. Eng., 57 (3), 108–111 (1950). — Patterson, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 81, Series A, 43–54 (1959). — Wen, Simons, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 263–267 (1959).

³ Dalla Valle, Heating, Piping Air Conditioning, 4, 639–641 (1932).

⁴ Hudson, Chem. Eng., 61 (4), 191–194 (1954). — Zenz, Othmer, Fluidization and Fluid-particle Systems, New York, 1960, pp. 220–222, 322.

¹ Wen, Simons, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 263–267 (1959).
² Mehta, Smith, Comings, Ind. Eng. Chem., 49, 986–992 (1957).

³ Hinkle, цит. по Ph. D. Thesis, Chemical Engineering, Atlanta, 1953.

При соотношениях массовых расходов твердого вещества и газа, превышающих 50, частицы имеют тенденцию оседать и двигаться вдоль нижней стенки трубы. Тип потока при этом будет иным, чем в обычном пневматическом конвейере. Получены эмпирические зависимости для определения падения давления в потоке, когда частицы достигают своей конечной скорости¹. Эксперименты были выполнены со стеклянными шариками (диаметр $0,25\text{ мм}$) и угольным порошком (диаметр частиц $0,75\text{ мм}$) в воздушном потоке в стальной трубе диаметром 6 мм и стеклянных трубах диаметром от 12 до 25 мм. Имеем:

$$\frac{\Delta p_{\text{тр}}}{L \bar{\rho}_{\text{ТВ}}} \left(\frac{D_{\text{T}}}{D_{\text{ТВ}}} \right)^{0,25} = 41,5 u_{\text{ТВ}}^{0,45} \quad (\text{II-141})$$

где $\Delta p_{\text{тр}}$ — сумма падений давления вследствие трения, н/м^2 ; L — длина трубы, м; $\bar{\rho}_{\text{ТВ}} = G'_{\text{ТВ}} / u_{\text{ТВ}}$ — плотность расплавленного твердого вещества, кг/м^3 ; $G'_{\text{ТВ}} = G_{\text{ТВ}} / A_{\text{T}}$ — массовая скорость твердого вещества, $\text{кг/сек} \cdot \text{м}^2$; $G_{\text{ТВ}}$ — массовый расход твердого вещества, кг/сек ; A_{T} — площадь поперечного сечения трубы, м^2 ; D_{T} — диаметр трубы, м; $D_{\text{ТВ}}$ — диаметр твердых частиц, м; $u_{\text{ТВ}}$ — средняя действительная скорость твердых частиц, определяемая по рис. II-50, м/сек .

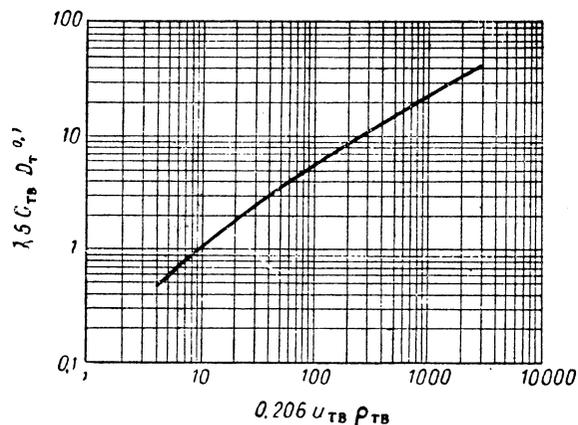


Рис. II-50. Диаграмма для определения средней действительной скорости твердых частиц $u_{\text{ТВ}}$ [Wen, Simons, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 263 (1959)].

Средняя действительная скорость воздуха $u_{\text{в}}$ может быть определена по «скольжению» между воздухом и твердыми частицами. Было найдено², что $u_{\text{в}} \approx 2u_{\text{ТВ}}$. Массовая скорость воздуха при этом будет равна

$$G'_{\text{в}} = \bar{\rho}_{\text{в}} u_{\text{в}} \quad (\text{II-142})$$

и

$$\bar{\rho}_{\text{в}} = \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{ТВ}}} (\rho_{\text{ТВ}} - \bar{\rho}_{\text{ТВ}}) \quad (\text{II-143})$$

Величина падения давления, определяемая по уравнению (II-141), является размерной, так как расчеты ведутся только по газу (воздуху). Погрешность расчета $\pm 35\%$.

Для потока газ — твердое, движущегося вверх по вертикальной трубе, минимальная скорость транспортирования при низких соотношениях массовых расходов твердой фазы и газа может быть определена при помощи следующего уравнения¹:

$$u_{\text{min}} = 568 \left(\frac{\rho_{\text{ТВ}}}{\rho_{\text{ТВ}} + 1000} \right) D_{\text{ТВ}}^{0,6} \quad (\text{II-144})$$

где u_{min} — минимальная скорость транспортирования, м/сек ; $\rho_{\text{ТВ}}$ — плотность твердых частиц, кг/м^3 ; $D_{\text{ТВ}}$ — диаметр самой крупной переносимой частицы, м. Для больших соотношений массовых расходов твердого вещества и газа не имеется данных относительно транспортирующих скоростей.

Общее падение давления в вертикальной трубе можно рассматривать как сумму следующих отдельных потерь давления²:

- 1) на ускорение газа до скорости транспортирования — см. уравнение (II-135);
- 2) на ускорение твердых частиц — см. уравнение (II-136);
- 3) на трение между газом и стенками трубы — см. уравнение (II-137);
- 4) на трение между частицами и стенками трубы и т. п. — см. уравнения (II-138) и (II-139);
- 5) на поддержание столба газа

$$\Delta p_{\text{п. г}} = \frac{G'_{\text{г}} g L}{u_{\text{г}}} \quad (\text{II-145})$$

- 6) на поддержание твердого вещества

$$\Delta p_{\text{п. тв}} = \frac{G'_{\text{г}} g L}{u_{\text{ТВ}}} \quad (\text{II-146})$$

Здесь $\Delta p_{\text{п. г}}$ — потеря давления на поддержание столба газа, н/м^2 ; $G'_{\text{г}}$ — массовая скорость газа, $\text{кг/сек} \cdot \text{м}^2$; $u_{\text{г}}$ — средняя действительная скорость газа в трубе, м/сек ; g — ускорение силы тяжести, м/сек^2 ; L — высота столба, т. е. длина вертикальной трубы, м; $\Delta p_{\text{п. тв}}$ — потеря давления на поддержании твердого вещества, н/м^2 ; $G'_{\text{ТВ}}$ — массовая скорость твердого вещества, $\text{кг/сек} \cdot \text{м}^2$; $u_{\text{ТВ}}$ — средняя действительная скорость твердого вещества в трубе, м/сек .

При соотношениях массовых расходов твердого вещества и газа < 10 скорость «скольжения» ($u_{\text{г}} - u_{\text{ТВ}}$) будет примерно равна конечной скорости свободного падения частиц, а $u_{\text{г}}$ — поверхностной скорости газа ($u_{\text{г}} \approx u'_{\text{г}}$).

Жидкости и твердые вещества

Здесь описывается поведение потока смеси жидкость — твердое вещество в трубах, когда твердое вещество быстро оседает (осаждение шлама). Размер твердых частиц при этом обычно превышает 0,25 мм. Для случая, когда твердые частицы остаются во взвешенном состоянии (например, частицы размером $< 50\text{ мкм}$), применимы данные, изложенные в разделе «Неньютоновские жидкости» (стр. 156—158).

В горизонтальной трубе сила тяжести стремится расслоить смесь, поэтому твердые частицы осаждаются

¹ Dalla Valle, Heating, Piping Air Conditioning, 639—641 (1932).

² Hariu, Molstad, Ind. Eng. Chem., 41, 1148—1160 (1940). — Mehta, Smith, Comings, Ind. Eng. Chem., 49, 986—992 (1957).

¹ Wen, Simons, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 263—267 (1959).

² Wen, Simons, Там же.

на дно. Однако они могут оставаться и во взвешенном состоянии, когда скорость жидкости велика или размеры частиц относительно малы. Осаждение твердого вещества оказывает заметное влияние на величину падения давления. При высоких скоростях потока градиент давления в трубе немного больше, чем для чистой жидкости, текущей с той же скоростью. Если твердая фаза состоит из мелких частиц, то градиент давления при высоких скоростях может быть меньше, чем для чистой жидкости, так как твердые частицы уменьшают турбулентность¹. Если скорость уменьшается, то и градиент давления для шлама тоже уменьшается, но становится все больше по сравнению с градиентом для чистой жидкости. После того, как будет достигнут максимальный градиент давления, он начнет возрастать при дальнейшем уменьшении скорости вследствие осаждения частиц твердого вещества.

Скорость транспортирования является функцией диаметра трубы, размера и плотности частиц, концентрации твердого вещества и свойств жидкости. Для потоков водных суспензий песка, золы и извести в горизонтальных трубах диаметром от 25 до 300 мм (размер частиц < 1 мм) в литературе приводятся следующие зависимости²:

1) для скорости u_1 (в м/сек), при которой частицы удерживаются во взвешенном состоянии

$$\frac{u_1^2}{gD_{ТВ}} \cdot \frac{\rho_{ж}}{\rho_{ТВ} - \rho_{ж}} = 0,0251 \left(\frac{u_1 D_{ТВ} \rho_{ш}}{\mu_{ж}} \right)^{0,775} \quad (II-147)$$

2) для скорости u_2 (в м/сек), при которой градиент давления для шлама становится таким же, как и для жидкости, имеющей плотность, равную плотности шлама, и вязкость, равную вязкости воды

$$\frac{u_2^2}{gD_{ТВ}} \cdot \frac{\rho_{ж}}{\rho_{ТВ} - \rho_{ж}} = 0,074 \left(\frac{u_2 D_{ТВ} \rho_{ш}}{\mu_{ж}} \right)^{0,775} \quad (II-148)$$

Здесь g — ускорение силы тяжести, м/сек²; $D_{ТВ}$ — диаметр частицы (выбирается так, чтобы для 85 масс. %

ТАБЛИЦА II-9

Приближенные значения скоростей при минимальном градиенте давления для потока водной суспензии, содержащей ~ 25 объемн. % угля или гравия*
(относительная плотность угля 1,4, гравия 2,6; 1 дюйм = 25,4 мм)

Диаметр трубы, дюйм	Скорость (в м/сек)		Диаметр трубы, дюйм	Скорость (в м/сек)	
	уголь	гравий		уголь	гравий
1	0,456	0,914	9	1,92	3,96
3	1,067	2,13	12	2,22	4,56
6	1,52	3,05	18	2,68	5,34

* Worster, Denny, Proc. Inst. Mech. Engrs (London) 169, 563—586 (1955).

частиц диаметр был бы меньше $D_{ТВ}$), m ; $\rho_{ТВ}$ — плотность частиц, кг/м³; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости, кг/м³; $D_{Т}$ — диаметр трубы, m ; $\rho_{ш}$ — плотность шлама, кг/м³; $\mu_{ж}$ — вязкость жидкости, н · сек/м².

¹ Wilson, Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 107, 1576—1594 (1942).

² Spells, Trans. Inst. Chem. Engrs, 33, 79—84 (1955).

Приближенные значения скоростей при минимальном градиенте давления для потока водной суспензии, содержащей ~ 25 объемн. % угля или гравия (большие частицы диаметром до 1/3 диаметра трубы) приведены в табл. II-9. Сведения о скоростях некоторых других суспензий можно найти в литературе¹. Общая зависимость для частиц в пределах от 40 мкм до 2 мм предложена Хагмарком².

Несмотря на то, что имеется достаточное количество экспериментальных данных о падении давления для потоков водных суспензий песка, гравия, угля и других твердых веществ в горизонтальных трубах, ни одна из зависимостей не является общей для всех размеров и плотностей частиц, концентраций твердых веществ и диаметров труб. Для приближенных расчетов можно пользоваться следующим уравнением³:

$$\frac{i_{см} - i_{ж}}{i_{ж}} = 121c \left[\frac{D_{Т} (\rho_{ТВ} - \rho_{ж}) g}{u_{см}^2 \rho_{ж}} \cdot \frac{u_{ТВ}}{\sqrt{D_{ТВ} g (\rho_{ТВ} - \rho_{ж}) / \rho_{ж}}} \right]^{3/2} \quad (II-149)$$

Здесь $i_{см} = \frac{\Delta h_{см}}{L} \cdot \frac{\rho_{см}}{\rho_{ж}}$ — градиент давления для смеси, м/м трубы; $i_{ж}$ — градиент давления для жидкости, м/м трубы; $\Delta h_{см}$ — потеря напора для смеси, m ; L — длина трубы, m ; $\rho_{см}$ — плотность смеси, кг/м³; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости, кг/м³; $\rho_{ТВ}$ — плотность твердых частиц, кг/м³; $D_{Т}$ — диаметр трубы, m ; $D_{ТВ}$ — диаметр твердых частиц, m ; c — концентрация твердого вещества, объемн. доли; g — ускорение силы тяжести, м/сек²; $u_{см}$ — скорость смеси, м/сек; $u_{ТВ}$ — скорость свободного падения твердых частиц в жидкости, м/сек.

Уравнение (II-149) было получено при анализе течения водных суспензий различных твердых веществ (диаметр частиц от 0,25 до 25 мм, концентрация твердой фазы ~ 30 объемн. %) в трубах диаметром 38—580 мм. Это уравнение можно применять для частиц одного размера при скоростях жидкости > 1 м/сек. Для смесей частиц разных размеров уравнение (II-149) дает большую погрешность, причем величина ее зависит от количества мелких частиц и диапазона их размеров. В вертикальных трубах при потоке, направленном вверх, концентрация твердого вещества будет увеличиваться, а при потоке, направленном вниз, — уменьшаться вследствие «скольжения» между жидкостью и твердым веществом. Скорость «скольжения», т. е. разность между скоростями жидкости и твердого вещества, может быть принята равной скорости свободного падения твердого вещества в жидкости. Падение давления для потоков, движущихся в вертикальной трубе со скоростью, превышающей более чем в 4—5 раз скорость свободного падения твердого вещества в жидкости, может быть определено из уравнения⁴:

$$i_{см} = i_{ж} \pm \left[c \left(\frac{\rho_{ТВ}}{\rho_{ж}} - 1 \right) + 1 \right] \quad (II-150)$$

Здесь знак плюс используется для потока, направленного вверх, а знак минус — для потока, направленного вниз (обозначения те же, что и в предыдущем уравнении).

¹ Howard, Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 104, 1334—1380 (1939). — Newitt, Richardson, Abbott, Turtle, Trans. Inst. Chem. Engrs, 33, 93—110 (1955). — Smith, Trans. Inst. Chem. Engrs, 33, 85—92 (1955). — Wilson, Trans. Am. Soc. Civil Engrs, 107, 1576—1594 (1942).

² Hughmark, Ind. Eng. Chem., 53, 389 (1961).

³ Smith, Trans. Inst. Chem. Engrs, 33, 85—92 (1955).

⁴ Worster, Denny, Proc. Inst. Mech. Engrs (London), 169, 563—586 (1955).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТОКА

Равномерное распределение потока жидкости (газа) очень важно для эффективной эксплуатации химического оборудования. При оптимизации распределения следует учитывать поведение потока в распределителе, а также условия течения до и после распределителя. Рекомендации для проектирования различных типов распределителей даны ниже, однако при этом учтено только поведение потока в распределителе.

Распределитель из перфорированной трубы

Наиболее распространенным типом распределителя является простая перфорированная труба (рис. II-51).

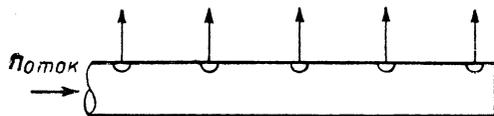


Рис. II-51. Распределитель из перфорированной трубы.

Поток распределяется равномерно, если достигается необходимое равновесие между 1) кинетической энергией и моментом сил входящего потока, 2) потерями на трение по длине трубы и 3) падением давления поперек выходных отверстий. Когда преобладают кинетическая энергия и момент сил входящего потока, расход жидкости через отверстия будет увеличиваться по мере продвижения потока к закрытому концу трубы. Если преобладающими становятся потери на трение вдоль трубы, то расход жидкости через отверстия будет уменьшаться по направлению к закрытому концу трубы. При нарушении потока до распределителя (например, по ходу потока имеется колено) и преобладающих кинетической энергии и моменте сил входящего потока расход жидкости через отверстия около входа в распределитель и у закрытого конца трубы может быть больше, чем в середине.

При проектировании распределителей из перфорированной трубы для турбулентного потока¹ необходимо учитывать, что нарушение распределения не должно превышать $\pm 5\%$, а отношения кинетической энергии входящего потока и потерь на трение в трубе к падению давления в выходном отверстии должны быть $\leq 0,1$. Если известно распределение скорости потока у входа в распределитель, то может быть найдена кинетическая энергия (в m потока):

$$\text{Кинетическая энергия} = \frac{\alpha u_{вх}^2}{2g} \quad (\text{II-151})$$

где $u_{вх}$ — средняя скорость потока у входа, $m/сек$; α — поправочный коэффициент при использовании средней скорости (безразмерный).

Приближенно можно принять, что $\alpha=1$ для течения с равномерным распределением скорости, $\alpha=1,05 \div 1,10$ для турбулентного потока в длинных прямых трубопроводах и $\alpha=2$ для ламинарного потока². Метод определения α для других распределений скоростей можно найти в литературе³.

¹ Senecal, Ind. Eng. Chem., 49, 993—997 (1957).

² Stoker, Ind. Eng. Chem., 38, 662—664 (1946).

³ Rouse, Engineering Hydraulics, New York, 1950, pp. 399—401.

При расчетах коэффициент расхода C обычно принимают равным $0,6—0,63$. Для перфорированных труб этот коэффициент является функцией размера отверстия относительно диаметра трубы и толщины ее стенки, скорости потока через отверстие, скорости потока в трубе у отверстия и т. д. Таким образом, величина C в данном случае может значительно отличаться от обычно применяемых значений для диафрагмы¹.

Падение давления (напора) вследствие трения и потерь импульса по длине перфорированного распределителя может быть определено теоретически²:

$$\Delta h = \left(\frac{4fL}{3D} - 2 \right) \frac{u_{вх}^2}{2g} \quad (\text{II-152})$$

Здесь Δh — потеря напора между входом и закрытым концом трубы, m ; f — коэффициент трения (безразмерный); L — длина трубы, m ; D — диаметр трубы, m ; $u_{вх}$ — средняя скорость жидкости у входа в трубу, $m/сек$.

Экспериментальные исследования показали, что коэффициент 2 , учитывающий потери импульса в уравнении (II-152) — см. выражение, заключенное в круглые скобки, — может оказаться завышенным, причем действительное его значение будет близко к единице³.

Принимая коэффициент расхода C постоянным, можно выразить процент неравномерного распределения между первым и последним выходными отверстиями следующим образом:

$$\text{Процент неравномерного распределения} = 100 \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta h_0 - \Delta h}{\Delta h_0}} \right] \quad (\text{II-153})$$

где Δh_0 — разность напоров у первого выходного отверстия, m .

Щелевые распределители

Такие распределители обычно применяют в листовых штампах, в установках для производства пленок и покрытий, а также в воздушных шиберах для контроля толщины материала, наносимого на движущийся лист.

Простая труба с щелевыми отверстиями (рис. II-52) может давать при турбулентном потоке неравномерное распределение, так как в этом распределителе жидкость не сразу выходит перпендикулярно отверстию⁴.

Угол выхода будет меняться по длине трубы. Для щелей в сужающихся трубах, когда площадь поперечного сечения трубы уменьшается линейно до нуля в дальнем конце, угол будет постоянным по всей длине трубы⁵. Выход почти перпендикулярен стенкам

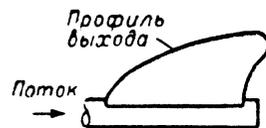


Рис. II-52. Простой щелевой распределитель.

¹ Senecal, Ind. Eng. Chem., 49, 993—997 (1957). — Grobman, Dittich, G. Graves, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 79, 1601—1607 (1957).

² Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 15.

³ Van der Hegge Zijnen, Appl. Sci. Research, A3, 144—162 (1951—1953).

⁴ Koestel, Tuve, Heating, Piping Air Conditioning, 20 (1), 153—157 (1948). — Koestel, Young, Heating, Piping Air Conditioning, 23 (7), 111—115 (1951).

⁵ Koestel, Young, Heating, Piping Air Conditioning, 23 (7), 111—115 (1951).

трубы, если отношение площади щели к площади поперечного сечения трубы составляет $\ll 0,1$. Как и в случае перфорированной трубы, для хорошей работы распределителя следует обеспечить надлежащее равновесие между кинетической энергией и изменениями импульса, потерями на трение и падением давления на выходе. Другим способом улучшения работы распределителя является использование поворачивающихся лопастей (описано ниже).

Практически для достижения хороших результатов по распределению потоков при сохранении минимального диаметра трубы могут применяться следующие методы¹:

1) подача с двух концов трубы, что уменьшает кинетическую энергию;

2) изменение формы поперечного сечения трубы (рис. II-53);

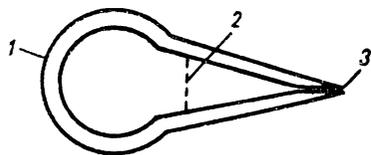


Рис. II-53. Модифицированный щелевой распределитель:

1 — корпус; 2 — решетка; 3 — щель.

3) увеличение падения давления у щели, что может быть осуществлено путем удлинения губ щели (рис. II-53);

4) использование решеток (рис. II-53), — размещение решеток до щели увеличит общее падение давления у щели.

Порядок расчета фильер для жидкостей высокой вязкости (поток ламинарный) приведен в книге Бернхардта².

Направляющие лопасти

В некоторых случаях, например, в вентиляционных установках, профиль скоростей на выходе из щелей (см. рис. II-52) может быть улучшен применением направляющих лопастей. Сужающийся трубопровод наиболее удобен для направляющих лопастей, так как угол выхода остается постоянным. Один из способов

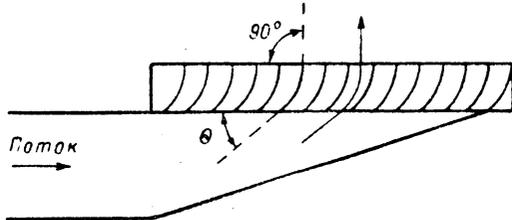


Рис. II-54. Направляющие лопасти в щелевом распределителе.

установки таких лопастей показан на рис. II-54. Лопасть должна иметь глубину, равную двукратному

¹ Senecal, Там же.

² Bernhardt, Processing of Thermoplastic Materials, New York, 1959, pp. 248—251.

расстоянию между лопастями¹, и некоторую кривизну дуги, которая тангенциальна щели в месте стыка (угол θ) и перпендикулярна в конце лопасти². Угол θ может быть определен следующим образом:

$$\cos \theta = \frac{C_{щ} A_{щ}}{A} \quad (II-154)$$

где $A_{щ}$ — площадь щели, м²; A — площадь поперечного сечения потока до щели, м²; $C_{щ}$ — коэффициент выхода щели (безразмерный).

Лопастей применяют также для выравнивания поля скоростей и для уменьшения потерь трения в коленах. В коленах 45° при малой скорости потока применяют простые круглые дуги (рис. II-55), а при высокой скорости устанавливают лопасти специальных форм³. Иногда используют разделяющие лопасти, которые представляют собой изогнутые пластины, проходящие от одного конца колена до другого и делящие его на несколько параллельных каналов⁴.

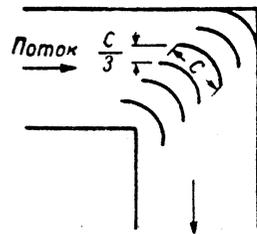


Рис. II-55. Колено 45° с лопастями.

Перфорированные пластины и решетки

Несимметричный профиль скоростей турбулентного потока в каналах или химической аппаратуре может быть выровнен путем установки равномерного сопротивления (например, перфорированных пластинок или решеток) поперек потока (рис. II-56).

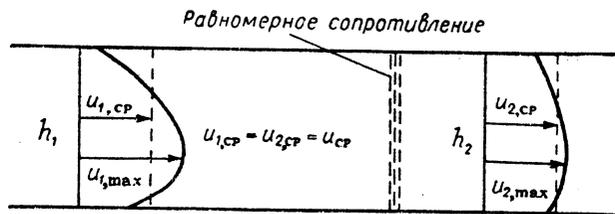


Рис. II-56. Выравнивание неравномерного профиля скоростей потока.

Сопротивление, необходимое для того чтобы выровнять профиль скоростей, может быть определено из следующих уравнений⁵:

$$\frac{u_{2, \max}}{u_{ср}} = \sqrt{\frac{(u_{1, \max}/u_{ср})^2 + \alpha_2 - \alpha_1 + \alpha_2 K}{1 + K}} \quad (II-155)$$

$$h_1 - h_2 = K \frac{u_{ср}^2}{2g} \quad (II-156)$$

где u — скорость, м/сек; h — статический напор, м; α — поправочный коэффициент при использовании средней скорости (безразмерный); K — сопротивление,

¹ Heating, Ventilating, Air Conditioning Guide, vol. 38, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 1960, pp. 282—283.

² Koestel, Young, Там же.

³ Rouse, Там же, стр. 422—423.

⁴ Madison, Fan Engineering, Buffalo, 1948, pp. 152—156.

⁵ Stoker, Там же.

эквивалентное равномерному сопротивлению, выраженное числом скоростных напоров, рассчитанных по скорости u_1 (безразмерное). Индексы к величинам, используемым в уравнениях (II-155)—(II-156), объяснены на рис. II-56.

Основные значения α даны ранее (стр. 166). Величины $u_{\max}/u_{\text{ср}}$ находятся по рис. II-11. Полученные из уравнения (II-155) значения K обычно ~ 10 . По величинам $h_1 - h_2$ можно определить характеристики перфорированных пластинок или решеток, — уравнение (II-95) или (II-100) соответственно.

Слой твердого вещества

В качестве распределителя потока может быть применен слой твердого вещества. Высота его выбирается так, чтобы падение давления в слое было бы равно по меньшей мере десяти скоростным напорам, рассчитанным по поверхностной скорости в слое. Способы определения падения давления даны ниже (стр. 171—173).

Поток жидкости, поступающий на слой твердого вещества сверху, будет распределяться неравномерно пока не пройдет от места ввода расстояние, равное 4—5 диаметрам слоя¹. Найдено², что равномерно распределенный поток жидкости, движущийся через слой твердого вещества снизу вверх, может стать неравномерно распределенным на расстоянии от 3 до 6 диаметров слоя как при ламинарном, так и при турбулентном режимах течения, когда отношение диаметра слоя к диаметру частиц < 15 .

Изучение распределения скоростей потока газа, движущегося через слой твердого вещества, показало, что профиль скоростей имеет максимальную величину приблизительно на расстоянии одного диаметра частиц от стенки (изменение в профиле $< 20\%$ при отношениях диаметра слоя к диаметру частиц > 30)³.

БАТАРЕИ ТРУБ

Вследствие того, что геометрическое подобие среди большого разнообразия конфигураций труб и расстояний между ними отсутствует, невозможно получить

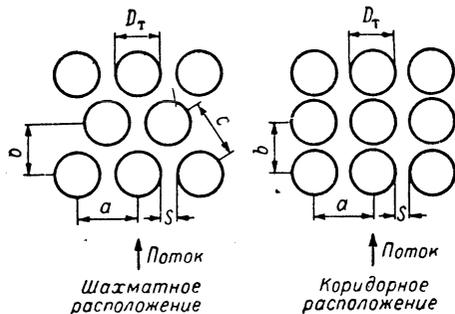


Рис. II-57. Способы расположения труб.

надежные данные о падении давления в трубчатках при использовании только одной зависимости коэффици-

циента трения f от числа Рейнольдса Re . Некоторые данные для турбулентного потока были получены¹ путем применения соотношения коэффициент трения: модифицированное число Рейнольдса с отдельными кривыми для труб, расположенных в шахматном и коридорном порядках. Коэффициент трения определялся, исходя из количества рядов, перпендикулярных направлению потока, и максимальной скорости движения потока в просветах u_{\max} , а число Рейнольдса — по u_{\max} и расстоянию в просвете S (рис. II-57). Соответствующий выбор S в качестве диаметра частично компенсировал влияние поперечного размещения труб, однако при этом не делалось никаких поправок на продольное их расположение.

Последующие исследователи учитывали влияние конфигурации и размещения труб, вводя поправку в свои формулы для расчета коэффициента трения. Некоторые из этих соотношений приведены ниже.

Турбулентная область

Для расчета падения давления (в n/m^2) при турбулентном потоке ($Re \geq 2000$) в батареях труб, расположенных в шахматном или коридорном порядке, когда величины a/D_T , b/D_T (D_T — внешний диаметр трубы) находятся в пределах от 1,25 до 3,0, рекомендуется следующая зависимость²:

$$\Delta p = \frac{4fN\rho u_{\max}^2}{2} \quad (\text{II-157})$$

где f — коэффициент трения; N — число рядов труб в направлении потока; ρ — плотность жидкости, $кг/м^3$; u_{\max} — максимальная скорость движения потока в просветах, $м/сек$.

Для батарей труб, расположенных в шахматном порядке, коэффициент трения для изотермического потока можно определить по рис. II-58, a и b . Каждая группа параметрических кривых представляет определенное число Рейнольдса, выраженное как

$$Re = \frac{D_T u_{\max} \rho}{\mu} \quad (\text{II-158})$$

где μ — вязкость жидкости, $н \cdot сек/м^2$.

Числа вдоль каждой группы кривых соответствуют поперечным и продольным расположениям труб. Рис. II-58, a используется для случая, когда минимальная площадь потока в поперечных просветах, рис. II-58, b — для случая, когда минимальная площадь в диагональных просветах. В первом случае u_{\max} должно определяться по площади поперечных просветов, во втором — по площади диагональных просветов (N берется как число рядов в направлении потока минус 1). Сравнение результатов, полученных по этому методу, с имеющимися данными показало³, что среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет $\pm 15\%$.

В литературе⁴ имеются зависимости для расположения труб с шагом, превышающим 3 диаметра трубы, однако полученные по ним результаты следует рассматривать только как первое приближение. Для

¹ Baker, Chilton, Vernon, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 31, 296—315 (1935).

² Akehata, Sato, Chem. Eng. (Japan), 22, 430—435 (1958).

³ Schwartz, Smith, Ind. Eng. Chem., 45, 1209—1218 (1953). — Calderbank, Pogorski, Trans. Inst. Chem. Engrs, 35, 195—207 (1957).

⁴ Chilton, Genereaux, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 29, 161—173 (1933).

⁵ Grimison, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 59, 583—594 (1937).

⁶ Boucher, Lapple, Chem. Eng. Progr., 44, 117—134 (1948).

⁷ Gunter, Shaw, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 67, 643—660 (1945).

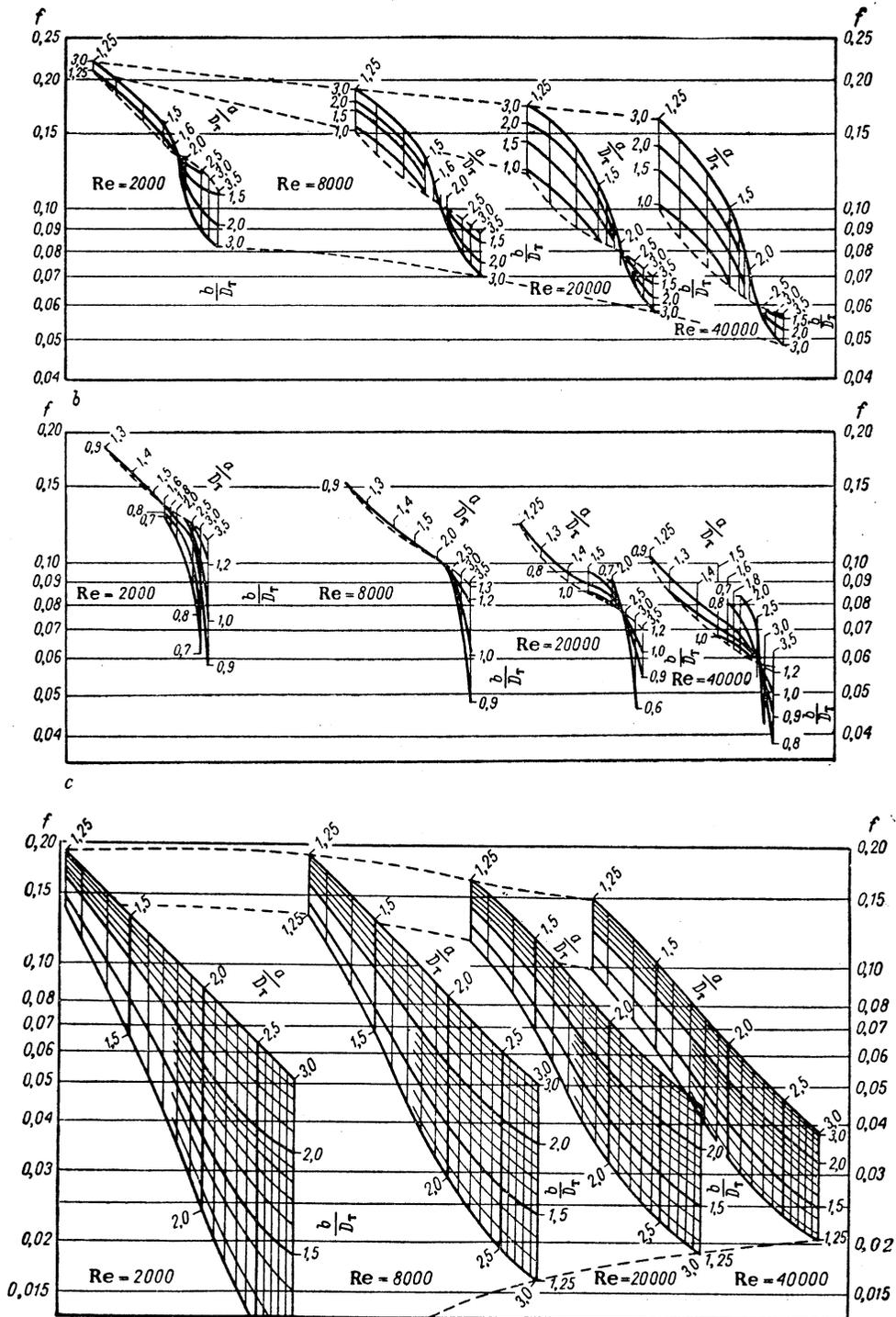


Рис. II-58. Коэффициенты трения при движении изотермического потока через батарею труб, расположенных в шахматном (a, b) и коридорном (c) порядке [Grimison, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 59, 583 (1937)].

$$\frac{\text{Расстояние между трубами поперек потока}}{\text{Диаметр трубы}} = \frac{a}{D_T}$$

$$\frac{\text{Расстояние между трубами в направлении потока}}{\text{Диаметр трубы}} = \frac{b}{D_T}$$

Пунктирные линии обозначают положение, в котором площадь диагонального течения равна площади поперечного течения.

оценки падения давления может быть взято 0,72 поверхностного скоростного напора на каждый ряд труб¹.

Для батарей с коридорным расположением труб коэффициент трения при изотермическом потоке можно получить из рис. II-58, с. Каждая группа кривых соответствует определенному числу Рейнольдса. Среднее отклонение расчетных величин от экспериментальных составляет $\pm 15\%$. При шаге, превышающем 3 диаметра трубы, можно применить имеющиеся в литературе диаграммы². В качестве предварительного значения падения давления можно взять 0,32 скоростного напора на каждый ряд труб.

В случае турбулентного течения потока сквозь батарею труб с малым количеством рядов средний коэффициент трения, приходящийся на один ряд, будет несколько выше, чем по рис. II-58, который используется для батарей в 10 и более рядов. Величина такого возрастания зависит от расположения и размещения труб: 30%-ное увеличение на ряд для двух рядов, 15%-ное — на ряд для трех рядов и 7%-ное — на ряд для четырех рядов. Эти поправки могут быть приняты как максимально возможные³.

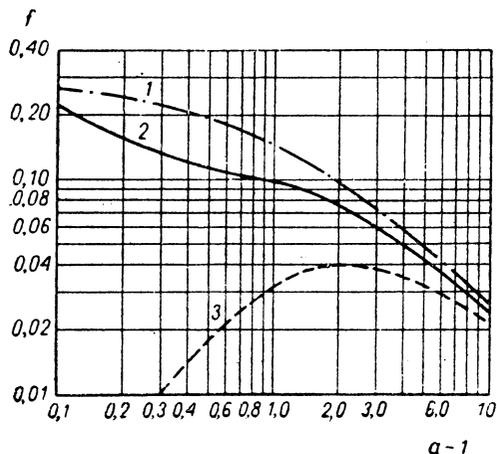


Рис. II-59. Зависимость коэффициента трения от поперечного расстояния для одного ряда труб [Boucher, Lapple, Chem. Eng. Progr., 44, 117 (1948)]:

1 — кривая, рассчитанная по коэффициенту трения для отдельных цилиндров с использованием максимальной скорости; 2 — экспериментальная кривая; 3 — кривая, рассчитанная по коэффициенту трения для отдельных цилиндров с использованием поверхностной скорости.

Для одного ряда труб коэффициент трения определяется по кривой 2 (рис. II-59) в зависимости от размещения труб. Кривая 2 построена по данным нескольких исследователей; все данные приведены к числу Рейнольдса (см. уравнение II-158), равному 10 000. Эти значения должны быть, по существу, независимыми от Re в пределах его от 1000 до 100 000.

При наличии ребер, установленных перпендикулярно к трубам, спиральных или других видов оребрений

необходимо использовать данные по коэффициентам трения для соответствующего вида поверхности. В литературе можно найти данные для случая спиральных ребер на круглых трубах¹, игольчатого и других видов оребрений². Если специальных данных нет, в качестве приближения могут применяться зависимости, приведенные в одной из упомянутых выше работ³.

Когда происходит значительное изменение температуры газа, проходящего через пучок труб, свойства

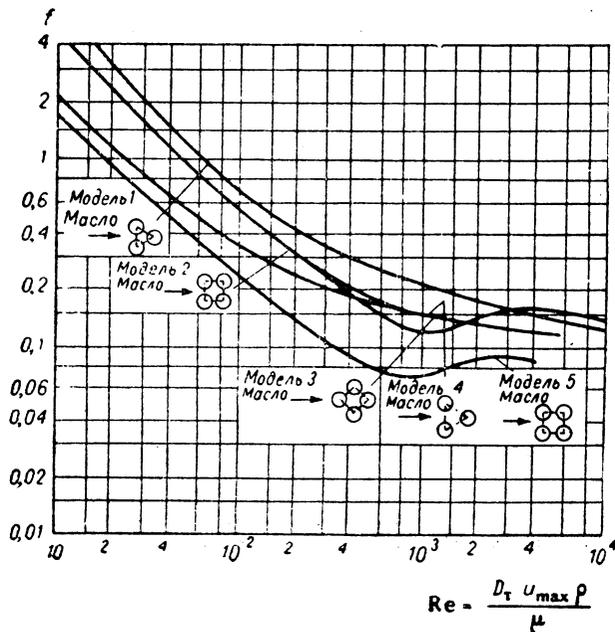


Рис. II-60. Коэффициенты трения при переходном режиме течения потока через пучок труб [Bergelin, Brown, Doberstein, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 74, 953 (1952)]:

Модель	Ряды	Шаг/ D_T	Модель	Ряды	Шаг/ D_T
1	10	1,25	4	10	1,50
2	10	1,25	5	10	1,50
3	14	1,25			

Шаг — минимальное расстояние между трубами; $D_T = \frac{3}{8}$ дюйма — диаметр трубы (1 дюйм = 25,4 мм).

газа необходимо определять при средней температуре t_{cp} , которая рассчитывается следующим образом:

$$t_{cp} = t_{ст} + k \Delta t_{cp} \quad (II-159)$$

где $t_{ст}$ — средняя температура стенки трубы; k — константа; Δt_{cp} — средняя логарифмическая разность температур между газом и трубами.

¹ Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 40.

² Gram, Mackey, Monroe, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 80, 25-35 (1958).

³ Boucher, Lapple, Там же.

¹ Jameson, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 67, 633-642 (1945).

² Kays, London, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 72, 1087-1097 (1950). — Kays, American Society of Mechanical Engineers, Paper 53-A-211.

³ Guenter, Shaw, Там же.

СЛОИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Неподвижные слои
зернистых твердых веществ

Значения k (приведены средние значения из данных нескольких исследователей¹): для труб при коридорном расположении 0,9 (охлаждение) и —0,9 (нагревание); для труб, расположенных в шахматном порядке, 0,75 (охлаждение) и —0,8 (нагревание).

В случае неизометрического потока жидкостей через пучки труб коэффициент трения значительно повышается при охлаждении и уменьшается при нагревании. Коэффициенты трения для неизотермического потока жидкостей в трубах (см. стр. 144—145) могут быть рекомендованы и для этого случая.

Методы определения падения давления для горизонтального поперечного потока жидкости — газ, движущегося через батареи труб, можно найти в специальной литературе².

Переходному режиму потока, текущего через батареи труб, соответствуют числа Рейнольдса [см. уравнение (II-158)] приблизительно от 200 до 2000. Кривые для определения коэффициента трения в этом случае даны на рис. II-60. Падение давления (в n/m^2):

$$\Delta p = \frac{4fN\rho u_{\max}^2}{2} \left(\frac{\mu_{ст}}{\mu_{ср}} \right)^{0,14} \quad (II-160)$$

где f — коэффициент трения по рис. II-60; N — число основных препятствий, встречающихся потоку при прохождении через батарею (равно числу рядов, если минимальная площадь в поперечных просветах, или числу рядов минус 1, если минимальная площадь в диагональных просветах); ρ — плотность жидкости, $кг/м^3$; u_{\max} — скорость жидкости в минимальном сечении, $м/сек$; $\mu_{ст}$ — вязкость жидкости при температуре стенки трубы, $н \cdot сек/м^2$; $\mu_{ср}$ — вязкость жидкости при средней температуре потока, $н \cdot сек/м^2$.

Ламинарный режим

Уравнения для расчета падения давления (в n/m^2) при ламинарном потоке ($Re < 100$) через батареи простых труб с отношением шага к внутреннему диаметру трубы, равным 1,25—1,50, имеют следующий вид³:

$$\Delta p = \frac{280N}{Re} \left(\frac{D_T}{S} \right)^{1,6} \left(\frac{\mu_{ст}}{\mu} \right)^m \left(\frac{\rho u_{\max}^2}{2} \right) \quad (II-161)$$

$$m = \frac{0,57}{Re^{0,25}} \quad (II-162)$$

$Re = D_0 u_{\max} \rho / \mu$; D_0 — эквивалентный гидравлический диаметр (равен четырем объемам свободного пучка, отнесенным к открытой поверхности труб), $м$; S — шаг ($S = a$ при коридорном расположении труб, $S = a$ или $S = c$ — меньшему из них при расположении труб в шахматном порядке), $м$.

Величина падения давления, приходящаяся на каждый ряд труб, не зависит от числа рядов в батарее при ламинарном течении. Применимость уравнения (II-161) для отношений $S/D_T > 1,50$ неизвестна. Для таких случаев можно пользоваться (первое приближение) имеющимися в литературе⁴ зависимостями.

¹ Chilton, Generaux, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 29, 161—173 (1933). — Grimison, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 59, 583—594 (1937).

² Diehl, Unruh, American Society of Mechanical Engineers, Paper 58-HT-20.

³ Bergelin, Colburn, Hull, Univ. Delaware Eng. Expt. Sta. Bull., 2, 1950.

⁴ Gunter, Shaw, Там же.

Данные о падении давления при течении жидкостей (газов) через слои зернистых твердых веществ весьма различны вследствие разнообразия зернистых материалов и структуры их слоев. Для потока несжимаемой жидкости через слой зернистого твердого вещества падение давления и некоторые другие характеристики потока могут быть определены из следующего соотношения¹:

$$\Delta p = \frac{2f(G')^2 L (1 - \varepsilon)^{3-n}}{D_{ср} \rho \phi^{3-n} \varepsilon^3} \quad (II-163)$$

где Δp — падение давления, $н/м^2$; f — коэффициент трения, определяемый по рис. II-61 (безразмерный); G' — массовая скорость жидкости, рассчитанная для поперечного сечения пустой камеры, $кг/(сек \cdot м^2)$; L — высота слоя, $м$; ε — порозность слоя, т. е. относительный объем пустот (безразмерная величина); n — показатель степени (является функцией модифицированного числа Рейнольдса Re' — см. рис. II-61); $D_{ср}$ — средний диаметр частиц, определяемый как диаметр шара того же объема, что и частица, $м$; ρ — плотность жидкости, $кг/м^3$; ϕ — коэффициент формы частиц, определяемый как частное от деления площади шара, эквивалентного по объему частице, на действительную поверхность частицы.

Модифицированное число Рейнольдса Re' определяется как

$$Re' = \frac{D_{ср} G'}{\mu} \quad (II-164)$$

где μ — вязкость жидкости, $н \cdot сек/м^2$.

Для несферических частиц:

$$D_{ср} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{\phi S} \quad (II-165)$$

где $S = S_0(1 - \varepsilon)$ — удельная поверхность частиц, т. е. поверхность частиц, приходящаяся на единицу объема слоя, $м^2/м^3$; S_0 — поверхность частиц, приходящаяся на единицу объема твердого вещества, $м^2/м^3$.

Значение коэффициента формы ϕ для некоторых материалов

(по данным различных исследователей)

Кольца Рашига	0,3
Песок:	
круглый	0,83
остроугольный	0,60
угловатый	0,73
(среднее значение ϕ для различных типов песка обычно принимается равным 0,75)	
Порошок вольфрамовый	0,89
Пробка	0,69

¹ Leva, Chem. Eng., 58(5), 115—117 (1949); Fluidization, New York, 1959.

Пыль:

угольная

естественная (до 0,95 мм)	0,65
размельченная	0,73

колосниковая

оплавленная, сферическая	0,89
плавленная, агрегаты	0,55

Седла Берля	0,3
Слюда (хлопья)	0,28
Спиральи Арнольда (проволочные)	0,2
Стекло дробленое, неоплавленное	0,65

Эти значения f могут быть полезны и при оценке коэффициентов формы для других материалов.

Если слой твердого зернистого вещества состоит из частиц разных размеров, то средний их диаметр можно подсчитать по уравнению:

$$\frac{1}{D_{\text{ср}}} = \sum \frac{x}{D_{\text{ср}, x}} \quad (\text{II-166})$$

где x — массовая доля частиц диаметром $D_{\text{ср}, x}$.

На основании исследований течения газов через слой песка установлено, что параметры потока, движущегося через слой снизу вверх, не отличаются от параметров потока, направленного через этот же слой сверху вниз, когда объем пустот слоя не изменяется, т. е. нет расширения слоя¹.

Для случая течения газа через слой гранулированного твердого вещества, можно вывести следующее

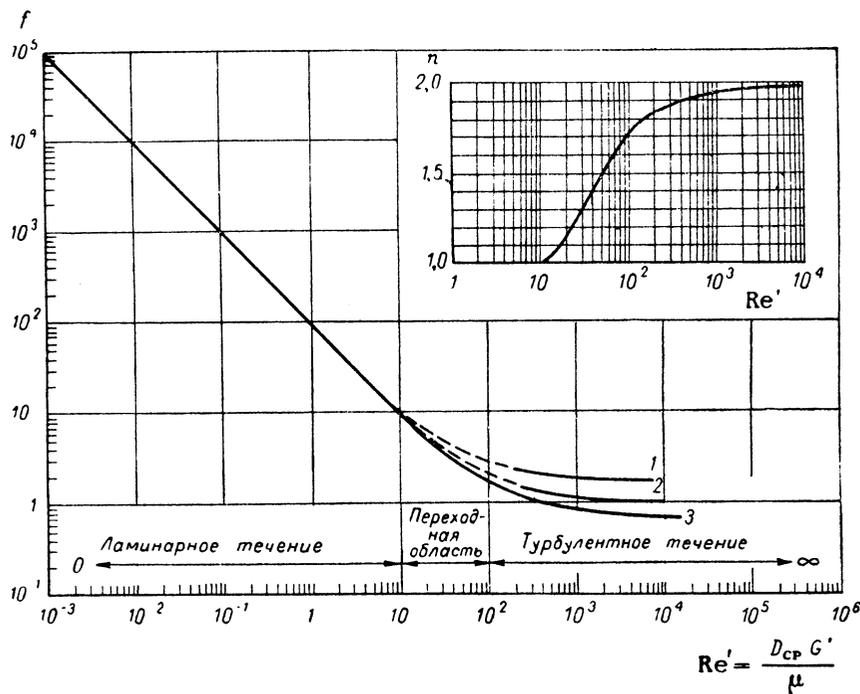


Рис. II-61. Зависимость коэффициента трения f и показателя степени n от модифицированного числа Рейнольдса Re' для слоев твердых частиц различных материалов [Leva, Fluidization, New York, 1959, p. 49]:

1 — алоксит (абразивный материал), плавленые гранулы окиси магния и т. д.; 2 — алунд (искусственный корунд), глинозем и т. д.; 3 — фарфор, стекло и т. д.

В приведенных выше уравнениях используется действительная порозность рассматриваемого слоя. Поэтому не надо вводить поправок на пристенные эффекты. Однако если известен объем пустот для слоя другого диаметра, чем рассматриваемый, следует ввести поправку. При определении поправки для некоторых материалов можно пользоваться приведенными на рис. II-62 кривыми, связывающими порозность слоя с отношением диаметра частиц к диаметру сосуда. Доля пустот в слое легких материалов может значительно меняться в зависимости от способа и скорости засыпки материала в сосуд. Таким образом, значения порозности, определяемые по рис. II-62, можно принимать только как ориентировочные.

уравнение²:

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{2zR(G')^2 T}{M} \left[\ln \frac{v_2}{v_1} + \frac{2fL(1-\varepsilon)^{3-n}}{\Phi^{3-n} \varepsilon^3 D_{\text{ср}}} \right] \quad (\text{II-167})$$

где p_1, p_2 — абсолютные давления до и после слоя соответственно, n/m^2 ; z — коэффициент сжимаемости газа (безразмерный); $R = 8,31 \cdot 10^3$ дж/(кмоль · град) — газовая постоянная; T — температура, °К; M — молекулярный вес, кг/моль; v_1, v_2 — удельные объемы газа до и после слоя соответственно, m^3/kg .

¹ Leva, Grummer, Weintraub, Pollichik, Chem. Eng. Progr., 44, 511—520 (1948).

² Gremer, Davies, Chemical Engineering Practice, vol. 2, New York, 1956—1959, pp. 436—437.

Для определения падения давления в слоях твердых веществ можно воспользоваться величиной скоростного напора. Тогда уравнение (II-163) необходимо представить в виде:

$$\frac{\Delta p}{\rho g} = \Delta h = \frac{4f(1-\epsilon)^{3-n}}{\varphi^{3-n}\epsilon^3} \left(\frac{L}{D_{cp}} \right) \frac{u^2}{2g} \quad (\text{II-168})$$

где Δh — потеря напора, м; $u^2/2g$ — скоростной напор, м; $u = G'/\rho$ — скорость потока, м/сек.

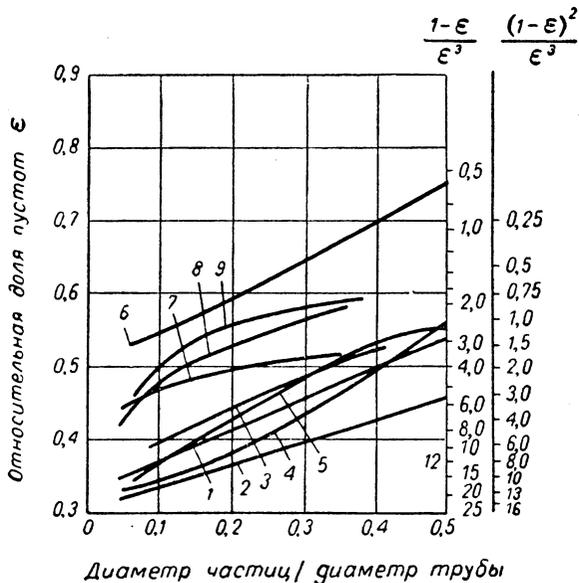


Рис. II-62. Объем пустот в уплотненных слоях (Leva, Fluidization, New York, 1959, p. 54):

сферические частицы: 1 — гладкие однородные; 2 — гладкие смешанные; 3 — глинозем; цилиндрические частицы: 4 — гладкие однородные; 5 — алунд однородный; 6 — глинозем, кольца Рашига; гранулы: 7 — оплавленный магнетит (катализатор для синтеза аммиака); 8 — оплавленный алунд; 9 — алоксит.

Потеря напора на толщине слоя, равной одному диаметру частицы ($L/D_{cp}=1$), для турбулентного потока ($Re > 100$) через слой сферических или подобных им частиц может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta h \approx 50 \frac{u^2}{2g} \quad (\text{II-169})$$

Другие методы определения падения давления можно найти в литературе¹.

Слой насадки

Падение давления при течении потока через слой насадки (например, поток газа через сухую насадку колонны) и другие характеристики потока могут быть

рассчитаны методом, описанным выше для слоев зернистых твердых веществ. При противоточном движении жидкостей и газов падение давления увеличивается вследствие уменьшения свободного объема слоя насадки (данные можно найти в одной из работ Лева¹). В литературе имеются также некоторые данные о типах потоков и падении давления при совместном течении жидкостей и газов через насадки².

Псевдооживленные (взвешенные) слои

Если скорость газа (жидкости), движущегося через слой зернистого твердого вещества снизу вверх, постепенно увеличивается, то наступает момент, когда сила

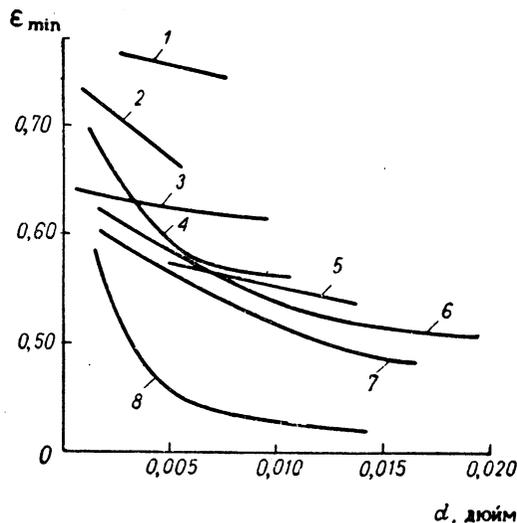


Рис. II-63. Значения порозности слоя, соответствующие моменту начала движения частиц (Leva, Fluidization, New York, 1959, p. 21):

1 — мягкий кирпич; 2 — активированный уголь; 3 — битые кольца Рашига; 4 — угольный или стеклянный порошок; 5 — катализатор Фишера — Тропша; 6 — антрацит ($\varphi=0,63$); 7 — песок с остроугольными частицами ($\varphi=0,67$); 8 — песок с круглыми частицами ($\varphi=0,86$).
1 дюйм = 25,4 мм.

лобового сопротивления (т. е. падение давления, умноженное на площадь поперечного сечения сосуда) становится равной весу твердого вещества и частицы начинают передвигаться. Это и будет началом псевдооживления слоя, или минимальным псевдооживлением. Поскольку для большинства систем газ — твердое вещество псевдооживление будет начинаться при $Re' < 10$ ($Re' = D_{TB} G'/\mu$), то величины массовой скорости потока газа в порозности слоя при минимальном псевдооживлении оказываются связанными соотношением³:

$$G' = \frac{0,005 D_{TB}^2 \rho (\rho_{TB} - \rho) \varphi^2 \epsilon_{min}^3}{\mu (1 - \epsilon_{min})} \quad (\text{II-170})$$

¹ Leva, Tower Packing and Packed Tower Design, Ohio, 1953.

² Larkins, White, Am. Inst. Chem. Engrs J., 7, 231 (1961). — Gunn, Aitken, Can. J. Chem. Eng., 39, 209 (1961). — Dodd et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 390 (1960).

³ Leva, Fluidization, New York, 1959, p. 63.

¹ Brown et al., Unit Operations, Chap. 16, New York, 1950. — Coulson, Richardson, Chemical Engineering, vol. 2, Chap. 11, New York, 1955. — Cremer, Davies, Chemical Engineering Practice, vol. 2, New York, 1956—1959, pp. 376—421. — Leva, Fluidization, Chap. 3, New York, 1959. — Zenz, Othmer, Fluidization and Fluid Particle Systems, Chap. 3, New York, 1960.

где G' — массовая скорость газа при минимальном псевдоожигении, $кг/(сек \cdot м^2)$; $D_{ТВ}$ — диаметр частиц, $м$; ρ — плотность газа, $кг/м^3$; $\rho_{ТВ}$ — плотность твердого вещества, $кг/м^3$; ϕ — коэффициент формы частиц; ε_{\min} — порозность слоя при минимальном псевдоожигении; μ — вязкость газа, $н \cdot сек/м^2$.

Минимальная порозность соответствует моменту начала движения частиц при пропускании газа через слой. Таким образом:

$$\varepsilon_{\min} = 1 - \frac{W}{L_{\min} A (\rho_{ТВ} - \rho)} \quad (II-171)$$

где W — масса твердого вещества в слое, $кг$; L_{\min} — высота слоя при минимальном псевдоожигении, $м$; A — площадь поперечного сечения сосуда, $м^2$.

Порозность взвешенного слоя является функцией диаметра частицы (рис. II-63).

Для расширения области применения уравнения (II-170) было принято, что переменные ϕ и ε_{\min} зависят от Re' ; с учетом этого можно преобразовать уравнение (II-170) к следующему виду (для $Re' < 50$):¹

$$G' = 1,33 \cdot 10^{-4} \frac{[\rho (\rho_{ТВ} - \rho)]^{0,94} D_{ТВ}^{1,82}}{\mu^{0,88}} \quad (II-172)$$

где G' — массовая скорость газа при минимальном псевдоожигении, $кг/(ч \cdot м^2)$; $D_{ТВ}$ — диаметр частиц, $мм$; ρ , $\rho_{ТВ}$ — плотности газа и твердого вещества соответственно, $кг/м^3$; μ — вязкость газа, $н \cdot сек/м^2$.

Метод расчета расширения слоя для систем газ — твердое и жидкость — твердое дает Лева².

Слой пористых веществ

Течение жидкости (газа) через пористые вещества происходит подобно течению через слой зернистых твердых веществ. Однако вследствие того, что уплотненное пористое вещество имеет сложную сеть каналов, трудно связать характеристику потока с размером частиц или площадью их поверхности подобно тому, как это делается для слоев зернистых твердых веществ. Тем не менее, общий вид зависимости падения давления от объемной скорости подобен по форме аналогичной зависимости для слоев зернистых твердых веществ, т. е. переход от ламинарного потока к турбулентному происходит постепенно. Следовательно, в эту зависимость должны быть включены факторы вязкости и инерции. Уравнение для потока несжимаемой жидкости будет иметь вид:

$$\frac{p_1 - p_2}{L} = \alpha \mu u + \beta \rho u^2 \quad (II-173)$$

а для изотермического потока идеального газа:

$$\frac{p_1 - p_2}{L} = \frac{2\alpha RT \mu G'}{M} + \left(\beta + \frac{1}{L} \ln \frac{p_1}{p_2} \right) \frac{2RT (G')^2}{M} \quad (II-174)$$

где p_1 , p_2 — абсолютные давления до и после слоя соответственно, $н/м^2$; L — толщина слоя, $м$; u — скорость потока (рассчитанная по общему поперечному сечению), $м/сек$; ρ — плотность жидкости, $кг/м^3$; μ — вязкость жидкости (газа), $н \cdot сек/м^2$; G' — массовая скорость газа, $кг/(сек \cdot м^2)$; M — молекулярный вес газа, $кг/кмоль$; $R = 8,31 \cdot 10^3$ $дж/(кмоль \cdot град)$ — газовая

постоянная; T — температура, $^\circ K$; α — коэффициент вязкого сопротивления, $м^{-2}$; β — коэффициент сопротивления инерции, $м^{-1}$. Дополнительные сведения можно найти в литературе¹.

Для случая чистого вязкого течения второе слагаемое в уравнении (II-173) становится пренебрежимо малым и его можно не учитывать. Полученное таким образом уравнение называется уравнением Дарси для потока через слой пористого вещества. Величину $1/\alpha$ обычно называют коэффициентом проницаемости. Единичей его измерения является дарси².

Величины α и β обычно определяют экспериментально для каждого пористого вещества. В литературе приведены значения α и β для образцов из нержавеющей стали, железа, бронзы¹ и песчаника³, а также данные о падении давления для потока воздуха и жидкостей различных вязкостей через образцы спеченной нержавеющей стали и бронзы⁴.

Диаметры капилляров пористого вещества могут быть того же порядка, что и длина свободного пробега молекул диффундирующего газа (даже при давлении в несколько атмосфер). Уравнения, используемые для потока газа, движущегося через слой пористого вещества, можно найти в литературе⁵.

ОБТЕКАНИЕ ТЕЛ

Срыв вихрей

При обтекании потоком жидкости (газа) какого-либо препятствия происходит периодическое образование и срыв жидкостных (газовых) вихрей за этим препятствием. Такие объекты, как дымовые трубы, колонные аппараты, подвесные трубопроводы и линии электропередач могут подвергаться действию разрушающих вибраций и сил, возникающих в результате завихрений, особенно если частота срыва вихрей близка к собственной частоте колебаний этого объекта. Такие срывы вихрей могут вызывать звук (например, «эолова арфа» или поющие провода).

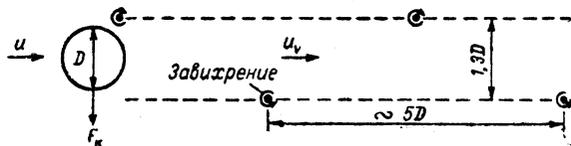


Рис. II-64. Вихревой след позади цилиндра.

Образование вихревого следа (называемого обычно «вихревой дорожкой Кармана») позади цилиндрического предмета в движущемся потоке показано на рис. II-64. Скорость вихревого следа определяется выражением:

$$u_v = 0,86u \quad (II-175)$$

где u_v — скорость вихревого следа, $м/сек$; u — скорость свободного потока, $м/сек$.

¹ Green, Duwez, J. Appl. Mechanics, 18, 39—45 (1951).
² Muskat, Physical Principles of Oil Production, Chap. 3, New York, 1949. — Gremer, Davies, Chemical Engineering Practice, vol. 2, New York, 1956—1959, pp. 406—414. — Rouse, Engineering Hydraulics, Chap. 5, New York, 1950.
³ Gremer, Davies, Chemical Engineering Practice, vol. 2, New York, 1956—1959, p. 417.
⁴ Langhammer, Glick, Prod. Eng., 24 (4), 179—182 (1953)
⁵ Monet, Vermeulen, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 55, № 25 (1959).

¹ Лева, Fluidization, New York, 1959, p. 63.

² Лева, Там же, Chap. 4.

Исследования показали¹, что частота срыва вихрей может быть определена по числу Струхала Sl , которое в свою очередь является функцией числа Рейнольдса Re . Для большого диапазона чисел Рейнольдса число Струхала приблизительно постоянно²:

$$Sl = \frac{fD}{u} = 0,19 \quad (\text{при } 500 < Re < 10^5) \quad (\text{II-176})$$

где f — частота, сек^{-1} ; D — диаметр цилиндра или эффективная ширина объекта, m ; u — скорость свободного потока, $m/\text{сек}$; $Re = D\rho u / \mu$ — число Рейнольдса; ρ — плотность потока, $\text{кг}/\text{м}^3$; μ — вязкость потока, $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$.

При $Re < 500$ число Струхала уменьшается с уменьшением числа Рейнольдса. Ниже $Re = 40$ завихрения трудно обнаружить. При $Re > 10^5$ число Струхала быстро возрастает с увеличением числа Рейнольдса. Выше $Re = 4 \cdot 10^5$ завихрения слабые и нерегулярные³. Однако могут встретиться случаи, когда при $Re > 4 \cdot 10^5$ вибрация объекта будет заметной⁴. Частота вибраций объекта равна частоте срыва вихрей.

Ввиду аномального поведения потока вблизи зоны срыва вихрей возникает переменная поперечная сила F_K , действующая на цилиндр (эта сила перпендикулярна направлению потока). Поперечная сила F_K максимальна в направлении от последнего завихрения. Для большинства объектов величина F_K может быть определена следующим образом⁵:

$$F_K = C_K A \frac{\rho u^2}{2} \quad (\text{II-177})$$

где F_K — поперечная сила (иногда называется «силой Кармана»), N ; C_K — коэффициент Кармана (безразмерный); A — площадь поперечного сечения объекта (перпендикулярна направлению потока), м^2 ; ρ — плотность потока, $\text{кг}/\text{м}^3$; u — скорость свободного потока, $m/\text{сек}$.

Коэффициент C_K зависит от формы объекта и от характеристик потока. Для цилиндра $C_K = 1,7$ и $A = \text{диаметр} \times \text{длина}$. Таким образом, F_K приблизительно в 2 раза превышает силу, с которой поток действует на объект. Если цилиндр вибрирует, геометрический диаметр заменяется эффективным диаметром, который никогда не превышает двукратного диаметра цилиндра⁶.

В литературе имеются данные по вихревым течениям в специальных инженерных конструкциях (стальные дымовые трубы⁷, колонны химических производств⁸, подвесные трубопроводы⁹, подвесные кабели¹⁰, теплообменники¹¹).

¹ Krzywoblocki, Appl. Mech. Revs, 6, 393—597 (1953).

² Rouse, Engineering Hydraulics, New York, 1950, pp. 129—130. — Goldstein, Modern Developments in Fluid Dynamics, vol. 2, Oxford, London, 1938, p. 419.

³ Steidel, J. Appl. Mech., 23, 649—650 (1956).

⁴ Ozker, Smith, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 1381—1391 (1956). — Den Hartog, Proc. Natl Acad. Sci., 40, 155—157 (1954).

⁵ Den Hartog, Mechanical Vibrations, New York, 1956, pp. 305—309.

⁶ Rouse, Engineering Hydraulic, New York, 1950, pp. 129—130.

⁷ Ozker, Smith, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 78, 1381—1391 (1956).

⁸ Freese, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 81, Series B, 77—91 (1959).

⁹ Baird, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 77, 797—804 (1955).

¹⁰ Steidel, Там же.

¹¹ Putnam, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 81, Series A, 417—422 (1959).

Пограничный слой

Когда жидкость малой вязкости течет с равномерной скоростью по поверхности, например, по плоской плите, скорость уменьшается до тех пор, пока не станет равной нулю на поверхности плиты. Такое уменьшение скорости происходит в тонком слое жидкости, называемом пограничным. Поток в этом слое может быть ламинарным или турбулентным (переход определяется по величине критерия Рейнольдса). Ниже приведены уравнения для расчета толщины пограничного

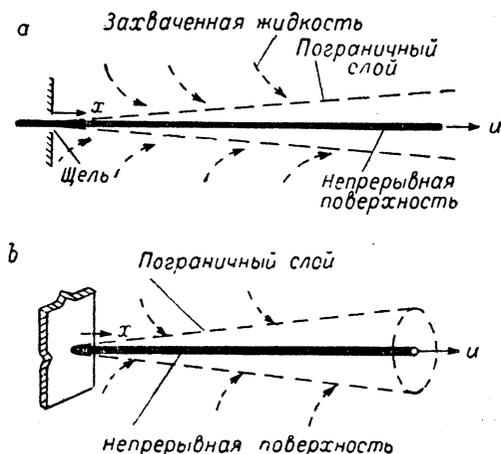


Рис. II-65. Непрерывные поверхности [Sakia dis, Am. Inst. Chem. Engrs J., 7, 221, 467 (1961)]:

a — плоская; b — цилиндрическая.

слоя при обтекании плоских плит конечных размеров¹ и непрерывных плоских и цилиндрических поверхностей².

Обозначения: b — ширина плоской плиты, m ; D — общее торможение, m ; L — длина поверхности, m ; V — общее количество протекающей жидкости, $\text{м}^3/\text{сек}$; r — радиус непрерывной цилиндрической поверхности, m ; u — скорость конечной плоской плиты в неподвижной жидкости, или скорость свободного потока жидкости, набегающего на неподвижную конечную плоскую плиту, или скорость непрерывной конечную поверхность, $m/\text{сек}$; x — расстояние от острого края диафрагмы или щели до точки на поверхности, m ; $Re_x = \rho u x / \mu$ — число Рейнольдса, рассчитанное по осевой длине; Re_L — число Рейнольдса, в котором $x=L$; ρ — плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; μ — вязкость жидкости, $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$; δ — толщина пограничного слоя, где местная скорость равна 0,99 u , m .

Конечная плоская плита. Для случая обтекания потоком параллельной пластины конечных размеров критическое число Рейнольдса, при котором пограничный слой становится турбулентным, будет равно:

$$Re_x = \frac{\rho u x}{\mu} = 500 000 \quad (\text{II-178})$$

Толщина ламинарного пограничного слоя вдоль пластины определяется по уравнению:

$$\delta = 5x Re_x^{-0,5} \quad (\text{II-179})$$

¹ Prandtl, Essentials of Fluid Dynamics, New York, 1952. — Prandtl, Tietjens, Applied Hydro- and Aeromechanics, New York, 1934. — Schlichting, Boundary Layer Theory, New York, 1960.

² Sakia dis, Am. Inst. Chem. Engrs J., 7, 26, 221, 467 (1961).

В этом случае общее торможение, т. е. торможение на обеих сторонах пластины, будет равно:

$$D = 1,328bLu^2\rho Re_L^{-0,5} \quad (II-180)$$

Толщина турбулентного пограничного слоя

$$\delta = 0,37x Re_x^{-0,2} \quad (II-181)$$

а общее торможение

$$D = 0,072bLu^2\rho Re_L^{-0,2} \quad (II-182)$$

Метод определения общего торможения, когда ламинарный пограничный слой составляет большую часть длины поверхности, можно найти в литературе¹.

Когда ламинарный пограничный слой составляет большую часть длины поверхности, общее торможение может быть определено тем же методом, что и для конечной плоской плиты в аналогичном случае¹.

Непрерывная цилиндрическая поверхность. Число Рейнольдса для критической длины, на которой пограничный слой становится турбулентным, определяется следующим уравнением:

$$\frac{u\rho x}{\mu} = 250\,000 \quad (II-189)$$

Толщина ламинарного пограничного слоя δ может быть определена по рис. II-66. Общее торможение будет равно

$$D = \rho u^2 \Theta \quad (II-190)$$

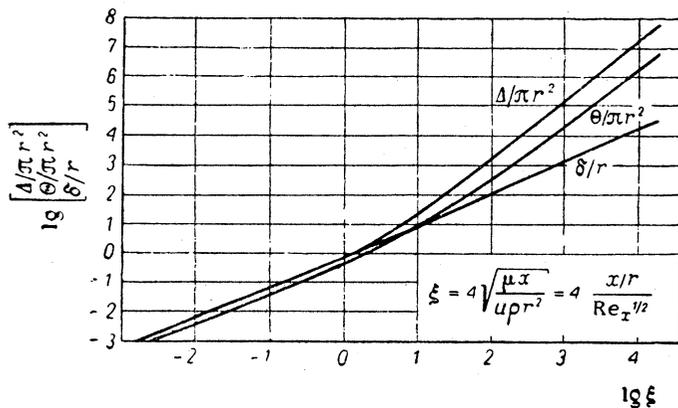


Рис. II-66. Параметры пограничного слоя для непрерывных цилиндрических поверхностей [Sakiadis, Am. Inst. Chem. Engrs J., 7, 467 (1961)].

Непрерывная плоская поверхность. Этот случай иллюстрируется рис. II-65, а. Число Рейнольдса для критической длины, на которой пограничный слой становится турбулентным, определяется по уравнению (II-178). Толщина ламинарного пограничного слоя рассчитывается по формуле:

$$\delta = 6,37x Re_x^{-0,5} \quad (II-183)$$

Общее торможение на обеих сторонах поверхности при этом будет равно

$$D = 1,776bLu^2\rho Re_L^{-0,5} \quad (II-184)$$

а общее количество захваченной поверхностью жидкости:

$$V = 3,232bLu Re_L^{-0,5} \quad (II-185)$$

Толщина турбулентного пограничного слоя:

$$\delta = 1,01x Re_x^{-0,2} \quad (II-186)$$

Общее торможение на обеих сторонах поверхности при этом будет равно

$$D = 0,056bLu^2\rho Re_L^{-0,2} \quad (II-187)$$

а общее количество захваченной поверхностью жидкости:

$$V = 0,252bLu Re_L^{-0,2} \quad (II-188)$$

а общее количество захваченной поверхностью жидкостью:

$$V = u\Delta \quad (II-191)$$

Здесь Θ — так называемая «импульсная площадь»; Δ — так называемая «площадь смещения». Величины Θ и Δ определяются по рис. II-66 для $x=L$.

Для турбулентного пограничного слоя результаты пока нельзя считать надежными.

СТЕКАЮЩИЕ ПЛЕНКИ

Ламинарный поток

Теоретические уравнения, описывающие ламинарный поток жидких пленок на плоских поверхностях, имеют следующий вид²:

$$m = \left(\frac{3\Gamma\mu}{g\rho_{пл}(\rho_{пл} - \rho_{ж}) \sin\Phi} \right)^{1/3} \quad (II-192)$$

$$u = \frac{g(\rho_{пл} - \rho_{ж}) \sin\Phi}{\mu} \left(mx - \frac{x^2}{2} \right) \quad (II-193)$$

$$v = \frac{\Gamma}{m\rho_{пл}} = \frac{g(\rho_{пл} - \rho_{ж}) m^2 \sin\Phi}{3\mu} \quad (II-194)$$

$$\frac{u_{\max}}{v} = 1,50 \quad (II-195)$$

¹ Schlichting, Там же.

² Cooper, Drew, McAdams, Ind. Eng. Chem., 26, 428—431 (1934). — Fallah, Hunter, Nash, J. Soc. Chem. Ind., 53, 369T—379T (1934).

где m — толщина пленки, m ; Γ — линейная плотность орошения (на единицу ширины плиты), $кг/(сек \cdot м)$; μ — вязкость жидкостной пленки, $н \cdot сек/м^2$; g — ускорение силы тяжести, $м/сек^2$; $\rho_{пл}$ — плотность жидкостной пленки, $кг/м^3$; $\rho_{ж}$ — плотность окружающей жидкости, $кг/м^3$; Φ — угол наклона к горизонтали; u — местная скорость пленки, $м/сек$; x — расстояние от пластины, $м$; v — средняя скорость пленки, $м/сек$.

Эти уравнения не учитывают наличия поверхностных сил сцепления. Многие исследователи показали, что уравнение (II-192) точно определяет толщину пленки для ламинарного потока жидкости низкой вязкости ($\mu < 5 снз$) до критического числа Рейнольдса ($Re = 4\Gamma/\mu$), обычно находящегося в пределах от 1000 до 2000. Однако жидкости более высокой вязкости ($\mu = 10 \div 20 снз$) дают толщину пленки значительно меньшую, чем определяемая по уравнению (II-192), в связи с возникновением поверхностного волнового движения¹. Было обнаружено, что оно начинается при числе Фруда ($Fr = v^2/gm$), равном примерно 1,0. Из этого следует, что объемная скорость потока, при которой появляются волны, зависит только от кинематической вязкости для случая вертикальной плиты и окружающей жидкости незначительной плотности (газа). Тогда $\Gamma/\rho_{пл} = 3(\mu/\rho_{пл})$, что соответствует $Re = 12$.

Наличие поверхностных волн влияет на распределение скорости, определяемое уравнениями (II-193) и (II-195). Было найдено², что u_{max}/v при $Re \approx 25$, после чего u_{max}/v возрастает до 2,2 при $Re \approx 100$. Величина u_{max}/v равна 1,5 при $Fr \approx 1,0$ ($Re = 12$) и возрастает до 2,2 при $Fr = 9,0$ ($Re = 108$), а затем медленно уменьшается до 1,8 при $Fr = 200$ ($Re = 2400$)³. Для пленок, стекающих по внутренней стенке круглой трубы при незначительных силах поверхностного сцепления, действительно уравнение (II-192). В этом случае величина u_{max}/v не является постоянной и меняется от 1,5 до 2,0, когда толщина пленки возрастает от нуля до значения радиуса трубы.

Турбулентный поток

Уравнение для определения толщины пленки в режиме турбулентного потока ($Re > 2000$) было выведено по аналогии с уравнением для турбулентного потока между параллельными пластинами⁴:

$$m = \frac{0,315\mu^{2/3}}{g^{1/3}\rho_{пл}^{2/3}} (Re \sqrt{f})^{2/3} \quad (II-196)$$

где f — коэффициент трения.

Для параллельных пластин величина коэффициента трения при значениях $Re = 3000 \div 100\,000$ определяется следующим образом⁵:

$$f = 0,079 Re^{-0,25} \quad (II-197)$$

Уравнения (II-196) и (II-197) дают:

$$m = 0,304 \left(\frac{\Gamma^{1,75} \mu^{0,25}}{g \rho_{пл}^2} \right)^{1/3} \quad (II-198)$$

При этом предполагается, что силы поверхностного сцепления незначительны, окружающая среда —

малой плотности (газ) и пластины расположены вертикально.

Данные, рассчитанные по уравнению (II-198) достаточно хорошо совпадают с экспериментальными при $Re = 3000 \div 30\,000$.

Эффект поверхностного увлечения

Если на поверхность пленки оказывает воздействие движение окружающей среды, то толщина пленки будет увеличиваться или уменьшаться в зависимости от того, совпадает ли направление этого движения с направлением действия силы тяжести или же противоположно ему. При создании метода расчета толщины пленки и распределения скорости с учетом и без учета эффекта поверхностного увлечения было использовано уравнение обобщенного распределения скорости Никурадзе¹. Для случая движения окружающей среды в направлении, совпадающем с направлением действия силы тяжести, возможно графическое решение².

НЕУСТАНОВИВШЕЕСЯ ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ

Гидравлический удар

Когда текущая жидкость внезапно останавливается в трубе, происходит так называемый «гидравлический удар». При этом величина давления вследствие замедления движения несжимаемой жидкости в нерасширяющейся трубе должна быть стать неопределенно большой и соответствовать эффекту инерции этой жидкостной «пробки». Однако опыт показывает, что существует предел подъема давления, так как часть кинетической энергии движущейся в трубе жидкости расходуется на растяжение стенок трубы и сжатие жидкости.

Уравнение для расчета величины максимального повышения давления (напора), вызванного внезапным изменением течения, может быть получено с помощью закона количества движения с использованием скорости волн давления, которые возникают вследствие инерции жидкости в трубе³. Полученное уравнение называют уравнением Жуковского (или уравнением гидравлического удара):

$$h' = a \Delta u/g \quad (II-199)$$

где

$$a = \sqrt{\frac{1}{\rho \left(\frac{1}{K} + \frac{D}{bE} \right)}} \quad (II-200)$$

h' — повышение давления (напора) при гидравлическом ударе, $м$ столба жидкости; a — скорость распространения волн давления, $м/сек$; Δu — изменение скорости, $м/сек$; g — ускорение силы тяжести, $м/сек^2$; ρ — плотность жидкости, $кг/м^3$; K — модуль упругости жидкости, $н/м^2$; D — внутренний диаметр трубы, $м$; b — толщина стенок трубы, $м$; E — модуль упругости материала стенок трубы, $н/м^2$.

Максимальное повышение давления, определяемое уравнением (II-199), может быть вызвано изменением течения за период времени, необходимый для того, чтобы волна давления прошла расстояние от точки

¹ Jackson, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 231—240 (1955).

² Friedman, Miller, Ind. Eng. Chem., 33, 885—891 (1941).

³ Jackson, Там же.

⁴ Belkin et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 245—248 (1959).

⁵ Walker, Whan, Rothfuss, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 484—489 (1957).

¹ Thomas, Portalski, Ind. Eng. Chem., 50, 1081—1088 (1958). — Dukler, Chem. Eng. Progr., 53 (10), 62—67 (1959).

² Dukler, Chem. Eng. Progr., 55 (10), 62—67 (1959).

³ Moody, ASME — ASCE Symposium on Water Hammer, New York, 1933, pp. 25—28.

остановки потока до конца трубы (или до места полного отражения волн) и обратно. Тогда:

$$\tau = \frac{2L}{a} \quad (\text{II-201})$$

причем τ — период, сек; L — длина трубы, м.

Для стандартных стальных труб скорость волны равна приблизительно 915 м/сек, и из уравнения (II-199) получим:

$$h' \approx 95\Delta u/g \quad (\text{II-202})$$

Если время остановки потока несколько больше одного периода τ , повышение давления будет меньше величины, определяемой по уравнению (II-199), так как часть прямых волн давления будет гаситься отраженными волнами. Действительная величина давления может быть определена по уравнениям или диаграммам, имеющимся в литературе¹.

Приведенные выше зависимости применимы также в случае уменьшения давления при отражении волн или при ускорении течения. Если уменьшение давления приводит к снижению статического давления в любой точке трубы ниже величины давления паров жидкости, то жидкость в трубе будет разделяться или раступаться при прохождении ударной волны в этом месте. Чтобы предотвратить разрыв трубы, следует предусмотреть предохранительные устройства, например, клапаны для впуска воздуха, когда жидкость разделяется, и для выпуска воздуха и некоторого количества жидкости, когда жидкость смыкается.

Гидравлические неустановившиеся процессы

При проектировании и эксплуатации большинства насосных систем обычно рассматривают условия при установившемся режиме течения (т. е. такие, которые встречаются при непрерывной работе), и насосная система рассчитывается для данных скорости течения и давления. Однако имеются насосные системы, в которых внезапные изменения течения могут вызывать разрывы или оказывать неблагоприятное влияние на весь процесс.

Ниже указаны некоторые проблемы, которые обычно возникают при проектировании и эксплуатации насосных установок.

В сложных системах, состоящих из нескольких насосов, работающих параллельно между всасывающим и разгрузочным водосборниками, прекращение подачи энергии к одному из насосов может вызвать одно из следующих последствий.

1. Если в откачивающей трубе испорченного насоса не было контрольного клапана, то после остановки насоса может произойти обратное течение, которое вызывает дальнейшее уменьшение расхода через разгрузочный водосборник и даже вращение колеса насоса в обратную сторону, что приводит к поломке двигателя. Опыт показывает², что рабочее колесо насоса может достигнуть почти расчетной скорости вращения в обратном направлении меньше чем за 1 сек. Поэтому для того, чтобы продлить время откачивания после отключения системы, часто используют маховик, установленный на водоотливном шахтном стволе.

2. Если имеется контрольный клапан, то внезапное обратное течение может либо ударить по диску на опоре (с возможным разрушением клапана), либо вызвать опасную волну повышения давления или же диск на некоторое время может «повиснуть», позволив установиться обратному течению, и затем захлопнуться, вызвав таким образом опасное повышение давления. Наличие маховика на водоотливном шахтном стволе обычно продлевает время накачивания и обеспечивает нормальную работу клапана.

Описание методов анализа насосных установок с возможными гидравлическими переходными состояниями (неустановившимся режимом) можно найти во многих работах¹.

Для быстрого определения различных гидравлических неустановившихся режимов в насосных системах имеются зависимости, составленные по опытным данным больших насосных установок².

Пульсирующий поток

Пульсация потока в системах часто является результатом наличия машин с возвратно-поступательным движением (компрессоры или насосы). Такая пульсация обычно неблагоприятно влияет на работу счетчиков и контрольно-измерительных приборов и может вызвать вибрацию и разрушение оборудования. Нилушим решением этой проблемы является применение многопоршневых насосов двойного действия или установка успокоителя пульсации.

Ослабление пульсаций газовой фазы. Общее описание имеющихся методов ослабления пульсаций газовой фазы можно найти в специальной литературе³. Данные о шести различных типах успокоителей пульсации и волновых фильтрах, а также применяемые расчетные формулы и характеристики ослабления пульсации приводит Кэмпбелл⁴. Успокоителями пульсаций могут служить уравнительный резервуар и резонатор с закрытым концом. Имеется также целый ряд специальных конструкций антипульсационных гидравлических фильтров.

Диаграммы для однокамерного успокоителя и П-образного фильтра можно найти в литературе⁵. Исачков⁶ показал, как можно пользоваться теорией низкочастотного радиоприемника в качестве аналога для расчета низкочастотного газо-пульсационного демпфера, облегчая, таким образом, проектирование последнего.

Ослабление пульсаций жидкой фазы. Для ослабления пульсаций жидкой фазы обычно применяют воздушные компенсационные камеры, присоединенные к линии труб как с всасывающей, так и с нагнетательной стороны насоса, причем устанавливают их как можно ближе к насосу. В литературе можно найти размеры таких камер⁷. Для отделения газа в компенсационной камере от жидкости, а также для предотвращения утечки газа часто используют диафрагмы

¹ Rich, Hydraulic Transients, New York, 1951. — Parmakian, Water Hammer Analysis, N. J., 1955. — Knapp, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 59, 683—689 (1937). — Angus, Proc. Inst. Mech. Engrs (London), 136, 245—331 (1937). — Alves, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 143—147 (1956).

² Parmakian, Water Hammer Analysis, N. J., 1955, pp. 87—91.

³ M. W. Kellogg Co., «Design of Piping Systems», New York, 1956, pp. 279—283, 333—335.

⁴ Campbell, Process Dynamics, New York, 1958, pp. 102—103.

⁵ Chilton, Handley, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 74, 931—943 (1952).

⁶ Isakoff, Ind. Eng. Chem., 47, 413—421 (1955).

⁷ Chilton, Handley, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 77, 225—230 (1955).

¹ Angus, Hydraulics for Engineers, Toronto, 1943, pp. 283—284, 291—292. — Kerr, Stowger, ASME—ASCE Symposium on Water Hammer, 1933, pp. 15—24. — Rich, Hydraulic Transients, New York, 1951, pp. 24—27.

² Alves, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 143—147 (1956).

или гофрированные мембраны. Уравнения, для определения размеров этих устройств приведены в специальной литературе¹.

Кавитация

В тех местах потока жидкости, где местное давление снижается до величины давления насыщенного пара при температуре потока, часть жидкости испаряется и образуются пузырь или газовые полости. Распад пузырей начинается, когда они находятся в области, где местное давление выше, чем давление насыщенного пара. Исчезновение пузырей и полостей может вызывать нежелательный шум и вибрацию, а также значительную эрозию или питтинг металла. Очень важным последствием кавитации в жидких системах является снижение эффективности оборудования². Дополнительные данные о механизме кавитации и о разрушении вследствие кавитации могут быть найдены в литературе³.

При обработке данных по исследованию работы оборудования, полезным параметром является безразмерный комплекс, называемый кавитационным числом σ_c (или K):

$$\sigma_c = \frac{p - p_{\text{п}}}{\rho u^2 / 2} \quad (\text{II-203})$$

где p — абсолютное статическое давление в ненарушаемом потоке, н/м^2 ; $p_{\text{п}}$ — абсолютное давление паров жидкости, н/м^2 ; ρ — плотность жидкости, кг/м^3 ; u — скорость свободного течения жидкости, м/сек .

Кавитационное число можно рассматривать как отношение наименьшего статического давления, достаточного для разрушения пузыря, к динамическому давлению, которое вызывает образование пузыря. Величина кавитационного числа при зарождающейся кавитации σ_c для специальных условий раздела фаз или данного оборудования является геометрической характеристикой⁴.

Распространение данных по кавитации, полученных на модели, на объекты различных размеров должно проводиться с известной осторожностью⁵.

ВОПРОСЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Имеется два основных типа моделей:

- 1) физически подобные модели, которые отличаются от моделируемого объекта только масштабом;
- 2) физически отличные модели, такие как математические модели и электронные аналоги.

При исследовании моделей следует соблюдать принцип подобия. В химической технологии важны четыре типа подобия:

- 1) геометрическое подобие (пропорциональность размеров);
- 2) механическое подобие:

¹ Greer Hydraulics, Bull. 500, 1957. — Cook Electric Co., Tech. Rev., 2 (2), 1955.

² Ball, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 79, 1275—1283 (1957). — Salemann, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 81, Series D, 167—180 (1959).

³ Knapp, Hollander, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 70, 419—435 (1948). — Knapp, Proc. Inst. Mech. Engrs (London), 168, 150—163 (1952); Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 77, 1045—1054 (1955). — Vennard, Proc. Am. Soc. Civil Engrs, 71, 1000—1013 (1945).

⁴ Rouse, McNowan, Cavitation and Pressure Distribution — Head Forms at Zero Angle of Yaw, Univ. Iowa Studies in Eng. Bull., 32, 1948. — Holl, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 82, Series D, 169—183 (1960). — Holl, Wislicenus, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 83, Series D, 385 (1961).

⁵ Knapp, Proc. Inst. Mech. Engrs (London), 168, 150—163 (1952). — Kermeen, McCraw, Parkin, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 77, 533—541 (1955).

статическое (пропорциональность деформаций);
кинематическое (пропорциональность времени);
динамическое (пропорциональность сил);

- 3) термическое подобие (пропорциональность температур);
- 4) химическое подобие (пропорциональность концентраций).

Выбор размеров и условий работы модели для удовлетворения требований геометрического, термического и химического подобий относительно прост. Соблюдение же требований механического подобия обычно связано с контролем пропорциональности определенных безразмерных групп переменных, которые выбирают либо путем анализа размерностей, либо по результатам экспериментальных исследований.

Пропорциональность сил:

сила плавучести :: $L^3 \rho \beta g \Delta t$

центробежная сила :: $\rho L^3 u^2 / R$

сила сжатия :: $E_b L^2$

кориолисова сила :: $2\rho L^3 \omega u \sin \alpha$

сила упругости :: $\tau \mu u^2$

гравитационная сила :: $L^3 (\rho - \rho')$

сила инерции :: $L^2 \rho u^2$

сила поверхностного натяжения :: $L \sigma$

сила вязкости :: $L \mu$

сила сдвига у границы раздела :: $\tau_{ct} L^2$

Здесь E_b — объемный модуль упругости, н/м^2 ; g — ускорение силы тяжести, м/сек^2 ; L — характерный размер системы, м ; R — радиус кривизны, м ; u — скорость, м/сек ; α — угол; β — коэффициент термического расширения, град^{-1} ; Δt — разность температур, град ; τ — время релаксации, сек ; μ — вязкость, н·сек/м^2 ; ρ, ρ' — плотность, кг/м^3 ; σ — поверхностное натяжение, н/м ; τ_{ct} — напряжение сдвига у стенки, н/м^2 ; ω — угловая скорость, сек^{-1} .

В табл. II-10 приведены безразмерные комплексы, часто встречающиеся в механике жидкостей, а также их формулы и области применения.

Подробное описание методов исследования моделей можно найти во многих работах¹.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Coulson, Richardson, Chemical Engineering, New York, 1955. — Cremer, Davies, Chemical Engineering Practice, New York, 1956—1959. — Dodge, Chemical Engineering Thermodynamics, New York, 1944. — Dodge, Thompson, Fluid Mechanics, New York, 1937. — Goldstein, Modern Developments in Fluid Dynamics, Oxford, London, 1938. — Knudsen, Katz, Fluid Dynamics and Heat Transfer, New York, 1958. — Lappé et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951. — Rouse, Engineering Hydraulics, New York, 1950. — Streeter, Handbook of Fluid Dynamics, New York, 1961. — Vennard, Elementary Fluid Mechanics, New York, 1961.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

И. Е. Идельчик, Аэродинамика промышленных аппаратов. Изд. «Энергия», 1964. — И. Е. Идельчик, Гидравлические сопротивления, Госэнергоиздат, 1954. — Л. Прандтль, Гидроаэромеханика, ИЛ, 1949. — Х. Рауз, Механика жидкости, Издательство литературы по строительству, 1967. — М. Я. Алферьев, Гидромеханика, Изд. «Речной транспорт», 1961. — В. А. Бородин, Ю. Ф. Дитякин, Л. А. Клячко, В. И. Ягодкин, Распыливание жидкостей, Изд. «Машиностроение», 1967. — Г. Н. Абрамович, Прикладная газовая динамика, Гостехтеоретиздат, 1951. — М. И. Гуревич, Теория струй идеальной жидкости, Физматгиз, 1961. — Л. М. Ватунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Изд. «Химия», 1968. — П. М. Алабужев, В. Б. Геронимус, Л. М. Минкевич, Б. А. Шеховцев, Теория подобия и размерностей. Моделирование, Изд. «Высшая школа», 1968. — Л. С. Эйгенсон, Моделирование, Изд. «Советская наука», 1952. — А. А. Гухман, Введение в теорию подобия, Изд. «Высшая школа», 1963.

¹ Johnstone, Thring, Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering, New York, 1957. — Langhaar, Dimensional Analysis and Theory of Models, New York, 1951. — Murphy, Similitude in Engineering, New York, 1950.

Безразмерные комплексы¹

Название	Формула	Условные обозначения	Пропорционально величине или отношению величин	Область применения
Число Бингама Bm	$\tau_y L / \mu_p \mu$	τ_y — напряжение сдвига, n/m^2 L — длина канала, m μ_p — коэффициент жесткости, $кг/(м \cdot сек)$	Напряжение сдвига : вязкое напряжение	Поток пластичной жидкости
Число Блейка B	$u_p / [\mu(1 - \epsilon)S]$	ϵ — порозность $S = \frac{\text{поверхность частиц}}{\text{объем частиц}}$	Сила инерции : сила вязкого трения	Слой твердых частиц
Число Бонда Bo	$(\rho - \rho')L^2 g / \sigma$	ρ — плотность капель, $кг/м^3$ ρ' — плотность окружающей жидкости, $кг/м^3$ L — диаметр капель, m σ — поверхностное натяжение, n/m	Сила тяжести : сила поверхностного натяжения	Распыление жидкости
Капиллярный комплекс Ca	$\mu u / \sigma$	σ — поверхностное натяжение, n/m	Сила вязкости : сила поверхностного натяжения	Распыление жидкости; двухфазное течение в слоях твердого вещества
Число Коши Co	$\rho u^2 / E_b$	E_b — объемная упругость жидкости, n/m^2	Сила инерции : сила сжатия	Сжимаемый поток
Кавитационное число σ_c	$[(p - p_n) / \rho] / (u^2 / 2)$	p — местное абсолютное статическое давление, n/m^2 p_n — давление пара, n/m^2	Превышение местного статического напора над давлением паров : скоростной напор	Кавитация
Число Рейнольдса Re	$L u \rho / \mu$	L — характерный размер системы, m	Сила инерции : сила вязкого трения	Гидродинамическое подобие
Число Струхала Sl	$f' L / u$	f' — частота, $сек^{-1}$ L — характерный размер препятствия, m	Расстояние между завихрениями, выраженное в диаметрах препятствия	Вихревая дорожка Кармана
Число Вебера We	$u^2 \rho L / \sigma$	L — характерный размер системы, m σ — поверхностное натяжение, n/m	Сила инерции : сила поверхностного натяжения	Образование пузырей, обрыв струй
Число Дина D	$(L u \rho / \mu)(L / 2R)^{1/2}$	L — диаметр трубы, m R — радиус кривизны, m	$Re \times$ (центробежная сила : сила инерции)	Поток в изогнутых каналах
Коэффициент сопротивления при осаждении C_d	$(\rho - \rho')Lg / \rho u^2$	ρ — плотность частицы, $кг/м^3$ ρ' — плотность окружающей жидкости, $кг/м^3$ L — характерный размер частицы, m	Сила тяжести : сила инерции	Свободное осаждение

¹ Boucher, Alves, Chem. Eng. Progr., 55 (9) 55-64 (1959).

Продолжение

Название	Формула	Условные обозначения	Пропорционально величине или отношению величин	Область применения
Число упругости E	$\tau/\rho L^2$	τ — время релаксации, <i>сек</i> L — радиус трубы, <i>м</i>	Сила упругости : сила инерции	Поток вязко-упругой жидкости
Число Эйлера Eu	$(\Delta p/\rho)/u^2$	Δp — потеря давления на трение, <i>н/м²</i>	Потеря напора на трение : удвоенный скоростной напор	Трение потока в трубопроводах
Коэффициент трения Фаннинга f	$D(\Delta p/\rho)/2u^2L$	D — характерный размер поперечного сечения, <i>м</i> Δp — потеря давления на трение, <i>н/м²</i> L — длина трубы, <i>м</i>	Напряжение сдвига у стенки трубы, выраженное числом скоростных напоров	То же
Число Фруда Fr	u^2/gL	L — характерный размер системы, <i>м</i>	Сила инерции : сила тяжести	Волны на поверхности жидкости
Число Хадсона H	$v f' \Delta p / V \rho$	v — объем системы, <i>м³</i> f' — частота, <i>сек⁻¹</i> ρ — потери давления на трение, <i>н/м²</i> V — средний объемный расход потока, <i>м³/сек</i> ρ — среднее статическое давление, <i>н/м²</i>	Постоянная времени системы : период пульсации	Пульсация потока газа
Число Онезорге Z	$\mu/(\rho g L \sigma)^{1/2}$	L — характерный размер системы, <i>м</i> σ — поверхностное натяжение, <i>н/м</i>	Сила вязкости : (сила инерции \times сила поверхностного натяжения) ^{1/2} = $We^{1/2}/Re$	Распыление жидкости
Параметр гидравлического удара ρr	$a u_0 / 2h$	a — скорость распространения гидравлического удара, <i>м/сек</i> u_0 — начальная скорость, <i>м/сек</i> h — статический напор, <i>н · м/кг</i>	Максимальное давление гидравлического удара : удвоенное статическое давление	Гидравлический удар
Параметр мощности P_N	$\rho L^5 \rho n^3$	ρ — мощность на валу мешалки, <i>н · м/сек</i> L — характерный размер лопасти мешалки, <i>м</i> n — число оборотов мешалки, <i>об/сек</i>	Сила лобового сопротивления на лопасти мешалки : сила инерции	Потребление энергии в аппаратах с мешалками
Отношение характеристических скоростей u^+	$u/(\tau_{ст}/\rho)^{1/2}$	u — местная скорость, <i>м/сек</i> $\tau_{ст}$ — напряжение сдвига у стенки, <i>н/м²</i>	Сила инерции : (напряжение сдвига у стенки) ^{1/2}	Турбулентное течение

ДИНАМИКА ЧАСТИЦ

Во всех случаях относительного движения частицы и окружающей ее среды последняя оказывает на частицу определенное воздействие, проявляющееся в возникновении силы сопротивления F (в н):

$$F = \frac{CA\rho u^2}{2} \quad (\text{II-204})$$

где C — коэффициент сопротивления (безразмерный); A — площадь поперечного сечения частицы в направлении движения, м^2 ; ρ — плотность окружающей среды, $\text{кг}/\text{м}^3$; u — относительная скорость движения частицы, $\text{м}/\text{сек}$.

СФЕРИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ

Для сферических частиц, уравнение (II-205) принимает вид:

$$u_{ос} = \sqrt{\frac{4gD(\rho_{ТВ} - \rho)}{3\rho C}} \quad (\text{II-206})$$

Зависимость коэффициента сопротивления C от Re представлена на рис. II-67. При $Re < 0,3$ имеем:

$$C = \frac{24}{Re} \quad (\text{II-207})$$

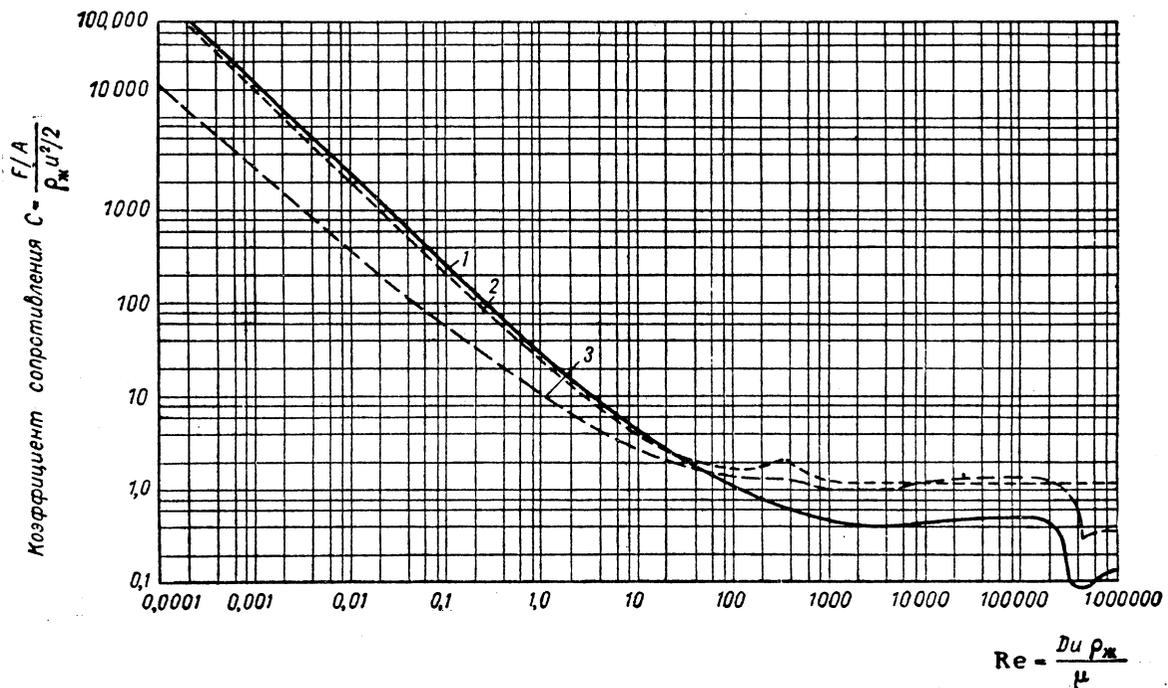


Рис. II-67. Коэффициенты сопротивления C [Laple, Shepherd, Ind. Eng. Chem., 32, 605 (1940)]:
1 — для сферических частиц; 2 — для дисков; 3 — для цилиндров.

Если не принимать во внимание такие эффекты как турбулентность, то нет никакой разницы в том, движется ли жидкость по отношению к частице или частица движется через жидкость.

Частица, падающая под действием силы тяжести, будет увеличивать свою скорость до тех пор, пока сила сопротивления не уравновесит силу тяжести. После этого частица будет продолжать движение с постоянной скоростью, называемой конечной скоростью или скоростью свободного осаждения $u_{ос}$ (в $\text{м}/\text{сек}$) и определяемой следующим образом:

$$u_{ос} = \sqrt{\frac{2gm(\rho_{ТВ} - \rho)}{\rho\rho_{ТВ}AC}} \quad (\text{II-205})$$

где g — ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{сек}^2$; m — масса частицы, кг ; $\rho_{ТВ}$ — плотность частицы, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Коэффициент сопротивления C является функцией формы частицы и числа Рейнольдса $Re = Du\rho/\mu$ (D — диаметр частицы, μ — вязкость жидкости, $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$).

Это соответствует закону Стокса, который записывается обычно следующим образом:

$$F = 3\pi\mu D \quad (\text{II-208})$$

Скорость осаждения в области, для которой справедлив закон Стокса, будет равна:

$$u_{ос} = \frac{D^2(\rho_{ТВ} - \rho)g}{18\mu} \quad (\text{II-209})$$

В области, для которой справедлив закон Ньютона (числа Рейнольдса от 1000 до 200 000), коэффициент сопротивления C имеет приблизительно постоянное значение (для сферических частиц $C \approx 0,44$). Уравнение (II-205) в этом случае будет иметь вид:

$$u_{ос} = 1,74 \sqrt{gD(\rho_{ТВ} - \rho)/\rho} \quad (\text{II-210})$$

В промежуточной области ($0,3 < Re < 1000$) значение коэффициентов сопротивления для сферических частиц

может быть приближенно определено по формуле

$$C = \frac{18,5}{Re^{0,6}} \quad (II-211)$$

но более целесообразно пользоваться соответствующей кривой на рис. II-67.

НЕСФЕРИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ

Сила сопротивления, действующая на несферическую частицу, зависит от формы и ориентации частицы по отношению к направлению движения. В области действия закона Стокса частица обычно сохраняет свою первоначальную ориентацию во время осаждения, в то время как в области действия закона Ньютона она обычно принимает положение соответствующее максимальному сопротивлению. Коэффициенты сопротивления для дисков (плоская сторона перпендикулярна направлению движения) и для цилиндров (бесконечной длины с осью, перпендикулярной направлению движения) определяются по рис. II-67 как функция числа Рейнольдса. Предложены зависимости, учитывающие влияние формы частицы на величину скорости свободного осаждения для изометрических условий¹. При $Re < 0,05$ скорость свободного осаждения u_{oc} (в м/сек) определяется по формуле:

$$u_{oc} = K_1 \frac{gD^2(\rho_{ТВ} - \rho)}{18\mu} \quad (II-212)$$

где

$$K_1 = 0,843 \lg \frac{\psi}{0,065} \quad (II-213)$$

(ψ — коэффициент сферичности, т. е. площадь сферической частицы, деленная на площадь несферической частицы, имеющей такой же объем (безразмерный); g — ускорение свободного падения, м/сек²; D — так называемый «сферический» диаметр несферической частицы (диаметр сферической частицы эквивалентного объема), м; $\rho_{ТВ}$ — плотность частицы, кг/м³; ρ — плотность окружающей среды, кг/м³; μ — вязкость окружающей среды, н · сек/м²).

В области действия закона Ньютона, скорость свободного осаждения u_{oc} (в м/сек) будет равна:

$$u_{oc} = \sqrt{\frac{4D(\rho_{ТВ} - \rho)g}{3K_2\rho}} \quad (II-214)$$

где

$$K_2 = 5,31 - 4,88\psi \quad (II-215)$$

Уравнения (II-213) и (II-215) получены в результате обработки экспериментальных данных для частиц в форме октаэдра, куба и тетраэдра ($\psi = 0,67 \div 0,906$). При $\psi < 0,67$ и промежуточных значениях Re можно пользоваться зависимостями, предложенными Беккером². Характеристики осаждения несферических частиц имеются также в работах других авторов³.

Коэффициенты сопротивления для различных двух- и трехмерных тел можно найти в литературе⁴.

ГАЗОВЫЕ ПУЗЫРИ В ЖИДКОСТЯХ

Газовые пузыри сохраняют сферическую форму в диапазоне чисел Рейнольдса от 1 до 100, при этом внутренняя циркуляция приводит к уменьшению сопротивления или к увеличению скорости при их движении в жидкостях, более вязких, чем вода¹. При более высоких значениях Re пузыри сплющиваются в направлении, перпендикулярном движению, что сопровождается увеличением сопротивления. Движение таких деформированных пузырей обычно неустойчиво и подвержено колебаниям. Пузыри диаметром ≥ 25 мм достигают максимальной скорости порядка 0,5 м/сек в воде, причем пузыри большего размера деформируются в большей степени или лопаются².

Кривая коэффициентов сопротивления для пузырей воздуха, поднимающихся в воде, показана на рис. II-68.

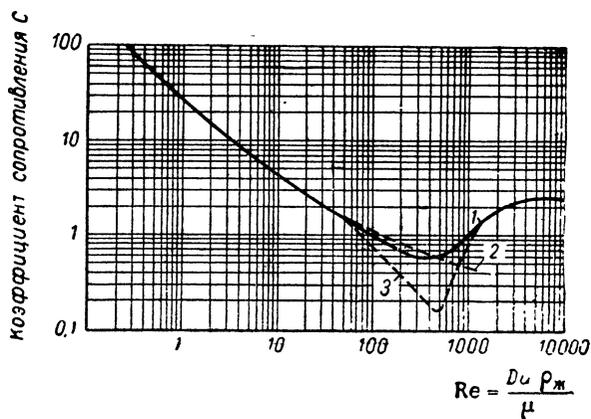


Рис. II-68. Коэффициенты сопротивления C для воздушных пузырей, поднимающихся в воде при комнатной температуре (Habermap, Morton, David W. Taylor Model Basin Report, 802, 1953):

1 — водопроводная вода; 2 — твердая сфера; 3 — дистиллированная или фильтрованная вода.

Диаметр пузыря считают равным диаметру сферической частицы, имеющей тот же объем, что и пузырь. Этой кривой можно пользоваться при оценке коэффициента сопротивления для пузырей других газов в воде. Форма кривой коэффициентов сопротивления для данной системы зависит от физико-химических свойств системы (включая вязкость жидкости и поверхностное натяжение на границе раздела фаз). В литературе имеются также данные для жидкостей, физико-химические свойства которых значительно отличаются от свойств воды³. Кроме того, опубликованы дополнительные сведения о поверхностном натяжении на границе раздела фаз⁴.

ЖИДКИЕ КАПЛИ В ЖИДКОСТЯХ

Капли жидкости могут либо подниматься, либо опадать в несмешивающейся жидкой среде (в зависимо-

¹ Knudsen, Katz, Fluid Dynamics and Heat Transfer, New York, 1958, p. 301. — Pettyjohn, Christiansen, Chem. Eng. Progr., 44, 157—172 (1948).

² Becker, Can. J. Chem. Eng., 37, 85—91 (1959).

³ Zenz, Otmer, Fluidization and Fluid-particle Systems, New York, 1960, Chap. 6. — Brown et al., Unit Operations, New York, 1950, pp. 76—78.

⁴ Hoerner Fluid-dynamic Drag Chap. III—IV, N. J., 1958. — Knudsen, Katz, Fluid Dynamics and Heat Transfer, New York, 1958, pp. 302—304.

¹ Garner, Hammerton, Chem. Eng. Sci., 3, 1 (Feb. 1954).

² Lapple et al, Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 289.

³ Haberman, Morton, David W. Taylor Model Basin Report 802, 1953.

⁴ Harmanthy, Am. Inst. Chem Engrs J., 6, 281 (1960).

сти от того, будет плотность капли меньше или больше плотности жидкой среды). Конечную скорость их движения можно оценить, используя кривую коэффициентов сопротивления для твердых сферических частиц при числе Рейнольдса до 10. Действительная конечная скорость движения будет несколько больше, чем полученная таким способом¹.

Для систем, характеризующихся низкими вязкостями жидкостей ($\mu \approx 1$ сПз), можно рекомендовать зависимости, представленные графически на рис. II-69. Здесь

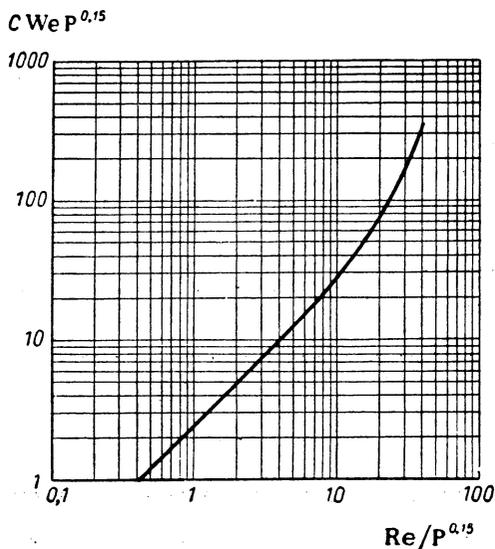


Рис. II-69. Диаграмма для движения капель жидкости в жидкой среде [Hu, Kintner, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 42 (1955)].

безразмерный параметр $C We P^{0.15}$ коррелируется с другим безразмерным параметром $Re/P^{0.15}$, где C — коэффициент сопротивления; $We = u_{oc}^2 D \rho / \sigma_i$ — критерий Вебера; u_{oc} — относительная конечная скорость движения капли в жидкой среде, м/сек; D — диаметр капли, м; ρ — плотность жидкости, кг/м³; σ_i — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз, н/м; $P = 3Re^4/4C We^3$; $Re = Du_{oc}\rho/\mu$ — критерий Рейнольдса; μ — вязкость жидкости, н · сек/м².

Рис. II-69 может быть использован вместе с уравнением (II-205) или (II-206) при определении конечной скорости движения.

Данные по подъему и падению капель жидкости в жидкой среде имеются в литературе (в испытанных системах поверхностное натяжение на границе раздела фаз изменялось от 0,3 до 42 дин/см, а вязкость жидкой среды — от 0,9 до 1,5 сПз)².

КАПЛИ ЖИДКОСТИ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Капли жидкости, падающие в газовой среде, остаются, по-видимому, сферическими и подчиняются тем же закономерностям, что и твердые сферические частицы

при значениях чисел Рейнольдса до 100. Большие капли деформируются (с последующим возрастанием сопротивления), а в некоторых случаях распадаются. Наибольший диаметр капли воды, падающей в воздухе при постоянной конечной скорости движения, составляет ~ 8 мм (соответствующая максимальная скорость ~ 9 м/сек).

Получены данные по скорости осаждения для разных жидкостей в воздухе на основе диаграммы для коэффициента сопротивления и чисел Рейнольдса с линиями постоянного Su (рис. II-70), где $Su = (1/\text{число Онезорге})^2 = \sigma_i \rho D / \mu^2$; σ_i — поверхностное натяжение на границе раздела фаз, н/м; ρ — плотность газа, кг/м³; D — диаметр капли, м; μ — вязкость газа, н · сек/м².

Использование зависимости C от Re (рис. II-70) для определения скорости осаждения или диаметра частицы основано на методе последовательных приближений, поскольку обе эти величины входят как в C , так

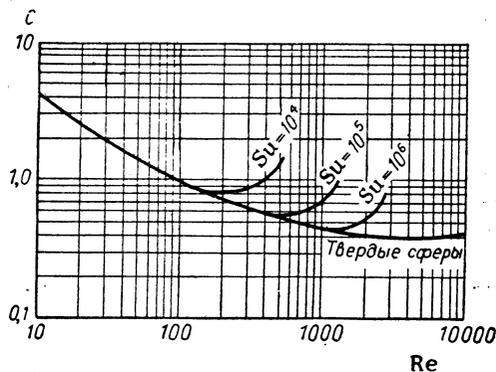


Рис. II-70. Коэффициенты сопротивления для капель жидкости, движущихся в газе [Hugles, Gilliland, Chem. Eng. Progr., 48, 497 (1952)].

и в Re . Однако выражения CRe^2 и C/Re не включают u_{oc} или D соответственно. Таким образом, для того чтобы избежать последовательных приближений, значения этих величин могут быть подсчитаны и нанесены на график в зависимости друг от друга и от Re . Затем, в зависимости от того, известно ли u_{oc} или D , может быть определено значение CRe^2 или C/Re и неизвестная величина получена из соответствующего выражения. Для сферических частиц:

$$C Re^2 = \frac{4g\rho D^3 (\rho_{тв} - \rho_{ж})}{3\mu^2} \quad (II-216)$$

$$\frac{C}{Re} = \frac{4g\mu (\rho_{тв} - \rho_{ж})}{3\rho_{ж}^2 u_{oc}^3} \quad (II-217)$$

Значения C , Re , CRe^2 и C/Re для сферических частиц даны в табл. II-11.

Диаграмму для определения скорости осаждения сферических частиц различной плотности, осаждающихся в воздухе и воде при 20°С под действием силы тяжести, можно найти в литературе¹. Она построена на основе коэффициентов сопротивления, приведенных в табл. II-11.

¹ Warshaw et al., Can. J. Chem. Eng., 37, 29—36 (1959).

² Klee, Treybal, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 444—447 (1956).

¹ Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 292.

ТАБЛИЦА II-11

Коэффициенты сопротивления и связанные с ними функции для сферических частиц *

Re	C	C Re ²	C/Re
0,1	240	2,4	2400
0,2	120	4,8	600
0,3 **	80	7,2	267
0,5	49,5	12,4	99,0
0,7	36,5	17,9	52,1
1,0	26,5	26,5	26,5
2	14,6	58,4	7,3
3	10,4	93,7	3,47
5	6,9	173	1,38
7	5,3	260	0,757
10	4,1	410	0,410
20	2,55	1,02 · 10 ³	0,1275
30	2,00	1,80 · 10 ³	0,0667
50	1,50	3,75 · 10 ³	0,0300
70	1,27	6,23 · 10 ³	0,0181
100	1,07	1,07 · 10 ⁴	0,0107
200	0,77	3,08 · 10 ⁴	3,85 · 10 ⁻³
300	0,65	5,85 · 10 ⁴	2,17 · 10 ⁻³
500	0,55	1,38 · 10 ⁵	1,10 · 10 ⁻³
700	0,50	2,45 · 10 ⁵	7,14 · 10 ⁻⁴
1 000	0,46	4,60 · 10 ⁵	4,60 · 10 ⁻⁴
2 000	0,42	1,68 · 10 ⁶	2,10 · 10 ⁻⁴
3 000	0,40	3,60 · 10 ⁶	1,333 · 10 ⁻⁴
5 000	0,385	9,60 · 10 ⁶	7,70 · 10 ⁻⁵
7 000	0,390	1,91 · 10 ⁷	5,57 · 10 ⁻⁵
10 000	0,405	4,05 · 10 ⁷	4,05 · 10 ⁻⁵
20 000	0,45	1,80 · 10 ⁸	2,25 · 10 ⁻⁵
30 000	0,47	4,26 · 10 ⁸	1,57 · 10 ⁻⁵
50 000	0,49	1,23 · 10 ⁹	9,80 · 10 ⁻⁶
70 000	0,50	2,45 · 10 ⁹	7,14 · 10 ⁻⁶
100 000	0,48	4,8 · 10 ⁹	4,80 · 10 ⁻⁶
200 000	0,42	1,68 · 10 ¹⁰	2,10 · 10 ⁻⁶
300 000	0,20	1,80 · 10 ¹⁰	6,67 · 10 ⁻⁷
400 000	0,084	1,34 · 10 ¹⁰	2,10 · 10 ⁻⁷
600 000	0,10	3,60 · 10 ¹⁰	1,667 · 10 ⁻⁷
1 000 000	0,13	1,30 · 10 ¹¹	1,300 · 10 ⁻⁷
3 000 000	0,20	1,80 · 10 ¹²	6,67 · 10 ⁻⁸

более высоких концентрациях частиц рассматривается в литературе¹.

Если диаметр частицы оказывается сравнимым с диаметром сосуда, в котором она осаждается, то стенки сосуда будут замедлять осаждение. Это влияние в случае твердых частиц можно учесть, умножив скорость осаждения, полученную по закону Стокса, на коэффициент K (табл. II-12).

ТАБЛИЦА II-12

Поправочные коэффициенты, учитывающие влияние стенки на осаждение твердых частиц (область действия закона Стокса) *

β — отношение диаметра частицы к диаметру сосуда

β	K	β	K	β	K	β	K
0,0	1,000	0,3	0,422	0,5	0,170	0,7	0,0468
0,1	0,792	0,4	0,279	0,6	0,0945	0,8	0,0205
0,2	0,596						

* Haberman, Sayre, David W. Taylor Model Basin Report 1143, 1958.

При турбулентном режиме (область действия закона Ньютона) скорость осаждения должна быть умножена на поправочный коэффициент K' , равный²

$$K' = 1 - \beta^{1,5} \quad (\text{II-218})$$

где β — отношение диаметра частицы к диаметру сосуда.

Область применимости закона Стокса сужается в случае твердых частиц, осаждающихся в газе. Когда размер частицы приближается к длине среднего свободного пробега молекул жидкости, скорость осаждения будет больше чем рассчитанные по закону Стокса. Поправка для частиц размером >16 мкм, осаждающихся в воздухе, составляет $<1\%$. Частицы меньшего размера подвержены броуновскому движению вследствие ударов молекул окружающей среды. Для частиц размером $<0,1$ мкм это беспорядочное движение гораздо больше по величине, чем направленное движение вследствие гравитационного осаждения³.

В случае пузырей газа в жидкостях влияние стенки будет наблюдаться при диаметре пузырей $>0,01$ диаметра сосуда⁴.

Данные о влиянии стенок на движение капель жидкости в жидкой среде имеются в литературе⁵.

ТРАЕКТОРИИ ЧАСТИЦ

До сих пор рассматривалось только одномерное установившееся движение частиц вертикально вверх или вниз под действием силы тяжести. Однако имеются также уравнения для определения пространственно-временной траектории частиц, находящихся в одно-

¹ Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951, p. 289. — Brown et al., Unit Operations, New York, 1950, pp. 78—79.

² Минное, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs, 17, 637—659 (1888—1889).

³ Lapple et al., Там же, pp. 285—286.

⁴ Harmanthy, Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 281 (1960). — Uno, Kintner, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 420 (1958).

⁵ Strom, Kintner, Am. Inst. Chem. Engrs J., 4, 153 (1958).

* Lapple, Shepherd, Ind. Eng. Chem., 32, 605—617, 1940.
** Для $Re < 0,3$ величина $C = 24/Re$.

ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЙ

Приведенные выше соотношения справедливы в предположении, что происходит движение малого количества частиц в объемах жидкости, имеющих большое поперечное сечение. Когда концентрация частиц становится высокой, они располагаются достаточно близко одна к другой и оказывают взаимное замедляющее действие при осаждении. Такое осаждение часто называют стесненным. Свободное осаждение наблюдается при объемных концентрациях $<0,1\%$. Осаждение при

двухмерном ускоренном движении¹. Оказалось, что в области действия закона Стокса движение в данном направлении не зависит от движения в направлении, перпендикулярном первому, и получающаяся траектория является траекторией ламинарного потока. При этом на движение частицы в любом направлении будут влиять силы сопротивления вследствие движения в других направлениях. Например, вертикальная скорость осаждения частицы будет тем ниже, чем выше компонента горизонтальной скорости².

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Brown et al., Unit Operations, New York, 1950. — Knudsen, Katz, Fluid Dynamics and Heat Transfer, New York, 1958. — Lapple et al., Fluid and Particle Mechanics, Newark, 1951. — Zenz, Othmer, Fluidization and Fluid-particle Systems, New York, 1960.

¹ Lapple, Shepherd, Ind. Eng. Chem., 32, 605—617 (1940).

² Brown et al., Unit Operations, New York, 1950, pp. 79—83. — Dalla Valle, Micromeritics, New York, 1948, pp. 24—29. — Zenz, Othmer, Fluidization and Fluid-particle Systems, New York, 1960, pp. 216—220.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Я. Циборовский, Процессы химической технологии, Изд. «Химия», 1958. — А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1960. — М. С. Таршин, Контроль гидравлических сопротивлений, Изд. «Машиностроение», 1966. — А. М. Дзядзю, А. С. Кеммер, Пневматический транспорт на зерноперерабатывающих предприятиях, Изд. «Колос», 1967. — А. Е. Смолдырев, Гидравлический и пневматический транспорт на угольных предприятиях, Углетехиздат, 1956. — Н. А. Михайлова, Перенос твердых частиц турбулентными потоками воды, Гидрометеониздат, 1966. — Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Б. Кваша, Основы техники псевдооживления, Изд. «Химия», 1967. — К. И. Страхович, Основы теории и расчета пневматических транспортных установок, ОНТИ, 1934. — И. Ф. Дэвидсон, Д. Харрисон, Псевдооживление твердых частиц, Изд. «Химия», 1965. — И. М. Разумов, Псевдооживление и пневматический транспорт сыпучих материалов, Изд. «Химия», 1964. — М. Лева, Псевдооживление, Гостоптехиздат, 1961. — М. Э. Аэров, О. М. Тодес, Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, Изд. «Химия», 1968.

Глава третья

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА

Ч. ДЖИЛЬМОУР (Ch. H. Gilmour), Г. Хоттель (H. C. Hottel),
Э. Уэгер (E. Weger)

Перевод В. Е. ПИВОВАРОВА и В. Н. СЕВРЮКОВА

под редакцией П. А. СЕМЕНОВА

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Перенос тепла теплопроводностью и конвекцией	189
Обозначения величин и их размерности	189
Виды теплообмена	191
Теплопроводность	191
Установившаяся теплопроводность	191
Неустановившаяся теплопроводность	193
Конвективный теплообмен и теплопередача	196
Коэффициент теплопередачи	196
Естественная (свободная) конвекция	200
Теплоотдача, не сопровождающаяся фазовыми превращениями	203
Теплоотдача, сопровождающаяся фазовыми превращениями	205
Приложение уравнений теплопередачи	209
Кожухотрубные теплообменники	209
Кипятильники и испарители	213
Другие приложения уравнений теплопередачи	215
Кольцевое пространство	215
Змеевики	216
Оребренные трубы (развитая поверхность)	216
Течение газов перпендикулярно к одиночным трубам	217
Змеевики и рубашки цилиндрических сосудов с мешалками	217
Жидкие металлы	218
Неньютоновские жидкости	218
Трубы, заполненные насадкой	218
Методы расчета коэффициентов теплопередачи	218
Номограммы для определения коэффициентов теплоотдачи	221
<i>Литература</i>	227
Перенос тепла лучеиспусканием	227
Обозначения величин и их размерности	227
Механизм переноса тепла	227
Природа лучеиспускания	228
Излучение между поверхностями твердых тел, разделенных непоглощающей средой	232
Геометрический фактор ϕ	232
Фактор $\bar{\phi}$	235
Фактор ϕ^1	236
Излучение газов	237
Несветящиеся газы	237
Излучение газа при наличии двух поверхностей с разными температурами	242
Светящееся пламя	243
Теплопередача в камере сгорания	245
Применение упрощенных уравнений к теплопередаче в камере сгорания	246
Печи для подогрева заготовок	246
Подогреватели нефти	246
Топки паровых котлов	247
<i>Литература</i>	248

ПЕРЕНОС ТЕПЛА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ И КОНВЕКЦИЕЙ

ОБОЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИН И ИХ РАЗМЕРНОСТИ

- $a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ — коэффициент температуропроводности, $\frac{м^2}{ч}, \frac{м^2}{сек}$.
 b — высота ребер, $м$.
 c, C — теплоемкости, $\frac{ккал}{(кг \cdot град)}, \frac{ккал}{(кмоль \cdot град)}$.
 c_p, C_p — теплоемкости при постоянном давлении, $\frac{ккал}{(кг \cdot град)}, \frac{ккал}{(кмоль \cdot град)}$.
 C — термическая проводимость, $\frac{ккал}{(ч \cdot град)}$. Величина C равна $\frac{\lambda F}{\delta}$, αF или kF .
 C_1, C_2, C_3, C_n — термическая проводимость 1-го, 2-го, 3-го, n -го слоя (части).
 d — относительная плотность.
 D — диаметр, $м$.
 $D_{вн}, D_{вн}'$ — наружный и внутренний диаметр, $м$.
 D' — диаметр, $см$.
 $D_{н}', D_{вн}'$ — наружный и внутренний диаметр, $см$.
 $D'_к$ — внутренний диаметр кожуха теплообменника, $см$.
 $D_{зм}$ — диаметр змеевика, $м$.
 D_3 — эквивалентный диаметр поперечного сечения, равный учетверенной площади свободного сечения, деленной на смоченный периметр, $м$.
 D_m — диаметр мешалки, $м$.
 D_1, D_2 — диаметр, проходящий через точки 1 и 2 соответственно, $м$.
 f — коэффициент трения.
 F — площадь поверхности теплообмена, $м^2$.
 F_1, F_2 — площадь поверхности теплообмена 1-й и 2-й поверхности стенки, $м^2$.
 $F_{вн}, F_{н}$ — площадь поверхности теплообмена внутренней и наружной поверхности стенки, $м^2$.
 $F_{ср. л}$ — площадь, рассчитанная по средней линии, $м^2$.
 $F_{ср}$ — средняя площадь поверхности, $м^2$.
 F_1, F_2, F_3 — площадь поверхности, проходящей через точки 1, 2 и 3 соответственно, $м^2$.
 g — ускорение свободного падения, $м/сек^2$.
 G — массовая скорость, $кг/(м^2 \cdot ч)$.
 G' — массовая скорость, $кг/(м^2 \cdot сек)$.
 G_{max} — максимальная массовая скорость (в наименьшем сечении между рядами труб, перпендикулярном потоку жидкости), $кг/(м^2 \cdot ч)$.
 G'_{max} — максимальная массовая скорость, $кг/(м^2 \cdot сек)$.
 $G_{эф}$ — эффективная массовая скорость потока жидкости в межтрубном пространстве теплообменника, снабженного перегородками, $кг/(м^2 \cdot ч)$.
 $G_{поп}$ — массовая скорость в поперечном направлении (перпендикулярном трубному пучку) в межтрубном пространстве теплообменника с перегородками, $кг/(ч \cdot м^2)$.
 $G_{прод}$ — массовая скорость параллельного (продольного) течения через проем в перегородке, установленной в межтрубном пространстве теплообменника, $кг/(ч \cdot м^2)$.
 j — безразмерная ордината.
 $j = \frac{f}{2}$ — фактор Кольборна.
 K — коэффициент теплопередачи, $\frac{ккал}{(м^2 \cdot ч \cdot град)}$.
 K_n — коэффициент теплопередачи, отнесенный к наружной поверхности, $\frac{ккал}{(м^2 \cdot ч \cdot град)}$.
 K_1, K_2 — коэффициент теплопередачи в точках 1 и 2 теплообменника, $\frac{ккал}{(м^2 \cdot ч \cdot град)}$.
 $K_{ср}$ — средний коэффициент теплопередачи, $\frac{ккал}{(м^2 \cdot ч \cdot град)}$.
 L — длина, $м$.
 L_n — длина невозмущенного (стабилизированного) участка течения потока, $м$.
 m — безразмерное отношение.
 M — молекулярная масса, $кг/кмоль$.
 n — безразмерное отношение.
 n — число труб в трубном пучке теплообменника.
 n — число рядов труб по вертикали.
 n' — показатель степени в уравнении вязкости для неньютоновских жидкостей.
 N — скорость вращения мешалки, $об/мин$.
 $N_{тр}$ — число ходов в трубном пространстве теплообменника.
 p — давление, $кгс/см^2$.
 Δp — разность давления пара в пузырьях и давления насыщения над плоской поверхностью жидкости, $кгс/м^2$.
 P — давление, $кгс/м^2$.
 $P_{кр}$ — критическое давление, $кгс/м^2$.

p' — межцентровое расстояние (шаг) труб в трубной решетке, см.

P' — расстояние между перегородками в межтрубном пространстве теплообменника, м.

$q = \frac{Q}{\tau}$ — тепловой поток, ккал/ч.

Q — количество тепла, ккал.

$\left(\frac{Q}{\tau}\right)_r$ — тепловая нагрузка при охлаждении газа или пара, ккал/ч.

$\left(\frac{Q}{\tau}\right)_{\text{общ}}$ — суммарная тепловая нагрузка при охлаждении и конденсации паро-газовой смеси, ккал/ч.

r — радиус, м.

r — расстояние между средней плоскостью и данной точкой тела, м.

r — теплота испарения или конденсации, ккал/кг.

$r_{\text{ср}}$ — расстояние от средней плоскости или центра тела до наружной поверхности, м.

R — термическое сопротивление, ч · град/ккал.

$R_{\text{общ}}$ — общее термическое сопротивление, ч · град/ккал.

$R_{\text{ст}} = \frac{\delta_{\text{общ}}}{\lambda_{\text{ст}} F}$ — термическое сопротивление стенки, ч · град/ккал.

$R_1 = \frac{1}{\alpha_1 F_1}$ — термическое сопротивление теплоотдаче со стороны первой жидкости, ч · град/ккал.

S — площадь поперечного сечения, м².

S_{min} — минимальная площадь поперечного сечения между рядами труб для потока, направленного перпендикулярно к трубам.

t — температура, °С.

t — температура в данной точке тела в момент времени τ , °С.

t_1, t_2 — температура в точках 1, 2 системы, через которую проходит тепло, °С.

t' — температура окружающего пространства, °С.

t'_1, t'_2 — начальная и конечная температура горячей жидкости, °С.

t''_1, t''_2 — начальная и конечная температура холодной жидкости, °С.

t_6, t_m — большая и меньшая температура в трубном пространстве теплообменника, °С.

T_6, T_m — большая и меньшая температура в межтрубном пространстве теплообменника, °С.

T — абсолютная температура, °К.

$\Delta T, \Delta t$ — разности температур, град.

$\Delta t_1, \Delta t_2$ и Δt_3 — разности температур в точках 1, 2 и 3.

$\Delta t_{\text{ср. ариф.}}$, $\Delta t_{\text{ср. лог.}}$, $\Delta t_{\text{ср. эф}}$ — среднеарифметическая, среднелогарифмическая и среднеэффективная разность температур, град.

$\Delta t_6, \Delta T_6$; $\Delta t_m, \Delta T_m$; $\Delta t_{\text{ср.}}$, $\Delta T_{\text{ср.}}$ — соответственно, большая, меньшая и средняя разность температур, град.

V — скорость, м/ч.

V' — скорость, м/сек.

V'_{max} — максимальная скорость в свободном сечении между рядами труб, перпендикулярных к потоку, м/сек.

ω, W — массовый расход, кг/ч.

x — координата, м.

X — безразмерный критерий тепловой го-мохронности.

$X = \frac{t''_2 - t''_1}{t'_1 - t'_1}$ — безразмерный симплекс термической эффективности.

Y — безразмерная величина разности температур.

z — вязкость при данной температуре, спз.

$z_{\text{ст}}$ — вязкость при температуре стенки.

z_p — расстояние между ребрами, пробегаемое жидкостью, м.

$Z = \frac{t'_1 - t'_2}{t''_2 - t''_1}$ — безразмерная характеристика температур.

α — коэффициент теплоотдачи, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{в}}$ — коэффициент теплоотдачи для воздуха в теплообменниках с оребренными трубами, отнесенный к полной наружной поверхности, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{в. н}}$ — коэффициент теплоотдачи для воздуха в ребристых трубчатых воздушных теплообменниках, отнесенный к наружной поверхности необременной трубы, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{вн}}$, $\alpha_{\text{н}}$ — коэффициенты теплоотдачи на внутренней и наружной поверхности, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{г}}$ — коэффициент теплоотдачи в газовой пленке, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{г. к}}$ — эффективный коэффициент теплоотдачи, учитывающий одновременное охлаждение паро-газовой смеси и конденсацию пара, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{к}}$ — коэффициент теплоотдачи конвекцией, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{к}} + \alpha_{\text{л}}$ — коэффициент теплоотдачи, учитывающий одновременно теплопроводность, конвекцию и радиацию между поверхностью и окружающим пространством, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{л}}$ — коэффициент теплоотдачи при лучеиспускании (излучении), ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{общ}}$ — суммарный коэффициент теплоотдачи при наличии конвективной теплопроводности и излучения между поверхностью тела и окружающей средой, ккал/(м² · ч · град).

α_p — коэффициент теплоотдачи, отнесенный к основанию ребра, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{ср. ариф.}}$ — коэффициент теплоотдачи, рассчитанный исходя из средней арифметической разности температур, ккал/(м² · ч · град).

$\alpha_{\text{эф. н}}$ — эффективный коэффициент теплоотдачи со стороны наружной поверхности оребренной трубы, отнесенный к внутренней поверхности, ккал/(м² · ч · град).

β — термический коэффициент объемного расширения, град⁻¹.

β' — краевой угол, градусы.

Γ — массовая скорость стекающей по трубе пленки жидкости, кг/(м·ч);

$$\Gamma = \frac{w}{\pi D} \text{ — для вертикальной трубы и } \Gamma = \frac{w}{2L} \text{ —}$$

для горизонтальной трубы.

δ — поправочный коэффициент, учитывающий отношение касательных напряжений неньютоновской и ньютоновской жидкостей.

δ — толщина, м.

$\delta_{отл}$ — толщина слоя отложений или загрязнений на стенке, м.

$\delta_{ст}$ — толщина стенки, м.

λ — коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·град);

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — коэффициент теплопроводности 1-го, 2-го и 3-го тела, ккал/(м·ч·град).

$\lambda_{п}$ — коэффициент теплопроводности пара, ккал/(м·ч·град).

$\lambda_{пл}$ — коэффициент теплопроводности жидкости при температуре пленки, ккал/(м·ч·град).

$\lambda_{ср}$ — средний коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·град).

$\lambda_{ст}$ — коэффициент теплопроводности материала стенки, разделяющей теплоносители, ккал/(м·ч·град).

μ — вязкость, кг/(ч·м).

$\mu_{г}, \mu_{п}, \mu_{ж}$ — вязкость газа, пара и жидкости, кг/(ч·м).

$\mu_{пл}$ — вязкость при температуре пленки, кг/(ч·м).

$\mu_{ст}, \mu_{я}$ — вязкость потока при температурах стенки и ядра потока, кг/(ч·м).

ρ — плотность, кг/м³.

$\rho_{г}, \rho_{п}, \rho_{ж}$ — плотность газа, пара и жидкости, кг/м³.

σ — поверхностное натяжение на границе между жидкостью и ее паром, кгс/м;

σ' — поверхностное натяжение, дин/см.

τ — время, сек.

Φ — поправочный коэффициент на разность температур.

$\Phi_{отл}$ — безразмерный коэффициент, равный отношению разности температур в слое, отлагающемся на стенке трубы, к общей средней разности температур между теплоносителями.

$\Phi_{мтр}$ — безразмерный коэффициент, равный отношению перепада температур в пленке на стороне межтрубного пространства, к общей средней разности температур между теплоносителями.

$\Phi_{тр}$ — безразмерный коэффициент, равный отношению перепада температур в пленке внутри трубы к общей средней разности температур между теплоносителями.

$\Phi_{ст}$ — безразмерный коэффициент, равный отношению перепада температур в стенке трубы к общей средней разности температур между теплоносителями.

$$Nu = \frac{\alpha D}{\lambda} \text{ — критерий Нуссельта.}$$

$$Re = \frac{DGc}{\lambda} \text{ — критерий Пекле.}$$

$$Pr = \frac{c\mu}{\lambda} \text{ — критерий Прандтля.}$$

$$Re = \frac{DG}{\mu} \text{ — критерий Рейнольдса.}$$

ВИДЫ ТЕПЛООБМЕНА

Известны три основных вида переноса тепла: теплопроводность, конвекция и лучеиспускание. Теплообмен всех этих видов может происходить одновременно, но при анализе процессов теплопередачи каждый из них целесообразно рассматривать в отдельности.

Отличительной особенностью теплопроводности является то, что перенос тепла от одной части тела к другой или от одного тела к другому, находящемуся с ним в непосредственном соприкосновении, происходит без заметного перемещения самих частиц тела в направлении теплового потока.

Под конвекцией понимают перенос тепла из одной точки в другую внутри жидкости или газа путем смешения отдельных частей жидкости (газа) в результате их движения. Различают естественную конвекцию, при которой движение частиц жидкости (газа) является следствием разности плотностей, обусловленной неодинаковостью температур, и принудительную конвекцию, при которой движение вызывается механическими средствами. Если скорость принудительного движения относительно невелика, то следует учитывать также влияние естественной конвекции на скорость процесса теплообмена.

Лучеиспусканием называют перенос тепла от одного тела к другому (не находящемуся с ним в непосредственном контакте) путем распространения электромагнитных волн в пространстве между этими телами.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Установившаяся теплопроводность

Закон Фурье. Основное уравнение переноса тепла путем теплопроводности по закону Фурье можно представить для одномерного потока в следующем виде:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\lambda F \frac{dt}{dx} \quad (\text{III-1})$$

где $\frac{dQ}{d\tau}$ — скорость переноса тепла, или тепловой поток,

т. е. количество тепла, передаваемого в единицу времени; F — площадь сечения, нормальная к направлению

теплового потока; $\frac{dt}{dx}$ — изменение температуры в зависимости от расстояния по направлению оси x (направление, обратное потоку тепла); λ — коэффициент теплопроводности, или удельная теплопроводность (величина, зависящая от вида материала, через который проходит тепло, и от температуры).

Коэффициент теплопроводности. Значения коэффициента теплопроводности многих материалов в зависимости от температуры можно найти в гл. I. Наличие примесей, особенно в металлах, приводит к изменению теплопроводности на 50—75%. Пользуясь значениями коэффициентов теплопроводности, не следует забывать, что в процессе теплообмена (в особенности, в жидкостях и газах) лучеиспускание и конвекция могут играть значительно большую роль, чем механизм теплопроводности. Коэффициент теплопроводности при данной температуре является функцией объемной массы

материала. Так, при 0°C для асбестового волокна $\lambda = 0,0775 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$ при объемной массе $390 \text{ кг}/\text{м}^3$ и $0,166 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$, когда объемная масса равна $698 \text{ кг}/\text{м}^3$. При определении кажущейся теплопроводности твердых зернистых материалов, таких как гранулированный древесный уголь или пробка, Гриффитс¹ обнаружил, что внутри слоя зернистого материала имеет место циркуляция воздуха. Кажущаяся теплопроводность древесного угля в случае, когда испытываемый образец находился в вертикальном положении, была на 9% больше, чем для случая горизонтального расположения его. При определении кажущейся теплопроводности смеси пористых однородных и неоднородных твердых тел температурный коэффициент может оказаться значительно больше, чем для однородного твердого тела, взятого в отдельности, так как тепло переносится не только теплопроводностью, но и конвекцией в полостях, занятых газом, а также радиацией (лучеиспусканием) между поверхностями отдельных частиц. Если эта внутренняя радиация достаточно интенсивна, то кривая зависимости кажущегося коэффициента теплопроводности λ от температуры t (t откладывается по оси абсцисс) окажется вогнутой, так как лучеиспускание растет пропорционально четвертой степени абсолютной температуры. Гриффитс отмечает, что пробка, древесные опилки, древесный уголь и древесное волокно хорошего качества в сухом виде имеют удельную теплопроводность в 2,2 раза выше, чем воздух в неподвижном состоянии, в то время как теплопроводность высокопористой губчатой резины плотностью $112 \text{ кг}/\text{м}^3$ превышает теплопроводность неподвижного воздуха лишь в 1,6 раза. Следует иметь в виду, что при измерении кажущейся теплопроводности теплопрозрачных веществ, таких как кварц (особенности при высоких температурах), часть тепла внутри тела передается лучеиспусканием.

Бриджмен² показал, что с увеличением абсолютного давления до 1000 ат коэффициент теплопроводности жидкостей увеличивается лишь на несколько процентов. Зависимость коэффициентов теплопроводности веществ от температуры и давления, а также методы расчета этих коэффициентов приведены в гл. I.

В случае установившегося теплового потока величина $\frac{dQ}{d\tau}$ в уравнении (III-1) остается постоянной и

поэтому вместо нее здесь можно записать $\frac{Q}{\tau}$ или q .

Для одномерного потока тепла в направлении оси x при условии, что λ и F не зависят от температуры t и координаты x , это уравнение можно представить в виде:

$$q = \lambda F \frac{t_1 - t_2}{x_2 - x_1} = \lambda F \frac{\Delta t}{\delta} \quad (\text{III-2})$$

где Δt — разность температур; δ — толщина слоя (стенки).

Обычно λ не является величиной постоянной, а зависит от температуры. В большинстве случаев в пределах используемых на практике значений коэффициентов теплопроводности λ зависимость их от температуры можно считать линейной. При этом условии, интегрируя уравнение (III-1), можно получить:

$$q = \lambda_{\text{ср}} F \frac{\Delta t}{\delta} \quad (\text{III-3})$$

где $\lambda_{\text{ср}}$ — среднееарифметическое значение коэффициента теплопроводности в интервале температур $t_1 - t_2$.

Это среднееарифметическое значение позволяет получить достаточно точные результаты, совпадающие в большинстве случаев с данными опыта. Однако может быть выполнено и специальное интегрирование, если известно, что зависимость λ от температуры существенно отличается от линейной.

В случае, когда площадь поперечного сечения F изменяется с расстоянием x , при интегрировании уравнения (III-1), вместо F может быть подставлена его зависимость от x . Однако это может привести к сложным выражениям. Поэтому обычно используют уравнение (III-3), подставляя соответствующее среднее значение площади $F_{\text{ср}}$ как это указано ниже.

1. Плоская стенка постоянной площади:

$$F_{\text{ср}} = F_1 = F_2 \quad (\text{III-4})$$

2. Площадь изменяется пропорционально первой степени расстояния:

$$F_{\text{ср}} = \frac{F_2 - F_1}{2,3 \lg \frac{F_2}{F_1}} \quad (\text{III-5})$$

Здесь F_2 и F_1 — соответственно большая и меньшая площади. Такое усреднение площади характерно, например, при расчете теплопроводности через стенки

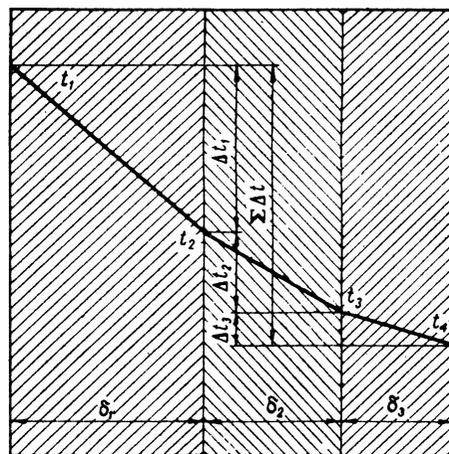


Рис. III-1. Распределение температур при теплопроводности через многослойную стенку.

изолированных цилиндрических труб длиной L . В этом случае уравнение теплопроводности получит вид:

$$q = \frac{2,73 L \lambda \Delta t}{\lg \frac{D_2}{D_1}} \quad (\text{III-6})$$

3. Площадь пропорциональна квадрату расстояния:

$$F_{\text{ср}} = \sqrt{F_2 F_1} \quad (\text{III-7})$$

Теплопроводность через многослойную стенку. На рис. III-1 представлены перепады температур при установившемся тепловом потоке через трехслойную стенку.

¹ Griffiths, Spec. Rept. 5, Food Investigation Board, 1921.

² Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci., 59, 141 (1923).

Так как величины тепловых потоков, проходящих через каждый из трех слоев, в этом случае одинаковы, то можно записать:

$$q = \frac{\lambda_1 F_1 \Delta t_1}{\delta_1} = \frac{\lambda_2 F_2 \Delta t_2}{\delta_2} = \frac{\lambda_3 F_3 \Delta t_3}{\delta_3} \quad (\text{III-8})$$

Обозначим через R частное термическое сопротивление:

$$R = \frac{\delta}{\lambda F} \quad (\text{III-9})$$

Тогда:

$$\Delta t_1 = qR_1; \quad \Delta t_2 = qR_2; \quad \Delta t_3 = qR_3 \quad (\text{III-10})$$

Складывая перепады температур в отдельных слоях и учитывая, что величина q не меняется, получим:

$$q(R_1 + R_2 + R_3) = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 = \sum \Delta t \quad (\text{III-11})$$

или

$$q = \frac{\sum \Delta t}{R_{\text{общ}}} = \frac{t_1 - t_2}{R_{\text{общ}}} \quad (\text{III-12a})$$

где $R_{\text{общ}}$ — общее термическое сопротивление, равное сумме частных сопротивлений:

$$R_{\text{общ}} = R_1 + R_2 + \dots + R_n \quad (\text{III-12b})$$

В многослойной стенке при недостаточно плотном прилегании слоев между ними могут образоваться воздушные прослойки, обуславливающие дополнительные термические сопротивления, которыми не следует пренебрегать.

Теплопроводность нескольких параллельно расположенных теплопроводников. При наличии n параллельно расположенных термических сопротивлений тепловые потоки аддитивны:

$$q = \frac{\Delta t}{R_1} + \frac{\Delta t}{R_2} + \dots + \frac{\Delta t}{R_n} \quad (\text{III-13a})$$

$$q = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} \right) \Delta t \quad (\text{III-13b})$$

$$q = (C_1 + C_2 + \dots + C_n) \Delta t = \sum C \Delta t \quad (\text{III-13c})$$

где R_1, R_2, \dots, R_n — частные термические сопротивления; C_1, C_2, \dots, C_n — частные термические проводимости $\left(C = \frac{\lambda F}{\delta} \right)$.

Многочленная установившаяся теплопроводность. При расчетах двумерной теплопроводности может быть применен графический метод Аубери и Шофилда¹ или метод релаксации Саусвелла². Эти и другие методы описаны в литературе, список которой приведен в конце настоящей главы.

Неустановившаяся теплопроводность

В процессах неустановившейся теплопроводности, например при нагревании и охлаждении твердых тел, температура тела изменяется в зависимости от времени и пространственных координат. Математическая запись задач в этом случае значительно усложняется. Благодаря применению электронных вычислительных машин удалось сократить время на решение таких задач. Для ряда задач были получены интегральные ре-

шения дифференциальных уравнений теплопроводности применительно к телам различной формы при разных граничных условиях¹.

Результаты решений можно представить в виде кривых, выражающих следующие зависимости между безразмерными величинами²:

$$Y = \frac{t' - t}{t' - t_n}; \quad X = \frac{\lambda \tau}{\rho c_p r^2} \quad (\text{III-14})$$

$$m = \frac{\lambda}{\alpha_{\text{общ}} r_{\text{ср}}}; \quad n = \frac{r}{r_{\text{ср}}} \quad (\text{III-15})$$

где t — температура тела в данной точке в момент времени τ , измеряемого от начала нагрева или охлаждения; t' — температура окружающей среды; t_n — начальная температура однородного тела; λ — коэффициент теплопроводности тела; ρ — плотность тела; c_p — удельная теплоемкость тела; $\alpha_{\text{общ}}$ — общий коэффициент теплоотдачи от окружающей среды к поверхности тела, показывающий, какое количество тепла отдается теплопроводностью, конвекцией и радиацией в единицу времени единице площади поверхности тела при разности температур между окружающей средой и поверхностью тела, равной единице; r — расстояние в направлении теплового потока от центра тела, оси или плоскости симметрии до данной точки; $r_{\text{ср}}$ — радиус сферы (цилиндра) или половина толщины пластины, нагреваемой с обеих сторон, или полная толщина пластины, нагреваемой с одной стороны и полностью изолированной с другой; x — расстояние в направлении теплового потока от поверхности полубесконечного тела (например, от поверхности земли) до рассматриваемой точки.

Поскольку все эти величины безразмерны, можно применить любую систему единиц измерения. При интегрировании, которое привело к приведенным ниже кривым, величины $c_p, \alpha_{\text{общ}}, \lambda, r_{\text{ср}}, t'$ и ρ были приняты постоянными.

На рис. III-2—III-5 показана обобщенная зависимость величин Y от X при различных значениях m и n для цилиндров бесконечной длины, сфер, пластин с неограниченной поверхностью и полубесконечных тел. При этом безразмерная величина Y нанесена на логарифмической шкале по оси ординат, а X — на линейной шкале по оси абсцисс. Чтобы облегчить определение мгновенной скорости охлаждения или нагревания полубесконечного тела на рис. III-5 дана также кривая $\frac{dY}{dX}$ в зависимости от X . Аналогичные графики в большем масштабе приведены в работах Мак-Адамса, Броуна и Марко и Шапка (см. литературу на стр. 227).

Пример. Резиновая пластина толщиной 12,7 мм при начальной температуре 26,7°С была помещена между двумя стальными обкладками, обогреваемыми электрическим током и имеющими температуру 141,6°С. Нагрев обкладок был прекращен, когда температура на центральной линии резиновой пластины достигла 132,2°С. Определить время прогресса резиновой пластины и температуру плоскости, отстоящей на 2,54 мм от осевой плоскости пластины в момент отключения прогресса.

Дано. Для резины $\lambda = 0,137$ ккал/(м·ч·град); $\frac{\lambda}{\rho c_p} = 0,000269$ м²/ч. Принимаем, что контактный коэффициент теплоотдачи между металлом и резиной равен 4880 ккал/(м²·ч·град). Принимаем далее следующие основные единицы измерения: кг,

¹ Awbery, Schofield, Proc. Intern. Congr. Refrig., 5 Congr., 3, 591 (1929).

² Southwell, Relaxation Method of Theory of Physics, New York, 1946.

¹ Ingersoll et al., Heat Conduction, New York, 1948. — Buerly, Elementary Treatise on Fourier Series, Boston, 1928. — Carslaw, Mathematical Theory of Heat, New York, 1921.

² Guirney, Lurie, Ind. Eng. Chem., 15, 1170 (1923).

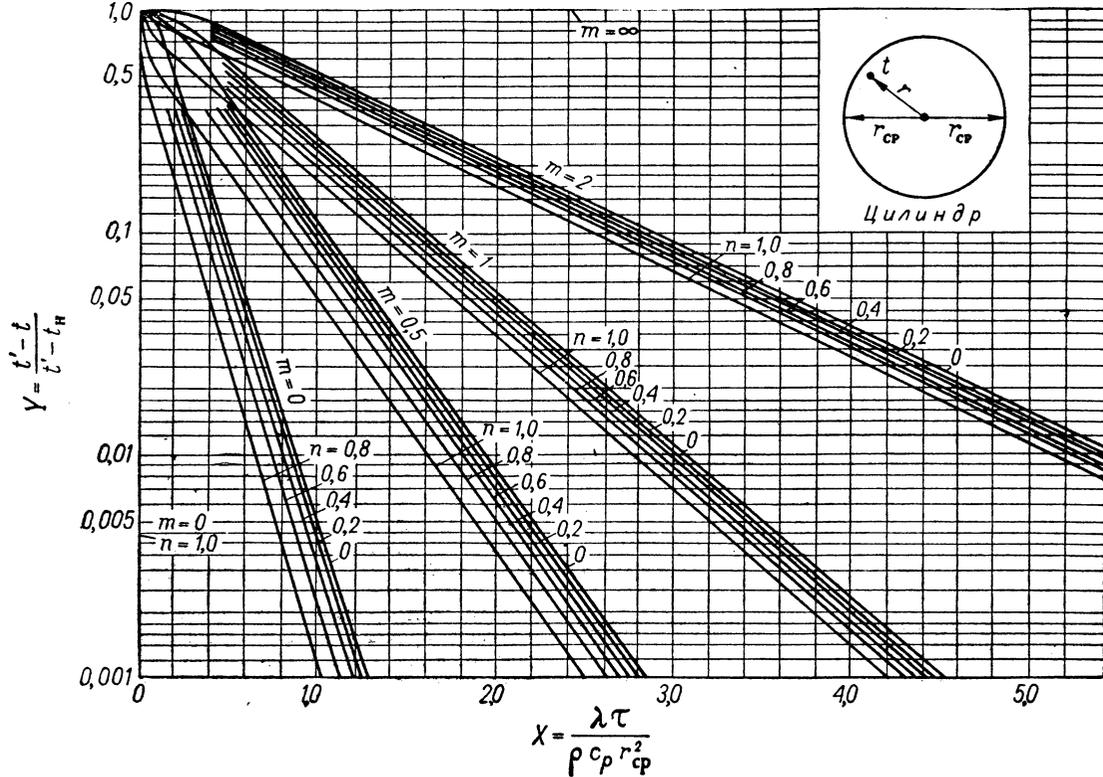


Рис. III-2. Нагрев и охлаждение цилиндра бесконечной длины.

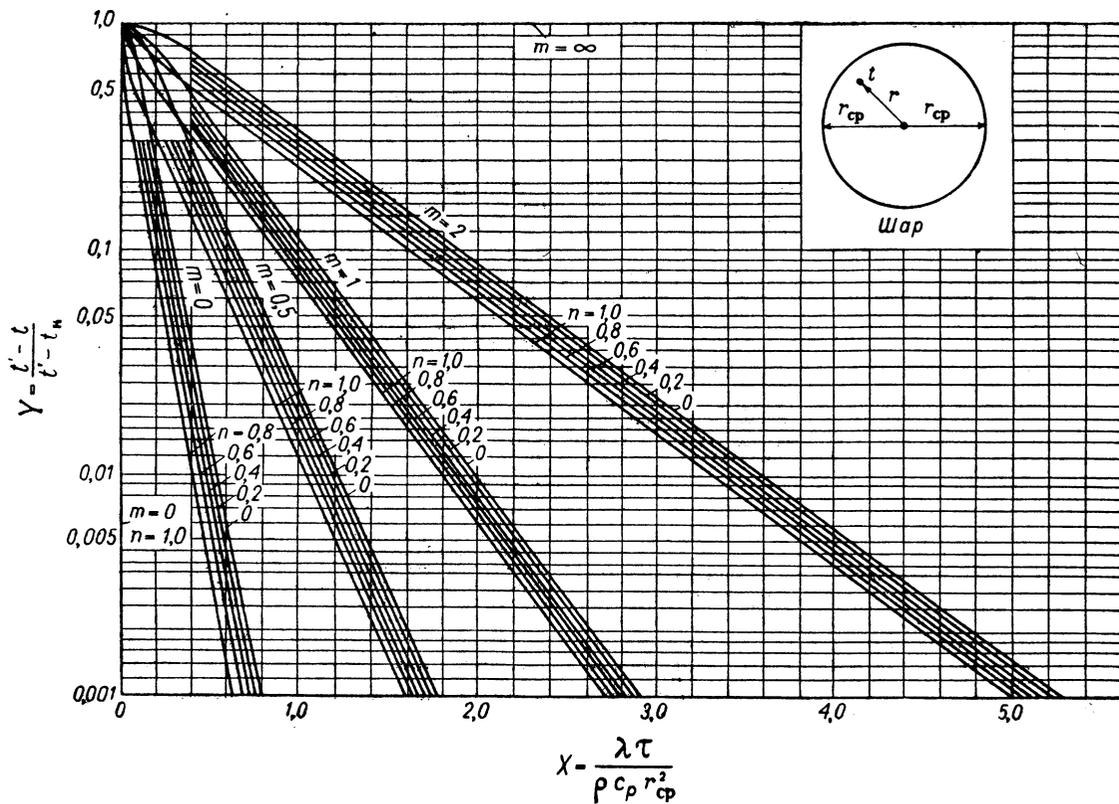


Рис. III-3. Нагрев и охлаждение шара.

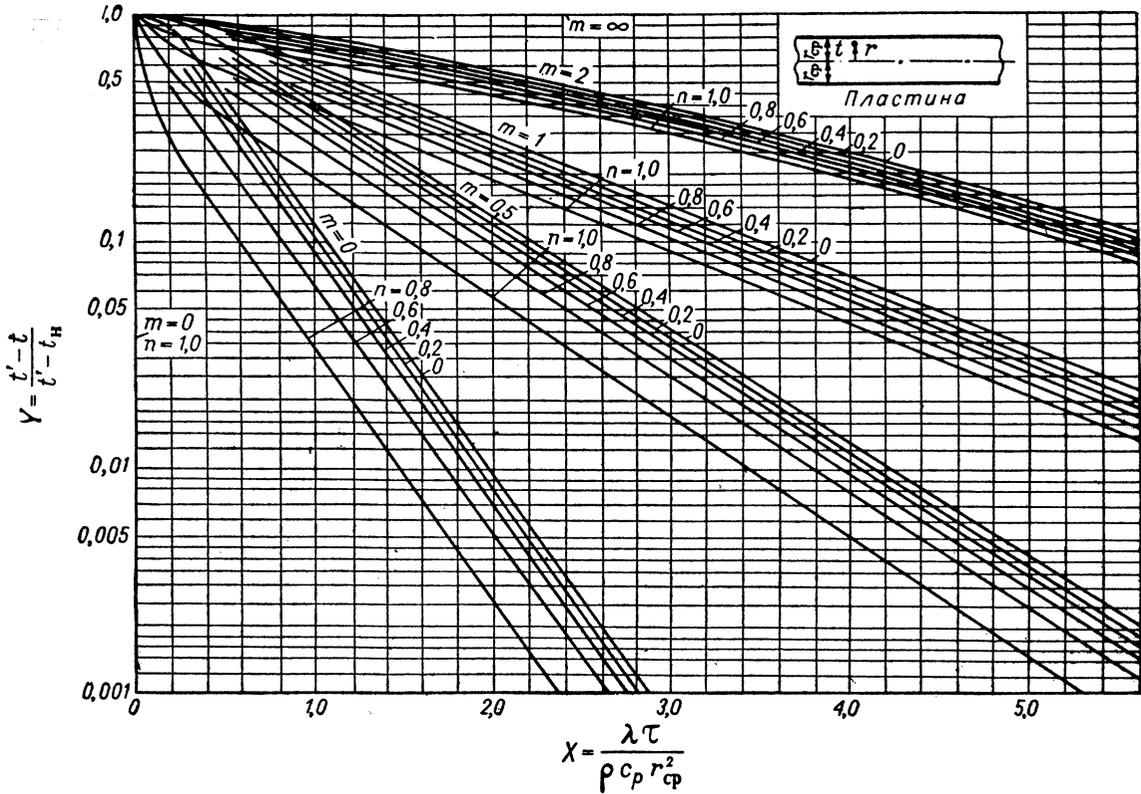


Рис. III-4. Нагрев и охлаждение пластины бесконечной длины и ширины.

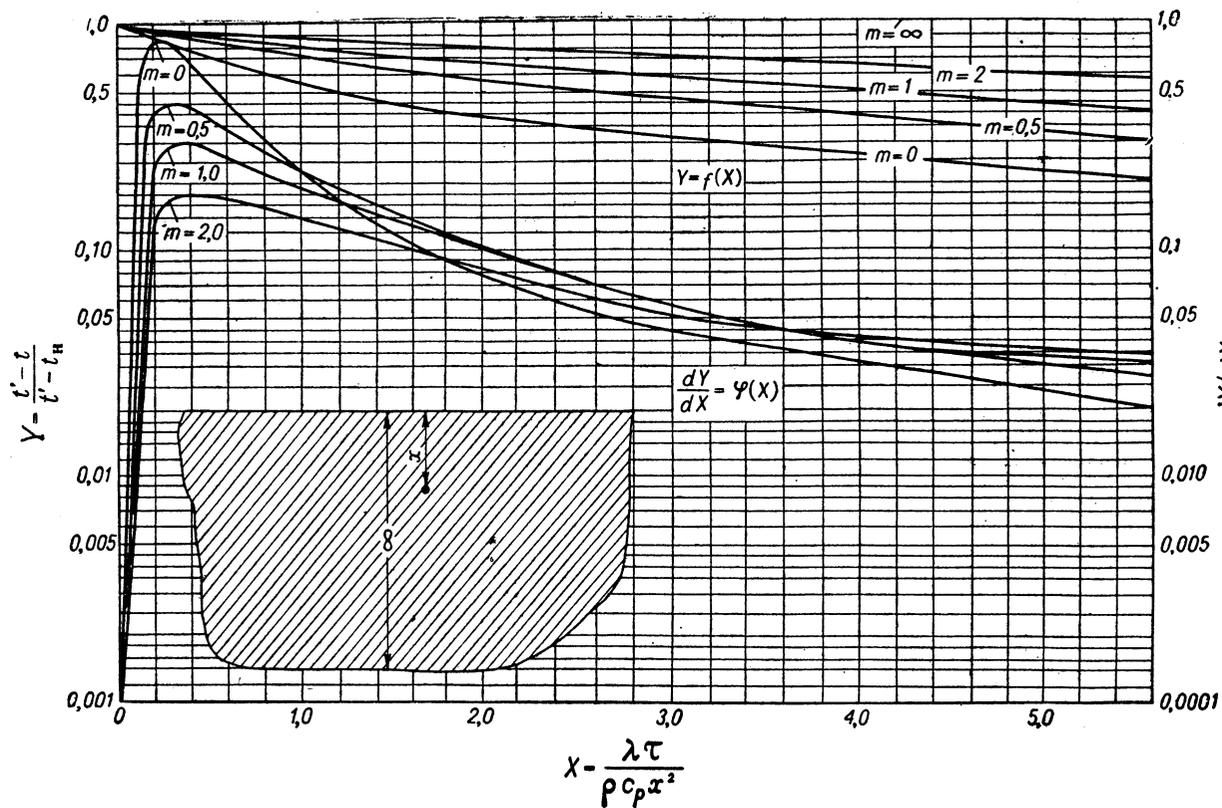


Рис. III-5. Нагрев и охлаждение полупространства.

и, град. ч. При толщине пластины $r_{cp} = 0,00635$ м получим:

$$m = \frac{\lambda}{\sigma_{общ} r_{cp}} = \frac{0,137}{4880 \cdot 0,00635} = 0,00442$$

К концу нагрева по заданным температурам находим:

$$Y = \frac{141,6 - 132,2}{141,6 - 26,7} = 0,0821$$

Для центральной линии пластины $n = \frac{r}{r_{cp}} = 0$. Пользуясь

рис. III-4 для величин $Y = 0,0821$, $n = 0$ и путем интерполирования

для $m = 0,0044$, находим $X = 1,13$. С другой стороны, $X = \frac{\lambda \tau}{\rho c_p r_{cp}^2} =$

$$= \frac{0,000269 \tau}{0,00635^2}$$

Отсюда время прогрева пластины до температуры $132,2^\circ \text{C}$ будет:

$$\tau = \frac{1,13 \cdot 0,00635^2}{0,000269} = 0,169 \text{ ч}$$

В то же время $X = 1,13$ и для точки, расположенной на расстоянии $2,54$ мм от средней линии ($n = \frac{2,54}{6,35} = 0,4$). Так как $m = 0,0044$, из рис. III-4 находим $Y = 0,065$. Кроме того, $Y = \frac{141,6 - t}{141,6 - 26,7}$, откуда $t = 134,2^\circ \text{C}$.

Продолв подобные расчеты для различных точек в различные моменты времени, можно построить зависимость $t = f(\tau)$ для этих точек внутри пластины.

В случае неограниченной пластины в начале процесса нагрева или охлаждения, когда данные рис. III-4 для области, расположенной вблизи поверхности, не обеспечивают достаточной точности, можно пользоваться рис. III-5. Для тела, имеющего форму бруса с размерами $2r_{m1}$, $2r_{m2}$ и $2r_{m3}$, величина в любой заданный момент времени для произвольно выбранной точки может быть определена методом Ньюмена¹ следующим образом: Y равен произведению $Y_1 Y_2 Y_3$, где значения Y_1 определяются из рис. III-4 при $X_1 = \frac{\lambda \tau}{\rho c_p r_{m1}^2}$,

$$n_1 = \frac{r_1}{r_{m1}} \quad \text{и} \quad m_1 = \frac{\lambda}{\alpha_1 r_{m1}}$$

деляются при одинаковом τ , но при X_2 , n_2 и m_2 и при X_3 , n_3 и m_3 , в которые подставляются значения соответственно r_{m2} и r_{m3} .

В случае, когда допущения, принятые при получении аналитических выражений, необходимо расширить ($\sigma_{общ}$ изменяется в зависимости от температуры поверхности, t_n неоднородна и т. д.), более или менее точное решение для одномерной задачи может быть сделано с применением изящного графического метода Шмидта², описанного также в книге Шервуда и Ридда³, и метода Дасинберге⁴.

При решении двух- или трехмерной задачи можно применить интересный метод, предложенный Саусвеллом (см. работу Эммонса⁵ или Фоудера⁶).

КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛОБМЕН И ТЕПЛОПЕРЕДАЧА

Во многих случаях теплопередачи в системах, содержащих жидкость или газ, конвекция является важным фактором. В химической технике, как правило, тепло

передается от одной жидкости к другой через разделяющую их стенку. Пусть t_1 будет температура горячей жидкости, текущей по одну сторону металлической стенки, а t_7 — температура холодной жидкости, текущей по другую сторону стенки, покрытой слоем накипи. Схема распределения температур в сечении стенки для такого случая представлена на рис. III-6.

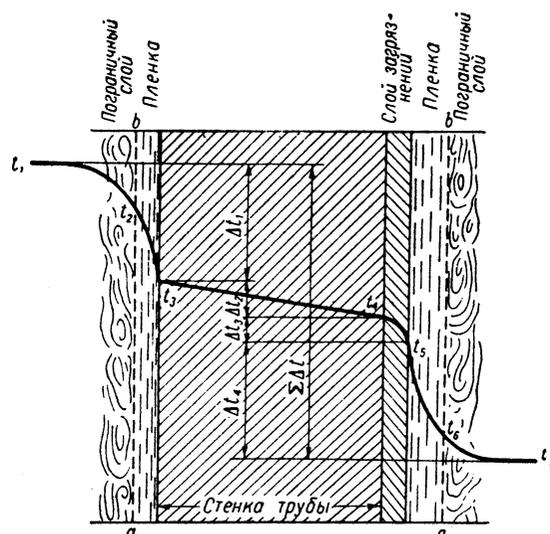


Рис. III-6. Распределение температур при теплопередаче конвекцией и теплопроводностью между жидкостями, разделенными твердой стенкой.

Как известно, при турбулентном течении жидкости в непосредственной близости от стенки можно наблюдать относительно спокойную зону течения, обычно называемую «пленкой». Значительная часть общего перепада температур между ядром потока жидкости и поверхностью стенки приходится на долю этой пленки. В изотермическом турбулентном потоке при определенных условиях течение в пленке по характеру близко к ламинарному. Положение внешней границы пленки ab , где течение сменяется на турбулентное, характеризуется некоторым критическим значением числа Рейнольдса DG/μ . Для удобства часто считают, что весь температурный перепад между жидкостью и стенкой приходится только на эту медленно текущую пленку, хотя это допущение может оказаться в значительной степени ошибочным вследствие недостаточно полного перемешивания в ядре потока жидкости.

Коэффициент теплопередачи

Коэффициент теплоотдачи. При испытаниях заводских аппаратов трудно измерить температуру поверхности трубок (t_3 и t_4 на рис. III-6). Учитывая, что передача тепла в этом случае осуществляется одновременно и теплопроводностью и конвекцией, скорость теплообмена между жидкостью и твердым телом принято определять по так называемым уравнениям теплоотдачи. Для случая, указанного на рис. III-6, эти уравнения имеют вид:

$$dq = \alpha_1 dF_1 (t_1 - t_3) \quad (\text{III-16})$$

$$dq = \alpha_2 dF_2 (t_5 - t_7) \quad (\text{III-17})$$

¹ Newman, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 27, 310 (1931).

² Schmidt, Foppls Festschrift, Berlin.

³ Sherwood, Reed, Applied Mathematics in Chemical Engineering, New York, 1939, p. 241.

⁴ Dusinbere, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 67, 703 (1945).

⁵ Emmons, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 65, 607 (1943).

⁶ Fowler, Quart. Appl. Math., 3, 361 (1946).

Величины α_1 и α_2 называются коэффициентами теплоотдачи. Эти коэффициенты учитывают термические сопротивления на участках между стенкой и ядром потока с соответствующей стороны. Величину коэффициента α определяют делением известного значения удельного теплового потока на разность температур между жидкостью и поверхностью стенки. Проводя экспериментальную работу на одной трубке, можно измерить указанную разность температур. Однако при исследовании промышленных теплообменников или при их проектировании выполнить эти измерения обычно невозможно.

Следует отметить, что по определению пленочный коэффициент равен λ/δ . Теплопроводность твердых тел, например стенки трубы или слоя накипи, может быть выражена аналогичным образом. Величина, обратная коэффициенту α , называется термическим сопротивлением теплоотдачи.

Общий коэффициент теплопередачи. При испытании заводских теплообменников измерение температур трубок (t_3 и t_4 на рис. III-6) затруднительно. Поэтому при расчетах обычно используют общий коэффициент теплопередачи, отнесенный к условной поверхности dF , которая может быть равна величине $dF_{вн}$ или $dF_{н}$ или среднему значению между этими величинами. Тогда по определению:

$$dq = K dF (t_1 - t_7) \quad (III-18)$$

где K — общий коэффициент теплопередачи или просто коэффициент теплопередачи. Скорость передачи тепла путем теплопроводности через стенку трубы и слой накипи может быть выражена так:

$$dq = \frac{\lambda dF_{ср} (t_3 - t_4)}{\delta} = \frac{\lambda_{отл}}{\delta_{отл}} dF (t_4 - t_5) \quad (III-19)$$

Из системы уравнений (III-16), (III-17), (III-18) и (III-19) можно получить общее уравнение для установившегося теплового потока от одной жидкости к другой через стенку трубы и слой накипи, причем будут исключены все температуры, кроме t_1 и t_7 (рис. III-6). Это уравнение имеет вид:

$$dq = \frac{t_1 - t_7}{\frac{1}{\alpha_1 dF_1} + \frac{\delta}{\lambda dF_{ср}} + \frac{\lambda_{отл}}{\delta_{отл} dF_{н}} + \frac{1}{\alpha_2 dF_2}} = K dF (t_1 - t_7) \quad (III-20)$$

Средняя разность температур. В непрерывнодействующем теплообменнике разность температур между горячей и холодной жидкостями меняется вдоль поверхности теплообменника. Чтобы учесть это, необходимо проинтегрировать основное уравнение $dq = K dF \Delta t$, где Δt — полная разность температур между теплоносителями. Обычно допускается, что коэффициент теплопередачи и массовые расходы жидкости постоянны, удельные теплоемкости сохраняют постоянные значения, а тепловые потери пренебрежимо малы. Для прямого или противотока жидкостей результирующее уравнение имеет вид:

$$q = KF \Delta t_{ср. лог} = KF \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{\ln \frac{\Delta t_6}{\Delta t_m}} \quad (III-21)$$

где $\Delta t_{ср. лог}$ — средняя логарифмическая разность температур между Δt_6 и Δt_m . Величина KF может быть определена через термические сопротивления:

$$\frac{1}{KF} = \frac{1}{\alpha_1 F_1} + \frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл} F_{вн}} + \frac{\delta}{\lambda F_{ср}} + \frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл} F_{н}} + \frac{1}{\alpha_2 F_2} \quad (III-22)$$

Если коэффициент K существенно изменяется в зависимости от температуры, то аппарат необходимо представлять как бы разделенным на секции, в каждой из которых этот коэффициент линейно связан с температурой или разностью температур. Тогда для определения поверхности теплообмена в каждой секции в случае прямого или противотока в аппарате можно использовать следующее уравнение¹:

$$q = F \frac{K_2 \Delta t_1 - K_1 \Delta t_2}{\ln \frac{K_2 \Delta t_1}{K_1 \Delta t_2}} \quad (III-23a)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к входному и выходному концам аппарата (или наоборот).

Пример. В холодильнике при теплопередаче от одной жидкости к другой $\Delta t_1 = 60$ град, $\Delta t_2 = 5$ град и $K_1 = 305$ ккал/(м² · ч · град), $K_2 = 141$ ккал/(м² · ч · град). Сравнить значения q/F , вычисленные: а) по уравнению (III-23); б) умножением $\frac{K_1 + K_2}{2}$ на среднюю логарифмическую разность температур

[уравнение (III-21)]; в) умножением $\frac{K_1 + K_2}{2}$ на $\Delta t_{ср. ар} = \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2}{2}$.

Решение.

$$а) \frac{q}{F} = \frac{141 \cdot 60 - 305 \cdot 5}{2,3 \lg \frac{141 \cdot 60}{305 \cdot 5}} = 4050 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$$

$$б) \frac{q}{F} = \frac{K_1 + K_2}{2} \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{2,3 \lg \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} = 223 \cdot 22,2 = 4950 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$$

$$в) \frac{q}{F} = \frac{K_1 + K_2}{2} \cdot \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2}{2} = \frac{305 + 141}{2} \cdot \frac{60 + 5}{2} = 7250 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$$

Многоходовые теплообменники и теплообменники с перекрестным током. В теплообменниках с более сложной схемой движения теплоносителей, чем протокоток или противоток, средняя логарифмическая разность температур оказывается неудовлетворительной во всех случаях, когда температура обеих жидкостей изменяется. На рис. III-7а представлен теплообменник с

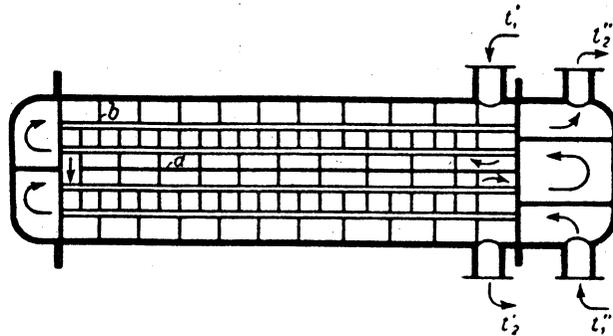


Рис. III-7а. Схема „2—4 теплообменника“ (2 хода в межтрубном пространстве и 4 — в трубном).

двумя ходами в межтрубном пространстве и с четырьмя ходами в трубном. Принимая допущения, использованные при выводе уравнения (III-21), и полагая, что жидкость в межтрубном пространстве хорошо перемешана (благодаря соответствующим перегородкам),

¹ Colburn, Ind. Eng. Chem., 25, 873 (1933).

можно получить уравнение:

$$q = K_{\text{ср}} F \Delta t_{\text{ср. э}} = K_{\text{ср}} F Y \Delta t_{\text{ср. лог}} \quad (\text{III-23b})$$

где Y — поправочный множитель, определяемый с помощью графиков (рис. III-7b или III-7c)¹. На рис. III-7d представлены типы теплообменников, для которых значения Y указаны на рис. III-7с.

Y

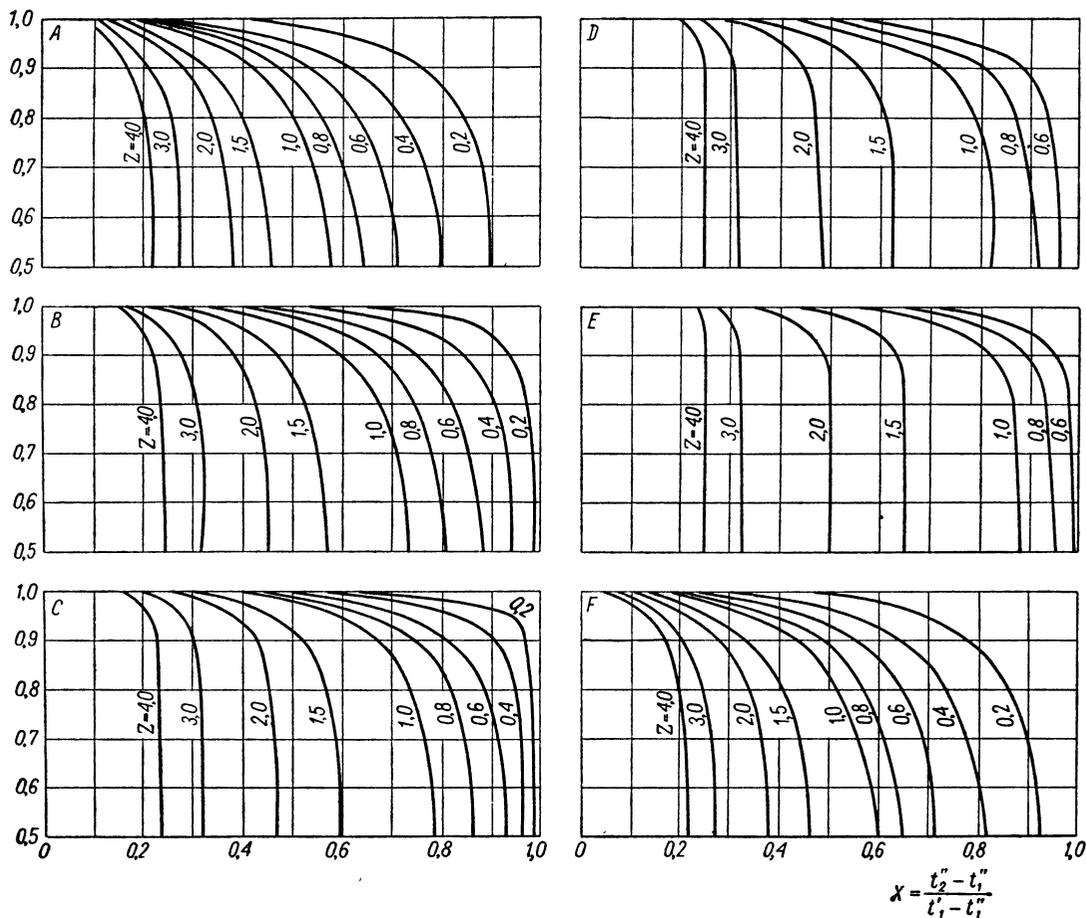


Рис. III-7b. Поправка к средней разности температур в многоходовых теплообменниках с параллельным током (жидкость межтрубного пространства в каждом сечении хорошо перемешана, т. е. имеет по всему сечению одинаковую температуру).

$$Z = \frac{t_1' - t_2'}{t_2'' - t_1''}$$

A — 1 ход в межтрубном и 2, 4, 6 и т. д. ходов в трубном пространстве; B — 2 хода в межтрубном и 4, 8, 12 и т. д. ходов в трубном пространстве; C — 3 хода в межтрубном и 6, 12, 18 и т. д. ходов в трубном пространстве; D — 4 хода в межтрубном и 8, 16, 24 и т. д. ходов в трубном пространстве; E — 6 ходов в межтрубном и 12, 24, 36 и т. д. ходов в трубном пространстве; F — 1 ход в межтрубном и 3, 6, 9 и т. д. ходов в трубном пространстве.

В качестве примера расчета средней разности температур рассмотрим теплообменник, в который горячая и холодная жидкости входят с температурами соответственно 400 и 100°С, а выходят с одинаковой

температурой, равной 200°С. Пусть коэффициент K не зависит от температуры. Требуется определить величины $\Delta t_{\text{ср}}$ для противоточного аппарата и для аппарата с током, имеющего два хода в трубном пространстве и один — в межтрубном.

В случае противотока разности температур теплоносителей на концах аппарата будут соответственно:

$\Delta t_1 = 400 - 200 = 200$ град и $\Delta t_2 = 200 - 100 = 100$ град. Средняя логарифмическая разность температур здесь составит:

$$\Delta t_{\text{ср. лог}} = \frac{100}{2,3 \cdot 0,301} = 144 \text{ град}$$

¹ Bowman, Mueller, Nagle, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 62, 283 (1940).

Для второго случая вначале находим вспомогательные величины Z и X :

$$Z = \frac{400 - 200}{200 - 100} = 2; \quad X = \frac{200 - 100}{400 - 100} = \frac{1}{3}$$

Затем по графику А (рис. III-7b) находим $Y=0,81$. Тогда $\Delta t_{\text{ср. эф}} = 0,81 \cdot 144 = 117$ град.

Гарднер дает методику расчета для теплообменников с числом ходов 1:2 и 2:4¹, и для таких же теплообменников с другим числом ходов².

О методах определения коэффициентов теплоотдачи. Различают два метода выражения зависимости коэффициентов теплоотдачи от основных параметров, характеризующих теплообмен: 1) в виде безразмерных, или критериальных, уравнений; 2) в виде размерных

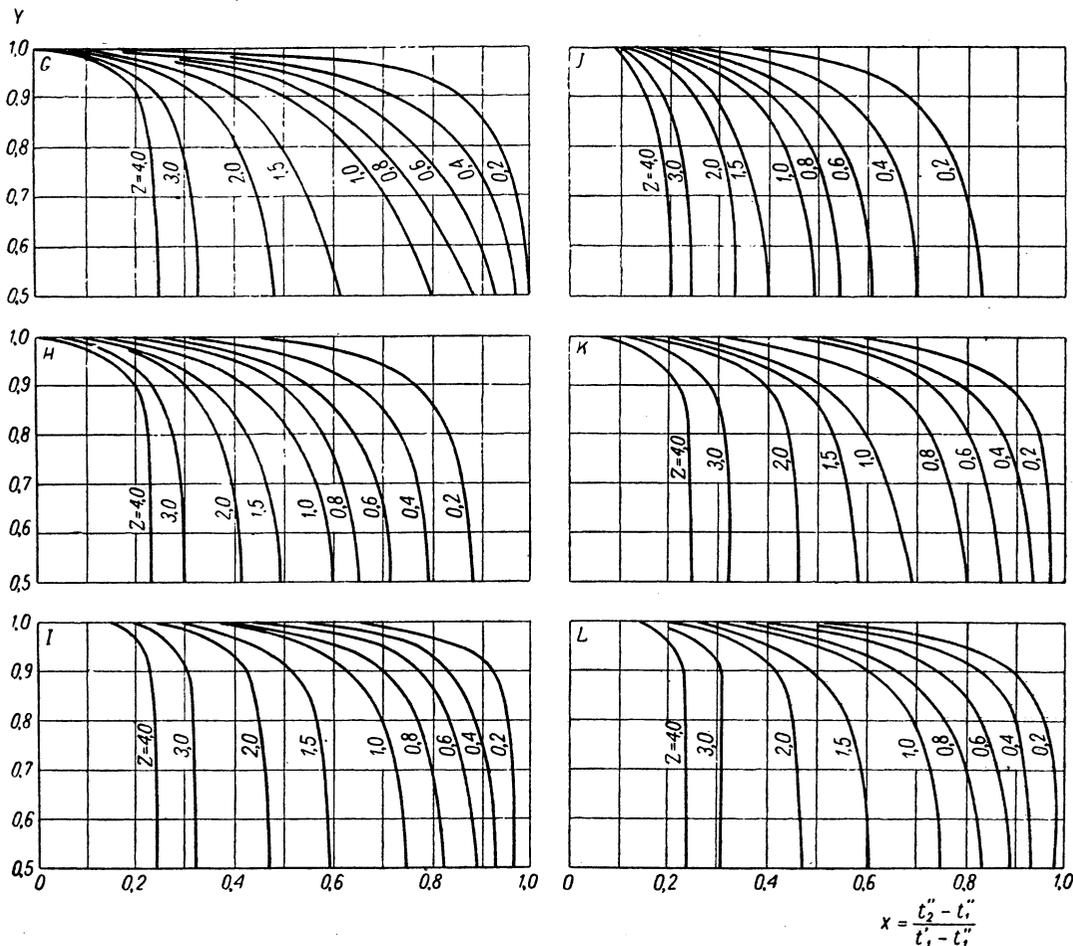


Рис. III-7с. Значения разности температур в теплообменниках с перекрестным током.

$$Z = \frac{t_1' - t_2'}{t_2'' - t_1''}$$

G — перекрестный ток, обе жидкости не смешиваются, 1 ход; H — перекрестный ток, жидкости смешиваются, 1 ход; I — перекрестный ток, жидкости смешиваются, 2 хода (жидкости протекают через 2-й и 1-й ходы последовательно); J — перекрестный ток, жидкости смешиваются, 2 хода (жидкости проходят через 1-й и 2-й ходы последовательно); K — перекрестный ток (оросительный теплообменник), 2 горизонтальных U-образных хода; L — перекрестный ток (оросительный теплообменник), цилиндрическая спираль с двумя витками.

Если температура одного из теплоносителей остается постоянной, как в конденсаторе или испарительном холодильнике, то уравнение (III-21) в многоходовых аппаратах можно применить для случаев прямотока, противотока и перекрестного тока.

уравнений. Безразмерные, или критериальные, уравнения бывают, в свою очередь, двух видов, причем оба

¹ Gardner, Ind. Eng. Chem., 33, 1215 (1941); 34, 1083 (1942).
² Gardner, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 67, 33 (1945).

они приводят к одинаковым результатам. Особого внимания заслуживает вид уравнения, предложенный Кольборном¹, согласно которому устанавливается связь главным образом между тремя безразмерными критериями: Стантона α/cG , Прандтля $c\mu/\lambda$ и Рейнольдса DG/μ . Для более точной корреляции данных (например, в случае вынужденного движения жидкостей, когда критерий $Re < 10\,000$), вводятся дополнительно два безразмерных симплекса: L/D — отношение длины к диаметру и $\mu_{ст}/\mu$ отношение вязкости жидкости при температуре стенки (поверхности) к вязкости при средней температуре в ядре потока. Кольборн показал, что произведение критериев Стантона и Прандтля, возведенного в степень $2/3$ (а также, степенных

в) режим развитой турбулентности; вынужденная конвекция, сопровождающаяся фазовыми превращениями (конденсацией или кипением); прочие комбинации указанных случаев.

Естественная (свободная) конвекция

Браун и Марко¹ в результате теоретического рассмотрения естественной конвекции сделали вывод, что критерий Грасгофа $L^3 g \frac{\rho^2}{\mu^2} \beta \Delta t$ равен квадрату критерия Рейнольдса $[(L/\mu)(g\beta \Delta t \rho^2 L)^{1/2}]^2$, составленного для пристенного слоя (пленки). Данные Нуссельта, Девиса,

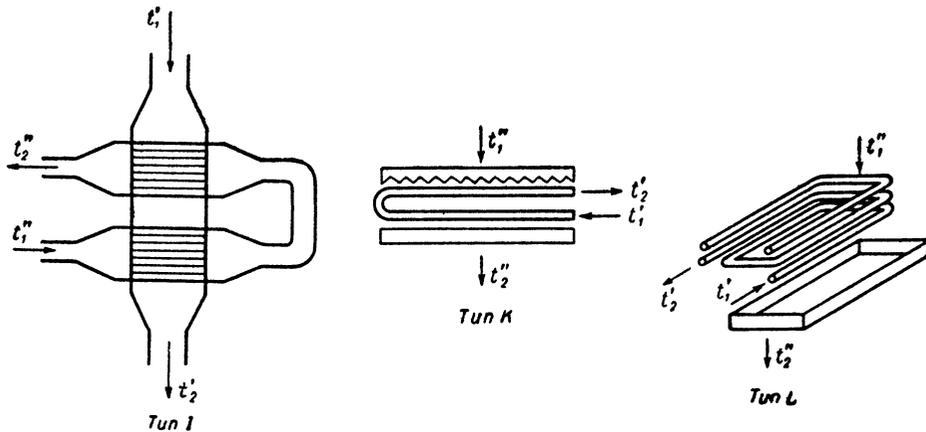


Рис. III-7d. Типы теплообменников: I, K, L.

функций отношений L/D и $\mu_{ст}/\mu$ чисел $Re < 10\,000$) составляет приблизительно половину коэффициента трения Фаннинга $f/2$. Это произведение названо j -фактором Кольборна. Оно также равно частному от деления некоторой константы на степенную функцию критерия Re . Таким образом, уравнение Кольборна связывает характеристики теплообмена и гидравлического сопротивления в жидкости и в этом смысле предпочтительней, чем другие уравнения для определения коэффициента теплоотдачи.

Классическая (и, возможно, более простая) форма безразмерных расчетных уравнений теплоотдачи для указанного случая представляет собой зависимость между критериями Нуссельта $\alpha D/\lambda$, Прандтля $c\mu/\lambda$ и Рейнольдса DG/μ , а также упомянутыми выше симплексами L/D и $\mu_{ст}/\mu$.

Размерные расчетные формулы обычно получают из безразмерных уравнений. В некоторых случаях сложные физические свойства среды можно представить как линейные функции температуры. При этом размерные формулы будут включать всего одну или две переменных с общим числовым коэффициентом.

В данной главе уравнения для коэффициентов теплоотдачи приведены в следующем порядке: 1) безразмерные по типу уравнений Кольборна; 2) безразмерные по типу уравнений Нуссельта и 3) размерные уравнения различных типов. Принята такая последовательность изложения: свободная конвекция; вынужденная конвекция при отсутствии фазовых превращений — а) ламинарное течение, б) переходный режим.

Райса и других могут быть представлены следующими безразмерными уравнениями.

Уравнения по Кольборну

$$Re_{пл} > 10\,000 \quad \begin{array}{l} \text{Вертикальные} \\ \text{поверхности} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Горизонтальные} \\ \text{цилиндры} \end{array}$$

$$j = \frac{\alpha}{cG} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{2/3} = \frac{0,13}{(LG/\mu)^{1/3}} = \frac{0,13}{(DG/\mu)^{1/3}} \quad (III-24)$$

$$Re_{пл} = 100 \div 10\,000$$

$$j = \frac{\alpha}{cG} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{3/4} = \frac{0,59}{(LG/\mu)^{1/2}} = \frac{0,53}{(DG/\mu)^{1/2}} \quad (III-25)$$

$$Re_{пл} < 100$$

$$j = \frac{\alpha}{cG} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{5/6} = \frac{1,36}{(LG/\mu)^{2/3}} = \frac{1,09}{(DG/\mu)^{2/3}} \quad (III-26)$$

В уравнениях (III-24), (III-25) и (III-26) массовая скорость в пленке G определяется в зависимости от вида поверхности:

$$G = (g\beta \Delta t \rho^2 L)^{1/2} \quad (III-27a)$$

¹ Brown, Marco, Introduction to Heat Transfer, 2 ed., New York, 1951, p. 131.

* Для горизонтальных цилиндров вместо величины L , применяемой в уравнениях для вертикальных поверхностей, следует подставить $\pi D/2$. Таким образом, истинная массовая скорость в пленке будет в $(\pi/2)^{1/2} \approx 1,25$ раза выше, чем величина, входящая в это уравнение. Однако, исключая случаи, когда необ-

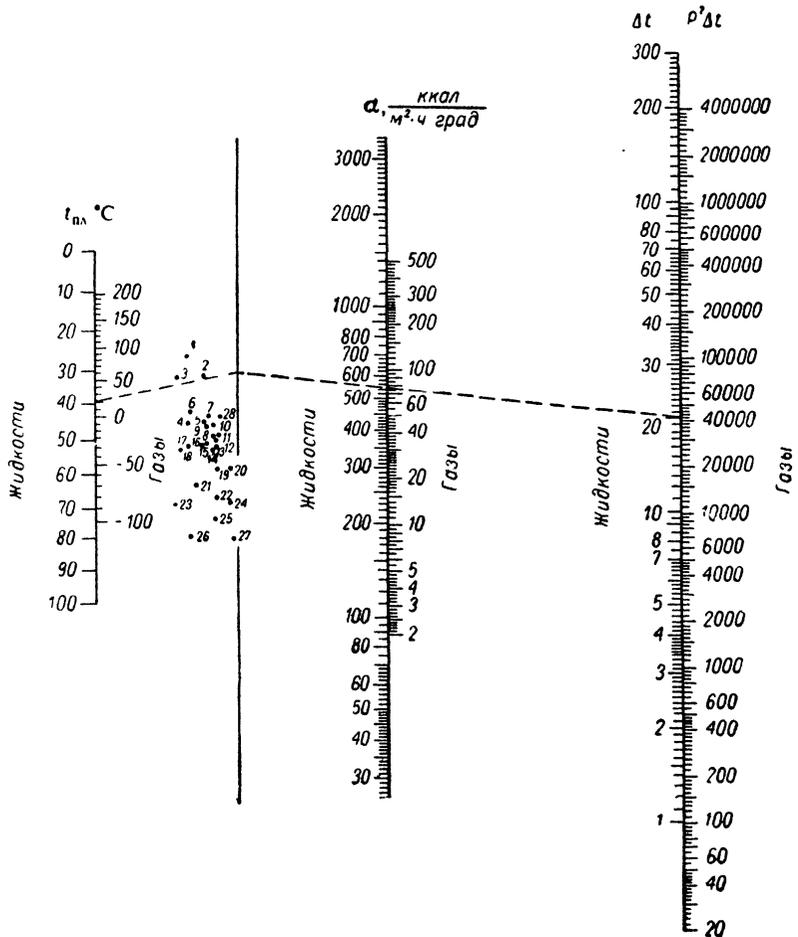
¹ Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 29, 174 (1933).

Рис. III-8. Номограмма [основана на уравнении (III-28a)] для определения коэффициентов теплоотдачи при свободной конвекции газов и жидкостей от вертикальных поверхностей (или при движении жидкостей и газов с низкими скоростями внутри вертикальных цилиндров). $X > 10^3$.

$t_{пл}$ — средняя температура пленки, °С;
 Δt — разность температур, град; P — абсолютное давление газа, ат.

Жидкости	№ точки
Анилин	26
Ацетон	10
Бензол	24
Бутанол	23
Вода	3
Метанол	15
Пентан	19
Серная кислота, 60%	16
» 98%	17
» 110%	18
Сероуглерод	11
Соляная кислота, 30%	1
Толуол	22
Уксусная кислота	27
Четыреххлористый углерод	25
Этанол	21
Этилацетат	20
Этиловый (диэтиловый) эфир	14

Газы	№ точки
Азот	6
Аммиак	28
Водород	2
Водяной пар	13
Воздух	7
Двуокись углерода	12
Кислород	5
Метан	4
Окись углерода	8
Пары азотной кислоты	9



или

$$G = (g\beta \Delta t \rho^2 D)^{1/2} \quad (III-27b)$$

Уравнения по Нуссельту. Все вышеприведенные уравнения выведены из общего уравнения вида:

$$\frac{\alpha L}{\lambda} = a \left[\left(\frac{L^3 \rho^2 g \beta \Delta t}{\mu^2} \right) \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right) \right]^m = a [X]^m \quad (III-28a)$$

Значения коэффициента пропорциональности a и показателя степени m приведены в табл. III-1 (стр. 202).

Эти уравнения можно применять при расчете естественной конвекции от пластин и дисков с использованием в качестве определяющего размера ширины пластины или диаметра диска.

Мак-Адамс установил, что для горизонтальных пластин, обогреваемых снизу или охлаждаемых сверху, коэффициенты будут вдвое меньше, чем в указанных выше уравнениях.

Приведенные выше уравнения основаны на данных, полученных для вертикальных плоскостей высотой ме-

нее 0,9 м и для горизонтальных цилиндров диаметром менее 200 мм.

Размерные уравнения. Для определения коэффициента теплоотдачи при естественной конвекции у вертикальных труб или пластин при $X > 10^9$ [см. уравнение (III-28a)] можно использовать рис. III-8. Рис. III-9 можно применить для определения коэффициента теплоотдачи в случае естественной конвекции снаружи горизонтальных цилиндров при $10^3 < X < 10^9$ [см. уравнение (III-28a)].

Для теплоотдачи путем естественной конвекции от поверхности в окружающий воздух (при атмосферном давлении и обычной температуре) коэффициент α [в $\text{kcal}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$] можно определить по следующим размерным уравнениям:

$$X > 10^9 \quad \alpha = 1,1 \Delta t^{1/3} \quad (III-28b)$$

$$10^3 < X < 10^9 \quad \text{горизонтальный цилиндр: } \alpha = 1,1 \left(\frac{\Delta t}{D_H} \right)^{1/4} \quad (III-28c)$$

$$\text{вертикальная плоскость: } \alpha = 1,2 \left(\frac{\Delta t}{L} \right)^{1/4} \quad (III-28d)$$

хотимо определить истинную массовую скорость в пленке, можно пользоваться для горизонтальных труб значением G согласно выражению (III-27b), так как постоянная $\pi/2$ включена в числовой коэффициент в уравнениях (III-24), (III-25) и (III-26).

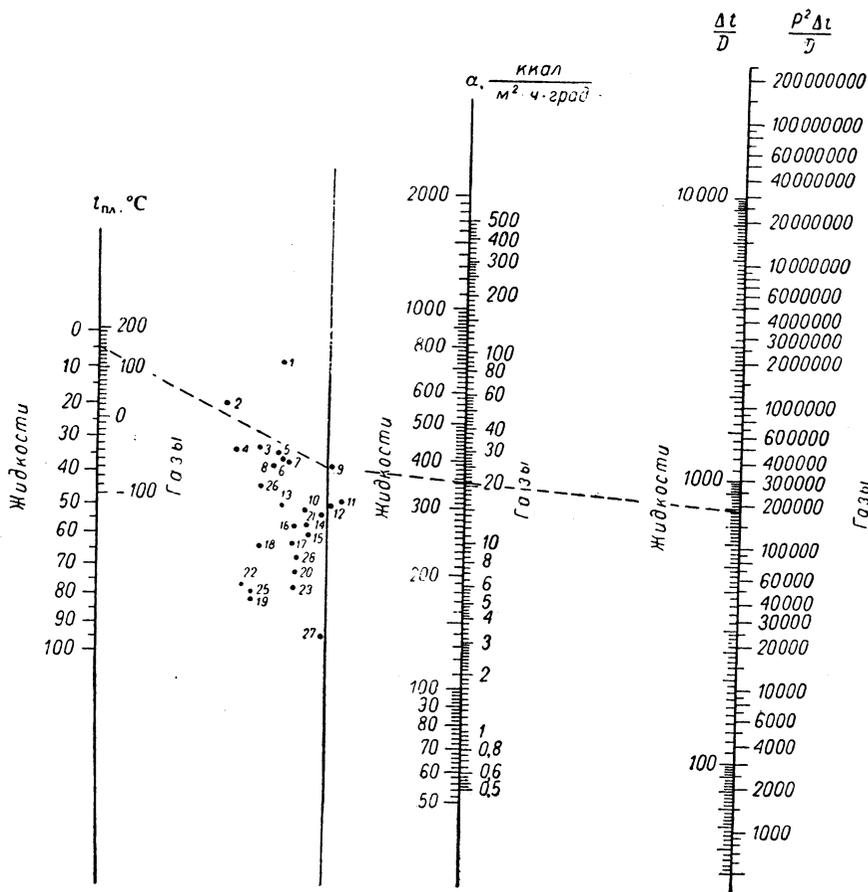


Рис. III-9. Номограмма [основана на уравнении (III-25)] для определения коэффициента теплоотдачи при свободной конвекции на внешней стороне горизонтального цилиндра.

$t_{пл}$ — средняя температура пленки, °C;
 Δt — перепад температур, град; D — наружный диаметр цилиндра, м; P — абсолютное давление, ат.

Жидкости	№ точки
Анилин	25
Ацетон	10
Бензол	23
Бутанол	19
Вода	2
Метанол	13
Лентан	17
Серная кислота, 60%	26
» 98%	22
Сероуглерод	15
Соляная кислота, 30%	3
Толуол	20
Уксусная кислота	28
Четыреххлористый углерод	27
Этанол	18
Этилцетат	21
Этиловый (диэтиловый) эфир	16

Газы	№ точки
Азот	6
Аммиак	9
Водород	1
Водяной пар	11
Воздух	7
Двуокись серы	14
Двуокись углерода	12
Кислород	5
Метан	4
Оксись углерода	7
Пары азотной кислоты	8

$10^5 < X < 10^7$ (нагреваемая горизонтальная плоскость)

нагрев сверху: $\alpha = 2,2 \Delta t^{1/4}$ (III-28e)

нагрев снизу: $\alpha = 1,1 \Delta t^{1/4}$ (III-28f)

При теплоотдаче путем естественной конвекции от поверхности в жидкость, имеющую температуру 20°С, коэффициент α приближенно можно определить по следующим уравнениям:

для воды

горизонтальный цилиндр: $\alpha = 97 \left(\frac{\Delta t}{D}\right)^{1/4}$ (III-28g)

вертикальная плоскость: $\alpha = 110 \left(\frac{\Delta t}{L}\right)^{1/4}$ (III-28h)

Для органических жидкостей

горизонтальный цилиндр: $\alpha = 45 \left(\frac{\Delta t}{D}\right)^{1/4}$ (III-28i)

вертикальная плоскость: $\alpha = 50 \left(\frac{\Delta t}{L}\right)^{1/4}$ (III-28j)

Одновременная теплоотдача путем конвекции и лучеиспускания. Тепловой поток лучеиспусканием часто достигает значительной величины при теплоотдаче от поверхности в окружающую среду, заполненную диатермичным газом (например, воздухом). В этом случае це-

лесообразно представить коэффициент теплоотдачи путем лучеиспускания $\alpha_{л}$ как такой коэффициент, который можно складывать с коэффициентом конвективной теплоотдачи $\alpha_{к}$ в комбинированный коэффициент $(\alpha_{к} + \alpha_{л})$. На рис. III-10 представлена зависимость коэффициента теплоотдачи лучеиспусканием $\alpha_{л}$ от температур двух поверхностей с излучательной способностью, равной 1,0. В табл. III-2, построенной по данным Хильмана и Макмиллана, представлены величины

ТАБЛИЦА III-1

Значения постоянных a и m в уравнении (III-28a)

Величина X	Вертикальные поверхности		Горизонтальные цилиндры (L меняется на D)	
	коэффициент a	показатель степени m	коэффициент a	показатель степени m
$> 10^9$	0,13	$1/3$	0,13	$1/3$
$10^4 \div 10^9$	0,59	$1/4$	0,53	$1/4$
$< 10^4$	1,36	$1/6$	1,09	$1/6$

$(\alpha_{к} + \alpha_{л})$ для одиночной трубы с окисленной поверхностью.

ТАБЛИЦА III-2

Комбинированный коэффициент теплоотдачи ($\alpha_k + \alpha_l$) от одиночной горизонтальной стальной трубы в окружающее пространство с температурой 20°С¹

Номинальный диаметр трубы, мм	Разность температур, град														
	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300	325	350	375
25,4	11,8	11,9	12,8	14,0	15,4	16,6	18,0	19,6	21,3	23,0	24,9	26,9	28,9	30,9	32,4
76,2	9,9	10,7	11,7	12,8	14,0	15,2	16,7	18,3	19,9	21,6	23,4	25,2	27,2	29,3	31,3
127	9,0	10,3	11,2	12,3	13,4	14,7	16,1	17,6	19,2						
254	9,0	10,0	10,8	11,9	13,1	14,3	15,7	17,2	19,0						

¹ Бейли и Лейл [Beiley, Lyeil, Engineering, 147, 60 (1939)] дают значения ($\alpha_k + \alpha_l$) при разности температур до 550 град.

Теплоотдача, не сопровождающаяся фазовыми превращениями

Нагрев или охлаждение потоков, движущихся внутри или снаружи трубы (продольное течение). Ламинарное течение ($Re < 2100$)¹. В ламинарной области потоки жидкости и тепла являются величинами до некоторой степени неопределенными. Специалисты полагают, что практически приемлемым выражением, позволяющим рассчитать теплоотдачу в этом режиме течения, является корреляция Зидера и Тейта². Для часто встречающихся на практике диаметров труб (не превышающих 75 мм) и разностей температур (менее 55°С) можно записать по типу уравнений Кольборна:

$$\frac{\alpha_{ср. ар}}{cG} \left(\frac{с\mu}{\lambda} \right)^{2/3} \left(\frac{L_H}{D} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_{ст}}{\mu} \right)^{0,14} = \frac{1,86}{(DG/\mu)^{2/3}} = j \quad (III-29)$$

Соответственно по типу уравнений Нуссельта:

$$\frac{\alpha_{ср. ар} D}{\lambda} \left(\frac{\mu_{ст}}{\mu} \right)^{0,14} = 1,86 \left(\frac{DG}{\mu} \cdot \frac{с\mu}{\lambda} \cdot \frac{D}{L_H} \right)^{1/3} \quad (III-30)$$

В случае применения этих уравнений к потокам жидкости снаружи трубы вместо внутреннего диаметра D подставляется величина эквивалентного диаметра $D_э = 4F/\Pi$, где F — площадь живого сечения; Π — смоченный периметр.

Любое из этих уравнений может быть преобразовано в следующую размерную формулу (только для случая течения внутри трубы):

$$\alpha_{ср. ар} = 2,0c^{1/3} \lambda^{2/3} \left(\frac{\mu}{\mu_{ст}} \right)^{0,14} \frac{\omega^{1/3}}{D_{вн} L_H^{1/3}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (III-31)$$

Удовлетворительные результаты при расчете по этим уравнениям могут быть получены при условии, что значения всех переменных выбраны правильно, с учетом следующих замечаний.

1. Геометрический симплекс L_H/D . Величина L_H представляет собой длину участка невозмущенного течения в направлении потока жидкости. Как для одноходовых, так и для многоходовых теплообменников величину L_H можно приравнять к длине одного хода. Отношение L_H/D может быть существенно

¹ О критическом значении Re при продольном движении жидкостей и газов см. гл. II.

² Sieder, Tate, Ind. Eng. Chem., 28, 1429 (1936).

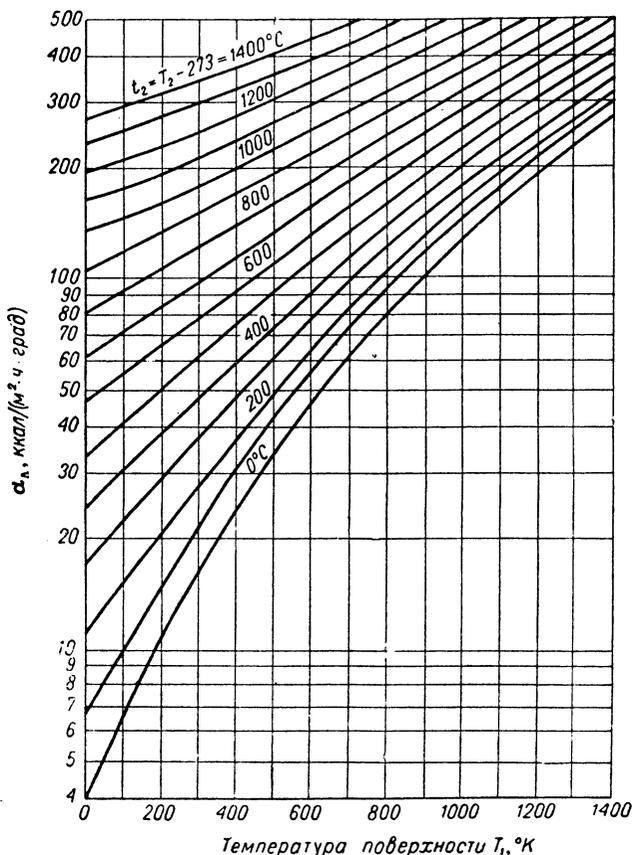


Рис. III-10. Коэффициенты теплоотдачи лучеиспусканием:

$$\alpha_l = \frac{4,9 \cdot \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right]}{T_1 - T_2} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$$

Излучательная способность $\epsilon = 1$.

уменьшено (а коэффициент теплоотдачи значительно увеличен) установкой внутри трубы турбулизирующих вставок. Однако целесообразность применения значений

$L_n/D < 1$ сомнительна. То обстоятельство, что коэффициент теплоотдачи не обращается в бесконечность на входе в трубу, является условием, которое могло бы быть установлено из уравнения (III-31), если бы величина L_n не определялась однозначно как длина участка невозмущенного течения.

2. Симплекс вязкости $\mu_{ст}/\mu$. Если вязкость жидкости в ядре потока значительно изменяется вследствие нагревания или охлаждения, рекомендуется разделить длину трубы на участки, определяя коэффициент теплоотдачи для каждого из них в отдельности,

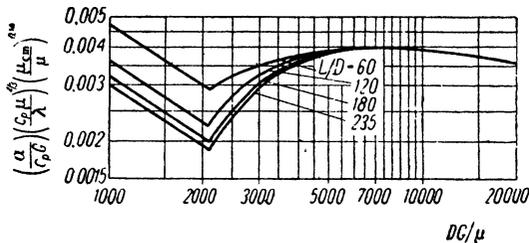


Рис. III-11. Графическая интерпретация j -фактора Кольборна при нагревании или охлаждении жидкости внутри трубы.

Кривые для области $Re < 2100$ построены по уравнению (III-29); для $2100 < Re < 10\,000$ — по уравнению (III-33), для $Re > 10\,000$ — по уравнению (III-36). L — длина трубок в каждом ходе, м.

так как затруднительно произвольно выбрать правильную величину средней вязкости потока для всей трубы в целом.

3. Разность температур. Индекс ср. ар у коэффициента α указывает, что в уравнениях теплоотдачи должна быть использована средняя арифметическая разность температур. Мак-Адамс¹ отмечает, что при условии, когда $ws/\lambda L_n > 24$, без существенной погрешности можно использовать среднюю арифметическую разность температур. Поэтому в большинстве случаев можно пользоваться как среднеарифметической, так и среднелогарифмической разностью температур.

4. Ограничения (течение только внутри трубы). Теоретические положения, на основании которых было получено уравнение (III-29), лимитируют его применимость. Для значений $ws/\lambda L < 10$ коэффициент теплоотдачи не может превышать величину, определяемую равенством

$$\alpha_{\max} = \frac{2\lambda}{\pi D} \cdot \frac{ws}{\lambda L_n} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-32a})$$

которое эквивалентно

$$\alpha_{\max} = \frac{DGc}{2L_n} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{ws}{DL_n} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-32b})$$

Согласно имеющимся сведениям точность уравнения (III-29) невысока. Возможно, что это следствие естественной конвекции. Для инженерных расчетов это уравнение должно давать заниженные результаты. При высоких значениях Δt роль естественной конвекции может быть значительной. Общий коэффициент теплоотдачи можно получить также путем суммирования коэффициентов, вычисленных для естественной конвекции (III-24) и принудительной конвекции при ламинарном течении (III-29).

Переходный режим течения ($2100 < Re < 10\,000$). Для приведенных чисел Рейнольдса наблюдается значительный разброс экспериментальных данных. Вероятные коэффициенты теплоотдачи в этой области обычно представляют графически в виде кривых. Уравнение (III-29) представлено в виде ряда кривых (рис. III-11) зависимости j -фактора от критерия Рейнольдса до $Re = 2100$. При этом отношение L_n/D взято в качестве параметра. Через конечные точки проведены плавные кривые таким образом, что все они являются касательными к кривой соответствующей принудительной конвекции при развитом турбулентном режиме.

Хаузен¹ рекомендует в переходном режиме применять соответственно:

по типу уравнения Кольборна

$$\frac{\left(\frac{\lambda}{cG}\right) \left(\frac{c\mu}{\lambda}\right)^{2/3} \left(\frac{\mu_{ст}}{\mu}\right)^{0,14}}{1 + \left(\frac{D}{L}\right)^{2/3}} = \frac{0,116 \left[\left(\frac{DG}{\mu}\right)^{2/3} - 125\right]}{\frac{DG}{\mu}} = j \quad (\text{III-33})$$

по типу уравнения Нüssельта

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 0,116 \left[\left(\frac{DG}{\mu}\right)^{2/3} - 125\right] \left(\frac{c\mu}{\lambda}\right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_{ст}}\right)^{0,14} \left[1 + \left(\frac{D}{L_n}\right)^{2/3}\right] \quad (\text{III-34})$$

размерное уравнение (только для течения внутри трубы)

$$\alpha = 0,089 \left[\left(\frac{w}{Dz}\right)^{2/3} - 250\right] (cz)^{1/3} \lambda^{2/3} \left(\frac{z}{z_{ст}}\right)^{0,14} D^{-1} \times \\ \times \left[1 + \left(\frac{D}{L_n}\right)^{2/3}\right] \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-35})$$

Режим развитого турбулентного течения ($Re > 10\,000$).

По типу уравнения Кольборна:

$$\frac{\alpha}{cG} \left(\frac{c\mu}{\lambda}\right)^{2/3} = \frac{0,023}{(DG/\mu)^{0,2}} = j \quad (\text{III-36})$$

По типу уравнения Нüssельта:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 0,023 \left(\frac{DG}{\mu}\right)^{0,8} \left(\frac{c\mu}{\lambda}\right)^{1/3} \quad (\text{III-37})$$

Для течения вне труб, но параллельно (вдоль) их оси в формулах (III-36) и (III-37) величина D должна быть заменена на $D_s = 4F/\pi$.

Размерное уравнение, справедливое только для течения внутри трубы, имеет вид:

$$\alpha = 0,0153 \frac{c^{1/3} \lambda^{2/3}}{z^{0,467}} \cdot \frac{w^{0,8}}{D^{1,8}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-38})$$

Рассмотрим теперь размерные уравнения для различных условий (только для течения внутри трубы). Коэффициент теплоотдачи для газов при нормальном давлении и температуре ($c\mu/\lambda = 0,78$; $\mu = 0,0635 \text{ кг/ч} \cdot \text{м}$):

$$\alpha = 0,0156c \frac{G^{0,8}}{D^{0,2}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-39a})$$

или

$$\alpha = 11c \frac{(G')^{0,8}}{D^{0,2}} = 11c\rho^{0,8} \frac{(V')^{0,8}}{D^{0,2}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-39b})$$

¹ Mac Adams, Heat Transfer. 3ed., New York, 1954, p. 232.

¹ Hausen, Z. Ver. deut. Ingr., 4, 91 (1943).

ТАБЛИЦА III-3

Значения показателя степени *m* и константы *a* в уравнении (III-43)

Критерий Re	<i>m</i>	Пучок труб	Утечка	<i>a</i>
100—300	0,492	Шахматный	Отсутствует	0,695
		Коридорный	Нормальная	0,416
1—100	0,590	Шахматный	Отсутствует	0,548
		Коридорный	Нормальная	0,329
			Отсутствует	1,086
			Нормальная	0,650
			Отсутствует	0,855
			Нормальная	0,513

Коэффициент теплоотдачи для воздуха при атмосферном давлении:

$$\alpha = 3,04 \frac{(V')^{0,8}}{D^{0,2}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-39с})$$

Коэффициент теплоотдачи для воды в интервале температур 5—100° С:

$$\alpha = 1240 (1 + 0,0147t) \frac{(V')^{0,8}}{D^{0,2}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-40а})$$

Коэффициент теплоотдачи для органических жидкостей [*c*=0,5 ккал/(кг·град); λ=0,12 ккал/(м·ч·град); *z*=1 см; ρ=800 кг/м³]:

$$\alpha = 365 \frac{(V')^{0,8}}{D^{0,2}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-40б})$$

В довольно широких пределах коэффициенты теплоотдачи, рассчитанные для органических жидкостей, составляют приблизительно треть от коэффициентов, вычисленных для воды [ср. с уравнением (III-40а)].

Нагрев и охлаждение жидкостей, движущихся в межтрубном пространстве перпендикулярно к трубному пучку, насчитывающему не менее 10 рядов труб.

Уравнение по Кольборну:

$$\frac{\alpha}{cG_{\max}} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{2/3} = \frac{a}{\left(\frac{DG_{\max}}{\mu} \right)^{0,4}} = j \quad (\text{III-41})$$

Уравнение по Нуссельту:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = a \left(\frac{DG_{\max}}{\mu} \right)^{0,6} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{1/3} \quad (\text{III-42})$$

Безразмерная константа *a* изменяется в зависимости от условий, как указано ниже.

$$Re > 3000$$

Значение *a*

Течение в перпендикулярном направлении при шахматном и ступенчатом размещении труб в пучке:

- при отсутствии утечки 0,330
- при нормальной утечке через щели в перегородках многоходового теплообменника . 0,198

Течение в направлении, нормальном к фронту трубного пучка при коридорном расположении труб:

- при отсутствии утечки 0,260
- при нормальной утечке через щели в перегородках многоходового теплообменника . 0,156

При значениях *Re*<3000 уравнение (III-41) привело бы к заниженным результатам. Если требуется получить большую точность, можно воспользоваться уравнением:

$$\frac{\alpha}{cG_{\max}} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{2/3} = \frac{a}{\left(\frac{D_n G_{\max}}{\mu} \right)^m} = j \quad (\text{III-43})$$

в котором константа и показатель степени *m* имеют значения, приведенные в табл. III-3.

Размерные уравнения (III-44а)—(III-44ф) позволяют рассчитать коэффициент теплоотдачи для потока, нор-

мального к шахматному пучку труб. Для расчета коэффициента теплоотдачи при нормальной утечке значения коэффициента *a* умножают на 0,6, а при коридорном расположении труб в пучке, — кроме того, еще на 0,79:

$$\alpha = 0,235 \frac{c^{1/3} \lambda^{2/3}}{z^{0,267}} \cdot \frac{G_{\max}^{0,6}}{D_n^{0,4}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-44а})$$

$$\alpha = 32 \frac{c^{1/3} \lambda^{2/3} \rho^{0,6}}{z^{0,267}} \cdot \frac{(V')_{\max}^{0,6}}{D_n^{0,4}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-44б})$$

Коэффициент теплоотдачи для газов при нормальном давлении и температуре [при *cμ*/λ=0,78; μ=0,0635 кг/(ч·м)]:

$$\alpha = 17,3 \frac{(G'_{\max})^{0,6}}{D_n^{0,4}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-44с})$$

Коэффициент теплоотдачи для воздуха при атмосферном давлении:

$$\alpha = 4,6 \frac{(V'_{\max})^{0,6}}{D_n^{0,4}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-44д})$$

Коэффициент теплоотдачи для воды в интервале температур 5—100° С:

$$\alpha = 1030 (1 + 0,01t) \frac{V'_{\max}^{0,6}}{D_n^{0,4}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-44е})$$

Коэффициент теплоотдачи для органических жидкостей [при *c*=0,53 ккал/(кг·град); λ=0,119 ккал/(м·ч·град); *z*=1 см; ρ=800 кг/м³]:

$$\alpha = 350 \frac{V'_{\max}^{0,6}}{D_n^{0,4}} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-44ф})$$

Теплоотдача, сопровождающаяся фазовыми превращениями

Конденсация чистых насыщенных паров. Процесс конденсации происходит в том случае, когда насыщенный пар вещества соприкасается с поверхностью стенки, температура которой ниже температуры насыщения. Если на поверхности стенки образуется пленка

конденсата, толщина которой возрастает в направлении ее течения вдоль поверхности, то такую конденсацию называют пленочной.

Другой тип конденсации, называемой капельной, наблюдается, когда стенка смачивается конденсатом неравномерно, причем конденсат появляется в различных точках поверхности в виде мелких капель. Увеличение размеров отдельных капель, а также слияние их приводит к образованию струек. Если сила тяжести преобладает над силами адгезии, то струйка быстро стекает по поверхности вниз, захватывая и увлекая все капли на своем пути и оставляя за собой сухую поверхность.

Обычно имеют дело с пленочной конденсацией как более надежным процессом. Для развития капельной конденсации надо вводить в паровой поток различные добавки. В случае капельной конденсации пара наблюдаются значительно большие коэффициенты теплоотдачи (в 6—18 раз по сравнению с пленочной конденсацией), однако, рассчитать капельную теплоотдачу очень трудно (методов расчета нет). Поэтому уравнения будут приведены только для пленочной конденсации.

Для определения коэффициента теплоотдачи при пленочной конденсации целесообразно использовать физические свойства жидкости, а не пара. Нуссельт¹ получил теоретические зависимости, на основе которых могут быть рассчитаны коэффициенты теплоотдачи при пленочной конденсации для чистого насыщенного пара. При выводе им были приняты некоторые упрощающие допущения.

Введем следующие обозначения: Γ — массовая скорость потока конденсата, приходящаяся на единицу периметра, $\text{кг}/(\text{ч} \cdot \text{м})$; $\frac{4\Gamma}{\mu}$ — критерий Рейнольдса для пленки конденсата (стекающей пленки).

Толщину стекающей пленки конденсата при $\text{Re} < 2100$ можно выразить так: $(3\mu\Gamma/\rho^2g)^{1/3}$.

Вертикальные трубы; $\text{Re} < 2100$.

$$\Gamma = \frac{w}{\pi D}$$

Уравнение, определяющее коэффициент теплоотдачи для пленки конденсата, может быть записано в следующих формах (в уравнения подставляются физические константы для жидкости):

по Кольборну:

$$\frac{\alpha}{cG} \cdot \frac{c\mu}{\lambda} = \frac{5,35}{4\Gamma} \quad (\text{III-45})$$

откуда

$$G = \frac{\Gamma}{(3\mu\Gamma/\rho^2g)^{1/3}} = \left(\frac{w^2\rho^2g}{3\pi^2D^2\mu} \right)^{1/3}$$

по Нуссельту

$$\frac{\alpha L}{\lambda} = 0,943 \left(\frac{L^3\rho^2gr}{\lambda\mu\Delta t} \right)^{1/4} = 0,925 \left(\frac{L^3\rho^2g}{\mu\Gamma} \right)^{1/4} \quad (\text{III-46})$$

размерное уравнение

$$\alpha = 445 \left(\frac{\lambda^3\rho^2D}{zw} \right)^{1/3} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-47a})$$

Коэффициент теплоотдачи для водяного пара при атмосферном давлении [$\lambda = 0,587 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$]; $\rho =$

$= 960 \text{ кг}/\text{м}^3$; $z = 0,28 \text{ см}$];

$$\alpha = 39 \cdot 10^3 \left(\frac{D}{w} \right)^{1/3} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-47b})$$

Коэффициент теплоотдачи для паров органических веществ при нормальной температуре кипения [$\lambda = 0,119 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$]; $\rho = 720 \text{ кг}/\text{м}^3$; $z = 0,35 \text{ см}$]:

$$\alpha = 6 \cdot 10^3 \left(\frac{D}{w} \right)^{1/3} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-47c})$$

Горизонтальные трубы; $\text{Re} < 2100$:

$$\Gamma = \frac{w}{2L}$$

по Кольборну

$$\frac{\alpha}{cG} \cdot \frac{c\mu}{\lambda} = \frac{4,4}{4\Gamma\mu} \quad (\text{III-48})$$

откуда

$$G = \frac{\Gamma}{(3\mu\Gamma/\rho^2g)^{1/3}} = \left(\frac{w^2\rho^2g}{12L^2\mu} \right)^{1/3}$$

по Нуссельту

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 0,73 \left(\frac{D^3\rho^2gr}{\lambda\mu\Delta t} \right)^{1/4} = 0,76 \left(\frac{D^2\rho^2g}{\mu\Gamma} \right)^{1/4} \quad (\text{III-49})$$

размерное уравнение

$$\alpha = 472 \left(\frac{\lambda^3\rho^2L}{zw} \right)^{1/3} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-50a})$$

Коэффициент теплоотдачи для водяного пара при атмосферном давлении:

$$\alpha = 27,4 \cdot 10^3 \left(\frac{L}{w} \right)^{1/3} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-50b})$$

Коэффициент теплоотдачи для паров органических веществ при атмосферном давлении:

$$\alpha = 4270 \left(\frac{L}{w} \right)^{1/3} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-50c})$$

На рис. III-12 приведена номограмма для определения коэффициентов теплоотдачи при пленочной конденсации чистых паров.

Представленные выше выражения для определения коэффициентов α основаны на классической теории Нуссельта. Общеизвестно, что коэффициенты теплоотдачи при пленочной конденсации водяного пара, а также паров органических веществ, рассчитанные на основе теории Нуссельта, являются обычно заниженными. Даклер¹ получил уравнение, описывающее распределение скорости и температур в тонких пленках, стекающих по вертикальным стенкам, на основе полученных Дейслером² выражений для турбулентной вязкости и теплопроводности вблизи твердой стенки. Согласно теории Даклера, для вычисления среднего значения коэффициента теплоотдачи при пленочной конденсации должны быть известны следующие три величины: предельное значение критерия Рейнольдса, критерий Грандтля для конденсированной фазы, а также комплекс:

$$A_d = \frac{0,250\mu_L^{1,173}\mu_G^{0,16}}{g^{2/3}D^2\rho_L^{0,553}\rho_G^{0,78}} \quad (\text{III-51})$$

Соотношение между этими величинами может быть заимствовано из работы¹.

¹ Dukler, Chem. Eng. Progr., 55, 62 (1959).

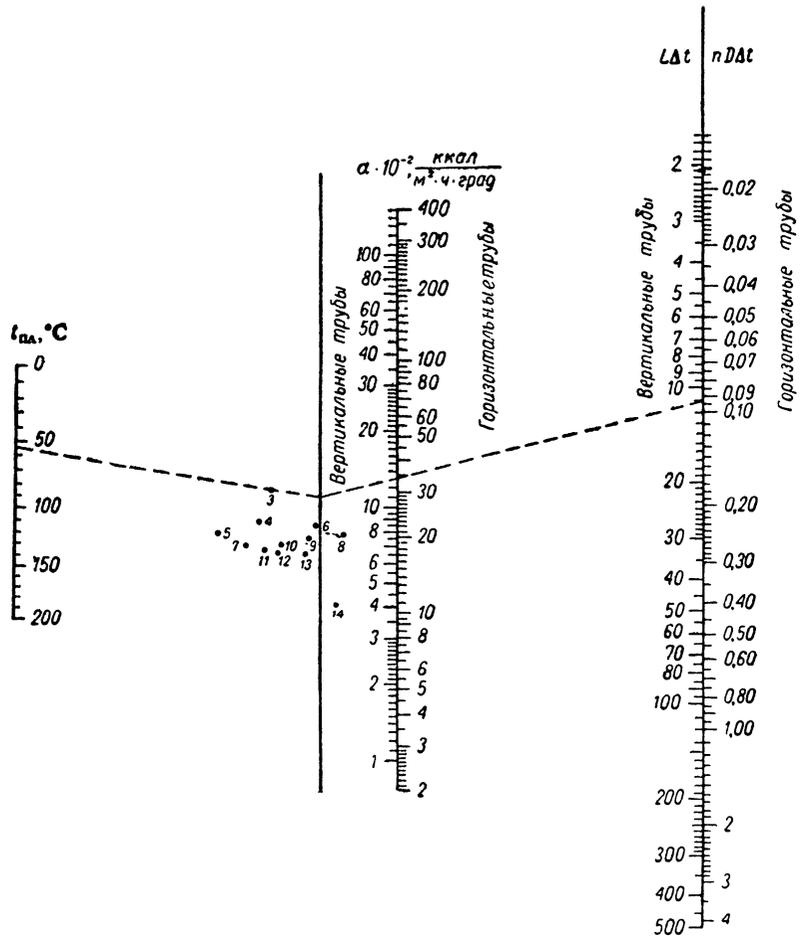
² Deissler, N. A. C. A. Tech. Notes 2129 (1950); 2138 (1952); 3145 (1959).

¹ Nusselt, Z. Ver. deut. Ingr., 60, 541, 569 (1916).

Рис. III-12. Номограмма для определения коэффициента теплоотдачи α при пленочной конденсации чистых паров, построенная по уравнениям (III-46) и (III-49).

При определении величины α для вертикальных труб найденное значение коэффициента следует умножить на 1,2. Для $4\Gamma/\mu_{пл} > 2100$ см, рис. III-13. L — длина вертикальных труб, м; D — наружный диаметр горизонтальных труб, м; n — число горизонтальных труб по вертикали, Δt — перепад температур в пленке, град.

Вещество	№ точки
Аммиак	1
Анилин	5
Ацетон	6
Бензол	12
Вода	2
Метанол	3
Нитробензол	11
Пропанол	7
Сероуглерод	8
Уксусная кислота	10
Четыреххлористый углерод	14
Этанол	4
Этилацетат	9
Этиловый эфир	13



Если нужно получить более точные значения коэффициентов теплоотдачи, особенно в случае, когда A_d в уравнении (III-51) превышает $1 \cdot 10^{-5}$, рекомендуется пользоваться графиками этой работы. Для случая, когда касательные напряжения на свободной поверхности отсутствуют, можно использовать рис. III-13.

Интересно отметить, что согласно выводам Даклера, не существует определенного переходного значения критерия Рейнольдса. Отклонения от теории Нуссельта здесь меньше при малых значениях критерия Рейнольдса. Если критерий Прандтля для жидкости меньше 0,4 ($Re > 1000$), рассчитанные таким путем коэффициенты теплоотдачи при пленочной конденсации оказываются меньше, чем по теории Нуссельта.

Теория Даклера применима для пленочной конденсации на горизонтальных трубах, а также для стекающих пленок вообще, т. е. в случаях, не связанных с конденсацией или испарением.

Испарение (кипение) жидкостей. Известны различные механизмы теплообмена при испарении. Особый интерес представляет теплоотдача при так называемом пузырьковом кипении жидкостей. Этот тип теплоотдачи широко используется в промышленности. Высокие скорости теплоотдачи на единицу поверхности

здесь обусловлены особенностями механизма пузырькового режима кипения, который до настоящего времени точно не установлен. Однако в результате фундаментальных исследований получен ряд уравнений, на основании которых можно достаточно надежно рассчитать коэффициенты теплоотдачи. Правда, эти уравнения не дают возможности получить точно совпадающие численные значения коэффициентов, несмотря на то, что корреляции были основаны на многочисленных экспериментальных данных. Иными словами, не существует единого уравнения для расчета коэффициентов теплоотдачи при пузырьковом кипении. Выбор того или иного расчетного уравнения определяется условиями проведения процесса, либо простотой использования этого уравнения.

Уравнение типа уравнения Кольборна для расчета коэффициентов теплоотдачи при пузырьковом режиме кипения было получено Джильмуром¹. Это уравнение содержит член, учитывающий влияние давления на коэффициент теплоотдачи. Введено специальное выражение критерия Рейнольдса:

$$\frac{\alpha}{cG} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{0,6} \left(\frac{\rho_{ж\sigma} \cdot g}{P^2 \cdot g_{п}} \right)^{0,425} = \frac{\Phi}{(D_R G/\mu)^{0,3}} \quad (III-52)$$

¹ Document 6058, ADI Auxiliary Publications Project Library of Congress, Washington 25 D. C.

¹ Gilmour, Chem. Eng. Progr., 54, 77 (1958).

$$G = \frac{W \rho_{ж}}{F \rho_{п}} \quad (\text{III-53})$$

Здесь F — площадь поверхности (а не площадь поперечного сечения); Φ — поправочный коэффициент, учитывающий конструкционный материал поверхности

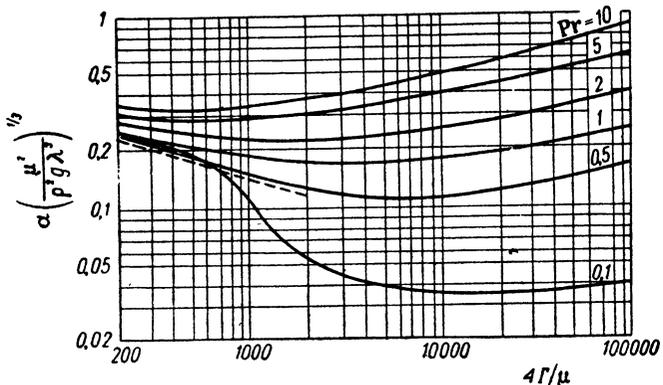


Рис. III-13. Диаграмма Даклера для определения среднего коэффициента теплоотдачи при пленочной конденсации пара в зависимости от физических свойств пленки конденсата и приведенного значения критерия Рейнольдса $4 \Gamma/\mu$ (штриховая линия построена на основании теории Нуссельта для $Re < 2100$).

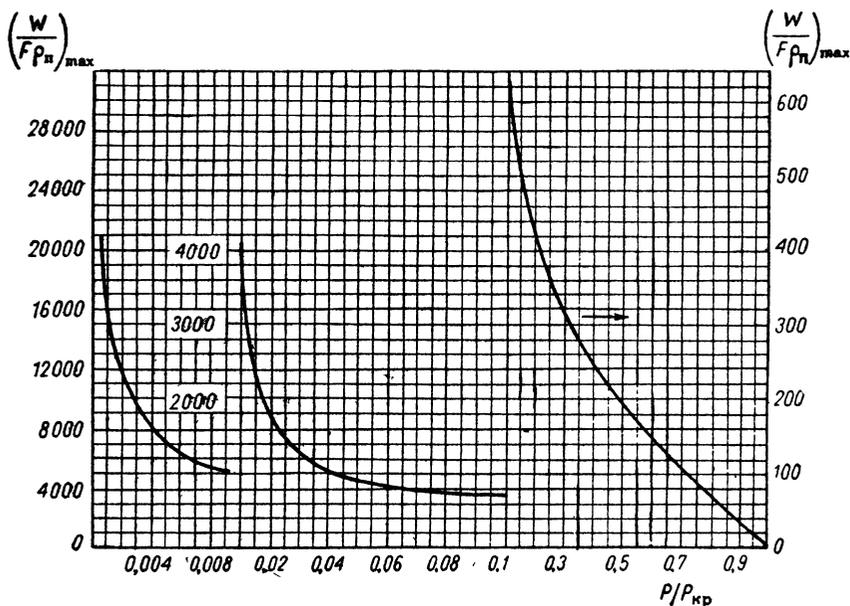


Рис. III-14. Зависимость $\left(\frac{W}{F \rho_{п}}\right)_{\max}$ от приведенного давления $P/P_{кр}$ для горизонтальных труб (к уравнению III-52).

нагрева. Можно рекомендовать следующие значения коэффициента Φ : $1 \cdot 10^{-3}$ — для медных и стальных поверхностей, $5,9 \cdot 10^{-4}$ — для нержавеющей стали и хромоникелевых сплавов, $4,0 \cdot 10^{-4}$ — для гладких шлифованных поверхностей. Эти коэффициенты были получены на основе графической обработки известных экспериментальных данных. Нельзя гарантировать осо-

бую точность расчета при использовании этих коэффициентов, так как условия на поверхности нагрева в различных экспериментах были неодинаковыми.

Существует верхний и нижний пределы применимости уравнения (III-52). При верхнем пределе коэффициент теплоотдачи уменьшается вследствие изолирующего действия образующейся сплошной паровой пленки. При нижнем пределе образованию пузырьков препятствует естественная конвекция, что замедляет теплоотдачу. В случае использования горизонтальных труб критерием для определения верхнего предела применимости уравнения (III-52) является максимально допустимое значение величины $W/F\rho_{п}$, которая по определению представляет собой скорость пара. Эта величина, умноженная на произведение $\rho_{п}\Gamma$ равна тепловому потоку. Графическая зависимость величины $(W/F\rho_{п})_{\max}$ от приведенного давления $P/P_{кр}$ представлена на рис. III-14. Метод определения соотношения между максимальным значением $W/F\rho_{п}$ и $P/P_{кр}$ описан Чичелли и Бонилла¹. Данные на рис. III-14 были получены из кривых, построенных на основании различных данных при пузырьковом режиме кипения, заимствованных из литературы. Предельные значения на рис. III-14 ниже абсолютных максимальных величин, указанных в литературных источниках, так как эти величины расположены на концах линий значительной кривизны. Уравнение (III-52) соответствует прямой линии с положительным угловым коэффициентом. Максимальные значения для дисков, обращенных

вверх, будут в π раз превышать соответствующие величины, определенные для горизонтальных труб.

Нижний предел применимости уравнения (III-52) находится в диапазоне $1/10$ — $1/5$ от максимального пре-

¹ Cichelli, Bonilla, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 755 (1945).

дела и зависит от теплоотдачи в жидкости путем естественной конвекции. Определить этот предел можно, построив кривые зависимости α от ΔT для естественной конвекции и для пузырькового кипения. Точка пересечения этих двух кривых и даст, как можно полагать, нижний предел применимости уравнения (III-52).

Одно из уравнений типа уравнений Нуссельта было предложено Розеновым¹:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = C_1 \left(\frac{DG}{\mu} \right)^{2/3} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{-0.7} \quad (III-54)$$

Значения постоянной величины C_1 лежат в пределах от 0,006 до 0,015².

Отклонение такого же порядка и у поправочного коэффициента в уравнении (III-52). Возможно, что характер поверхности определяет в некоторой степени изменения этих констант.

Другое уравнение по типу уравнения Нуссельта предложено Форстером и Зубером³:

$$\frac{c_{pж} \sqrt{\pi a}}{\lambda \rho_{п}} \cdot \frac{W}{F} \left(\frac{2\sigma}{\Delta p} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{ж}}{\Delta \rho g} \right)^{1/4} = 0,0015 \left[\frac{\rho_{ж}}{\mu} \left(\frac{c_{pж} \Delta T \sqrt{\pi a}}{\lambda \rho_{п}} \right)^2 \right]^{0,62} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{1/2} \quad (III-55)$$

где $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c}$ — коэффициент температуропроводности жидкости; Δp — разность между давлением пара внутри пузырьков и давлением насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости; g — ускорение свободного падения, m/c^2 .

Для одиночной горизонтальной медной или стальной трубы уравнение (III-52) может быть записано в размерной форме:

$$\alpha = \frac{2,24c^{0,4} \lambda^{0,6} \rho_{ж}^{0,275} \rho^{0,85}}{z^{0,3} (\sigma')^{0,425} D_{н}^{0,3}} \left(\frac{W}{F \rho_{п}} \right)^{0,7} \text{ ккал}/(m^2 \cdot c \cdot \text{град}) \quad (III-56)$$

или

$$\alpha = \frac{c^{0,4} \lambda^{0,6} \rho_{ж}^{0,275} \rho^{0,85} W^{0,7}}{z^{0,3} (\sigma')^{0,425} \rho_{п}^{0,7} D_{н} L^{0,7}} \text{ ккал}/(m^2 \cdot c \cdot \text{град}) \quad (III-57)$$

Для труб из нержавеющей стали результаты, полученные по приведенным выше уравнениям, следует умножить на 0,6.

Для случая испарения с поверхности горизонтальных медных дисков результаты, полученные по уравнениям (III-56) и (III-57), следует умножить на 0,57. При этом надо заменить величину $D_{н}$ на $D_{д}$ (диаметр диска) и ввести поправочный коэффициент на конструкционный материал.

Эти уравнения дают неточные результаты, так как основаны на экспериментальном материале из различных литературных источников. Однако условия на по-

верхности изменяются столь значительно, что отклонение от результатов, вычисленных по уравнениям (III-56) и (III-57), могут достигать $\pm 25\%$.

ПРИЛОЖЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

Для применения вышеуказанных уравнений необходимо знать физические свойства жидкостей, а также механизм передачи тепла. Физические свойства обычно известны, а механизм теплообмена приходится оценивать, вводя те или иные допущения. Расхождение между расчетными и практически полученными величинами обычно является следствием недостаточной точности допущений, а не следствием неточности уравнений. Методы расчета физических свойств веществ и сопоставление этих методов даны в гл. I. Там же в таблицах и номограммах приведены физические и химические данные для ряда чистых соединений и их растворов в определенном интервале температур. Для инженерных расчетов обычно вполне достаточно знать среднюю температуру жидкости в потоке.

Кожухотрубные теплообменники

Нагреватели и холодильники. Трубное пространство
При расчете коэффициента теплоотдачи здесь необходимо определить значение критерия Рейнольдса и использовать соответствующее уравнение для случая продольного течения жидкости внутри трубы. Необходимо также принять допущение о равномерном распределении потока в трубках каждого хода. Равномерное распределение потока достигается не всегда; для большей равномерности рекомендуется устанавливать решетки или направляющие лопатки. Затем необходимо пересчитать коэффициент теплоотдачи (относить его к наружной поверхности), умножив на отношение внутреннего диаметра трубы к наружному.

Межтрубное пространство. Направление течения жидкости в многотрубном теплообменнике можно считать перпендикулярным по отношению к трубкам, расположенным между сегментными перегородками, и параллельным по отношению к трубкам на площади сегмента, не занятого перегородкой. Уравнение (III-41) при $a=0,198$ можно применить для расчета коэффициента α со стороны межтрубного пространства теплообменника, в котором все трубы расположены между перегородками, а на сегментах, не занятых перегородками, трубы не располагаются. Обычно (если трубы размещены также и на площади сегментов) для расчета можно использовать уравнение (III-41) при $a=0,198$ для труб, расположенных между перегородками, и соответствующие уравнения (III-29), (III-33) или (III-36) для труб, расположенных на площади сегмента, не занятого перегородками. В последнем случае следует использовать величину эквивалентного диаметра D_3 .

Удобно и целесообразно использовать величину минимальной площади на оси аппарата для расчета максимальной массовой скорости поперечного потока G_{max} . Это приводит к следующему уравнению для определения минимальной площади:

$$S_{min} = \left(D_k - \frac{D_k D_{н}}{p'} \right) p' \quad (III-58)$$

Для обычных случаев, когда $p'=1,25 D_{н}$, это уравнение можно привести к виду:

$$S_{min} = 0,2 D_k p' \quad (III-59)$$

$$G_{max} = 5 \frac{W}{D_k p'} \quad (III-60)$$

¹ Rohsenow, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 74, 969 (1952).

² Westwater в кн. Drew, Hoopes, Advances of Chemical Engineering, vol. 1, New York, 1956, p. 15.

³ Forster, J. Appl. Phys., 25, 1067 (1954). — Forster, Zuber, J. Appl. Phys., 25, 474 (1954). — Forster, Zuber, Conference on Nuclear Engineering of California, Los Angeles, 1955.

Здесь следует отметить также превосходное исследование процесса кипения жидкости, результаты которого опубликованы Уэстуотером (см сноску²).

Предложено¹ единое уравнение, позволяющее определить коэффициент теплоотдачи для жидкости, находящейся в межтрубном пространстве кожухотрубного теплообменника при известном средневзвешенном значении массовой скорости в межтрубном пространстве. Уравнение имеет вид:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 0,2 \left(\frac{DG_a}{\mu} \right)^{0,6} \left(\frac{c\mu}{\lambda} \right)^{0,33} \left(\frac{\mu}{\mu_{ст}} \right)^{0,14} \quad (III-61)$$

где $G_a = (G_{поп} G_{прод})^{0,5}$; $G_{поп}$ — массовая скорость для поперечного потока (нормального к пучку труб), кг/ч; $G_{прод}$ — массовая скорость продольного потока, параллельного трубам (в проемах перегородок), кг/ч.

Иногда скорости потоков в межтрубном пространстве получаются столь высокими, что поперечное течение невозможно вследствие большого гидравлического сопротивления. В этих случаях устанавливают круглые перегородки, снабженные несколькими сегментными отверстиями, которые служат дополнительными опорами для труб. Поток в межтрубном пространстве теплообменника тогда по существу является продольным (параллельным трубкам). В этом случае для расчета α применяют уравнения (III-29), (III-33) или (III-36), причем вместо D подставляют величину D_a . Вследствие наличия перегородок, турбулизирующих поток, коэффициент теплоотдачи, рассчитанный по этим уравнениям, оказывается заниженным и его следует в этом случае умножить на 1,30.

Уравнение для потока, перпендикулярного к пучку труб, дает в общем довольно большие значения коэффициента теплоотдачи. Эти значения коэффициентов могут быть получены практически лишь при условии малого зазора между обечайкой теплообменника и перегородкой, при достаточно близком расположении перегородок, а также при малой относительной величине сегментных окон (высота сегмента: диаметр обечайки $\cdot 100\%$). Отклонение расчетных величин от действительных часто объясняют загрязнением поверхности. В действительности же причина заключается в утечках, т. е. в чрезмерно больших объемах жидкости, просачивающейся через зазоры, что приводит к уменьшению той части расхода жидкости, которая фактически омывает пучок труб в поперечном направлении. Вследствие этого снижается коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве. Практические величины зазоров между трубами и отверстиями для прохода труб в перегородках, а также между перегородкой и обечайкой приведены в ТЕМА².

Влияние просачивания жидкости в направлении течения по периферии трубного пучка было рассмотрено также в специальном сообщении³, представленном на Второй национальной конференции по теплопередаче.

Стенка трубы. Термическое сопротивление стенки трубы удобно представлять в виде обратной величины — коэффициента теплопроводности. Так как коэффициент теплопроводности материала труб λ обычно известен, то коэффициент теплопроводности, отнесенный к наружной поверхности трубы, можно выразить следующим образом:

$$\frac{2\lambda}{D_n - D_{вн}} \cdot \frac{D_n - D_{вн}}{\ln \frac{D_n}{D_{вн}}} \cdot \frac{1}{D_n} = \frac{2\lambda}{D_n \ln \frac{D_n}{D_{вн}}} \quad (III-62)$$

Загрязнение поверхности. Если данные, характеризующие загрязнение поверхности теплообменника, отсутствуют, то считается, что коэффициенты, учитывающие влияние этого фактора, могут быть выбраны произвольно. Сведения о влиянии слоя загрязнения на поверхности и о термическом сопротивлении отложенных однородных слоев различных веществ применительно к расчетам промышленных теплообменных аппаратов приводятся в справочниках. Влияние слоя загрязнения представляют обычно в виде величины, обратной коэффициенту теплопроводности. Если коэффициент теплопроводности $\lambda_{отл}$ и толщина слоя загрязнения $\delta_{отл}$ на поверхности известны, то величину $\lambda_{отл}/\delta_{отл}$, называемую коэффициентом термической проводимости загрязнения, можно выразить так:

$$\frac{\lambda_{отл}}{\delta_{отл}} = \frac{1}{R_{отл}} \quad (III-63)$$

Если загрязнение отлагается на внутренней поверхности трубы, то коэффициент должен быть приведен к наружной поверхности умножением его на отношение внутреннего диаметра трубы к наружному.

Чтобы уменьшить неопределенность, связанную с учетом влияния загрязнений, следует иметь в виду, что: 1) многие жидкости вообще не загрязняют поверхности; 2) скорость отложения слоя загрязнения уменьшается с увеличением скорости жидкости (степень загрязнения поверхности часто уменьшается до пренебрежимо малой величины при условии, что скорость жидкости больше 3 м/сек); 3) отложение на поверхности слоя загрязнения наиболее характерно для испарительной аппаратуры, так как по мере испарения жидкости нелетучие вещества отлагаются на стенках труб. О роли загрязнений в процессе теплообмена можно судить по данным табл. III-4.

Коэффициент теплопередачи. После определения двух коэффициентов теплоотдачи по обе стороны поверхности, а также коэффициентов теплопроводности для стенки трубы и слоя загрязнения, отнесенных к наружной поверхности, коэффициент теплопередачи K для дальнейшего расчета может быть подсчитан по формуле:

$$\frac{1}{K_n} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл}} \quad (III-64)$$

По окончании расчета поверхности теплообмена прибавляется дополнительная величина, т. е. вводится коэффициент запаса. Это увеличение поверхности не должно приводить к изменению скорости жидкости. Необходимость запаса обусловлена недостаточной точностью расчетных уравнений.

Конденсаторы. *Конденсация чистых насыщенных паров.* Для расчета коэффициентов теплоотдачи при конденсации на внутренней или наружной поверхности вертикальных труб в теплообменниках, не имеющих промежуточных трубных решеток и перегородок, можно применять уравнение (III-46) без каких-либо дополнений и уточнений. В случае же конденсации на наружных поверхностях вертикальных труб в теплообменниках, снабженных перегородками или промежуточными опорами для труб, расчеты по уравнению (III-46) приводят к заниженным результатам, так как некоторое количество конденсата отводится с поверхности трубки перегородками, вследствие чего средняя величина Γ уменьшается. Поскольку в этом случае практически невозможно определить истинную среднюю нагрузку по жидкости, используют результаты,

¹ Д о п о л н е н и е, Ind. Eng. Chem., 41, 2499 (1949).

² ТЕМА (Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association Inc.), 4 ed., New York, 1959, p. 39.

³ B e r g e l l n, B e l l, L e i g h t o n, Heat Transfer and Fluid Friction During Flow Across Banks of Tube, — VII. Fluid by-passing between Tube Bank and Shell, A. I. Ch. E. — A. S. M. E., Chicago, August, 1958.

ТАБЛИЦА III-4

Коэффициент термической проводимости для различных отложений на поверхности труб теплообменника

Вода	$t_{г.п} < 115^\circ \text{C};$ $t_{воды} \leq 50^\circ \text{C}$		$115 < t_{г.п} < 205^\circ \text{C};$ $t_{воды} > 50^\circ \text{C}$	
	Скорость воды, м/сек			
	<1	>1	<1	>1
	$\lambda_{отл}/\delta_{отл}, \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$			
Дистиллированная	10 000	10 000	10 000	10 000
Морская	10 000	10 000	5 000	5 000
Очищенная, для питания котлов	5 000	10 000	5 000	5 000
Очищенная, для охлаждающих башен	5 000	5 000	2 500	2 500
Городская, улучшенная, для больших водоемов	5 000	5 000	2 500	2 500
Чистая речная	2 500	5 000	1 500	2 500
Речная, загрязненная, илистая	1 500	2 500	1 250	1 500
Жесткая ($> 3,5 \text{ г/л}$)	1 500	1 500	1 000	1 000
Теплоносители	$\frac{1}{R_{отл}}, \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$			
Неорганические:				
газы (содержащие масло или загрязненные)	2 500			
жидкости (нагревание или испарение)	2 500			
холодильные рассолы	5 000			
Органические:				
газы	5 000			
газы, содержащие масло	2 500			
конденсирующиеся пары (в конденсаторах)	5 000			
неиспаряющиеся жидкости	5 000			
испаряющиеся жидкости	2 500			
жидкие хладагенты	5 000			
полимеризующиеся жидкости	1 000			
масла (растительные и тяжелый газойль)	1 500			
битум и битумный остаток	500			

равным 1,25 диаметра трубки:

$$\Gamma = \frac{WD_n}{3,2LD_k} \quad (\text{III-16})$$

В случае конденсации внутри горизонтальных труб теоретическое значение нагрузки по жидкости определится как $\Gamma = W/n_дL$. Однако при этом необходимо иметь в виду, что конденсат остается внутри трубы, заполняя определенную часть сечения ее в виде сегмента. Поверхность, занятая потоком конденсата, непригодна для конденсации пара, поэтому когда конденсат и пар движутся вдоль трубы, значительно сокращается полезная теплопередающая поверхность.

Хотя на практике конденсация внутри горизонтальных труб встречается очень часто, нет строго обоснованного метода расчета уменьшения величины теплопередающей поверхности из-за наличия конденсата внутри труб. Чем больше диаметр трубы и чем меньше ее длина, тем менее заметно сказывается влияние конденсата внутри трубы.

Конденсация пара в присутствии неконденсирующихся газов. Если смесь конденсирующегося пара и несжимаемого в данных условиях газа привести в соприкосновение с поверхностью, температура которой ниже точки росы для данной смеси, то часть пара сконденсируется. При отсутствии явления капельной конденсации на охлаждающих поверхностях образуется сплошной слой конденсата, а непосредственно над слоем конденсата образуется слой смеси неконденсирующегося газа и пара, причем концентрация пара в этом слое ниже, чем в основной массе смеси. Как указывает Льюис¹, благодаря разности парциальных упругостей пара в смеси и у поверхности пленки конденсата пар диффундирует из ядра потока через газовый слой к пленке конденсата и конденсируется на поверхности пленки. Таким образом, теплота конденсации и теплота перегрева переносится через слой конденсата. Однако теплота конденсации не переносится через пленку газа (это возможно лишь при особых условиях, когда вследствие низкой температуры охлаждающей поверхности паро-газовая смесь охлаждается ниже точки росы еще в газовом слое, где и выделяется тогда теплота конденсации). По мере того как основная масса смеси проходит около холодной поверхности, смесь охлаждается, а выделяющаяся при этом теплота перегрева передается через слой газа, а затем, путем теплопроводности, через слой конденсата к стенке. Следовательно, скорость конденсации пара зависит от скорости его диффузии через пленку неконденсирующегося газа и подчиняется законам диффузии, тогда как перенос теплоты перегрева подчиняется обычным законам теплопередачи.

Общая методика расчета для простого случая смеси газа и конденсирующегося пара предложена Кольборном и Хоугеном². Однако этот метод оказался сложным для расчета конденсации промышленных смесей газов и паров, так как предполагает вычисления ступенчатым путем или графическим интегрированием.

Механизм, описанный выше, позволяет применить более простой (но менее точный) метод. Этот метод приводит к хорошим результатам, когда конденсат и охлаждающая паро-газовая смесь находятся в равновесии, как, например, в вертикальном трубчатом конденсаторе-холодильнике или горизонтальном одноходовом конденсаторе-холодильнике. В соответствии с этим

полученные в предположении о равномерной нагрузке. Таким образом, фактор нагрузки труб по жидкой фазе определяется как $\Gamma = W/n_дL$.

При конденсации пара на поверхности горизонтально расположенных трубных пучков предполагается, что общее количество конденсата равномерно распределяется по трубам двух смежных рядов, расположенных близко к оси теплообменника. Тогда нагрузку по жидкой фазе в уравнении (III-49) можно определить как $\Gamma = W/2n_дL$, или $\Gamma = W/4n_дL$, где $n_д$ — число труб пучка, расположенных по диаметру трубной решетки. Величина $n_д \approx D_{зм}/p$ или $D_k/1,25D_n$, так как обычно шаг разбивки трубной решетки принимается

¹ Lewis, Chem. a. Met. Eng., 34, 735 (1927).

² Colburn, Hougden, Ind. Eng. Chem., 26, 1178 (1934).

можно составить следующие уравнения:

$$\frac{(Q/\tau)_r}{\alpha_r} + \frac{(Q/\tau)_{\text{общ}}}{\alpha_k} = F \Delta T \quad (\text{III-66})$$

$$\frac{(Q/\tau)_{\text{общ}}}{F \Delta T} = \alpha_{k, r} \quad (\text{III-67})$$

Отсюда получаем, подставляя выражение (III-66) в уравнение (III-67):

$$\alpha_{k, r} = \frac{1}{\frac{(Q/\tau)_r}{\alpha_r} \cdot \frac{1}{F \Delta T} + \frac{1}{\alpha_k}} \quad (\text{III-68})$$

Здесь α_k — коэффициент теплоотдачи при конденсации пара; α_r — коэффициент теплоотдачи при охлаждении газа; $\alpha_{k, r}$ — эффективный коэффициент теплоотдачи, учитывающий конденсацию пара и охлаждение паро-газовой смеси.

Расчет коэффициентов теплоотдачи от паро-газовой смеси в конденсаторе можно проводить, имея в виду следующее:

1. Рассчитывается количество тепла, которое отдает неконденсирующийся охлаждающийся газ $(Q/\tau)_r$. Некоторое количество паро-газовой смеси, выходящей из конденсатора через выпускной вентиль при продувке, содержит пар, который не конденсируется. Следует также учесть, что пар, который должен сконденсироваться, перед этим до некоторой степени охлаждается в газовой фазе, и это тепло должно быть введено в величину $(Q/\tau)_r$.

2. Общее теплосодержание (физическая теплота) $(Q/\tau)_{\text{общ}}$ включает в себя теплосодержание газовой фазы $(Q/\tau)_r$ (см. п. 1), теплоту конденсации того количества пара, которое конденсируется, а также теплоту недоохлажденной жидкости.

3. Коэффициент теплоотдачи в газовой пленке α_r рассчитывается исходя из средней массовой скорости паро-газовой смеси на входе и на выходе из аппарата.

4. Коэффициент теплоотдачи в пленке конденсата α_k рассчитывается исходя из известного значения нагрузки по конденсату.

5. Эффективный коэффициент теплоотдачи $\alpha_{k, r}$, учитывающий одновременно охлаждение паро-газовой смеси и конденсацию паров, определяется по уравнению (III-68). Если газ и конденсат находятся внутри вертикальной трубы, то эффективный коэффициент теплоотдачи следует умножить на соотношение внутреннего и внешнего диаметров.

Анализируя уравнение (III-68), можно сделать следующие выводы: эффективный коэффициент теплоотдачи имеет промежуточное значение по сравнению с коэффициентами α_r и α_k ; с увеличением отношения теплосодержания (физической теплоты) к общему количеству тепла эффективный коэффициент теплоотдачи приближается к α_r ; обычно в этих условиях процесс теплоотдачи лимитируется сопротивлением со стороны газа и поэтому с увеличением скорости его общий коэффициент теплоотдачи возрастает. Следовательно, могут получиться совершенно различные значения общего эффективного коэффициента теплоотдачи для смеси одинакового состава в одних и тех же пределах температур, но в аппаратах различной конструкции (по числу труб, их диаметру и длине). Вероятно, это связано с недостатком опубликованных в литературе исследований по данному виду теплоотдачи.

Пример. Смесь, содержащая некоторое количество неконденсирующихся газов и пара, должна быть с 69°C доведена до $39,4^\circ\text{C}$ с помощью охлаждающей воды, которая нагревается

с $28,9$ до $37,2^\circ\text{C}$. Необходимо рассчитать поверхность теплообмена для вертикального трубчатого аппарата при условии, что пар конденсируется внутри труб.

Известно, что в аппарат поступает 7430 кг/ч газа и 1545 кг/ч пара, а выходит то же количество газа, но 325 кг/ч пара, т. е. непрерывно образуется 1220 кг/ч конденсата. Известно также, что $(Q/\tau)_r = 116\,000 \text{ ккал/ч}$, $(Q/\tau)_{\text{общ}} = 1\,400\,200 \text{ ккал/ч}$. Скрытая теплота конденсации составляет $1\,255\,000 \text{ ккал/ч}$, а теплосодержание жидкой фазы равно $29\,200 \text{ ккал/ч}$.

Установлено, что коэффициент теплоотдачи в газовой пленке (отнесенный к внутренней поверхности) равен $73,4 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)}$ [уравнение (III-39a)]. Коэффициент теплоотдачи в пленке конденсата (отнесенный к внутренней поверхности) равен $4810 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)}$ [уравнение (III-46)]. Коэффициент теплоотдачи на стороне охлаждающей воды (отнесенный к наружной поверхности) равен $3270 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)}$ [уравнение (III-41)]. Коэффициент термической проводимости стенки трубы (отнесенный к наружной поверхности) равен $19\,700 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)}$ [уравнение (III-62)]. Коэффициент термической проводимости слоя загрязнения (отнесенный к наружной поверхности) составляет $4880 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)}$. Внутренний диаметр труб $22,2 \text{ мм}$, наружный — $31,8 \text{ мм}$.

Тогда среднелогарифмическая разность температур в теплообменнике $\Delta t_{\text{ср, лог}} = 19,2 \text{ град}$.

$$\alpha_{k, r} = \frac{1}{\frac{116}{1400} \cdot \frac{1}{73,4} + \frac{1}{4810}} \cdot \frac{22,2}{31,8} = 520 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)}$$

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_{k, r}} + \frac{1}{\alpha_v} + R_{\text{ст}} + R_{\text{отл}} = \frac{1}{520} + \frac{1}{3270} + \frac{1}{19\,700} + \frac{1}{4880} = \frac{1}{403} \frac{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}}{\text{ккал}}$$

Поверхность теплопередачи составляет:

$$F = \frac{1\,400\,200}{403 \cdot 19,2} = 181 \text{ м}^2$$

Примечание. Приведенные выше коэффициенты теплоотдачи имеют порядок величины, соответствующий условиям работы конденсатора, содержащего около 440 трубок. Диаметр кожуха конденсатора $0,94 \text{ м}$. В межтрубном пространстве имеется 16 расположенных на равных расстояниях друг от друга 25%-ных перегородок.

Конденсация перегретого пара. Если температура стенки трубы выше температуры насыщения при данном давлении, то газ будет охлаждаться, но конденсации пара не будет.

Если же температура стенки существенно ниже температуры насыщения, то конденсация на стенке будет происходить даже в том случае, если основная масса газа еще не находится при температуре насыщения (исчезновение перегрева). При этом одновременно протекают процессы конденсации и уменьшения теплоты перегрева. Теплота перегрева проходит через газовую пленку; общее количество тепла (теплота конденсации и теплота перегрева) проходит через пленку конденсата. Уменьшение теплоты перегрева происходит за счет разности между температурами перегретого пара и насыщения. Обычно при расчете коэффициента конденсации не учитывают температуру перегретого пара, определяя коэффициент, как для насыщенного пара, и подставляя в выражение для определения разности температур температуру насыщения.

Несмотря на то, что применение вышеизложенной методики приводит к удовлетворительным результатам, она весьма упрощенно отражает действительно протекающий процесс. Поэтому исследованию механизма теплопередачи надо уделять возможно больше внимания. При конденсации перегретого технологического пара давление обычно поддерживается постоянным и практически нецелесообразно продувать теплообменники с целью удаления пара из соединительных линий или регулирования самого процесса (в случае недостаточной производительности теплообменника из-за большой теплоты перегрева). Пар в перегретом со-

стоянии ведет себя подобно неконденсирующемуся газу, и применение уравнения (III-68) позволяет получить результаты, которые подтверждают описанный выше вероятный механизм процесса.

Пример. В теплообменнике нагревается вода с 35 до 95° С путем конденсации пара при $P_{абс} = 7 \text{ ат}$ ($t = 164,17^\circ \text{С}$). Показать, что этот же теплообменник будет работать хорошо при использовании в качестве теплоотдающей среды перегретого пара с температурой 290° С и том же давлении 7 ат.

Известно, что в данном случае энthalпия составляет для перегретого пара 725,7 ккал/кг, для насыщенного пара 659,9 ккал/кг и для конденсата 165,7 ккал/кг. Энthalпия перегрева равна 65,8 ккал/кг. Удельная теплота парообразования составляет 494,2 ккал/кг.

Разности температур: $\Delta T_{б.пер} = 290 - 95 = 195 \text{ град}$; $\Delta T_{б.нас} = 164 - 95 = 69 \text{ град}$; $\Delta T_{м} = 164 - 35 = 129 \text{ град}$; $\Delta T_{ср.пер} = 143 \text{ град}$; $\Delta T_{ср.нас} = 96 \text{ град}$.

Коэффициент теплоотдачи от нагреваемой воды равен 4880 ккал/(м² · ч · град); коэффициент проводимости через стенку трубы составляет 23 500 ккал/(м² · ч · град); в пленке конденсата 5420 ккал/(м² · ч · град); со стороны перегретого пара 405 ккал/(м² · ч · град).

Решение. **Вариант а.** Коэффициент теплопередачи при использовании насыщенного пара:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{5420} + \frac{1}{4880} + \frac{1}{23\,500}} = 2320 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$$

Плотность потока тепла (удельный тепловой поток):

$$\frac{Q}{F\tau} = 2\,320 \cdot 96 = 22\,200 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

Вариант б. Рассматривается перегретый пар, имеющий температуру насыщенного пара. Общее количество используемого в данном случае пара будет меньше по сравнению с вариантом а; их отношение равно отношению количеств тепла, отданного при конденсации: $494,2 : (65,8 + 494,2) = 0,9$. Коэффициент теплоотдачи в пленке конденсата обратно пропорционален корню третьей степени из массовой скорости конденсата. Поэтому коэффициент теплоотдачи в пленке перегретого пара (в данном случае в пленке конденсата) равен

$$5420 \frac{1}{0,9^{1/3}} = 5600 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$$

Тогда коэффициент теплопередачи станет равным 2380 ккал/(м² · ч · град). В этом случае тепловой поток через единицу поверхности будет равен $2380 \cdot 96 = 22\,800 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что на 2,7% больше удельного теплового потока, полученного в варианте а. Эта величина меньше допустимой ошибки эксперимента и поэтому может не учитываться.

Вариант с. Перегретый пар имеет заданную по условию примера температуру. По уравнению (III-68) находят коэффициент теплоотдачи от пара к стенке:

$$\alpha_{г.к} = \frac{1}{\frac{65,8}{500} \cdot \frac{1}{405} + \frac{1}{5600}} = 2130 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$$

Коэффициент теплопередачи равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{2130} + \frac{1}{4880} + \frac{1}{23\,500}} = 1400 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$$

Находим удельный тепловой поток:

$$\frac{Q}{F\tau} = 1400 \cdot 143 = 20\,000 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

Использование коэффициента теплоотдачи со стороны газа (подобранного таким образом, чтобы тепловой поток сохранил свое значение) достаточно оправдано при работе аппарата на высоких скоростях по паровой фазе и при больших нагрузках. Однако, если при вычислении коэффициентов теплоотдачи со стороны газа допущена существенная ошибка, то или по расчету потребуется повысить давление пара, чтобы увеличить разность температур, или конденсат по

расчету будет переохлажден вследствие большего отъема тепла от него (в то же время не будет наблюдаться отнятие тепла перегрева от всей массы пара). Ни одно из этих условий не может быть замечено на основании показаний приборов при работе действующего теплообменника. Уравнение (III-68) можно рекомендовать в том случае, если необходимо получить заведомо заниженный результат расчета $\alpha_{г.к}$ (т. е. конструкцию с завышенной величиной поверхности). При конденсации перегретых паров в межтрубном пространстве теплообменника наблюдается разбрызгивание больших количеств конденсата, сопровождаемое его испарением. Это объясняется тем, что конденсат периодически сдувается потоком пара с труб и попадает в ядро потока, а затем вновь в виде брызг падает на поверхность труб на краях перегородок или опор для труб. Передача тепла путем непосредственного контакта через поверхность, величина которой неизвестна и не поддается вычислению, эквивалентна увеличению коэффициента теплоотдачи со стороны газа, отнесенному к поверхности труб. Коэффициент теплоотдачи со стороны конденсата также увеличивается, если пленка конденсата сдувается с поверхности труб. Подобные, но менее резко выраженные условия, наблюдаются при конденсации перегретого пара на внутренней поверхности труб.

Кипятильники и испарители

Кипение жидкости на поверхности затопленных горизонтальных труб. В испарителях с естественной конвекцией тепло может проводиться через трубы, погруженные в жидкость и обогреваемые с внутренней стороны конденсирующимся паром. При очень малых разностях температур коэффициенты теплоотдачи являются величинами такого же порядка, как при нагревании жидкости. Однако с увеличением разности температур коэффициент теплоотдачи существенно увеличивается благодаря большой интенсивности перемешивания при кипении. Кипение переходит в режим, называемый пузырьковым. При достижении критической разности температур тепловой поток q/F достигает максимального значения. При дальнейшем, даже незначительном, увеличении Δt тепловой поток резко уменьшается вследствие образования на поверхности более или менее сплошной паровой пленки. Если разности температур весьма значительны (что практически не встречается в испарителях с паровым обогревом), тепловой поток увеличивается благодаря наличию радиации. Для данной жидкости при давлении, соответствующем кипению, природа самой поверхности нагрева может в значительной степени влиять на процесс (табл III-5)¹. Приведенные в таблице данные, полученные в опытах с одиночной трубой, могут быть использованы (в первом приближении) для расчета теплопередачи при наличии ряда погруженных труб, с чистой, незагрязненной поверхностью.

Чичелли и Бонилла² исследовали кипение ряда органических жидкостей при давлениях, изменяющихся в пределах от 1 атм до 0,95 $P_{кр}$, с применением электронагрева через горизонтальную хромированную поверхность. Они обнаружили, что отношение максимальной величины теплового потока к критическому

¹ Sauer, Cooper, Akin, McAdams, Mech. Eng., 60, 669 (1938); Akin, McAdams, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 137 (1939).

² Cichelli, Bonilla, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 755 (1945).

ТАБЛИЦА III-5

Максимальная тепловая нагрузка [в ккал/(м²·ч)] и критическая разность температур (в град) для некоторых жидкостей

Приводятся данные для жидкостей, кипящих при давлении 1 ат, обогреваемых погруженной горизонтальной трубой с незагрязненными стенками.

Жидкость	Поверхность нагрева							
	алюминий		медь		хромированная медь		сталь	
	q/F 1000	$\Delta t_{кр}$	q/F 1000	$\Delta t_{кр}$	q/F 1000	$\Delta t_{кр}$	q/F 1000	$\Delta t_{кр}$
Бензол	158	44,4	156	38,8	198	55,5	220	55,5
Дистиллированная вода	—	—	625	47,2	950	41,6	1070	83,5
Метанол	—	—	271	52,7	299	61,0	420	61,0
Этанол	149	44,4	230	36,0	337	36,0		
Этилацетат	111	38,8	165	30,5	209	30,5		

давлению является лишь функцией приведенного давления $P/P_{кр}$ и достигает предела при $P/P_{кр}=0,35$ и $\Delta t=0$ (рис. III-15). При постоянной величине q/F , меньшей максимальной, коэффициент α возрастает с увеличением давления.

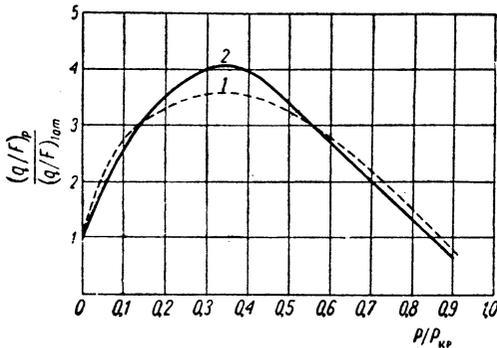


Рис. III-15. Сравнение данных Казаковой (кривая 1) по кипению воды на поверхности горизонтальной платиновой проволоки ($d=1,5$ мм) с расчетными данными Чичелли и Бониллы (кривая 2) по кипению органических жидкостей.

При разностях температур пленок, меньших 6 град, следует применять уравнения (III-24), (III-25) и (III-26). При разностях температур пленок от 6 до 28 град (или выше критической величины) применяют уравнения (III-51), (III-53) или (III-54). При разности температур, большей 28 град (выше критической), применяют следующее размерное уравнение, выведенное Бромлеем¹:

$$\alpha_{к.пл} = a_2 \left[\frac{\lambda_{п}^3 \rho_{п} (\rho_{ж} - \rho_{п}) gr}{D_{п} \Delta T} \right]^{1/4} \quad \text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \quad (\text{III-69})$$

В этом уравнении g имеет размерность $\text{м}/\text{с}^2$.

Как было показано, коэффициент a_2 изменяется от 0,512 для неподвижной жидкости до 0,724 в случае, когда жидкость свободно поднимается вместе с паром. При конструировании и расчете промышленных теплообменников можно с достаточной степенью точности применять значение коэффициента, равное 0,7. При чрезвычайно высоких значениях разности температур радиация через неподвижную паровую пленку становится значительной. В этом случае Мак-Адамс¹ рекомендует для вычисления эквивалентного коэффициента теплоотдачи $\alpha_{к.пл} + \alpha_{л}$ следующую зависимость

$$\alpha = \alpha_{к.пл} \left(\frac{\alpha_{к.пл}}{\alpha} \right)^{1/3} + \alpha_{л} \quad (\text{III-70})$$

учитывающую величину пленочного коэффициента для конвективного переноса $\alpha_{к.пл}$ и коэффициента для лучистого теплообмена $\alpha_{л}$.

В промышленных кипятильниках тепло может передаваться путем естественной конвекции от труб нижнего ряда и посредством пузырькового кипения — от верхних труб. При расчете горизонтальных испарителей, куда поступает холодная жидкость, считают, что жидкость нагревается до точки кипения путем непосредственного контакта с пузырьками пара, так что можно принять, что теплопередача от стенки к жидкости осуществляется вследствие только пузырькового кипения. Тепловая нагрузка определяется по величинам общего теплосодержания жидкости (теплоты перегрева и теплоты парообразования), а не по теплосодержанию уходящего пара.

Кипение жидкостей внутри вертикальных труб (кипятильники и испарители с естественной циркуляцией). Испарители с естественной циркуляцией обладают рядом преимуществ, среди которых следует назвать 1) небольшое время пребывания обрабатываемой жидкости в аппарате; 2) легкость чистки аппаратов; 3) низкую стоимость оборудования; 4) относительно высокую скорость теплопередачи; 5) небольшую чувствительность по отношению к загрязнению. Циркуляция в аппаратах подобного типа осуществляется под действием разности плотностей нагретой жидкости внутри нагревателя и холодной жидкости вне его. Количество образующегося в аппарате пара является функцией скорости теплопередачи, но отношение количества жидкости и количества пара в смеси, уходящего из испарителя, является функцией гидравлических характеристик аппарата, трубопроводов и сепарационной камеры. Здесь различают два механизма теплоотдачи: перенос тепла к потоку жидкости по мере того, как ее температура повышается до точки кипения (точка кипения выше, чем температура жидкости на входе и на выходе); теплоотдача вследствие пузырькового кипения жидкости между началом зоны кипения и выходом из труб. Подробное описание этих явлений приведено в работах Файра² и Керна³.

Значения максимального теплового потока для ряда жидкостей, испаряемых в термосифонном кипятильнике из семи труб диаметром 21,2 мм и длиной 3,05 м, приведены в табл. III-6. Максимальные значения теплового потока несколько меньше соответствующих величин для горизонтальных труб, приведенных в табл. III-5. Глубина погружения горизонтальных труб около 25 мм, а напор жидкости внизу вертикальных труб

¹ Mc Adams, Heat Transmission 3 ed., New York, p. 387, 1954.

² Fair, Petrol. Refiner, 39, 105 (1960).

³ Kern, Process Heat Transfer, New York, 1950, p. 486.

¹ Bromley, Chem. Eng. Progr., 46, 221 (1950).

ТАБЛИЦА III-6

Тепловая нагрузка и соответствующая ей разность температур при кипении жидкостей в вертикальных трубках в условиях естественной циркуляции

Семитрубный термосифонный кипятильник из бронзы¹

$$D_{\text{вн}} = 21,2 \text{ мм}; H = 3,05 \text{ м}$$

$$(D_{\text{вн}} = 21,2 \text{ мм}; H = 1,52 \text{ м})^2$$

Жидкость	$\frac{Q/F\tau}{1000}$ ккал м ² ·ч	P, ат	Δt , град
Ацетон	100	4,08	20,5
Бензол	59,8	1,03	22,7
Бутан	66,3	1,02	8,1
Вода	147	1,03	24,9
	252	1,03	35,4
	211	8,95	17,2
Пропанол	81,5	1,03	21,1
Пропиленгликоль	96,8	0,51	38,9
Этилтолуол	68,0	1,03	22,7

¹ Lee, Dorsey, Moore, Mayfield, Chem. Eng. Progr., 52, 160 (1956).

² В опыте использовали трубу длиной 1,52 м.

Однотрубный термосифонный кипятильник из латуни¹

$$D_{\text{вн}} = 19 \text{ мм}; H = 1,83 \text{ м}$$

$$(D_{\text{вн}} = 25,4 \text{ мм}; H = 1,98 \text{ м})$$

Жидкость	$\frac{Q/F\tau}{1000}$ ккал м ² ·ч	P, ат	Δt , град
Бензол	55,4	1,03	13,5
Гептан	38,6	1,03	9,8
Метанол	76,5	1,03	13,3
Пентан	40,7	1,03	9,4
Циклогексан	46,3	1,03	12,1

¹ Gwerreri, Talty, Am. Inst. Chem. Engrs J., Symp. Ser., 52 (18) (1956).

был по крайней мере 3 м. При проведении расчетов следует принять величину максимальной тепловой нагрузки, не превышающей 0,6 от экспериментального значения.

Экспериментальные величины (полученные при исследовании однотрубного термосифонного кипятильника) для тепловой нагрузки и разности температур на стороне кипящей жидкости приведены в табл. III-6 для нескольких жидкостей. Расположение системы труб, конструкционный материал, наличие примесей, загрязненность поверхности труб — все эти факторы влияют на величину коэффициента теплопередачи. Поэтому табличными данными следует пользоваться осторожно и главным образом для сопоставления с проектными величинами.

В кипятильниках с естественной циркуляцией при увеличении длины труб увеличивается как перепад

давлений, так и общее гидравлическое сопротивление, и преимущества испарителей этого типа частично утрачиваются. Поэтому обычно в аппаратах с естественной циркуляцией применяются трубы длиной от 1 до 1,2 м при установке их внутри греющей камеры и трубы длиной от 1,8 до 3,6 м для выносных теплообменников.

Вертикальные испарители с длинными трубами обычно используют для выпарки без рециркуляции жидкости (вся жидкость выпаривается, проходя трубу один раз). Применяются длинные трубы малого диаметра. Длина одной трубы составляет около 6 м. Скорости жидкости и коэффициенты теплопередачи здесь высоки, в верхней части трубы наблюдается пузырьковое кипение. Когда возврат уносимой из аппарата жидкости не предусмотрен, следует увеличить длину труб, чтобы обеспечить испарение этой жидкости. Пар, выходящий из испарителя, обычно слегка перегрет.

ДРУГИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

Кольцевое пространство

Большинство экспериментальных данных по теплопередаче в кольцевом пространстве (между концентрическими трубами) обработано с использованием в качестве определяющего геометрического размера эквивалентного диаметра. Последний определяется как частное от деления учетверенной площади живого сечения либо на смоченный периметр, либо на обогреваемый периметр. Если принятые характеристики разрабатываемого аппарата соответствуют условиям эксперимента, то применимость расчетного уравнения обычно не вызывает сомнений.

Определению эквивалентного диаметра в случае течения жидкости в кольцевом пространстве посвящены работы Уолкера и Росфуса¹, а также Лоренца и Курата². Опираясь на данные этих работ и принимая во внимание аналогию Рейнольдса, можно утверждать, что использование величины эквивалентного диаметра (рассчитанной так, как это было указано выше) не вполне правильно. Возможны два пути для уточнения: 1) использовать указанные выше значения эквивалентного диаметра, учтя при этом погрешность, введенную в расчет; 2) обратиться к вышеуказанным работам и применить рекомендованные авторами значения эквивалентного диаметра с поправочными коэффициентами, зависящими от отношения $D_{\text{н}}/D_1$.

Мак-Ки³ вывел выражение для определения эквивалентного диаметра как корня квадратного из разности квадратов диаметров двух концентрических цилиндров:

$$D_3 = (D_2^2 - D_1^2)^{1/2}$$

где D_2 — внутренний диаметр наружной трубы; D_1 — наружный диаметр внутренней трубы.

Несмотря на то, что основанием для этого вывода послужили главным образом опыты по изучению трения в жидкости, можно ожидать, что он окажется справедливым (с некоторыми изменениями) для теплопередачи. Коэффициенты теплопередачи для этого

¹ Wolker, Rothius, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 51 (1959).

² Lorentz, Kurata, Ind. Eng. Chem., 52, 703 (1960).

³ МакКее, M. S. Thesis in Chemical Engineering, W. Va. University, 1961.

случая рассмотрены в работах ряда исследователей¹. Коэффициенты теплоотдачи определялись по графикам Вильсона. Коэффициенты теплоотдачи, полученные непосредственным измерением, приведены в работе Монрада и Пелтона². Сопоставление данных различных исследователей можно найти в работах Девиса³ и Виганда⁴.

Данные различных исследователей, полученные для случаев нагревания и охлаждения в условиях турбулентного течения в кольцевом пространстве или в трубах прямоугольного поперечного сечения, не согласуются между собой. Рекомендуется при расчете пользоваться уравнениями, справедливыми для случая течения внутри труб, подставляя вместо D величину, равную частному от деления учетверенной площади живого сечения на смоченный периметр.

Мюллер⁵ приводит значения коэффициентов теплоотдачи для случая движения воздуха вдоль проводов диаметром от 0,0178 до 0,0762 мм со скоростью от 2,13 до 15,2 м/сек. Значения этих коэффициентов изменялись от 254 до 1070 ккал/(м²·ч·град).

Змеевики

В случае течения жидкости по трубам змеевиков при $Re > 10\,000$ коэффициенты теплоотдачи, рассчитанные по уравнениям для прямых труб, следует умножить на $\left(1 + 3,5 \frac{D_{вн}}{D_{зм}}\right)$.

В случае течения жидкости по трубам змеевиков при $Re < 10\,000$ вместо $(D_{зм}/D_1)^{1/2}$ подставляется величина отношения длины участка невозмущенного потока к диаметру $L_{вн}/D_1$, причем последнее отношение входит в уравнения для прямых труб.

Для плоскоспиральных змеевиков, у которых меняется отношение $D_{зм}/D_{вн}$, определяется коэффициент теплоотдачи для каждого витка и затем его значение, среднее по длине трубы. В случае течения жидкости в наружном пространстве плоскоспирального змеевика используется уравнение для течения жидкости в направлении, нормальном для пучка труб.

Если жидкость равномерно распределяется по периметру верхней части вертикальной трубы (по внутренней или наружной поверхности), то обычно она стекает вниз по стенке трубы тонким слоем под действием силы тяжести. Аналогично, когда жидкость подается равномерно на наружную поверхность горизонтальной трубы, она течет тонким слоем по периферии и стекает вниз.

При турбулентном стекании воды по стенкам вертикальных труб в тонком слое для определения коэффициента α можно воспользоваться размерным уравнением Мак-Адамса, Дрю и Бэйса⁶

$$\alpha_{ср} = 515\Gamma^{1/3} \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)} \quad (\text{III-71})$$

где величина $\Gamma = \frac{w}{\pi D}$ изменяется от 150 до 1500 кг/(м·ч). Такое орошение используется, напри-

мер, в вертикальных аммиачных конденсаторах, в которых пар аммиака подается в межтрубное пространство, а также в холодильниках кислоты и других технологических аппаратах для охлаждения жидкости, где вода стекает по наружной поверхности горизонтальных труб.

Для пленочного течения жидкости сверху вниз по вертикальным поверхностям можно использовать следующие размерные уравнения [α в ккал/(м²·ч·град)]:

$$\text{при } \frac{4\Gamma}{\mu} > 2100 \quad \alpha_{ср} = 5,05 \left[\left(\frac{\lambda^2 \rho^2 c}{\mu} \right) \left(\frac{4\Gamma}{\mu} \right) \right]^{1/3} \quad (\text{III-72})$$

$$\text{при } \frac{4\Gamma}{\mu} < 2100 \quad \alpha_{ср} = 42,2 \left(\frac{\lambda^2 \rho^{4/3} c}{L \mu^{1/3}} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_{ст}} \right)^{1/4} \left(\frac{4\Gamma}{\mu} \right)^{1/6} \quad (\text{III-73})$$

В уравнении (III-73)¹ значение величины L недостаточно ясно. В случае, когда $L=0$, коэффициент имеет конечное значение. Если L велико и температура жидкости еще не приближается к температуре стенки, коэффициент теплоотдачи не обязательно убывает.

В пределах от 1,22 до 1,83 м это уравнение позволяет получить величины соответствующего порядка.

Для пленок, стекающих по наружной поверхности горизонтальных труб, значение критерия Рейнольдса редко превышает 2100. В этих случаях могут быть использованы соответствующие уравнения, где величина L заменена на $\frac{\pi D}{2}$.

В случае течения воды по горизонтальной трубе экспериментальные данные, относящиеся к трубам различных геометрических размеров, могут быть весьма приближенно представлены размерным уравнением

$$\alpha_{ср} = 190 \left(\frac{\Gamma}{D_n} \right)^{1/3} \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)} \quad (\text{III-74})$$

где Γ изменяется от 150 до 1500 кг/(м·ч) воды.

Следует отметить, что при использовании стекающих пленок трудно достигнуть равномерного распределения их и обеспечить полную смачиваемость стенок трубы.

Оребренные трубы (развитая поверхность)

Когда коэффициент теплоотдачи на внешней поверхности металлической трубы значительно ниже, чем на внутренней (например, при нагревании воздуха конденсирующимся паром), используют оребренные трубы. Это существенно увеличивает скорости теплопередачи на единицу длины трубы. Данные для случая, когда воздух течет снаружи перпендикулярно к оси пучка оребренных труб, могут быть приближенно представлены следующим размерным уравнением, полученным из уравнения (III-44с):

$$\alpha_{в} = 0,388 \frac{V_{в}^{0,6}}{D_n^{0,4}} \left(\frac{p}{p - D_n} \right)^{0,6} \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град)} \quad (\text{III-75})$$

где $\alpha_{в}$ — коэффициент теплоотдачи для воздуха; $V_{в}$ — лобовая скорость воздуха, м/мин; p — расстояние между центрами труб в ряду, м; D_n — наружный диаметр гладкой трубы, м (диаметр основания ребер).

Для теплообменников с оребренными трубами, охлаждаемыми атмосферным воздухом, коэффициент теплоотдачи для воздуха, полученный из уравнения (III-75),

¹ Foust, Christian, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 541 (1940) — Foust, Thomas, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 555 (1940). — McMillen, Larson, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 40, 197 (1944).

² Monrad, Pelton, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 593 (1942).

³ Davis, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 65, 755 (1943).

⁴ Wiegand, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 147 (1945).

⁵ Mueller, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 613 (1942).

⁶ McAdams, Drew, Baust, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 62, 627 (1940).

¹ Baust, McAdams, Ind. Eng. Chem., 29, 1240 (1937).

иногда пересчитывают в величину, отнесенную к наружной гладкой поверхности, следующим путем:

$$\alpha_{в.н} = \alpha_{в} \frac{F_{пол.н}}{F_{н}} \quad (III-76)$$

где $\alpha_{в.н}$ — коэффициент теплоотдачи для воздуха, отнесенный к наружной гладкой поверхности; $\alpha_{в}$ — коэффициент теплоотдачи для воздуха, отнесенный к полной наружной поверхности; $F_{пол.н}$ — полная наружная поверхность; $F_{н}$ — наружная гладкая поверхность неоребреной трубы.

Эффективность оребрения определяется соотношением средней разности температур от всей поверхности к жидкости и разности температур от ребра к жидкости (в основании ребер). Графики эффективности оребрения для ряда случаев приведены Гарднером¹. Коэффициенты теплопередачи для оребренных труб различных типов рассмотрены в статьях².

Для случая течения воздуха перпендикулярно к ребрам в форме коротких полос или стержней Норрис и Споффорд³ представили свои результаты в виде безразмерного уравнения

$$\frac{\alpha_{ср}}{c_p G_{max}} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{2/3} = 1,0 \left(\frac{z_p G_{max}}{\mu} \right)^{-0,5} \quad (III-77)$$

для величин $z_p G_{max}/\mu$, лежащих в области значений 2700—10 000.

В общем случае рекомендуется способ обработки данных, предложенный Керном⁴. Вследствие разнообразия конструкций оребренных труб удобно приводить все пленочные коэффициенты к величинам, отнесенным к гладкой внутренней поверхности трубы. Чтобы перейти от пленочного коэффициента, отнесенного к наружной поверхности (оребрённая стенка), к величине, отнесенной к внутренней поверхности, Керн дает следующее соотношение:

$$\alpha_{эф.вн} = (\Omega F_p + F_{н}) \frac{\alpha_{н}}{F_{вн}} \quad (III-78)$$

где $\alpha_{эф.вн}$ — эффективный наружный коэффициент теплоотдачи, отнесенный к внутренней поверхности; $\alpha_{н}$ — наружный коэффициент теплоотдачи, вычисленный на основании соответствующего уравнения для гладких труб; F_p — поверхность ребер; $F_{н}$ — площадь наружной поверхности труб, не занятой ребрами; $F_{вн}$ — внутренняя поверхность трубы; Ω — эффективность оребрения, определяемая по соотношениям:

$$\Omega = \frac{th mb}{mb} \quad (III-79)$$

$$m = \left(\frac{\alpha_{н} p}{\lambda a_{п.с}} \right)^{1/2} \quad (III-80)$$

где b — высота ребра, m ; p — периметр ребра, m ; $a_{п.с}$ — площадь поперечного сечения ребра, m^2 ; λ — теплопроводность ребра, $ккал/(м \cdot ч \cdot град)$.

Эффективность оребрения и размеры ребер можно найти в каталогах, выпускаемых изготовителями. Отношения оребренной поверхности к внутренней поверхности обычно берут готовыми. Поэтому величины F_p , $F_{н}$ и $F_{вн}$ могут быть получены на основе этих данных проще, чем из полной площади поверхности теплообменников.

Течение газов перпендикулярно к одиночным трубам

Этот случай представляет интерес при расчетах действительной температуры газа по кажущейся температуре, которую определяют обычно термомпарой. В одних случаях термомпара помещается непосредственно в газовый поток, в других — в защитную гильзу. Требуется установить прежде всего влияющие диаметра на коэффициенты конвективной теплоотдачи между газом и одиночным цилиндром. Такие данные были получены при комнатной температуре для воздуха, движущегося перпендикулярно к осям одиночных цилиндров, диаметры которых лежат в пределах от 0,0252 до 95 мм; температура цилиндра в опытах доходила до 985°С для проволоки и 100°С для труб. Эти опытные данные были обработаны в виде следующих безразмерных уравнений:

для $0,1 < D_n G/\mu < 1000$

$$\frac{\alpha_{ср} D_n / \lambda_{пл}}{(c_p \mu_{пл} / \lambda_{пл})^{0,3}} = 0,35 + 0,47 \left(\frac{D_n G}{\mu} \right)^{0,52} \quad (III-81)$$

для $1000 < D_n G/\mu < 50 000$

$$\frac{\alpha_{ср} D_n / \lambda_{пл}}{(c_p \mu_{пл} / \lambda_{пл})^{0,3}} = 0,26 \left(\frac{D_n G}{\mu} \right)^{0,6} \quad (III-82)$$

Для газов при умеренных температурах в случае $1000 < \frac{DG}{\mu_{пл}} < 50 000$ упрощенное размерное уравнение имеет следующий вид:

$$\alpha = 0,136 \frac{c_p G^{0,6}}{D_n^{0,4}} \quad (III-83)$$

Змеевики и рубашки цилиндрических сосудов с мешалками

Коэффициенты теплоотдачи для внутренних стенок цилиндрических аппаратов, в которых перемешивается жидкость, могут быть рассчитаны по уравнению, предложенному Чилтоном, Дрю и Джинсом¹:

$$\frac{\alpha D_p}{\lambda} = a \left(\frac{D_m^2 N \rho}{\mu} \right)^{2/3} \left(\frac{c \mu}{\lambda} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_{я}}{\mu_{ст}} \right)^{0,14} \quad (III-84)$$

где $\mu_{я}$ и $\mu_{ст}$ — вязкость при температуре ядра и стенки.

ТАБЛИЦА III-7

Значение коэффициента a

Тип мешалки	Поверхность теплообмена	Значение коэффициента a		Поверхность теплообмена	a
		Тип мешалки			
Турбинная	Рубашка	0,62	Якорная	Рубашка	0,46
	Змеевик	1,50		Кожух	0,54
Лопастная	Рубашка	0,36	Пропеллерная	Рубашка	0,83
	Змеевик	0,87			

¹ Gardner, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 67, 621 (1945).

² Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 67, 601 (1945).

³ Norris, Spofford, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 64, 489 (1942).

⁴ Kern, Process Heat Transfer, New York, 1950, p. 512.

¹ Chilton, Drew, Jebens, Ind. Eng. Chem., 36, 510 (1944).

Обобщая результаты ряда исследователей, Эйкли¹ показал, что уравнения этого типа могут быть использованы при расчете коэффициентов теплоотдачи как для внутренней стенки сосуда, так и для трубчатых поверхностей, расположенных внутри сосуда. Средние значения постоянной a применительно к различным типам мешалок приведены в табл. III-7.

Величина $D_m^2 N \rho / \mu$ может быть названа критерием Рейнольдса для перемешиваемой жидкости. Здесь D_m — диаметр мешалки, N — число оборотов мешалки в единицу времени, ρ и μ — соответственно плотность и вязкость жидкости.

Жидкие металлы

Для определения коэффициента теплоотдачи в жидких металлах Лион² предложил следующее уравнение, справедливое при течении внутри труб и значениях критерия $Re > 100$:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 7 + 0,025 \left(\frac{DGc}{\lambda} \right)^{0,8} \quad (\text{III-85})$$

Данные литературных источников обычно занижены по сравнению с теми, которые можно получить по уравнению (III-85). Причинами могут быть: 1) различия в смачиваемости; 2) различия условий на поверхности; 3) сопротивление газовой пленки между жидким металлом и поверхностью; 4) примеси в жидких металлах. Данные, опубликованные в работе Джонсона, Гарнетта и Клабо³, могут быть представлены подобно зависимости Лиона следующей формулой (справедливой при $200 < Re < 10\,000$):

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 5 + 0,016 \left(\frac{DGc}{\mu} \right)^{0,8} \quad (\text{III-86})$$

Данные других исследователей расходятся с этой зависимостью не более чем на $\pm 20\%$.

В ламинарном или переходном режиме ($20 < Re < 200$) данные Джонсона оказываются ниже величин, рассчитанных теоретическим путем ($Nu = 4,36$). Кривая, описывающая с погрешностью $\pm 20\%$ экспериментальные данные Джонсона с соавторами, определяется следующей формулой:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 1,7 \left(\frac{DGc}{\mu} \right)^{1/3} - 3,9 \quad (\text{III-87a})$$

Для случая продольного течения снаружи труб при диаметре труб D и шаге p Фридланд и Бонилла⁴ предложили уравнение:

$$\frac{\alpha D_p}{\lambda} = 7,0 + 0,027 \left(\frac{D_p Gc}{\lambda} \right)^{0,8} \left(\frac{p}{D} \right)^{0,27} + 3,8 \left(\frac{p}{D} \right)^{1,52} \quad (\text{III-87b})$$

Это уравнение описывает с погрешностью $\sim 10\%$ экспериментальные данные при $10^1 < Re < 10^5$ и $1,37 <$

$$< \frac{p}{D} < 10.$$

Неньютоновские жидкости

Для расчета коэффициентов теплоотдачи в условиях ламинарного течения неньютоновских жидкостей Метцнер, Воон и Хоутон¹ рекомендуют следующее уравнение:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 1,75 \delta^{1/3} \left(\frac{wc}{\lambda L} \right)^{1/3} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{ст}} \right)^{0,14} \quad (\text{III-88})$$

Это уравнение, как и аналогичное уравнение для ньютоновских жидкостей, содержит поправочный множитель δ , определяемый отношением $\frac{3n' + 1}{4n'}$ или отношением скоростей сдвига при течении неньютоновской и ньютоновской жидкостей.

Величина n' носит название индекса течения, а величина γ — коэффициента консистенции жидкости.

Основываясь на небольшом экспериментальном материале, Метцнер предлагает метод для расчета коэффициентов теплоотдачи для неньютоновских жидкостей в условиях развитого турбулентного течения ($Re > 10\,000$) с использованием безразмерных комплексов, аналогично тому, как это делается для случая теплообмена в ньютоновской жидкости.

Трубы, заполненные насадкой

Приближенные коэффициенты теплопередачи при движении газов по нагреваемым снаружи трубам, заполненным гранулированным материалом, были определены экспериментально Кольборном². Он пропускал воздух со скоростью $1,22$ — $19,5$ кг/(сек·м²) через $1\frac{1}{4}$ — 3 -дюймовые трубы, снабженные паровой рубашкой и заполненные гранулами размером от $3,18$ до $25,4$ мм. Было установлено, что отношение коэффициента теплоотдачи для труб, заполненных насадкой, к коэффициенту теплоотдачи для полой трубы с внутренним диаметром $25,4$ мм (при условии одинаковых массовых скоростей в расчете на полное сечение) является функцией отношения диаметра насадки к внутреннему диаметру трубы:

$D_{нас}/D_{вн}$	0,05	0,10	0,20	0,30
α для заполненной трубы	5,5	7,0	7,5	6,6
α для полой трубы при $D_{вн} = 25,4$ мм				

Коэффициенты теплоотдачи от воздуха к слою мелких цилиндрических тел приведены в работах Уилки и Хоугена³ и Харта⁴.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

Ниже рассматриваются некоторые методы применения теории теплопередачи при инженерных расчетах, наиболее широко используемые в практике.

Диаграммы Тен Брока (определение термического коэффициента полезного действия). Если необходимо определить, пригоден ли существующий теплообменник для условий, отличных от расчетных, то целесообразно использовать диаграмму, связывающую между собой три безразмерных группы. Одна из этих групп, на-

¹ Ackley, Chem. Eng., 67, 133 (1960).

² Lyon, Chem. Eng. Progr., 47, 75 (1951).

³ Johnson, Harnett, Clobaugh, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 76, 509 (1954).

⁴ Friedland, Bonilla, Am. Inst. Chem. Engrs J., 7, 107 (1961).

¹ Metzner, Vaughn, Houghton, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 92 (1957).

² Colburn, Ind. Eng. Chem., 23, 910 (1931).

³ Wilkie, Hougden, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 445 (1945).

⁴ Hurt, Ind. Eng. Chem., 35, 522 (1943).

званная термическим коэффициентом полезного действия, представляет собой отношение приращения температуры теплоносителя, заполняющего трубное пространство, к максимально возможному изменению тем-

пероносителей в межтрубном и трубном пространстве $(t'_1 - t'_2)/(t''_2 - t''_1)$ может быть выражена в форме wc/WC . На графиках, построенных Тен Бромом¹, зна-

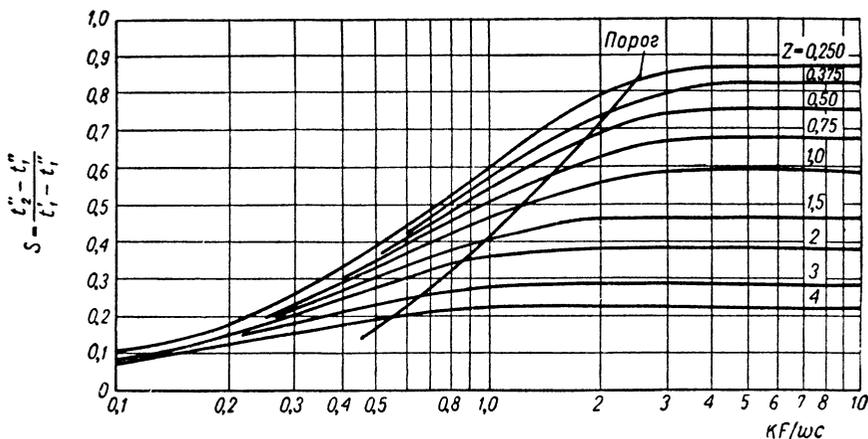


Рис. III-16. Диаграмма Тен Брома для определения t''_2 по известным t'_1 и t''_1 в 1—2-ходовом теплообменнике.

$$Z = \frac{t'_1 - t'_2}{t''_2 - t''_1}$$

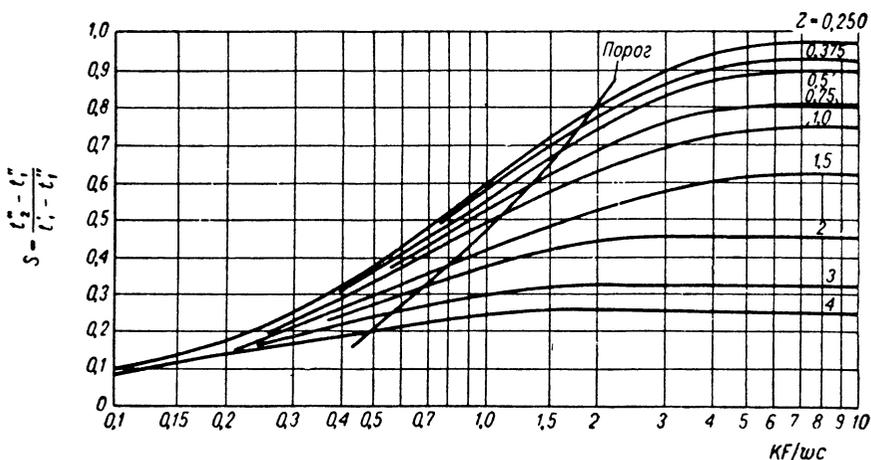


Рис. III-17. Диаграмма Тен Брома для определения t''_2 по известным t'_1 и t''_1 в 2—4-ходовом теплообменнике.

$$Z = \frac{t'_1 - t'_2}{t''_2 - t''_1}$$

ператур $(t''_2 - t''_1)/(t'_1 - t''_1)$. Вторая безразмерная группа, учитывающая отношение истинного приращения температуры жидкости, текущей внутри труб, к эффективной средней разности температур $(t''_2 - t''_1)/F_t \Delta T_{ср. эф}$ может быть выражена через известные величины в виде отношения KF/wc . Третья группа, представляющая собой соотношение между приращениями температур

чения термического коэффициента полезного действия, изменяющиеся от 0 до 1, отложены на обычной шкале оси ординат; по оси абсцисс в логарифмической шкале отложены величины KF/wc . Величина $Z = wc/WC$ принята в качестве параметра. На рис. III-16 и III-17 представлены графики для теплообменников

¹ Тен Бромск, Ind. Eng. Chem., 30, 1041 (1938).

с числом ходов теплоносителя в трубном и межтрубном пространстве, равным 1—2 и 2—4. Аналогичный график для противоточного движения теплоносителей приводится в ТЕМА¹. Пользуясь этими диаграммами, можно определить неизвестную температуру жидкости t_2'' на выходе из трубного пространства; далее, по температуре t_2'' и известному отношению Z можно рассчитать температуру на выходе жидкости из межтрубного пространства t_2' .

Графический метод разложения общего коэффициента теплопередачи на частные. Вильсон² предложил ценный графический метод интерпретации экспериментальных данных по теплопередаче в поверхностных конденсаторах. Этот метод может быть применен при решении многих вопросов, связанных с теплообменом. Общий коэффициент теплопередачи и коэффициенты теплоотдачи связаны следующим соотношением:

$$\frac{1}{K_H} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл}} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (III-89)$$

Если в последовательных опытах (трех и более) при исследовании теплообменника скорость жидкости изменяется лишь внутри труб или только в межтрубном пространстве, то изменение общего коэффициента теплопередачи зависит только от изменения соответствующего коэффициента теплоотдачи. Например, общий коэффициент теплопередачи получен из трех опытов, в которых скорость жидкости, текущей по трубкам, составляла соответственно 0,61, 1,22 и 2,44 м/сек; скорость жидкости, находящейся в межтрубном пространстве, сохраняется постоянной. Из теории теплопередачи известно, что $\alpha_1 = bV^{0,8}$, где размерная константа b характеризуется неизменяющимися факторами в выражении для коэффициента теплоотдачи. Поскольку $\lambda_{ст}/\delta_{ст}$, $\lambda_{отл}/\delta_{отл}$ и α_2 являются величинами, сохраняющимися в этих опытах постоянное значение, то сумма их обратных величин есть некоторая размерная константа a . Тогда уравнение (III-89) можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{K_H} = a + \frac{1}{bV^{0,8}} \quad (III-90)$$

Прямая линия, соединяющая экспериментальные величины $\frac{1}{K_H}$, нанесенные в прямоугольных координатах в зависимости от $\frac{1}{V^{0,8}}$ (1,485, 0,621, 0,492), имеет тангенс угла наклона $\frac{1}{b}$ и отсекает на оси ординат отрезок, равный a . Если бы труба была чистой ($\delta_{отл}/\lambda_{отл} = 0$), то сопротивление со стороны межтрубного пространства можно было бы определить путем вычитания из величины a известного сопротивления со стороны трубного пространства. Аналогичную методику можно применить и в том случае, когда свойства жидкости в межтрубном пространстве изменяются, а в трубах остаются постоянными; однако необходимо использовать точные соотношения между коэффициентом теплоотдачи в межтрубном пространстве и скоростью движения потока. В конденсаторах с постоянным расходом пара коэффициенты теплоотдачи как со стороны конденсирующегося пара, так и со стороны охлаждаю-

щей жидкости могут быть быстро рассчитаны по общим коэффициентам теплопередачи, полученным в опытах с изменяющимся расходом охлаждающей жидкости. Этот метод может оказаться полезным при определении коэффициентов теплопередачи в аппаратах сложной геометрии. Его можно применять практически при любом механизме передачи тепла. Однако следует учитывать, что если скорость одного теплоносителя изменяется, то существенно изменится температура, а следовательно, и физические свойства обоих теплоносителей, и это может привести к некоторой (обычно незначительной) погрешности результатов расчета.

Упрощенные уравнения для тепловых расчетов. Опираясь на достаточно обоснованное допущение о том, что в газовых нагревателях лимитирующим является термическое сопротивление со стороны газа, Мак-Адамс¹ предложил метод расчета, который приводит к уравнению с минимальным числом переменных. По этому методу составляется уравнение теплового баланса $\alpha F \Delta t = wcdt$, которое решается относительно $dt/\Delta t$. Последняя величина выражается через числовой множитель, массовый расход через трубу и отношение длины трубы к диаметру. В этих алгебраических преобразованиях удельная теплоемкость c сокращается, если значение коэффициента теплопередачи, определяемое по уравнению (III-39а), вводится в уравнение теплового баланса.

Применив указанный метод к расчету стандартных теплообменных аппаратов, Джилльер² показал, что кожухотрубные теплообменники могут быть рассчитаны путем решения системы пяти уравнений, содержащих минимальное число переменных. В уравнения входят термические сопротивления со стороны трубного и межтрубного пространства, а также сопротивления стенки трубы и слоя загрязнения, отлагающегося на стенке. Таким образом, для теплового расчета теплообменников применительно к системам жидкость—жидкость, снабженных сегментными перегородками в межтрубном пространстве, необходимо решить следующие системы уравнений:

трубное пространство ($Re > 10\,000$):

$$\Phi_{тр} = 17,7 \frac{z^{0,466} M^{0,822}}{d^{0,888}} \cdot W_{вн}^{0,2} \frac{t_6 - t_m}{\Delta T_{ср}} \cdot \frac{D_{вн}^{0,8}}{n^{0,2} L} \quad (III-91)$$

межтрубное пространство (с сегментными перегородками):

$$\Phi_{мтр} = 1,02 \frac{z^{0,266} M^{0,222}}{d^{0,888}} \cdot W_{н}^{0,4} \frac{T_6 - T_m}{\Delta T_{ср}} \cdot \frac{N_{х.тр}^{0,282} P^{0,6}}{n^{0,718}} \quad (III-92)$$

стенка трубы:

$$\Phi_{ст} = 0,159 \frac{c}{\lambda_{ст}} \cdot W_{вн} \frac{t_6 - t_m}{\Delta T_{ср}} \cdot \frac{D_H - D_{вн}}{n D_H L} \quad (III-93)$$

слой загрязнений (отложений):

$$\Phi_{отл} = 0,318 \frac{c \delta_{отл}}{\lambda_{отл}} W_{вн} \frac{t_6 - t_m}{\Delta T_{ср}} \cdot \frac{1}{n D_H L} \quad (III-94)$$

При этом:

$$\Phi_{тр} + \Phi_{мтр} + \Phi_{ст} + \Phi_{отл} = 1 \quad (III-95)$$

В этих уравнениях переменными являются следующие величины: D_H , $D_{вн}$, n , L , $N_{х.тр}$ и P . Обычно конструктор выбирает диаметры и максимальную длину обечайки. Это позволяет уменьшить число независимых

¹ ТЕМА (Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association Inc.), 4 ed., New York, 1959, p. 65.

² Wilson, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 37, 47 (1915).

¹ Mac Adams, Heat Transfer, 2 ed., New York, 1942, p. 175.

² Gilmour, Chem. Eng., 61, 144 (1952).

переменных до двух (n и L). При использовании данной или любой другой методики расчета окончательное конструктивное решение зависит от величины максимально допустимого гидравлического сопротивления (в настоящей главе не рассматривается). Приведенные выше уравнения предназначены лишь для проведения теплового расчета. Так как все коэффициенты известны, то уравнения (III-91) — (III-95) могут быть использованы при решении вопроса о возможности применения нормализованных теплообменников.

Пример. Использовать уравнения (III-91) — (III-95) для выбора соответствующего теплообменника по каталогу, имея в виду следующие данные.

Требуется охладить 18 150 кг/ч изопропилового спирта с 91,0 до 40° С с помощью воды. Расход воды с начальной температурой 30° С составляет 94 000 кг/ч. Установлено, что коэффициент

теплопередачи в теплообменнике ~ 780 ккал/(м² · ч · град), а поверхность охлаждения составляет 41,7 м². В фирменных каталогах приводятся размеры трех теплообменников с трубками из меди, имеющих близкую к заданной поверхность теплообмена и следующие характеристики (табл. III-8).

Какой из этих теплообменников следует выбрать, если со стороны изопропилового спирта, движущегося по трубному пространству, термическое сопротивление слоя загрязнений равно 0,001025 (м² · ч · град)/ккал. Для ответа на этот вопрос составим таблицу исходных и промежуточных величин, требующихся для расчета (табл. III-9).

Как видно из табл. III-10, $\Sigma\phi$ в уравнении (III-95) только для теплообменника III меньше единицы (всего лишь на 0,016). В данном случае следует выбрать теплообменник III с диаметром труб 0,0191 м. Оба других теплообменника (I и II) не отвечают условиям, так как решение уравнения (III-95) для них приводит к сумме, которая больше единицы.

ТАБЛИЦА III-8

Характеристики теплообменников

Теплообменник	Межтрубное пространство			Трубы			Число ходов		Поверхность, м ²
	диаметр, м	длина, м	число перегородок	число	диаметр, мм	толщина стенки, мм	в трубном пространстве	в межтрубном пространстве	
I	0,508	3,65	13	144	25,4	1,65	4	1	42,1
II	0,460	3,65	13	216	19,1	1,65	4	1	47,3
III	0,407	3,65	13	220	15,9	1,65	4	1	40,2

ТАБЛИЦА III-10

Расчетные данные для трех стандартных теплообменников

Величина	Теплообменник		
	I	II	III
D_H	0,0254	0,0191	0,0159
$D_{вн}$	0,0221	0,0158	0,0126
$D_H - D_{вн}$	0,0033	0,0033	0,0033
$D_{вн}^{0,8}$	0,0473	0,0359	0,0302
n	36	54	55
$n^{0,2}$	2,05	2,22	2,23
$n^{0,718}$	13,1	17,6	17,8
L	14,65	14,65	14,65
$N_{x, тр}^{0,282}$ (при $N_{x, тр} = 4$)	1,478	1,478	1,478
$p^{0,6}$ (при $P = 0,26$)	0,445	0,445	0,445
nD_{HL}	13,4	15,1	12,8
$D_{вн}^{0,8}/n^{0,2}L$	0,00157	0,00110	0,000925
$N_{x, тр}^{0,282} p^{0,6}/n^{0,718}L$	0,00343	0,00255	0,00252
$(D_H - D_{вн})/nD_{HL}$	0,000246	0,000219	0,000258
$1/nD_{HL}$	1/13,4	1/15,1	1/12,8
$\Phi_{тр}$ (III-91)	1,310	0,919	0,773
$\Phi_{мтр}$ (III-92)	0,167	0,124	0,123
$\Phi_{см}$ (III-93)	0,004	0,003	0,004
$\Phi_{отл}$ (III-94)	0,080	0,071	0,084
$\Sigma\phi$ (III-95)	1,561	1,117	0,984

ТАБЛИЦА III-9

Исходные и промежуточные расчетные величины

Величина	Числовое значение величин в уравнениях			
	(III-91)	(III-92)	(III-93)	(III-94)
Постоянная уравнения	17,7	1,02	0,159	0,318
$z^{0,466}$ (при $z = 0,74$)	0,869			
$z^{0,266}$ (при $z = 0,7$)		0,909		
$M^{0,222}$ (при $M = 60$)	2,48			
$M^{0,222}$ (при $M = 18$)		1,90		
$d^{0,888}$ (при $d = 0,75$)	0,755			
$d^{0,888}$ (при $d = 1$)		1,00		
C			0,79	0,79
$\lambda_{ст}$			337	
$\frac{1}{R_{отл}} = \frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл}}$				9764
$W_{вн}^{0,2}$ (при $W_{вн} = 18 150$)	7,1		$W_{вн} = 18 150$	$W_{вн} = 18 150$
$W_n^{0,4}$ (при $W_n = 94 000$)		78		
$t_6 - t_m$ (при $t_6 = 91, t_m = 40$)	51		51	51
$T_6 - T_m$ ($T_6 = 38, T_m = 30$)		8		
$\Delta T_{ср}$	22,2	22,2	22,2	22,2

НОМОГРАММЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОТДАЧИ

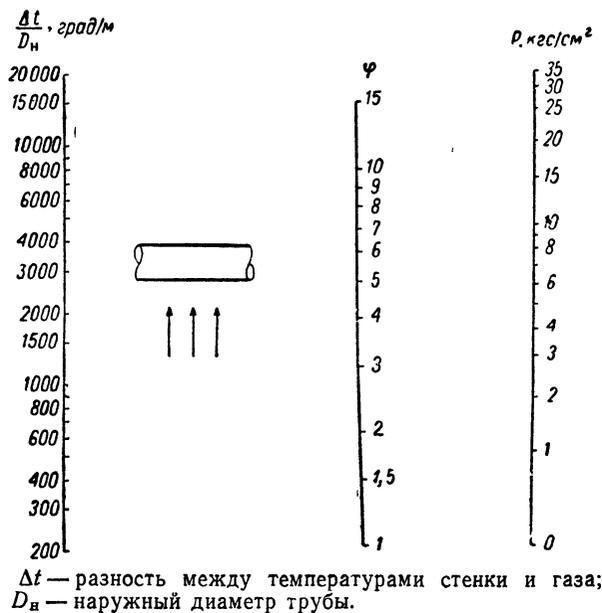
С целью быстрого определения коэффициентов теплоотдачи для некоторых жидкостей Стовер¹ составил таблицы и номограммы. В таблицах представлены коэффициенты теплоотдачи без учета поправок, определяемых по номограммам. При передаче физического тепла поправочный коэффициент учитывает отклонение скорости и диаметра трубы от единицы. В других случаях поправочный коэффициент учитывает разность температур, давление и нагрузку по конденсату.

Для определения коэффициента теплоотдачи из соответствующей таблицы выбирается значение так называемого исходного коэффициента, который умножается на поправочный множитель, определяемый по номограмме, сопровождающей эту таблицу. В этих

¹ Stoever, Chem. Met. Eng., 51, 5 (1944).

ТАБЛИЦА III-11

Исходные коэффициенты теплоотдачи [в ккал/(м² · ч · град)] от наружной поверхности одиночной горизонтальной трубы к газам в условиях естественной конвекции

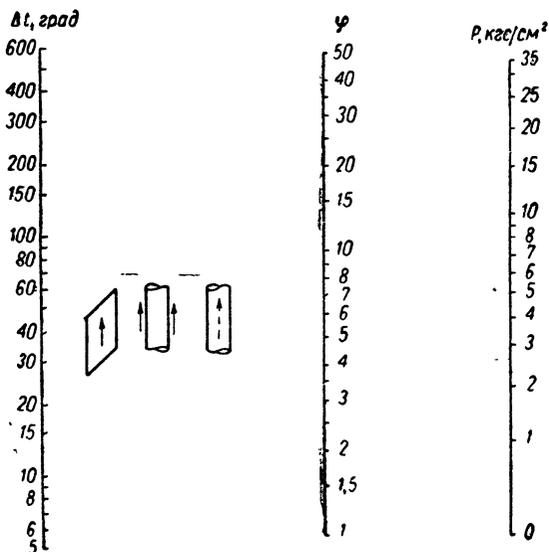


Вещество	Средняя температура пленки, °C						
	-50	0	50	100	150	200	250
Азот	4,47	4,40	4,33	4,24	4,15	4,10	3,98
Аммиак	4,15	4,35	4,64	4,87	5,12	5,28	5,43
Ацетилен	4,20	4,49	4,74	5,01	5,23	5,50	5,72
Ацетон	4,68	5,20	5,81	6,36	6,94
Бензол	5,04	5,81	6,69	7,25	7,82
Бутан	6,25	6,75	7,24	7,73	8,16	8,60
Водород	11,8	11,50	11,4	11,2	11,0	10,6
Водяной пар	3,91	3,97	4,05	4,18	4,38
Воздух	4,40	4,34	4,28	4,22	4,15	4,11	4,10
Гелий	9,55	9,40	9,15	9,00
Двуокись азота	4,05	3,80	3,61	3,45	3,32	3,17
Двуокись серы	2,89	2,94	2,98	2,98	2,98
Двуокись угле- рода	3,57	3,76	3,92	4,02	4,20	4,20	4,20
Изопентан	6,35	6,98	7,74	8,50	9,26	10,2
Кислород	4,47	4,43	4,38	4,34	4,25	4,15	4,10
Метан	5,28	5,72	5,95	6,23	6,50	6,70	6,99
Метилхлорид	3,13	3,56	3,90	4,25	4,59	4,94
Окись азота	4,20	4,17	4,14	4,09	4,01	3,95	3,86
Окись углерода	4,20	4,20	4,24	4,15	4,10	4,05	4,01
Сероводород	3,24	3,28	3,32
Хлор	2,72	2,68	2,69	3,69	2,64	2,59
Хлороформ	3,56	3,79	4,01	4,18	4,40
Этан	4,35	4,78	5,27	5,72	6,17	6,66	6,84
Этанол	5,70	5,65	5,52	5,48	5,37
Этилацетат	5,62	6,40	7,08	7,78	8,50
Этилен	4,05	4,74	5,12	5,42	5,77	6,11
Этиловый (диэти- ловый) эфир	7,09	7,72	8,40	8,66	9,80
Этилхлорид	4,15	4,37	4,58	4,77	4,98

ТАБЛИЦА III-12

Исходные коэффициенты теплоотдачи [в ккал/(м² · ч · град)] к газам, нагреваемым внутри или снаружи вертикальных труб или у вертикальной плоскости в условиях естественной конвекции

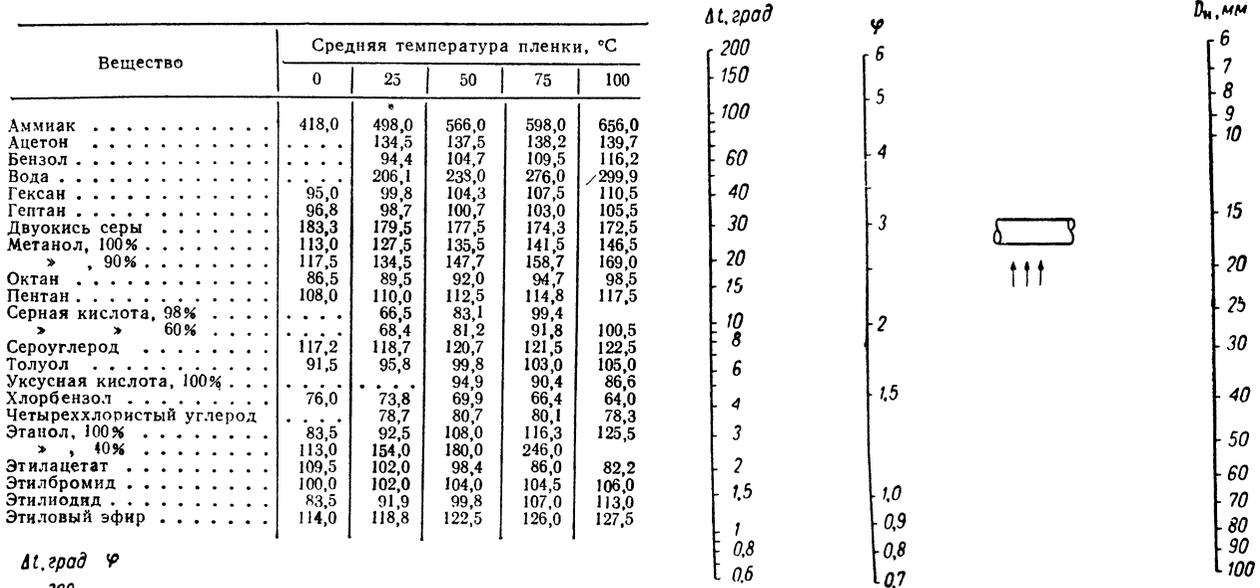
Вещество	Средняя температура пленки, °C						
	-50	0	50	100	150	200	250
Азот	2,54	2,35	2,20	2,09	1,95	1,85	1,78
Аммиак	2,44	2,44	2,44	2,39	2,39	2,34	2,34
Ацетилен	2,72	2,67	2,64	2,59	2,59	2,59	2,54
Ацетон	3,21	3,39	3,57	3,78	4,00
Бензол	3,57	3,90	4,34	4,74	5,08
Бутан	4,20	4,54	4,67	4,68	4,74	4,77
Водород	4,88	4,54	4,25	3,98	3,76	3,57	3,35
Водяной пар	2,13	2,05	2,00	1,95	1,91
Воздух	2,49	2,20	2,09	2,00	1,90	1,86
Гелий	3,86	3,51	3,32	3,16
Двуокись азота	2,59	2,29	2,10	1,94	1,80	1,66
Двуокись серы	1,84	1,75	1,71	1,66	1,62
Двуокись угле- рода	2,37	2,34	2,29	2,24	2,15	2,15	2,11
Изопентан	4,87	4,98	5,17	5,50	5,81	6,25
Кислород	2,54	2,39	2,25	2,13	2,00	1,90	1,82
Метан	2,23	2,20	2,14	2,10	2,05	2,00	1,96
Метилхлорид	2,05	2,23	2,35	2,50	2,64	2,78
Окись азота	2,44	2,29	2,15	2,05	1,95	1,80	1,73
Окись углерода	2,44	2,25	2,14	2,05	1,95	1,87	1,77
Сероводород	1,95	1,88
Хлор	1,80	1,74	1,65	1,56	1,51	1,47
Хлороформ	2,59	2,63	2,64	2,69	2,73
Этан	2,83	2,91	3,00	3,09	3,18	3,27	3,35
Этанол	4,25	3,45	3,27	3,07	2,86
Этилацетат	4,10	4,37	5,67	4,94	5,14
Этилен	2,59	2,67	2,70	2,74	2,84	2,88	2,92
Этиловый (диэти- ловый) эфир	5,04	5,17	5,44	5,66	5,98
Этилхлорид	2,70	2,68	2,64	2,64	2,60



Δt — разность между температурами стенки и газа.

ТАБЛИЦА III-13

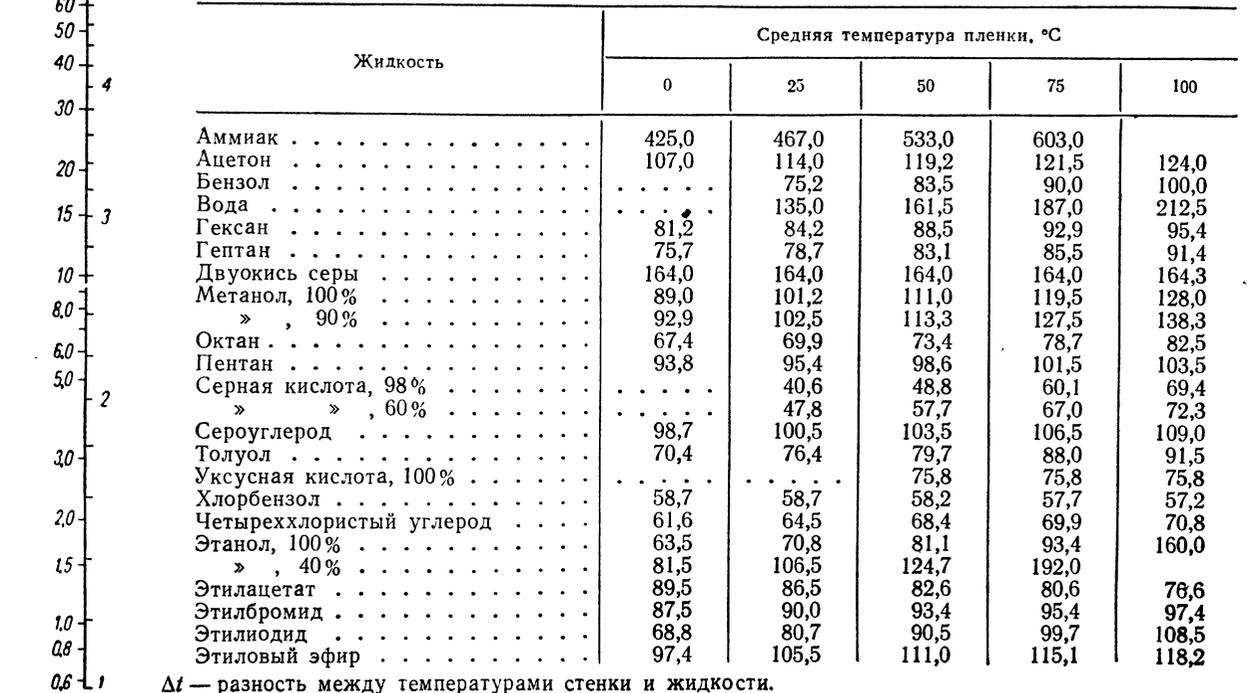
Исходные коэффициенты теплоотдачи [в ккал/(м²·ч·град)] к жидкостям, нагреваемым снаружи одиночной горизонтальной трубы в условиях естественной конвекции



Δt — разность между температурами стенки и жидкости;
 D_n — наружный диаметр трубы.

ТАБЛИЦА III-14

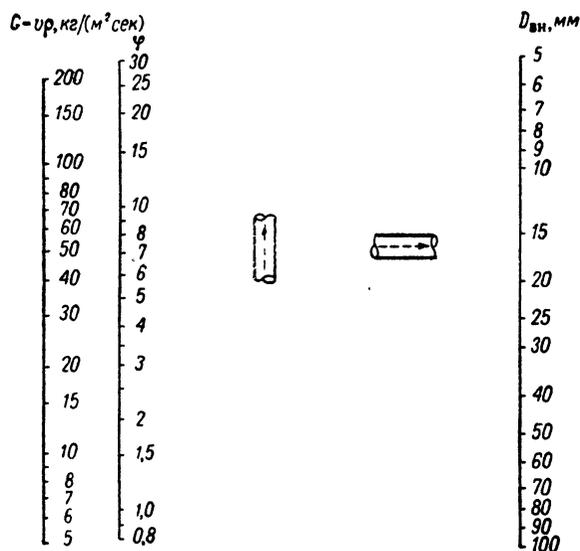
Исходные коэффициенты теплоотдачи [в ккал/(м²·ч·град)] к жидкостям, нагреваемым внутри или снаружи вертикальных труб (или у вертикальных поверхностей) при малых скоростях течения или в условиях естественной конвекции



Δt — разность между температурами стенки и жидкости.

ТАБЛИЦА III-15

Исходные коэффициенты теплоотдачи [в ккал/(м² · ч · град)] для газов, нагреваемых или охлаждаемых внутри горизонтальных и вертикальных труб в условиях турбулентного режима



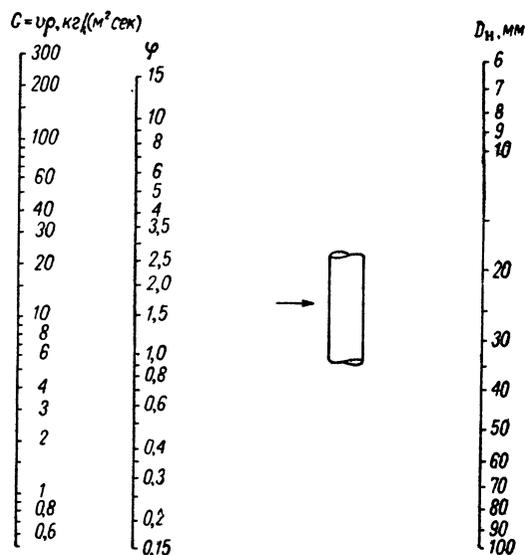
v — линейная скорость газа; ρ — плотность газа; $D_{вн}$ — внутренний диаметр трубы.

Вещество	Средняя температура пленки, °C						
	-50	0	50	100	150	200	250
Азот	18,85	19,55	20,15	20,70	21,10	21,30	21,80
Аммиак	25,35	28,55	30,90	32,80	34,50	35,80	37,10
Ацетилен	22,65	24,55	26,40	28,30	30,20	31,80	
Ацетон			20,00	22,50	25,80	30,40	34,80
Бензол			18,30	21,60	25,50	29,35	33,30
Бутан			23,50	27,25	28,40	31,40	32,80
Водород	225,0	236,0	244,0	253,0	262,0	270,5	279,0
Водяной пар			28,60	29,40	30,20	31,20	32,20
Воздух	17,65	18,60	19,30	19,99	20,45	20,75	21,10
Гелий	101,7	104,5	107,5	111,0	113,3	116,2	119,2
Двуокись азота	14,15	14,45	14,75	15,00	15,25	15,48	15,73
Двуокись серы			9,38	10,30	10,75	11,10	11,43
Двуокись углерода	13,18	14,45	15,51	16,35	17,05	17,80	18,50
Изопентан			24,00	26,95	30,40	34,30	38,70
Кислород	16,90	17,63	18,20	18,70	19,20	19,50	19,85
Метан	34,20	37,40	39,80	41,60	43,00	44,40	45,40
Метилхлорид	10,10	12,25	14,35	16,35	18,30	20,40	21,90
Окись азота	17,15	17,87	18,50	19,05	19,50	19,80	20,15
Окись углерода	17,62	18,70	19,60	20,45	21,10	21,70	22,60
Сероводород	13,53	14,50	14,75	16,55	17,57	18,40	19,25
Хлор	7,92	8,22	8,50	8,70	8,94	9,14	9,34
Хлороформ			9,44	10,20	11,05	11,85	12,70
Этан	21,30	24,50	27,90	31,00	34,25	37,40	40,90
Этанол			25,90	26,70	27,55	28,50	29,40
Этилацетат			19,10	22,20	25,15	27,70	30,40
Этилен	20,40	23,10	25,90	28,40	30,95	33,40	35,40
Этиловый (диэтиловый эфир)		23,85	26,50	29,30	32,70	36,10	42,30
Этилхлорид		15,67	17,35	18,42	19,00	19,65	20,10

ТАБЛИЦА III-16

Исходные коэффициенты теплоотдачи [в ккал/(м² · ч · град)] для газов, нагреваемых или охлаждаемых снаружи одиночной трубы при турбулентном режиме течения перпендикулярно к оси трубы

Вещество	Средняя температура пленки, °C						
	-50	0	50	100	150	200	250
Азот	37,3	40,3	42,8	44,9	46,5	48,0	49,8
Аммиак	44,7	53,4	60,4	66,0	71,4	76,4	80,4
Ацетилен	37,6	43,8	49,8	55,4	60,6	65,8	
Ацетон			30,9	39,7	47,1	54,9	62,6
Бензол			31,6	38,4	46,7	55,5	
Бутан		41,5	46,7	53,5	60,6	67,5	73,7
Водород	277,0	412,0	433	461	477	488	510
Водяной пар			49,4	54,6	59,1	63,0	67,5
Воздух	35,5	38,6	41,9	44,0	46,2	48,0	49,4
Гелий	205,0	225,0	237	249,0	259,0	269,0	284,0
Двуокись азота	27,2	28,2	28,9	29,4	30,9	31,6	32,5
Двуокись серы			19,1	20,7	22,1	23,3	24,3
Двуокись углерода	24,4	28,4	31,5	36,2	37,0	39,8	42,1
Кислород	34,7	37,7	40,1	42,3	44,4	46,2	48,0
Метан	38,5	41,6	44,3	47,0	49,4	52,0	54,7
Окись азота	33,8	36,9	39,6	42,0	44,0	46,0	47,7
Окись углерода	35,3	38,6	42,3	44,8	47,8	50,6	53,2
Сероводород	25,5	27,9	30,3	32,3	34,2	35,8	37,5
Хлор	14,45	15,60	16,3	17,8	18,80	19,7	20,7
Хлороформ			17,40	19,45	21,80	24,3	26,5
Этан	36,5	43,9	51,7	61,1			
Этанол			45,0	48,0		54,0	56,8
Этилацетат			32,7	39,0	45,7	48,6	56,5
Этилен	34,9	41,5	47,9	54,2	61,1	67,5	76,6
Этиловый (диэтиловый эфир)		39,2	45,0	51,4	58,7		77,7
Этилхлорид		24,6	32,5	33,9	34,1	34,3	34,7



v — линейная скорость газа; ρ — плотность газа; $D_{нв}$ — наружный диаметр трубы.

ТАБЛИЦА III-17

Исходные коэффициенты теплоотдачи [в ккал/(м²·ч·град)] для жидкостей, нагреваемых внутри горизонтальных или вертикальных труб в условиях турбулентного режима

Жидкость	Средняя температура пленки, °С				
	0	25	50	75	100
Амиллацетат	321,0	327,0	339,0	361,0	392,0
Аммиак	1945	2290	2670,0	3070,0	3490,0
Анилин	561,0	252,0	319,0	410,0	511,0
Ацетон	561,0	628,0	660,0	672,0	683,0
Бензол	165,5	418,0	490,0	532,0	607,0
Бутиловый спирт	165,5	283,0	348,0	444,0	552,0
Вода	1750	1940	2050		
Гексан	444,0	480,0	512,0	540,0	550,0
Гептан	415,0	445,0	478,0	514,0	588,0
Глицерин, 50%	386,0	550,0	747,0	998,0	1245,0
Двуокись серы	827,0	846,0	864,0	884,0	903,0
Изоамиловый спирт	150,0	219,0	301,0	378,0	478,0
Изопропанол	199,5	299,0	397,0	498,0	585,0
Метанол, 100%	490,0	579,0	640,0	694,0	735,0
Октан	373,0	404,0	432,0	457,0	480,0
Пентан	510,0	526,0	547,0	566,0	580,0
Серная кислота, 60%	399,0	472,0	560,0		
Сероуглерод	572,0	597,0	618,0	635,0	645,0
Толуол	407,0	450,0	487,0	521,0	558,0
Уксусная кислота, 100%	482,0	500,0	517,0		
» 50%	342,0	674,0	813,0	917,0	998,0
Хлорбензол	840,0	373,0	388,0	396,0	402,0
Хлористый кальций, 25%	840,0	1055	1410,0	1765	2160
Четыреххлористый угле- род	315,0	367,0	392,0	408,0	408,0
Этанол, 100%	332,0	408,0	492,0	579,0	667,0
Этилацетат	615,0	614,0	609,0	600,0	594,0
Этилбромид	498,0	524,0	572,0	564,0	584,0
Этиленгликоль	454,0	653,0	905,0	1205,0	1555,0
Этиловый (диэтиловый) эфир	551,0	583,0	615,0	647,0	677,0

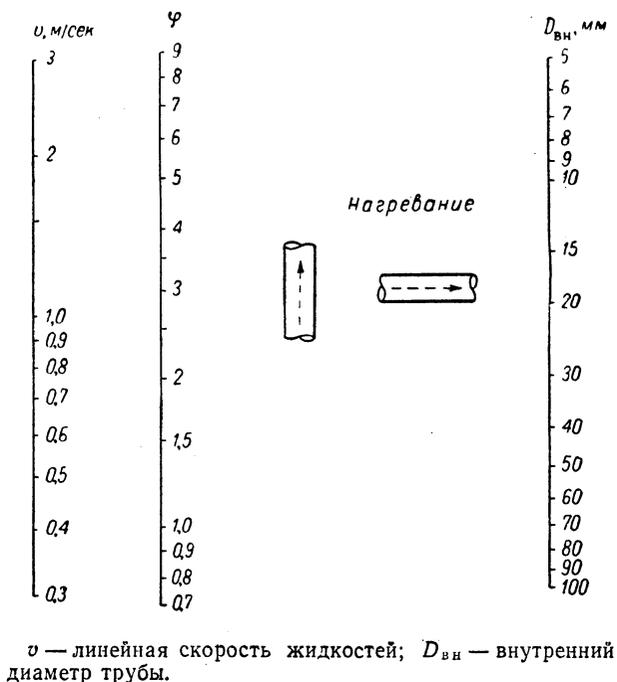
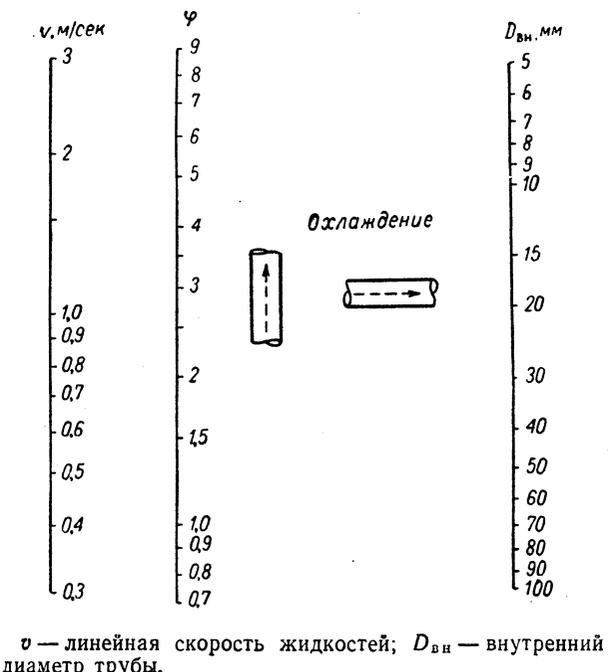


ТАБЛИЦА III-18

Исходные коэффициенты теплоотдачи [в ккал/(м²·ч·град)] для жидкостей, охлаждаемых внутри горизонтальных или вертикальных труб в условиях турбулентного режима



Жидкость	Средняя температура пленки, °С				
	0	25	50	75	100
Амиллацетат	243,0	252,0	258,0	262,2	266,0
Аммиак	1740,0	2180,0	2550,0	3410,0	4050,0
Анилин	190,0	238,0	348,0	439,0	
Ацетон	484,0	547,0	584,0	596,0	608,0
Бензол	132,0	347,0	417,0	478,0	538,0
Бутиловый спирт	132,0	191,0	261,0	346,0	441,0
Вода	1065,0	1505,0	1850,0	2160	
Гексан	370,0	409,0	443,0	475,0	505,0
Гептан	358,0	381,0	413,0	447,0	482,0
Глицерин, 50%	247,0	382,0	537,0	727,0	924,0
Двуокись серы	747,0	774,0	796,0	823,0	855,0
Изоамиловый спирт	143,0	211,0	290,0	375,0	
Изопропанол	209,0	294,0	365,0	479,0	
Метанол, 100%	392,0	476,0	536,0	598,0	660,0
Октан	298,0	330,0	360,0	385,0	408,0
Пентан	426,0	457,0	481,0	501,0	523,0
Серная кислота, 60%	222,0	292,0	338,0	385,0	365,0
Сероуглерод	525,0	552,0	580,0	591,0	618,0
Толуол	232,0	276,0	416,0	452,0	483,0
Уксусная кислота, 100%	358,0	372,0	385,0	387,0	
» 50%	660,0	795,0	901,0		
Хлорбензол	275,0	289,0	298,0	314,0	318,0
Хлористый кальций, 25%	662,0	915,0	1260,0	1660,0	207,0
Четыреххлористый угле- род	245,0	303,0	339,0	352,0	374,0
Этанол, 100%	244,0	312,0	385,0	465,0	550,0
Этилацетат	408,0	411,0	411,0	410,0	406,0
Этилбромид	440,0	474,0	502,0	528,0	552,0
Этиленгликоль, 50%	301,0	478,0	686,0	1020,0	
Этиловый (диэтиловый) эфир	461,0	510,0	547,0	588,0	625,0

ТАБЛИЦА III-19

Исходные коэффициенты теплоотдачи [в $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$] для жидкостей, нагреваемых или охлаждаемых снаружи одиночной трубы при течении, перпендикулярном к оси трубы

$v, \text{м/сек}$	φ	$D_{\text{н}}, \text{мм}$	Жидкость	Средняя температура пленки, °C				
				0	25	50	75	100
3 2 1,0 0,9 0,8 0,9 0,6 0,5 0,4 0,3	7 6 5 4 3 2 1,5 1,0 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5	6 7 8 9 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100	Амлацетат	566,0	497,0	463,0	433,0	401,0
			Аммиак	2570,0	2550,0	3150,0	3460,0	3780,0
			Анилин	524,0	615,0	720,0	836,0	
			Ацетон	834,0	874,0	903,0	911,0	916,0
			Бензол	648,0	701,0	760,0	820,0	
			Бутиловый спирт	477,0	518,0	597,0	715,0	862,0
			Вода	2090,0	2480,0	2750,0	3210,0	
			Гексан	644,0	674,0	702,0	725,0	744,0
			Гептан	637,0	665,0	687,0	705,0	722,0
			Глицерин, 50%	857,0	1085,0	1390,0	1775,0	
			Двуокись серы	1210,0	1090,0	1085,0	1080,0	1075,0
			Изоамиловый спирт	322,0	414,0	512,0	613,0	712,0
			Изопропанол	345,0	516,0	626,0	730,0	817,0
			Метанол, 100%	790,0	876,0	937,0	1005,0	1030,0
			» 90%	862,0	970,0	1050,0	1125,0	1175,0
			» 40%	862,0	1150,0	1395,0	1615,0	1795,0
			Октан	593,0	619,0	644,0	667,0	694,0
			Пентан	695,0	714,0	730,0	739,0	746,0
			Сероуглерод	808,0	819,0	830,0	838,0	845,0
			Серная кислота, 60%	608,0	697,0	743,0	815,0	
Толуол	677,0	707,0	730,0	747,0				
Уксусная кислота, 100%			682,0	656,0	632,0			
Уксусная кислота, 50%			1340,0	1455,0	1530,0			
Хлорбензол	651,0	540,0	526,0	513,0	502,0			
Хлористый кальций, 25%	1510,0	1610,0	2230,0	2490,0	3150,0			
Четыреххлористый углерод		536,0	562,0	568,0	572,0			
Этанол, 100%	587,0	671,0	754,0	835,0	909,0			
» 40%	851,0	1175,0	1515,0	1855,0	2090,0			
Этилацетат	725,0	683,0	652,0	614,0	549,0			
Этилбромид	658,0	683,0	698,0	707,0	717,0			
Этиленгликоль, 50%	912,0	1215,0	1550,0	1905,0	2300,0			
Этиловый (диэтиловый) эфир	738,0	771,0	803,0	841,0	866,0			

v — линейная скорость жидкостей; $D_{\text{н}}$ — наружный диаметр трубы.

ТАБЛИЦА III-20

Исходные коэффициенты теплоотдачи [в $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$] при конденсации насыщенных паров на поверхности горизонтальной трубы

Вещество	Средняя температура пленки, °C					$N D_{\text{н}}, \text{мм}$	φ	$W, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
	25	50	75	100	125			
Аммиак	14750	16010	17300	18 300	19 000	6 8 10 15 20 30 40 50 80 100 150 200 300 400 500 800 1000 1500 2000	2,5 2,0 1,5 1,0 0,8 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,15 0,1	10 15 20 30 40 50 60 80 100 150 200 300 400 500 600 800 1000
Анилин	1685	2050	2 880	3 520	4 170			
Ацетон	3780	3890	3930	3 890	3 820			
Бензол	2850	3080	3 290	3 500	3 710			
Водяной пар	10 450	13 100	15 680	18 200	20 500			
Гексан	2 630	2 740	2 840	2 910	2 970			
Гептан	2 520	2 710	2 870	2 990	3 090			
Двуокись серы	60 300	56 800	51 100	45 300	42 800			
Изопропиловый спирт	1 690	2 140	2 470	2 740	2 940			
Метанол	2 560	3 980	4 350	4 680	4 980			
Октан	2 430	2 550	2 650	2 730	2 810			
Сероуглерод	4510	4550	4 540	4 480	4 380			
Уксусная кислота	2 460	2380	2 240	2 030				
Хлороформ	3 740	3 980	4 210	4 440	4 680			
Четыреххлористый углерод	2 750	2 810	2 600					
Этанол	2 580	2 840	3 110	3 390	3 680			
Этилацетат	3 610	3 890	4 160	4 400	4 610			
Этиловый (диэтиловый) эфир	3 090	3 190	3 260	3 330	3 380			

N — число труб, расположенных одна над другой; $D_{\text{н}}$ — наружный диаметр трубы; W — массовая скорость конденсата, отнесенная к единице поверхности трубы.

случаях принимаются следующие допущения: 1) система находится в установившемся состоянии, т. е. температурный градиент не меняется во времени; 2) лучистым теплообменом можно пренебречь (или для него нужно провести специальный расчет); 3) температуру пленки можно определить как среднюю арифметическую из температуры стенки и температуры в ядре потока жидкости. Температура стенки обычно неизвестна, но ее можно рассчитать методом последовательных приближений. Значения исходных коэффициентов теплоотдачи для различных случаев приведены в табл. III-11—III-20.

ЛИТЕРАТУРА

Brown, Marco, Introduction to Heat Transfer, 3 ed., New York, 1958. — Drew, Hoopes, Advances in Chemical Engineering, New York, vol. 1, 1956; vol. 2, 1958. — Eckert, Drake, Heat and Mass Transfer, 2 ed., New York, 1959. — Hutchinson, Industrial Heat Transfer, 1952. — Ingersoll, Zobel, Ingersoll, Heat Conduction, Madison, Wis., 1954. — Jakob, Heat Transfer, New York, vol. 1, 1949; vol. 2, 1957. — Jakob, Hawkins, Elements of Heat Transfer, 3 ed., New York, 1957. — Hays, London, Compact Heat Exchangers, New York, 1958. — Kern, Process Heat Transfer, New York, 1950. — Knudsen, Katz, Fluid Dynamics and Heat Transfer, New York, 1958. — McAdams, Heat Transmission, 3 ed., New York, 1954. — Schack, Industrial Heat Transfer, New York, 1933. — Stever, Applied Heat Transmission, New York, 1941.

ПЕРЕНОС ТЕПЛА ЛУЧЕИСПУСКАНИЕМ

ОБОЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИН И ИХ РАЗМЕРНОСТИ

A — поглощательная способность.
 C_{CO_2} — безразмерный коэффициент, учитывающий влияние общего давления на излучение CO_2 .
 C_{H_2O} — безразмерный коэффициент, учитывающий влияние общего давления и парциального давления H_2O на излучение H_2O .
 $(C_p)_{cp}$ — средняя теплоемкость топочных газов, $ккал/(кг \cdot град)$.
 F — площадь поверхности, $м^2$.
 F_x — площадь поверхности для холодного тела (сток), $м^2$.
 F_R, F_S, F_T, F_1, F_2 — площадь отражающих поверхностей, $м^2$.
 F_1, F_2 — площадь поверхностей типа «источник — сток», $м^2$.
 I — интенсивность излучения, $ккал/(м^2 \cdot ч)$.
 $K_{o, n}$ — общий коэффициент теплопередачи в окружающее пространство (через термоизоляцию), $ккал/(м^2 \cdot ч \cdot град)$.
 L — длина пути луча (толщина слоя) при излучении газов, $м$.
 M — молекулярная масса, $кг/кмоль$.
 $N_{ч}$ — интенсивность излучения черной поверхности, отнесенная к единице телесного угла в направлении, перпендикулярном к поверхности, $ккал/(м^2 \cdot ч)$.
 p_{CO_2}, p_{H_2O} — парциальное давление CO_2 и H_2O , $ат$.
 P — давление газа, $ат$.
 $P_{общ}$ — общее давление, $ат$.
 q — скорость теплопередачи (тепловой поток), $ккал/ч$.
 $q_{пл}$ — тепловой поток от пламени, $ккал/ч$.
 $q_{пот}$ — потери тепла в окружающее пространство, $ккал/ч$.
 q_x — тепловой поток к холодной поверхности (сток), $ккал/ч$.
 S — плотность излучения сернистого газа, $ккал/(м^2 \cdot ч)$.
 t — термометрическая температура, $°C$.
 T — абсолютная температура, $°K$.
 T_r — температура газа.
 T_3, T_k — температура зеленого и красного свечения.
 T_o — основная температура.
 $T_{пв}$ — температура поверхности.
 $T_{пл}$ — температура пламени.
 T_x — температура холодного тела (сток).
 w_r — расход горючего газа, $кг/ч$.

W — общая излучательная способность, $ккал/(м^2 \cdot ч)$.
 $W_{ч}$ — излучательная способность абсолютно черного тела, $ккал/(м^2 \cdot ч)$.
 $W_{ч, \lambda}$ — излучательная способность для монохроматического излучения.
 α — коэффициент теплоотдачи конвекцией, $ккал/(м^2 \cdot ч \cdot град)$.
 ϵ — излучательная способность, безразмерная величина.
 ϵ' — эффективная излучательная способность.
 θ — угол.
 η — коэффициент полезного действия.
 λ — длина волны, $см$.
 σ — константа Стефана — Больцмана.
 φ — безразмерный геометрический коэффициент, учитывающий непосредственный теплообмен между двумя поверхностями.
 φ_{12} — то же от поверхности 1 к поверхности 2, отнесенный к поверхности F_1 .
 φ_{21} — то же от поверхности 2 к поверхности 1, отнесенный к поверхности F_1 .
 $\bar{\varphi}$ — безразмерный геометрический коэффициент, учитывающий суммарное излучение между абсолютно черными поверхностями с учетом наличия отражающих поверхностей.
 φ' — безразмерный коэффициент, учитывающий теплообмен между серыми поверхностями.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА

Процесс теплопередачи от одного тела к другому зависит в значительной мере от температуры, при которой он происходит. При очень низких температурах тепло передается главным образом теплопроводностью, т. е. в результате перехода избытка кинетической энергии от одних молекул к другим. В жидкостях и газах наряду с теплопроводностью тепло переносится конвекцией, т. е. путем перемещения отдельных частей самой жидкости, находящейся в видимом (макроскопическом) движении. Кроме этих двух видов переноса тепла даже при невысоких температурах заметную роль играет и третий вид — лучеиспускание. Тепловое движение вызывает возмущения внутри самих молекул и атомов, вследствие которого они излучают энергию. Количество излучаемой молекулами и атомами энергии зависит только от их температуры (т. е. интенсивности возбуждающего эти молекулы теплового движения). Излучение данной молекулы или атома не зависит от излучения соседних частиц. Лучистая энергия, распространяясь в пространстве, попадает на приемники, способные поглощать ее и превращать снова в

теплоту. Часть лучистой энергии поглощается средой, находящейся между излучателем и приемником. Сопоставляя явления теплопроводности и конвекции, с одной стороны, и явления лучеиспускания, с другой, мы видим, что первые существенно зависят от разности температур и очень мало зависят от их абсолютных значений, тогда как лучеиспускание в значительной мере возрастает с повышением температуры. Из этого следует, что при низких температурах главную роль в теплопередаче играют теплопроводность и конвекция, а при высоких — лучеиспускание.

ПРИРОДА ЛУЧЕИСПУСКАНИЯ

Если два сравнительно небольших тела с поверхностями F_1 и F_2 помещены в большом вакуум-пространстве, полностью изолированном от внешней среды, то по достижении системой термического равновесия эти тела будут излучать энергию с потоками F_1W_1 и F_2W_2 . Здесь W_1 и W_2 — количество энергии, излучаемой за единицу времени с единицы поверхности соответствующего тела и проходящей через полусферу, расположенную над каждым элементом поверхности. Пусть энергия, которую излучают ограничивающие стенки и получает единица поверхности каждого малого тела, помещенного в рассматриваемый объем, равна единице. Если два тела имеют поглощательную способность (доля поглощенной лучистой энергии, падающей на поверхность), равную A_1 и A_2 , то энергетический баланс для обоих тел можно записать в виде:

$$IF_1A_1 = F_1W_1 \quad \text{и} \quad IF_2A_2 = F_2W_2$$

Отсюда следует:

$$\frac{W_1}{A_1} = \frac{W_2}{A_2} = \frac{W_x}{A_x}$$

где x — порядковый номер тела.

Это обобщение, заключающееся в том, что в условиях термического равновесия отношение полного излучения поверхности к ее поглощательной способности одинаково для всех тел, известно под названием закона Кирхгофа. Так как поглощательная способность A не может превышать единицы, то закон Кирхгофа определяет верхний предел для величины W , обозначаемый $W_{\text{ч}}$. Поверхность, обладающая максимальной излучательной способностью, называется идеальным излучателем. Тело с такой поверхностью должно иметь поглощательную способность, равную единице, и, следовательно, отражательную способность, равную нулю. Такое тело называют абсолютно черным. Отношение энергии полного излучения данной поверхности к энергии полного излучения абсолютно черного тела называется степенью черноты поверхности ϵ . Возможна другая формулировка закона Кирхгофа: в условиях термического равновесия степень черноты поверхности равна ее поглощательной способности.

Излучение абсолютно черного тела определяется исключительно его температурой. Установлено, что теплота излучения пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры. Соотношение

$$W_{\text{ч}} = \sigma T^4 \quad (\text{III-96})$$

известно под названием закона Стефана — Больцмана, а коэффициент пропорциональности σ называется константой Стефана — Больцмана. Константа $\sigma = 4,92 \times 10^{-8} \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{°K}^4)$.

Другие свойства излучения черного тела, представляющие интерес с точки зрения теплопередачи, относятся к распределению излучения в спектре и измене-

нию этого распределения в зависимости от температуры. Если $W_{\text{ч}, \lambda}$ — энергия монохроматического излучения при длине волны λ , так что $W_{\text{ч}, \lambda} d\lambda$ — энергия, излучаемая единицей поверхности за единицу времени в интервале длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$, то соотношение между $W_{\text{ч}, \lambda}$, λ и T можно выразить законом Планка:

$$W_{\text{ч}, \lambda} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (\text{III-97})$$

где $c_1 = 3,18 \cdot 10^{-16} \text{ ккал} \cdot \text{м}^2/\text{ч}$; $c_2 = 1,433 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{°K}$.

Согласно закону Планка энергия монохроматического излучения при любой температуре изменяется от 0 при $\lambda=0$ до максимального значения и вновь обращается в 0 при $\lambda \rightarrow \infty$. При любой длине волны она возрастает с увеличением температуры, однако значения, соответствующие малым длинам волн, возрастают быстрее, так что максимальное значение смещается в сторону малых длин волн по мере повышения температуры. Положение максимума обратно пропорционально абсолютной температуре (закон смещения Вина), что вытекает из уравнения (III-97). Соотношение имеет вид $\lambda_{\text{max}} T = 2,885 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{°K}$. Степень черноты поверхности ϵ (или, более точно, полное полусферическое излучение), в отличие от энергии монохроматического излучения ϵ_{λ} (коэффициента излучения при длине волны λ) и от энергии направленного излучения ϵ_{θ} (коэффициента излучения в направлении, составляющем угол θ с нормалью к поверхности), изменяется в зависимости от температуры поверхности, шероховатости ее, а также от наличия окислов на металлической поверхности.

В табл. III-21 представлены коэффициенты излучения для различных поверхностей, которые могут изменяться в широких пределах для одного и того же материала. Несмотря на то, что величины, приведенные в таблице, строго говоря, относятся к энергии нормального излучения с поверхности (за небольшими исключениями), их можно использовать с пренебрежимо малой погрешностью как величины полусферической излучательной способности. Исключение составляют хорошо отполированные металлические поверхности, для которых полусферическая излучательная способность на 15—20% выше по сравнению с излучательной способностью в направлении нормали к поверхности.

При рассмотрении степени черноты поверхности следует отметить следующее:

1) Излучательные способности металлических проводников оказываются весьма низкими и пропорциональными абсолютной температуре; при этом коэффициент пропорциональности для различных металлов изменяется как квадратный корень из их удельного электрического сопротивления при стандартной температуре. Однако сравнение различных металлов по этому признаку возможно лишь при условии полного отсутствия следов окисления или повреждения полированной поверхности. Излучательная способность плохо отполированной поверхности может в несколько раз превышать теоретическую величину.

2) Излучательная способность у непроводящих материалов обычно намного выше по сравнению с металлами, и в отличие от металлов она обычно уменьшается с повышением температуры.

3) Излучательная способность при низких температурах для большинства неметаллов выше 0,8.

4) Для железа и стали излучательная способность колеблется в зависимости от степени окисления и шероховатости. Для чистых металлических поверхностей она колеблется в пределах $0,05 \div 0,45$ при низких температурах и $0,4 \div 0,7$ при высоких; окисленные или

ТАБЛИЦА III-21

Общая излучательная способность (степень черноты) ϵ для различных поверхностей

Поверхность	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	Литература	Поверхность	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	Литература
Металлы и их окислы							
<i>Алюминий</i>							
Хорошо отполированная пластина (98,3% Al)	225—580	0,039—0,057	22	Железная пластина, совершенно прожравевшая	20	0,685	19
Отполированная пластина	23	0,040	19	Прокатное листовое железо	20	0,657	19
Шероховатая пластина	25	0,055	19	Оксидированное железо	100	0,736	23
Окисленный при 595° С	200—600	0,11—0,19	6	Чугун, окисленный при 595° С	200—600	0,64—0,78	6
Алюминиевые покрытия	38	0,216	24	Сталь, окисленная при 595° С	200—600	0,79—0,79	6
Поверхности, покрытые алюминием и нагретые до 595° С:				Электролитическое железо, гладкое, окисленное	127—527	0,78—0,82	22
красной меди	200—600	0,18—1,19	6	Окись железа	506—1206	0,85—0,89	10
стальная	200—600	0,52—0,57	6	Шероховатое литое железо	927—1015	0,87—0,95	18
<i>Вольфрам</i>							
Нить изношенная	27—3315	0,032—0,35	14	Листовая сталь с грубым слоем окиси	25	0,80	19
Нить	3315	0,39	16	Листовая сталь с плотным блестящим слоем окиси	25	0,82	19
<i>Железо и сталь</i>							
Чистая поверхность (или с очень тонким слоем окиси)				Литая гладкая пластина	25	0,80	19
Электролитическое железо, хорошо отшлифованное	175—225	0,052—0,064	22	Литая шероховатая пластина	25	0,82	19
Отшлифованное железо	425—1025	0,144—0,377	11	Шероховатый, сильно окисленный чугун	38—250	0,95	4
Железо, свежезачищенное наждаком	20	0,242	19	Сварочное железо, окисленное, матовое	20—360	0,94	4
Отшлифованный чугун	200	0,21	6	Стальная шероховатая пластина	38—370	0,94—0,97	24
Сварочное железо, хорошо отшлифованное	38—250	0,28	4	Сталь типа X18N9 (18% Cr, 9% Ni после 42 ч нагрета при 527° С)	215—525	0,62—0,73	25
Свежеобточенный чугун	22	0,435	19	<i>Расплавленный металл</i>			
Сталь типа X18N9 (18% Cr, 9% Ni) с шероховатой серебристой поверхностью	215—490	0,44—0,36	25	Чугун	1300—1400	0,29—0,29	2
Отшлифованное стальное литье	771—1038	0,52—0,56	18	Мягкая сталь	1600—1800	0,28—0,28	2
Шероховатая листовая сталь	940—1200	0,55—0,60	18	<i>Золото</i>			
Гладкое листовое железо	900—1038	0,55—0,60	18	Чистое, тщательно отполированное	225—625	0,018—0,035	22
Обточенный чугун	880—1000	0,60—0,70	18	<i>Латунь</i>			
<i>Окисленная поверхность</i>							
Железная пластина, протравленная и прокорродировавшая	20	0,612	19	Хорошо отполированная при содержании: 73,2% Cu, 26,7% Zn	246—357	0,028—0,031	22
				62,4% Cu, 36,8% Zn, 0,4% Pb, 0,3% Al	257—376	0,033—0,037	22
				82,9% Cu, 17,0% Zn	277	0,030	22

Продолжение

Поверхность	t, °C	ε	Литература	Поверхность	t, °C	ε	Литература
Холоднокатаная, отшлифованная (направление шлифовки видно) . . .	21	0,038	19	<i>Никелевые сплавы</i>			
Холоднокатаная, отшлифованная (немного разъеденная)	23	0,043	19	Хромоникелевый сплав	50—1035	0,64—0,76	11
Отшлифованная	40—315	0,096—0,096	24	Никелин (18—32% Ni, 55—68% Cu, 20% Zn) серый, окисленный	21	0,262	19
Прокатанная пластина (естественная поверхность)	22	0,06	19	Сплав состава 20% Ni, 25% Cr; поверхность темная, загрязненная, окисленная в процессе работы	215—525	0,90—0,97	25
Прокатанная пластина, зачищенная грубой наждачной бумагой	22	0,20	19	Сплав состава 60% Ni, 12% Cr с гладким, черным, твердым слоем окиси, образовавшейся в процессе работы	270—570	0,89—0,82	25
Матовая окисленная поверхность	50—350	0,22	4	<i>Олово</i> (листовое железо, покрытое оловом)	24,4	0,043 и 0,064	19
Окисленная при 595° С	200—545	0,61—0,59	6	<i>Платина</i>			
<i>Медь красная</i>				Чистая отшлифованная	225—625	0,054—0,104	22
Тщательно отшлифованная, электролитическая	80	0,018	12	Полоса	925—1625	0,12—0,17	9
Обыкновенная, отшлифованная (зачищенная наждаком, но с остатками углублений)	20	0,030	19	Нить	25—1225	0,036—0,192	13
Обыкновенная, отполированная (но не зеркальная)	22	0,072	19	Проволока	225—1375	0,073—0,182	15
Хорошо отполированная	117	0,023	5	<i>Ртуть</i>	0—100	0,09—0,12	26
Пластина после длительного нагрева, с толстым слоем окиси	25	0,78	19	<i>Свинец</i>			
Пластина, нагретая до 595° С	200—600	0,57—0,57	6	Чистый (99,96%), неокисленный	125—225	0,057—0,075	22
Закись меди	800—1100	0,66—0,54	3	Серый окисленный	25	0,281	19
Расплавленная медь	1077—1227	0,16—0,13	3	Окисленный при 200° С	200	0,63	6
<i>Молибден в нитях</i>	725—2600	0,096—0,292	17	<i>Серебро</i>			
<i>Монель-металл</i> , окисленный при 595° С	200—595	0,41—0,46	6	Чисто отшлифованное	225—625	0,0198—0,0324	22
<i>Никель</i>				Отшлифованное	37—371	0,0221—0,0312	24
Нанесенный гальваническим способом на отшлифованное железо, затем отшлифованный	23	0,045	19	Серпентин полированный	23	0,900	19
Технически чистый (98,9% Ni, Mn), отшлифованный	225—375	0,07—0,087	22	<i>Тантал</i> (нить)	1325,7—2526	0,194—0,31	17
Нанесенный гальваническим способом на протравленное железо, неотшлифованный	20	0,11	19	<i>Цинк</i>			
Проволока	185—1050	0,096—0,186	11	Отшлифованный (99,1%)	227—327	0,045—0,053	22
Пластина, окисленная при 595° С	200—600	0,37—0,48	6	Окисленный при 400° С	400	0,11	6
Окись никеля	650—1250	0,59—0,86	8	Гальваническое покрытие на листовом железе, довольно светлое	28	0,228	19
				Гальваническое покрытие на листовом железе, серое, окисленное	24	0,276	19

Продолжение

Строительные, огнеупорные и другие материалы

Поверхность	t, °C	ε	Литература	Поверхность	t, °C	ε	Литература
<i>Асбест</i>				Черный блестящий лак, распыленный по железу	24	0,875	19
Картон	23	0,96	19	Черный блестящий шеллак по листу железа, покрытому оловом	21	0,821	19
Бумага	40—370	0,93—0,945	24	Черный матовый шеллак	75—146	0,91	20
<i>Бумага тонкая</i>				Черный лак	38—93	0,80—0,95	24
Наклеенная на железную пластину, покрытую оловом	19	0,924	19	Матовый черный лак	38—93	0,96—0,98	24
Наклеенная на шероховатую железную пластину	19	0,929	19	Белый лак	38—93	0,80—0,95	24
<i>Алюминиевые краски и лаки</i>				16 различных масляных красок	100	0,92—0,96	23
10% Al, 22% лака, по шероховатой или гладкой поверхности	100	0,52	23	<i>Огнеупорные материалы (40 образцов)</i>	590—1000	0,65—0,90	21
26% Al, 27% лака по шероховатой или гладкой поверхности	100	0,3	23	<i>Резина</i>			
Другие алюминиевые краски, разного времени покраски и с разным содержанием Al	100	0,27—0,67	23	Эбонит с глянцевитой поверхностью	23	0,945	19
Алюминиевый лак по шероховатой пластине	21	0,39	19	Мягкая серая шероховатая резина	24	0,859	19
Алюминиевая краска после нагрева до 327° С	150—315	0,35	22	<i>Толь</i>	21	0,91	19
<i>Вода</i>	0—100	0,95—0,963	27	<i>Углерод</i>			
<i>Кирпич</i>				Т-уголь (Gebr. Siemens), зольность 0,9%	125—625	0,81—0,79 ¹	22
Красный, шероховатый, без больших неровностей	20	0,93	19	Угольная нить	1040—1600	0,526	7
Динас, неглазурованный, шероховатый	1000	0,80	18	Сажа свечи	100—270	0,952	20
Динас, глазурованный, шероховатый	1100	0,85	18	Покрытие из ламповой сажи на жидком стекле	100—183 125—225	0,959—0,947 0,957—0,952	12 22
Шамотный глазурованный	1100	0,75	18	Тонкий слой сажи на железной пластине	20,5	0,927	19
<i>Кварц шероховатый, плавленный</i>	21	0,932	19	Толстый слой сажи	20	0,967	19
<i>Краска, политура, лак</i>				Ламповая сажа, слой в 0,075 мм и толще	40—370 22	0,945 0,924	24 19
Белоснежный эмалевый лак, по шероховатой железной пластине	23	0,906	19	<i>Фарфор глазурованный</i>			
				<i>Штукатурка известковая</i>	10—88	0,691	4
				<i>Эмаль, стекло, гипс и др.</i>			
				Эмаль плавленая, на железе	19	0,897	19
				Стекло гладкое	22	0,937	19
				Гипс, толщина слоя 0,5 мм на гладкой или зачерненной пластине	21	0,903	19

¹ В начале опыта, при 125° С, ε = 0,72, а при дальнейшем нагревании достигло значений, указанных в таблице.

Поверхность	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	Литература	Поверхность	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	Литература
Мрамор, светлосерый, отполированный	22	0,895	19	+ 0,125 мм масла		0,72	
Масло на отшлифованном никеле (смазочное масло); отшлифованная чистая поверхность	20	19	толстый слой масла		0,82	
+ 0,025 мм масла		0,045		Слой масла на алюминиевой фольге (льняное масло)			23
+ 0,050 мм масла		0,27		Алюминиевая пластина чистая	100	0,087	
		0,46		+ 1 слой масла	100	0,561	
				+ 2 слоя масла	100	0,574	

Литература к табл. III-21

1. Siegel, Sitzungsber. Akad. Wien, 116, 2A, 1203 (1907). — 2. Thwing, Phys., Rev., 26, 190 (1908). — 3. Burgess, Bur. Stand. Bull., 6, Sci. Paper 121, 111 (1909). — 4. Wamsler, Z. Ver. deut. Ing., 55, 599 (1911); Forschungsarb. Ver. deut. Ing., 98 (1911). — 5. Westphal, Verh. phys. Ges., (2), 14, 987; 15, 897 (1912). — 6. Randolph, Overholzer, Phys. Rev., 2, 144 (1913). — 7. Lummer, Electrotech. Z., 34, 1428 (1913). — 8. Burgess, Foote, Bur. Stand. Bull., 11, Sci. Paper 224, 61 (1914). — 9. Foote, Bur. Stand. Bull., 11, Sci. Paper 243, 607 (1914); J. Wash. Acad., 5, 1 (1915). — 10. Burgess, Foote, Bur. Stand. Bull., 12, Sci. Paper 249, 83 (1915).

11. Suddam, Phys. Rev., (2), 5, 497 (1915). — 12. Hoffman, Z. Phys., 14, 310 (1923). — 13. Davison, Weeks, J. Optical Soc. Am., 8, 581 (1924). — 14. Forsythe, Worthing, Astro-

phys. J., 61, 146 (1925). — 15. Geiss, Physica, 5, 203 (1925). — 16. Zwicker, Arch. Néerb., IIIA, 9, 207 (1925). — 17. Worthing, Phys. Rev., (2), 28, 190 (1926). — 18. Polak, Z. Tech. Phys., 8, 307 (1927). — 19. Schmidt, Beih. Gesundh.-Ing., Beiheft 22, Reihe I, p. 1 (1927). — 20. Wenzl, Morawe, Stahl u. Eisen, 47, 867 (1927).

21. Wetzler, Dissertation Darmstadt, 1927. — 22. Schmidt, Forthmann, Mitt. K. W.-Inst. Eisenforsch., Abhandl., 109, 225 (1928). — 23. Private Communication from Standard Oil Development Co., 1928. — 24. Heilman, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, F. St. Power, Sec., Surface Heat Transmission, 1929. — 25. Rice, MIT Thesis in Fuel and Gas Engineering, 1931. — 26. Расчет по формуле Фура, 1932. — 27. Расчет по спектральным характеристикам.

шероховатые поверхности имеют при низких температурах излучательную способность $0,6 \div 0,95$, а при высоких $0,9 \div 0,95$.

Поглощательная способность A поверхности зависит от тех же факторов, которые определяют ее излучательную способность, а также от качественной характеристики излучения, измеряемого его распределением в спектре. Можно придать величине A два индекса, первый из которых указывает температуру приемника излучения, а второй — температуру падающего излучения.

В соответствии с законом Кирхгофа, излучательная способность поверхности при температуре T_1 равна поглощательной способности A_{11} , которую проявляет поверхность по отношению к излучению абсолютно черного тела, имеющего с нею одинаковую температуру; иначе говоря, поверхность, обладающая малой излучательной способностью, является одновременно и плохим теплоприемником (или хорошим теплоотражателем, рефлектором) для лучистой энергии. Если монохроматическая поглощательная способность A_λ существенно меняется с изменением длины волны и гораздо менее заметно — с изменением температуры (что в общем случае имеет место), то общая поглощательная способность A_{12} будет в большей степени зависеть от температуры T_2 , чем от T_1 . Экспериментальные величины A_{12} при температуре $21,5^\circ\text{C}$ для большой группы металлов уменьшаются от $0,8 \div 0,95$ при 0°C до $0,1 \div 0,9$ при 2500°C . Величина A_{12} для металлов приблизительно соответствует излучательной способности, определенной при $T = \sqrt{T_1 T_2}$.

В случае, когда A_λ — постоянная величина, не зависящая от λ , поверхность называется серой. Ее полная поглощательная способность A не зависит от распре-

деления энергии в спектре падающего излучения; тогда $A_{11} = A_{12} = A_1$, т. е. излучательной способностью ϵ можно заменить величину A , даже если температуры падающего излучения и приемника излучения не равны между собой.

ИЗЛУЧЕНИЕ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЯМИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, РАЗДЕЛЕННЫХ НЕПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

Геометрический фактор ϕ

Общая потеря энергии $q_{1\text{общ}}$ путем излучения от тела, имеющего температуру T_1 , в окружающее (абсолютно черное) пространство с температурой T_2 ($T_2 < T_1$), определяется равенством:

$$q_{1\text{общ}} = 4,9F_1 \left[\epsilon \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - A_{12} \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \text{ ккал/ч} \quad (\text{III-98})$$

где F_1 измеряется в м^2 , а T_1 и T_2 — в $^\circ\text{K}$.

В случае, если $A_{12} = \epsilon_1$, т. е. для серого тела, это выражение можно упростить, придав ему следующий вид:

$$q_{1\text{общ}} = 4,9F_1 \epsilon_1 \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \text{ ккал/ч} \quad (\text{III-99})$$

Более сложным и достаточно важным в промышленном отношении случаем теплопереноса является лучистый теплообмен в системе, состоящей из нескольких поверхностей с различными температурами и излучательными способностями. Этот случай рассматривают, вводя понятие о геометрическом факторе ϕ . Фактор ϕ_{12} определяется как та доля излучения поверхности F_1

во всех направлениях, которая воспринимается поверхностью F_2 . Этот фактор определяется следующим образом. Представим себе на абсолютно черной поверхно-

деления полученного результата на $F_1 W_{ч1}$ можно получить величину φ_{1-2} , искомую долю излучения с поверхности F_1 во всех направлениях, пересекающихся с

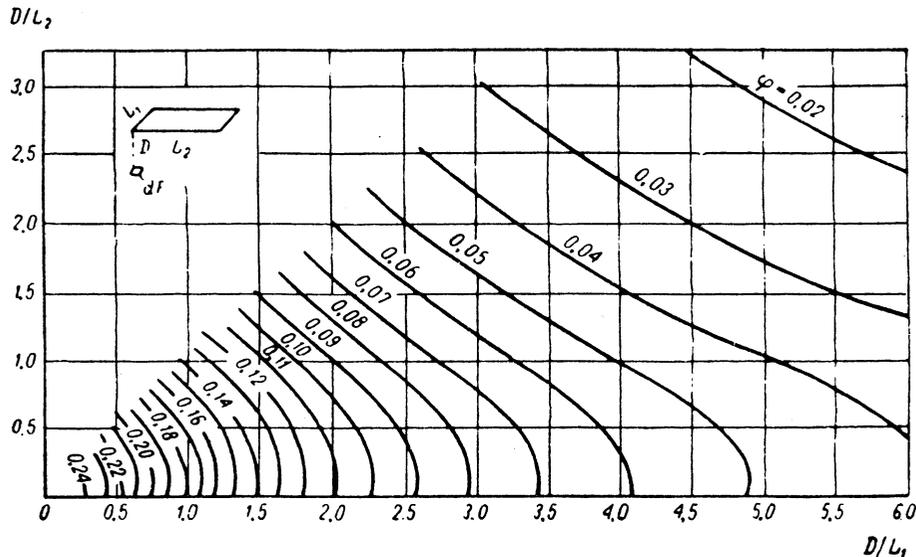


Рис. III-18. Излучение от элемента плоскости dF к прямоугольнику, расположенному над ним.

Прямоугольник параллелен плоскости элемента; одна из вершин его лежит на перпендикуляре к плоскости элемента.

L_1, L_2 — стороны прямоугольника; D — расстояние от элемента dF до прямоугольника; φ — доля энергии излучения элемента dF , падающая на поверхность прямоугольника:

$$\varphi = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{L_1}{\sqrt{L_1^2 + D^2}} \cdot \sin^{-1} \frac{L_2}{\sqrt{L_1^2 + L_2^2 + D^2}} + \frac{L_2}{\sqrt{L_2^2 + D^2}} \cdot \sin^{-1} \frac{L_1}{\sqrt{L_1^2 + L_2^2 + D^2}} \right).$$

сти F_1 с общей излучательной способностью $W_{ч1}$ бесконечно малую поверхность dF_1 с излучением во всех направлениях. На другой черной поверхности F_2 выделим элемент площади dF_2 , воспринимающий некоторую долю излучения с элемента dF_1 . Положим, что длина отрезка прямой, соединяющей dF_1 и dF_2 , равна r и что отрезок r образует с нормальными к поверхностям dF_1 и dF_2 углы θ_1 и θ_2 . Количество тепла, передаваемое в направлении от dF_1 к dF_2 , которое обозначим через dq_{1-2} , прямо пропорционально $dF_1 \cos \theta_1$ (т. е. проекции dF_1 на dF_2) и $dF_2 \cos \theta_2$ (т. е. проекции dF_2 на dF_1) и обратно пропорционально квадрату расстояния между этими двумя элементами площади. Обозначив коэффициент пропорциональности через $N_{ч1}$, можно написать:

$$dq_{1-2} = N_{ч1} \frac{dF_1 \cos \theta_1 dF_2 \cos \theta_2}{r^2} \quad (\text{III-100})$$

Это уравнение определяет $N_{ч1}$ как интенсивность излучения абсолютно черной поверхности.

Путем интегрирования уравнения (III-100) в пределах площади воспринимающей поверхности получаем величину $W_{ч1} dF_1$, представляющую собой суммарный поток, излучаемый элементом dF_1 через полусферу. Далее получаем $\pi N_{ч1} dF_1$, откуда можно заключить, что излучательная способность черной поверхности в π раз превышает интенсивность излучения $N_{ч}$ этой поверхности. Путем интегрирования уравнения (III-100) в пределах известных площадей F_1 и F_2 для потока излучения от одной поверхности к другой и последующего

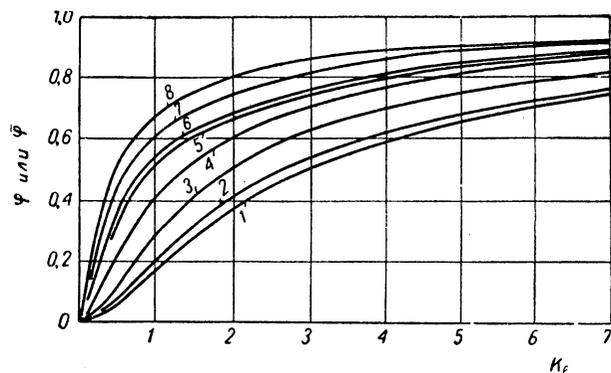


Рис. III-19. Излучение между двумя параллельными плоскостями, расположенными друг против друга:

K_1 — отношение меньшей стороны (или диаметра) к расстоянию между плоскостями.

1-4 — прямое излучение между плоскостями, φ ; 5-8 — плоскости, соединенные нетеплопроводными, но отражающими стенками, φ .

1, 5 — диски; 3, 7 — прямоугольники с отношением сторон 2:1; 2, 6 — квадраты; 4, 8 — узкие длинные прямоугольники.

поверхностью F_2 . Хотя приведенные рассуждения ограничиваются лишь абсолютно черными поверхностями, тем не менее очевидно, что для серой поверхности F_1 , излучение которой не зависит от угла излучения,

после определения Φ_{12} , рассчитанного на основе вышеизложенного метода, можно определить долю излучения (от поверхности F_1), падающего на поверхность F_2 (хотя и не обязательно поглощенного последней, если только поверхность не черная).

Величины Φ рассчитаны для различных случаев взаимного расположения поверхностей в предположении,

При расчетах полезно использовать следующие основные соотношения:

$$F_1\Phi_{12} = F_2\Phi_{21} \quad (\text{III-101})$$

(так как при одной и той же температуре тепло может передаваться излучением как в направлении от F_1

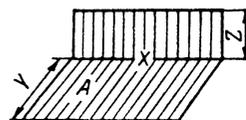
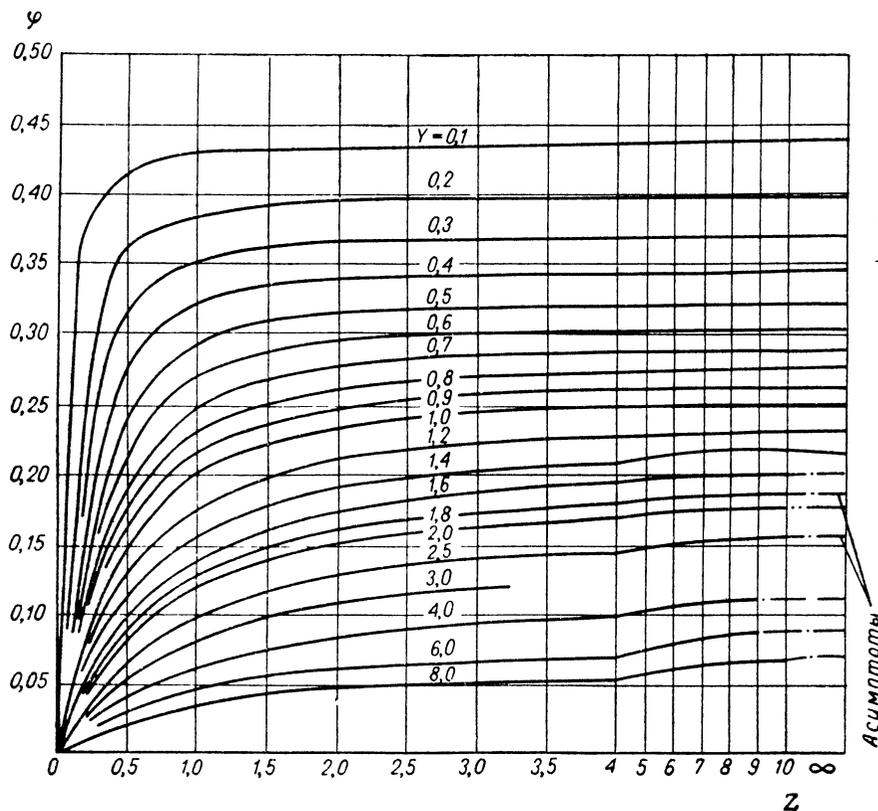


Рис. III-20. Излучение между двумя взаимно перпендикулярными прямоугольниками, имеющими общую сторону:

$Y = y/x$ — отношение длины стороны того прямоугольника, через площадь которого выражено количество передаваемого тепла, к длине общей стороны; $Z = z/x$ — отношение длины стороны другого прямоугольника к длине общей стороны.

что излучательная способность ϵ_θ — величина постоянная и не зависит от угла θ (что вполне справедливо для абсолютно черных поверхностей и достаточно правомерно для большинства неметаллических или матовых поверхностей, а также для металлических шероховатых поверхностей). Величины Φ для элементарной площадки dF и параллельно расположенной прямоугольной поверхности представлены на рис. III-18; для расположенных параллельно друг против друга прямоугольников и дисков одинаковых размеров — кривыми 1—4 на рис. III-19; для взаимно перпендикулярных прямоугольников — на рис. III-20; для бесконечной плоскости, параллельной пучку труб, расположенных рядами — кривыми 1 и 3 на рис. III-21. Другие случаи достаточно подробно рассмотрены в литературе¹.

к F_2 , так и от F_2 к F_1), и

$$\Phi_{11} + \Phi_{12} + \Phi_{13} + \dots = 1 \quad (\text{III-102})$$

Разумеется, $\Phi_{11} = 0$ в том случае, если с поверхности F_1 не просматривается ни одна часть ее (выпуклое тело без впадин).

Поток излучения от абсолютно черной поверхности F_1 к абсолютно черной поверхности F_2 может быть выражен через $F_1\Phi_{12}\sigma T_1^4$, а от поверхности F_2 к F_1 — через $F_2\Phi_{21}\sigma T_2^4$. Скорость теплообмена определяется разностью этих величин, которая может быть записана в виде $F_1\Phi_{12}\sigma(T_1^4 - T_2^4)$ или $F_2\Phi_{21}\sigma(T_1^4 - T_2^4)$. Таким образом, лучистый теплообмен можно рассчитать, определяя радиацию в направлении от одной поверхности к другой, как это представляется наиболее удобным,

¹ Hottel, Mech. Eng., 52, 699 (1932).

и затем заменить излучательную способность разностью излучательных способностей двух поверхностей.

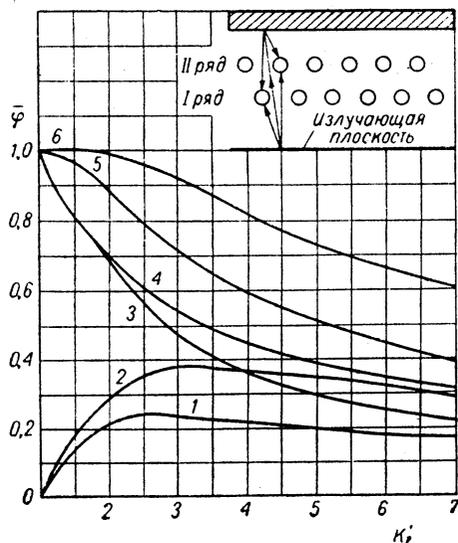


Рис. III-21. Распределение излученного тепла между рядами труб, расположенными параллельно излучающей плоскости при наличии отражающей стенки:

K'_1 — отношение межцентрового расстояния к диаметру трубы.

1 — прямое излучение только к трубам II ряда; 2 — общее излучение к трубам II ряда при наличии двух рядов; 3 — прямое излучение к трубам I ряда; 4 — общее излучение к трубам I ряда при наличии двух рядов; 5 — общее излучение к трубам I ряда при наличии только одного ряда; 6 — полное излучение к трубам обоих рядов при наличии двух рядов.

В изолированной системе черных поверхностей суммарный поток тепла, излучаемый поверхностью F_1 , выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} q_{1 \text{ общ}} &= (F_1 \Phi_{12} \sigma T_1^4 - F_2 \Phi_{21} \sigma T_2^4) + \\ &+ (F_1 \Phi_{13} \sigma T_1^4 - F_3 \Phi_{31} \sigma T_3^4) + \dots \equiv \\ &\equiv F_1 \Phi_{12} \sigma (T_1^4 - T_2^4) + F_1 \Phi_{13} \sigma (T_1^4 - T_3^4) + \dots \equiv \\ &\equiv F_1 \sigma T_1^4 - (F_1 \Phi_{11} \sigma T_1^4 + F_2 \Phi_{21} \sigma T_2^4 + F_3 \Phi_{31} \sigma T_3^4 + \dots) \end{aligned} \quad (\text{III-103})$$

Фактор $\bar{\Phi}$

(учет влияния отражающих поверхностей)

При конструировании промышленных тепловых устройств часто встречаются задачи, состоящие в том, что здесь одна часть рабочего объема представляет собой источник тепла (например, слой топлива, карбоундовый муфель, ряд электрических сопротивлений), другая часть — тепловой сток (например, поверхности заготовок, подвергающихся термообработке, трубы перегонного куба или парового котла и т. д., а также стенки и перегородки из огнеупорных материалов, которые условно можно отнести к стокам тепла, так как

через них всегда наблюдаются потери тепла в окружающую среду). Если количество тепла, переданное конвекцией от газов к поверхности стенок в печи компенсирует внешние теплопотери через эти стенки вследствие их теплопроводности, то в этом случае суммарный лучистый теплообмен от таких стенок к остальной части внутри печи равен нулю. Поскольку поток лучистой энергии, передаваемый к внутренней поверхности отражающих стенок, очень велик по сравнению с потоком тепла за счет конвективной теплоотдачи от газа и теплопроводности стенки, то допущение, сделанное выше о том, что суммарное количество тепла, переданное излучением к поверхности отражающих стенок, равно нулю, вполне оправдано. Это допущение позволяет существенно упростить решение задачи о лучистом теплообмене и влиянии отражающих поверхностей на процессы теплопередачи внутри печи.

Ограничим временно проблему рассмотрением источников или стоков тепла, представляющих собой черные поверхности с площадями соответственно F_1 , F_2 и т. д., и отражающих поверхностей F_R , F_S , F_T и т. д., для которых суммарное значение потока энергии равно нулю. Весь поток $F_1 W_1$, излучаемый первоначально в зоне F_1 , должен в конечном счете либо достигнуть поверхностей F_2 , F_3 или F_4 и т. д. и поглотиться ими, или возвратиться к поверхности F_1 и поглотиться ею без каких-либо потерь. Отражающие поверхности не могут поглотить какое-либо количество лучистой энергии. Представляется целесообразным определить новый коэффициент $\bar{\Phi}$ или $\bar{\Phi}_{12}$, характеризующий часть потока $F_1 W_1$ энергии, излучаемой поверхностью F_1 , которая достигает поверхности F_2 как непосредственно, так и через посредство отражающих поверхностей. Тогда, подобно потоку радиации, вследствие только первичного излучения от поверхности F_1 к F_2 , выраженному ранее через $F_1 W_1 \Phi_{12}$, здесь можно записать $F_1 W_1 \bar{\Phi}_{12}$ — поток энергии с учетом отражения. Аналогично теплопередача от F_2 к F_1 , благодаря первичному излучению с поверхности F_2 и отражению, составит $F_2 W_2 \bar{\Phi}_{21}$.

Применяя аналогичные рассуждения в отношении величин $F \bar{\Phi}$ в уравнении (III-101) (а именно, учитывая обязательное равенство величин $F_1 W_1 \bar{\Phi}_{12}$ и $F_2 W_2 \bar{\Phi}_{21}$, при условии, что $T_1 = T_2$, и, следовательно, $W_1 = W_2$), можно прийти к выводу, что $F_1 \bar{\Phi}_{12} = F_2 \bar{\Phi}_{21}$. Поскольку в последнем выражении содержится только геометрические факторы, то оно справедливо независимо от того, равны или не равны друг другу температуры поверхностей F_1 и F_2 . Наконец, суммарное количество тепла, передаваемое от поверхности F_1 к F_2 посредством прямого и отраженного излучения, можно определить так:

$$q_{1 \rightarrow 2} = F_1 \bar{\Phi}_{12} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \equiv F_2 \bar{\Phi}_{21} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (\text{III-104})$$

Вводя в уравнение (III-102) новые обозначения, можно отметить, что факторы $\bar{\Phi}$, определяющие прямую радиацию, удовлетворяют уравнению вида:

$$\bar{\Phi}_{11} + \bar{\Phi}_{12} + \bar{\Phi}_{13} + \dots + \bar{\Phi}_{1R} + \bar{\Phi}_{1S} + \bar{\Phi}_{1T} + \dots = 1 \quad (\text{III-102a})$$

Факторы $\bar{\Phi}$, определяющие суммарную радиацию (прямое излучение и отражение), подчиняются соотношению:

$$\bar{\Phi}_{11} + \bar{\Phi}_{12} + \bar{\Phi}_{13} + \dots = 1 \quad (\text{III-105})$$

Величина $\bar{\Phi}$ точно определена только для нескольких наиболее простых геометрических случаев¹. Если F_1 и F_2 представляют равные параллельные диски, квадраты

¹ Hottel, Keller, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, Iron a. Steel, 55, 33 (1933).

или прямоугольники, соединенные непроводящими тепло, но отражающими стенками, то значение $\bar{\varphi}$ можно определить графическим путем (рис. III-19, кривые 5—8). Если F_2 представляет собой неограниченную плоскость, а F_1 — один или два ряда параллельно расположенных труб бесконечной длины, и если только поверхность F_2 для труб является отражающей, то в этом случае $\bar{\varphi}_{12}$ можно определить по кривым 5 или 6 (рис. III-21). Если замкнутое пространство можно разделить на несколько источников или приемников тепла (F_1, F_2 и т. д.), а остальную часть пространства можно заменить в целом как бы одной отражающей поверхностью F_R , имеющей одинаковую температуру T_R , то коэффициент $\bar{\varphi}_{12}$ можно выразить через коэффициенты φ следующим образом:

$$\bar{\varphi}_{12} = \varphi_{12} + \frac{\varphi_{1R}\varphi_{2R}}{1 - \varphi_{RR}} \quad (\text{III-106})$$

В случае двух поверхностей F_1 и F_2 (излучающей и воспринимающей тепло) выражение (III-106) можно упростить с учетом уравнений (III-101) и (III-102) и привести к виду:

$$\bar{\varphi}_{12} = \varphi_{12} + \frac{1}{\frac{1}{\varphi_{1R}} + \frac{1}{F_2} \cdot \frac{1}{\varphi_{2R}}} \quad (\text{III-107})$$

Это уравнение можно еще более упростить в том случае, когда ни F_1 , ни F_2 не имеют участков отрицательной кривизны (т. е. вогнутых участков, впадин). В этом случае уравнение (III-107) принимает вид:

$$\bar{\varphi}_{12} = \frac{F_2 - F_1\varphi_{12}^2}{F_1 + F_2 - 2F_1\varphi_{12}} \quad (\text{III-108})$$

Для пользования последним уравнением необходимо знать лишь одну геометрическую величину φ . Рассмотренный случай охватывает большую часть проблем лучистого теплообмена между поверхностями, отражающей и воспринимающей тепло в изолированном пространстве (уравнение неточно лишь в той мере, в какой не соблюдается допущение об одинаковости температуры всех отражающих поверхностей). Существуют также более сложные выражения, позволяющие подойти к решению с любой заданной степенью точности, зависящей от числа участков, на которые может быть разделена отражающая поверхность.

Иногда желательно найти равновесное значение температуры отражающей поверхности. В условиях справедливости уравнения (III-108) температура отражающей поверхности определяется следующим образом:

$$T_R = \sqrt[4]{\frac{(F_1 - F_1\varphi_{12})T_1^4 + (F_2 - F_1\varphi_{12})T_2^4}{(F_1 - F_1\varphi_{12}) + (F_2 - F_1\varphi_{12})}} \quad (\text{III-109})$$

Фактор φ' (учет влияния неполной черноты поверхностей)

Определить точную величину поправки, учитывающей степень отклонения поверхности от абсолютно черной или идеально излучающей — задача весьма сложная для инженерного расчета. Однако, если можно допустить, что все поверхности серые, то возможен более простой подход к решению задачи. Если применить указанные выше обозначения, за исключением того, что

теперь поверхности F_1, F_2 и т. д. будут иметь излучательные способности (или поглощательные) $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ меньше единицы, то можно показать, что количество тепла, переданного лучеиспусканием между F_1 и F_2 (как путем прямой радиации, так и посредством отражения с поверхностей и многократного отражения в замкнутом пространстве) составляет:

$$q_{1 \rightarrow 2} = F_1\varphi'_{12}\sigma(T_1^4 - T_2^4) \equiv F_2\varphi'_{21}\sigma(T_1^4 - T_2^4) \quad (\text{III-110})$$

Точно так же, как коэффициент $\bar{\varphi}$ можно определить, исходя из известного значения φ , значение коэффициента φ' может быть определено, если известна величина $\bar{\varphi}$. При наличии двух неотражающих поверхностей F_1 и F_2 , но при любом числе отражающих поверхностей:

$$\varphi'_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\varphi_{12}} + \left(\frac{1}{\epsilon_1} - 1\right) + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1\right)} \quad (\text{III-111})$$

Необходимо отметить, что величина излучательной способности самих отражающих поверхностей, входящих в систему, не играет роли (т. е. поддерживается ли термическое равновесие отражающей поверхности за счет полного поглощения и излучения или путем полного отражения без излучения, это никакого значения не имеет).

Уравнение (III-111) ограничено условиями, позволяющими разделить поверхности источников и приемников тепла лишь на две зоны: F_1 и F_2 . Это возможно только тогда, когда все элементы поверхности на F_1 (или на F_2) «видят» по существу одну и ту же кар-

тину, т. е. когда $\frac{\varphi dF_1 \rightarrow F_2}{\varphi dF_1 \rightarrow F_R}$ имеет приблизительно одина-

ковое значение для всех точек поверхности F_1 .

Как было уже отмечено в отношении $\bar{\varphi}$, величину φ' можно также определить с любой заданной степенью точности посредством разделения системы на достаточное число зон; однако большинство проблем, возникающих при расчете топок, не требует большей точности, чем та, которую дают вышеприведенные уравнения.

Положения, о которых говорилось выше, могут быть проиллюстрированы несколькими примерами.

Пример 1. Какое количество тепла может быть передано путем излучения от камеры, футерованной силикатным кирпичом с температурой 980°С, к окисленной поверхности никелевой трубы. Наружный диаметр трубы 101 мм, помещена она внутри камеры и имеет температуру 425°С.

а) Размеры камеры несоизмеримо велики по сравнению с диаметром трубы. Если F_1 — поверхность трубы, то $\varphi_{12} = \varphi_{21} = 1$. Тогда, согласно уравнению (III-111),

$$\varphi'_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\varphi_{12}} + \left(\frac{1}{\epsilon_1} - 1\right)} = \epsilon_1$$

т. е. фактор взаимодействия не зависит от излучательной способности окружающего пространства (камеры), если размеры этого пространства очень велики. Излучательная способность окисленной никелевой поверхности при 425°С может быть найдена путем интерполяции данных табл. III-21. Здесь она равна 0,43. Ее поглощательная способность к излучению, исходящему от источника с температурой 980°С, приблизительно равна излучательной способности (при этой же температуре), которая равна 0,58.

Поверхность трубы, приходящаяся на 1 м длины, равна $\pi \cdot 0,102 \cdot 1 = 0,32 \text{ м}^2/\text{м}$. Тогда:

$$q_{\text{на } 1 \text{ м}} = 4,9 \cdot 0,32 \left[0,43 \left(\frac{798}{100} \right)^4 - 0,58 \left(\frac{1253}{100} \right)^4 \right] = 19\,700 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч})$$

Обычно можно использовать уравнение (III-98), в котором $A = \epsilon$.

Это уравнение для $\epsilon = 0,58$ дает $q_{\text{на } 1 \text{ м}} = 18\,700 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч})$.

б) Камера имеет квадратное сечение со стороной 203 мм. Как и в первом случае, $\Phi_{12}=1$. Если $\epsilon_1=0,58$ и $\epsilon_2=0,8$, то по уравнению (III-111) получим:

$$\Phi'_{12} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{0,58} - 1\right) + \frac{0,32}{0,812} \left(\frac{1}{0,8} - 1\right)} = 0,549$$

Поэтому:

$$q = 18\,700 \cdot \frac{0,549}{0,58} = 17\,700 \text{ ккал/(м}\cdot\text{ч)}$$

Если необходимо учесть различие между значениями A и e , то приближенно соотношение будет таково:

$$q_{\text{общ}} = F_1 \Phi'_{12} \sigma T_1^4 - F_1 \Phi'_{12} \sigma T_2^4$$

Чтобы определить Φ'_{12} , надо подставить в первый член правой части уравнения величины ϵ_1 и ϵ_2 при температуре T_1 ($\Phi'_{12}=0,412$), а во второй ϵ_1 и ϵ_2 при температуре T_2 ($\Phi'_{12}=0,549$). Тогда:

$$q_{\text{общ}} = 4,9 \cdot 0,32 [0,412 \cdot 7,98^4 - 0,549 \cdot 12,53^4] = 19\,100 \text{ ккал/(м}\cdot\text{ч)}$$

Пример 2. Трубчатая печь устроена в виде камеры со сплошным полом размером $4,57 \times 6,10$ м. Поверхность, воспринимающая тепло, представляет собой несколько рядов труб (диаметром 102 мм с расстоянием между центрами 229 мм), расположенных над полом параллельно ему, при этом расстояние от пола до первого ряда труб равно 3,05 м. Трубы заполняют верх камеры, занимая площадь, равную площади карборундового пола. Средняя температура поверхности пола камеры 1150°C , температура труб 315°C . Предполагается, что боковые стенки камеры не проводят тепло, а отдают все получаемое тепло назад лученспусканием при средней равновесной температуре между 315 и 1150°C ; при этой температуре боковые стенки излучают как раз то количество тепла, которое они получают. Трубы стальные, оксидированные, имеют излучательную способность 0,8. Излучательная способность карборунда равна 0,7. Найти количество тепла, передаваемое лученспусканием от карборундового пола к трубам, принимая во внимание отражение от боковых стенок.

Обозначим поверхность труб через F_1 , поверхность карборундового пола через F_2 и поверхность боковых стенок через F_R . Первая часть задачи касается крыши и отражающих труб.

Воображаемая поверхность F_2 с площадью $4,57 \times 6,10$ м², расположенная непосредственно под трубами, воспринимает излучаемое трубами тепло, равное $F_1 \Phi'_{12} T_1^4$ и равное также $F_2 \Phi_{12} T_1^4$.

Для определения Φ'_{21} необходимо вначале найти Φ_{21} по рис. III-21 (кривая 5). Получаем $\Phi_{21}=0,84$.

По уравнению (III-111) находим:

$$\Phi'_{21} = \frac{1}{\frac{1}{0,84} + \left(\frac{1}{1} - 1\right) + \frac{9}{4\pi} \left(\frac{1}{0,8} - 1\right)} = 0,73^1$$

Это равнозначно тому, что система отражающих труб эквивалентна по своей излучательной способности сплошной плоскости F_2 , заменяющей трубы и расположенную за трубами стенку (с температурой, равной температуре труб, и эквивалентной или эффективной излучательной способностью, равной 0,73).

Упрощенная модель печи представляет собой пространство, которое образовано прямоугольником ($F_2=4,57 \times 6,10$ м; излучательная способность 0,7), прямоугольником расположенным над первым параллельно ему ($F_1=4,57 \times 6,10$ м; температура его T_1 ; излучательная способность 0,73) и отражающими огнеупорными стенками (площадь F_R). Необходимо определить тепловой поток $q_2 \gtrsim 3$

$$q_2 \gtrsim 3 = \sigma (T_1^4 - T_3^4) F_2 \Phi'_{23}$$

Обычно, чтобы найти Φ'_{23} , вначале определяют Φ_{23} , а затем по уравнению (III-107) находят Φ_{23} . Это приближение в такой же мере достаточно, в какой приемлемо допущение, что стенка имеет постоянную температуру. В данном случае, однако, по кривой b на рис. III-19 можно учесть непрерывное изменение температуры стенки между верхом и низом камеры.

Коэффициент обмена между параллельными прямоугольными пластинами с размерами $4,57 \times 6,10$ м, расположенными на расстоянии 3,05 м, может быть вычислен как среднее геометрическое из коэффициентов, рассчитанных для квадратов $6,10 \times 6,10$ м и $4,57 \times 4,57$ м, расположенных параллельно друг другу на расстоянии 3,05 м. Тогда, пользуясь кривой b на рис. III-19, можно определить, что $\Phi_{23} = \sqrt{0,63 \cdot 0,69} = 0,66$ и по уравнению (III-111) найти:

$$\Phi'_{23} = \frac{1}{\frac{1}{0,66} + \left(\frac{1}{0,73} - 1\right) + 1 \left(\frac{1}{0,7} - 1\right)} = 0,433 = \Phi'_{32}$$

т. е. количество тепла, передаваемое между трубами и полом камеры, составляет 43,3% от количества тепла, которое излучали бы две параллельные близко расположенные черные пластины, при условии, что площадь каждой из пластин равна площади пола. Тогда общее количество переданного тепла составляет:

$$q_{\text{общ}} = 4,9 (4,57 \cdot 6,10) (14,23^4 - 5,88^4) \cdot 0,433 = 2,36 \cdot 10^6 \text{ ккал/ч}$$

Пример 3. Рассмотрим распределение лучистой энергии по различным рядам труб (излучение с одной стороны). Трубы диаметром 102 мм располагаются в шахматном порядке по вершинам равносторонних треугольников со стороной 203 мм. Обозначим площадь сплошной плоскости, расположенной ниже труб, F_2 , а поверхность труб F_1 . Согласно кривой 3 (рис. III-21), первый ряд труб поглотит 0,66 от общего количества тепла. Согласно кривой 1, второй ряд труб поглотит 0,21, а остальные ряды труб поглотят $1 - 0,66 - 0,21 = 0,13$ от общего количества тепла. Предположим, что батарея труб заменена одним рядом труб с поверхностью F_1 и отражающей стенкой F_R . Тогда по уравнению (III-106) можно определить Φ_{21} . В рассматриваемом случае $\Phi_{RR}=0$; $\Phi_{2R}=1-\Phi_{21}$; $\Phi_{R1}=\Phi_{21}$. Уравнение (III-106) дает:

$$\Phi_{21} = \Phi_{21} + (1 - \Phi_{21}) \Phi_{21} = 0,66 + 0,34 \cdot 0,66 = 0,88$$

Эту величину можно получить из графика (рис. III-21, кривая 5). Один ряд труб с отражающей задней стенкой будет поглощать 88% того количества тепла, которое было бы поглощено бесконечным числом рядов труб, поскольку рассматривается лишь лучистый теплообмен.

Предполагая, что батарея труб заменена двумя рядами труб с отражающей стенкой позади, а не одним рядом труб. Согласно рис. III-21 (кривые 2 и 4), первый ряд поглотит 0,69, второй — 0,29 всего излучаемого количества тепла, а оба вместе 0,98 того количества тепла, которое было бы поглощено бесконечным числом рядов труб (или неограниченной плоскостью).

Из рис. III-21 ясно, что проникновение лучистой энергии за пределы второго ряда наблюдается лишь в том случае, если диаметр труб мал по сравнению с расстоянием между ними. Решение задачи для труб, расположенных в 3—4 ряда, может быть сделано с помощью классического метода¹.

ИЗЛУЧЕНИЕ ГАЗОВ Несветящихся газы

Газы излучают и поглощают лучистую энергию селективно, т. е. в определенных диапазонах длин волн, в так называемых полосах инфракрасного спектра.

Эти инфракрасные спектры газов связаны с изменением квантовых уровней энергии вращения и колебания атомов в молекулах. При температурах, соответствующих условиям работы промышленных печей, практическое значение имеет только излучение газов, состоящих из гетерополярных молекул. Из всех газов и паров, встречающихся в печах и теплообменниках, заслуживает внимания лишь излучение следующих веществ: окиси и двуокиси углерода, углеводородов, двуокиси серы, водяного пара, аммиака и хлористого водорода. В газах с симметричными молекулами, таких как водород, кислород, азот и т. д., нет поглощения в диапазонах тех длин волн, которые имеют значение в промышленной практике.

Рассмотрим массу газа, заключенную в объеме полусферы радиуса L и содержащую двуокись углерода при

¹ Использование уравнения (III-111) в данном случае вряд ли уместно. Однако, если F_1 делится на две зоны, то значение Φ_{21} увеличивается лишь до 0,74.

¹ Hottel, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, Fuel Steam Power, 53, 265 (1931).

парциальном давлении p_{CO_2} . Задача состоит в определении количества тепла, переданного излучением, между газом, имеющим температуру T_r , и элементом поверхности с температурой T_n , расположенным в центре окружности основания полусферы. В расчете на

способность газа по отношению к излучению с поверхности абсолютно черного тела. Приблизительно величину A_r можно найти по графикам, которые используются при определении излучательной способности газа, при том же значении $p_{CO_2}L$, но только при температуре T_n ,

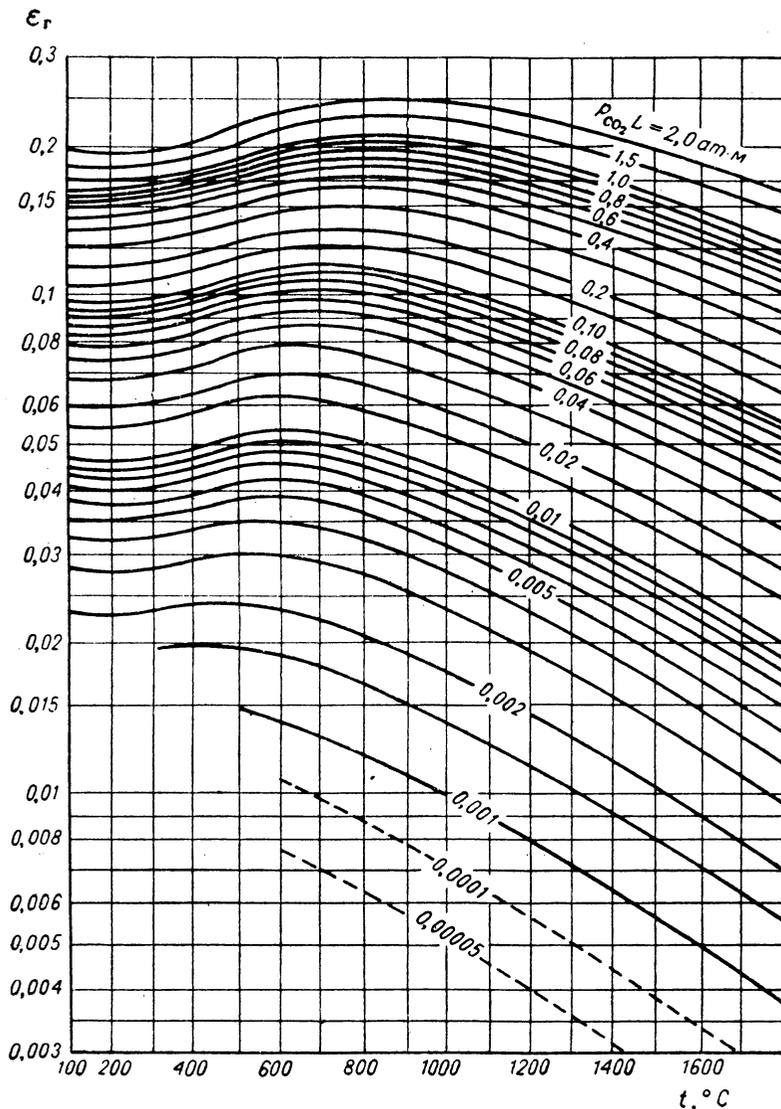


Рис. III-22. Излучательная способность двуокиси углерода.

единицу поверхности излучение от газа составит $T_r^4 \epsilon_r$, где ϵ_r — излучательная способность газа. Величина ϵ_r для двуокиси углерода зависит от температуры T_r , произведения $p_{CO_2}L$ и общего давления $P_{общ}$. Значения ϵ_r , соответствующие $P_{общ}=1$ ат, представлены на рис. III-22. Приближенные значения поправочного коэффициента C_{CO_2} для случаев, когда общее давление не равно 1 ат, приведены на рис. III-23. Поглощенное газом количество тепла, излучаемого с поверхности, равно $\sigma T_n A_r$, где A_r — поглощательная спо-

а не при температуре T_r . Такое приближение может быть сделано, если газ имеет более высокую температуру, чем поверхность, и, следовательно, член, учитывающий поглощение тепла, имеет меньшее значение. В противоположном случае (если газ холоднее, чем поверхность) значение A_r может быть определено, если по графику (рис. III-22) найти излучательную способность газа при температуре T_n , но при значении $p_{CO_2}L (T_n/T_r)$ вместо $p_{CO_2}L$. Затем полученный результат следует умножить на величину $(T_r/T_n)^{0.65}$. Поправочный коэффициент C_{CO_2} используется и в этом случае

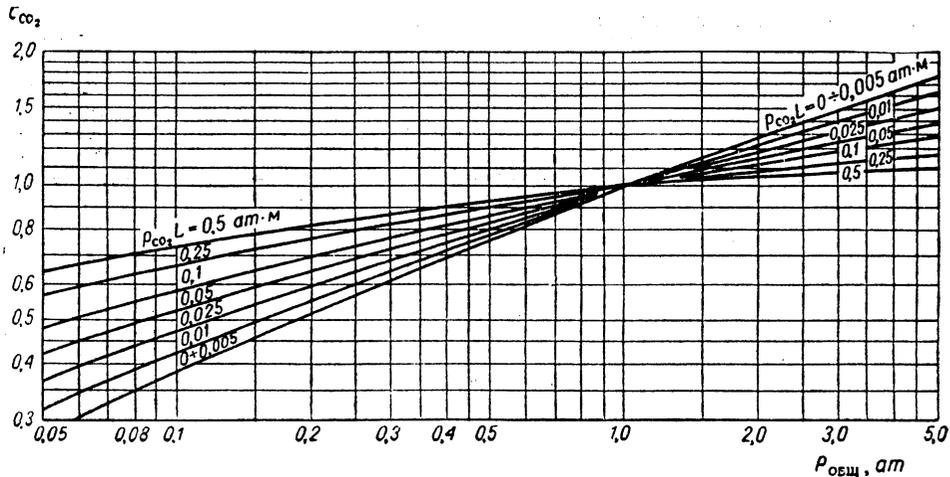


Рис. III-23. Поправочный коэффициент C_{CO_2} , учитывающий влияние общего давления на излучение двуокиси углерода.

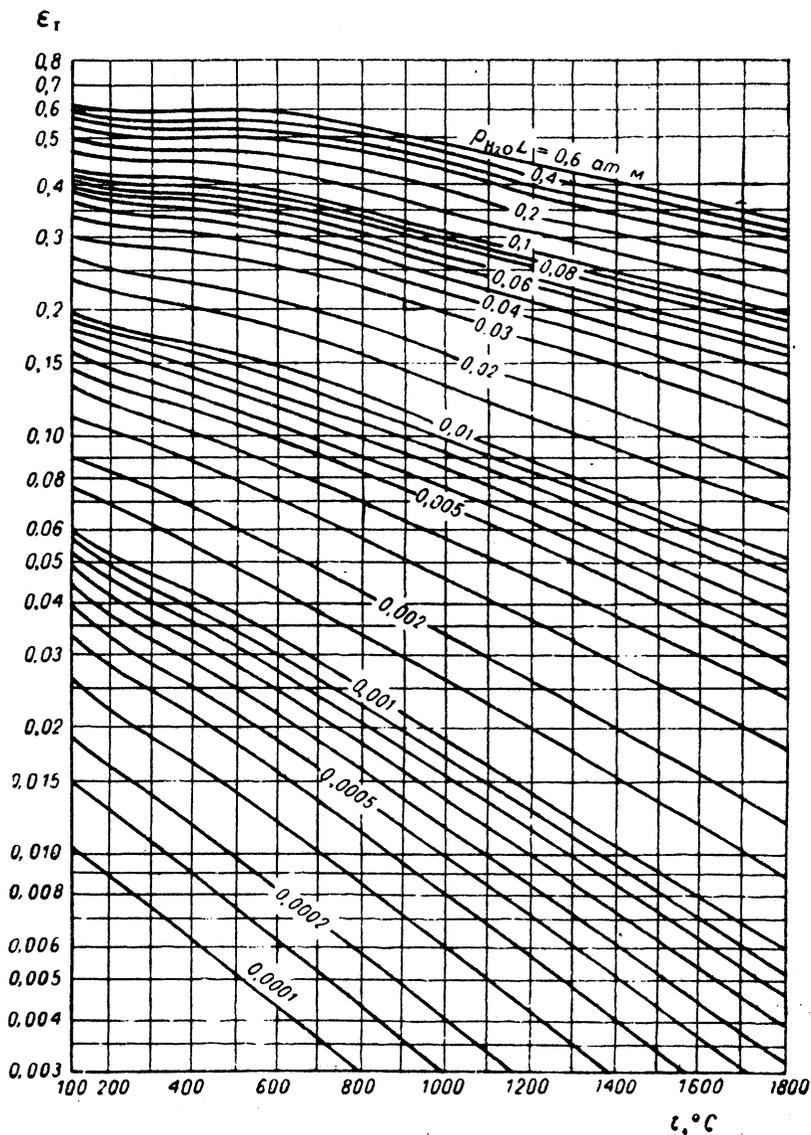


Рис. III-24. Излучательная способность водяного пара при парциальном давлении $P_{H_2O} = 0$ и общем давлении $P_{общ} = 1 \text{ ат}$.

при определении поглощательной способности газа, находящегося под давлением, отличающимся от 1 ат.

Суммарное количество тепла, переданное лучеиспусканием между поверхностью и заключенным в ней объемом газа, приходящееся на единицу ограничивающей черной поверхности, можно определить так:

$$q/F = (\sigma T_r^4 \epsilon_r - \sigma T_n^4 A_r) C_{CO_2} \quad (\text{III-112})$$

В случае излучения водяного пара излучательная способность газа ϵ_r зависит от T_r и p_{H_2O} и, кроме того, от парциального давления водяного пара p_{H_2O} и общего давления $P_{\text{общ}}$. Корреляция данных различных исследователей оказалась возможной путем приведения

В случае, когда в смеси газов одновременно находятся и двуокись углерода и водяной пар, их суммарное излучение оказывается несколько меньшим, чем сумма излучений обоих газов, рассчитанных в отдельности. Это объясняется тем, что каждый из этих газов не вполне прозрачен для энергии излучения другого газа. Поправку можно сделать на основании рис. III-25, позволяющего определить значение $\Delta \epsilon$, которое следует вычесть из суммы ϵ_r для CO_2 и ϵ_r для H_2O (каждая из этих величин определяется в предположении, что второй газ отсутствует). Аналогично вводится поправка и при определении A_r .

До сих пор рассмотрение ограничивалось излучением между газом и окружающей его абсолютно черной

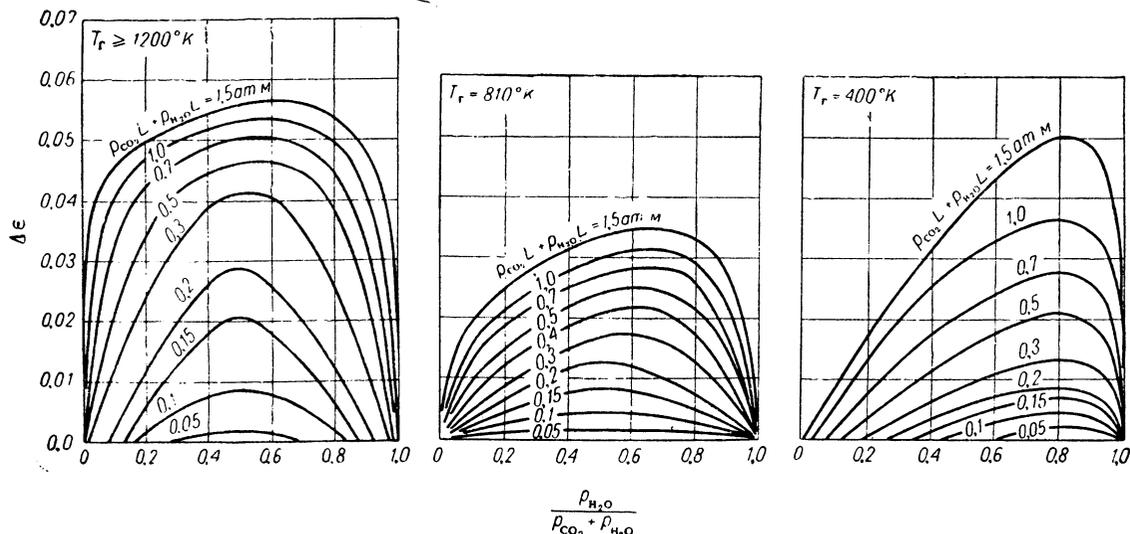


Рис. III-25. Поправка, учитывающая совместное излучение двуокиси углерода и водяного пара.

всех полученных значений излучательной способности к величинам, отвечающим идеализированным условиям (когда $p_{H_2O} = 0$, а $P_{\text{общ}} = 1$ ат), с помощью множителя, зависящего от суммы $(p_{H_2O} + P_{\text{общ}})$ и от $p_{H_2O}L$. Кривые, построенные на основании скорректированных указанным образом данных, приведены на рис. III-24 в виде зависимости ϵ_r от T_r для различных значений $p_{H_2O}L$ применительно к так называемой идеальной системе, в которой парциальное давление водяных паров равно нулю, а общее давление — 1 ат. Чтобы учесть отличие от этого идеального состояния, величину ϵ_r , найденную по графику (рис. III-24), следует умножить на некоторый поправочный коэффициент C_{H_2O} , определяемый также графическим путем в зависимости от $(p_{H_2O} + P_{\text{общ}})$ и $p_{H_2O}L$.

Поглощательная способность водяного пара по отношению к излучению абсолютно черного тела может быть определена так же, как и для CO_2 . Приближенно A_r соответствует величине ϵ_r , определенной при $p_{H_2O}L$ и T_n , а не T_r . Более точное значение ϵ_r можно определить следующим образом. Сначала по графику (рис. III-24) находят излучательную способность при температуре T_n , но при $p_{H_2O}(T_n/T_r)$ вместо $p_{H_2O}L$. Затем полученный результат умножают на $(T_r/T_n)^{0,45}$ и вводят поправочный коэффициент C_{H_2O} .

поверхностью. Если же поверхность, ограничивающая объем газа, является серой и обладает излучательной (и поглощательной) способностью ϵ_n , то умножением на ϵ_n вводят поправку на уменьшение энергии первичного излучения от газа к поверхности и от поверхности к газу. Однако некоторая доля энергии излучения газа, отраженная один раз от поверхности, будет в дальнейшем поглощаться поверхностью, так как газ не полностью непрозрачен для отраженных лучей. Следовательно, поправочный коэффициент, учитывающий излучательную способность поверхности, находится между ϵ_n и 1, причем он тем ближе к единице, чем более прозрачен газ (т. е. чем меньше $p_{CO_2}L$ и $p_{H_2O}L$) и чем более вогнута поверхность.

Строгое решение задачи слишком сложно для инженерных расчетов. В пределах изменения излучательной способности от 0,7 до 1,0, что характерно для большинства поверхностей, применяющихся в промышленности, можно использовать приближенное решение. Оно предполагает умножение на значение эффективной излучательной способности ϵ'_n , находящееся в середине между истинным значением ϵ_n и единицей.

Таким образом, окончательная формула для расчета теплообмена излучением между газом, содержащим CO_2 и H_2O , и ограничивающей его поверхностью имеет

ТАБЛИЦА III-22

вид:

$$\frac{q}{F} = \sigma \epsilon'_n (\epsilon_g T_g^4 - A_g T_n^4) \equiv 4,96 \epsilon'_n \left[\epsilon_g \left(\frac{T_g}{100} \right)^4 - A_g \left(\frac{T_n}{100} \right)^4 \right] \quad (\text{III-113})$$

Обычно величине ϵ , определяемой графически (рис. III-22 или III-24) приписывают несколько индексов, причем первый индекс обозначает газ (CO_2 или H_2O), второй — температуру (T_g или T_n), третий — значение ρL , при котором определяется ϵ . С учетом этих обозначений величины, входящие в уравнение (III-113), можно представить в виде следующих соотношений:

$$\epsilon_g = (\epsilon_{\text{CO}_2, T_g, \rho_{\text{CO}_2} L}) C_{\text{CO}_2} + (\epsilon_{\text{H}_2\text{O}, T_g, \rho_{\text{H}_2\text{O}} L}) C_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta \epsilon_{T_g}$$

$$A_g = A_{\text{CO}_2} + A_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta A$$

$$A_{\text{CO}_2} = (\epsilon_{\text{CO}_2, T_n, \rho_{\text{CO}_2} L, T_n/T_g}) \left(\frac{T_g}{T_n} \right)^{0,65} C_{\text{CO}_2}$$

или

$$A_{\text{CO}_2} \approx (\epsilon_{\text{CO}_2, T_n, \rho_{\text{CO}_2} L}) C_{\text{CO}_2}$$

$$A_{\text{H}_2\text{O}} = (\epsilon_{\text{H}_2\text{O}, T_n, \rho_{\text{H}_2\text{O}} L, T_n/T_g}) \left(\frac{T_g}{T_n} \right)^{0,45} C_{\text{H}_2\text{O}}$$

или

$$A_{\text{H}_2\text{O}} \approx (\epsilon_{\text{H}_2\text{O}, T_n, \rho_{\text{H}_2\text{O}} L}) C_{\text{H}_2\text{O}}$$

Как было указано выше, в случае определения A как ϵ , соответствующей T_n и $\rho_{\text{CO}_2} L$ или $\rho_{\text{H}_2\text{O}} L$ при условии, что $T_n \ll T_g$, ошибка в определении величины q/F ничтожна. Наибольшая ошибка составляет всего около 10% даже при $T_n = 0,8 T_g$.

Выражение (III-113) было получено для случая теплообмена между газом, заключенным в полусферическом объеме, и точкой в центре основания полусферы, т. е. для случая, в котором длина L пути светового луча во всех направлениях одинакова. Обнаружено, что любая геометрическая форма поверхности, встречающейся на практике, может быть представлена приближенно эквивалентной полусферой некоторого радиуса. Иначе говоря, существует некоторая средняя длина пути луча, которую можно вводить в расчетные зависимости при графическом определении излучательной и поглощательной способности газов (рис. III-22 и III-24). По мере приближения величины ρL к нулю средняя длина луча стремится к своему предельному значению, равному отношению учетверенного объема газа к площади ограничивающей поверхности. Для величин ρL , обычно встречающихся на практике, L всегда имеет значение меньше предельного. С достаточной точностью можно считать, что L составляет 85% от предельной величины¹. В табл. III-22 приведены результаты трудоемкой графической или аналитической обработки экспериментальных данных, соответствующих поверхностям различных геометрических форм.

Если излучение газа происходит в промышленных теплообменниках, в которых температуры газа и поверхности непрерывно изменяются от входа к выходу, точное решение может быть получено графическим интегрированием. С достаточной точностью можно полагать, что температура поверхности равна ее средне-

Средняя эквивалентная длина пути луча для газов

	Характеристический размер D	Коэффициент, на который следует умножить D , чтобы получить среднюю эквивалентную длину пути луча L	
		$\rho L = 0$	средние значения ρL
Сфера	Диаметр	$2/3$	0,60
Цилиндр бесконечной длины	»	1	0,90
То же (излучение к центру основания цилиндра)	»	. . .	0,90
Прямой круговой цилиндр с высотой, равной диаметру (излучение к центру основания)	»	. . .	0,77
То же (излучение ко всей поверхности цилиндра)	»	$2/3$	0,60
Цилиндр бесконечной длины полукруглого сечения (излучение по направлению к средней точке плоской стороны)	Радиус	. . .	1,26
Пространство между бесконечными параллельными плоскостями	Расстояние между плоскостями	2	1,8
Куб	Ребро	$2/3$	0,60
Прямоугольный параллелепипед с соотношением длин ребер 1 : 2 : 6; излучение по направлению к граням с ребрами	2 : 6	1,18
	1 : 6	1,24
	1 : 2	1,18
	ко всем граням	1,20
Межтрубное пространство (при бесконечном числе рядов труб с центрами в вершинах равностороннего треугольника; диаметры труб равны просвету между ними)	Просвет	3,4	2,8
То же (диаметры труб вдвое меньше просветов)	»	4,45	3,8
То же (центры труб расположены в вершинах квадрата, диаметры труб равны просвету между ними)	»	4,1	3,5

¹ Port, Sc. D. Thesis, M. I. T., 1939.

арифметическому значению, а средняя температура газа — сумме средней температуры поверхности и средней логарифмической разности температур газа и поверхности на входе и выходе из аппарата:

$$t_{п. ср} = \frac{t_{п1} + t_{г2}}{2} \quad (\text{III-114})$$

$$t_{г. ср} = t_{п. ср} + \frac{(t_{г1} - t_{п1}) - (t_{г2} - t_{п2})}{2,3 \lg \frac{t_{г1} - t_{п1}}{t_{г2} - t_{п2}}} \quad (\text{III-115})$$

Излучение газа при наличии двух поверхностей с разными температурами

Излучающий газ обычно находится в камере, стенки которой в основном поглощают теплоту. Отражаю-

если принять для нее некоторую фиктивную поверхность, равную ее действительной поверхности плюс некоторая доля x от отражающих поверхностей. Таким образом, в расчет войдут только температура газа и температура поверхности основного приемника тепла. Доля x , выражающая эффективность отражающих поверхностей, изменяется от нуля (для случая, когда отражающая поверхность значительно превышает поверхность основного приемника) до единицы (если отношение площадей отражающей поверхности и поверхности основного теплоприемника очень мало и величина ϵ_r незначительна). Если площадь отражающей поверхности и площадь основного приемника тепла являются величинами одного порядка, то величину x можно принять равной 0,7.

Излучение сернистого газа. При конструировании горелок для серы и холодильников для сернистого газа

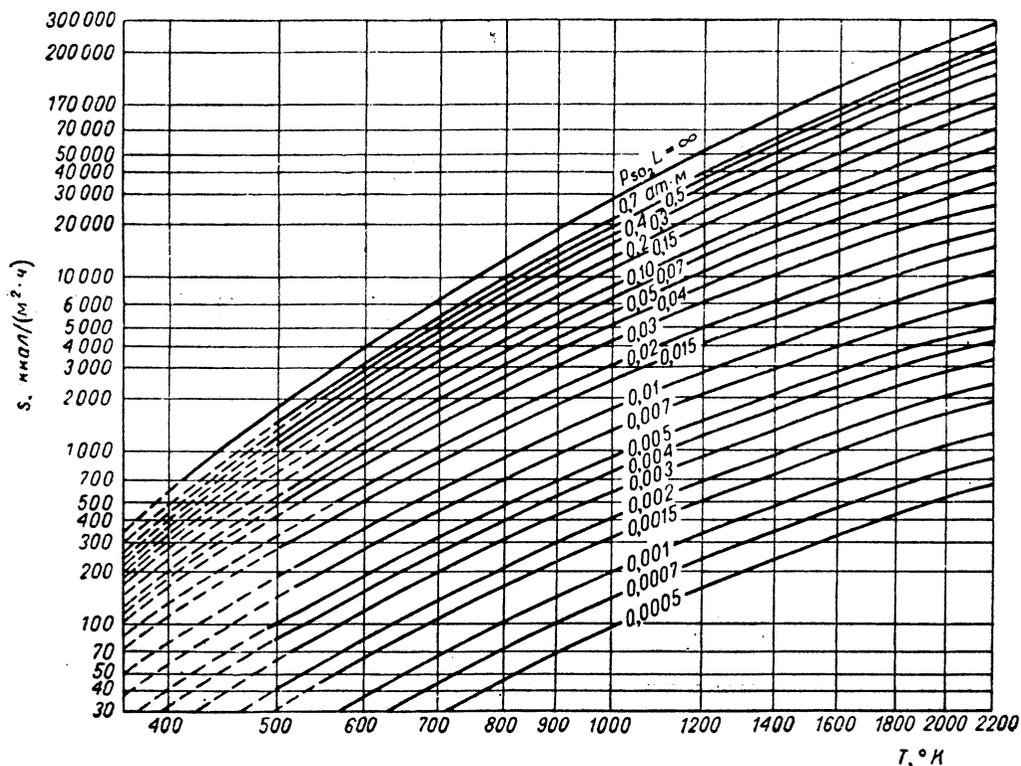


Рис. III-26. Определение плотности излучения s сернистого газа.

L — толщина газового слоя, м; p — парциальное давление SO_2 , ат.

щие поверхности здесь являются как бы промежуточными теплопередатчиками (например, поверхность огнеупорной решетки внутри топочной камеры). В этом случае требуется рассчитать общую теплопередачу между газом и основным теплоприемником, учитывая как непосредственное излучение от газа к основному теплоприемнику, так и излучение от газа к отражающим поверхностям. Для решения такой задачи в общем виде требуется знать баланс тепла, включая потери его стенками и условия теплообмена конвекцией внутри камеры. Задача детально рассматривается в последней части этого раздела. Но полную теплопередачу к основной поверхности можно рассчитать приближенно,

может оказаться, что главная часть общего количества передаваемого тепла будет передаваться излучением от газа. Из-за отсутствия более подходящих данных пользуются данными Коблентца¹ по поглощению в инфракрасном спектре сернистого газа. Однако эти сведения никак не могут быть признаны достаточными для точных количественных исследований. Данные, представленные на рис. III-26 Гуеррьерри (S. A. Guerrieri), аналогичны вышеприведенным кривым для двуокиси углерода и водяного пара. Уравнение теплообме-

¹ Coblenz, Investigation of Infra-red Spectra, Carnegie Institute, 1905.

на имеет вид:

$$\frac{q}{F} = \epsilon'_n (s_r - s_n) \quad (\text{III-116})$$

где q/F — плотность потока тепла, $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; ϵ'_n — эффективная излучательная способность поверхности; s_r — плотность излучения сернистого газа, определенная по графику (рис. III-26) для данной температуры газа; s_n — то же, но соответствующее температуре поверхности (при излучении поверхностью и поглощении газом).

Излучение других газов. Измерения полного излучения окиси углерода были произведены Ульрихом¹, который обнаружил, что излучательная способность газа максимальна при температуре около 870°C . При $pL = 0,61 \text{ ат} \cdot \text{м}$ излучательная способность этого газа примерно вдвое меньше, чем для двуокиси углерода при всех температурах от 315 до 1370°C , а при $pL = 0,003 \text{ ат} \cdot \text{м}$ она составляет от 40 до 90% излучательной способности CO_2 в зависимости от температуры в интервале от 315 до 1370°C .

Измерения полного излучения аммиака были проведены Портом², который пришел к заключению, что излучательная способность NH_3 весьма значительна по сравнению с CO_2 и водяным паром и непрерывно уменьшается с увеличением температуры (начиная от комнатной). Излучательная способность аммиака, соответствующая $pL = 0,63 \text{ ат} \cdot \text{м}$, изменяется от значения ее, равного излучательной способности водяного пара, до удвоенного значения последней; при $pL = 0,003 \text{ ат} \cdot \text{м}$ излучательная способность NH_3 в $1,5$ — 4 раза превышает соответствующую величину для водяного пара в интервале от комнатной температуры до 1100°C .

Для других газов, представляющих интерес, можно произвести расчеты аналогично вышеприведенным для сернистого газа; эти расчеты основаны на поглощении газа в инфракрасном спектре. Методика расчета, а также материал, позволяющий получить более детальное представление об излучении, приведены в работах ряда исследователей³.

Пример. Дымовые газы, содержащие 6 объемн. % углекислого газа и 11 объемн. % водяного пара (в пересчете на влажный газ), протекают по межтрубному пространству конвекционной секции нефтеперегонной трубчатой печи. Печь состоит из пучка труб с диаметром 102 мм и расстоянием между центрами 203 мм . В каждом ряду пучка 9 труб длиной $7,63 \text{ м}$. Трубы расположены в шахматном порядке; центры их лежат в вершинах равносторонних треугольников. Температура дымовых газов на входе 873°C , на выходе 537°C . Нефть, движущаяся противотоком, нагревается от 315 до 426°C . Излучательная способность поверхности труб равна $0,8$. Найти количество тепла, передаваемое (в среднем) от газа через 1 м^2 поверхности труб.

Каждому ряду труб соответствует стенка высотой $0,203 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,176 \text{ м}$ и площадью $(0,203 \cdot 9 \cdot 2 + 7,63) \cdot 0,176 = 3,31 \text{ м}^2$. Один ряд труб имеет поверхность $\pi \cdot 0,107 \cdot 7,63 \cdot 9 = 21,8 \text{ м}^2$. Если принять поправочный коэффициент вторичного отражения равным $0,7$, то получим эффективную поверхность труб $\frac{21,8 + 0,7 \cdot 3,32}{21,8} = 1,11 \text{ м}^2/\text{м}^2$ фактической поверхности. Для точного расчета наружной температуры труб по известной температуре нефти надо знать коэффициент теплоотдачи от стенки к нефти, термическое сопротивление стенок и количество передаваемого тепла. Эти расчеты ведут обычно методом последовательных приближений. Однако для данного примера можно принять ве-

репад температур в стенке трубы и слое масла равным 42°C . Тогда температуры поверхности труб будут 357 и 468°C . Средняя температура стенки по длине трубы 412°C . Температура излучающего газа составляет:

$$t_r = 412 + \frac{(873 - 468) - (537 - 357)}{2,31 \lg \frac{873 - 468}{537 - 357}} = 412 + 277 = 689^\circ\text{C}$$

Согласно табл. III-22, $L = 2,8 \cdot 0,102 = 0,285 \text{ м}$. Тогда можно найти, что $p_{\text{H}_2\text{O}} L = 0,11 \cdot 0,285 = 0,0313 \text{ ат} \cdot \text{м}$; $p_{\text{CO}_2} L = 0,06 \cdot 0,285 = 0,0195 \text{ ат} \cdot \text{м}$. Затем $p_{\text{CO}_2} L \left(\frac{T_p}{T_r} \right) = 0,0195 (412 + 273) \cdot (689 + 273) = 0,0139 \text{ ат} \cdot \text{м}$. По рис. III-22 для CO_2 $\epsilon_r = 0,07$ (при $t_r = 689^\circ\text{C}$ и $pL = 0,0195 \text{ ат} \cdot \text{м}$). Тогда $A_r = 0,0535 (962 : 685)^{0,65} = 0,67$ (при $t_p = 412^\circ\text{C}$ и $pL = 0,0139 \text{ ат} \cdot \text{м}$). На рис. III-24 для паров воды находим $\epsilon_r = 0,064 \cdot 1,07 = 0,068$ [при $t_r = 689^\circ\text{C}$, $pL = 0,0313 \text{ ат} \cdot \text{м}$ и $(p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{общ}}) : 2 = 1,11 : 2 \text{ ат}$]. При $t_p = 412^\circ\text{C}$, $pL = 0,0313 \text{ ат} \cdot \text{м}$ и $(p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{общ}}) : 2 = 0,56 \text{ ат}$ находим $A_r = 0,085 \cdot 1,07 = 0,091$. Из рис. III-25 определяем, что $\Delta\epsilon$ и ΔA пренебрежимо малы. Подставляя эти величины в уравнение (III-113), найдем, что $q/F = 0,9 \cdot 4,9 \cdot 9,624 (0,070 + 0,068) - 4,9 \cdot 6,854 (0,067 + 0,091) = 3670 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, если исключить влияние отражающих огнеупорных поверхностей, которые передают тепло в количестве, приблизительно равном $3670 \cdot 1,11 = 4050 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Это равносильно тому, что коэффициент теплоотдачи конвекцией составляет $4050 : 277 = 14,6 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$, что по порядку соответствует ожидаемой величине конвективного коэффициента.

Светящаяся пламя

Методы расчета теплообмена при излучении светящегося пламени разрабатывали двумя путями. Первый

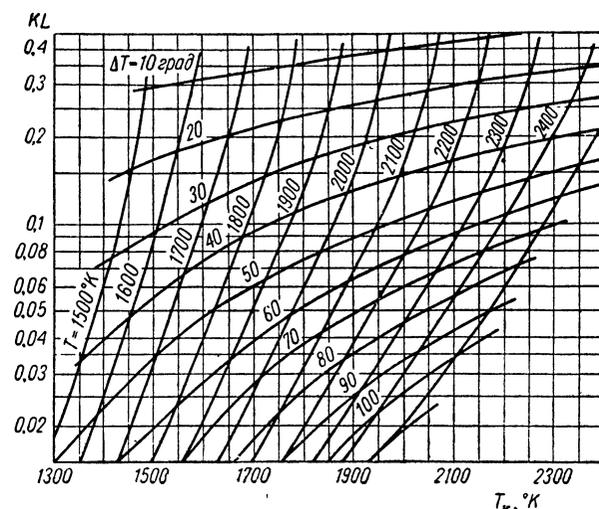


Рис. III-27. Интенсивность поглощения KL светящегося пламени:

T_z — температура зеленого ($\lambda = 0,553 \text{ мкм}$) свечения, $^\circ\text{K}$;
 T_k — температура красного ($\lambda = 0,865 \text{ мкм}$) свечения, $^\circ\text{K}$;
 T — истинная температура, $^\circ\text{K}$; $\Delta T = T_z - T_k$.

¹ Ullrich, Sc. D. Thesis M. I. T., 1935.

² Port, Sc. D. Thesis M. I. T., 1939.

³ Schack, Z. techn. Physik, 5, 266 (1924). — Hottel, Ind. Eng. Chem., 19, 888 (1927). — Schmidt, Forsch. Gebiete Ingenieurw., 3, 57 (1932). — Hottel, Mangelsdorf, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, 517 (1935). — Eckert, V. deut. Ing. Forschungsheft, 1937, 367. — Hottel, Egbert, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 63 (1941). — Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 531 (1942).

путь состоял в накоплении экспериментальных данных, характеризующих действительное пламя при различных условиях аэрации, составе газообразного топлива, объеме пламени и т. д., и в использовании этих данных как основы для расчетов. К сожалению,

опубликованные по этому вопросу материалы очень скудны, в большинстве своем содержат результаты измерений энергии общего излучения от небольшого пламени в лаборатории; в них нет указаний, как определить степень прозрачности пламени или как вычислить энергию излучения от большого пламени аналогичного типа.

лучательной способности светящегося пламени путем непосредственного наблюдения¹.

Тем не менее, при помощи оптического пирометра со светофильтрами для волн различной длины (красным и зеленым) можно найти две такие температуры: T_k — температуру красного свечения и T_z — температуру зе-

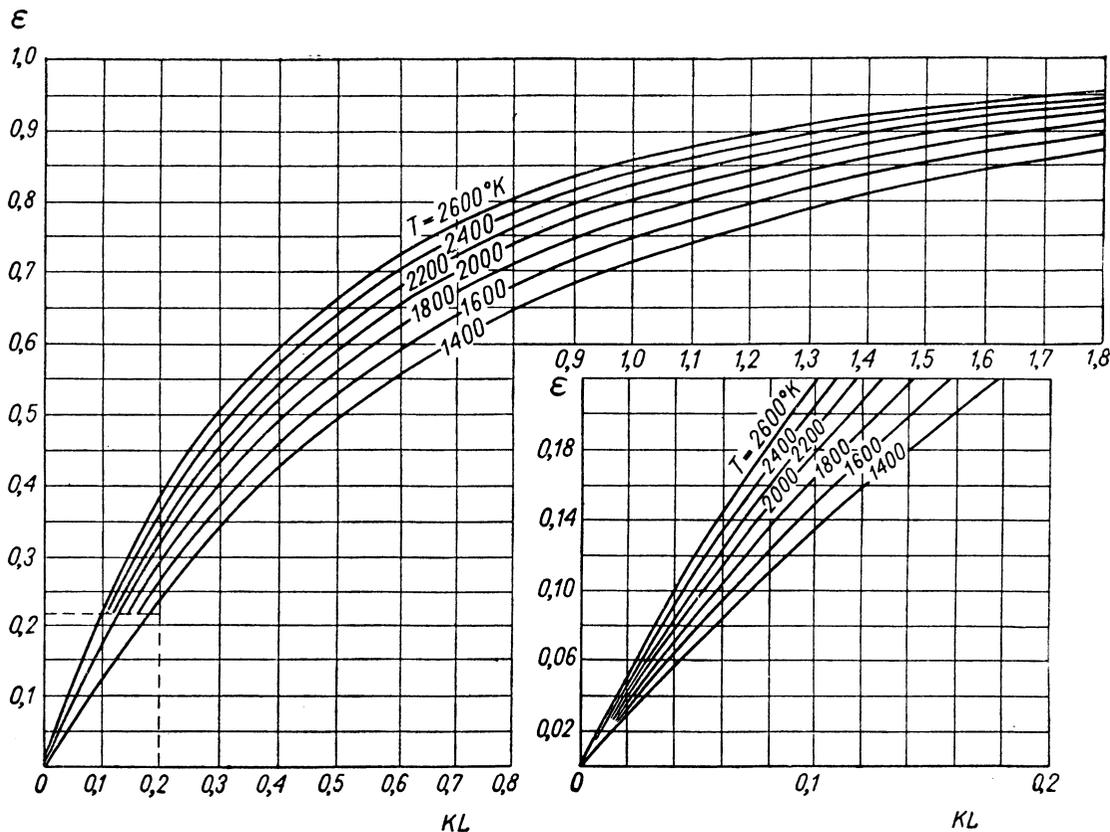


Рис. III-28. Излучательная способность светящегося пламени:

ϵ — полная излучательная способность факела; T — истинная температура, °K; KL — интенсивность поглощения.

В условиях лаборатории обычно не учитывали изменения концентрации сажи в пламени, вызванные изменениями конструкции топки, форму камеры сгорания, степень первичной и вторичной аэрации, состав газобразного топлива, регулирование тяги в топке. Все это приводило к тому, что для проектируемой топки расчет процесса излучения светящегося пламени, основанный на таких опытах, был крайне неточным.

Однако можно избрать второй путь: получить опытные данные по топке, условия сгорания в которой известны, разработать метод, позволяющий применять их для топок иных размеров и форм, но с более или менее сходными условиями сгорания. Количественный анализ монохроматического поглощения светящегося пламени при различной длине волны показывает, что способность поглощения (излучения) уменьшается с увеличением длины волны и что общая излучательная способность меньше излучательной способности в видимом спектре. Это чрезвычайно затрудняет оценку из-

лучения. Измерив эти температуры, можно вычислить и истинную температуру пламени и его общую излучательную способность. На рис. III-27 представлен график, с помощью которого можно определить истинную температуру пламени по измеренным значениям T_k и $\Delta T = T_z - T_k$ в °K. По этому же графику можно найти интенсивность поглощения KL , где K — показатель концентрации сажи в пламени, а L — толщина слоя пламени, через который ведется наблюдение пирометром. Зная интенсивность поглощения, можно воспользоваться рис. III-28 для определения эффективной излучательной способности ореола пламени. Теплообмен от ореола пламени к поверхности F при истинной температуре пламени $T_{пл}$ и температуре окружающих стенок T_n можно описать уравне-

¹ Hottel, Broughton, The Determination of True Temperature and Total Radiation from Luminous Gas Flames, Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 4, 166 (1932).

нием:

$$q = 4,9F \left[\left(\frac{T_{пл}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{п}}{100} \right)^4 \right] \epsilon_{пл} \epsilon'_{п} \quad (III-117)$$

где $\epsilon_{пл}$ — излучательная способность ореола пламени, определяемая по рис. III-28; $\epsilon'_{п}$ — эффективная излучательная способность окружающих стенок (поверхности).

При отсутствии оптического пирометра с красным и зеленым светофильтрами все же можно пользоваться рис. III-27 для определения интенсивности поглощения: а) если температура начала красного свечения T_k определена обычным оптическим пирометром, а истинная температура $T_{пл}$ — хорошо омываемой газом термопарой; б) если позади пламени на линию видимости оптического пирометра поставить зеркало. Существенный недостаток первого метода состоит в том, что интенсивность поглощения KL быстро меняется с изменением небольшой величины $T_{пл} - T_k$, представляющей собой разность между показаниями температуры на двух приборах различных типов.

Пользуясь принципом двух цветов для определения истинной температуры и общей излучательной способности пламени, следует помнить, что пирометр должен «видеть» только пламя, т. е. позади пламени в задней стенке топки должно быть открытое отверстие (смотровое стекло) или холодная неотражающая стенка, но отнюдь не раскалиенная отражающая поверхность. Если измерена температура пламени заданных размеров (с целью определить его интенсивность поглощения KL и по ней рассчитать излучательную способность $\epsilon_{пл}$ такого же, но большего по размеру пламени), то прежде чем использовать рис. III-28 следует интенсивность поглощения, найденную графическим путем на рис. III-27, умножить на отношение L_2/L_1 . Кроме того, полученную величину KL можно использовать лишь для пламени, аналогичного по форме тому, над которым были проведены измерения, в соответствии с рассмотренными ранее принципами (табл. III-22). Пример такого расчета приведен в конце главы.

Опытные данные о светящемся пламени в промышленных топках показывают, что энергия излучения от сажи часто бывает больше, чем от несветящихся газов. Лент¹ делал пламя доменных газов практически черным, добавляя для образования сажи бензин. Хеслам и Байер² обнаружили, что светящееся ацетиленовое пламя излучает примерно в 4 раза больше тепла, чем несветящееся, хотя размеры исследованного им пламени не позволили достигнуть полной черноты. Шерман³ произвел измерения излучательной способности светящегося газового пламени в экспериментальной топке.

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ

Одной из наиболее сложных задач при расчетах теплопередачи данного вида является определение характеристик камеры сгорания печей, где тепло передается одновременно всеми описанными выше способами или большинством из них. Такую задачу изучают двумя методами: теоретическим — рассмотрением влияния отдельных факторов и эмпирическим — анализом характеристик топки с целью установить влияние наиболее

существенных факторов. Эти методы будут рассмотрены ниже.

Прежде всего следует учесть совместное действие непосредственного излучения от пламени к приемнику тепла. Необходимо также учесть, что теплота, излучаемая пламенем, проходит через него к отражающим поверхностям (с частичным поглощением внутри пламени и после отражения) и передается основной приемнику тепла. Кроме этого, рассматриваемая теплопередача сопровождается конвекцией и потерями тепла в окружающую среду.

Решение задачи возможно, если принять следующие допущения: 1) потери тепла от стенок в окружающую среду равны количеству тепла, переданному путем конвекции от пламени к стенкам; 2) пламя является серым и обладает излучательной способностью $\epsilon_{пл}$; 3) все отражающие поверхности имеют одинаковую среднюю температуру (хотя эта температура пока не известна); 4) у пламени продуктов сгорания в камере средняя температура $T_{пл}$; 5) поверхность (холодная) приемника тепла имеет одинаковую температуру T_x , является серой поверхностью с площадью F_x и излучательной способностью ϵ_x . Суммарное количество тепла $q_{пл}$, переданное пламенем всеми способами, определяется следующим образом:

$$q_{пл} = \underbrace{\sigma(T_{пл}^4 - T_x^4) F_x \Phi'_{x,пл}}_{\text{Количество тепла, передаваемого приемнику прямым излучением}} + \underbrace{\alpha_x F_x (T_{пл} - T_x)}_{\text{Количество тепла, передаваемого приемнику путем конвекции}} + \underbrace{K_{о,п} F_{о,п} (T_{пл} - T_b)}_{\text{Потери в окружающее пространство (=конвекции к отражающим поверхностям)}} \quad (III-118)$$

$$\Phi'_{x,пл} = \frac{1}{\frac{1}{\Phi_{x,пл}} + \frac{1}{\epsilon_x} - 1} \quad (III-119)$$

$$\bar{\Phi}_{x,пл} = \epsilon_{пл} \left(1 + \frac{F_{о,п}/F_x}{1 + \frac{\epsilon_{пл}}{1 - \epsilon_{пл}} \cdot \frac{1}{\Phi_{о,x}}} \right) \quad (III-120)$$

$$K_{о,п} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_o} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_b}}$$

Здесь α_x , α_o и α_b — значение коэффициентов теплоотдачи конвекцией соответственно к поверхности приемника тепла, к внутренней поверхности стенок камеры и от наружной поверхности стенок в окружающую среду; $\delta_{ст}$ и $\lambda_{ст}$ — толщина и коэффициент теплопроводности стенки; T_b — температура окружающего воздуха; F_x в отличие от F_x не включает в себя той части площади холодной поверхности, или поверхности приемника тепла, которая не получает тепло путем конвекции от газов до тех пор, пока последние не покинут камеру сгорания (хотя эта поверхность и расположена в зоне действия пламени и воспринимает излучаемое тепло).

Следует отметить, что как при излучении в ограниченный объем диатермичного газа, коэффициент Φ' определяется величинами Φ и ϵ_x , а $\bar{\Phi}$ величиной Φ . Однако помимо коэффициента Φ' в выражение входит излучательная способность пламени $\epsilon_{пл}$. Можно несколько упростить общее выражение в случае, когда геометрический фактор $\Phi_{о,x}$ (доля излучения,

¹ Lent, Wärme, 49, 145 (1926).

² Haslam, Bayer, Ind. Eng. Chem., 19, 4 (1927).

³ Sherman, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 56, 577 (1934).

отраженного поверхностью стенок и направленного непосредственно в сторону холодной поверхности или приемника тепла) можно заменить величиной $\frac{F_x}{F_{o,п} + F_x}$. Указанное приближение допустимо, если отражающая и холодная поверхность не полностью отделены друг от друга. В этом случае:

$$q_{пл} = \sigma (T_{пл}^4 - T_x^4) F_x \left[\frac{1}{\frac{1}{\epsilon_x} + \frac{F_x}{F_{o,п} + F_x} \left(\frac{1}{\epsilon_{пл}} - 1 \right)} \right] + \alpha_x F_x (T_{пл} - T_x) + K_{o,п} F_{o,п} (T_{пл} - T_b) \quad (III-121)$$

Из этого упрощенного уравнения легко установить следующее: 1) с увеличением излучательной способности пламени возрастает и количество переданного тепла (однако это увеличение не пропорционально росту $\epsilon_{пл}$); 2) уменьшение степени черноты (излучательной способности) поверхности по сравнению с единицей в случае прозрачного пламени практически не оказывает никакого влияния на теплопередачу; однако уменьшение ϵ_x по сравнению с единицей в случае непрозрачного пламени ($\epsilon_{пл}=1$) приводит к пропорциональному уменьшению количества переданного тепла.

При выводе уравнений (III-118) и (III-121) было принято допущение, что поверхность теплоприемника (площадью F_x) плоская. Теперь вместо этого предположим, что тепловоспринимающая поверхность образована рядом труб, находящихся непосредственно перед отражающей стенкой. Нетрудно видеть, что величина, которая вводится в вышеприведенные уравнения при определении количества тепла, переданного излучением, представляет собой площадь плоской поверхности $F_{плоск}$, на которой расположены трубы, умноженную на соответствующий фактор ϕ для труб с отражающим фоном (рис. III-21) и что отражающая поверхность $F_{o,п}$ должна быть увеличена на $(1-\phi)F_{плоск}$.

Уравнение (III-118) [или уравнение (III-121)] содержит два неизвестных: $T_{пл}$ и $q_{пл}$ и для их определения необходимо второе уравнение, в качестве которого может быть использовано выражение баланса энергии. Если предположить, что турбулентность столь велика, что средняя температура пламени $T_{пл}$ равна температуре уходящих газов T_r , то:

$$q_{пл} = i - \omega_r (C_p)_{cp} (T_{пл} - T_0) \quad (III-122)$$

где i — теплосодержание топлива, воздуха и рециркулирующего в единицу времени топочного газа, если их температура выше, чем температура T_0 , принятая в качестве базовой (вода находится в парообразном состоянии); $(C_p)_{cp}$ — средняя теплоемкость (в интервале температур между $T_{пл}$ и T_r) газа, уходящего за один час из камеры сгорания в количестве ω_r .

Уравнения (III-118) [или (III-121)] и (III-122) могут быть решены методом последовательных приближений или методом совмещения графиков.

Систему двух уравнений, о которой упоминалось выше, строго говоря, можно применить для одного из двух типов топочных устройств. Во-первых, это годится для устройств, применительно к которым выпоняется допущение о равенстве средней температуры пламени и температуры уходящих газов. Чтобы это имело место, сгорание топлива должно быть равномерным во всем объеме, но относительно медленным из-за медленной подачи в топку вторичного воздуха. Результаты хорошо согласуются с экспериментальными

данными в тех случаях, когда допускается, что температура пламени и температура отходящих газов не равны между собой, а различаются на некоторую постоянную величину. В опытах для ряда топок эта разность составляла около 170°C .

Во-вторых, это применимо для топок, в которых сгорание происходит практически мгновенно у самой горелки благодаря быстрому и полному смешению горячего с воздухом; достигаемая при этом температура обычно называется теоретической температурой пламени или температурой адиабатического сжигания. По пути движения газа от горелки к выходу из топки наблюдается постоянное уменьшение температуры. В случае, если такая топка имеет большую длину по сравнению с характерным размером сечения (перпендикулярного потоку газа) уравнение (III-121) [или (III-118)] можно применить к бесконечно малому участку длины топки. Для решения задачи здесь следует использовать или громоздкий, но точный метод графического интегрирования, или воспользоваться соответствующими значениями $T_{пл1}$ и $T_{пл2}$ в уравнении (III-121). Уравнение (III-122) в этом случае примет вид:

$$q_{пл} = i - \omega_r (C_p)_{cp} (T_{пл2} - T_0)$$

ПРИМЕНЕНИЕ УПРОЩЕННЫХ УРАВНЕНИЙ К ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ

Уравнение (III-118) или другие уравнения, эквивалентные ему, послужили основой для вывода различных упрощенных соотношений. Некоторые из них приведены ниже.

Печи для подогрева заготовок

Для указанных печей уравнение (III-118) можно модифицировать, имея в виду следующее: 1) q — количество тепла, переданного заготовке; 2) конвективными членами можно пренебречь; 3) для компенсации введенных допущений и с целью учета устойчивости режима работы печи величина $\phi'_{x,пл}$ определяется как $1,2 \gamma_{отвпл}$ вместо $\epsilon_{пл}$ (где $\gamma_{отв}$ — отношение средней скорости продвижения заготовки к скорости движения ее в период установившегося процесса; 4) $\epsilon_{пл}$ — излучательная способность пламени, обусловленная только CO_2 и H_2O и рассчитанная по аналогии с предыдущим примером по излучению газа; 5) $\phi_{o,x} = F_x \phi_x / F_{o,п} = F_x / F_{o,п}$; 6) используется среднее значение величины $(T_{пл}^4 - T_x^4)$, равное среднему геометрическому их значений на обоих концах печи; при этом на горячем конце величина $T_{пл}$ принимается равной расчетному значению «теоретической» температуры пламени (или температуре адиабатического сгорания). Справедливость такого подхода была подтверждена экспериментами на подогревательных печах различных конструкций¹.

Подогреватели нефти

Применительно к змеевикам и трубчатым печам для креника уравнение (III-118) изменяют следующим образом: 1) опускают последний член; q становится равным количеству тепла, переданному нефти (а не излучаемому пламенем); 2) для упрощения принимают, что $\alpha_x F_x$ имеет среднее значение, равное $34,2 F_x \phi'_{x,пл}$

¹ Eberhard, Hottel, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 58, 135 (1936); Heat Treatment Forging, 22, 144, 193 (1936).

(член, несущественный по сравнению с величиной, определяющей излучение). Тогда соотношение принимает вид:

$$q_x = [\sigma(T_{пл}^4 - T_x^4) + 34,2(T_{пл} - T_x)] \cdot F_x \Phi'_{x, пл} \quad (III-123)$$

Предыдущие замечания касаются выбора соответствующих значений F_x и $F_{o, пл}$ для труб, расположенных в ряды у отражающей стенки. При расчете значения $\Phi'_{x, пл}$ и $\epsilon_{пл}$ определяют с учетом лишь излучения газа; $\epsilon_x = 0,9$. Применяя уравнение (III-123) и сопоставляя расчетные и экспериментальные значения, полученные на 19 печах, Лобо и Эванс¹ нашли, что $\Phi_{o, x}$ может быть представлено с достаточной степенью точности как $F_x/(F_x + F_{o, пл})$ при $0 < \frac{F_{o, пл}}{F_x} < 1$ и как $\frac{F_x}{F_{o, пл}}$ при $3 <$

$\frac{F_{o, пл}}{F_x} < 6,5$. Так как в уравнение (III-123) входит количество тепла, полученное нефтью, вместо количества

тепла, излучаемого пламенем, то в случаях, когда это уравнение рассматривается в совокупности с уравнением баланса энергии (III-122), последнее должно быть видоизменено (i заменяется величиной $i - q_{пот}$, где $q_{пот}$ — потери тепла из камеры сгорания в окружающую среду). Упрощенное графическое решение уравнений (III-123) и (III-122) можно найти в указанной выше литературе; там же приведено сопоставление с результатами 85 опытов, выполненных на 19 печах наиболее распространенных конструкций при различных значениях коэффициента избытка воздуха, для процессов сжигания нефти и нефтяного газа. За исключением опытов, которые почти с полной уверенностью должны быть признаны негодными, среднее отклонение теоретических значений от экспериментальных было менее 4%.

Расчетное соотношение для подогревателей нефти, несколько более простое и удобное в использовании, но не столь надежное, как уравнение (III-123), можно получить из уравнения (III-118) в предположении, что несколько членов последнего уравнения сохраняют постоянное значение. В совокупности с уравнением (III-122), исключив $T_{пл}$, можно получить выражение, дающее аналогичные численные результаты в рассматриваемой здесь области. Это выражение имеет вид:

$$\eta = \frac{1}{1 + 0,15 \frac{\sqrt{i/F_x \Phi'_{x, пл}}}{\left[\frac{i/\omega_r (C_p)_{cp}}{100} \right]^{1,6}}} \quad (III-124)$$

где η — отношение количества тепла, переданного нефти, к теплоемкости воздуха и топлива.

В литературе приведены и другие уравнения, которые также могут быть использованы в расчетной практике².

Топки паровых котлов

Для расчета теплопередачи излучением в топках паровых котлов предложено множество эмпирических соотношений. Одно из наиболее простых уравнений предложено Оррок-Гудсоном:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{r_{в, т} \sqrt{\omega_A}}{59,7}} \quad (III-125)$$

где $r_{в, т}$ — отношение весовых расходов воздуха и топлива; ω_A — интенсивность горения, выраженная в килограммах эквивалентного количества хорошего битуминозного угля в час на 1 м² облучаемой поверхности труб (если трубы не заделаны в стенку, то расчет относится к полной наружной поверхности).

Мюлликин¹ полагает, что для больших пыле-угольных, нефтяных и газовых топок, в которых достигается мелкодисперсное распыление, излучательную способность пламени $\epsilon_{пл}$ можно принять равной единице. Компенсация этого завышенного значения достигается подстановкой в уравнения (III-118) и (III-122) одинаковой температуры газа. Если $\epsilon_{пл} = 1$, то член $F_x \Phi'_{x, о, пл}$ в уравнении (III-118) становится равным $F_x \epsilon_x$ (хотя замечания в отношении определения F_x , приведенные при рассмотрении некоторых трубчатых печей, остаются в силе). Мюлликин вводит дополнительные множители, дающие поправку к величине F_x , с учетом сопротивления слоя шлака на поверхности труб или огнеупорной облицовки поверхности стенок металлических блоков. Эти множители равны соответственно 0,7 для металлических блоков с незащищенной поверхностью и 0,35 — для металлических блоков, облицованных огнеупорным материалом. Предложенное упрощение не рекомендуется применять при расчете топок малых размеров, для которых $\epsilon_{пл}$ заведомо не равно единице.

Уолленберг² использует соотношение, аналогичное уравнению (III-121), и уравнение теплового баланса, при допущении, что температуры пламени и газов на выходе из топки равны. Он предлагает выражение для η в виде произведения ряда множителей, каждый из которых характеризует отдельные допущения для одной из ряда переменных, влияющих на теплопередачу.

Пример. Природный газ сжигается в камере сгорания с целью получения пара. Задняя стенка камеры и пол экранированы трубами, по которым протекает вода. Газ проходит через батарею труб, расположенную под полом, и распространяется по поверхности верхней части камеры сгорания. Камера имеет следующие размеры: длина 4,88 м, ширина 4,88 м, высота 6,10 м. Газ сжигается в количестве 3680 м³/ч при 15%-ном избытке воздуха. Теплоемкость газа 9520 ккал/м³. «Холодные» поверхности камеры имеют температуру 177° С. Какова скорость теплопередачи к стенкам камеры (охлаждаемой водой), полу и трубам? Конвективный теплообмен при прохождении газа через трубный пучок учитывать не надо. Какой процент по отношению к теплоемкости топлива составляет переданное трубам тепло?

Согласно стехиометрическим расчетам продукты сгорания содержат 8,6% CO₂, 13,36% H₂O и 22,6% N₂ (в расчете на влажный газ их общее количество составляет 2130 кмоль). По заданной теплоемкости отдельных компонентов находим среднюю молярную теплоемкость продуктов сгорания. В интервале температуру от 1090 до 15,5° С она равна 8,25 ккал/(кмоль · град), в интервале температур от 1370 до 15,5° С — 8,45 ккал/(кмоль · град).

Предполагается, что внешние потери тепла отражающими стенками соответствуют по величине конвективному теплопереносу изнутри. Коэффициент теплоотдачи конвекцией внутри камеры равен 9,76 ккал/(м² · ч · град). Проводимость отражающих

стен $\frac{\lambda_{ст}}{\delta_{ст}} = 4,4$ ккал/(м² · ч · град). Пламя полностью заполняет камеру сгорания. К излучательной способности пламени вследствие наличия несветящихся газов добавляется величина 0,1, чтобы учесть излучение углеводородов в пламени (оно сильно меняется в зависимости от типа горелки). Коэффициент излучения «холодных» поверхностей равен 0,8. Поглощательная способность равна излучательной способности. Средняя температура пламени на 55,5 град выше, чем температура газов на выходе (эти температуры сближаются по мере увеличения скорости сгорания).

Решение. Уравнения (III-118) и (III-122) должны быть решены относительно $q_{пл}$ и $T_{пл}$. $F_x = 4,88 \cdot 6,10 + 4,68 \cdot 4,88 \cdot 2 = 77,5$ м² (эффективная поверхность, воспринимающая тепло трубного пучка, равна площади плоскости, заменяющей трубы) $F_{o, пл} = 4,88 \cdot 6,10 \cdot 10 = 89,5$ м², $F_x' = 4,88 \cdot 6,10 + 4,88 \cdot 1,83 = 38,8$ м²

¹ Lobo, Evans, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 743 (1939).

² Wilson, Lobo, Hottel, Ind. Eng. Chem., 24, 486 (1932); Mckler, Nat. Petrol. News, July 27 (1939).

¹ Mullikin, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 57, 517 (1935).

² Wohlenberg, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 47, 127 (1925).

(плоскость, эквивалентная поверхности трубного пучка, сюда не включена). Для определения коэффициента Φ необходимо знать $\Phi_{0,x}$ (или $\Phi_{x,0}$) и $\epsilon_{\text{пл}}$. Вычисление $\Phi_{0,x}$ и $\Phi_{x,0}$ одинаково сложно и трудоемко. Определим $\Phi_{0,x}$, поскольку вид с каждой из трех отражающих прямоугольных поверхностей на расположенные над ними поверхности не одинаков, то нужно определить произведение $F_{0,\text{пл}}\Phi_{0,x}$ для каждой из поверхностей в отдельности, затем сложить их и результат разделить на суммарную величину $F_{0,\text{пл}}$. Рассмотрим вначале переднюю стенку $4,88 \cdot 6,10 \text{ м}^2$, которая как бы «видит» три холодные поверхности. Одна из этих поверхностей расположена напротив стенки, а две другие, соответственно, выше и ниже. Доля излучения, воспринимаемая поверхностью, расположенной напротив стенки, может быть найдена по рис. III-19 (кривая 2). По методу, изложенному во втором примере данной главы, можно определить, что $\Phi = \sqrt{0,196 \cdot 0,26} = 0,225$ (доля излучения передней отражающей поверхности, которое воспринимается задней экранированной стенкой). Долю излучения, воспринимаемую полом с водяным охлаждением, определяем с помощью рис. III-20.

При $Y = \frac{6,10}{4,88}$ и $Z = \frac{4,88}{4,88}$ находим, что $\Phi = 0,17$. Поскольку воображаемая верхняя плоскость, заменяющая трубу, воспринимает такое же количество тепла, как и экранированный пол, то суммарное количество тепла, поглощаемое холодными поверхностями, составляет $0,17 \cdot 2 + 0,225 = 0,565$. Величина $F_{0,\text{пл}}\Phi_{0,x}$ для передней отражающей стенки равна $4,88 \cdot 6,10 \cdot 0,565 = 16,8 \text{ м}^2$.

Аналогичным образом получаем долю излучения от каждой из отражающих стенок, которая воспринимается тремя холодными поверхностями. Эта доля равна $0,17 \cdot 2 + 0,213 = 0,553$. Таким образом, окончательное значение $\Phi_{0,x}$ составляет:

$$\Phi_{0,x} = \frac{4,88 \cdot 6,10 \cdot 0,565 + 4,88 \cdot 6,10 \cdot 0,553 \cdot 2}{4,88 \cdot 6,10 + 4,88 \cdot 6,10 \cdot 2} = 0,56$$

Далее следует определить излучательную способность пламени $\epsilon_{\text{пл}}$. Для случая лучистого теплообмена при температуре газа $T_{\text{г}}$ и холодных поверхностей $T_{\text{п}}$ можно записать:

$$q/F = \sigma (\epsilon_{\text{г}} T_{\text{г}}^4 - A_{\text{г}} T_{\text{п}}^4) = \epsilon_{\text{пл}} \sigma (T_{\text{г}}^4 - T_{\text{п}}^4)$$

Отсюда:

$$\epsilon_{\text{пл}} = \frac{\epsilon_{\text{г}} - A_{\text{г}} (T_{\text{п}}/T_{\text{г}})^4}{1 - (T_{\text{п}}/T_{\text{г}})^4}$$

Вначале нужно задать величину $t_{\text{г}}$ и затем проверить правильность принятого предположения. Временно предположим, что $t_{\text{г}} = 1370^\circ \text{С}$.

Эффективная длина пути луча для излучения газа составляла бы 0,6 от длины ребра, если бы камера имела кубическую форму. Можно принять 0,6 от среднего размера, равного 5,5 м, или 3,3 м (значительная ошибка при этом допущении не будет существенно влиять на результат). Тогда $\rho_{\text{CO}_2} L = 0,086 \cdot 3,3 = 0,284 \text{ ат} \cdot \text{м}$ и $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1636 \cdot 3,3 = 0,538 \text{ ат} \cdot \text{м}$. Поскольку $t_{\text{п}}$ мало по сравнению с $t_{\text{г}}$, можно применить приближенный метод определения A для CO_2 и H_2O .

Подставим числовые значения величин в приведенное выше выражение для $\epsilon_{\text{пл}}$. Используя рис. III-22—III-24, получим при $t_{\text{г}} = 1370^\circ \text{С}$ и $t_{\text{п}} = 177^\circ \text{С}$:

$$\epsilon_{\text{пл}} = \frac{(0,11 + 0,193 \cdot 1,08 - 0,05) - (450 : 1643)^4 (0,12 + 0,35 \cdot 1,08 - 0,028)}{1 - (450 : 1643)^4}$$

В рассматриваемом нами примере $\epsilon_{\text{пл}}$ можно было бы принять равной сумме всех значений $\epsilon_{\text{г}}$ без учета поглощения. До-

пустим, что степень излучения сажи $\epsilon_{\text{пл}}$ равна 0,37. Из уравнения (III-120) следует:

$$\Phi_{x,\text{пл}} = 0,37 \left(1 + \frac{\frac{89,5}{77,5}}{1 + \frac{0,37}{0,63} \cdot \frac{1}{0,56}} \right) = 0,578$$

При учете влияния энергии излучения воспринимающих поверхностей по уравнению (III-119) следует различать: 1) поверхности пола и задней стенки камеры и 2) поверхность трубного пучка в верхней части камеры. Поверхности пола и задней стенки имеют излучательную (или поглощательную) способность 0,8. У трубного пучка значительно большая эффективная поглощательная способность, так как каждый луч, прошедший между трубами пучка, может быть поглощен поверхностью после многократного отражения.

В данном примере для всей поверхности F_x принимается среднее значение 0,9. Тогда по уравнению (III-119):

$$\Phi_{x,\text{пл}} = \frac{1}{\frac{1}{0,578} + \frac{1}{0,9} - 1} = 0,544$$

Это равносильно тому, что лучистый теплообмен в системе пламя — стенки камеры составляет 54% по отношению к тому количеству тепла, которым бы обменивались две близко расположенные абсолютно черные плоские поверхности площадью F_x , имеющие температуры $T_{\text{пл}}$ и T_x . Общий коэффициент теплопередачи через отражающие стенки равен:

$$K_{0,\text{пл}} = \frac{1}{\frac{1}{9,76} + \frac{1}{4,4} + \frac{1}{9,76}} = 2,30 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}}$$

Подставляя в уравнение (III-118), получаем:

$$q_{\text{пл}} = 4,9 \left[\left(\frac{T_{\text{пл}}}{100} \right)^4 - 4,5^4 \right] \cdot 77,5 \cdot 0,544 + 9,76 \cdot 38,8 \times \\ \times (T_{\text{пл}} - 450) + 2,30 \cdot 89,5 (T_{\text{пл}} - 288)$$

Из уравнения энергетического баланса по уравнению (III-122), при условии, что температура газа на выходе на 55°С ниже $T_{\text{пл}}$, получаем:

$$q_{\text{пл}} = 3680 \cdot 9520 - 2130 \cdot 8,45 (T_{\text{пл}} - 55 - 288)$$

Совместное решение двух последних уравнений методом последовательных приближений дает следующий результат:

$$T_{\text{пл}} = 1560^\circ \text{К} \text{ или } t_{\text{пл}} = 1287^\circ \text{С} \text{ и } q_{\text{пл}} = 13,1 \cdot 10^6 \text{ ккал/ч}$$

Если излучательная способность пламени и теплоемкость определены при температуре 1260°С , а не 1370°С , то аналогичное решение уравнений приводит к результату $t_{\text{пл}} = 1270^\circ \text{С}$ и $q_{\text{пл}} = 13,4 \cdot 10^6 \text{ ккал/ч}$. Окончательный итог мало чувствителен по отношению к температуре, при которой определяется ϵ и MC_p . Не все тепло $q_{\text{пл}}$ воспринимается поверхностями, охлаждаемыми водой; третий член в уравнении теплопередачи характеризует потери тепла через огнеупорные стенки. Это количество тепла равно $2,30 \cdot 89,9 \cdot 1214 = 252 \cdot 10^6 \text{ ккал/ч}$.

Таким образом, количество тепла, воспринятое поверхностями, охлаждаемыми водой, без учета количества тепла, передаваемого путем конвекции трубами первого ряда, равно: $13\,400\,000 - 252\,000 = 13\,150\,000 \text{ ккал/ч}$, или $13\,150\,000 : (3680 \cdot 9520) = 37,5\%$ от теплосодержания топлива на входе.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

Jakob, Heat Transfer, New York, vol. I, 1949; vol. II, 1957. — Chandrasekhar, Radiative Transfer, Oxford—New York, 1950. — Kourganoff, Basic Methods in Transfer Problems, Oxford—London, 1952. — Planck, Introduction to Theoretical Physics, vol. V, Theory of Heat, New York, 1957. — Rutgers, Handbuch der Physik, vol. XXVI, Berlin—Vienna, 1958.

Излучение твердых тел

Sieber, Z. Tech. Physik, 22, 130 (1941). — Forsythe, Adams, J. Opt. Soc. Am., 35, 108 (1945). — Benford, Lloyd, Schwartz, J. Opt. Soc. Am., 38, 445 (1948). — Nottingham, Mutter, Phys. Rev., 74, 1261 (1948). — Euler, Electrotech. Z., 70, 427 (1949). — Müller, Electrotech. Z., 71, 11, 287 (1950). — McMahon, J. Am. Ceram. Soc., 34, 91 (1951). — Middleton, Sander, J. Opt. Soc. Am., 41, 449 (1951). — Gier, Dunkle, Bevons, J. Opt. Soc. Am., 44, 558 (1954). — De Corso, Coit. Mech. Eng., 76, 682 (1954). — De Vos, Physica, 20, 669, 690 (1954). — Tellex, Wadion, J. Opt. Soc. Am., 45, 19 (1955). — Larrabee, Mass. Inst. of Technol. Res. Lab. Electron. Tech. Rept., 328 (May, 1957). — Wade, NACA TN 4206 (March, 1958). — Richmond, Stewart, NASA Memo. 4-4-59W (April, 1959). — Wade, Casey, NASA Memo. 5-13-591 (June, 1959). — Dunkle, Ehrenburg, Gier, J. Heat Transfer, C82, 64 (1960). — Allen et al., J. Appl. Phys., 31, 1382 (1960). — Brandt, Irvine, Eckert, Proc. Heat Transfer a. Fluid Mech. Inst., 220 (1960). — Bennet, Porteus, J. Opt. Soc. Am., 51, 123 (1961).

Излучение в жидкостях

Curico, Petty, J. Opt. Soc. Am., 41, 302 (1951).

Излучение в газах

Plass, Fivel, Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., London, 81, 48 (1955). — Howard, Air Force Cambridge Research Center, Geophys. Res. Paper, 40 (1953). — Howard, Burch, Williams, J. Opt. Soc. Am., 46, 237, 242 (1956). — Goulard, Goulard, Proc. Heat Transfer a. Fluid Mech. Inst., 126 (1959). — Plass, J. Opt. Soc. Am., 49, 821 (1959). — Penner, Quantitative Molecular Spectroscopy a. Gas Emissivities, Reading, Mass., 1959.

Излучение пламени

Wölfhard, Parker, Proc. Phys. Soc. (London), B62, 523 (1949). — Sherman, Trans. ASME, 79, 1727 (1957).

Излучение в дисперсных системах

Chu, Churchill, J. Phys. Chem., 59, 855 (1955). — Sleicher, Churchill, Ind. Eng. Chem., 48, 1819 (1956). — Chu, Clark, Churchill, J. Phys. Chem., 61, 1303 (1957). — Scott, Churchill, J. Phys. Chem., 62, 1300 (1958). — Stull, Plass, J. Opt. Soc. Am., 50, 121 (1960).

Теплообмен излучением между твердыми телами

Mackey, Wright, Clark, Gay, Cornell. Univ. Exp. Sta. Bull., 32 Ithaca (August 1943). — Jensen, Kgl. Danske Videnskabsnævnets Selskab, Matematisk-Fysiske Meddelelser, 24 (1948). — П. К. Конаков, Изв. АН СССР, ОТН, 3 (1951). — С. Н. Шорин, Изв. АН СССР, ОТН, 3, 389 (1951). Kellett, J. Opt. Soc. Am., 42, 339 (1952). — Л. П. Филиппов, Изв. АН СССР, ОТН, 1, 155 (1955). — Oppenheim, Trans. ASME, 78, 725 (1956). — П. К. Конаков, С. С. Филимонов, Б. А. Хрусталева, ЖТФ, 27, 1066 (1957). — В. Н. Адрианов, С. Н. Шорин, Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 46 (1958). — Hottel, Cohen, Am. Ind. Chem. Eng. J., 4, 3 (1958). — Ф. П. Казакевичи др., Теплоэнергетика № 10, 34 (1959). — Gebhart, Trans. ASHRAE, 65, 321 (1959). — Bevans, Dunkle, J. Heat Transfer, C82, 1 (1960). — Oppenheim, Bevans, J. Heat Transfer, C82, 360 (1960). — Usiskin, Siegel, J. Heat Transfer, C82, 369 (1960). — Sparrow, J. Heat Transfer, C82, 375 (1960). — Sparrow, Gregg, Szell, Manos, ASME Paper, № 60-HT-4 (1960). — Usiskin, Sparrow, Intern. J. Heat Mass Transfer, 1, 28 (1960). — Goulard, Intern. J. Heat Mass Transfer, 1, 81 (1960). — Eckert, Irvine, Sparrow, J. Am. Rocket Soc., 30, 644 (1960).

Krishnan, Sundaram, Nature (London), 188, 483 (1960). — С. П. Дерков, ЖТФ, 30, 96 (1960). — Sparrow, Usiskin, Hubbard, J. Heat Transfer, C83, 199 (1961). — Sparrow, Gregg, Szell, Manos, J. Heat Transfer, C83, 207 (1961). — Bevans, J. Heat Transfer, C83, 226 (1961). — Sparrow, Gregg, J. Heat Transfer, C83, 494 (1961). — Eckert, Sparrow, Intern. J. Heat Mass Transfer, 2, 42 (1961). — Parkes, Intern. J. Heat Mass Transfer, 2, 155 (1961). — Branstetter, NASA TND-1088 (August, 1961). — Edwards, J. Heat Transfer, C84, 1 (1962). — Sparrow, Eckert, J. Heat Transfer, C84, 12 (1962). — Sparrow, Albers, Eckert, J. Heat Transfer, C84, 73 (1962).

Теплопередача одновременно излучением, конвекцией и теплопроводностью

Hamaker, Philips Res. Repts, 2, 55, 103 (1947). — Grigg, Brennstoff-Waerme-Kraft, 3, 253 (1951). — Van Der Held, Appl. Sci. Res., A3, 237 (1952); A4, 77 (1953). — Genzel, Z. Phys., 135, 177 (1953). — Д. А. Лабунцов, ДАН СССР, научн. сер., 118, 1118 (1958). — Zaeschmar, Allgem. Waermetechn., 9, 33 (1958/59). — Larkin, Churchill, A. I. Ch. E. J., 5, 467 (1959). — Hill, Wilhelm, Am. Ind. Chem. Eng. J., 5, 486 (1959). — Vishanta, Grosh, J. Heat Transfer, C84, 63 (1962).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА
К ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

А. Г. Блох, Основы теплообмена излучением, Госэнергоиздат, 1962. — Р. Ч. Л. Босворт, Процессы теплового переноса, перев. с англ. под ред. Ю. А. Суринова, Гостехиздат, 1957. — К. Д. Воскресенский, Сборник расчетов и задач по теплопередаче, Госэнергоиздат, 1959. — Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль, Основы учения о теплообмене, перев. с нем. под ред. А. А. Гухмана, ИЛ, 1958. — А. А. Гухман, Применение теории подобия к исследованию процессов тепло- и массообмена, Изд. «Высшая школа», 1967. — Исследование нестационарного тепло- и массообмена, под ред. А. В. Лыкова и Б. М. Смольского, Минск, Изд. «Наука и техника», 1966. — М. В. Кирпичев, П. К. Конаков, Математические основы теории подобия, Изд. АН СССР, 1949. — Конвективный и

лучистый теплообмен, под ред. М. А. Михеева, Изд. АН СССР, 1960. — С. С. Кутателадзе, Д. Н. Ляховский, В. А. Пермяков, Моделирование теплоэнергетического оборудования, Изд. «Энергия», 1966. — С. С. Кутателадзе, Теплопередача при конденсации и кипении, Машгиз, 1952. — А. В. Лыков, Теория теплопроводности, Изд. «Высшая школа», 1967. — М. А. Михеев, Основы теплопередачи, изд. 3-е, Госэнергоиздат, 1956. — М. А. Михеев, И. М. Михеева, Краткий курс теплопередачи, Госэнергоиздат, 1961. — Тепло- и массоперенос, под ред. А. В. Лыкова и Б. М. Смольского, Минск, Изд. «Наука и техника», т. I, 1965 — т. V, 1966. — Т. Хоблер, Теплопередача и теплообменники, перев. с польск. под ред. П. Г. Романкова, Госхимиздат, 1961. — А. В. Чечеткин, Высокотемпературные теплоносители, Госэнергоиздат, 1962.

Глава четвертая

ТЕПЛООБМЕННАЯ АППАРАТУРА

Ф. Рубин (F. L. Rubin), Д. Штульберг (D. Stulbarg),
Ф. Стандифорд (F. C. Standiford), А. Хольт (A. D. Holt)

ТЕПЛООБМЕННАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Перевод В. Е. ПИВОВАРОВА и В. Н. СЕВРЮКОВА

под редакцией П. А. СЕМЕНОВА

ВЫПАРНЫЕ АППАРАТЫ

Перевод А. В. ПЛИССА

под редакцией П. Г. РОМАНКОВА

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Теплообменная аппаратура для жидкостей и газов	253	Вертикальные выпарные аппараты с короткими трубками	283
Кожухотрубные теплообменники	253	Вертикальные выпарные аппараты с длинными трубками	284
Правила конструирования	253	Выпарные аппараты с горизонтальными трубками	285
Номенклатура и обозначения	253	Различные типы греющей поверхности	286
Некоторые рекомендации для выбора теплообменника	256	Выпарные аппараты без греющей поверхности	286
Теплообменники с неподвижными трубными решетками	257	Теплопередача при выпаривании	287
Теплообменник с U-образными трубами	258	Основные положения	287
Теплообменники, снабженные кольцевым уплотнением	259	Коэффициент теплопередачи в выпарных аппаратах с принудительной циркуляцией	287
Теплообменники с плавающей головкой и внешним уплотнением	259	Коэффициент теплопередачи в вертикальных выпарных аппаратах с длинными трубками	288
Теплообменники с внутренней плавающей головкой	259	Коэффициент теплопередачи в вертикальных выпарных аппаратах с короткими трубками	291
Теплообменники с выдвигной плавающей головкой	260	Коэффициенты теплопередачи в выпарных аппаратах других типов	292
Другие виды кожухотрубных теплообменников	260	Теплопередача в присутствии неконденсирующихся газов	292
Теплообменники типа «труба в трубе»	260	Теплопередача через поверхности нагрева из различных металлов	292
Теплообменники со спиральными трубами	261	Влияние свойств жидкости на теплопередачу	293
Схемы потоков в межтрубном пространстве	261	Отделение жидкости от пара	294
Некоторые узлы и детали теплообменников	261	Применение выпарных аппаратов	296
Головки теплообменников	261	Однокорпусные выпарные аппараты	296
Трубы	263	Выпарные аппараты с термокомпрессией	296
Присоединение труб развальцовкой	263	Многокорпусные выпарные установки	297
Присоединение труб сваркой	263	Испарители	298
Пучки труб. Перегородки. Стяжки	264	Принципы расчета выпарных установок	298
Байпасирование трубного пучка	264	Однокорпусные выпарные аппараты	298
Продольные перегородки	264	Выпарные аппараты с термокомпрессией	298
Конструкция с двойными трубными решетками	265	Испарители	298
Теплообменники из листового металла	265	Многокорпусные выпарные установки	299
Теплообменники специального назначения	266	Расчет оптимальных условий	299
Конструкционные материалы	266	Дополнительное оборудование	300
Теплообменники с воздушным охлаждением	267	Конденсаторы	300
Определение цен на теплообменники	267	Отсосные системы	300
Ориентировочные значения коэффициентов теплопередачи	274	Удаление соли	301
Змеевики для нагрева жидкости в резервуарах	274	Стоимость выпарных аппаратов	302
Внутренние и наружные змеевики. Аппараты с рубашками	274	Контроль за работой выпарного аппарата	303
Литература	280	Литература	303
Выпарные аппараты	280	Оборудование с непрямой теплопередачей для тепловых процессов с твердыми веществами	304
Основные вопросы проектирования	280	Оборудование для отверждения	304
Выбор аппарата	280	Оборудование для плавления твердых веществ	307
Типы выпарных аппаратов	281	Оборудование для раздробленных твердых веществ	307
Выпарные аппараты с принудительной циркуляцией	281		

ТЕПЛООБМЕННАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Анализ капиталовложений, использованных на оборудование химических предприятий, показывает, что наибольшую часть их составляют затраты на теплообменную аппаратуру. Хотя отдельные теплообменники малы по размерам, общая стоимость теплообменной аппаратуры такова, что следует обратить самое серьезное внимание на выбор типа теплообменников, их конструкцию и эксплуатацию.

КОЖУХОТРУБНЫЕ ТЕПЛООБМЕННИКИ

Кожухотрубные теплообменники — наиболее распространенный тип теплообменной аппаратуры (без непосредственного использования огня). Характеристики важнейших типов кожухотрубных теплообменников представлены в табл. IV-1.

Правила конструирования

Американским обществом инженеров-механиков (ASME) опубликованы «Правила конструирования сосудов, работающих под давлением и необогреваемых огнем». Эти правила предусматривают минимальное число стандартных типов. Предназначены они не только для теплообменников, поэтому там отсутствуют какие-либо рекомендации по трубным решеткам, развальцовке и сварке труб, расположению перегородок в межтрубном пространстве и т. д.

Дополнением и уточнением «Правил» Американского общества инженеров-механиков применительно к разработке кожухотрубных теплообменников (кроме конструкций типа «труба в трубе») служат «Стандарты объединения производителей трубчатых теплообменников» — TEMA Standards¹. Конструкции класса R TEMA предназначаются главным образом для нужд нефтяной и химической промышленности. Оборудование, изготовленное в соответствии с этими стандартами, спроектировано с учетом надежности и долговечности при длительной эксплуатации в тяжелых условиях. Конструкции класса S TEMA предназначаются главным образом для общепромышленных процессов. Оборудование, изготовленное в соответствии с этими стандартами, спроектировано с учетом максимальной экономии и компактности и отвечает требованиям надежности при эксплуатации в обычных условиях.

Стандарты TEMA включают в себя ряд разделов, в которых приводятся сведения по номенклатуре, допускам на изготовление, контролю, трубам и другим частям

теплообменников. Анализ стандартов TEMA с целью сравнения требований к классам R и S, а также выявления различий между третьим и четвертым изданиями, был проделан Рубиным¹.

Многие компании нефтяной и химической промышленности имеют свои собственные стандарты, которые дополняют требования как ASME, так и TEMA.

Расчетные давления и температуры теплообменников определены в стандартах с запасом надежности и лежат за пределами эксплуатационных условий. Расчетное давление обычно приблизительно на 1,75 ат выше, чем ожидаемое максимальное давление во время эксплуатации или в случае отключения насоса. Расчетная температура обычно на 15°С выше максимальной рабочей температуры.

Порядок испытания теплообменников описан в книге, изданной Американским институтом инженеров-химиков².

Номенклатура и обозначения

Основные узлы и детали теплообменников представлены на рис. IV-1.

Обозначения типо-размеров аппаратов. Серийные кожухотрубные теплообменники рекомендуется обозначать с помощью чисел и букв в соответствии с предложениями Ассоциации производителей трубчатых теплообменников. Эти сведения воспроизводятся ниже и на рис. IV-2 по четвертому изданию стандартов TEMA.

1. **Размер.** Размеры кожухов (и пучков труб) указываются числами, обозначающими диаметр кожуха (и пучка труб) и длину труб (см типовые примеры).

2. **Диаметр.** За номинальный принимается внутренний диаметр кожуха в дюймах, округленный до ближайшего целого числа. Для котлов-кипятильников в качестве номинального указывается входной диаметр, дополненный указанием на диаметр кожуха; оба размера округляются до ближайшего целого числа дюймов.

3. **Длина.** В качестве номинальной длины должна быть указана длина трубок в дюймах. Для прямых трубок дается их действительная общая длина. Для U-образных трубок приводится расстояние от начала трубки до касательной к наиболее удаленной точке изгиба (максимальный габаритный размер).

4. **Тип.** Тип аппарата обозначают буквами, соответствующими неподвижной головке, кожуху (не указывается при наличии только пучков) и днищу в том порядке, как дано на рис. IV-2.

¹ Rubin, Petrol. Refiner, 40, 147 (1961).

² Standard Testing Procedure for Heat Exchangers, Section I, Sensible Heat Transfer in Shell and Tube-type Equipment.

¹ Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association, 4 ed., 1959.

Сравнительные характеристики кожухотрубных теплообменников¹

	Тип конструкции					
	неподвижная трубная решетка	U-образные трубы	уплотненные с кольцом и плавающей головкой	внутренняя плавающая головка (разрезное кольцо)	внешне уплотненная плавающая головка	сквозная выдвижная плавающая головка
Тип головки (по ТЕМА)	L или M или N B	U	W	S	P	T
Относительная цена ² (возрастает от A — наименее высокой — до E — наиболее высокой)	A	A	C	E	D	E
Компенсация термического расши- рения	Компенсатор на кожухе	Свободное удаление каждой отдельной трубки	Плавающая головка	Плавающая головка	Плавающая головка	Плавающая головка
Сменный пучок	Нет	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть
Замена отдельных труб	Возможна	Возможна только по внешнему ряду ³		Возможна		
Химическая очистка труб изнутри и снаружи	»	Возможна			»	
Механическая очистка труб изнутри	»	Требуются специальные инстру- менты			»	
Механическая очистка труб сна- ружи:						
при треугольной разбивке ре- шетки	Невоз- можна ⁴			Невозможна ⁵		
при квадратной разбивке ре- шетки	То же			Возможна		
Очистка гидравлической струей:						
внешней поверхности трубы	»	Требуетя специальный инстру- мент			»	
внутренней поверхности трубы	Возможна »	То же Возможна		»		
Установка трубной решетки с двой- ными трубами			Невозможна	Невозможна	Возможна	Невозможна
Число ходов в трубном простран- стве	Практиче- ски ограни- чений нет	Любое практически возможное число	Ограничено одним или двумя ходами	Практиче- ски ограни- чений нет ⁵	Практиче- ски ограни- чений нет	Практиче- ски ограни- чений нет ⁵
Внутренние прокладки (сменяемые, устраняемые)	Есть	Есть	Есть	Нет	Есть	Нет

¹ Заимствовано из руководства 700A Patterson-Kelley Co. по теплообменникам.² Относительные цены A и B различаются незначительно.³ Пучки U-образных труб сооружались с такими опорами, которые дают возможность раздельной разводки и замены отдельных труб внутри пучка.⁴ Нормальная треугольная разбивка труб не позволяет производить механическую очистки. При размещении по вершинам треугольника труб с большим шагом [который равен 2 (диаметр трубы + полоса очистки)/√3] механическая очистка возможна на съемных пучках. Такой большой шаг используется редко.⁵ При нечетном числе трубных ходов плавающая головка требует уплотненного соединения с мягкой набивкой или другого соединения, дающего возможность свободного удлинения трубок.

Типовые примеры. А. Теплообменник с плавающей головкой, разъемным фланцем, съемными патрубками и крышкой, одноходовым кожухом внутреннего диаметра 23 1/4" и трубами длиной 16 футов обозначается следующим образом: размер 23-192, тип AES.

В. Теплообменник с U-образными трубками, внутренним диаметром кожуха 19" и трубами длиной 7 фу-

тов (см. п. 3) с одной перегородкой в межтрубном пространстве (раздвоенное обтекание) и с днищем колпачкового типа обозначается так: размер 19-84, тип VGU.

С. Котел-кипятильник со сквозной плавающей головкой и неподвижной головкой, изготовленной заодно с трубной решеткой со съемной крышкой; входной диаметр 23", внутренний диаметр кожуха 37" с трубами

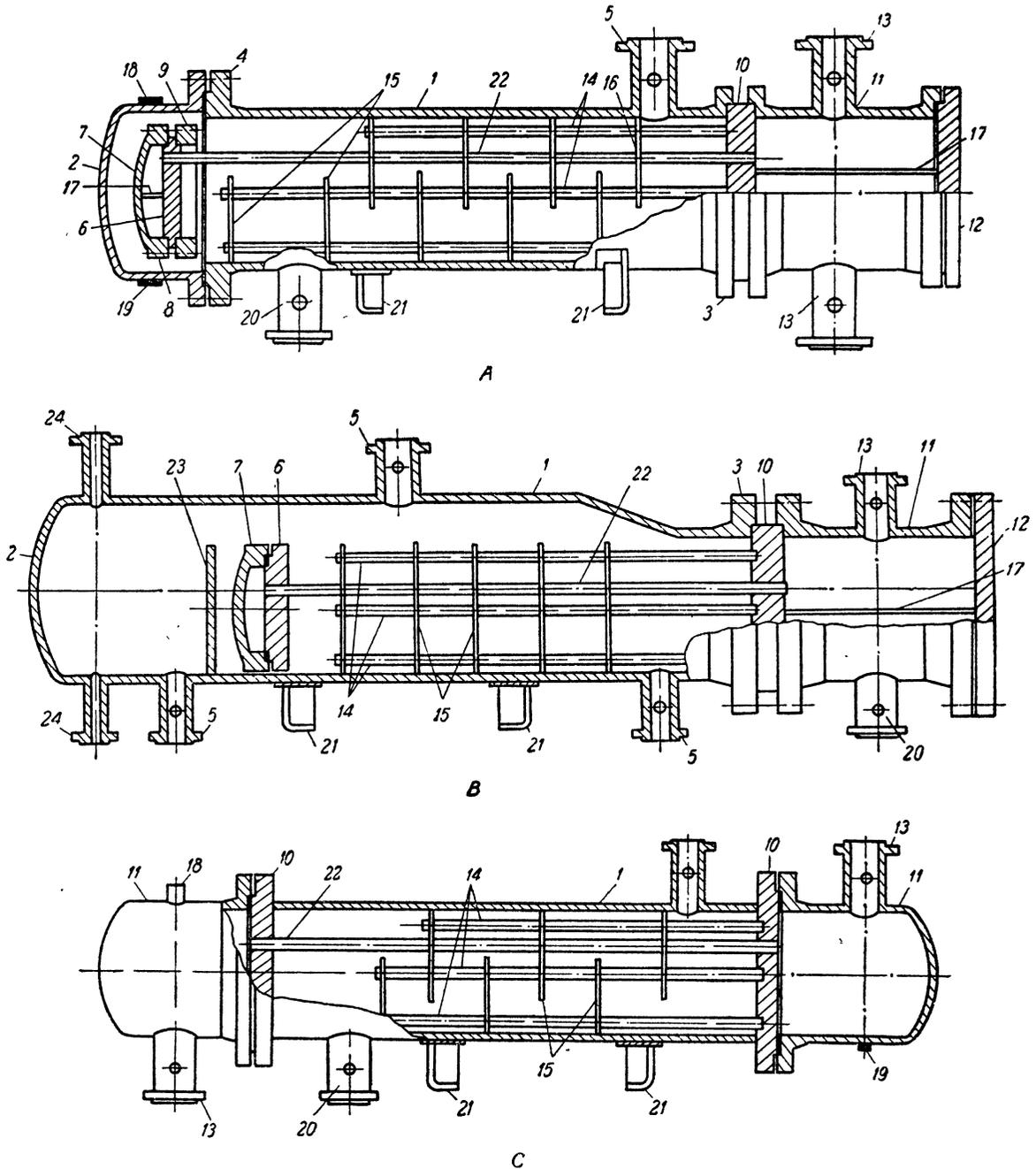


Рис. IV-1. Схемы теплообменников (основные узлы и детали) (Standards of TEMA, 4 ed., 1959, p. 1):

А — теплообменник с внутренней плавающей головкой (тип AES); В — кипятильник с плавающей головкой (тип АКТ); С — кожухотрубный теплообменник с неподвижной трубной решеткой (тип ВЕМ).
 1 — кожух; 2 — крышка кожуха; 3 — фланец кожуха; 4 — фланец для крепления крышки; 5, 20 — штуцера со стороны межтрубного пространства; 6 — подвижная трубная решетка; 7 — крышка плавающей головки; 8, 9 — фланцы плавающей головки; 10 — неподвижная трубная решетка; 11 — неподвижная головка; 12 — крышка неподвижной головки; 13 — штуцер со стороны трубного пространства; 14 — дистанционные втулки и соединительные стержни; 15 — поперечные перегородки; 16 — отражатель; 17 — перегородка, разделяющая ходы в трубном пространстве; 18 — бобышка под продувочный вентиль; 19 — бобышка под сливной вентиль; 21 — лапы; 22 — трубы; 23 — перегородка для поддержания уровня жидкости; 24 — штуцер для отвода жидкости.

длиной 10 футов. Обозначение: размер 23/37-192, тип СКТ.

D. Теплообменник с неподвижной трубной решеткой, отъемными штуцерами и съемной крышкой; днище кол-

метром 17" и трубками длиной 16 футов. Обозначение: размер 17-192, тип СЕН.

Специальные конструкции не описаны этими правилами.

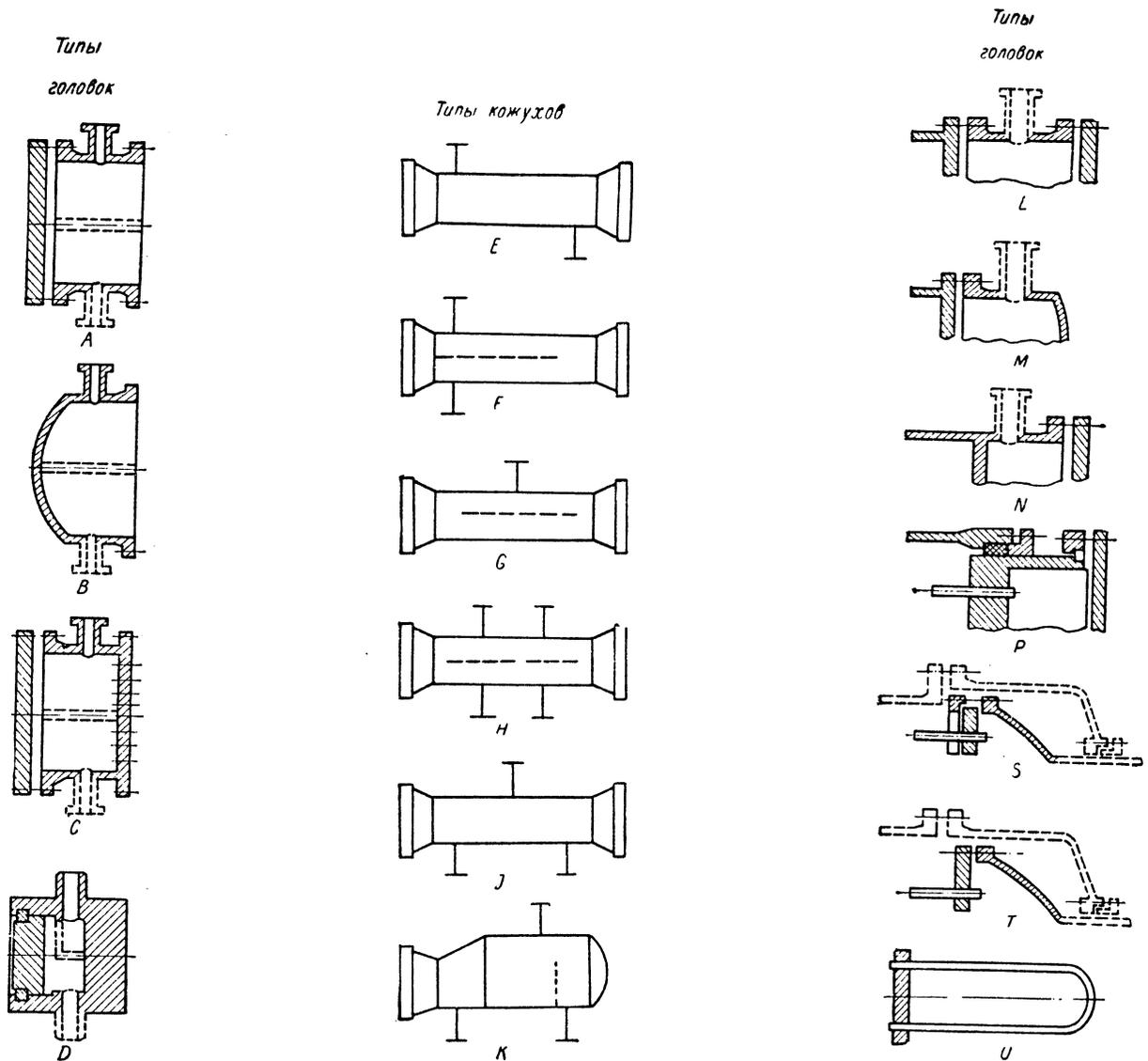


Рис. IV-2. Типы головок и кожухов теплообменников (Standards of TEMA, 4 ed., 1959, p. 2):

A—съемная головка и крышка; B—коллак; C—приварная трубная решетка и съемная крышка; D—уплотнения высокого давления; E—одноходовой; F—двухходовой с продольной перегородкой; G—с разветвляющимся потоком; H—с двойным разветвляющимся потоком; J—с разделенным потоком; K—кипятильник; L—неподвижная трубная решетка (аналогично A), неподвижная головка; M—неподвижная трубная решетка (аналогично B), неподвижная головка; N—неподвижная трубная решетка (аналогично C), неподвижная головка; P—плавающая головка с наружным сальниковым уплотнением; S—плавающая головка с прижимным кольцом; T—плавающая головка без прижимного кольца; U—пучок труб.

пачкового типа, два хода в межтрубном пространстве; кожух диаметром $33\frac{1}{8}$ ", трубка длиной 8 футов. Обозначение: размер 33-96, тип AFM.

E. Теплообменник с неподвижной головкой и днищем, изготовленными заодно с трубной решеткой, одноходовой по межтрубному пространству, с кожухом диа-

Некоторые рекомендации для выбора теплообменника

При выборе пути движения двух жидкостей через теплообменник руководствуются следующими соображениями. По трубам (по сравнению с межтрубным

пространством) обычно пропускают жидкость либо более агрессивную и более загрязненную, либо находящуюся под большим давлением. По межтрубному пространству направляется либо жидкость с большей вязкостью, либо газ.

Если одна из жидкостей требует применения специального коррозионностойкого сплава, то ее следует направить также по трубкам, так как кожух из специального материала обойдется дороже сплава, покрывающего трубное пространство. К тому же внутреннюю поверхность труб очистить проще, чем наружную в межтрубном пространстве.

Неполадки в работе теплообменников большей частью связаны с отложениями, а также с результатами коррозии и эрозии¹.

По окончании сборки теплообменников, а также в процессе их эксплуатации, желательно производить гидростатические испытания аппарата с целью проверки герметичности со стороны трубного и межтрубного пространства.

Вопросы, связанные с испытаниями теплообменников на герметичность, обсуждались в работе Рубина².

Теплообменники с неподвижными трубными решетками

Общие замечания. Теплообменники с неподвижными трубными решетками (рис. IV-1, С) широко применяются в химической технике. Трубные решетки таких теплообменников обычно приварены к корпусу, причем они несколько выступают за пределы корпуса (т. е. трубные решетки используются и в качестве фланцев, к которым болтами крепятся крышки).

Никаких ограничений числа ходов в трубном пространстве не существует. В межтрубном пространстве теплообменника число ходов ограничено. Аппараты, имеющие в межтрубном пространстве более двух ходов, встречаются редко.

Трубами обычно заполняют весь теплообменник, причем между наружными трубами и корпусом оставляют минимальный зазор. Между внутренней поверхностью стенки корпуса и перегородками также должен быть некоторый зазор. Крайние трубы в пучке необходимо помещать внутри определенного ограничивающего контура (OTL). Зазор между внутренней поверхностью корпуса и окружностью OTL должен быть не менее 13 мм для корпусов с внутренним диаметром 635 мм и выше и 11 мм для корпусов с диаметром от 250 до 610 мм.

Температурные компенсаторы. Температурные компенсаторы предусматриваются в теплообменниках в тех случаях, когда в период пуска или остановки аппарата корпус и трубы его могут иметь различные по величине удлинения. Необходимость в температурном компенсаторе определяется как разностью температурных удлинений, так и условиями цикличности, которые ожидаются в процессе эксплуатации.

Типы температурных компенсаторов (рис. IV-3).
А. Плоские кольца. Два параллельных плоских кольца соединены пластиной у наружных краев. Пластины могут изгибаться, что позволяет компенсировать температурные удлинения. Такая конструкция используется главным образом в вакуумной технике и при давлении ниже 1 *касс/см²*. Все сварные швы подвергаются большим напряжениям во время удлинения кожуха.

В. Компенсатор из отбортованных колец. Внешний край колец закруглен путем отбортовки. Как правило, диаметр этих колец должен быть на 200 мм больше диаметра кожуха.

С. Сегментный компенсатор. Компенсатор этого типа обычно изготавливают из сегментов труб, получающихся при делении труб на две или четыре части и образующих при соединении кольцо.

Д. Линзовый компенсатор. Пару полусферических (или эллиптических, отбортованных и чашевидных) элементов, сваривают вместе или связывают кольцом. Компенсатор этого типа подобен компенсатору,

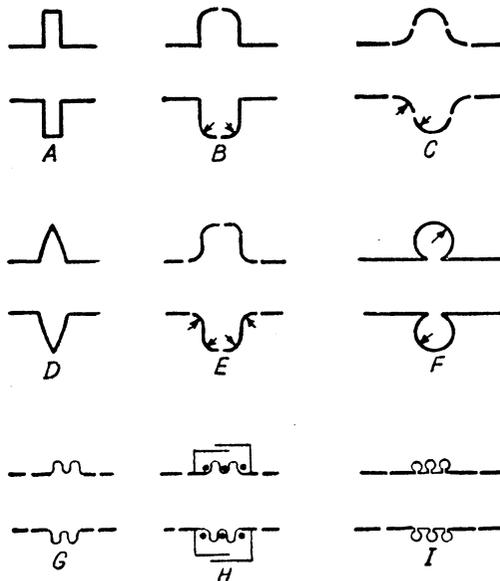


Рис. IV-3. Компенсаторы температурных удлинений:

А — плоские кольца; В — из отбортованных колец; С — сегментный компенсатор; D — линзовый; E — из отбортованных выпукло-вогнутых колец; F — торoidalный; G, H — сильфоны; I — торoidalные сильфоны, рассчитанные на высокое давление.

рассмотренному в пункте В, но, очевидно, подвержен меньшим напряжениям.

Е. Компенсатор из отбортованных выпукло-вогнутых колец. Такой компенсатор стоит сравнительно дорого из-за сложности обработки колец. Искривленная форма элементов соединения способствует уменьшению напряжений в сварных швах как кожуха, так и соединяющего кольца.

Ф. Торoidalный компенсатор. Для компенсатора этого типа характерно небольшое напряжение, плавное изменяющееся и принимающее максимальное значение на стыке обечайки с компенсатором (минимальное напряжение на вершине или на дне тороида).

Специально эти вопросы были рассмотрены в статье Коппа и Сайра¹. Нередко в промышленности применяют компенсаторы с толщиной стенки, меньшей, чем это требуется по методике расчета, изложенной в указанной статье.

¹ Chem. Proc., July, 125 (1959).

² Rubin, Chem. Eng., 68, 160 (1961).

¹ Kopp, Sauger, ASME, Misc. Paper 6, № 211.

Г, Н. Сильфоны. Имеются в виду тонкостенные сильфонные соединения, изготавливаемые заводами и рассчитанные на различные удлинения. Сильфоны испытывают на аксиальное и поперечное перемещение, а также

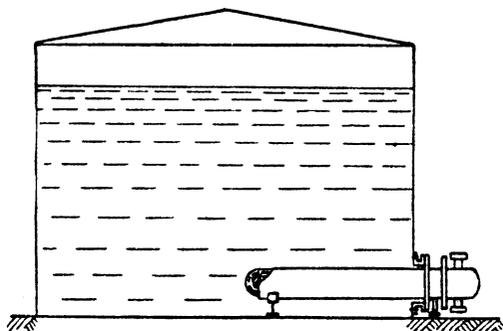


Рис. IV-4. Нагреватель, установленный на всасывающей линии насоса.

на долговечность. Обычно сильфоны изготавливают из нержавеющей сталей, никелевых сплавов и меди, но встречаются сильфоны из алюминия, монель-металла, фосфористой бронзы и титана. Приварные надставки в

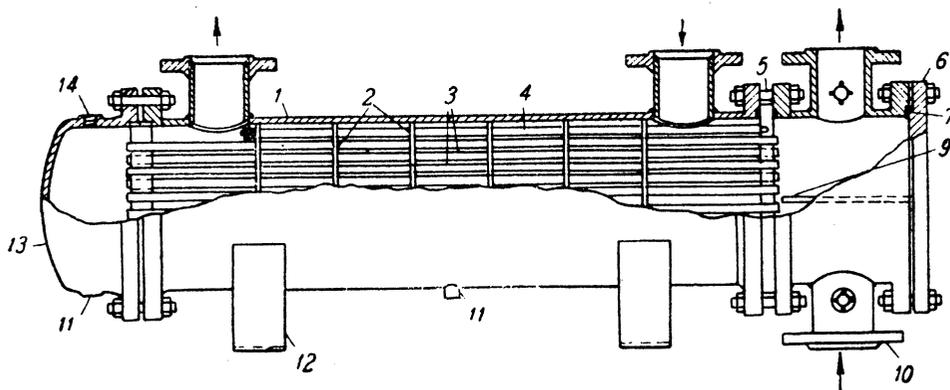


Рис. IV-5. Теплообменник, снабженный кольцевым уплотнением (тип АЕУ):

1—обечайка; 2, 9—перегородки; 3—трубы; 4—стяжки и дистанционные трубы; 5—неподвижная трубная решетка, 6, 13—крышки; 7, 8—прокладки; 10—штуцер; 11—штуцер; 11—дренажное отверстие; 12—опоры; 14—бобышка под продувной вентиль.

большинстве случаев делают из того же материала, что и корпус теплообменника. Чтобы защитить сильфоны облегченной конструкции от повреждения, применяют внешние изоляционные коробки из углеродистой стали.

I. Торндальные сильфоны. Для высоких давлений применяют модифицированные сильфоны. Смещение здесь воспринимается тонкостенными сильфонами малого диаметра и торндальной формы. Толщина деталей, находящихся под высоким давлением, значительно уменьшена (см. п. F).

В химической промышленности для теплообменников, требующих термической компенсации, большей частью используют компенсаторы типа *B* и *E*. Характерно все более широкое использование тонкостенных сильфонных и гофрированных соединений.

Теплообменник с U-образными трубами

В таком теплообменнике (рис. IV-2, *U*) имеется пучок труб, включающих неподвижную трубную решетку, U-образные трубы, перегородки (или поддерживающие пластины), стяжки и дистанционные втулки. Пучок труб можно вынимать из кожуха теплообменника. Каждая труба свободно расширяется или сжимается, не испытывая влияния со стороны других труб.

Пучок U-образных труб имеет то преимущество по сравнению с конструкциями, в которых пучок труб подвижен, что обеспечивается минимальное расстояние между наиболее удаленной от оси пучка трубкой и внутренней поверхностью корпуса. Зазор здесь почти такой же, как и в теплообменниках с неподвижной трубной решеткой. Число труб при одинаковом диаметре меньше, чем в теплообменнике с фиксированной трубной решеткой (из-за ограничений, обусловленных изгибом труб).

К преимуществу теплообменника с U-образными трубами следует отнести уменьшение числа соединений с трубной решеткой (вдвое по сравнению с аппаратом с неподвижной трубной решеткой). Это особенно важно для аппаратов высокого давления.

Механическая чистка внутренней поверхности труб рассмотрена в работе Джона¹. О применении впрыскиваемой через форсунки воды для чистки внутренних и внешних поверхностей труб (включая подвижные пучки труб) сообщалось в работе Канадея².

Следует отметить, что пучок U-образных труб используют при нагревании ряда веществ в резервуарах на всасывающей линии насоса (рис. IV-4). Такая конструкция часто используется в емкостях-хранилищах, находящихся вне помещений (для нефти, смолы, мелассы и других жидкостей, вязкость которых должна быть резко снижена). Обычно здесь трубы обогреваются паром. С одной стороны корпус теплообменника открыт и нагреваемая жидкость проходит в межтрубном пространстве. Стоимость перекачивания сравнительно невысока, так как осуществляется местный подвод тепла, без нагревания всего содержимого емкости.

¹ John, Chem. Eng., 66, 187 (1959).

² Canada, ASME Paper, 58-A-217, p. 8.

Теплообменники, снабженные кольцевым уплотнением

Этот теплообменник (рис. IV-5), имеющий смесный пучок труб, можно отнести согласно ТЕМА к теплообменникам типа *W*. Жидкости в трубном и межтрубном пространстве разделены между собой двумя кольцевыми прокладками, между которыми на плавающей трубной решетке установлено дренажное кольцо. Кольцо имеет отверстия, из которых в случае утечки жидкость, проникающая через уплотнение, выходит наружу. Утечка через такое уплотнение не будет приводить к смешению потоков внутри теплообменника. Подвижная трубная решетка должна быть достаточно широкой, чтобы разместилась и опора для двух прокладок и кольца при удлинении самих труб. Иногда с этой целью к тонкой трубной решетке добавляется небольшой бортик.

Зазор между наиболее удаленной трубой и внутренней поверхностью корпуса несколько больше, чем в теплообменниках с неподвижной трубной решеткой и с U-образными трубами. При использовании дополнительного бортика надо увеличивать этот зазор. Без бортика зазор должен быть принят с учетом возможного смещения отверстия при развальцовке трубы, расположенной непосредственно вблизи внешнего края подвижной трубной решетки.

Конструкции с сальниковым кольцом применяются при давлениях до 10 кгс/см^2 и температурах до 260°C и не рекомендуется для летучих и воспламеняющихся жидкостей.

Теплообменники с плавающей головкой и внешним уплотнением

В теплообменниках указанного типа жидкость в межтрубном пространстве задерживается с помощью сальникового уплотнения (рис. IV-2, *P*). Такая конструкция с подвижным пучком труб допускает различное расширение корпуса труб и используется при работе с давлением до 40 кгс/см^2 при 315°C . Число ходов в трубном пространстве здесь не ограничено. В межтрубном пространстве более двух ходов обычно не делают. Теплообменник с плавающей головкой и наружным уплотнением используется в химической промышленности чаще, чем другие аппараты, имеющие подвижную конструкцию трубного пучка. На рис. IV-6 показан конденсатор с сепаратором, отделяющим пар от жидкости.

Стенка подвижной головки в месте контакта с набивкой имеет хорошо обработанную (гладкую) поверхность. Нижняя крышка крепится болтами к фланцу. Последний удерживается на обечайке разрезным кольцом, заведенным в паз на внешней стороне стенки обечайки.

Крышка плавающей головки обычно плоская (рис. IV-2, *P*). При нечетном числе ходов в трубном пространстве в таких подвижных головках может быть установлен осевой патрубков. Если требуется боковой штуцер или патрубков, плоская крышка заменяется либо чашевидным днищем (с конусом для сепарации пара и жидкости, который показан на рис. IV-6, или без него), либо цилиндром с боковым штуцером (рис. IV-2, *L*), закрепленным болтами между плоской крышкой и фланцем плавающей головки.

Внешняя граница пучка труб приближена к внутренней поверхности подвижной обечайки, но больше удалена от внутренней поверхности самого корпуса, чем в любой из рассмотренных выше конструкций. Минимальный зазор между корпусом и крайней трубой в пучке равен 22 мм для корпусов малого диаметра и 44 мм

для корпусов большого диаметра. Для корпусов среднего диаметра, изготовленных из листовой стали, этот зазор достигает 52 мм .

Теплообменники с внутренней плавающей головкой

Теплообменники с внутренней плавающей головкой (рис. IV-1, *A*) широко используются на нефтеперерабатывающих заводах. Пучок труб подвижен, и плаваю-

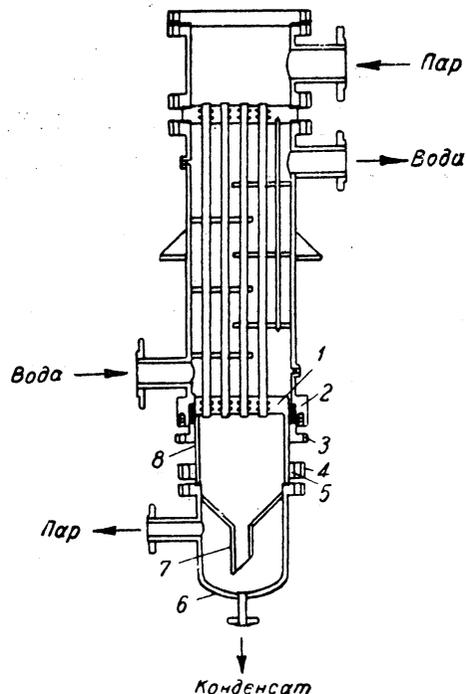


Рис. IV-6. Схема конденсатора (с сепаратором, головкой и наружным уплотнением), модифицированный тип АЕР (Downingtown Iron Works, Inc., Div. of Pressed Steel Tank Co):

- 1 — подвижная трубная решетка; 2 — сальник;
- 3 — нажимная втулка; 4 — нажимной фланец;
- 5 — кольцо (разрезное); 6 — крышка плавающей головки;
- 7 — сепарирующий конус; 8 — стакан подвижной решетки.

щая трубная решетка передвигается (или плавает), воспринимая различное расширение между корпусом и трубами. Граница трубного пучка приближается к внутреннему диаметру уплотнения на плавающей трубной решетке. Зазоры между корпусом и пучком труб: 29 мм для корпусов из труб и 37 мм для корпусов среднего диаметра из листовой стали.

Разрезное опорное кольцо и болты обычно удерживают крышку плавающей головки на плавающей трубной решетке. Их помещают не внутри корпуса, а внутри крышки большего диаметра, чем корпус. При разборке аппарата крышка корпуса, разрезное опорное кольцо и крышка плавающей головки должны быть сняты (лишь после этого пучок труб пройдет через корпус теплообменника).

Крышка плавающей головки при четном числе ходов в трубном пространстве служит для поворота жидкости. При нечетном числе ходов в трубном пространстве жидкость поступает внутрь плавающей головки через патрубок, проходящий сквозь сальник на подвижной внешней крышке корпуса теплообменника.

Теплообменники с выдвигной плавающей головкой

Этот теплообменник (рис. IV-2, Т) подобен по конструкции теплообменнику с внутренней плавающей головкой и разрезным опорным кольцом, но крышка плавающей головки крепится у него болтами непосредственно к подвижной трубной решетке. Пучок труб можно вынуть из корпуса, не удаляя крышку корпуса и крышку плавающей головки. Это сокращает время на техническое обслуживание, осмотр и ремонт.

Большой зазор между трубами и корпусом необходим для расположения прокладки и болтов, соединяющих крышку с трубной решеткой плавающей головки. Зазор почти в 2—2,5 раза больше, чем этого требует конструкция с разрезным кольцом.

Другие виды кожухотрубных теплообменников

Теплообменник с двойными трубами (рис. IV-7) полезен при очень большой разности температур между

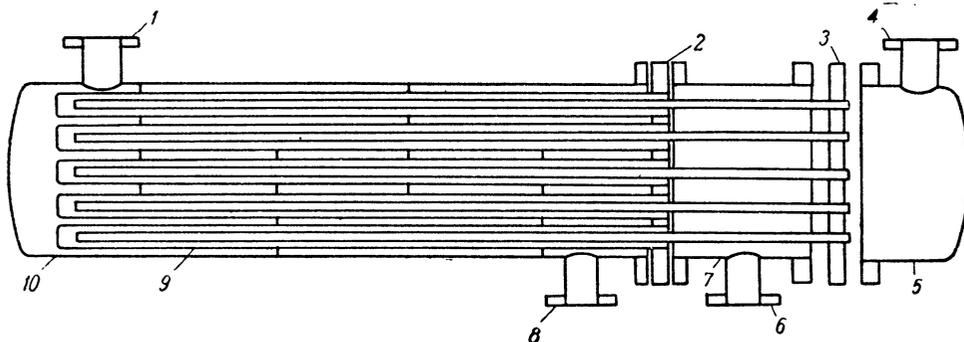


Рис. IV-7. Схема теплообменника с двойными трубами (Downingtown Iron Works, Inc., Div. of Pressed Steel Tank Co):

1—патрубок на входе в межтрубное пространство; 2—трубная решетка для наружных труб; 3—трубная решетка для внутренних труб; 4—патрубок на входе в трубное пространство; 5—наружный колок; 6—патрубок на выходе из трубного пространства; 7—промежуточный канал; 8—патрубок на выходе из межтрубного пространства; 9—пучок наружных труб со съемными перегородками; 10—обечайка.

жидкостью в трубном и межтрубном пространстве. Все части этого типа теплообменника расширяются различно и могут двигаться независимо друг от друга. Внутренние трубы на свободном конце не имеют опоры. Внешние трубы опираются, как обычно, на перегородки или поддерживающие решетки.

Элементы рассматриваемого аппарата состоят из внешней и внутренней труб. Эти элементы помещают в баки и реакторы в целях нагрева или охлаждения. Часто внешняя труба делается из дорогого сплава или из неметаллических материалов, а внутренняя — из углеродистой стали.

Холодильники со стекающей пленкой представляют собой конструкции с неподвижной трубной решеткой, в которых жидкость течет вверх в межтрубном про-

странстве. Вода стекает по внутренним стенкам труб вниз тонкой пленкой. Специальные кольца (в трубах с внешним диаметром более 50 мм) или выступающие концы труб с прорезями создают пленку воды.

Секции со специальными ребрами применяют в прямоугольных рамах для нагрева газа. Теплообменники с насадкой и трубами со спиральными ребрами и секции теплообменников со спиральноребристыми трубами для нагрева мазута, нагрева и охлаждения газа описаны Рубиным¹.

ТЕПЛООБМЕННИКИ ТИПА «ТРУБА В ТРУБЕ»

Теплообменники типа «труба в трубе» использовались в течение многих лет преимущественно при невысоких скоростях потоков и высоких температурах. Такие секции могут с успехом применяться при высоких температурах и давлениях вследствие сравнительно малых диаметров. Это позволяет использовать фланцы меньших размеров и более тонкостенные корпуса по сравнению с обычными кожухотрубными аппаратами.

Промышленное применение нашли секции типа «труба в трубе» с диаметрами наружных труб от 51 до 102 мм и внутренних — от 19 до 64 мм. Примерно 12% всех секций типа «труба в трубе» — гладкие трубы, остальные имеют продольные ребра на внешней стороне внутренней трубы.

Теплообменники описываемого типа бывают с жестким и сальниковым креплением. Сальник (подобный сальнику теплообменника с внешним уплотнением —

рис. IV-6) позволяет вынимать внутреннюю трубу для очистки или других целей. Для секции типа «труба в трубе» изготавливаются и готовые фитинги, которые часто используются в холодильной технике.

Некоторые изготовители предлагают сейчас стандартные секции типа «труба в трубе» с удаляемыми внутренними трубами, приспособленными для различного расширения корпуса и труб. Типовая конструкция показана на рис. IV-8.

Секции типа «труба в трубе» могут быть рассчитаны на давления до 140 кгс/см² на стенке корпуса и до 1400 кгс/см² на стенке трубы. При более низких давлениях используются кольцевые уплотнения и металличе-

¹ F. L. Rubin, Chem. Eng., 60, 232 (1953).

ские прокладки, при крайне высоких давлениях — линзовые.

Секции «труба в трубе» дают возможность осушить противоток, который имеет особые преимущества, когда требуется значительное сближение температур обоих теплоносителей. Число секций и их расположение может меняться в зависимости от конкретных условий. Секции «труба в трубе» с оребренной поверхностью используют, когда одна из жидкостей имеет сравнительно низкий коэффициент теплоотдачи и может быть направлена в межтрубное пространство (сторона расположения ребер).

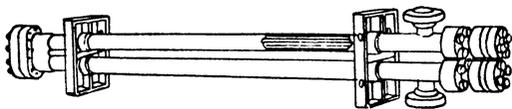


Рис. IV-8. Секция теплообменника с продольно оребренными двойными трубами (Brown Fintube Co).

Недавно стали применять многотрубные секции типа «труба в трубе» (с семью продольно оребренными трубами, расположенными внутри трубы диаметром 102 мм). Трубы развальцованы в трубной решетке с одного конца и имеют U-образные калачи на другом конце.

Теплообменники с очищаемой поверхностью имеют вращающийся элемент с пружинами и ножом для очистки внутренней поверхности. Обычно ножи монтируют внутри трубы диаметром 160 мм. Часто применяется конструкция типа «труба в трубе», состоящая из кожуха (диаметром 203 мм) и нескольких секций, соединенных друг с другом. Например, семь труб диаметром 152 мм могут быть установлены внутри одного корпуса с внутренним диаметром 685 мм. Следует отметить, что кристаллизующиеся, а также крайне грязные или весьма вязкие жидкости должны быть в непосредственном контакте с очищаемой поверхностью.

Теплообменники с очищаемой поверхностью используются в производстве параформа, а также для испарения очень вязких и теплочувствительных материалов под глубоким вакуумом.

ТЕПЛОБМЕННИКИ СО СПИРАЛЬНЫМИ ТРУБАМИ

Теплообменники со спиральными трубами состоят из группы концентрических витых по спирали катушек, соединенных посредством коллектора. Основные достоинства таких теплообменников: осуществление противотока, устранение трудностей, связанных с различным расширением труб и корпуса, постоянная скорость и компактность.

В теплообменниках общего назначения рабочая поверхность составляет от 0,186 до 30,4 м². Размеры таких теплообменников, изготовленных из гладких труб, не превышают обычно 980×800×1200 мм. Внешний диаметр труб равен 6,35 мм для теплообменников с поверхностью 0,239 м², 0,5 мм для теплообменников с поверхностью 0,41 м² и 12,7 мм — для аппаратов больших размеров. Для теплообменников с большими поверхностями используют трубы с внешним диаметром от 15,9 до 19 мм. Для криогенных целей используют спиральные теплообменники. В установках для разделения воздуха теплообменники имеют высокое давление в труб-

ном пространстве и низкое — в межтрубном пространстве (при сочетании противотока и перекрестного тока). Сечение трубного пространства должно быть совершенно одинаковым по длине, чтобы предотвратить одностороннее течение газа низкого давления по каналам у одной стенки и избежать связанного с этим уменьшения эффективности. В типовой установке для разделения воздуха изменение температуры нагреваемого газа составляет 222 град, а разность температур на горячем конце очень невелика — всего 2,8 град.

Спирали обычно изготавливают из тянутых медных труб, хотя могут использоваться и другие материалы. Наиболее часто применяемые размеры труб: внешний диаметр 4,75—11,9 мм, длина 6,1—46 м. Чтобы увеличить относительную величину поверхности теплопередачи на стороне низкого давления, используют трубы со спиральными ребрами.

СХЕМЫ ПОТОКОВ В МЕЖТРУБНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Одноходовой кожух (рис. IV-2, E). Это наиболее часто используемая схема. Конденсаторы для однокомпонентных паров обычно имеют паровые и вакуумные патрубки, смещенные к центру кожуха.

Двухходовой кожух (рис. IV-2, F). Установлена сплошная продольная перегородка. Она может быть изолирована, чтобы повысить эффективность теплопередачи.

Разветвленный поток (рис. IV-2, G). Продольная перегородка может быть сплошной или перфорированной. Последняя используется для конденсирующихся паров, тогда требуется переохлаждение конденсата.

Двойной разветвленный поток (рис. IV-2, H). Продольные перегородки могут быть сплошными или перфорированными.

Разделенный поток (рис. IV-2, J). Аппарат подобен одноходовому кожуху, в котором добавлен один патрубок. К разделению потока прибегают в том случае, если необходимо иметь низкий перепад давления.

Кипятильник-испаритель (рис. IV-2, K). При испарении между трубами в конструкции предусматривается сепарационное пространство для отделения пара от жидкости (над пучком труб) и «успокоительный» объем для предотвращения волн и пульсаций (за перегородкой, около задней крышки кожуха).

НЕКОТОРЫЕ УЗЛЫ И ДЕТАЛИ ТЕПЛОБМЕННИКОВ

Головки теплообменников

Головка колпачкового типа. Колпак (рис. IV-2, B) с помощью болтов присоединяется к кожуху. Его необходимо снимать при осмотре трубных решеток. В теплообменнике с неподвижными решетками (рис. IV-1, C) головки устанавливаются на обоих концах кожуха.

Головка с перегородками (рис. IV-2, A). У нее имеется съемная крышка. Для осмотра трубной решетки и концов труб достаточно снять эту крышку. При этом не требуется отключать трубы от патрубков теплообменника. Обычно применяют болтовое соединение головки и корпуса, как показано на рис. IV-1, A и B. Головку типа C (рис. IV-2) приваривают к трубной решетке.

Специальные затворы высокого давления (рис. IV-2, D). Головка и трубная решетка представляют собой одно целое. Съемная крышка уплотняется гидростатическим

Характеристика труб *

Наружный диаметр, дюймы	Вирмингамский калибр (BWG)	Толщина стенки, дюймы	Площадь внутреннего сечения, кв. дюймы	Наружная поверхность 1 пог. фута, кв. футов	Внутренняя поверхность 1 пог. фута, кв. футов	Масса 1 пог. фута трубы, фунты	Внутренний диаметр, дюймы	Момент инерции, дюйм ⁴	Момент сопротивления, дюйм ³	Радиус инерции, дюймы	Константа C ***	Отношение наружного диаметра к внутреннему	Площадь поперечного сечения стенки трубы, кв. дюймы
1/4	22	0,028	0,0295	0,0655	0,0508	0,066	0,194	0,00012	0,00098	0,0792	46	1,289	0,0195
1/4	24	0,022	0,0333	0,0655	0,0539	0,054	0,206	0,00011	0,00083	0,0810	52	1,214	0,0159
1/4	26	0,018	0,0360	0,0655	0,0560	0,045	0,214	0,00009	0,00071	0,0824	56	1,168	0,0131
3/8	18	0,049	0,0603	0,0982	0,0725	0,171	0,277	0,00068	0,0036	0,1164	94	1,354	0,0502
3/8	20	0,035	0,0731	0,0982	0,0788	0,127	0,305	0,00055	0,0029	0,1213	114	1,233	0,0374
3/8	22	0,028	0,0799	0,0982	0,0835	0,104	0,319	0,00046	0,0025	0,1227	125	1,176	0,0305
3/8	24	0,022	0,0860	0,0982	0,0867	0,083	0,331	0,00038	0,0020	0,1248	134	1,133	0,0244
1/2	16	0,065	0,1075	0,1309	0,0969	0,302	0,307	0,0022	0,0086	0,1556	168	1,351	0,0888
1/2	18	0,049	0,1269	0,1309	0,1052	0,236	0,402	0,0018	0,0072	0,1606	198	1,244	0,0694
1/2	20	0,035	0,1452	0,1309	0,1126	0,174	0,430	0,0014	0,0056	0,1649	227	1,163	0,0511
1/2	22	0,028	0,1548	0,1309	0,1162	0,114	0,444	0,0012	0,0046	0,1671	241	1,126	0,0415
5/8	12	0,109	0,1301	0,1636	0,1066	0,602	0,407	0,0061	0,0197	0,1864	203	1,536	0,177
5/8	13	0,095	0,1486	0,1636	0,1139	0,537	0,435	0,0057	0,0183	0,1903	232	1,437	0,158
5/8	14	0,083	0,1655	0,1636	0,1202	0,479	0,459	0,0053	0,0170	0,1938	258	1,362	0,141
5/8	15	0,072	0,1817	0,1636	0,1259	0,425	0,481	0,0049	0,0156	0,1971	283	1,299	0,125
5/8	16	0,065	0,1924	0,1636	0,1296	0,388	0,495	0,0045	0,0145	0,1993	300	1,263	0,114
5/8	17	0,058	0,2035	0,1636	0,1333	0,350	0,509	0,0042	0,0134	0,2016	317	1,228	0,103
5/8	18	0,049	0,2181	0,1636	0,1380	0,303	0,527	0,0037	0,0118	0,2043	340	1,186	0,089
5/8	19	0,042	0,2298	0,1636	0,1416	0,262	0,541	0,0033	0,0105	0,2068	358	1,155	0,077
5/8	20	0,035	0,2419	0,1636	0,1453	0,221	0,555	0,0028	0,0091	0,2089	377	1,126	0,065
3/4	10	0,134	0,1825	0,1936	0,1262	0,884	0,282	0,0129	0,0344	0,2229	285	1,556	0,260
3/4	11	0,120	0,2043	0,1936	0,1335	0,809	0,510	0,0122	0,0326	0,2267	319	1,471	0,238
3/4	12	0,109	0,2223	0,1936	0,1393	0,748	0,532	0,0116	0,0309	0,2299	347	1,410	0,220
3/4	13	0,095	0,2463	0,1936	0,1466	0,666	0,560	0,0107	0,0285	0,2340	384	1,339	0,196
3/4	14	0,083	0,2679	0,1936	0,1529	0,592	0,584	0,0098	0,0262	0,2376	418	1,284	0,174
3/4	15	0,072	0,2884	0,1936	0,1587	0,520	0,606	0,0089	0,0238	0,2410	450	1,238	0,153
3/4	16	0,065	0,3019	0,1936	0,1623	0,476	0,620	0,0083	0,0221	0,2433	471	1,210	0,140
3/4	17	0,058	0,3157	0,1936	0,1660	0,428	0,634	0,0076	0,0203	0,2455	492	1,183	0,126
3/4	18	0,049	0,3339	0,1936	0,1707	0,367	0,652	0,0067	0,0178	0,2484	521	1,150	0,108
3/4	20	0,035	0,3632	0,1936	0,1780	0,269	0,680	0,0050	0,0134	0,2532	567	1,103	0,079
7/8	10	0,134	0,2892	0,2291	0,1589	0,061	0,607	0,0221	0,0505	0,2662	451	1,441	0,312
7/8	11	0,120	0,3162	0,2291	0,1669	0,069	0,635	0,0208	0,0475	0,2703	494	1,378	0,285
7/8	12	0,109	0,3390	0,2291	0,1720	0,091	0,657	0,0196	0,0449	0,2736	523	1,332	0,262
7/8	13	0,095	0,3685	0,2291	0,1793	0,072	0,685	0,0180	0,0411	0,2778	575	1,277	0,233
7/8	14	0,083	0,3948	0,2291	0,1856	0,074	0,709	0,0164	0,0374	0,2815	616	1,234	0,207
7/8	16	0,065	0,4359	0,2291	0,1950	0,051	0,745	0,0137	0,0312	0,2873	680	1,174	0,165
7/8	18	0,049	0,4742	0,2291	0,2034	0,432	0,777	0,0109	0,0249	0,2925	740	1,126	0,127
7/8	20	0,035	0,5090	0,2291	0,2107	0,311	0,805	0,0082	0,0187	0,2972	794	1,087	0,092
1	8	0,165	0,3526	0,2618	0,1754	1,462	0,760	0,0392	0,0784	0,3009	550	1,493	0,430
1	10	0,134	0,4208	0,2618	0,1916	1,237	0,732	0,0350	0,0700	0,3098	656	1,366	0,364
1	11	0,120	0,4536	0,2618	0,1990	1,129	0,760	0,0327	0,0654	0,3140	708	1,316	0,332
1	12	0,109	0,4803	0,2618	0,2047	1,037	0,782	0,0307	0,0615	0,3174	749	1,279	0,305
1	13	0,095	0,5153	0,2618	0,2121	0,918	0,810	0,0280	0,0559	0,3217	804	1,235	0,270
1	14	0,083	0,5463	0,2618	0,2183	0,834	0,834	0,0253	0,0507	0,3255	852	1,199	0,239
1	15	0,072	0,5755	0,2618	0,2241	0,714	0,852	0,0227	0,0455	0,3291	898	1,167	0,210
1	16	0,065	0,5945	0,2618	0,2278	0,649	0,870	0,0210	0,0419	0,3314	927	1,149	0,191
1	18	0,049	0,6390	0,2618	0,2361	0,496	0,902	0,0166	0,0332	0,3366	967	1,109	0,146
1	20	0,035	0,6793	0,2618	0,2435	0,360	0,930	0,0124	0,0247	0,3414	1060	1,075	0,106
1 1/4	7	0,180	0,6221	0,3272	0,2330	2,057	0,890	0,0890	0,1425	0,3836	970	1,404	0,605
1 1/4	8	0,165	0,6648	0,3272	0,2409	1,921	0,920	0,0847	0,1355	0,3880	1037	1,359	0,565
1 1/4	10	0,134	0,7574	0,3272	0,2571	1,598	0,982	0,0741	0,1186	0,3972	1182	1,273	0,470
1 1/4	11	0,120	0,8017	0,3272	0,2644	1,448	0,010	0,0688	0,1100	0,4018	1250	1,238	0,426
1 1/4	12	0,109	0,8365	0,3272	0,2702	1,329	1,032	0,0642	0,1052	0,4052	1305	1,211	0,391
1 1/4	13	0,095	0,8825	0,3272	0,2775	1,173	1,060	0,0579	0,0926	0,4097	1377	1,179	0,345
1 1/4	14	0,083	0,9229	0,3272	0,2838	1,033	1,084	0,0521	0,0833	0,4136	1440	1,153	0,304
1 1/4	16	0,065	1,0852	0,3272	0,2932	0,823	1,120	0,0426	0,0682	0,4196	1537	1,116	0,242
1 1/4	18	0,049	1,042	0,3272	0,3016	0,629	1,152	0,0334	0,0534	0,4250	1626	1,085	0,185
1 1/4	20	0,035	1,094	0,3272	0,3089	0,456	1,180	0,0247	0,0395	0,4297	1707	1,059	0,134

* Standards TEMA, 4 ed., 1959.

** Масса 1 пог. фута трубы подсчитана исходя из плотности стали, равной 0,2833 фунт/дюйм³ (7,343 г/см³).

Для подсчета массы трубы из других материалов табличное значение массы необходимо умножить на следующие коэффициенты: алюминий — 0,35; AISI 400, нержавеющая сталь — 0,99; AISI 300, нержавеющая сталь — 1,02; алюминиевая бронза — 1,04; алюминиевая латунь — 1,06; сплав (Ni, Cr, Fe) — 1,07; адмиралтейский сплав — 1,09; никель и никель с добавкой меди — 1,13; медь и медь с добавкой никеля — 1,14.

*** Константа C используют для подсчета линейной скорости жидкости в трубе по формуле:

$$\text{Скорость} = \frac{\text{массовый расход (фунт/ч)}}{C \times \text{относительная плотность жидкости}} \quad [\text{фунт/сек}]$$

Продолжение

Наружный диаметр, дюймы	Виррингамский калибр (BWG)	Толщина стенки, дюймы	Площадь внутреннего сечения, кв. дюймы	Наружная поверхность 1 пог. фута, кв. фута	Внутренняя поверхность 1 пог. фута, кв. фута	Масса 1 пог. фута трубы, фунты	Внутренний диаметр, дюймы	Момент инерции, дюймы ⁴	Момент сопротивления, дюймы ³	Радиус инерции, дюймы	Константа C	Отношение наружного диаметра к внутреннему	Площадь поперечного сечения стенки трубы, кв. дюймы
1 1/2	10	0,134	1,192	0,3927	0,3225	1,955	1,232	0,1354	0,1806	0,4853	1860	1,218	0,575
1 1/2	12	0,109	1,291	0,3927	0,3356	1,618	1,282	0,1159	0,1548	0,4933	2014	1,170	0,476
1 1/2	14	0,083	1,398	0,3927	0,3492	1,258	1,334	0,0931	0,1241	0,5018	2181	1,124	0,370
1 1/2	16	0,065	1,474	0,3927	0,3587	0,996	1,370	0,0756	0,1008	0,5079	2299	1,095	0,293
2	11	0,120	2,433	0,5236	0,4608	2,410	1,760	0,3144	0,3144	0,6660	3795	1,136	0,709
2	13	0,095	2,573	0,5236	0,4739	1,934	1,810	0,2586	0,2586	0,6744	4014	1,105	0,569
2 1/2	9	0,148	3,815	0,6540	0,5770	3,719	2,204	0,7592	0,6074	0,8332	5951	1,134	1,094

давлением, а кольцо воспринимает напряжение среза, возникающее под действием результирующей силы давления на крышку.

Трубы

Гладкие трубы (без ребер). Стандартные трубы теплообменников имеют внешний диаметр $1/4$, $3/8$, $1/2$, $5/8$, $3/4$, 1, $1 1/4$ и $1 1/2$ дюйма. Характеристики труб приведены в табл. IV-2. Наиболее широко применены на химических предприятиях и нефтеперерабатывающих заводах США нашла трубы с внешним диаметром 19 и 25,4 мм. Стандартная длина труб — 8, 10, 12, 16 и 20 футов, причем наиболее часто употребляются трубы длиной 16 футов (4,9 м).

Оребренные трубы. В кожухотрубных теплообменниках используют также оребренные трубы. Высота ребер, которые обычно выпрессовывают в радиальном направлении, составляет около 1,6 мм. Наружная поверхность ребристой трубы приблизительно в 2,5 раза больше

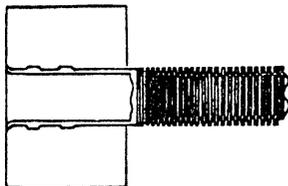


Рис. IV-9. Оребренная труба, развальцованная в трубной решетке с двумя канавками и разбортованная на входе (Wolverine Tube, Division of Calumet Co. Necla. Inc.).

наружной поверхности гладкой трубы того же внешнего диаметра. Труба может быть вставлена в обычный пучок труб и развальцована или приварена к трубной решетке теми же способами, которые применяются для неоребранных труб. Оребренная труба, развальцованная в трубной решетке с двумя канавками и разбортованная на входе, показана на рис. IV-9.

Продольные ребра в теплообменниках типа «труба в трубе» обычно используются на внешней стороне внутренней трубы. U-образные

трубы и обычные подвижные пучки труб также могут быть оребренными. Отношение наружной поверхности к внутренней обычно составляет от 10 : 1 до 15 : 1.

Поперечное оребрение труб используется в установках низкого давления. Основное применение такие трубы находят в теплообменниках, охлаждаемых воздухом.

Биметаллические трубы. Для защиты труб от коррозии их изготавливают из двух металлов (дуплекс). В тонких трубах толщина стенки делится поровну между обоими составляющими. Для труб больших размеров дорогостоящий металл может составлять от $1/5$

до $1/3$ общей толщины стенки. Материал для биметаллических труб используют согласно указаниям ASTM.

Чтобы исключить образование гальванической пары, металл на наружной стенке трубы обрезают и на концах трубы устанавливают втулки из того же материала, что и на внутренней стенке. Затем конец трубы с втулкой развальцовывают или приваривают к трубной решетке; в результате жидкость в трубном пространстве сможет контактировать только с внутренней стенкой трубы (наружная же стенка трубы подвергается лишь действию жидкости, заполняющей межтрубное пространство).

Присоединение труб развальцовкой

Соединение труб с трубными решетками посредством развальцовки стандартизовано. Такое соединение имеет равномерный натяг. Благодаря этому можно свести к минимуму образование трещин в трубах, включая коррозионное растрескивание, избежать перенапряжения материала в месте соединения трубы с трубной решеткой и деформации трубной решетки. Трубы вальцуют в трубной решетке на длине, равной двум диаметрам или толщине трубной решетки минус $1/8$ дюйма (3,2 мм). Обычно трубы вальцуют по последнему варианту. Развальцованная часть трубы никогда не должна выходить за пределы трубной решетки, так как извлечь такую трубу из решетки чрезвычайно трудно. Методы развальцовки рассмотрены Джоном¹ и Бахом².

В аппаратах, рассчитанных на абсолютное давление менее 20 ат и температуру ниже 175°С, отверстия в трубной решетке обычно делают без канавок. При более высоких давлениях и температурах каждое отверстие для вальцовки труб обычно имеет по меньшей мере две канавки (шириной 3,2 мм и глубиной 0,4 мм). Число канавок меняется от одной до трех в зависимости от толщины трубной решетки. Развальцовка труб в отверстиях с канавками обеспечивает более прочное соединение, но значительно затрудняет удаление труб.

Присоединение труб сваркой

Концы труб часто приваривают к трубным решеткам. Сварные соединения могут иметь плотный сварной шов для добавочной герметизации после вальцовки или прочный сварной шов. Прочные сварные соединения труб с трубными решетками были признаны удовлетворительными в очень суровых условиях работы. Сварные соединения труб могут быть развальцованы до и после сварки, а могут и не вальцоваться совсем.

¹ A. John, Chem. Eng., 66, 77 (1959)

² H. A. Bach, Petr. Refiner, 39, 8, 104 (1950).

Пучки труб. Перегородки. Стяжки

Пучок труб — наиболее важный узел трубчатого теплообменника. Трубы обычно наиболее дорогая часть аппарата, к тому же они более всего подвержены коррозии. Трубные решетки, перегородки, поддерживающие пластины, соединительные тяги и дистанционные втулки вместе и образуют пучок.

Расстояние между перегородками равно примерно $\frac{1}{5}$ диаметра кожуха (но не менее 50 мм). Максимальный пролет между опорами трубы в большинстве случаев не превышает 75 диаметров трубы. Перегородки способствуют интенсификации процесса теплопередачи. Если для этой цели перегородки не нужны (например, в конденсаторах или ребойлерах), то их все же устанавливают, используя в качестве опоры для труб.

Сегментные перегородки, или перегородки поперечного тока, стандартизованы. Эти перегородки в сечении аппарата показаны на рис. IV-1, С и А. Такие устройства не годятся в случае горизонтальных конденсаторов, так как конденсат может задерживаться между перегородками. Они неприменимы также для загрязненных жидкостей в связи с осаждением взвешенных частиц. Поэтому в горизонтальных теплообменниках с конденсирующимися или загрязненными жидкостями используют перегородки с вертикальными прорезями. Благодаря этому жидкости полностью сливаются после отключения аппарата. Эти прорези допускают некоторое байпасирование жидкости мимо трубного пучка.

Трубы чаще всего расположены по сторонам равнобедренного треугольника. В вершинах квадратов трубы размещают главным образом для облегчения механической очистки теплообменников с выдвигаемым пучком труб. Перегородки в межтрубном пространстве обычно располагают так, чтобы по крайней мере один ряд труб проходил через все перегородки или поддерживающие пластины. Эти трубы удерживают вместе весь пучок.

Максимальная скорость теплоотдачи в межтрубном пространстве, по-видимому, получается при поперечном токе жидкости перпендикулярно трубам. Для того, чтобы обеспечить такое обтекание труб, в некоторых теплообменниках предусмотрены сегментно вырезанные перегородки. Данные о расстояниях между перегородками в теплообменниках с такими поперечными потоками приведены в работе Рубина¹.

Перегородки, занимающие целиком поперечное сечение кожуха, снабжены отверстиями с диаметром несколько большим, чем у труб. Весь поток течет параллельно трубам. В отверстиях перегородок происходит увеличение скорости жидкости и коэффициента теплоотдачи. Эти конструкции можно применить только для чистых жидкостей.

У перегородок с вырезанными окнами теоретически площадь отверстий должна составлять $\frac{2}{3}$ живого сечения межтрубного пространства. Каждая труба поддерживается, по крайней мере, каждой третьей перегородкой. Такую конструкцию используют, чтобы уменьшить гидравлическое сопротивление межтрубного пространства. Расстояние между перегородками фиксируется соответствующими дистанционными втулками.

Стяжки используются для соединения перегородок и дистанционных втулок. Последние представляют собой отрезки труб, фиксирующие перегородки. Иногда перегородки приваривают к стяжкам. В этом случае дистанционные втулки не устанавливают. Стяжки и дистанционные втулки обеспечивают необходимую жесткость трубного пучка и уменьшают байпасирование.

В очень больших аппаратах, где труднее соблюсти concentричность кожухов перегородки приваривают к кожуху, чтобы исключить возможность байпасирования между перегородкой и кожухом. Как правило, перегородки делают металлическими. Иногда используются перегородки из пластмассы (например, при наличии вибраций) металлические перегородки могут перерезать трубы).

Пучок труб обычно защищают отражающей перегородкой от удара со стороны среды, вытекающей через впускной штуцер кожуха, в тех случаях, когда в межтрубном пространстве происходит конденсация или среда содержит абразивную примесь и входит с высокой скоростью. Минимальная площадь входного сечения между патрубком и перегородкой принимается равной площади сечения входного штуцера. При наличии пучка, полностью занятого трубами, скорость жидкости на входе может быть увеличена на 300% (при этом гидравлическое сопротивление соответственно увеличивается).

Отражающие перегородки бывают плоскими или искривленными, сплошными или перфорированными (некоторые конструкторы возражают против применения перфорированных отражающих пластин). Для того, чтобы разместить в кожухе максимальное число труб, отражающие перегородки часто помещают в коническое отверстие патрубка или в куполообразную крышку над кожухом.

При использовании относительно больших входных патрубков в конденсаторах, работающих под низким давлением или вакуумом, необходимо обеспечить равномерное распределение пара.

Байпасирование трубного пучка

Скорость теплоотдачи в межтрубном пространстве достигает максимума, когда байпасирование пучка труб минимальное.

Сечение, открытое для байпасирования жидкости, уменьшается с уменьшением зазора между внутренней поверхностью кожуха и наружной поверхностью трубок, наиболее удаленных от центра пучка. Используют следующие устройства, уменьшающие байпасирование трубного пучка:

- 1) глухие трубы (они не проходят через трубные решетки и могут быть расположены непосредственно вблизи внутренней поверхности кожуха);
- 2) стержни и тяги с дистанционными втулками (основное назначение — удерживать перегородки на своих местах, но при определенной установке они могут быть одновременно использованы для уменьшения байпасирования);
- 3) уплотняющие полосы (продольные планки между перегородками либо в специальных вырезах в перегородках);
- 4) стяжки с ограничивающими полосами (помещаются вблизи кожуха; байпасирующая жидкость отсечается в трубный пучок перегородками из полос, которые одновременно служат распорками).

Продольные перегородки

В многоходовых теплообменниках с неподвижной трубной решеткой продольная перегородка обычно приваривается к кожуху, что дает определенную гарантию против байпасирования. Подвижный пучок труб уплотняют между кожухом и продольной перегородкой. Применяются гибкие тонкие полоски и различные другие уплотнения.

¹ Rubin, Chem. Eng., 64, 257 (1957).

В кожухах с разветвляющимся потоком продольные перегородки могут быть установлены без уплотнений на краях, если протекание жидкости не повлияет существенно на условия теплопередачи.

В теплообменниках нефтеочистительных заводов не применяют продольные перегородки, так как уплотнения могут быть легко повреждены во время чистки или в процессе эксплуатации аппаратуры.

Конструкция с двойными трубными решетками

Эта конструкция предотвращает проникновение одной жидкости в другую в местах соединений труб с трубной решеткой. Любая утечка здесь приводит к проникновению жидкости лишь в зазор между трубными решетками. Расчет и эксплуатация конструкций с двойными трубными решетками здесь не приведены, так как требуют специального рассмотрения.

ТЕПЛООБМЕННИКИ ИЗ ЛИСТОВОГО МЕТАЛЛА

Спиральный теплообменник состоит из двух свернутых по спирали листов, образующих прямоугольные по сечению каналы. В такой конструкции ликвидированы резкие повороты потока (и соответствующие перепады давления), а также байпасирование среды. Исключены также проблемы, связанные с различным термическим расширением. Здесь твердые частицы в потоке жидкости могут поддерживаться во взвешенном состоянии.

Спиральные теплообменники компактны. Поверхность теплопередачи в 100 м^2 соответствует аппарату диаметром 1 м и длиной $1,5 \text{ м}$ (при длине канала 30 м).

Все каналы теплообменника доступны после снятия соответствующей крышки. Спирали могут быть рассчитаны на давление до 10 кгс/см^2 .

Теплообменники пластинчатого типа состоят из стандартных пластин, представляющих собой теплопередающие поверхности, и рам, поддерживающих пластины. Эти теплообменники были описаны Лаури¹. По принципу действия они во многом напоминают рамный фильтрпресс. Перепад давления здесь небольшой, и внутреннее просачивание жидкостей невозможно.

Стандартные теплопередающие пластины (обычно из нержавеющей стали типов 304 и 316) штампуются целиком из листового материала толщиной от $1,27$ до $3,18 \text{ мм}$. Пластины снабжены канавками для резиновых прокладок или уплотняющих набивок. Рифление поверхности плит обеспечивает жесткость, способствует турбулизации жидкостей и гарантирует равномерное распределение потоков. Рамы и опорные конструкции изготавливаются из низкоуглеродистой стали с обкладкой из нержавеющей стали (или эмалируются). Пластины легко чистить и заменять. Поверхность теплообмена может быть легко изменена путем добавления или удаления пластин.

В пластинчатых теплообменниках несколько различных жидкостей могут проходить через разные части аппарата. При пропускании вязких жидкостей получается относительно высокий коэффициент теплопередачи, так как во многих теплообменниках пластинчатого типа хорошие условия турбулизации потоков.

В рассматриваемых аппаратах давление не превышает 10 кгс/см^2 , максимальная температура 150°С . Использование этих аппаратов для конденсации больших объемов пара или для нагрева газов непрактично. Размеры наибольших частиц суспензии должны быть на $0,5 \text{ мм}$ меньше, чем расстояние между пластинами.

На рис. IV-10 изображен теплообменник из четырех пластин, в котором один поток либо нагревается, либо охлаждается двумя другими потоками. Соединительная пластина (иногда называемая «конечной» пластиной) в центре служит распределителем потоков. Один поток

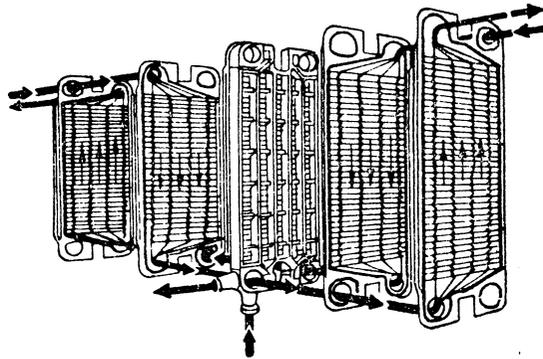


Рис. IV-10. Пластинчатый теплообменник [Chem. Eng., June 29, 89 (1958)].

жидкости входит справа и выходит слева. На неподвижной стороне аппарата (торце) установлена крышка-рама, на подвижном торце — прижимная крышка для сжатия пластины.

Если необходимо работать сразу с несколькими различными жидкостями, причем нержавеющую сталь требуется применить только с одной стороны теплообменной поверхности, пластинчатый теплообменник может конкурировать с кожухотрубным. Если нержавеющая сталь требуется на обеих сторонах теплообменной поверхности, то пластинчатый теплообменник будет стоить дешевле, чем кожухотрубный. Когда необходим теплообменник целиком из нержавеющей стали, пластинчатый аппарат оказывается тоже менее дорогим по сравнению с трубчатым.

Верхний предел, т. е. наибольшая величина теплообменной поверхности стандартного пластинчатого теплообменника, составляет 150 м^2 . Аппарат имеет размеры: $4580 \times 840 \times 1850 \text{ мм}$.

Теплообменники с плоскими ребрами из алюминия, припаянными твердым припоем, изготавливались во время второй мировой войны для потребностей авиации. Первая промышленная установка с такими легкими и компактными реверсивными теплообменниками в процессах разделения воздуха была введена в действие в 1950 г.

Теплообменники с плоскими ребрами из алюминия используют в промышленности для процессов, идущих при температурах ниже -50°С , в частности, для процессов разделения газов, температура которых изменяется от $+200$ до -270°С .

Элемент теплообменника представляет собой рифленую пластину, находящуюся между двумя плоскими металлическими листами, закрытыми наглухо с двух сторон таким образом, что образуется один ход для жидкости. Такой элемент в разобранном виде показан на рис. IV-11. Простые прямые ребра, показанные здесь, могут быть заменены волнистыми, пилообразными или ребрами иной формы, если требуется более высокая эффективность.

Максимальное давление в таких теплообменниках не превышало 42 кгс/см^2 при температуре 38°С . Типовые конструкции их предназначаются для более низких давлений при температурах ниже нуля.

¹ L a w r y, Chem. Eng., 66, 89 (1959).

Чаще других применяется плоскорребристый теплообменник с размерами $432 \times 533 \times 2680$ мм при общей величине теплопередающей поверхности 650 м^2 . Теплообменники могут работать по принципу противотока, параллельного или смешанного тока, с несколькими различными жидкостями. Так, например, известны теплообменники, работающие одновременно с пятью различными потоками. Эти теплообменники применяются для газов, жидкостей и смесей в системах пар — жидкость в различных процессах теплопередачи.

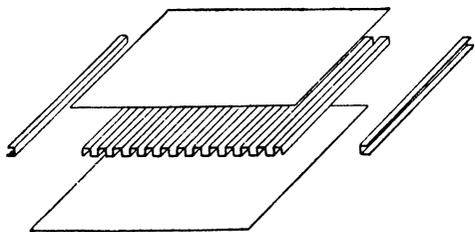


Рис. IV-11. Элемент плоскорребристого теплообменника в разобранном виде (Trape Co).

Стоимость теплообменников с плоскими ребрами из алюминия значительно меняется в зависимости от размеров камер, числа элементов и сложности конструкции. Цена колеблется примерно от 8 до 30 долларов за 1 м^2 полной поверхности теплопередачи, причем камеры низкого давления с двумя потоками, выпускаемые в большом количестве, оцениваются по самой низкой цене, а многопоточные камеры высокого давления, выпускаемые в малых количествах, — по наиболее высокой цене. Такие теплообменники экономичны, если требуется поверхность, превышающая 370 м^2 , и имеют ограниченное применение для поверхностей менее 190 м^2 .

Конструкции теплообменника с припаянными плоскими ребрами рассмотрены в специальном докладе¹.

ТЕПЛОБМЕННИКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Оросительные холодильники — это ступенчатые холодильники, состоящие из секций труб, установленных горизонтально, одна выше другой. Охлаждающая вода из распределительной гребенки стекает в виде струек (капель) на трубы. Горячая жидкость течет обычно снизу вверх внутри труб (противотоком). Применяются ступенчатые холодильники из стекла, непористого графита, чугуна и других материалов.

Неметаллические аппараты (с применением стекла) известны следующих конструкций: кожухотрубные, ступенчатые, типа «труба в трубе», с двойными трубами и змеевиковые. Расчетное давление изменяется от 35 кгс/см^2 для аппаратов небольших размеров до 10 кгс/см^2 для сравнительно крупных аппаратов.

Кожухотрубные теплообменники (трубы с наружным диаметром 19 мм, толщиной стенки 0,76 мм, длиной 3000 мм) обеспечивают поверхность от 1,25 до $5,6 \text{ м}^2$. Кожухи могут быть изготовлены из стальной трубы или из стекла. Каждая труба может свободно расширяться, так как для соединения ее с трубной решеткой используют тефлоновую прокладку.

Ступенчатые холодильники изготавливают из труб диаметром 38,1, 51 и 76,2 мм и длиной 3,05 м.

Теплообменники типа «труба в трубе» состоят из внутренней стеклянной трубки (диаметр 25,4, 38,1, 51, 76,2 или 102 мм и длина 3,05 м) и наружной металлической трубы.

Применяются аппараты с двойными трубами: со стеклянной трубой (диаметр 51 или 76,2 мм, длина до 2,75 м), находящейся в контакте с жидкостью межтрубного пространства, и с внутренней металлической трубой.

Стандартные стеклянные змеевики имеют поверхность теплообмена 0,186, 0,325, 0,465, 1,4, 2,32 и $5,68 \text{ м}^2$.

Теплообменники из непористого графита характеризуются многообразием конструктивных форм: кожухотрубные теплообменники с внешним уплотнением, «труба в трубе», теплообменники с двойными трубами, ступенчатые холодильники, аппараты блочного типа (с кубическим и цилиндрическим блоком) и погружные пластинчатые теплообменники.

Теплообменники с внешним уплотнением и теплообменники типа «труба в трубе» имеют графитовые трубы и металлический корпус.

Кубические графитовые блоки теплообменников обычно имеют несколько рядов параллельных отверстий, расположенных перпендикулярно по отношению к отверстиям, находящимся над и под ними. Коллекторы присоединяются болтами к противоположным вертикальным стенкам блока.

Применяются также теплообменники блочного типа, состоящие из цилиндрических графитовых блоков с радиальными и аксиальными проходами и плоские теплообменники, помещаемые в аппарат для нагревания или охлаждения среды.

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основным конструкционным материалом для рассмотренных выше теплообменников является углеродистая сталь. Если в химических производствах еще применяются аппараты целиком из нержавеющей стали, то в нефтехимической промышленности такие аппараты редки.

В химической и нефтехимической промышленности США используются в основном следующие сплавы: нержавеющая сталь серии 300, никель, монель-металл, медные сплавы, алюминий, инконель, нержавеющая сталь серии 400. В нефтеперерабатывающей промышленности на первое место следует поставить медные сплавы (для аппаратов с водяным охлаждением), а на второе — низколегированную сталь. Трубы из медных сплавов, в особенности из ингибированного адмиралтейского сплава, в основном используются в аппаратах с водяным охлаждением. Все шире применяются биметаллические трубы из медных сплавов на стороне воды и углеродистой или нержавеющей стали на другой стороне. Для изготовления трубных решеток и перегородок нужна главным образом морская латунь. Трубы из алюминиевых сплавов, и в особенности алькклад (al-clad), применяются при работе с водой. Алькклад представляет собой защитный алюминиевый сплав, соединенный с основным сплавом.

Коллекторы труб в условиях работы с водой изготавливаются из углеродистой стали, медных сплавов, чугуна, а футеровка — из свинца или пластика (иногда из специально окрашенной углеродистой стали).

При развальцовке труб в трубной решетке уменьшается толщина стенки трубы, и появляется наклеп металла. Возникающие при этом напряжения могут при-

¹ W. F. Stahlheber, Extended Surface Process Heat Exchangers, ASME, Paper 58-8A-37.

вести к интенсивной коррозии. Различная степень расширения труб и корпуса в теплообменниках с неподвижной трубной решеткой может вызвать напряжения, которые приводят обычно к усиленной коррозии и коррозионному растрескиванию металла.

Рекомендуется плотная посадка трубы в трубное отверстие, чтобы свести к минимуму наклеп и соответствующую потерю коррозионной устойчивости.

Следует обеспечить хорошую продувку теплообменника, которая необходима не только для его нормальной работы, но и для предотвращения коррозии. Неправильная или недостаточная продувка со стороны воды может привести к попеременному высыханию и смачиванию части теплообменной поверхности, что сопровождается концентрацией хлоридов, разрушительно действующих даже на нержавеющей стали серии 300.

ТЕПЛОБМЕННИКИ С ВОЗДУШНЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ

Атмосферный воздух в течение многих лет использовался для охлаждения реакционных жидкостей в тех местах, где мало воды. Ежегодное собрание Американского института инженеров-химиков представило в

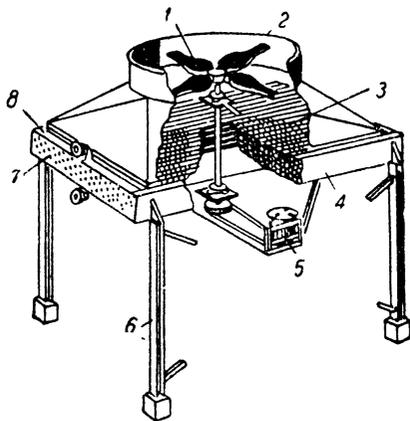


Рис. IV-12. Теплообменник с воздушным охлаждением (жидкость входит в верхнюю часть и отводится снизу) [Chem. Eng., Oct. 31, 91 (1960)]:

- 1 — лопасти осевого вентилятора; 2 — корпус вентилятора; 3 — пучок оребренных труб;
- 4 — рама; 5 — привод, 6 — опорные колонны;
- 7 — коллектор; 8 — продувочные вентили.

1958 г. серию статей, в которых рассматривалась возможность использования устройств для воздушного охлаждения даже в случае неограниченного снабжения охлаждающей водой¹. Окружающий воздух продувают вентилятором через пучки труб с оребренной наружной поверхностью (рис. IV-12).

¹ Kern, Seaton, Chem. Eng. Progr., 55, 69 (1959). — Mathews, Chem. Eng. Progr., 55, 68 (1959). — Nakayama, Petrol. Refiner, 38, 109 (1959). — Perkins, Petrol. Refiner, 38, 99 (1959). — Segal, Petrol. Refiner, 38, 106 (1959). — Thomas, Petrol. Refiner, 38, 103 (1959). — Todd, Chem. Eng. Progr., 55, 74 (1959). — Young, Katz, Chem. Eng. Progr., 55, 45 (1959). — Worsham, Factor Governing the Design and Use of Air Fin Coolers, ASME Paper 59-PET-27 (не опубликован) представлен на Petroleum Mechanical Engineering Conference, Houston, Tex. (1959). — Smith, Chem. Eng., 65, 145 (1959). — Anon., Chem. Eng., 66, 145 (1959). — Collins, R. T. Mathews, Chem. Eng., 67, 137 (1960). — Rubin, Chem. Eng., 67, 91 (1960).

Типичный воздушный холодильник состоит из горизонтальной секции оребренных труб, нагнетательных камер, осевого вентилятора, его привода и различных вспомогательных приспособлений (жалюзиные вытяжные окна, защитные экраны и др.). Если температура окружающего воздуха не позволяет охладить реакционную жидкость, используется комбинация холодильника с воздушным охлаждением и наклонного холодильника с водяным охлаждением. Когда в потоках требуется обеспечить температуру меньше 25° С, можно комбинировать ребристые холодильники воздушного охлаждения и серийные кожухотрубные холодильники водяного охлаждения.

Следует обратить особое внимание на выбор материала для труб в теплообменниках с воздушным охлаждением. Алюминий — наиболее экономичный материал для ребер при условии, что температура среды не превышает 400° С. При этом температура ребер доходит до 230° С. Стальные оребренные трубы хорошо работают и при более высоких температурах (неоребренные трубы использовались для изготовления холодильников, для кубовых остатков, работающих при низких скоростях теплопередачи).

Самые дешевые оребренные трубы имеют алюминиевые ребра, механически вставленные под напряжением на накатанной внешней поверхности труб. Такие трубы можно применить при невысоких температурах (120° С или менее) и там, где вибрацию можно свести к минимуму.

Часто используются биметаллические трубы, которые состоят из внутренней трубы, изготовленной из требуемого по условиям работы коррозионностойкого материала, и внешней трубы из алюминия.

Трубы другого типа имеют алюминиевые ребра, механически посаженные при растяжении в канавки глубиной 0,2 мм, сделанные в стенке трубы. Такой тип труб применяется при температурах до 400° С.

Концы труб оставляют неоребренными, что позволяет ввести трубы в соответствующие отверстия в крышках. Концы труб обычно развальцовывают в этих отверстиях.

Смит опубликовал статью, в которой изложены результаты исследований трех теплообменников воздушного охлаждения, работающих в одинаковых условиях. Показано, что требуемую эксплуатационную мощность вентиляторов можно значительно уменьшить при увеличении первоначальной стоимости установки. Приводим результаты сравнения капитальных затрат и эксплуатационных расходов:

Относительная мощность вентилятора	1,0	0,45	0,33
Относительные начальные затраты	1,0	1,11	1,38

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕН НА ТЕПЛОБМЕННИКИ

Основные цены теплообменников, изготовленных по заказу различными изготовителями, по сведениям Деламатера (январь 1958 г.), Денсмоура¹ (середина 1959 г.) и Сидера и Эллиотта (январь 1960 г.), находятся в близком соответствии. Денсмоур заявляет, что «Потребитель теплообменного оборудования должен, наконец, прийти к изготовителю для согласования цены, которая будет отражать множество изменений в деталях конструкции и существующие условия рынка».

Стоимость теплообменников можно определить с помощью рис. IV-13, табл. IV-3 и IV-4, которые

¹ R. H. Densmore, Petrol. Refiner, 38, 9, 289 (1959).

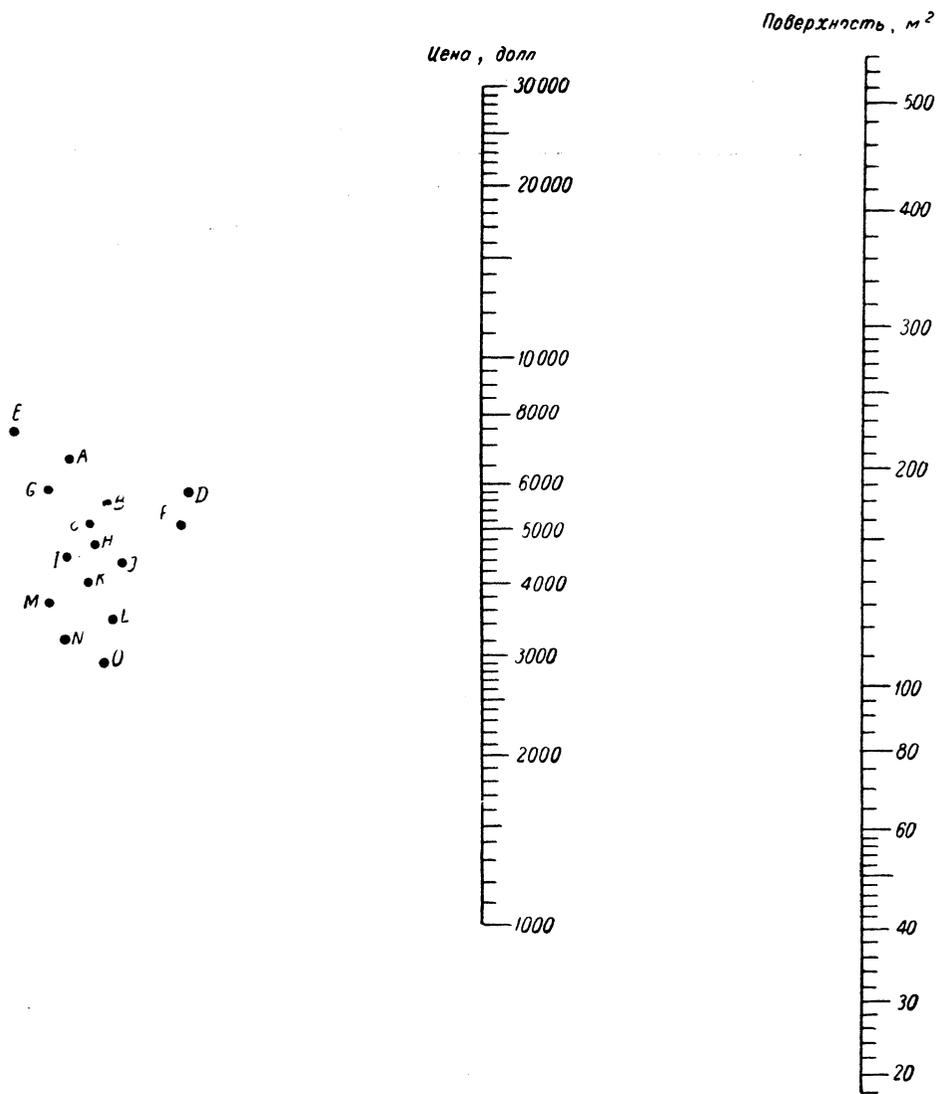


Рис. IV-13. Стоимость стальных теплообменников, рассчитанных на давление 10,5 ат [ТЕМА, класс R (январь 1958)].

Теплообменник с плавающей головкой: точка А — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 16 футов, разбивка по углам квадрата со стороной 1 дюйм; точка В — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 16 футов, разбивка по углам треугольника со стороной $\frac{15}{16}$ дюйма; точка С — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 20 футов, разбивка по углам квадрата со стороной 1 дюйм; точка D — трубы 1 дюйм на 16 футов, разбивка по углам квадрата со стороной $1\frac{1}{4}$ дюйма; точка E — трубы 1 дюйм на 16 футов, разбивка по углам треугольника со стороной $1\frac{1}{4}$ дюйма; точка F — трубы 1 дюйм на 16 футов; разбивка по углам треугольника со стороной $1\frac{1}{4}$ дюйма; точка G — трубы 1 дюйм на 16 футов; разбивка по углам квадрата со стороной $1\frac{1}{4}$ дюйма.

Теплообменники с U-образными трубами: точка H — трубы 1 дюйм на 16 футов, разбивка по углам квадрата со стороной $1\frac{1}{4}$ дюйма; точка I — трубы 1 дюйм на 16 футов, разбивка по углам треугольника со стороной $1\frac{1}{4}$ дюйма; точка J — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 16 футов, разбивка по углам квадрата со стороной 1 дюйм; точка K — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 20 футов, разбивка по углам квадрата со стороной 1 дюйм; точка L — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 20 футов, разбивка по углам треугольника со стороной $\frac{15}{16}$ дюйма; точка M — трубы 1 дюйм на 16 футов, разбивка по углам квадрата со стороной $1\frac{1}{4}$ дюйма; точка N — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 16 футов, разбивка по углам треугольника со стороной $\frac{15}{16}$ дюйма; точка O — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 20 футов, разбивка по углам треугольника со стороной $\frac{15}{16}$ дюйма.

Теплообменники с неподвижной трубной решеткой: точка M — трубы 1 дюйм на 16 футов, разбивка по углам квадрата со стороной $1\frac{1}{4}$ дюйма; точка N — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 16 футов, разбивка по углам треугольника со стороной $\frac{15}{16}$ дюйма; точка O — трубы $\frac{3}{4}$ дюйма на 20 футов, разбивка по углам треугольника со стороной $\frac{15}{16}$ дюйма.

ТАБЛИЦА IV-3

Некоторые данные о теплообменниках¹

	Диаметр кожуха, дюймы (мм)												
	12 (305)	14 (356)	16 (407)	18 (457)	20 (508)	22 (559)	24 (610)	27 (686)	30 (762)	33 (838)	36 (915)	39 (990)	42 (1070)
	Надбавка к цене ² , %												
Давление³, кгс/см²:													
21	7	7	8	8	9	9	10	11	11	12	13	14	15
31,5	18	19	20	21	22	23	24	27	29	31	32	33	35
42	28	29	31	33	35	37	39	40	41	42	44	45	50
Материал													
Теплообменник целиком из стали . .	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Трубные решетки и перегородки:													
морская листовая латунь	14	17	19	21	22	22	22	22	22	23	24	24	25
монель-металл	24	31	35	37	39	39	40	40	41	41	41	41	42
1,25% Cr, 0,5% Mo	6	7	7	7	8	8	8	8	9	10	10	10	11
4-6% Cr, 0,5 Mo	19	22	24	25	26	26	26	25	25	25	26	26	26
нержавеющая сталь 410 (11-13% Cr)	21	24	26	27	27	27	27	27	27	27	27	27	28
нержавеющая сталь 304	22	27	29	30	31	31	31	31	30	30	30	31	31
Кожух и днища:													
монель-металл	45	48	51	52	53	53	52	51	49	47	45	44	44
1,25% Cr, 0,5% Mo	20	22	24	25	25	25	24	22	20	19	18	17	17
4-6% Cr, 0,5% Mo	28	31	33	35	35	35	34	32	30	28	27	26	26
нержавеющая сталь 410 (11-13% Cr)	29	33	35	36	36	36	35	34	32	30	29	27	27
нержавеющая сталь 304	32	34	36	37	38	37	37	35	33	31	30	29	28
Фланцы и головка:													
монель-металл	40	42	42	43	42	41	40	37	34	32	31	30	30
1,25% Cr, 0,5% Mo	23	24	24	25	24	24	24	22	21	21	21	20	20
4-6% Cr, 0,5% Co	36	37	38	38	37	36	34	31	29	27	26	25	24
нержавеющая сталь 410 (11-13% Cr)	37	38	39	39	38	37	35	32	30	28	27	26	25
нержавеющая сталь 304	37	39	39	39	38	37	36	33	31	29	28	26	26
	Поверхность и масса теплообменников												
Поверхность, кв. фут(м²)													
Трубы с наружным диаметром ³ / ₄ " (19 мм), шагом разбивки по сторонам квадрата 1" (25,4 мм), длиной 16 футов (4,9 мм) ⁴	251 (23,3)	302 (28,0)	438 (40,8)	565 (52,4)	726 (67,5)	890 (82,7)	1040 (96,5)	1470 (136)	1820 (169)	2270 (211)	2740 (254)	3220 (299)	3700 (343)

¹ Sieder, Elliot, Petrol. Refiner, 39,5, 233 (1960)

² За основу взята цена стального теплообменника с рабочим давлением 150 фунтов/кв. дюйм (10,5 кгс/см²).

³ Общая надбавка равна 0,7 от поправки на давление в межтрубном пространстве плюс 0,3 от поправки на давление в трубном пространстве.

⁴ В теплообменнике с неподвижной трубной решеткой, наружным диаметром труб ³/₄ дюйма (19 мм) и разбивкой по вершинам равностороннего треугольника с шагом ¹⁵/₁₆ дюйма (23,8 мм) поверхность теплообмена на 36% больше.

	Диаметр кожуха, дюймы (мм)												
	12 (305)	14 (356)	16 (407)	18 (457)	20 (508)	22 (559)	24 (610)	27 (686)	30 (762)	33 (838)	36 (915)	39 (990)	42 (1070)
Трубы с наружным диаметром 1", шагом разбивки по сторонам квадрата 1 1/4" (31,8 мм), длиной 16 футов (4,9 м) 1	218 (20,2)	252 (23,4)	352 (32,7)	470 (43,7)	620 (57,5)	755 (70,1)	876 (81,4)	1260 (117)	1560 (145)	1860 (173)	2360 (219)	2770 (257)	3200 (297)
Масса теплообменника с внутренней плавающей головкой, фунты (кг) [наружный диаметр труб 1" (25,4 мм), 14 BWG] . .	2750' (1250)'	3150 (1430)	4200 (1910)	5300 (2400)	6600 (3000)	7800 (3540)	9400 (4270)	11500 (5230)	14300 (6490)	17600 (8000)	20500 (9300)	24000 (10900)	29000 (13200)

1 В теплообменнике с неподвижной трубной решеткой, наружным диаметром труб 1 дюйм (25,4 мм) и разбивкой по вершинам равностороннего треугольника с шагом 1 1/4 дюйма (31,8 мм) поверхность теплообмена на 18% больше.

Примечание. Для цельностального теплообменника с различными давлениями в рабочих пространствах общая поправка на давление равна 0,7 от поправки на давление в межтрубном пространстве плюс 0,3 от поправки на давление в трубном пространстве. Цена теплообменника, рассчитанного на давление 150 фунтов/кв. дюйм (10,5 кгс/см²) и имеющего части, изготовленные из легированных сталей и сплавов, возрастает на величину, приведенную в таблице. Если в теплообменнике применяется материал кожуха и днищ, отличный от стали, и давление отличается от величины 10,5 кгс/см², общая поправка будет равна произведению поправки на материал и поправки на давление в межтрубном пространстве. Поправка к цене коллектора и крышки плавающей головки, учитывающая материал и давление, равна произведению поправок на материал и давление в трубном пространстве. Поправка к цене трубных решеток и перегородок равна произведению поправки на материал и поправки на повышенное давление, умноженному на 0,9/100. Коэффициент 0,9 введен потому, что с повышением давления толщина перегородки не изменяется.

ТАБЛИЦА IV-4

Надбавка к основной цене,
учитывающая материал и размеры труб,
долл/м²

Материал	Наружный диаметр труб					
	3/4 дюйма (19 мм)			1 дюйм (25,4 мм)		
	16 BWG	14 BWG	12 BWG	16 BWG	14 BWG	12 BWG
Углеродистая сталь	0	0,215	0,645	0	0,108	0,755
Адмиралтейский сплав	8,4	12,9	19,5	10,1	15,0	21,8
T-11 (1,25% Cr, 0,5% Mo)	10,9	11,2	11,9	8,5	8,83	10,2
T-5 (4-6% Cr)	17,3	17,8	18,7	13,8	14,2	15,9
Нержавеющая сталь 410						
сварная	28,2	34,0	44,3	25,8	31,1	42,6
цельнотянутая	33,4	38,7	49,8	30,6	35,6	48,2
Нержавеющая сталь 304						
сварная	26,9	32,8	43,0	24,9	30,4	41,8
цельнотянутая	41,5	47,7	61,2	38,0	43,9	58,8
Нержавеющая сталь 316						
сварная	36,6	44,8	58,3	35,0	43,0	57,7
цельнотянутая	75,5	85,5	108	68,5	78,2	102,5
90% Cu, 10% Ni	14,3	20,3	28,7	16,1	22,5	31,2
Монель-металл	45,8	56,2	72,0	13,1	53,5	69,5
Трубы с низкими ребрами						
Углеродистая сталь	2,37	2,47	...	1,94	2,04	
Адмиралтейский сплав	6,25	8,09	...	7,55	9,37	
90% Cu, 10% Ni	7,75	10,35	...	9,25	11,4	

ТАБЛИЦА IV-5

Надбавка к цене за трубы диаметром 3/4 дюйма и 14 BWG, учитывающая материал труб и способ их изготовления, долл/м²

Материал	Поверхность, кв. футов (м ²)				
	100 (9,3)	250 (23,2)	500 (46,5)	1000 (93)	5000 (465)
Сталь	10,2	7,85	5,38	3,66	1,18
Адмиралтейский сплав	5,81	3,66	2,58	1,08	0,215
Нержавеющая сталь 304					
сварная	13,3	6,68	3,34	1,08	0
цельнотянутая	18,2	11,6	8,3	6,57	1,51
Нержавеющая сталь 316					
сварная	17,0	8,5	4,3	1,4	0
цельнотянутая	29,8	19,0	13,7	10,9	2,47
90% Cu, 10% Ni	6,25	3,77	2,69	1,18	0,215
Монель-металл	6,78	4,73	2,69	2,04	0
Стальные низкие ребра	8,94	6,03	3,63	3,22	1,4
Адмиралтейский сплав	7,64	4,3	4,3	0,755
90% Cu, 10% Ni	8,93	5,16	5,16	0,86

ТАБЛИЦА IV-6

Примеры определения стоимости теплообменников (исходные данные)¹

Номер примера	1	2	3	4	5	6
Поверхность, кв. футов (м ²)	1000 (93)	2000 (186)	3500 (326)	1500 (139)	900 (84)	1900 (177)
Тип теплообменника	AES	AES	AES	AES	ВЕМ	ВЕР
Трубы						
Внешний диаметр × шаг, мм	19×25	25×32	19×24	26×32	19×24	19×24
Разбивка (расположение) BWG × длина, мм	Квадратная 16×4880	Квадратная 12×4880	Треугольная 14×4880	Треугольная 16×3670	Треугольная 12×4880	Треугольная 14×6100
Материал	Сталь	Сталь	Адмиралтейский сплав	Нержавеющая сталь	Сталь	Сплав 90% Сц, 10% Ni
Расчетное давление, фунты/кв. дюймы (кгс/см ²)	300 (21,1)	150 (10,5)	300 (21,1)	300 (21,1)	450 (31,6)	300 (21,1)
Кожух						
Материал	Сталь	Сталь	Сталь	4÷6% Сг, 0,5% Мо	Сталь	1,25% Сг, 0,5% Мо
Расчетное давление, фунты/кв. дюймы (кгс/см ²)	300 (21,1)	450 (31,6)	600 (42,2)	150 (10,5)	450 (31,6)	450 (31,6)
Трубная решетка и перегородки	Сталь	Сталь	Морская латунь	Нержавеющая сталь	Сталь	Монель-металл
Головка и крышка плавающей головки	»	»	Сталь	То же	»	Нержавеющая сталь

¹ В примере 7 данные те же, что и в примере 1, только вместо обычных гладких труб поставлены низ оребренные трубы (с ребрами, отлитыми вместе с трубой). В примере 8 данные те же, что и в примере 3, но гладкие трубы заменены на трубы с низкими ребрами, отлитыми вместе с трубой.

² BWG — номинальный размер по Бирмингамскому калибру (см. табл. IV-2).

составлены отчасти на основе вышеуказанных источников. Такая методика применяется, когда для теплообменников, изготовляемых по заказам крупных нефтеперерабатывающих и химических предприятий, требуется большое количество материала. Если общий вес требуемых труб невелик, излишков и отходов от поставки трубопрокатных заводов будет больше, что повлияет на цену. «Побочные» стоимости при малых заказах, требующих меньшего количества труб (для труб типа 14BWG с внешним диаметром 19 мм), приведены в табл. IV-5.

Ниже рассмотрено 8 примеров расчета стоимости теплообменников, исходные данные для которых сведены в табл. IV-6.

Пример 1.

На рис. IV-13 (точка А) находим цену 5 300 долл. Из табл. IV-3 для кожуха φ 610 мм (24") при поверхности теплообмена 92,7 м² и давлении 21 кгс/см² находим надбавку, равную 10%. Стоимость теплообменника: 5300 · 1,1 = 5830 долл.

Пример 2.

На рис. IV-13 (точка Е) находим цену 8400 долл. Из табл. IV-3 для кожуха φ 915 мм (36") при поверхности теплообмена 220 м² и рабочем давлении 31,5 кгс/см² надбавка составляет 32%. Тогда 32 · 0,7 = 23%. Поправочный коэффициент 0,7 учитывает, что давление в трубном пространстве равно только 10,5 кгс/см².

Из табл. IV-6 дополнительная надбавка за толщину стенки стальной трубы 12 BWG, φ 25,4 мм (1") составляет 0,755 долл. за 1 м². Стоимость теплообменника: 8400 · 1,23 + 186 · 0,755 = 10 500 долл.

Пример 3. Из рис. IV-13 (точка В) находим стоимость 11600 долл. Коэффициент, учитывающий дополнительную поверхность, вследствие разбивки трубной решетки по вершинам треугольников с шагом 23,8 мм (15/16"), равен (25,4 : 23,8)² · 1,15 = 1,31. Здесь отношение (25,4 : 23,8)² учитывает изменение шага разбивки в 23,8 мм вместо 25,4 мм, дополнительные 15% учи-

тывают увеличение цены вследствие применения треугольной разбивки вместо квадратной.

Размер кожуха тот же, что и был бы необходим при поверхности 326 : 1,31 = 249 м² при условии размещения труб по вершинам квадратов с шагом 25,4 мм (1"). Из табл. IV-3 находим: для теплообменника с кожухом 36" и поверхностью теплообмена 255 м² (2740 кв. футов), работающего под давлением 42,2 кгс/см², надбавка равна 44%, а для теплообменника, работающего под давлением 21,1 кгс/см², надбавка составляет 13% по сравнению со стоимостью аппарата, рассчитанного на давление 10,5 кгс/см². Надбавка, учитывающая повышение давления в межтрубном пространстве, будет 44 · 0,7 = 31%. Надбавка, учитывающая давление 21,1 кгс/см² (300 фунтов/кв.дюйм) в трубах, а также в крышке плавающей головки, будет 13 · 0,3 = 4%.

Из табл. IV-3 находим, что с учетом изготовления трубных решеток и перегородок из морской латуни стоимость аппарата должна быть увеличена еще на 24%.

Суммарная надбавка, учитывающая увеличение цены аппарата из-за повышенного давления и применения материала улучшенного качества для трубных решеток, равна 24 · 0,44 × × 0,9 = 10%.

Общая надбавка составляет: 31 + 4 + 24 + 10 = 69%.

Из табл. IV-4 видно, что дополнительная цена для труб 14 BWG φ 19 мм из адмиралтейского сплава составит 12,9 долл. за 1 м² поверхности.

Стоимость теплообменника: 11600 · 1,69 · 12,9 · 326 = 23800 долл. Пример 4. Диаметр кожуха для аппарата с поверхностью теплообмена 139 м² при длине труб 3670 мм равен диаметру, который необходим (при длине труб 4880 мм) для аппарата с поверхностью 139 · 4880 : 3670 = 186 м².

На рис. IV-13 (точка G) находим, что основная стоимость теплообменника с поверхностью 186 м², равна 7800 долл.

Изменение стоимости теплообменников с изменением длины стальных труб оценивается приблизительно на 10,7 долл. за 1 м² поверхности. Изменение длины труб на 1210 мм соответствует уменьшению поверхности на 46,5 м² и стоимости на 600 долл. Поэтому основная цена без поправок составит: 7800 — 500 = 7300 долл. Необходимые размеры кожуха будут соответствовать поверхности 186 : 1,15 = 150 м² при условии, что трубы размещены по вершинам квадратов со стороной 31,8 мм.

Из табл. IV-3 выбираем кожух диаметром 840 мм (33"), которому соответствует поверхность 173 м² (это табличное значение, ближайшее к полученному при расчете, достаточно для оценки). Давлению 21,1 кгс/см² в таблице соответствует надбавка 12%. В межтрубном пространстве давление ниже, что увеличивает нагрузку на стенки труб, поэтому надбавка составит 12 · 0,3 = 4%. Надбавка за трубные решетки и перегородки, изготовленные из нержавеющей стали 304, равна 30% (табл. IV-3). Общая надбавка, учитывающая давление и материал трубных решеток, составляет: 30 · 0,12 · 0,9 = 3%. Надбавка за материал кожуха теплообменника и крышки (4—6% Сг 0,50 Мо) равна 28%. Надбавка за материал крышки корпуса и крышки плавающей головки из нержавеющей стали, включая поправку на давление, составляет: 29 · 0,12 = 4%.

Итоговая надбавка: 4+30+3+28+29+4 = 98%.

Из табл. IV-4 дополнительная цена за сварную трубу 16 BWG Ø 25,4 мм из нержавеющей стали 304 составляет 25 долл. за 1 м².

Стоимость аппарата: 7300 · 1,98 + 25 · 139 ≈ 17 900 долл.

Пример 5. На рис. IV-13 (точка N) находим основную стоимость теплообменника 3500 долл. В табл. IV-3 находим необходимый диаметр кожуха, эквивалентный тому, который требуется для размещения трубного пучка с поверхностью 83,7 : 1,31 = 67 м² при условии, что трубы в аппарате с плавающей головкой располагаются по вершинам квадратов со стороной 25,4 мм. Кожух Ø 510 мм соответствует поверхности 67,5 м². Надбавка 22% учитывает давление, равное 31,6 кгс/см².

Из табл. IV-4 видно, что надбавка за толщину стенки стальной трубы 12 BWG Ø 19 мм равна 0,645 долл. за 1 м².

Стоимость теплообменника: 3500 · 1,22 + 0,645 · 83,7 ≈ 4320 долл. Пример 6. Из рис. IV-13 (точка L) находим основную стоимость 5800 долл. В аппаратах с U-образными трубами и

в аппаратах с плавающей головкой одинаковым поверхностям теплообмена соответствуют одинаковые диаметры кожухов.

Диаметр кожуха тот же самый, который потребовался бы для размещения в аппарате с плавающей головкой трубного пучка с поверхностью 177 : 1,31 (6100 : 4880) = 108 м² и с трубами, расположенными по квадрату со стороной 25,4 мм [увеличение на 31% объясняется разбивкой трубной решетки по вершинам треугольников, как в примере 3 (6100 : 4880) — отношение длин труб].

В табл. IV-3 находим для поверхности 137 м² приблизительно соответствующий диаметр кожуха 685 мм при размещении труб по вершинам квадратов со стороной 25,4 мм.

Надбавка, учитывающая давление, составляет 27% при рабочем давлении 31 кгс/см² и 11% при рабочем давлении 21 кгс/см². Надбавка, учитывающая отклонение расчетных давлений в трубном и межтрубном пространстве, составит 0,7 × × 27 + 0,3 × 11 = 22%. Надбавка за изготовление трубных решеток и перегородок из монель-металла равна 40%.

Надбавка, учитывающая в совокупности материал трубных решеток и рабочее давление, составляет: 40 · 0,27 · 0,9 = 10%.

Надбавка за материал корпуса и крышки аппарата (сталь с содержанием 1,25% Сг и 0,5% Мо), равна 22%. Поскольку в теплообменнике с U-образными трубами задняя крышка приваривается к корпусу, то фланцевые соединения исключаются. Поэтому принимается скидка 22%. С учетом коэффициента 0,67 надбавка составит только 15%.

Общая надбавка, учитывающая давление, материал корпуса и задней крышки, равна: 15 · 0,27 = 4%.

Надбавка за материал головки и крышки плавающей головки в табл. IV-3 равна 33%. Поскольку в аппарате с U-образными трубами плавающей головки нет, надбавка составит 33 · 0,67 = 22%.

ТАБЛИЦА IV-7

Характеристика теплообменников типа «труба в трубе»¹

(для цен, указанных на рис. IV-14)

Кривая на рис. IV-14	Диаметр наружной трубы, дюймы	Наружный диаметр внутренней трубы, дюймы	Материал внутренней трубы	Толщина стенки внутренней трубы, дюймы	Число ребер на внутренней трубе	Номинальная длина труб, футы (м)		
						10 (3,05)	20 (6,10)	25 (7,65)
						Поверхность, кв. футы (м ²)		
P	4	1,900	Адмиралтейский сплав	0,109	Ребер нет	10,9 (1,01)	20,9 (1,94)	25,9 (2,4)
N	3	1,900	То же	0,109	» »	10,9 (1,01)	20,9 (1,94)	25,9 (2,4)
M	4	1,900	Сталь	0,145	» »	10,9 (1,01)	20,9 (1,94)	25,9 (2,4)
L	3	1,900	»	0,145	» »	10,9 (1,01)	20,9 (1,94)	25,9 (2,4)
K	4	1,000	Адмиралтейский сплав	0,065	» »	37,6 (3,49)	74,3 (6,9)	92,6 (8,6)
J	4	1,000	Сталь	0,134	» »	37,6 (3,49)	74,3 (6,7)	92,6 (8,6)
H	3	1,900	Адмиралтейский сплав	0,109	24	50,9 (4,73)	100,9 (9,37)	125,9 (11,7)
G	4	1,900	То же	0,109	24	90,9 (8,45)	180,9 (16,8)	225,9 (20,9)
F	4	0,875	» »	0,065	24	150,7 (14,0)	300,3 (28,1)	375,2 (34,8)
E	3	1,900	Сталь	0,145	24	50,9 (4,73)	100,9 (9,37)	125,9 (11,7)
D	4	2,875	»	0,203	36	76 (7,06)	151,1 (14,0)	188,7 (17,5)
C	4	0,875	»	0,083	20	131,1 (12,2)	251,1 (24,2)	326,2 (30,2)
B	4	2,875	»	0,203	48	96 (8,92)	191,1 (17,7)	238,6 (22,1)
A	4	1,900	»	0,145	24	90,9 (8,45)	180,9 (16,8)	225,9 (21,0)

¹ Внутренняя труба из адмиралтейского сплава имеет продольные ребра из желтой латуни. Стальная труба имеет продольные ребра из стали.

Надбавка за материал и рабочее давление в головке: $22 \times 0,11 = 2\%$.

Общая надбавка к основной стоимости: $22+40+10+15+4+22+2=115\%$.

Из табл. IV-3 находим, что дополнительная цена для труб 14 BWG Ø 19 мм из медноникелевого сплава (90% Cu) равна 20,3 долл. за 1 м² поверхности.

Стоимость теплообменника: $5800 \cdot 2,15 + 20,3 \cdot 177 \approx 16100$ долл.

Поскольку медноникелевых сплавов (90% Cu) обычно нет на складах у изготовителей теплообменников, то следует ввести коэффициент, учитывающий потребное количество этого материала для изготовления аппарата с поверхностью 177 м² в том случае, если вес общего количества труб, необходимых для спроектированных теплообменников, не превышает 4500 кгс. Из табл. IV-5 видно, что при поверхности теплообмена 100 м² увеличение цены составляет 1,19 долл. за 1 м², а при поверхности 500 м² лишь 0,216 долл. При поверхности закрытого теплообмена в 177 м² дополнительная цена составит приблизительно 0,97 долл. за 1 м² поверхности.

В итоге стоимость теплообменника. $16100 + 0,97 \cdot 177 = 16270$ долл.

Пример 7 (см. пример 1). Диаметр кожуха такой же, который потребовался бы для размещения пучка неоребранных труб с поверхностью $93 \cdot 2,5 = 37,2$ м² (низкооребранные трубы обеспечивают поверхность в расчете на единицу длины в 2,5 раза большую, чем неоребранные трубы).

На рис. IV-13 (точка А) находим для поверхности 37,2 м² основную стоимость, которая равна 3300 долл.

По табл. IV-3 для поверхности 40,7 м² диаметр кожуха теплообменника равен 407 мм. Цена теплообменника увеличивается на 8%, так как рабочее давление равно 21,1 кгс/см².

Из табл. IV-4 находим, что надбавка, учитывающая толщину стенок для малоребристых труб 16 BWG Ø 19 мм составляет 2,37 долл. за 1 м² поверхности.

Стоимость теплообменника: $3300 \cdot 1,08 + 2,37 \cdot 93 = 3780$ долл.

Пример 8 (см. пример 3). Диаметр кожуха с оребренными трубами определяется исходя из того, что равен диаметру кожуха для неоребранных труб с поверхностью $325 : 2,5 = 130$ м².

На рис. IV-13 (точка В) для поверхности 130 м² находим основную стоимость — 6100 долл.

Диаметр кожуха определяется так же, как и при условии размещения трубного пучка с поверхностью 130 м² с коридорным размещением труб при шаге 25,4 мм.

Из табл. IV-3 находим для поверхности 96,7 м² диаметр обечайки, равный 610 мм. Надбавка, учитывающая давление 42,2 кгс/см² равна 39%, а давление 21,1 кгс/см² — 10%. Для оцениваемого теплообменника надбавка будет $39 \cdot 0,7 = 27\%$ (в межтрубном пространстве при давлении 42,2 кгс/см²) и $10 \times$

$\times 0,3 = 3\%$ (надбавка за давление 21,1 кгс/см² в головке и на крышку плавающей головки).

Из табл. IV-3 находим, что при изготовлении трубных решеток и перегородок из морской латуни цена увеличивается на 22%.

Общая надбавка, зависящая от конструкционного материала и давления: $22 \cdot 0,39 \cdot 0,9 = 8\%$.

Суммарная надбавка: $27+3+22+8=60\%$.

Из табл. IV-4 находим, что дополнительное увеличение цены для оребренных труб размером 14 BWG Ø 19 мм составляет 8,06 долл. за 1 м² поверхности.

Стоимость теплообменника: $6100 \cdot 1,60 + 8,06 \cdot 279 \approx 12000$ долл.

Цены секций типа «труба в трубе» с «калачами» (как показано на рис. IV-8) как для гладких, так и для продольнооребристых труб приведены на рис. IV-14 и табл. IV-7.

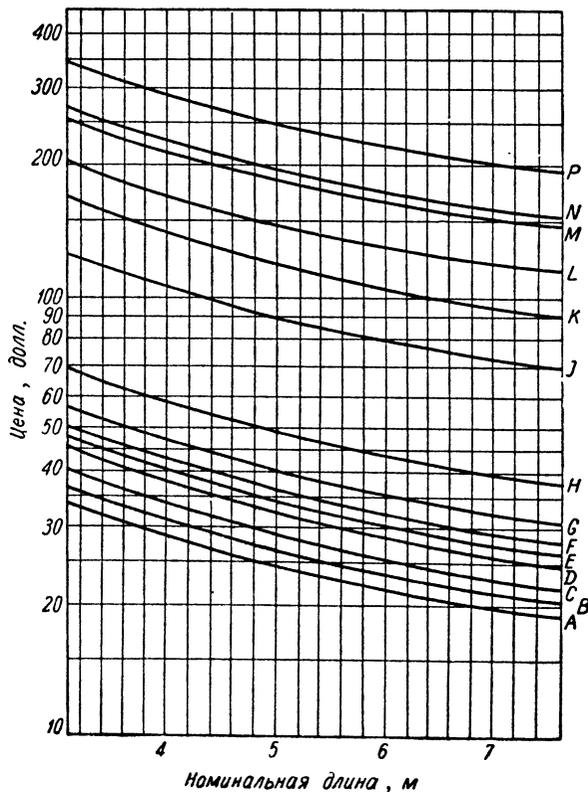


Рис. IV-14. Стоимость секции теплообменника с двойными трубами (характеристику аппарата см. в табл. IV-9) [Brown Fintube Co].

Цена рассчитывалась на 1 м² наружной поверхности труб.

Стоимость кипятыльников на 15—25% выше, чем теплообменников с внутренней плавающей головкой или с U-образными трубами. Наивысших пределов цены достигают в случае больших отношений диаметра аппарата к диаметру проходного отверстия и при усложнении внутренних устройств (например, сепараторы пар — жидкость, пенодробители, смотровые стекла и т. п.).

Цены на стандартные теплообменники и на некоторые теплообменники, изготавливаемые по индивидуальному заказу, были опубликованы де Ламатером¹.

ТАБЛИЦА IV-8

Цены на теплообменники с воздушным охлаждением¹

Поверхность (неоребранные трубы), кв. футов (м ²)	500 (46,5)	1000 (93)	2000 (186)	3000 (279)	5000 (465)
Цена 12-рядного трубного пучка, долл./м ²	97	81,8	73,3	61,4	57
Коэффициент, учитывающий ряды трубного пучка:					
6 рядов	1,07	1,07	1,07	1,12	1,12
4 ряда	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3
3 ряда	1,25	1,25	1,25	1,5	1,5

¹ За оплату взята цена холодильника из стали с наружным диаметром труб 1 дюйм (25,4 мм) 12 BWG и длиной 24 футов (7,35 м). Высота алюминиевых ребер равна 5/8 дюйма (15,8 мм), т. е. 3,15 ребра на 1 пог. см. Коллекторы изготовлены из стали. Давление 150 фунтов/кв. дюйм (10,5 кгс/см²). Привод от взрывобезопасного электродвигателя через клиноременную передачу. Поверхность неоребранных труб 0,262 кв. футов/фут (0,08 м²/м). Соотношение поверхностей оребренной и неоребранных труб равно 16,9.

Коэффициент

Длина труб 20 футов (6,1 м)	1,05
30 футов (9,15 м)	0,95
Трубы 18 BWG из адмиралтейского сплава	1,04
Трубы 16 BWG из адмиралтейского сплава	1,12

¹ De L a m a t e r, Chem. Eng., Oct. 6 (1958); Nov. 17 (1958); Dec. 1 (1958); Dec. 15 (1958).

Материалы о стоимости монтажа были опубликованы Бросманом¹.

Цены на теплообменники с воздушным охлаждением приведены в табл. IV-8.

ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

Эти значения приведены в табл. IV-9 по IV-12 и могут быть использованы для предварительных расчетов аппаратуры.

ЗМЕЕВИКИ ДЛЯ НАГРЕВА ЖИДКОСТИ В РЕЗЕРВУАРАХ

Трубчатые змеевики для резервуаров в зависимости от их назначения и формы сосудов могут иметь различную конфигурацию. Спиральные змеевики изготавливаются на заводе, в то время как U-образные (плоские) обычно изготавливаются на месте монтажа. Спиральные змеевики используются главным образом в реакционных сосудах под давлением, где требуются большие поверхности теплообмена для быстрого нагрева или охлажде-

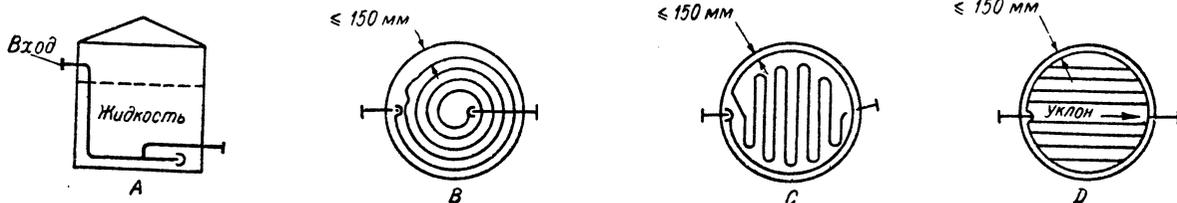


Рис. IV-15. Типы змеевиков, устанавливаемых на днищах аппаратов:

A — спиральный змеевик с расположенной над ним входной трубой; B — спираль с кольцом; C — змеевик с кольцом и несколькими поворотами; D — «змеевик» с круговым коллектором.

ния. Нагревающие змеевики, как правило, помещают внизу сосуда, а охлаждающие располагают сверху или равномерно по высоте.

Для жидкостей, склонных к затвердеванию при охлаждении, требуется перемешивание на всей площади дна резервуара. Рекомендуется максимальное расстояние 0,50 м между витками труб с диаметрами 50 мм и более. Следует располагать змеевик вблизи стенки резервуара. Для труб меньшего диаметра или для низкотемпературного теплоносителя расстояние должно быть еще меньше. В случае обычных плоских змеевиков с крутым

поворотом в вертикальных цилиндрических резервуарах добавляют виток в виде кольца в пределах 150 мм от стенки резервуара (см. рис. IV-15 для этого и других типичных случаев расположения змеевика). Змеевики должны быть уложены прямо на дно или подняты не более чем на 50—150 мм в зависимости от трудности расплавления твердых осадков, чтобы обеспечить свободное движение продукта внутри сосуда. Вход в змеевик должен быть расположен выше уровня жидкости (или должен быть установлен внутри особого стояка), чтобы обеспечить возможность расширения жидкости при расплавлении и свободный выход паров и газов. Змеевики около дна могут быть установлены наклонно, чтобы облегчить слив жидкости из их трубок.

В большинстве случаев змеевики прочно прикрепляются (но не привариваются) к опорам. Опоры должны допускать расширение трубок, но должны быть в то же время достаточно жесткими (см. рис. IV-16).

ВНУТРЕННИЕ И НАРУЖНЫЕ ЗМЕЕВИКИ. АППАРАТЫ С РУБАШКАМИ

Ниже приведены средние значения коэффициентов теплопередачи при нагревании и охлаждении газообразных, жидких и твердых сыпучих материалов посредством змеевиков или специальных рубашек, устанавливаемых на аппаратах. Указанные значения коэффициентов теплопередачи рекомендуются лишь для ориенти-

ровочных расчетов соответствующей теплообменной аппаратуры.

В табл. IV-13 дана сводка значений коэффициентов теплопередачи применительно к плоским или панельным змеевикам, погруженным в жидкие и газообразные среды, для случаев свободной и принудительной конвекции этих сред.

Коэффициенты теплопередачи при нагревании и охлаждении различных веществ в аппаратах с рубашками в зависимости от материала теплопередающей стенки и условий перемешивания этих веществ приведены в табл. IV-14.

Ориентировочные значения коэффициентов теплопередачи для наружных змеевиков, применяемых при обо-

¹ В. р. s. m. a. n., Chem. Eng., 67, 152 (1960).

ТАБЛИЦА IV-9

Коэффициенты теплопередачи для змеевиков, погруженных в жидкость¹

Вещество внутри змеевика	Вещество снаружи змеевика	Материал змеевика	Сведения о перемешивании	$K, \text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$
Водяной пар	Вода	Свинец	С перемешиванием	350
Водяной пар	Сахар и раствор патоки	Медь	Без перемешивания	250—1200
Водяной пар	Кипящие водные растворы	Свинец	Турбомешалка, 95 об/мин	3000
Холодная вода	Раствор органических полупродуктов, красителей	Сварочная сталь	Барботаж воздуха через воду около змеевика	1500
Холодная вода	Теплая вода	Свинец	Лопастная мешалка, 0,4 об/мин	750—1500
Холодная вода	Горячая вода	Свинец	30 об/мин	450—1800
Рассол	Аминокислоты	Сварочная сталь	С перемешиванием	500
Холодная вода	25% раствор олеума при 60° С	Свинец	Пропеллерная мешалка 500 об/мин	100
Вода	Водные растворы	Свинец	22 об/мин	1250
Вода	8% раствор NaOH	Медь	Без перемешивания	800
Водяной пар	Жирные кислоты	Медь	С перемешиванием	500
Молоко	Вода	Свинец	Без перемешивания	1500
Холодная вода	Горячая вода	Медь	Без перемешивания	500—900
Вода, 15° С	50% раствор сахара в воде	Свинец	Без перемешивания	250—300
Водяной пар и водород при $P_{абс} = 105 \text{ ат}$	Вода, 15° С	Сталь	Без перемешивания	500—800
Водяной пар при $P_{изб} = 8—10 \text{ ат}$	Растительное масло	»	Без перемешивания	110—150
Водяной пар	»	»	Различное перемешивание	200—350
Холодная вода	»	»	То же	150—350

¹ Чилтон, Дрю и Джебенс [Chilton, Drew, Jebens, Ind. Eng. Chem., 36, 510 (1944)] приводят величины коэффициентов теплоотдачи при нагревании и охлаждении жидкостей в сосудах со змеевиками, имеющих рубашки.

Поскольку на теплопередачу влияют многие факторы (вязкость, разность температур и размер змеевиков), то значения коэффициентов, приведенные в таблице, могут быть использованы для предварительного расчета с последующей проверкой.

ТАБЛИЦА IV-10

Коэффициенты теплопередачи для теплообменников с воздушным охлаждением в пересчете на поверхность неоребринной трубы¹

Конденсация	$K, \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}}$	Охлаждение жидкостей	$K, \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}}$
	Аммиак		550
Фреон-12	350	Соляровое масло	125
Газолин	400	Легкий газойль	325
Легкие углеводороды	450	Легкие углеводороды	400
Легкий лигронн	375	Легкий лигронн	350
Тяжелый лигронн	325	Остаток	75
		Смола, гудрон	35
Охлаждение газов	Рабочее давление, $\text{кгс}/\text{см}^2$	Перепад давления, $\text{кгс}/\text{см}^2$	$K, \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}}$
Воздух или топочные газы	3,5	0,007—0,035	50
	7,0	0,14	100
	7,0	0,35	150
	2,5	0,07	175
	8,8	0,21	275
Углеводороды (газообразные)	7,0	0,35	400
	70	425
Продукты из колонны синтеза аммиака	425

¹ Неоребринная наружная поверхность трубы равна 0,08 м²/м длины. Отношение поверхности оребринной трубы к поверхности неоребринной трубы равно 16,9.

Рекомендуемые способы

Нерекомендуемые способы

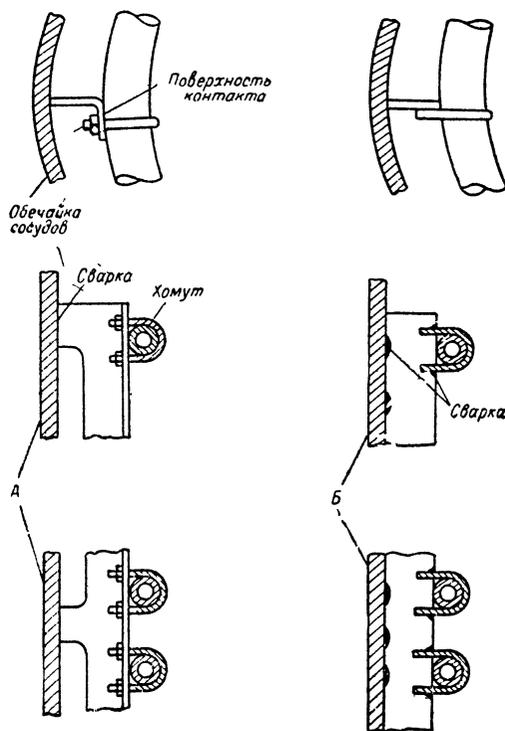


Рис. IV-16. Правильные и неправильные способы крепления змеевиков [Chem. Eng., May 16, 172 (1960)]:

А — минимальная поверхность контакта; Б — чрезмерно большая поверхность контакта.

Средние значения коэффициентов теплопередачи в трубчатых теплообменниках

Межтрубное пространство	Трубное пространство	Термическое сопротивление слоя отложений, $m^2 \cdot ч \cdot град / ккал$	Коэффициент теплопередачи, $ккал / (m^2 \cdot ч \cdot град)$	Межтрубное пространство	Трубное пространство	Термическое сопротивление слоя отложений, $m^2 \cdot ч \cdot град / ккал$	Коэффициент теплопередачи, $ккал / (m^2 \cdot ч \cdot град)$
Жидкость — жидкость				Пары даутерма	Даутерм жидкий	0,0003	400—600
Деминерализованная вода	Вода	0,0002	1500—2500	Высококипящие углеводороды (вакуум)	Водяной пар	0,0011	200—300
Этаноламин (моноэтаноламин или диэтаноламин), 10—25% растворы	Вода или растворы моноэтанолamina или диэтанолamina	0,0006	700—1000		Вода	0,0006	190—250
Топливное масло	Вода	0,0014	75—120	Низкокипящие углеводороды (атмосферное давление)	Вода	0,0006	400—1000
Топливное масло	Масло	0,0016	50—75	Пары углеводородов	Масло	0,0008	125—200
Газолин	Вода	0,0006	300—500	Органические растворители (атмосферное давление)	Вода	0,0006	500—1000
Тяжелые масла	Тяжелые масла	0,0008	50—200	Органические растворители с высоким содержанием неконденсирующихся газов (атмосферное давление)	Вода или рассол	0,0006	100—300
Тяжелые масла	Вода	0,001	75—250	Органические растворители с низким содержанием неконденсирующихся газов (вакуум)	Вода или рассол	0,0006	250—600
		0,0004	450—600				
Керосин или газойль	Вода	0,001	125—250	Керосин	Вода	0,0008	150—325
Керосин или газойль	Масло	0,001	100—175	Керосин	Масло	0,001	100—150
Керосин	Трихлорэтилен	0,0003	200—250	Лигроин	Вода	0,001	250—375
Охлаждающая вода в рубашках	Вода	0,0004	1200—1500	Лигроин	Масло	0,001	100—150
Машинное масло (низкой вязкости)	Вода	0,0004	125—250	Пары флегмы стабилизатора	Вода	0,0006	400—600
Машинное масло (высокой вязкости)	Вода	0,0006	200—400	Водяной пар	Вода	0,0001	2000—5000
Машинное масло	Масло	0,0012	50—100	Водяной пар	Топливное масло № 6	0,0011	75—125
Лигроин	Вода	0,001	250—350	Водяной пар	Топливное масло № 22	0,0005	300—450
Лигроин	Масло	0,001	125—175	Двуокись серы	Вода	0,0006	750—1000
Органические растворители	Вода	0,0006	250—750	Высококипящие нефтепродукты, растительные масла (пар)	Вода	0,0008	100—250
Органические растворители	Рассол	0,0006	175—450	Вода	Азеотропная смесь паров ароматических веществ с водяным паром	0,001	200—400
Органические растворители	Органические растворители	0,0004	100—300				
Высококипящие нефтепродукты, растительные масла и т. д.	Вода	0,0008	100—250				
Вода	10—30% раствор NaOH	0,0006	500—1250				
	Вода	0,0006	1000—1250				
	Вода	0,001	45—125				
	Масло	0,001	65—120				
Конденсирующийся пар — жидкость							
Пары спирта	Вода	0,0004	500—1000				
Асфальт (240° С)	Пары даутерма	0,0012	200—300				
Пары даутерма	Высококипящие нефтепродукты	0,0008	300—400				

Продолжение

Межтрубное пространство	Трубное пространство	Термическое сопротивление слоя отложений, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град} / \text{ккал}$	Коэффициент теплопередачи, $\text{ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$	Межтрубное пространство	Трубное пространство	Термическое сопротивление слоя отложений, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град} / \text{ккал}$	Коэффициент теплопередачи, $\text{ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$
Газ — жидкость				Испарители			
Воздух, азот и т. д. (под давлением)	Вода или раствор	0,001	200—400	Безводный аммиак	Конденсирующий пар	0,0003	750—1500
Воздух, азот и т. д. (вакуум)	Вода или раствор	0,001	50—250	Хлор	Конденсирующий пар	0,0003	750—1500
Вода или рассол	Воздух, азот и т. п. (под давлением)	0,001	100—200	Хлор	Легкое масло для установок масляного обогрева	0,0003	200—300
Вода или рассол	Воздух, азот и т. п. (вакуум)	0,001	25—100	Пропан, бутан и т. д.	Конденсирующий пар	0,0003	1000—1500
Вода	Водород с примесью природного газа	0,0006	400—625	Вода	Конденсирующий пар	0,0003	1250—2000

ТАБЛИЦА IV-12

Коэффициенты теплопередачи при нефтеперегонке, $\text{ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$

обозначение	Жидкость название	Характеристика по API	Паровой обогрев	Водяное охлаждение (конденсатом) ¹	В теплообменниках от жидкости к жидкости (жидкость трубного пространства указана буквами)			Кипятильники (обогреваемые жидкости обозначены буквами)			Конденсаторы (охлаждаемые жидкости обозначены буквами)			
					С	G	H	С	G ²	К	D	F	G	J
A	Пропан	...	780	465	415	415	390	535	465	170				
B	Бутан	...	760	440	390	365	365	515	440	170	390	270	195	145
C	Газолин 400EP	50	585	390	340	315	295	315	245	145				
D	Легкая нефть (сырая)	70	685	415	340	270	270	365	295	170	365			
E	Тяжелая нефть (сырая)	45	465	365	315	270	245	270	220	145	340	245	170	145
F	Керосин	40	415	295	295	245	270	...	220	120	...	245	170	145
G	Легкий газойль	30	340	245	295	245	245	...	195	120	...	340	195	145
H	Тяжелый газойль	22	295	220	270	245	195	245	195	100	340	195	145	100
J	Кубовый остаток	17	245	220	195							
K	Мазут	10	245	195	175							

¹ В холодильниках, охлаждаемых водой, коэффициенты теплопередачи уменьшаются на 5%.² Если в качестве горячего теплоносителя используется тяжелый газойль, то коэффициент теплопередачи уменьшается на 5%.

Средние значения коэффициентов теплопередачи при нагревании и охлаждении жидкостей посредством погруженных в них змеевиков¹

Теплоносители (среды)		Величина K , $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$			
внутри змеевика	снаружи змеевика	Поверхности теплопередачи чистые, без загрязнений		Поверхности теплопередачи с обычными загрязнениями	
		естественная конвекция	принудительная конвекция	естественная конвекция	принудительная конвекция
Нагревание					
Водяной пар	Водный раствор	1200—2400	1500—2700	470—1000	700—1400
Водяной пар	Легкие масла	240—330	530—690	200—220	290—530
Водяной пар	Смазочное масло	200—290	490—630	170—200	240—490
Водяной пар	Тяжелое жидкое топливо	100—190	340—440	70—150	290—390
Водяной пар	Нефтяной битум, деготь	70—170	240—340	70—120	190—290
Водяной пар	Расплавленная сера	170—210	210—270	100—170	170—210
Водяной пар	Расплавленный парафин	170—210	210—270	120—170	190—240
Водяной пар	Меласса, кукурузная	100—190	340—440	70—150	280—390
Водяной пар	Воздух, газы	9—19	24—48	4—13	19—39
Горячая вода (высокая температура)	Водный раствор	560—690	950—1200	340—490	530—780
Горячее масло (высокая температура)	Деготь, нефтяной битум	60—150	220—320	50—100	150—240
Даугерм	Деготь, нефтяной битум	70—150	240—290	60—100	150—240
Охлаждение					
Вода	Водный раствор	530—660	950—1200	320—470	520—760
Вода	Закалочное масло	50—70	120—210	35—50	70—120
Вода	Смазочное масло	40—60	100—150	24—40	50—100
Вода	Меласса, кукурузная патока	34—48	85—130	20—35	40—73
Вода	Воздух, газы	10—20	24—48	4—13	19—40
Рассолы (хлористый кальций, хлористый натрий)	Водный раствор	480—590	860—950	240—360	390—610
Фреон, аммиак	Водный раствор	170—210	290—440	100—170	200—290

¹ Tranter Manufacturing, Inc.

ТАБЛИЦА IV-14

Коэффициенты теплопередачи в аппаратах с рубашками

Теплоноситель в рубашке	Теплоноситель в сосуде	Материал стенки	Сведения о перемешивании	Величина K , $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$
Водяной пар	Вода	Эмалированный чугун	0—400 об/мин	460—580
Водяной пар	Молоко	Эмалированный чугун	С перемешиванием	950
			С перемешиванием	1450
Водяной пар	Кипящее молоко	Эмалированный чугун	Без перемешивания	2300
Водяной пар	Молоко	Эмалированный чугун	200 об/мин	420
Водяной пар	Фруктовые соки	Эмалированный чугун	Без перемешивания	160—440
			С перемешиванием	750
Водяной пар	Вода	Чугун с неплотно прилегающей свицовой футеровкой	Без перемешивания	15
			С перемешиванием	20—44
Водяной пар	Кипящая двуокись серы	Сталь	Без перемешивания	290
Водяной пар	Кипящая вода	Сталь	Без перемешивания	910
Горячая вода	Теплая вода	Эмалированный чугун	Без перемешивания	340

Продолжение

Теплоноситель в рубашке	Теплоноситель в сосуде	Материал стенки	Сведения о перемешивании	Величина K , ккал/($m^2 \cdot ч \cdot град$)
Холодная вода	Холодная вода	Эмалированный чугун	Без перемешивания	200
Ледяная вода	Холодная вода	Керамическая	Без перемешивания	24
			С перемешиванием	34
Рассол (с низкой скоростью движения)	Шлам (после нитрования)	35—58 об/мин	155—280
Вода	Раствор алкоголята натрия	Чугун с залитым в него змеевиком («Frederking»)	С перемешиванием (при наличии перегородок)	390
Водяной пар	Испаряющаяся вода	Медь	1850
Водяной пар	Испаряющаяся вода	Эмаль	180
Водяной пар	Вода	Медь	Без перемешивания	720
			С перемешиванием	1190
Водяной пар	Кипящая вода	Медь	Без перемешивания	1200
Водяной пар	Парафин	Медь	Без перемешивания	130
Водяной пар	Парафин	Чугун	Скребокная мешалка	520
Вода	Парафин	Медь	Без перемешивания	120
Вода	Парафин	Чугун	Скребокная мешалка	350
Водяной пар	Раствор	Чугун	Двойная скребокная мешалка	850—1000
Водяной пар	Шлам	Чугун	Двойная скребокная мешалка	780—850
Водяной пар	Паста	Чугун	Двойная скребокная мешалка	610—730
Водяной пар	Кусковой материал	Чугун	Двойная скребокная мешалка	360—460
Водяной пар	Порошок (5% влажности)	Чугун	Двойная скребокная мешалка	200—250

ТАБЛИЦА IV-15

Коэффициенты теплопередачи для наружных змеевиков¹

Тип змеевика	Расстояние между витками, дюймы (мм)	Теплоноситель внутри змеевика	Жидкость внутри аппарата	Температура, °C	Величина K , ² ккал/($m^2 \cdot ч \cdot град$)	
					без цемента ³	с высоко-теплопроводным цементом
Змеевик из медных труб $\varnothing 3/8$ дюйма, закрепленных на расстоянии 24 дюйма (635 мм)	2 (50,8)	Водяной пар; $P_{изб} = 0,35 \div 3,5 ат$	Вода (малонинтенсивное перемешивание)	70—99	5—24	200—220
	$3 \frac{1}{8}$ (79,2)			70—99	5—24	240—260
	$6 \frac{1}{4}$ (158,5)			70—99	5—24	290—310
	$12 \frac{1}{2}$ (317) и более			70—99	5—24	330—350
Панельные змеевики		Водяной пар; $P_{изб} = 3,5 ат$	Тяжелое жидкое топливо (малонинтенсивное перемешивание)	70—126	5—24	100—150
				70—126	5—24	120—185
				70—116	5—24	150—200
		Водяной пар; $P_{изб} = 3,5 ат$	Кипящая вода	70—115	5—24	170—220
				100	140	230—260
				Вода	Тяжелое жидкое топливо	54—66
70—100	40—150	100—230				
54—66	20	40—100				
			110—138	30—73	120—270	

¹ Thermon Manufacturing Co.

² В расчете на единицу площади наружной поверхности труб змеевика или поверхности панельного змеевика, обращенной в сторону резервуара.

³ Коэффициенты теплопередачи для труб змеевика зависят главным образом от плотности присоединения их к стенке резервуара, а не от вида теплоносителей. Рекомендуется нижний предел этой области значений K .

греве или охлаждении отдельных резервуаров, аппаратов и трубопроводов, приведены в табл. IV-15. Данные этой таблицы показывают, что при использовании специальных высокотеплопроводных цементов (для уменьшения термического сопротивления на пути потока тепла) удается увеличить коэффициенты теплопередачи в несколько раз (почти на порядок величины).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

В. А. Андреев, Теплообменные аппараты для вязких жидкостей. Основы расчета и проектирования, Госэнергоиздат, 1961. — М. М. Андреев, С. С. Берман, В. Т. Буглаев, Х. Н. Костров, Теплообменная аппаратура энергетических

установок, Машгиз, 1963. — Ю. В. Берлинер, Поточное производство кожухотрубчатой теплообменной аппаратуры, Машгиз, 1965. — В. Г. Ильин, Теплообменные аппараты из графита для агрессивных сред, Изд. «Машиностроение», 1965. — М. А. Кичигин, Г. Н. Костенко, Теплообменные аппараты и выпарные установки, Госэнергоиздат, 1955. — В. М. Кэйс, А. Л. Лондон, Компактные теплообменники, перев. с англ. под ред. Ю. В. Петровского, Изд. «Энергия», 1967. — П. Д. Лебедев, Теплообменные, сушильные и холодильные установки, Изд. «Энергия», 1966. — Ю. В. Петровский, В. Г. Фастовский, Современные эффективные теплообменники, Госэнергоиздат, 1962. — З. В. Семилет, Оросительные теплообменники химической промышленности, Машгиз, 1961. — Ф. М. Тарасов, Тонкослойные теплообменные аппараты, Изд. «Машиностроение», 1964. — П. Г. Удьяма, Аппараты с погружными горелками, Изд. «Машиностроение», 1965.

ВЫПАРНЫЕ АППАРАТЫ

Выпаривание представляет собой процесс удаления растворителя в виде пара из раствора. Образовавшийся при выпаривании так называемый вторичный пар может быть использован для технологических нужд в зависимости от его свойств. Из аппарата выходит концентрированный раствор или твердый продукт. Тепло в выпарных аппаратах всегда передается от теплоносителя к раствору или к суспензии. Выпарные аппараты подолжны перегонным кубам или кубам ректификационных колонн, но без разделения пара на компоненты.

При проектировании выпарной установки основное внимание следует уделять режиму теплопередачи, способу отделения пара от жидкости и эффективности использования энергии. Часть установки, в которой происходит теплопередача, называют нагревательным элементом или греющей камерой. Часть, в которой пар отделяется от жидкости, называется корпусом, паровым пространством или испарительной камерой. Термином «корпус» обозначается также наименьшая часть выпарной установки, имеющая самостоятельный нагревательный элемент и паровое пространство.

При однократном выпаривании в одном или нескольких корпусах кипение происходит при одинаковом давлении. В многокорпусных выпарных установках образующийся в одном корпусе пар используется для нагревания другого корпуса, кипение в котором происходит при более низком давлении. Термин «выпарной аппарат» часто применяется для обозначения совокупности отдельных корпусов, т. е. выпарной установки.

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Теплопередача — самая важная проблема при проектировании выпарного аппарата, так как наибольшая часть капитальных затрат приходится на создание поверхности нагрева. При прочих равных условиях остаются самым высоким для данного случая условный коэффициент теплопередачи. Последний выражается в тепловых единицах в час на градус и на единицу стоимости установки. Если необходима, например, принудительная циркуляция раствора около поверхности нагрева, то условный коэффициент теплопередачи следует увеличить, учитывая стоимость этой операции.

Отделение пара от жидкости необходимо для предупреждения уноса жидкости — в противном случае неизбежны потери продукта, загрязнение вторичного пара, загрязнение или коррозия поверхности, на которой конденсируется вторичный пар. Отделение пара от жидкости в паровом пространстве также имеет большое значение в случае, когда капли раствора осаждаются

на стенках и образующиеся завихрения требуют увеличения напора циркуляционного насоса. При этом недостаточная продолжительность циркуляции приводит к уносу пара или незагрязненной жидкости в циркуляционный насос и греющую камеру.

Термодинамическая эффективность использования энергии в выпарном аппарате очень низка, так как минимальная затрата энергии равна только теплоте, которая может выделиться при обратном соединении удаленного растворителя с полученным продуктом. Так как подведенное к аппарату тепло расходуется главным образом на испарение растворителя, то действие выпарного аппарата можно оценивать только по экономичности расхода пара — в килограммах испаренного растворителя на 1 кг израсходованного пара. Тепло расходуется на 1) нагревание поступающего раствора до температуры кипения, 2) отделение удаляемого растворителя от продукта (весьма малый расход) и 3) испарение растворителя.

Расход тепла на нагревание раствора можно заметно сократить, понижая температуру кипения или организовав теплообмен между питающим раствором и уходящим продуктом и (или) конденсатом. Но наибольшего снижения расхода греющего пара можно добиться, повторно используя пары растворителя (вторичный пар). Это достигается в многокорпусных выпарных установках, где пар из первого корпуса служит греющим агентом для второго, в котором кипение происходит при более низких температуре и давлении, и так далее. Другим методом повышения степени использования энергии является применение термокомпрессии (пар сжимается в дополнительном компрессоре настолько, что конденсируется уже при более высокой температуре, и может быть использован в качестве греющего агента в том же самом корпусе выпарной установки).

ВЫБОР АППАРАТА

При выборе типа выпарного аппарата кроме режима теплопередачи имеют первостепенное значение физические свойства выпариваемого раствора и конечного продукта. Следует учитывать возможность кристаллизации раствора, необходимость удаления накипи, изменение качества продукта, коррозию и вспенивание. Если необходимо при выпаривании кристаллизующихся растворов получать кристаллы одинаковой величины, выбор аппарата обычно ограничен (предпочтителен аппарат с принудительной циркуляцией). Часто в выпарных аппаратах из раствора выпадают кристаллы, образующие на поверхности нагрева наросты. Растворимость этих кристаллов увеличивается с увеличением температуры. Отложение кристаллов на стенках аппарата можно зна-

чительно уменьшить (или прекратить совсем), подняв уровень кипящего раствора в аппарате и увеличив таким образом площадь соприкосновения горячего раствора с коркой отложившихся кристаллов.

Накипь представляет собой отложения на греющей поверхности нерастворимых солей или солей, растворимость которых уменьшается с увеличением температуры. Образование накипи можно уменьшить (или вовсе его избежать) теми же методами, что и образование наростов кристаллов. Для выпаривания жидкостей, легко кристаллизующихся или дающих накипь, следует пользоваться аппаратами, у которых интенсивность циркуляции не зависит от режима кипения. Загрязнения представляют собой осадки (не являющиеся ни солью, ни накипью), образующиеся либо в результате коррозии, либо из твердых веществ, внесенных с питающим раствором, а также отложения, имеющие место при конденсации пара. Продукты, подвергающиеся термическому разложению, выпаривают при сравнительно низкой температуре кипения и коротком времени пребывания в аппарате. Для подобных процессов некоторые типы выпарных аппаратов неприменимы (в отдельных случаях из-за низкого коэффициента теплопередачи при низких температурах). Иногда аппарат конструируется из специальных материалов, чтобы избежать металлических загрязнений продукта или каталитического действия материала аппарата на продукт. Следует принимать в расчет также коррозию, поскольку она значительно понижает общий коэффициент теплопередачи и требует применения дорогостоящих конструктивных материалов. Коррозия (или эрозия) обычно гораздо сильнее проявляется в выпарных аппаратах, чем в других типах оборудования, из-за высоких скоростей жидкости и пара, а также из-за частого присутствия в жидкости взвешенных твердых веществ и изменения концентраций выпариваемого раствора.

ТИПЫ ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ

Выпарные аппараты можно классифицировать следующим образом (по способу передачи тепла):

1) греющий агент проходит по межтрубному пространству греющей камеры, в трубах которой кипит выпариваемый раствор;

2) греющий агент проходит внутри змеевика, рубашки, между двойными стенками и т. д.;

3) греющий агент приводится в непосредственное соприкосновение с выпариваемой жидкостью;

4) нагревание ведется солнечными лучами.

Большая часть промышленных выпарных аппаратов снабжена трубчатой греющей камерой. Циркуляция жидкости вдоль поверхности нагрева может быть как естественной, так и принудительной. В последнем случае кипение не обязательно происходит на поверхности нагрева.

Выпарные аппараты с принудительной циркуляцией

Выпарные аппараты с принудительной циркуляцией (рис. IV-17, а, б, в) находят очень широкое применение в самых разнообразных производствах, хотя и не всегда экономичны. Применение насоса для обеспечения циркуляции раствора вдоль поверхности нагрева делает возможным разделение процессов теплопередачи (образования пара, кипения жидкости и кристаллизации). Насос засасывает жидкость из зоны испарения и направляет ее обратно через греющую камеру.

Циркуляция поддерживается постоянной независимо от скорости выпаривания, поэтому такие аппараты очень подходят для проведения выпаривания совместно с кристаллизацией, когда твердое вещество в растворе должно все время находиться во взвешенном состоянии. Скорость движения жидкости вдоль поверхности нагрева ограничивается мощностью насоса и увеличением коррозии (и эрозии) при высоких скоростях. Обычно скорость движения раствора в трубах лежит в пределах от $\sim 1,2$ м/сек (для растворов солей с концентрацией выше 5% в медных или латунных трубах) до ~ 3 м/сек (для слабых растворов щелочей в никелевых трубах). В тех случаях, когда коррозия не ускоряется эрозией, можно пользоваться и более высокими скоростями.

Самые высокие коэффициенты теплопередачи можно получить в аппаратах с принудительной циркуляцией, которые допускают кипение в трубах (например, рис. IV-17, а). Греющая камера в этом аппарате выходит в паровое пространство, а уровень жидкости обычно поддерживается несколько ниже верхнего конца трубок. Этот тип аппарата не следует применять для солевых растворов, потому что при кипении в трубах увеличивается возможность отложения солей на стенках (а внезапное парообразование способствует образованию большого количества центров кристаллизации и получению мелкокристаллического продукта). Такие аппараты применяются редко — в основном в тех случаях, когда ограничена высота помещения или когда при выпаривании на стенках не отлагаются соли и не образуется накипь.

Большинство выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией составляют аппараты с выносной греющей камерой (рис. IV-17, б). Греющую камеру располагают ниже линии питания (или обратной линии) испарительной камеры, с тем чтобы предотвратить вскипание раствора в трубах. Гидростатическое давление должно быть таким, чтобы исключить вскипание даже в заглушенной трубке (следовательно, имеющей температуру пара), так как при этом кристаллы в трубах не выпадают. Часто у выпарных аппаратов этого типа греющая камера горизонтальная (обычно это двухходовой кожухотрубный теплообменник); вертикальные одноходовые теплообменники применяются в качестве греющих камер в тех случаях, когда это позволяет высота помещения. Потери на трение в вертикальных камерах обычно меньше; кроме того, в них легче чистить или заменять трубки. В аппаратах с погружными трубками относительно мала опасность выделения солей в трубах, так как в них в процессе выпаривания не происходит перенасыщения раствора. Возможность образования накипи также уменьшена благодаря тому, что перенасыщение в греющей камере может возникнуть только под действием нагревания (которое можно регулировать), а не нагревания и выпаривания одновременно.

Конструктивное оформление парового пространства в аппаратах с принудительной циркуляцией зависит от свойств продукта. Иногда оно представляет собой простой центробежный сепаратор или даже кристаллизационную камеру (рис. IV-17, б и в). На рис. IV-17, в показана конструкция, часто применяемая для выпаривания растворов NaCl. Она спроектирована таким образом, что суспензия кристаллов циркулирует по всей системе. В производстве соли начальный раствор насыщен NaCl и CaSO₄ (последний является источником образования накипи). Кристаллы соли во взвешенном состоянии двигаются вниз (в рукаве для отстаивания) навстречу поднимающемуся потоку питающего раствора.

Мелкие кристаллики CaSO_4 с примесью NaCl увлекаются потоком рассола обратно в корпус, где кристаллы NaCl могут расти до достаточных размеров, а кристаллики CaSO_4 также могут служить центрами кристаллизации для выделения находящегося в растворе CaSO_4 .

повышение температуры циркулирующего раствора, причем уменьшается общая разность температур, характеризующая теплопередачу. Повышение температуры, размеры трубок, скорость движения раствора в трубках, необходимый напор циркуляционного насоса — все это влияет на выбор скорости циркуляции.

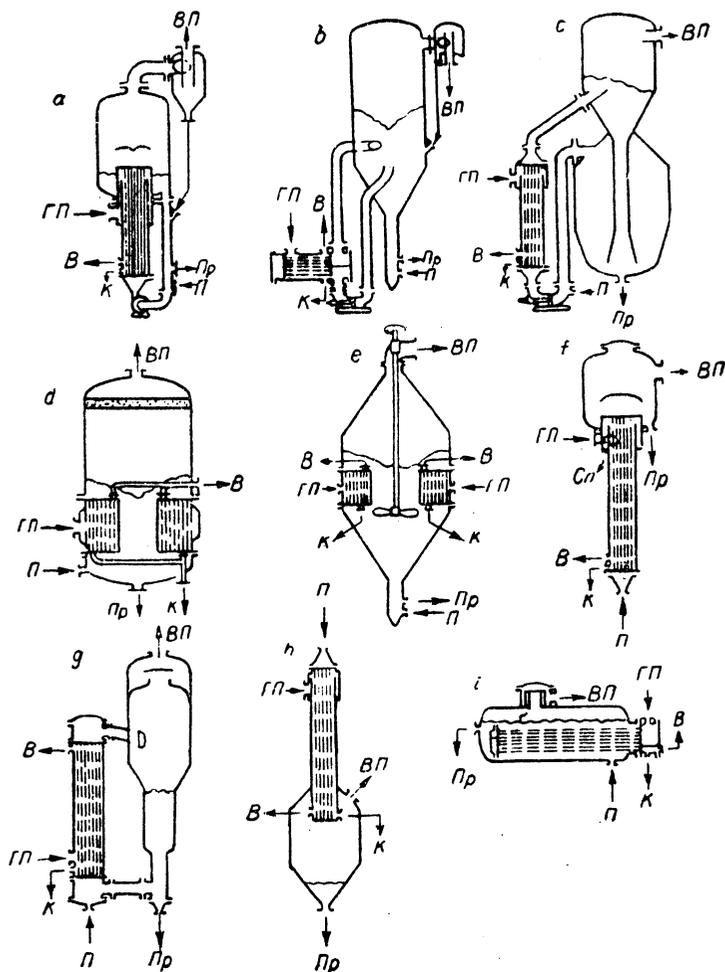


Рис. IV-17. Типы выпарных аппаратов:

a — с принудительной циркуляцией; *b* — с принудительной циркуляцией и выносной греющей камерой; *c* — для кристаллизующихся растворов; *d* — с короткими вертикальными трубками; *e* — с пропеллерной мешалкой; *f* и *g* — с длинными вертикальными трубками; *h* — с падающей пленкой; *i* — с горизонтальными трубками;
 В — воздушник; ВП — вторичный пар; ГП — греющий пар; К — конденсат;
 П — питающий раствор; Пр — продукт; Сп — спуск унесенных капель раствора.

В аппарате, изображенном на рис. IV-17, *c*, нагревание, испарение и кристаллизация ведутся раздельно. Кристаллизующееся твердое вещество находится во взвешенном состоянии в камере, расположенной ниже парового пространства, и очень мало или совсем не циркулирует через греющую камеру и испаритель. Этот тип аппарата хорошо приспособлен для выращивания крупных кристаллов, но следует избегать образования мелких кристалликов в испарительной камере.

В выпарных аппаратах с погруженными трубками и принудительной циркуляцией все тепло расходуется на

Необходимый напор часто трудно определить, так как он должен преодолевать не только обычные сопротивления трению, местные сопротивления при внезапном расширении (вход) и сужении, но также гидравлические сопротивления, возникающие в случае, когда штуцер обратной линии в испарительной камере расположен выше уровня жидкости. Увеличение потерь напора на трение обуславливается, кроме того, вскипанием в обратной линии, или турбулизацией потока в испарительной камере. Циркуляция иногда затрудняется при попадании пара во всасывающую линию насоса

(когда засасывается плохо отсепарированная от пара жидкость или образуются завихрения у штуцера всасывающей линии насоса). Иногда в самой короткой циркуляционной линии (от выхода из греющей камеры до входа в насос) жидкость, которая полностью не испарилась, начинает циркулировать по достижении состояния равновесия при давлении в паровом пространстве.

Преимущества выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией

1. Высокий коэффициент теплопередачи.
2. Повышенная скорость циркуляции.
3. Относительно медленное отложение кристаллов, возникновение накипи и загрязнение греющей поверхности (со стороны раствора).

Недостатки выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией

1. Высокая стоимость.
2. Дополнительный расход энергии на циркуляционный насос.
3. Относительно высокое время пребывания продукта в аппарате.

Область применения выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией

1. Получение кристаллических продуктов.
2. Выпаривание агрессивных растворов.
3. Выпаривание вязких растворов.

Наиболее частые затруднения, возникающие при работе выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией

1. Забивание входных отверстий трубок отложениями солей (отделившимися от стенок оборудования).
2. Ухудшение циркуляции вследствие завышенных (против расчетных) потерь напора.
3. Отложение солей из-за вскипания раствора в трубках.
4. Коррозия — эрозия.

Вертикальные выпарные аппараты с короткими трубками

Такие аппараты (рис. IV-17, *d*) называют также аппаратами Роберта или стандартными. Хотя это самый старый тип аппаратов, они широко применяются в промышленности и в настоящее время, главным образом для выпаривания сахарных растворов. Естественная циркуляция раствора вдоль поверхности нагрева вызывается кипением в трубках, которые обычно имеют диаметр 50—75 мм и длину 1,2—1,8 м. Корпус аппарата представляет собой цилиндр, чаще всего из чугуна, трубки развальцованы в горизонтальных трубных досках, имеющих диаметр, одинаковый с корпусом, и соединенных с ним. Скорость циркуляции кипящего раствора через трубки значительно больше, чем скорость подачи начального раствора, поэтому необходим дополнительный проход для обратного потока жидкости. Обычно пользуются центральной циркуляционной трубой (рис. IV-17, *d*). Для того чтобы снизить потери на трение в циркуляционной трубе, площадь сечения циркуляционной трубы должна быть того же порядка, что и суммарная площадь трубок. Таким образом, циркуляционная труба занимает почти половину диаметра греющей камеры.

Интенсивность естественной циркуляции и величина коэффициента теплопередачи в аппаратах этого типа зависят от так называемого «уровня» жидкости в трубках. Наиболее высокий коэффициент теплопередачи достигается, когда уровень паро-жидкостной смеси по внешнему водомерному стеклу находится приблизительно на половине высоты трубки. Понижение уровня против нормального влечет за собой неполное смачивание стенок трубки с тенденцией к загрязнению и быстрому уменьшению производительности. Когда в таком аппарате выпаривают растворы, склонные к отложениям солей или накопи на стенках, то обычно работают при уровне жидкости значительно выше оптимального и, как правило, выше верхнего края трубок.

Циркуляция в стандартных вертикальных выпарных аппаратах с короткими трубками зависит от режима кипения раствора, и когда кипение прекращается, все твердые частицы, взвешенные в растворе, осаждаются. Поэтому аппараты этого типа редко применяются для выпаривания с кристаллизацией. Этот недостаток можно устранить, установив в циркуляционной трубе пропеллерную мешалку (рис. IV-17, *e*). Пропеллер обычно помещают как можно ниже, чтобы уменьшить кавитацию, и заключают его в продолжение циркуляционной трубы (своего рода диффузор). Используя пропеллерную мешалку, производительность вертикального выпарного аппарата можно удвоить. В нижней части выпарного аппарата, показанного на рис. IV-17, *e*, сконструирован рукав для отмучивания кристаллов солей. Форма дна аппарата зависит также и от того, вверху или внизу расположен привод мешалки. Чтобы избежать осаждения солей при выпаривании кристаллизующихся растворов, уровень жидкости в аппарате следует поддерживать значительно выше верхнего края трубок.

Преимущества вертикальных выпарных аппаратов с короткими трубками

1. Высокий коэффициент теплопередачи при большой разности температур.
2. Отсутствие необходимости в высоком помещении.
3. Легкость механической очистки от накипи.
4. Относительно невысокая стоимость.

Недостатки вертикальных выпарных аппаратов с короткими трубками

1. Плохая теплопередача при малой разности температур и низкой температуре кипения.
2. Плохая теплопередача при выпаривании вязких жидкостей.
3. Большие производственная площадь и вес.
4. Относительно большое время пребывания продукта в аппарате

Области применения вертикальных выпарных аппаратов с короткими трубками

1. Выпаривание чистых растворов.
2. Получение кристаллического продукта (при наличии пропеллерной мешалки).
3. Выпаривание малоагрессивных жидкостей (корпус из более устойчивых материалов, чем мягкая сталь или литое железо, велик и дорог).
4. Выпаривание растворов, образующих мягкую накипь, допускающую механическую очистку греющей поверхности (аппарат снабжен короткими трубками большого диаметра).

Вертикальные выпарные аппараты с длинными трубками¹

В аппаратах этого типа (рис. IV-17, *f, g, h*) достигается наиболее полное выпаривание растворителя; здесь оно обычно обходится дешевле. Они состоят из греющей камеры в виде одноходового вертикального трубчатого теплообменника и относительно небольшого парового пространства. Обычно уровень жидкости в паровом пространстве не поддерживается постоянным, и время пребывания раствора в аппарате составляет несколько секунд. Диаметр трубок обычно составляет ~50 мм (но может быть и менее 25 мм). Длина трубок колеблется в широких пределах: от <math>< 6\text{ м}</math> до >10,5 м. Процесс выпаривания заканчивается в аппарате за один проход раствора и пара по трубке — за это время раствор достигает требуемой концентрации. В аппаратах этого типа можно концентрировать растворы едких щелочей. Так, например, при 370°С из 50%-ного раствора NaOH ($t_{\text{вх}}=150^\circ$) за однократный проход через 6-метровую никелевую трубку с наружным диаметром 22 мм получается по существу безводная щелочь.

Вертикальные выпарные аппараты с длинными трубками нашли широкое применение в бумажной промышленности для выпаривания натронных щелоков. Благодаря длинным трубкам и относительно высокому коэффициенту теплопередачи в таком аппарате можно достичь высокой производительности.

В конструкции, представленной на рис. IV-17, *f*, питание поступает в аппарат снизу (под трубки). Греющий пар подается в межтрубное пространство. Кипение начинается примерно на середине высоты трубки, и поток паро-жидкостной эмульсии с большой скоростью поступает в паровое пространство, ударяясь об отражатель, расположенный над трубками. Отражатель действует как первичный сепаратор и как отбойник пены.

Во многих случаях, когда расход начального раствора на единицу выпаренного растворителя или на единицу поверхности нагрева низок, желательно обеспечить рециркуляцию продукта. В описываемой конструкции (рис. IV-17, *f*) рециркуляция происходит через трубу, соединяющую линию продукта с линией питания.

Более высокие скорости циркуляции могут быть достигнуты в аппарате, показанном на рис. IV-17, *g*, который широко пользуются для сгущения молока. Здесь увеличено паровое пространство, и концентрированная жидкость скапливается в его нижней части. Такая конструкция может быть использована для периодического выпаривания. В этих аппаратах температура жидкости в трубках далеко не одинакова, и рассчитать ее трудно. В нижнем конце трубки раствор обычно не кипит и получаемое тепло концентрируется в ней (тепло перегрева). Так как скорость поступающего раствора обычно очень низка, низок и действительный коэффициент теплопередачи в некипящей зоне. Поднимаясь выше по трубке, раствор закипает, причем непосредственно от этой точки, температура жидкости в трубке начинает уменьшаться (потому что уменьшаются статический напор, потери на трение и ускорение). Верхнего конца трубок смесь пара и жидкости достигает при температуре, равной температуре парового пространства. Таким образом, истинная разность температур в зоне кипения всегда ниже, чем общая разность, рассчитанная по температурам греющего пара и парового пространства.

Хотя действительный коэффициент теплопередачи при кипении высок, он несколько убывает при уменьшении разности температур. Положение точки, в которой начинается кипение раствора в трубках и достигается самая высокая температура, зависит от условий работы: физических свойств исходного раствора, его температуры, скорости поступления в аппарат и от тепловой нагрузки.

На рис. IV-18 показаны изменения температуры жидкости во время работы в трубках выпарных аппаратов при постоянной конечной разности температур. Кривая 1 характеризует нормальный случай, когда исходный раствор не кипит у входа в трубку. Кривая 2 соответствует потере разности температур для случая, когда питание поступает в кипятильник при температуре кипения. Кривая 3 привведена для тех же условий, что и кривая 2, но с добавкой в исходный раствор незначительного количества поверхностно-активного вещества (0,01% типа ПАВ) для снижения поверхностного натяжения. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) способствуют образованию более тесной связи между фазами в паро-жидкостной смеси, в результате чего движение жидкости ускоряется, почти приближаясь к скорости пара, тем самым увеличивая перепад давлений в трубке. Таким образом, хотя добавки ПАВ увеличивают истинный коэффициент теплопередачи более чем на 100% (т. е. гораздо больше, чем влияет уменьшение общей разности температур), в конечном результате производительность аппарата снижается. Чувствительность этих аппаратов к изменению рабочих условий менее заметна при высоких разностях температур и температурных уровнях.

В одном из вариантов вертикального аппарата с длинными трубками исключено влияние гидростатического давления. Для этого исходный раствор подается сверху, над трубками, и раствор пленкой стекает вниз по стенкам трубок. Разделение пара и жидкости происходит обычно вниз, хотя в некоторых аппаратах этого типа пар движется противотоком к раствору. Падение давления в трубках обычно очень мало, и жидкость кипит по существу при температуре парового пространства. Аппараты с падающей пленкой широко применяются для концентрирования термолабильных материалов (например, фруктового сока), потому что время пребывания раствора в аппарате мало и жидкость не перегревается за время прохождения через аппарат, а коэффициент теплопередачи высок даже при низких температурах кипения.

Важной проблемой при конструировании аппаратов с падающей пленкой является равномерное распределение питающей жидкости по трубкам, так как для нормальной работы необходимо, чтобы вся поверхность трубок непрерывно смачивалась раствором. Для этого обычно требуется организовать рециркуляцию раствора (в случае если отношение потоков питания и выпариваемого растворителя невелико).

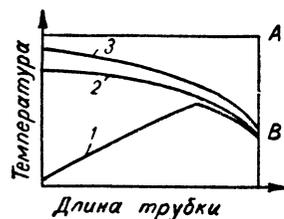


Рис. IV-18. Изменение температуры (по высоте) в вертикальных выпарных аппаратах с греющими трубками [Coulson, Mehta, Trans. Inst. Chem. Engrs, 31, 208 (1953)]:

A — температура греющего пара; B — температура парового пространства.

¹ В СССР такие аппараты называются пленочными. — Прим. ред.

На рис. IV-17, *h* представлена конструкция, которая используется в тех случаях, когда исходный раствор имеет переменную концентрацию, а упаренный — большую вязкость. Камера питания и паровое пространство разделяются несколькими перегородками, и с помощью отдельных насосов раствор пропускается через разные секции трубок параллельно. Равномерность распределения питания по отдельным трубкам достигается с помощью диафрагмы, устанавливаемой у входа в каждую трубку, или ряда перфорированных пластинок, закрепленных выше верхнего края трубок, или одной или нескольких разбрызгивающих форсунок.

Пленочные выпарные аппараты обычно не используются для кристаллизующихся растворов (или образующих твердую накипь). Однако аппараты с восходящей пленкой широко используются для выпаривания натриевого шелока (который дает мягкую накипь), а также для доведения растворов до состояния пересыщения по отношению к кристаллизующей соли. В последнем случае осадки можно быстро удалить из аппарата, увеличив скорость исходного раствора (или уменьшив скорость греющего пара) для того, чтобы опять сделать раствор ненасыщенным на короткое время. Аппараты с падающей пленкой обычно не подходят для выпаривания растворов, содержащих твердые вещества, так как в этом случае устройства для равномерного распределения исходного раствора очень часто забиваются осадком. Однако эти аппараты применяются для выпаривания морской воды, содержащей небольшие количества $Mg(OH)_2$ в суспензии (от 1 до 5%).

Благодаря простоте конструкции, компактности и обычно высокому коэффициенту теплопередачи, вертикальные аппараты с длинными трубками можно использовать для выпаривания корродирующих жидкостей. Примером может служить концентрирование высококислотных растворов для осадительной ванны в производстве искусственного шелка. В этих случаях в аппаратах устанавливаются трубки Карбата (освинцованные, гуммированные) и такие же трубные доски; паровое пространство также должно быть гуммировано. Вертикальные выпарные аппараты с длинными трубками из отполированной нержавеющей стали находят широкое применение в пищевой промышленности. Обычно аппараты, подобные изображенному на рис. IV-17, *g*, выполняют с выносной греющей камерой (чтобы облегчить доступ к трубкам для их очистки).

Преимущества вертикальных аппаратов с длинными трубками

1. Низкая стоимость.
2. Большая поверхность нагрева в одном корпусе.
3. Малое время пребывания продукта в аппарате.
4. Небольшая производственная площадь.
5. Хороший коэффициент теплопередачи при умеренной разности температур (при восходящей пленке).
6. Хороший коэффициент теплопередачи при любых разностях температур (при падающей пленке).

Недостатки вертикальных аппаратов с длинными трубками

1. Необходимость высокого помещения.
2. Непригодность для кристаллизующихся или образующих твердую накипь растворов.
3. Низкий коэффициент теплопередачи (при восходящей пленке и низкой разности температур).

4. Необходимость рециркуляции при падающей пленке.

Области применения вертикальных аппаратов с длинными трубками

1. Выпаривание чистых жидкостей.
2. Выпаривание пенящихся жидкостей.
3. Выпаривание агрессивных растворов.
4. Большие испарительные нагрузки.
5. Высокие разности температур при восходящей пленке и низкие при падающей.
6. Работа при низких температурах кипения при падающей пленке.

Наиболее частые затруднения, встречающиеся при работе вертикальных выпарных аппаратов с длинными трубками

1. Чувствительность установок с восходящей пленкой к изменениям рабочих условий.
2. Плохая равномерность распределения исходного раствора в установках с падающей пленкой.

Выпарные аппараты с горизонтальными трубками

Этот тип аппаратов (рис. IV-17, *i*) применяется редко — обычно только для приготовления питательной воды для паровых котлов и в специальной установке для выпаривания растворов, образующих твердую накипь. Здесь греющий пар поступает в трубки, а раствор — в межтрубное пространство. Аппараты Вельнер-Елинека (самая ранняя конструкция этого типа) имели прямоугольный корпус с полуцилиндрическим верхом. Их изготовляли из плоских или несколько изогнутых чугунных секций (для удобства перевозки). Выпарные установки такого типа еще и теперь иногда применяются при ограниченной высоте помещения. Более поздний вариант был создан для нужд химической промышленности; он состоит из вертикального цилиндрического корпуса с трубками, расположенными между двумя вертикальными плоскими трубными решетками, закрепленными касательно к цилиндру, ближе к его основанию. Большинство кипятильников представляет собой выпарные аппараты с горизонтальным цилиндрическим барабаном (как показано на рис. IV-17, *i*); в этом случае имеет место наибольшее отношение поверхности раздела пар — жидкость к диаметру барабана. В таких аппаратах унос жидкости с паром незначителен. Обычно изготовляют барабаны небольшого диаметра, так как эти аппараты часто работают при высоких давлениях греющего и вторичного пара.

Первые образцы аппаратов с горизонтальными трубками нельзя было использовать для выпаривания растворов, образующих осадки солей или накипь, так как очень трудно удалять осадки с наружной поверхности трубок.

На рис. IV-17, *i* показан аппарат, который применяется для выпаривания жесткой воды, образующей крайне твердую накипь. В этой конструкции расстояние между трубками больше, чем обычно, и очистка от накипи производится с помощью термических деформаций. Для этого из корпуса выпускается раствор, и трубки (находящиеся с внутренней стороны под давлением греющего пара) орошаются холодной водой. Накипь растрескивается и удаляется из аппарата. Трубки при этом должны быть достаточно гибкими и чувствительными к температурным изменениям.

Преимущества выпарных аппаратов с горизонтальными трубами

1. Очень малая высота помещения.
2. Большая поверхность раздела пара и жидкости.
3. Относительно низкая стоимость (конструкции с прямыми трубами малой производительности).
4. Хорошие коэффициенты теплопередачи.
5. Легкая полуавтоматическая очистка от накипи (конструкция с гибкими трубами).

Недостатки выпарных аппаратов с горизонтальными трубами

1. Непригодность для легко кристаллизующихся растворов.
2. Непригодность для растворов, образующих накипь (конструкция с прямыми трубами).
3. Высокая стоимость (конструкция с гибкими трубами).

Области применения выпарных аппаратов с горизонтальными трубами

1. Помещения ограниченной высоты.
2. Малотоннажные производства.
3. Выпаривание растворов, не выделяющих солей и не образующих накипи (конструкция с прямыми трубами).
4. Выпаривание растворов, образующих твердую накипь (конструкция с гибкими трубами).

Различные типы греющей поверхности

В случаях, когда мала тепловая нагрузка, а также если к продукту предъявляются особые требования или обработка его затруднительна, применяются специальные типы выпарных аппаратов.

Например, при выпаривании небольших количеств очень вязких растворов требуется интенсивное перемешивание, причем если легкость очистки является важным фактором, то пользуются обычным котлом с паровой рубашкой и мешалкой. Выпарные аппараты, обогреваемые паром, проходящим по змеевику, могут быть использованы при небольшой производительности для растворов, образующих накипь, с конструкциями, допускающими «холодное сколачивание» осадка или выемку змеевика из корпуса для очистки вручную. Другая конструкция в качестве греющих поверхностей использует теплообменники с плоскими поверхностями (пластинами), с которых легче удалить накипь, чем с изогнутых. Так, в аппарате с переключающимися каналами периодически меняется нагрузка обеих сторон поверхности нагрева: то кипящий раствор, то конденсирующийся пар. При этом накипь, образовавшаяся на стенке во время контакта с кипящим раствором, растворяется при контакте с конденсирующимся паром.

Пленочные выпарные аппараты с перемешиванием получают все большее распространение для выпаривания очень вязких растворов. Поверхность нагрева в этих аппаратах состоит из одной трубы сравнительно большого диаметра цилиндрической или конусообразной формы. Раствор распределяется по стенкам с помощью вращающейся крыльчатки, лопасти которой подходят очень близко к стенкам трубы, оставляя лишь небольшой зазор, заполняемый пленкой жидкости. Это распределительное устройство служит также для того, чтобы разбивать пену и отбивать к стенке унесенные капли раствора из центрального прохода для пара. Из-за малой поверхности нагрева, которая может быть

обеспечена одной трубой (около 20 м²), и высокой стоимости конструкции применение пленочных аппаратов с перемешиванием ограничено выпариванием термолабильных материалов при низких скоростях процесса.

Выпарные чаны-кристаллизаторы применяются главным образом для выпаривания растворов поваренной соли. Рассол содержится в мелких чанах размером 6×0,6×45 м. Температура поддерживается несколько ниже точки кипения при атмосферном давлении путем циркуляции через внешний нагреватель или паровые трубы, проложенные вдоль чана ниже поверхности рассола, либо совместно обоими методами. Испарение происходит со спокойной поверхности рассола, где растущие кристаллы принимают форму воронки. Своеобразная форма кристаллов является единственным оправданием для существования такого способа выпаривания. Предшественником пластинчатого теплообменника был плоскостной чан, нагреваемый голым огнем (способ был распространен в средние века, однако иногда используется и теперь).

Выпарные аппараты без греющей поверхности

В аппаратах с погружной горелкой выпаривание происходит за счет тепла горячих продуктов сгорания, барботирующих через раствор. Такой аппарат состоит из резервуара, содержащего раствор жидкости, горелки, погруженного в жидкость распределительного устройства для газа и системы, регулирующей горение. Так как здесь нет поверхности нагрева, на которой может осажаться накипь, то этот способ хорошо подходит для выпаривания растворов, образующих твердую накипь. Простота конструкции резервуара и горелки, изготовляемых из специальных сплавов или неметаллических материалов, позволяет использовать аппарат для выпаривания агрессивных растворов. Однако так как в этом аппарате вторичный пар смешивается с большим количеством неконденсирующихся газов, то его теплота не может быть использована, поэтому такой способ выпаривания распространен только в местностях с дешевым топливом. К недостаткам аппаратов этого типа относятся также высокие потери продукта в результате уноса и невозможность применения в тех случаях, когда имеет значение регулирование размеров кристаллов.

Дисковые или каскадные выпарные аппараты используются обычно в целлюлозно-бумажной промышленности, чтобы возвращать тепло и химикалии, унесенные газами в вытяжную трубу кипятильника. Они состоят из горизонтального вала, на котором смонтированы диски (перпендикулярно к его оси) или закреплены брусья (параллельно оси). Вал с дисками частично погружен в густой натронный шлоек, так что при вращении вала пленки раствора переносятся в поток горячего газа.

Некоторые выпарные аппараты (испарители) большой интенсивности не требуют поверхности нагрева. Примером может служить процесс перекристаллизации для разделения солей с нормальной и обратной кривой растворимости (например, NaCl и CaSO₄)¹.

Суспензия сырой смеси солей, подлежащих разделению в рециркулирующем рассоле, нагревается острым паром. Повышенная температура и разбавление раствора конденсатом вызывают растворение соли с нормальной кривой растворимости. Вторая соль остается нерастворенной и отделяется от горячего раствора, прежде чем его температура понизится в связи с ин-

тенсивным испарением. Охлаждение и потеря воды на испарение вызывают рекристаллизацию соли с нормальной кривой растворения — она отделяется от рассола перед его смешением со следующей порцией сырья для следующей инъекции пара. Эта система может работать как система многократного действия при понижении температуры за счет испарения (по ступеням) и использовании вторичного пара (по всем ступеням, кроме последней) для нагревания следующей ступени прямым вдуванием.

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА ПРИ ВЫПАРИВАНИИ

Основные положения

В то время как скорость теплопередачи в выпарных аппаратах выражается общепринятым уравнением $Q = KF \Delta t_{ср}$, коэффициент теплопередачи K для большинства типов выпарных аппаратов является функцией общей средней разности температур $\Delta t_{ср}$.

Разность температур, используемая в расчетах теплопередачи в выпарных аппаратах, является в некоторой степени произвольной величиной, так как для большинства аппаратов очень трудно определить температуру кипения раствора в каждой точке греющей поверхности. Температуру конденсации водяного пара (как наиболее часто употребляемого греющего агента) обычно определяют просто и точно, измеряя манометром давление пара в греющей камере и отыскивая соответствующую ему температуру по так называемым паровым таблицам (таблицы свойств насыщенного водяного пара). Никакой скидки на перегрев пара или переохлаждение конденсата при расчете температуры греющего пара не делается. Подобным же образом (по измерению давления в паровом пространстве над кипящей жидкостью) определяется температура насыщенного пара, которую приближенно можно считать равной температуре чистой кипящей жидкости. Разность температур греющего и насыщенного пара над кипящим раствором называется кажущейся разностью температур, а коэффициент теплопередачи, рассчитанный по этой разности температур, — кажущимся коэффициентом теплопередачи.

Повышение температуры кипения (ПТК) представляет собой разность между температурами кипения раствора и чистой воды (растворителя) при том же давлении¹. Данные по ПТК для ряда общеизвестных материалов приведены на рис. IV-19. Если температура кипения раствора в аппарате измерена, пользуются терминми разность температур с поправкой на ПТК и коэффициент теплопередачи с поправкой на ПТК. Это наиболее общие² положения о теплопередаче в описанных выпарных аппаратах, которые принимаются в основу расчета при отсутствии других более надежных данных.

¹ По принятой в СССР терминологии, ПТК называется температурной или концентрационной депрессией. — Прим. ред.

² В общем случае полезная разность температур $\Delta t_{пол}$ при выпаривании определяется как разность между общим перепадом температур и суммой всех температурных потерь $\Delta t_{пол} = \Delta t_{общ} - \sum \Delta t_{пот}$, причем $\Delta t_{общ}$ представляет собой разность между температурой греющего пара в I корпусе (если установка многокорпусная) и температурой конденсации вторичного пара в последнем корпусе.

Сумма потерь $\sum \Delta t_{пот}$ (во всех корпусах) представляет собой сумму ПТК, повышения температуры выпариваемого раствора из-за гидростатического эффекта и разности температур вследствие гидравлического сопротивления коммуникации:

$$\sum \Delta t_{пот} = \Delta t_{деп} + \Delta t_{г.э} + \Delta t_{г.с}$$

Прим. ред.

В выпарном аппарате с принудительной циркуляцией и погруженными трубками имеет место тот редкий случай, когда можно определить истинную разность температур. Температуры раствора на входе и выходе греющей камеры могут быть измерены, но термометр, измеряющий температуру отходящего раствора, должен быть установлен не слишком высоко над нагревателем в зоне, где уже начинается испарение. С другой стороны, перепад температур при прохождении раствора через греющую камеру можно рассчитать из уравнения теплового баланса и известной скорости циркуляции, а температура на входе может быть также непосредственно измерена или рассчитана по давлению пара и повышению точки кипения.

Коэффициент теплопередачи в выпарных аппаратах с принудительной циркуляцией

Коэффициент теплопередачи для аппаратов, где нет кипения на поверхности нагрева, рассчитывается по тому же методу, что и для кожухотрубного теплообменника. Коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося пара может быть рассчитан по уравнениям (III-46) и (III-49) для известного или предполагаемого устройства греющей поверхности, температуры и скорости конденсации. Коэффициент теплоотдачи со стороны жидкости может быть рассчитан по критериальному уравнению типа:

$$Nu = C Re^a Pr^m$$

где Nu — критерий Нуссельта, Re — Рейнольдса, Pr — Прандтля при $C=0,0225$. Константа C определяется из уравнения

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = C \left(\frac{\omega D \rho}{\mu} \right)^{0,8} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{0,4} \quad (IV-1)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, $вт/(м^2 \cdot град)$; D — диаметр трубки, $м$; λ — теплопроводность раствора, $вт/(м \cdot град)$; ω — скорость, $м/сек$; μ — вязкость, $кг/(м \cdot сек)$; c_p — удельная теплоемкость, $дж/(кг \cdot град)$.

Значения общего коэффициента теплопередачи для выпаривания рассола поваренной соли при скорости $1,35 м/сек$ в вертикальных медных трубках внешним диаметром $32 мм$ и длиной $6 м$ и скорости конденсации $0,0014 кг/(сек \cdot м^2)$ в зависимости от температуры кипения рассола приведены на рис. IV-20.

В выпарных аппаратах с принудительной циркуляцией, где кипение в трубках не полностью подавлено, коэффициент теплоотдачи от жидкости значительно выше. Для тех случаев, когда только температура пленки у стенки трубки выше точки кипения, Боатс и др.¹ нашли, что результаты могут быть скоррелированы по уравнению Диттуса-Бельтера с константой $C=0,0278$. В таких случаях ход температуры можно рассчитать по известной скорости циркуляции и приходу тепла.

В тех аппаратах с принудительной циркуляцией, где основная масса жидкости кипит в части длины трубки, значения константы C еще выше. Однако с началом интенсивного кипения температура жидкости начинает падать, и в этом случае очень трудно определить ход температурной кривой. Конечно, допустимо определять коэффициент теплопередачи в условиях, когда большая часть раствора еще не доведена до кипения.

¹ Boats, Badger, Meisenburg, Ind. Eng. Chem., 29, 912 (1937).

Эмпирическое уравнение для общего коэффициента теплопередачи при выпаривании в аппаратах этого типа

трубками внешним диаметром 22 мм и длиной 2,4 м, затем были включены данные нескольких работ с

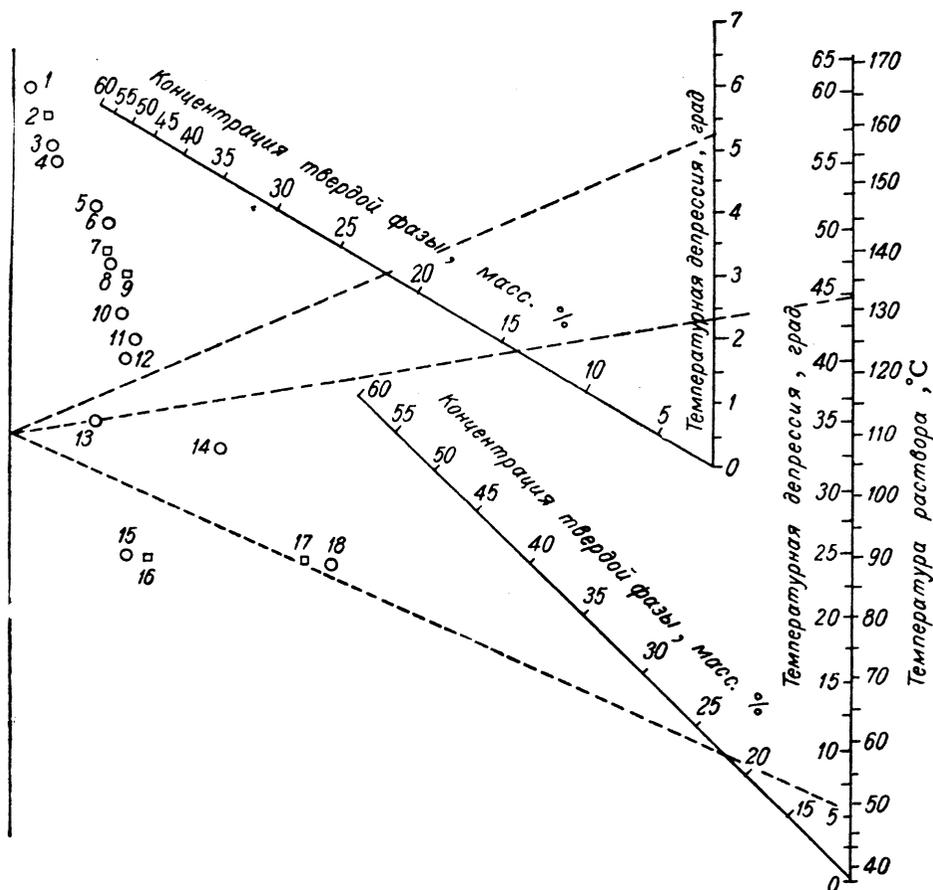


Рис. IV-19. Повышение температуры кипения (температурная депрессия) некоторых водных растворов:

Вещество	Точка	Вещество	Точка	Вещество	Точка
Азотная кислота	10	Лимонная кислота	2	Углекислый калий	7
Азотнокислый кальций	8	Сахароза	1	Хлористый калий	9
Азотнокислый литий	11	Серная кислота	12	Хлористый кальций	13
Азотнокислый натрий	5	Сернокислый аммоний	6	Хлористый литий	17
Глицерин	4	Сульфитный варочный	3	Хлористый магний	18
Едкий натр	15	Щелок	3	Хлористый натрий	14
Едкое кали	16				

Точки, обозначенные □, относятся только к атмосферному давлению.

получено, исходя из известной разности температур Δt на входе в греющую камеру¹:

$$K = \frac{14500 D^{0.57} \omega^{1.08/L}}{\mu^{0.25} \Delta t^{0.1}} \frac{\text{вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}} \quad (\text{IV-2})$$

Здесь D — средний диаметр трубки, м; ω — скорость на входе, м/сек; L — длина трубки, м; μ — вязкость жидкости, сПз. В основу уравнения первоначально были

положены результаты опытов с медными 12-миллиметровыми трубками длиной 2,4 м и 25-миллиметровыми длиной 3,6 м.

Коэффициент теплопередачи в вертикальных выпарных аппаратах с длинными трубками

В аппаратах этого типа с восходящей пленкой обычно наблюдается некипящая зона в нижней части и зона кипения в верхней. Высота некипящей зоны зависит от характеристик теплопередачи в обеих зонах и

¹ Fragen, Badger, Ind. Eng. Chem., 28, 534 (1936). См. также данные А. Ластовцева в кн. Т. Хоблера «Теплопередача и теплообменники», Госхимиздат, 1961.

от падения давления на пути двухфазного потока в зоне кипения. Работы Мартинелли с сотрудниками¹

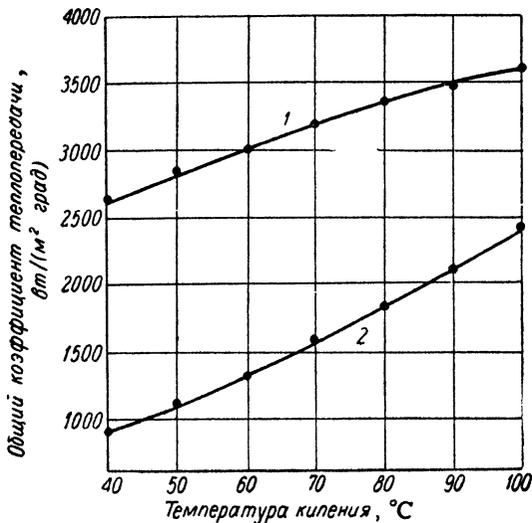


Рис. IV-20. Зависимость коэффициента теплопередачи от температуры кипения при выпаривании солевых растворов:

1—принудительная циркуляция (нагрузка 64 $\text{вт}/\text{м}^2$);
2—перемешивание в подвесной камере (40 $\text{вт}/\text{м}^2$).

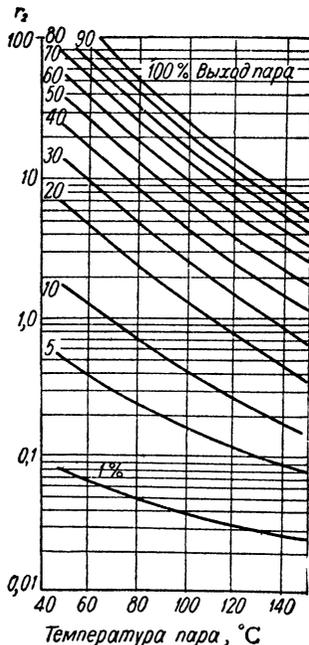


Рис. IV-21. Потери от ускорения при кипении.

позволяют предсказать величину падения давления, а из полученных уравнений можно определить частные

¹ Lockhart, Martinelli, Chem. Eng. Progr., 45, 39—48 (1949). — Martinelli, Nelson, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 70, 659—702 (1948).

коэффициенты теплоотдачи в обеих зонах. При определении падения давления легче всего воспользоваться интегральными кривыми, подобными тем, которые предложили Мартинелли и Нельсон.

Кривые для выпаривания чистой воды (рис. IV-21 и IV-22) основаны на допущении, что потоки пара и раствора оказались бы турбулентными, если бы их течение в трубке можно было наблюдать отдельно. Подобные кривые можно составить, если один или оба

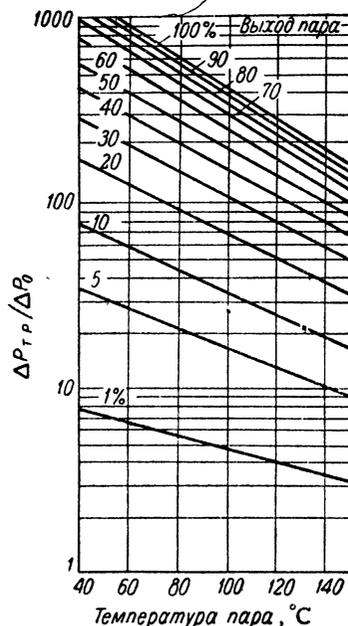


Рис. IV-22. Падение давления от трения при кипении.

потока вязкие или если свойства раствора заметно отличаются от свойств чистой воды. Применение этих кривых лучше всего показать на примере.

Пример 9. В вертикальном выпарном аппарате с длинными трубками без рециркуляции (трубки медные, внешний диаметр 32 мм, внутренний 28 мм, длина 5,55 м) массовая скорость исходного раствора 143 $\text{кг}/\text{ч}$ на 1 трубку при 55° С. Скорость испарения составляет 90 $\text{кг}/\text{ч}$ на 1 трубку при температуре насыщенного пара в паровом пространстве 66° С. Требуется найти температуру греющего пара, длину части трубки, в которой происходит кипение, и максимальную температуру жидкости в трубке (достигаемую к началу зоны кипения).

1. Определить потерю напора на трение в жидкости (без пара; предполагаемая средняя температура 68° С). Расчет ведем в следующем порядке:
 $w=0,063 \text{ м}/\text{сек}$; $G=62,5 \text{ кг}/(\text{сек} \cdot \text{м}^2)$; $\text{Re}=4300$; $(\Delta P/\Delta L)_{L_0} = 2,73 \text{ (н}/\text{м}^2)/\text{м}$ (коэффициент трения определяется по данным гл. II).

2. Определить напор ΔP_a , развивающийся благодаря ускорению движения жидкости до скорости пара. Находим долю уходящего пара:

$$y = \frac{90}{143} = 0,635$$

По рис. IV-21, $r_2=36$ при 65° С, значит:

$$\begin{aligned} \Delta P_a &= 6,2 \cdot 10^{-2} r_2^2 G^2 = \\ &= 6,2 \cdot 10^{-2} \cdot 36 \cdot 62,5^2 = 8700 \text{ н}/\text{м}^2 = 8,77 \text{ кг}/\text{м}^2 \end{aligned}$$

3. Определить потери давления на трение в зоне кипения $\Delta P/\Delta L$.

По рис. IV-22, $\Delta P_T, p/\Delta P_0 = 510$, $(\Delta P/\Delta L)_{\text{кип}} = 510 \cdot 0,00273 = 1,39$ (кг/м²)/м.

4. Определить среднее логарифмическое статического напора в зоне кипения ΔP_H .

Удельный объем пара $V_{\text{п}} = 19,2$ м³/кг; жидкости $V_{\text{ж}} = 0,0032$ м³/кг. На выходе $V = 19,2 \cdot 0,635 + 0,0032(1 - 0,635) = 12,192 + 0,0012 = 12,1932$ м³/кг; тогда

$$V_{\text{ср}} = \frac{(12,1932 - 0,0032)}{\ln(12,1932 : 0,0032)} = 0,46 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$$

$$\Delta P_H = \frac{1}{0,46} 9,81 \cdot 10^8 = 0,02 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{м}}$$

Общее падение давления в зоне кипения составляет 8,77 + (1,39 + 0,02) $L_{\text{кип}} = 8,77 + 1,41 L_{\text{кип}}$ кг/м².

5. Определить коэффициент теплоотдачи в зоне кипения. На испарение тратится:

$$q = (90 \cdot 2343 \cdot 10^3) : 3600 = 58\,500 \text{ вт}$$

(пренебрегая самоиспарением), где теплота испарения 2343×10^3 Дж/кг.

Температура пара 96°С; количество конденсата

$$\frac{q}{2270 \cdot 10^3} = \frac{58\,500 \cdot 3600}{2270 \cdot 10^8} = 93 \text{ кг/ч}$$

$$Re = \frac{4\Gamma}{\mu_{\text{ж}}} = \frac{4 \cdot 93}{\pi \cdot 0,032 \cdot 1,016} = 3480$$

где $\mu_{\text{ж}} = 1,016$ кг/(м · ч) при 96°С линейная плотность орошения

$$\Gamma = \frac{G_{\text{ж}}}{\Pi} = \frac{G_{\text{ж}}}{\pi D}$$

Тогда

$$\alpha_{\text{ср}} = 0,0312 \left(\frac{4\Gamma}{\mu_{\text{ж}}} \right)^{0,4} \left(\frac{\lambda^2 \rho^2 g}{\mu^2} \right)^{1/3} = 6400 \frac{\text{вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}}$$

6. Коэффициент теплоотдачи для пара в нижней части аппарата составляет около 75% от среднего, или около 4800 вт/(м² · град).

7. Коэффициент теплоотдачи в некипящей зоне. По уравнению (IV-1), при $C = 0,0278$ имеем:

$$\alpha_{\text{н. кип}} = 0,0278 (4300)^{0,8} (2,7)^{0,4} 0,67 : 0,028 = 760 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

где $\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 0,67$ вт/(м · град), $D_{\text{тр}} = 0,028$ м,

$$K_{\text{н. кип}} = \frac{1}{(1 : 4800) (0,028 : 0,032) + (0,002 : 170) + (1 : 760)} = 665 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

где $\lambda_{\text{Cu}} = 170$ вт/(м · град); $\delta_{\text{ст}} = 0,002$ м.

8. Коэффициент теплоотдачи в зоне кипения (принимая пропорциональность к $\omega^{0,8}$ и исходя из средней логарифмической скорости):

$$Re_{\text{ср}} = Re_{\text{ж}} (V_{\text{ср}}/V_{\text{ж}}) = (4300) (0,46 : 0,0032) = 1\,970\,000$$

$$\alpha_{\text{кип}} = 0,0225 (1\,970\,000)^{0,8} (2,7)^{0,4} 0,67 : 0,028 = 83\,500 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

$$K_{\text{кип}} = \frac{1}{(1 : 6400) (0,028 : 0,032) + 0,002 : 170 + 1 : 83\,500} = 6400 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

9. Принимая температуру пара 96°С и максимальную температуру жидкости 79°С, получим:

$$\Delta t_{\text{н. кип}} = \frac{(96 - 55) - (96 - 79)}{\ln(41/17)} = 27 \text{ град}$$

$$L_{\text{н. кип}} = \frac{143(79 - 55)}{0,089 \cdot 665 \cdot 27} = 2,5 \text{ м}$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{(96 - 66) - (96 - 79)}{\ln(30 : 17)} = 22,8 \text{ град}$$

$$L_{\text{кип}} = \frac{58\,500}{0,089 \cdot 6400 \cdot 22,8} = 4,5 \text{ м}$$

Общая длина больше требуемой и составляет 2,5 + 4,5 = 7 м. Давление (абсолютное) на выходе из трубки (при 66°С) составляет 25,63 кг/м², в начале зоны кипения 25,63 + 8,77 + 1,41 · 7 = 44,27 кг/м², что соответствует 75,6°С.

При повторном расчете примем температуру пара 97°С и максимальную температуру жидкости 76°С, тогда:

$$\Delta t_{\text{н. кип}} = \frac{(97 - 55) - (97 - 76)}{\ln(42 : 21)} = 30,8 \text{ град}$$

$$L_{\text{н. кип}} = \frac{173(76 - 55)}{0,089 \cdot 665 \cdot 30,8} = 1,86 \text{ м}$$

Исправленная тепловая нагрузка в зоне кипения, обусловленная испарением исходного раствора; составляет 58 500 - 143(76 - 66) · 0,74 = 57 400 вт. Учитывая, что

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{(97 - 66) - (97 - 76)}{\ln(31 : 21)} = 26,3 \text{ град}$$

$$L_{\text{кип}} = \frac{57\,400}{0,089 \cdot 6400 \cdot 26,3} = 3,78 \text{ м}$$

Общая длина равна 1,86 + 3,78 = 5,64 м (требуемая 5,55 м). Давление (абсолютное) в начале зоны кипения 25,63 + 8,77 + 1,41 · 5,64 = 42,35 кг/м², что соответствует 75,2°С.

В случае, когда давление греющего пара задано, этот метод расчета можно использовать для определения необходимой длины трубки, однако чаще в зависимости от длины трубки регулируют нагрузку.

Этот метод расчета усовершенствован Джекобом и др.¹ Он основан на составлении дифференциальных уравнений, описывающих гидравлические и тепловые процессы при выпаривании, и последующем интегрировании результатов. Исследованы частные (пленочные) коэффициенты теплоотдачи для различных жидкостей, кроме воды. Коулсон и Макнили² получили следующее выражение, с помощью которого скоррелировали также данные Бэджера, полученные для воды:

$$Nu = (1,3 + 128D) Pr_{\text{ж}}^{0,9} Re_{\text{ж}}^{0,23} Re_{\text{г}}^{0,34} \left(\frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{г}}} \right)^{0,25} \frac{\mu_{\text{г}}}{\mu_{\text{ж}}} \quad (\text{IV-3})$$

где Nu — критерий Нуссельта, рассчитанный по теплопроводности жидкости; D — диаметр трубки, м; $Pr_{\text{ж}}$ — критерий Прандтля для жидкости; $Re_{\text{ж}}$ и $Re_{\text{г}}$ — критерий Рейнольдса для жидкости и для пара (газа). Критерии Рейнольдса рассчитаны исходя из положения, что каждый поток течет в трубке отдельно.

Дополнительную поправку следует вводить тогда, когда паровая фракция настолько велика, что остающаяся жидкость уже не может смочить всю трубку или когда скорость паро-жидкостной смеси на выходе из трубки приближается к скорости звука.

Многие исследователи³ наблюдали падение коэффициента теплоотдачи, когда масса паровой фракции достигала 80% (при этом стенки трубки становились сухими). Другие⁴ нашли, что «звуковой удар» происходит при удивительно низких скоростях потока.

Упрощенный метод расчета, описанный выше, не учитывает действия поверхностного натяжения. Стреле и др.⁵ добавляли к выпариваемому раствору ПАВ и нашли, что при этом коэффициент теплоотдачи кипящего раствора изменяется обратно пропорционально квадрату поверхностного натяжения. Коулсон и Мета⁶

¹ Jacob et al.; Johnson; Guerrieri, Tatty, Dengler, Addoms, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 18, 52, 29, 37, 69 и 95 соответственно (1956).

² Coulson, McNeely, Trans. Inst. Chem. Engrs, 34, 247 (1956).

³ McAdams, Woods, Bryan, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs (1940). — Dengler, Addoms, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 18, 52, 95 (1956). — Stroebe, Baker, Badger, Ind. Eng. Chem., 31, 200 (1939).

⁴ Scheweppe, Foust, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 5, 49, 77 (1953). — Harvey, Foust, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 5, 49, 91 (1953).

⁵ Stroebe, Baker, Badger, Ind. Eng. Chem., 31, 200 (1939).

⁶ Coulson, Mehta, Trans. Inst. Chem. Engrs, 31, 208 (1953).

определили, что показатель степени должен быть равен —1,4. Более высоким коэффициентам теплоотдачи при низком поверхностном натяжении соответствует более высокий перепад давления, вероятно потому, что более тесная связь между паром и жидкостью, существующая при низком поверхностном натяжении, является причиной ускорения движения жидкой фракции до скорости, близкой к скорости пара. Разность давлений ΔP_a , обусловленная этим ускорением (см. пример 9), учитывает некоторое скольжение. В предельном случае (при низком поверхностном натяжении) эту величину при допущении существования потока «тумана» (а не скольжения) в аппарате можно определить из уравнения:

$$\Delta P_a = y (V_g - V_{ж})^2 G^2 d_n / m^2 \quad (IV-4)$$

где y — паровая фракция, массовая доля; V_g , $V_{ж}$ — удельные объемы газа (пара) и жидкости, m^3/kg ; G — массовая скорость, $kg/(сек \cdot m^2)$.

Хотя вышеприведенные методы имеют большое значение для детального расчета выпарных аппаратов и для определения влияния изменения режима движения потоков, они слишком сложны для предварительных подсчетов или определения стоимости установки. На рис. IV-23 показаны обычные пределы изменения общего коэффициента теплопередачи для вертикальных выпарных аппаратов с длинными трубками, наиболее широко применяющихся в промышленной практике.

Высокие коэффициенты теплопередачи имеют место при выпаривании разбавленных растворов, а низкие — при выпаривании вязких жидкостей. Пунктир на рис. IV-23 представляет (приблизительно) нижний предел для жидкостей с вязкостью около $0,1 \text{ н} \cdot \text{сек}/m^2$. Вертикальные выпарные аппараты с длинными трубками плохо

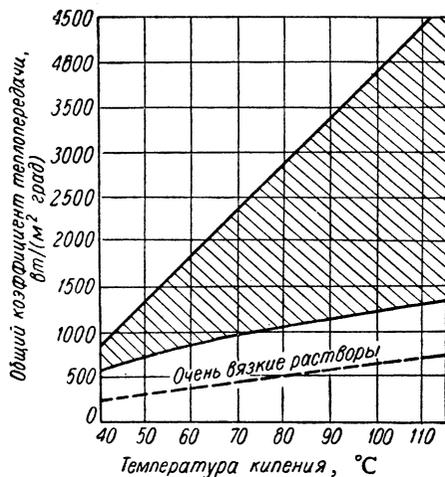


Рис. IV-23. Пределы изменения общего коэффициента теплопередачи в вертикальных выпарных аппаратах с длинными трубками.

работают при низких значениях общей разности температур. Это подтверждается рис. IV-24, на котором представлены данные для морской воды, выпариваемой в аппарате с ланунными трубками диаметром 50 мм и длиной 7,2 м. Исходный раствор поступал в аппарат нагретым до температуры кипения при давлении парового пространства. Скорость подачи исходного раствора

изменялась от 1,5 до 3,0 $kg/мин$ на трубку при наиболее высокой температуре и от 2,25 до 7,5 $kg/мин$ при самой низкой.

Режим выпарных аппаратов с падающей пленкой определяется аналогично режиму теплообменников с

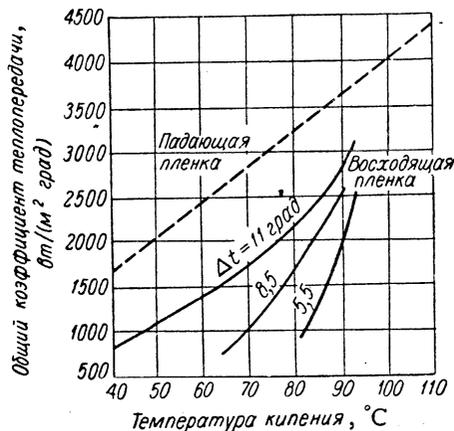


Рис. IV-24. Зависимость общего коэффициента теплопередачи от температуры кипения при выпаривании морской воды в вертикальных аппаратах с длинными трубками.

падающей пленкой для некипящих жидкостей. Обычно жидкость стекает вниз по стенкам трубки в виде пленки, не смешиваясь с паром, занимающим середину трубки, и не ускоряясь им. Температура кипения в трубках выше, чем в паровом пространстве, потому что потери давления из-за трения и перегрев пара вызывают образование пузырьков пара в пленке¹. Оба эти фактора можно учесть при расчете теплопередачи. Они ведут к уменьшению общего коэффициента теплопередачи (ниже общего коэффициента в отсутствие кипения).

Коэффициент теплопередачи в вертикальных выпарных аппаратах с короткими трубками

В этом случае коэффициент теплопередачи можно определить по методам, разработанным для вертикальных выпарных аппаратов с длинными трубками с рециркуляцией (см. выше). Работа аппарата в первую очередь зависит от температуры, общей разности температур и вязкости. Уровень жидкости также может оказывать серьезное влияние на теплопередачу, но это обычно случается лишь тогда, когда он оказывается ниже безопасного, принятого в промышленной практике. На рис. IV-25 приведены значения общих коэффициентов теплопередачи для выпарных аппаратов с кольцевой циркуляционной трубой при работе с кипящей водой (трубки стальные, внешний диаметр 50 мм, длина 1,2 м). Уровень раствора поддерживался у верха трубной решетки. Фауст и др.² измерили скорость рециркуляции и коэффициент теплопередачи в таких же аппаратах, но с трубками диаметром 37 мм, длиной

¹ Sinek, Ph. D. Thesis, Univ. of Michigan, 1961.

² Foust, Baker, Badger, Ind. Eng. Chem., 31, 206 (1939).

1,2 м в пределах изменения разности температур от 7 до 26 град.

В пределах нормальных уровней жидкости (в данном случае воды) результаты исследований могут быть представлены уравнением:

$$K = \frac{870 (\Delta t)^{0,22} P_r^{0,4}}{(V_r - V_{ж})^{0,37}} \quad (IV-5)$$

справедливым для истинной температуры кипения раствора, которая в этих условиях на ~1 град выше температуры парового пространства.

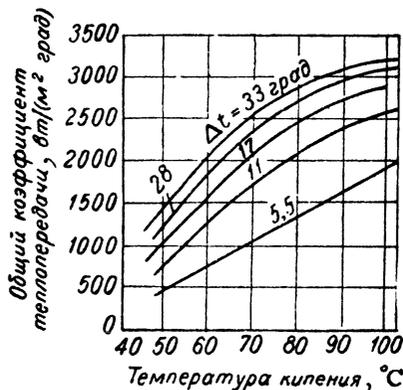


Рис. IV-25. Зависимость общего коэффициента теплопередачи от температуры кипения при выпаривании воды в аппаратах с короткими трубками [Badger, Shepard, Chem. a. Met. Engrs., 23, 281 (1920)].

Подробные исследования работы выпарных аппаратов с пропеллерной мешалкой не проводились. О работе самих пропеллеров в условиях кавитации известно недостаточно для того, чтобы рассчитывать скорость циркуляции.

Коэффициенты теплопередачи в выпарных аппаратах других типов

Выпарные аппараты с горизонтальными трубками работают так же, как и с вертикальными, и коэффициенты теплопередачи для них характеризуются величинами одного и того же порядка. Некоторые данные для процесса выпаривания воды опубликованы¹.

Значения коэффициентов теплопередачи (без учета загрязнений) в аппарате змеевикового типа (трубки из меди) для выпаривания морской воды приведены на рис. IV-26.

Коэффициент теплопередачи в выпарных аппаратах пленочного типа² с перемешиванием зависит прежде всего от вязкости жидкости, и обычно эти аппараты применимы только для очень вязких растворов. На рис. IV-27 представлены обычные пределы изменения общего коэффициента теплопередачи для этого случая.

При работе с невязкими жидкостями в пленочном

выпарном аппарате (если сделать рифленой внешнюю сторону поверхности нагрева) можно получить очень

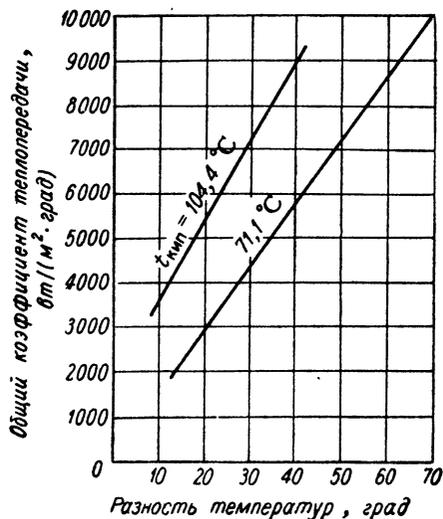


Рис. IV-26. Общий коэффициент теплопередачи для морской воды в выпарных аппаратах со змеевиками [Hillier, Proc. Inst. Mech. Engrs (London), 18 (7), 295 (1953)].

высокие коэффициенты теплопередачи¹, хотя экономически это может оказаться невыгодным.

Теплопередача в присутствии неконденсирующихся газов

Когда греющим агентом является вторичный пар из предыдущего корпуса выпарной установки, в нем могут оказаться неконденсирующиеся газы, присутствие которых значительно снижает коэффициент теплоотдачи конденсирующегося пара. Мейзенберг и др.² определяли значения коэффициента теплоотдачи конденсирующегося пара в присутствии воздуха:

$$\alpha_{конд} = 3,82 \left(\frac{\lambda^3 \rho^2 g \Delta t}{L \mu} \right)^{0,25} \left(\frac{1}{C} \right)^{0,11} \quad (IV-6)$$

где \$C\$ — средняя массовая доля воздуха во входящей смеси пара и газа, колеблющаяся от 0,001 до 0,040; \$\Delta t\$ — изменение энтальпии, дж/кг; \$\alpha_{конд}\$ — коэффициент теплоотдачи, вт/(м²·град).

Теплопередача через поверхности нагрева из различных металлов

Результаты испытаний выпарных аппаратов с горизонтальными медными и стальными трубками³ указывают на очень большое влияние чистоты греющей поверхности на коэффициент теплопередачи. Однако требуемая степень чистоты поверхности достигалась с

¹ Lustenader et al., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, Paper 59-SA-30, 1959.

² Meisenberg, Boarts, Badger, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, 622 (1936)

³ Pridgeon, Badger, Ind. Eng. Chem., 16, 474 (1924).

¹ Badger, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 13, 139 (1921).

² Выпариваемый раствор в пленочном аппарате движется вдоль поверхности нагрева в виде тонкой пленки. — Прим. ред.

большим трудом, а расположение трубок и уровень раствора в них менялись по ходу опытов таким образом, что провести обобщение полученных результа-

сравнение опытных данных для растворов сахара и сульфитных шлоков в тех же выпарных аппаратах с вязкостью ~ 240 спз [или $0,242$ н/(сек·м²)] и нашли учиты-

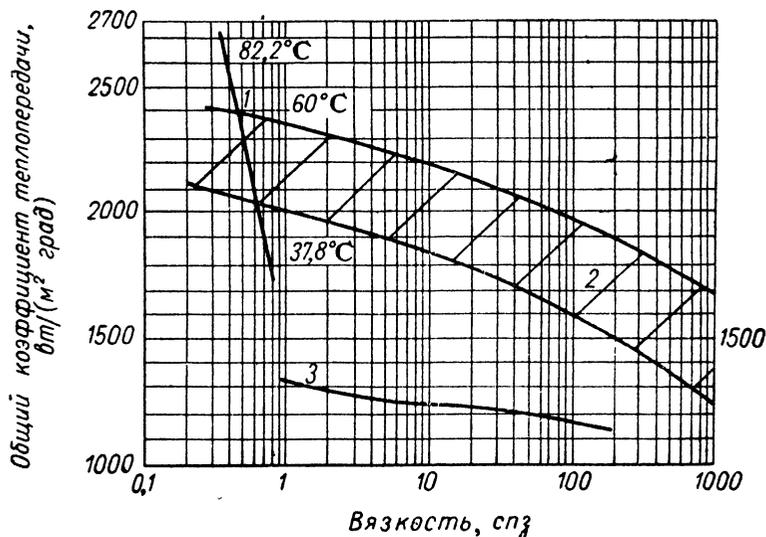


Рис. IV-27. Общий коэффициент теплопередачи для растворов различной вязкости в выпарных аппаратах с перемешиванием:

- 1—вода при 1010 об/мин [Leniger, Veldstra, Chem.-Ing.-Techn., 31, 493 (1959)];
2—окружная скорость 13,2 м/сек [Lindsay, Chem. Eng., 60 (4), 227 (1953)];
3—сахарный раствор при 37,8°C [H a u s c h i l d, Chem.-Ing.-Techn., 25, 573 (1953)].

тов было затруднительно. Другие исследователи¹ считают влияние состояния поверхности или материала трубок на коэффициент теплоотдачи при кипении раствора в промышленных рабочих условиях очень малым или совсем его не обнаруживают.

Влияние свойств жидкости на теплопередачу

Большая часть приведенных выше данных о теплопередаче при выпаривании относится к воде или к разбавленным растворам, близким по своим свойствам к воде. Теплопередача при выпаривании других растворов зависит от применяемого выпарного аппарата. Для выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией были предложены расчетные методы, позволяющие учитывать влияние свойств испаряемой жидкости. Для аппаратов с естественной циркуляцией установлено, что наиболее важной переменной в случае обработки водных растворов является вязкость. Бэдджер² нашел, что общий коэффициент теплопередачи, как правило, изменяется обратно пропорционально вязкости, если основное сопротивление теплопередаче представляет кипящий раствор. В частности, при выпаривании растворов патоки в аппаратах с принудительной циркуляцией, в которых было допущено кипение в трубах. Коатс и Бэдджер³ установили, что при вязкости раствора 5—30 спз общий коэффициент теплопередачи выражается формулой

$$K = \frac{1,32 \cdot 10^4}{\mu_{ж}^{1,24}} \frac{вт}{м^2 \cdot град}, \text{ Фражен и Бэдджер }^4 \text{ провели}$$

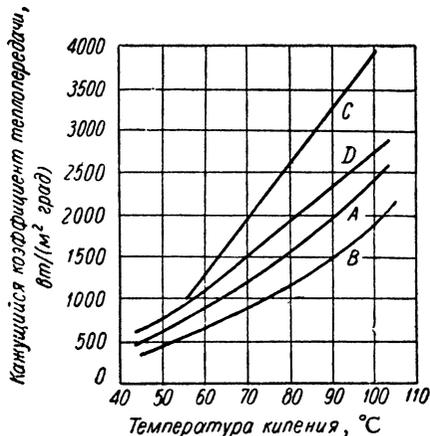


Рис. IV-28. Результаты испытаний заводских выпарных установок для сахарных растворов (K e r g, Louisiana Agr. Expt. Sta. Bull. 149, 1915):

A—вертикальные аппараты с короткими трубками и центральной циркуляционной трубой; B—стандартные аппараты с горизонтальными трубками; C—аппараты Лилли (с горизонтальными трубками и принудительной циркуляцией); D—вертикальные аппараты с длинными трубками.

вающее влияние природы выпариваемого раствора на теплопередачу отношение, которое включает вязкость в степени 0,25.

О влиянии вязкости на теплопередачу в вертикальных выпарных аппаратах с длинными трубками

¹ Аверин, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 116 (1954). — Cou l s o n, M c N e e l y, Trans. Inst. Chem. Engrs, 34, 247 (1956).

² B a d g e r, Heat Transfer and Evaporation, New York, 1926, pp. 133—134.

³ C o a t s, B a d g e r, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 32, 49 (1936).

⁴ F r a g e n, B a d g e r, Ind. Eng. Chem., 28, 534 (1936).

опубликовано мало работ. Чесна и др.¹ нашли, что общий коэффициент в некипящей зоне изменяется обратно пропорционально вязкости в степени 0,7 (для сахарных растворов). Коулсон и Мета² определили, что значение экспоненты должно быть равно $-0,44$, а Стребе и др.³ пришли к выводу, что влияние вязкости на коэффициент теплоотдачи в зоне кипения может быть учтено, если показатель степени применять равным $-0,3$.

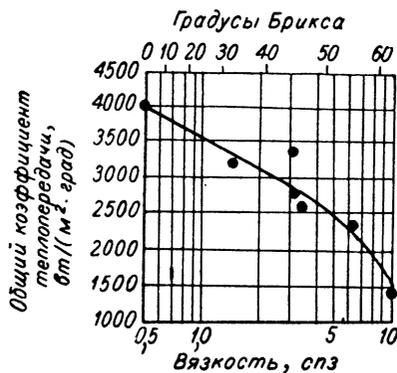


Рис. IV-29. Влияние вязкости на общий коэффициент теплопередачи в вертикальных выпарных аппаратах с короткими трубками (Kerr, Louisiana Agr. Expt. Sta. Bull. 149, 1915).

На рис. IV-28 приведены данные по эксплуатации различного типа выпарных проточных аппаратов нормальных размеров для упаривания растворов тростникового сахара до конечной вязкости 5 спз. Рисунок

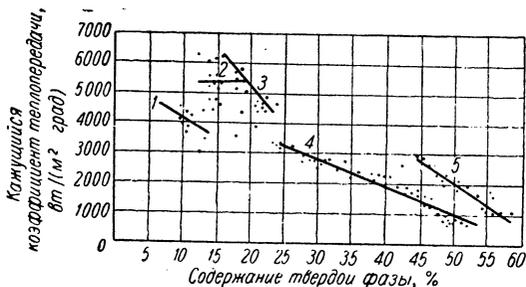


Рис. IV-30. Коэффициенты теплопередачи в выпарных аппаратах для сульфитных щелоков [Badger, Eng. Chem., 19, 677 (1927)].
Температура кипения:
1—99,5°С; 2—90°С; 3—86°С; 4—55°С; 5—55 и 99,5°С.

показывает зависимость кажущихся коэффициентов теплопередачи от температуры кипения раствора. Следует отметить, однако, что температурная депрессия сахарных растворов настолько низка, что она не может за-

метно сказаться на теплопередаче. Данные, представленные на рис. IV-29, получены для лабораторного вертикального выпарного аппарата с короткими трубками (диаметр 44 мм, длина 600 мм) при выпаривании сахарных сиропов, кипящих при 57°С при общей разности температур 11 град.

Данные по теплопередаче при выпаривании сульфитных щелоков (рис. IV-30) получены в аппарате с принудительной циркуляцией (с помощью насоса) в условиях, приведенных в табл. IV-16. Условия стремились

ТАБЛИЦА IV-16

Условия выпаривания сульфитных щелоков в многокорпусной выпарной установке

Трубки никелевые, внешний диаметр 22 мм, ■
внутренний 18 мм, длина 2,4 м

Условия проведения процесса	Корпус				
	I	II	III	IV	
Температура кипения раствора, °С . . .	99	99	90	75	55
Общая разность температур, град	11	20	11	14	25
Концентрация твердой фазы, %	8—12	45—59	13—17	18—23	24—52
Вязкость (приблизительно), спз	0,4—0,5	6—30	0,5	1—1,2	16—80
Средняя скорость на входе, м/сек	3,45	2,28	2,37	2,13	2,82
Средний перепад давления, м вод. ст.	4,5	7,3	4,6	5,8	6,9

приблизить к существующим в аппаратах с проточным питанием. Концентрированный раствор был испытан при температуре кипения в I корпусе, чему соответствует кривая 5 на рис. IV-30 (для высоких концентраций твердой фазы).

ОТДЕЛЕНИЕ ЖИДКОСТИ ОТ ПАРА

Потери продукта в выпарных аппаратах происходят в результате вспенивания, разбрызгивания и уноса капель раствора при кипении. При выборе типа аппарата потери обычно не учитываются. Никаких норм на потери при выпаривании не устанавливается, так как стоимость продукта может колебаться в очень широких пределах.

Потери при вспенивании обычно являются результатом присутствия в выпариваемой жидкости коллоидов, веществ, понижающих поверхностное натяжение, и мелкодисперсных твердых частичек. Для предотвращения вспенивания применяют растительные масла, жирные кислоты, сульфированное касторовое масло, силиконовые препараты. Используют также струю пара, ударяющуюся о поверхность пены, или перемешают верхний слой продукта (в котором, по-видимому, концентрируются пенообразующие вещества). Иногда работают с очень низким уровнем жидкости, чтобы пена разрушалась при соприкосновении с поверхностью нагревателя. Если на пути движущегося с большой скоростью

¹ Cessna, Leintz, Badger, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 759 (1940).

² Coulson, Mehta, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 31, 208 (1953).

³ Stroebe, Baker, Badger, Ind. Eng. Chem., 31, 200 (1939).

потока паро-жидкостной смеси поместить отбойник, то пена, ударяясь о перегородку, разрушается механически; этим объясняется предпочтение для выпаривания пенящихся жидкостей вертикальных аппаратов с длинными трубками с принудительной циркуляцией и пленочных с перемешиванием. Часто причиной вспенивания является наличие воздуха и других газов, растворенных в жидкости, а также воздух, просачивающийся через неплотности в жидкости (ниже ее уровня).

Потери от разбрызгивания обычно незначительны, если высота парового пространства достаточна. Необходимая высота зависит от интенсивности кипения. Так, например, высота в 2,4—3,6 м и больше предусматривается в вертикальных аппаратах с короткими трубками, где жидкость и пар, выходящие из трубок, с силой устремляются вверх. В аппаратах с принудительной циркуляцией, где жидкость совершает круговое движение, нужна меньшая высота. Это относится и к вертикальным аппаратам с длинными трубками, где восходящая паро-жидкостная смесь ударяется об отбойную перегородку.

Потери от уноса возникают из-за наличия в паре мелких капелек жидкости, которые не могут осесть при большой скорости потока пара. Величина потерь зависит от размеров капелек и скорости пара. Предельную скорость потока для капли данных размеров можно определить из закона Стокса:

$$G = C' \sqrt{\rho_{\text{п}} (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}})} \quad (\text{IV-7})$$

где G — массовая скорость пара, $\text{кг}/(\text{сек} \cdot \text{м}^2)$, $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{п}}$ — плотность жидкости и пара, $\text{кг}/\text{м}^3$. Постоянная C' является мерой величины частиц жидкости, которые уносятся паром. О размерах образующихся капелек, а также о зависимости их от типа аппарата известно очень мало.

Имеющиеся данные представлены на рис. IV-31 в виде зависимости фактора очистки (в килограммах пара на килограмм раствора того же состава, что и в аппарате) от постоянной C' . Кривая 1 вычерчена по данным, полученным главным образом на вертикальных выпарных аппаратах с короткими трубками. Данные Чессына и Бэджера (отмечены точками) относятся к аппарату с принудительной циркуляцией (рис. IV-17, а), в котором смесь пара и жидкости ударяется об отбойную перегородку в форме зонтика. Во всех случаях массовая скорость рассчитывалась по наибольшему поперечному (горизонтальному) сечению потока пара. Кривая 2 построена по данным, полученным для пара и рассола, движущихся в колпачковой колонне. Эти данные были экстраполированы до расстояния между тарелками 0,9 м. Так как в этом случае не происходит испарения, то размеры получаемых капелек, вероятно, больше обычного и потери от уноса меньше. При очень низких скоростях потока пара, соответствующих низким величинам C' , возможно увеличение потерь от уноса. Очевидно, при спокойном кипении пузырьки пара имеют больше времени, чтобы разрушиться, причем окружающая их пленка тоньше и капельки мельче. Это явление было замечено¹ при значениях фактора очистки больше 10^4 .

Потери от уноса при разбрызгивании часто наблюдаются в выпарных аппаратах, если исходный раствор нагрет выше температуры кипения. Если при этом входной штуцер расположен выше (или только немного ниже) уровня жидкости, то потери от уноса могут быть чрезмерными. Аналогичное явление наблюдалось

в выпарном аппарате с короткими трубками, когда питание поступает только в одной точке¹. Разбрызгивание раствора происходит также и при работе аппаратов с принудительной циркуляцией, так как в этом случае температура раствора значительно повышается при прохождении через греющую камеру и создаются широкие возможности для мгновенного испарения циркулирующей жидкости в паровом пространстве. При

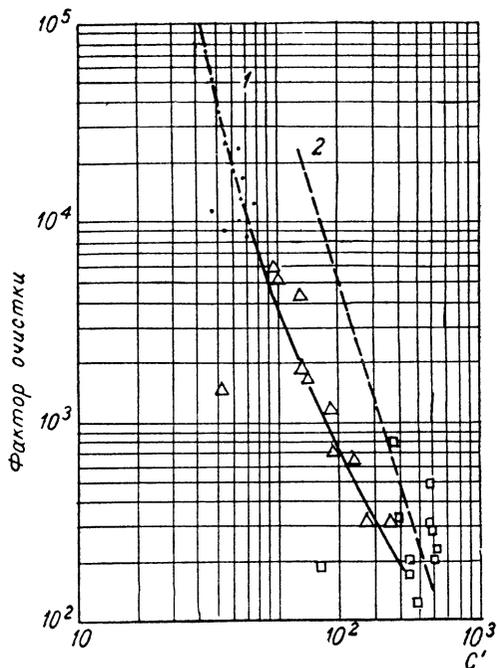


Рис. IV-31. Потери от уноса (по данным различных исследователей):

- Cessna, Badger, Ind. Eng. Chem., 26, 485 (1934).
- Manowitz, Bretton, Horrigan, Chem. Eng. Progr., 51, 313 (1955).
- △ △ △ Carpenter, Othmer, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 549 (1955).
- Holbrock, Baker, Ind. Eng. Chem., 26, 1063 (1934).
- □ □ Kerr, Louisiana Agr. Expt. Sta. Bull. 149, 1915.

плохой регулировке вакуума (особенно при пуске установки) может образоваться значительно большее количество пара, чем то, на которое рассчитан выпарной аппарат, и это тоже влечет за собой увеличение потерь от уноса.

Для снижения потерь от уноса часто используются сепараторы (каплеотделители). Существует целый ряд специальных конструкций, основанных на изменении направления потока пара, который движется с большой скоростью. Типичные сепараторы показаны на рис. IV-17, причем вовсе не обязательно использовать их только в тех аппаратах, в которых они изображены. Наиболее часто употребляют в качестве сепаратора циклон с выходным отверстием, направленным вверх или вниз. Циклон может быть расположен также вокруг части греющей камеры (рис. IV-17, f). Отделение

¹ Manowitz, Bretton, Horrigan, Chem. Eng. Progress, 51, 313 (1955). — O'Connell, Pettyjohn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 795 (1946).

¹ Kerr, Louisiana Agr. Expt. Sta. Bull., 149, 1915.

капель и брызг жидкости от потока пара увеличивается при увеличении скорости на входе в сепаратор, но это влечет за собой некоторое падение статического давления и связанное с этим уменьшение общей разности температур. Гидравлическое сопротивление сепаратора исследовал Лоуренс¹, исходя из скорости во входной трубе. Сепараторы-циклоны могут быть тех же размеров, что и циклоны для отделения пыли, работающие при скоростях ~ 30 м/сек и атмосферном давлении (размеры могут быть и увеличены с целью уменьшения потерь полезной разности температур). Так как действие сепаратора характеризуется законом Стокса, уравнение (IV-7) можно использовать для давлений, отличающихся от атмосферного, принимая $C' \leq 9000$.

Проволочные сетки являются также эффективными каплеотделителями, если выпариваются чистые растворы и нет опасности загрязнить ячейки твердыми частицами. Проволочные сетки из различных сплавов натягивают либо в широкой части парового пространства (рис. IV-17, d), либо в узкой. Гидравлическое сопротивление сетки составляет $\sim 12,5$ мм вод. ст., а эффективность отделения капель² — свыше 99,8% при скорости пара от 2,5 до 6 м/сек.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ

Однокорпусные выпарные аппараты

Этими аппаратами пользуются в тех случаях, когда не требуется высокой производительности, когда греущий пар дешев, когда раствор настолько агрессивен, что требуются очень дорогие конструкции из специальных материалов, или когда вторичный пар настолько загрязняется, что в дальнейшем не может быть использован. Процесс в однокорпусном аппарате может идти периодически, полупериодически, непрерывно-периодически или непрерывно. В периодически действующих аппаратах загрузка, выпаривание и выгрузка являются последовательными операциями. В настоящее время такой метод работы встречается довольно редко, так как требует большой емкости аппарата (чтобы вместить сразу весь объем перерабатываемого раствора), а также достаточно низкого расположения греющей камеры (чтобы греющая поверхность не обнажалась до окончания выпаривания). Более употребителен полупериодический метод, когда питание поступает в аппарат непрерывно до тех пор, пока не будет достигнута желаемая нагрузка.

В аппараты, действующие непрерывно-периодически, питание поступает непрерывно, а разгрузка упаренного раствора производится периодически. Иногда идет непрерывная циркуляция из сборника питания в аппарат и обратно до тех пор, пока вся загрузка не достигнет требуемой концентрации. В аппаратах непрерывного действия подача питания и разгрузка продукта производятся непрерывно, причем концентрации питания и продукта постоянны.

Выпарные аппараты с термокомпрессией

Простейшим (но не самым дешевым) средством снизить расход энергии на выпаривание является сжатие (механическое или в пароструйном компрессоре) вторичного пара из однокорпусной выпарки до такого состояния, чтобы он мог служить греющим агентом в том

же аппарате. Чтобы удержать в разумных пределах расходы на компрессию (и общий расход энергии), установка должна работать при низкой общей разности температур (обычно 6—12 град), что осуществимо лишь при большой греющей поверхности, а это значительно снижает преимущества термокомпрессии. Такие выпарные аппараты широко распространены в Европе в связи с наличием дешевой гидроэлектроэнергии и сравнительно дорогостоящего топлива для получения пара. В США термокомпрессивные выпарные аппараты применяются только в двух случаях: для концентрирования фруктовых соков, выпаривание которых должно производиться при низких температурах (применение многокорпусной выпарки в этом случае нерентабельно) и для опреснения морской или солоноватой воды — с механическими компрессорами. Двигатель, компрессор, сам выпарной аппарат и вспомогательные части компактно монтируются на специальной площадке. Эти установки широко используются в военном флоте и на отдаленных базах, так как топливо для них требует гораздо меньше места, чем запас пресной воды.

Для механической термокомпрессии используются поршневые, ротационные, одноступенчатые или многоступенчатые турбокомпрессоры. Ротационные компрессоры непрактичны и применяются только для мало-мощных переносных опреснителей морской воды. Производительность многоступенчатых турбокомпрессоров превышает 28 000 м³/мин. Одноступенчатые турбокомпрессоры обычно применяются для установок средней производительности и встречаются чаще всего.

Во всех случаях следует стремиться к минимальному уносу, потому что при сжатии пар перегревается и все капли жидкости в нем испаряются, загрязняя его раствором в них твердым веществом. В некоторых случаях для защиты компрессора от коррозии пар пропускают через скруббер. Механическая выпарка с повторным сжатием вторичного пара обычно требует больше греющего пара, чем может дать компрессор. Частично недостающее тепло можно компенсировать, предварительно нагревая исходный раствор за счет тепла конденсата, а если возможно, — то и продукта. При этом оправдывают себя теплообменники с низкой разностью температур и сильно развитой поверхностью нагрева, тогда выпарной аппарат работает при высокой температуре (уменьшается объем пара, подлежащего сжатию). Когда необходимо получить продукт в твердом состоянии, очень удобно пользоваться аппаратом, снабженным рукавом для отставания, в который поступает питание (рис. IV-17, b), так как шлам здесь охлаждается почти до температуры кипения. Недостающее тепло должно поступать в выпарной аппарат из внешних источников. При наличии электродвигателей дополнительный пар может быть получен в электрических кипятыльниках, но это повышает расход энергии. Если пользуются дизельным двигателем, то дополнительный пар можно получить за счет тепла отходящих газов (или всей охлаждающей системы двигателя).

Хотя теоретический расход энергии на компрессию несколько ниже при низких температурах выпаривания, объем пара, а вместе с ним и размеры компрессора и его стоимость настолько высоки, что работа при низкой температуре выпаривания дороже, чем при высокой. Поскольку концентрирование фруктовых соков необходимо проводить при низких температурах, был сконструирован аппарат со вторичной жидкостью (фреон или аммиак). Здесь вторичный пар конденсируется в теплообменнике, охлаждаемом кипящим фреоном. Затем пары фреона, плотность которых значительно

¹ Lawrence, Chem. Eng. Progr., 48, 241 (1952).

² Carpenter Othmer, J. Am. Inst. Chem. Engrs., 1, 549 (1955).

вые плотности водяного пара, сжимаются и служат греющим агентом для процесса выпаривания. В этой системе теплота изменения агрегатного состояния передается через две поверхности вместо одной, однако экономия на размерах и стоимости компрессора оправдывает расходы на развитую поверхность нагрева и на сжатие в более широких температурных пределах.

Пароструйный термокомпрессор (эжектор) выгодно применять, когда имеется пар гораздо более высокого давления, чем можно использовать в выпарном аппарате. Эжектор работает как понижающий давление клапан, выполняя при этом еще некоторую полезную работу. К. п. д. его низок и быстро снижается, когда соплó начинает работать в условиях (скорость пара и давление), отличающихся от проектных. Поэтому когда нельзя поддерживать постоянную скорость выпаривания, следует использовать многоступенчатый пароструйный компрессор. Благодаря низкой установочной стоимости и способности перерабатывать большие количества пара пароструйные компрессоры используются для повышения экономичности выпарных аппаратов, которые должны работать в условиях низких температур (когда поэтому нельзя воспользоваться многокорпусной выпаркой). Выпарные аппараты с пароструйным компрессором получают больше тепла, чем требуется по балансу системы, и поэтому часть тепла должна быть выведена из установки. Это делается обычно путем соединения выпарного аппарата со всасывающей камерой компрессора. Этот пар может быть сконденсирован или использован в качестве греющего агента в другом корпусе установки. Если выпарной аппарат с термокомпрессией работает при достаточно высоких температурах, то экстра-пар может быть использован в качестве греющего агента в многокорпусной выпарке.

Многокорпусные выпарные установки

Многокорпусное выпаривание позволяет более экономично расходовать энергию. Многокорпусные выпарные установки в большинстве случаев работают непрерывно, но для некоторых растворов, обработка которых затруднительна, применяют непрерывно-периодический цикл. Греющий пар (из внешнего источника) конденсируется в греющей камере первого корпуса. Если питание поступает при температуре, близкой к температуре кипения в первом корпусе, то расход греющего пара составляет ~ 1 кг/кг *выпариваемой воды*. Первый корпус работает (но не регулируется) при температуре кипения достаточно высокой, чтобы испаренная вода (вторичный пар) могла служить греющим агентом для второго корпуса. Здесь за счет тепла 1 кг вторичного пара испаряется еще ~ 1 килограмм воды, полученный пар может быть сконденсирован (если установка двухкорпусная) или направлен на обогрев третьего корпуса. Такой процесс возможен при любом количестве корпусов. Большие выпарные установки имеют шесть или семь корпусов (например, в целлюлозно-бумажной промышленности строят выпарные установки в 10 и более корпусов). В первом приближении экономия пара в многокорпусной установке пропорциональна числу корпусов.

При расчете экономичности многокорпусной выпарной установки необходимо учитывать предварительные капитальные затраты на ее постройку. В качестве примера рассмотрим работу однокорпусного выпарного аппарата: температура греющего пара 121°C , раствор кипит в вакууме при 52°C , температура питания 52°C , теплотой гидратации раствора можно пренебречь. Расход энергии составляет около 300 ккал на выпаривание

450 кг воды в час. Если общий коэффициент теплопередачи принять равным $1100 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$, то необходима греющая поверхность $\sim 4 \text{ м}^2$. Если этот выпарной аппарат заменить двухкорпусной установкой, то тепловая нагрузка каждого корпуса будет половиной. При этом общую разность температур $121 - 52 = 69 \text{ град}$ тоже следует разделить пополам между двумя корпусами. Если коэффициент теплопередачи не изменяется, каждый корпус должен иметь такую же поверхность нагрева, как и одиночный выпарной аппарат. Другими словами, поверхность нагрева растет пропорционально числу корпусов в выпарной установке. Эта зависимость, однако, справедлива только в первом приближении, так как около половины тепла передается при более высоком температурном уровне и при более высоких значениях коэффициента теплопередачи. С другой стороны, при работе с низкими разностями температур коэффициент теплопередачи для большинства типов выпарных аппаратов понижается. Если растворенное вещество заметно повышает точку кипения раствора (концентрационная или температурная депрессия), то при этом полезная разность температур снижается. Единственная возможность предварительно определить экономию пара и необходимую величину греющей поверхности заключается в составлении уравнений теплового и материального баланса при совместном анализе результатов изменений рабочих условий.

Приближенное распределение температур в проектируемой многокорпусной выпарной установке задается конструктором, но в действующей устанавливается собственное равновесие. В сущности, корпуса установки представляют собой ряд сопротивлений теплопередаче, причем каждое из них приблизительно пропорционально $1/K_n F_n$. Полная разность температур делится между всеми корпусами пропорционально их сопротивлению. Если в одном корпусе имеет место высокий коэффициент теплопередачи или большая поверхность нагрева, то полезная разность температур в нем будет меньше, чем в других. При появлении в корпусе накипи разность температур в нем увеличивается за счет других. Отсюда вытекает способ определения падения коэффициента теплопередачи в одном из корпусов работающей установки. Если давление пара и конечный вакуум изменяются, температура кипения в корпусе, в котором образовалась накипь, уменьшается, а в предыдущем корпусе увеличивается. Попытка регулировать температуру в отдельных корпусах привела бы к необходимости дросселировать пар, в результате чего упало бы давление, а также снизились полезная разность температур и производительность.

Начальный раствор в многокорпусной выпарной установке обычно проходит последовательно из корпуса в корпус (прямотоком), и из последнего корпуса выходит готовый продукт. При противоточном движении начальный раствор подается в последний (самый холодный) корпус, упаренный раствор из этого корпуса служит питанием для предпоследнего корпуса и так далее, пока не будет получен продукт из первого корпуса. Противоточный метод удобен при холодном питании, поскольку в этом случае не надо нагревать большие количества жидкости до высокой температуры первых корпусов. Его применяют также, когда продукт настолько вязкий, что требуется высокая температура, чтобы удерживать коэффициент теплопередачи в разумных пределах. Когда вязкость продукта высока, но по условиям процесса не требуется, чтобы продукт был горячим, раствор из первого корпуса иногда испаряется в одну или несколько стадий, а вторичный пар направляется в следующие корпуса.

При прямотоке начальный раствор вводится в первый корпус и проходит из корпуса в корпус параллельно потоку пара. Продукт получается из последнего корпуса. Этот метод имеет преимущества в тех случаях, когда начальный раствор поступает на выпарку горячим, когда продукт разлагается при высокой температуре или образует накипь. Здесь отпадает надобность в насосах для перекачивания раствора, так как он засасывается из корпуса в корпус благодаря разности давлений. Когда начальный раствор поступает на выпарку холодным, прямоточный метод неэкономичен, так как большое количество тепла тратится на нагревание раствора до температуры кипения, а не на испарение. В подобных случаях питание можно подогревать в теплообменнике вторичным паром из промежуточных корпусов. Греющая поверхность такого теплообменника невелика, и стоимость 1 м^2 ниже стоимости 1 м^2 поверхности выпарного аппарата.

Смешанное питание применяется только в специальных случаях, когда требуется получить раствор определенной концентрации и температуры.

Параллельное питание установки раствором и греющим агентом осуществляется при вводе начального раствора и выводе готового продукта из одного и того же корпуса. Такая система применяется тогда, когда питание представляет собой насыщенный раствор, а продукт — твердое вещество. Примером может служить выпаривание рассола NaCl. Для этой цели пользуются аппаратами типа, изображенного на рис. IV-17, *b* или *e*, причем продукт удаляется из аппарата в виде шлама. Система параллельного питания желательна по той причине, что поступающий начальный раствор вымывает из выходящей из аппарата соли все загрязнения.

Системы регенерации тепла часто включаются в выпарные установки. В идеальном случае продукт и конденсат должны покидать систему при возможно более низкой температуре. Для регенерации тепла оба эти потока должны нагревать поступающий в аппарат начальный раствор до возможно более высокой температуры. Это можно осуществить только в крупных, заводского изготовления теплообменниках (жидкость — жидкость). Чаще всего применяется система, по которой конденсат из каждого корпуса, кроме первого (откуда конденсат обычно возвращается в паровой котел), подвергается испарению путем снижения давления до давления в греющей камере следующего корпуса установки. Тепло, выделяющееся в сборниках, также может быть использовано в аппаратах с противоточной или смешанной подачей питания.

Испарители

Если увеличивать отношение расхода начального раствора к количеству выпаренной воды в прямоточной выпарной установке с предварительным подогревом питания вторичным паром из этого же корпуса, то можно достичь такого состояния, когда весь вторичный пар из корпуса будет расходоваться на нагревание начального раствора и для обогрева следующего корпуса пара не останется. В таком случае вся греющая поверхность как бы перемещается в нагреватель, а корпус выпарного аппарата служит паровым пространством или испарительной камерой. Часто паровое пространство выпарного аппарата называют просто испарителем.

Испарители применяются в процессе Альбергера для производства поваренной соли и широко распространены и в настоящее время для опреснения морской воды. По этому методу морская вода нагревается паром с последовательно повышающейся температурой,

причем для последней стадии пользуются греющим паром из внешнего источника. Изменяя направление потока, можно сосредоточить в одном корпусе большое число стадий испарения и подогрева. Преимуществом такой установки является необходимость включения в схему только по одному насосу для подачи начального раствора и откачки концентрата и конденсата. Однако для испарителей такого типа требуется гораздо большая поверхность нагрева, чем для выпарных аппаратов при том же расходе пара, и гораздо больший расход энергии на перекачивание.

ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА ВЫПАРНЫХ УСТАНОВОК

Однокорпусные выпарные аппараты

Расход тепла в однокорпусных выпарных аппаратах непрерывного действия может быть рассчитан обычными методами. Если термодинамические характеристики раствора: энтальпия, теплота растворения и другие — не известны, то расход тепла может быть определен как сумма тепла, необходимого для нагревания начального раствора до температуры кипения и для испарения воды. Теплота испарения воды берется по давлению в паровом пространстве, а не по температуре продукта (чтобы частично компенсировать теплоту растворения). Если известно давление насыщенного пара над раствором, то теплоту испарения можно определить по правилу линейности¹.

Величины расхода тепла в аппаратах периодического и непрерывного действия мало различаются за исключением того, что при периодическом процессе температура (а иногда и давление) пара меняется во время цикла. Гораздо большее влияние оказывает изменение во время цикла таких свойств жидкости, как вязкость, повышение температуры кипения. Они могут быть рассчитаны только методом последовательных приближений.

При выборе температур кипения следует учитывать их влияние на коэффициент теплопередачи. Для некоторых типов аппаратов коэффициент теплопередачи так сильно падает с уменьшением температуры кипения, что полученные преимущества (увеличение полезной разности температур) не могут компенсировать этого падения. Также должна учитываться температура охлаждающей воды в конденсаторе и ее стоимость.

Выпарные аппараты с термокомпрессией

Расчет подобных аппаратов² в сущности аналогичен расчету однокорпусных аппаратов. Он усложняется лишь тем, что тепло, получаемое от сжатого пара (и от других источников), должно строго балансироваться с расходом тепла. Необходимо также знать к. п. д. компрессора. Машины с большой производительностью ($14\,000 \text{ м}^3/\text{мин}$) имеют к. п. д. 80—85%. У центробежных компрессоров производительностью $840 \text{ м}^3/\text{мин}$ к. п. д. ниже — 75%. Пароструйные компрессоры имеют термодинамический к. п. д. 25—30%.

Испарители

Составление теплового и материального баланса испарителей не представляет затруднений, если учитывать,

¹ Othmer, Ind. Eng. Chem., 32, 841 (1940).

Обобщенное правило линейности было несколько раньше сформулировано К. Ф. Павловым [Ж. хим. пром. (1936)]. — Прим. ред.

² Pridgeon, Chem. a. Met. Eng., 28, 1109 (1923). — Peter, Chimia (Switz.), 3, 114 (1949). — Petzold, Chem.-Ing.-Techn., 22, 147 (1950).

что повышение температуры в каждом нагревателе и падение в каждом испарителе должны быть приблизительно равны. Это приближение будет очень точным, если конденсат из каждого нагревателя испаряется в следующий нагреватель. Экономия пара E/S можно подсчитать приблизительно:

$$\frac{E}{S} = \frac{1,1 \Delta t}{A + R + \Delta t/N} \quad (IV-8)$$

где Δt — разность температур начального раствора, поступающего в первый испаритель, и конечного (упаренного) раствора, выходящего из последнего испарителя, град; N — число ступеней испарения; A — приближенная разность между температурой пара из первого испарителя и жидкостью, покидающей нагреватель, в котором этот пар сконденсировался (приближение обычно постоянно для всех ступеней), град; R — повышение температуры кипения (температурная депрессия) в первом испарителе, град. Разность температур в каждом нагревателе равна A на выходе и $A + \Delta t/N$ на входе.

Многокорпусные выпарные установки

Опубликован ряд работ, рассматривающих приближенные методы определения требуемой производительности и поверхности нагрева при многокорпусном выпаривании¹. Однако из-за разнообразия методов подачи питания, систем конденсации пара, усложнений, связанных с предварительным нагреванием исходного раствора, единственный надежный путь определения режима процесса — составление уравнений теплового и материального баланса. Можно воспользоваться алгебраическими методами, но если корпусов много, то метод проб и ошибок дает возможность быстрее получить результат. Обычно, если уже известны системы конденсации и подогревателей питания, лучше всего начинать расчет с первого корпуса. Порядок расчета следующий.

1. Оценивают распределение температур в установке (по корпусам) с учетом температурных депрессий. Если исходить из условия равных поверхностей нагрева, то понижение температуры в каждом корпусе будет приблизительно обратно пропорционально коэффициенту теплопередачи в этом корпусе.

2. Определяют общее количество выпариваемой воды и расход пара в выбранном числе корпусов.

3. Рассчитывают выпаривание в первом корпусе по предполагаемой температуре питания (при прямотоке) или расходу начального раствора (при противотоке), поступающего в первый корпус, и предполагаемому расходу вторичного пара. Для каждого следующего корпуса расчет повторяют с уточнением ранее сделанных допущений. Приход тепла от конденсации можно легко учесть, так как количество конденсата из предыдущих корпусов уже должно быть определено.

4. Рассчитывают количество раствора, поступающего в качестве питания в последний корпус, или выход продукта из него. Они могут не соответствовать действительным требованиям — тогда расчет следует повторить, снова задавшись количеством пара для первого корпуса.

5. Из этих расчетов можно найти концентрацию раствора в каждом корпусе, что позволяет проверить значения ПТК. Определяется также количество тепла, которое должно быть подведено в каждый корпус. По

тепловым нагрузкам, принятым разностям температур и коэффициентам теплопередачи можно определить требуемую площадь греющих поверхностей. Если получилось нежелательное распределение греющих поверхностей, то расчет можно повторить, проверив значения температуры кипения в каждом корпусе.

6. Если точно известны предполагаемые рабочие условия, то коэффициенты теплопередачи могут быть рассчитаны более детально.

Примеры такого трудоемкого расчета приведены в литературе¹.

Расчет оптимальных условий

Основная цель проектирования выпарного аппарата — получение продукта удовлетворительного качества при минимальных затратах. Это требует составления экономического баланса, включающего большое число переменных величин. К важнейшим переменным процесса относятся:

- 1) начальное давление греющего пара (учитывается его стоимость или наличие);
- 2) конечный вакуум (в зависимости от температуры охлаждающей воды, ее стоимости, режима теплопередачи и качества конечного продукта);
- 3) число корпусов (пар, вода и стоимость энергии для насосов, перекачивающих раствор);
- 4) распределение поверхности нагрева между корпусами (стоимость выпарной установки);
- 5) тип выпарного аппарата (стоимость и продолжительность операции);
- 6) конструкционные материалы — их влияние на качество продукта, продолжительность службы трубок и аппарата, а также его стоимость;
- 7) коррозия, эрозия и расход энергии — учитывается скорость жидкости в трубках (циркуляция);
- 8) продолжительность простоя для смены трубок и ремонтная;
- 9) рабочая сила и эксплуатационные расходы;
- 10) способы подачи питания и использование систем для рекуперации тепла;
- 11) размеры рекуперационных теплообменников.
- 12) возможность отбора пара из промежуточных корпусов для использования на стороне (экстра-пар);
- 13) потребность в ловушках для уноса.

Тип выпарного аппарата и материалы для его постройки подбираются на основе прежнего опыта работы с данным раствором. Способ подачи питания выбирают, исходя из температуры начального раствора и физических свойств питания и продукта. Следует учесть, что лишь немногие из перечисленных переменных независимы. Например, если предполагается установить большое число корпусов с низкой (как следствие) полезной разностью температур в каждом корпусе, то непрактично пользоваться аппаратами с естественной циркуляцией. Если для конструкции желательно использовать дорогие материалы, то может случиться, что дополнительные расходы окажутся оправданными для установки с принудительной циркуляцией и небольшим числом корпусов.

Наибольшее влияние на стоимость выпарной установки оказывает число корпусов. Экономическим расчетом можно установить оптимальное число корпусов там, где оно не ограничивается вязкостью, агрессивностью, температурой кристаллизации, повышением

¹ Coates, Pressburg, Chem. Eng., 67 (6), 157 (1960). — Coates, Chem. Eng. Progr., 45, 25 (1949). — Ray, Carnahan, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 253 (1945).

¹ Testing Procedure for Evaporators, Am. Inst. Chem. Engrs. — Badger and Banchero, Introduction to Chemical Engineering, New York, 1955.

температуры кипения или термической чувствительностью. Обычно экономия воды и пара оправдывает дополнительные капиталовложения, эксплуатационные расходы и стоимость энергии приблизительно для семи корпусов (в больших промышленных установках, когда свойства жидкости благоприятны). Для опреснения морской воды используют установки, состоящие более чем из 12 корпусов.

Как правило, оптимальное число корпусов возрастает с увеличением стоимости пара или размеров установок. В высокопроизводительных установках наличие большого числа корпусов облегчает монтаж рекуперационных систем. Такие системы рекуперации обычно не увеличивают общую греющую поверхность, но требуют, чтобы она распределялась между большим числом частей оборудования.

Имеется упрощенный метод определения оптимального числа корпусов для простых систем¹. Однако при большом числе корпусов он может привести к ошибочным заключениям, поскольку пренебрегает такими факторами, как влияние способа подачи питания и систем рекуперации тепла на экономию пара. Предпочтительный метод расчета оптимального числа корпусов основывается на детальном определении характеристик установки и ее стоимости. Таким же путем можно исследовать и влияние второстепенных переменных на стоимость установки. При проектировании самой обычной выпарной установки для всех корпусов принимаются одинаковые размеры греющей поверхности. Однако это не играет большой роли, так как существует очень мало стандартных выпарных установок. В самом деле, нет подтверждения справедливости соображений, по которым все корпуса установок должны быть одного и того же типа. Например, из рис. IV-20 следует, что для выпаривания рассолов рациональнее всего устанавливать аппарат с подвесной камерой и пропеллерной мешалкой в качестве первого корпуса и аппараты с принудительной циркуляцией в качестве последнего, так как там температура низка и высокая стоимость единицы площади поверхности нагрева компенсируется высоким коэффициентом теплопередачи.

Бонилла² разработал упрощенный метод расчета определения греющей поверхности в многокорпусном выпарном аппарате, при котором достигаются наименьшие затраты. Если стоимость выпарного аппарата на единицу площади греющей поверхности всюду одинакова, то минимальная стоимость будет достигнута тогда, когда отношение площади к разности температур $F/\Delta t$ будет одинаковым для всех корпусов. Если же стоимость на единицу площади греющей поверхности z разная (например, при разных типах выпарных аппаратов или при разном материале для трубок), то одинаковым для всех корпусов должно быть отношение $zF/\Delta t$.

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Конденсаторы

Вторичный пар из последнего корпуса выпарной установки обычно направляется в конденсатор. Поверхностные конденсаторы применяются в тех случаях, когда желательное смещение конденсата с охлаждающей водой. По большей части они представляют собой многоходовые кожухотрубчатые теплообменники, в которых пар направляется в межтрубное пространство, а охла-

ждающая вода проходит по трубкам. Тепловая нагрузка, общая разность температур, размеры и стоимость такого конденсатора представляют собой величины того же порядка, что и для корпуса выпарной установки. Поверхностные конденсаторы расходуют много воды и настолько дороги, что очень редко применяются там, где можно воспользоваться смесительными конденсаторами (с непосредственным контактом пара и охлаждающей воды). Наиболее общепринятый тип смесительного конденсатора — противоточный барометрический конденсатор, в котором поднимающийся вверх поток вторичного пара конденсируется при орошении противотоком охлаждающей воды. Конденсатор устанавливается достаточно высоко, чтобы вода из него могла разгрузиться под действием силы тяжести (при вакууме в конденсаторе). Эти конденсаторы недороги и экономичны. Они надежно поддерживают вакуум, соответствующий температуре насыщенного пара.

Разность между температурой конденсации вторичного пара и температурой смеси конденсата и воды, покидающей конденсатор, составляет ~ 3 град¹.

Отношение расхода охлаждающей воды к количеству конденсирующегося пара можно определить из следующего уравнения:

$$\frac{\text{Расход воды}}{\text{Количество пара}} = \frac{i_{в.п} - c_{в}t_2}{c_{в}(t_2 - t_1)} \quad (\text{IV-9})$$

где $i_{в.п}$ — энтальпия пара, дж/кг ; $c_{в}$ — средняя теплоемкость воды, $\text{дж/(кг} \cdot \text{град)}$; t_1 — начальная температура охлаждающей воды, °C; t_2 — конечная температура смеси конденсата и воды, °C.

Другой тип смесительного конденсатора — струйный, или мокрый, конденсатор, в котором струя воды, бьющая с высокой скоростью, не только конденсирует пар, но и с силой увлекает неконденсирующиеся газы в спускную трубу. Такие конденсаторы часто располагают ниже барометрической высоты, но в этом случае необходим насос для удаления смеси воды и газов.

Струйный конденсатор расходует больше воды, чем барометрический, и его трудно отрегулировать на экономный расход воды, когда выпаривание идет с низкими скоростями.

Отсосные системы

Неконденсирующиеся газы могут присутствовать в паре, образующемся в выпарном аппарате в результате неплотностей, а также растворения воздуха в исходном растворе, или за счет реакций разложения, идущих в растворе. При конденсации пара в следующем корпусе концентрация неконденсирующихся газов возрастает, и они начинают препятствовать теплопередаче. Это происходит частично из-за понижения парциального давления пара в смеси, но главной причиной ухудшения условий теплопередачи является пленка плохо проводящего тепло газа на греющей поверхности, возникающая на пути потока пара в направлении греющей поверхности. Выше, в разделе «Теплопередача при выпаривании», обсуждались способы определения влияния неконденсирующихся газов на коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося пара. Концентрация неконденсирующихся газов, при которой нарушается общий коэффициент теплопередачи, очень низка и меньше всего — у аппаратов с высоким общим коэффициентом теплопередачи и у аппаратов, в которых не упорядочено движение потока пара.

¹ Reinhold, Connelly, Chem. Eng. Progr., 55 (12), 45 (1959).

² Bonilla, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 529 (1945).

¹ How, Chem. Eng., 63 (2), 174 (1956).

В любом случае неконденсирующиеся газы должны быть удалены из аппарата, прежде чем их концентрация достигнет 10%. Так как концентрацию газа определить трудно, то практически их отсасывают с запахом. При этом имеют место потери пара.

Чтобы снизить потери пара, обычно производят отсасывание из паровой камеры одного корпуса в паровую камеру следующего. Таким путем засосанный из камеры пар расходуется на полезное выпаривание. Только там, где в паре присутствуют большие количества неконденсирующихся газов (например, при выпаривании соков сахарной свеклы), желательно соединить отсасывающей коммуникации непосредственно с конденсатором, во избежание серьезных нарушений скорости теплопередачи. В таких случаях может оказаться целесообразным использовать тепло отсосанной смеси в отдельных теплообменниках для подогрева питания.

Неконденсирующиеся газы в конечном итоге достигают конденсатора. (Отсасывание производится непосредственно в атмосферу или во вспомогательные конденсаторы.) В конденсаторе их количество увеличивается за счет воздуха, растворенного в охлаждающей воде, и двуокиси углерода от разложения бикарбонатов в воде, если пользуются барометрическим конденсатором. Эти газы могут быть удалены с помощью струйного конденсатора, но обычно удаляются с помощью отдельного вакуум-насоса. В качестве вакуум-насоса обычно применяется пароструйный эжектор (если имеется пар высокого давления). Обычно это двухступенчатые установки, работающие при абсолютном давлении ниже 100 мм рт. ст. (13,33 кН/м²). Часто дополнительно устанавливаются большие струйные вакуум-насосы, чтобы ускорить достижение нужного разрежения в системе при пуске. Там, где нет пара высокого давления, можно воспользоваться более дорогими механическими насосами. Обычно используют водокольцевые или поршневые вакуум-насосы. Поршневой вакуум-насос имеет цилиндры большего диаметра, и следует принимать особые предосторожности, чтобы избежать попадания в насос вместе с газами воды. Насосы снабжают водяными рубашками с горячей водой, чтобы избежать конденсации пара в цилиндрах. Благодаря высокой производительности общая рабочая стоимость поршневых вакуум-насосов низка, но могут оказаться высокими эксплуатационные расходы.

Для определения требуемой мощности вакуум-насосов имеется мало данных. При исследовании просачивания воздуха через неплотности в маленьких выпарных аппаратах для опреснения морской воды были получены расходы порядка 0,4 кг воздуха в час на 100 погонных метров соединений (фланцы, винтовые детали, уплотнения насоса, паровые вентили, соединения кожуха и т. д.). Эти опыты проводились под вакуумом 0,5 ат; таким образом, скорость потока не должна была зависеть от вакуума. Нормы засасывания воздуха силовыми установками колеблются от 4,5 кг/ч для систем производительностью меньше 2250 кг пара в час до 9 кг/ч для производительности 22 500—33 750 кг пара в час. Эти цифры удваиваются, если первичный двигатель — паровая машина, а не турбина.

Основным источником неконденсирующихся газов является воздух, растворенный в охлаждающей воде конденсатора. На рис. IV-32 приведена зависимость содержания растворенного газа в пресной и морской воде (в пересчете на воздушный эквивалент) от температуры. Кривая 3 (для морской воды) показывает только содержание кислорода и азота. Кривая 1 учитывает двуокись углерода, которая может получиться при разложении всего бикарбоната, содержащегося в морской

воде. Следует отметить, что в конденсаторе бикарбонат разлагается незначительно, но при выпаривании морской воды происходит почти полное разложение. Значительное увеличение объема газа в результате разложения бикарбоната объясняет неточности, возникающие при расчете отсосных вакуумных систем.

Наибольшую часть нагрузки вакуум-насоса составляет водяной пар, который уносится вместе с неконденсирующимися газами. Практика эксплуатации нормальных силовых установок показывает, что выходящая из поверхностного конденсатора паро-газовая смесь имеет температуру на 4 град ниже температуры насыщенного

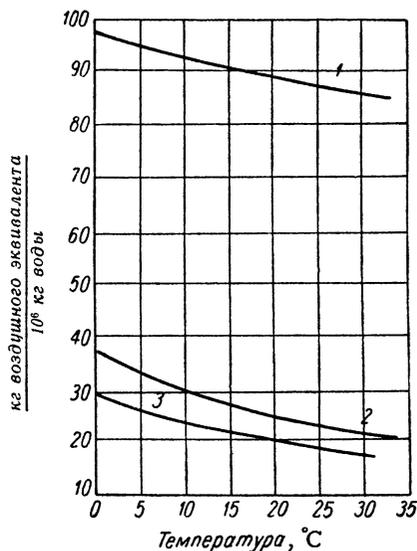


Рис. IV-32. Содержание газов в воде, насыщенной ими при атмосферном давлении:

1 и 3 — морская вода; 2 — пресная вода.

пара. Это соответствует приблизительно 2,5 кг пара на 1 кг воздуха.

Преимущество противоточного барометрического конденсатора заключается в том, что газы в нем охлаждаются почти до температуры входящей воды, снижая содержание водяных паров в воздухе.

Удаление соли

Когда выпарной аппарат служит для получения кристаллического продукта, имеется ряд способов концентрирования и удаления соли из системы. Проще всего обеспечить в самом аппарате пространство для оседания кристаллов. В аппаратах, изображенных на рис. IV-17, б, с и е, предусмотрена относительно спокойная зона, в которой соль может оседать. Здесь образуется шлам достаточной плотности, но вполне транспортабельный. Выпарные аппараты, предназначенные для концентрирования кристаллизующихся растворов, устанавливаются обычно выше барометрической высоты, чтобы можно было периодически разгружать шлам короткими циклами. Это дает возможность использовать высокие скорости в коммуникациях, которые имеют тенденцию к закупорке.

Если за час кристаллизуется не более 1 т соли, то для разгрузки соли можно воспользоваться ловушкой. Она представляет собой простой сборник, соединенный с днищем аппарата. Соединительное отверстие периодически закрывается на время разгрузки приемника. Приемник соли снабжают ситчатым дном для стекания маточного раствора и боковой дверцей для выгребания

нагрева всех корпусов. Это позволяет включить в общую стоимость затраты на оборудование отсосной системы. Пользоваться кривыми рис. VII-33 рекомендуется только для установок с тем же количеством корпусов — иначе возможна значительная ошибка (кривые 4, 5 и 12 составлены для однокорпусных установок, кривые 1 и 2 — для 6—7-корпусных).

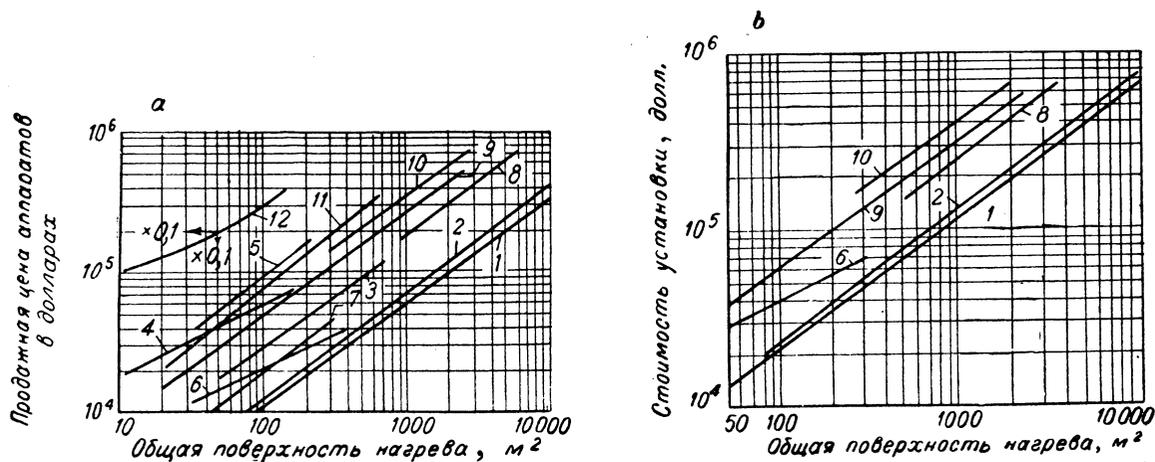


Рис. IV-33. Ориентировочные цены на выпарные аппараты (а) и стоимость их установки (б):

Кривая	Конструкция	Корпус	Трубки	Кривая	Конструкция	Корпус	Трубки
1	С длинными вертикальными трубками	Стальной	Стальные	8	С подвесной греющей камерой и пропеллерной мешалкой	Чугунный	Медные
2	То же	»	Алюминиевые	9	С принудительной циркуляцией	»	»
3	» »	Чугунный	Медные	10	То же	Из монель-металла	Медно-никелевые
4	» »	Гуммированный	Карбата	11	» »	Никель-чугунный	Никелевые
5	» »	Никелевые	12	Пленочный, тип 316	Из нержавеющей стали
6	С горизонтальными или короткими вертикальными трубками	Чугунный	Медные				
7	С горизонтальными трубками	600 кн/м ² Стальной кожух				

соли. Или же концентрированный раствор вместе с кристаллами разгружается через нижний штуцер после соединения приемника с атмосферой с помощью воздушника. Такие ловушки удобны в тех случаях, когда высота помещения недостаточна для удаления твердого вещества под действием силы тяжести. Однако обслуживание ловушек требует большой затраты труда, кроме того часто возникают неисправности отключающих клапанов, что может полностью приостановить работу выпарного аппарата, если предварительно не заполнить ловушку питающим раствором для удаления воздуха.

СТОИМОСТЬ ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ

Капитальные затраты. Относительная стоимость выпарных аппаратов различных систем показана на рис. IV-33, а. В стоимость аппарата входит также стоимость вспомогательного оборудования: паровых труб, барометрических конденсаторов, пароструйных компрессоров, сборников конденсата, а в некоторых случаях — трубопроводов для жидкости и насосов. Стоимость скоррелирована относительно суммарной поверхности

нагрева и установки оборудования показана на рис. IV-33, б. Сюда входит стоимость фундамента, стальных конструкций, насосов, труб, монтажа аппарата, изоляции, окраски и необходимых приборов.

Эксплуатационные расходы. Обычно один человек может легко регулировать работу выпарной установки с любым числом корпусов, если число контрольных приборов не слишком велико. Подсобная рабочая сила нужна для замены прокладок у насосов и вентилях и для ремонта трубопроводов. В основном при эксплуатации рабочая сила нужна для механической очистки труб и их замены. Нельзя ожидать особенно высокой продолжительности жизни труб в аппарате, так как они должны быть достаточно тонки. Стоимость замены слагается из стоимости трубки плюс $\frac{2}{3}$ человеко-часа для выемки старой и установки новой трубки. Стоимость лома обычно компенсирует накладные расходы. Общие эксплуатационные расходы составляют около 1% годовых затрат на установку (при работе с некорродирующими жидкостями)¹. Стоимость эксплуатации чугунных и медных выпарных аппаратов (в производстве соли, где коррозия не очень высока) составляет 3%.

¹ Leonard, Chem. Eng., 58 (9), 149 (1951).

КОНТРОЛЬ ЗА РАБОТОЙ ВЫПАРНОГО АППАРАТА

Контроль выпарной установки требует большого числа приборов. В журнале аппаратчика должны отражаться все изменения основных характеристик процесса, например, по изменению так называемого псевдокоэффициента теплопередачи можно обнаружить увеличение термических сопротивлений (отложение накипи и т. д.), а с ним и снижение производительности. Этот коэффициент находится просто как отношение потока тепла (в любых единицах измерения) к разности температур в каждом корпусе. Необходим также контроль за тем, чтобы раствор не разбавлялся промывной водой, или водой из барометрического конденсатора, так как это понижает производительность установки. Методика испытаний, обычных измерений и возникающие в связи с этим проблемы подробно излагаются в литературе¹.

¹ Testing Procedure for Evaporators, Am. Inst. Chem. Engrs, 1961. — Standiford, Chem. Eng. Progr., 58 (1962).

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Badger, Bancho, Introduction to Chemical Engineering, New York, 1955. — Badger, Lindsay, Evaporation (in Annual Unit Operations Review), Ind. Eng. Chem., January, 1946—1954, March 1955—1958. — Lindsay, Ind. Eng. Chem., March 1959. — «Testing Procedure for Evaporators», Am. Inst. Chem. Engrs, 1961.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Н. И. Чернобыльский, Выпарные установки, Изд. Киевского университета, 1960 — М. А. Кичигин, Г. И. Костенко, Теплообменные аппараты и выпарные установки, Госэнергоиздат, 1955. — С. С. Кутателадзе, Теплопередача при конденсации и кипении, Машгиз, 1952 — Р. Е. Левин, Новый выпарной аппарат, Metallurgizdat, 1957. — Л. С. Стерман, Испарители, Машгиз, 1956 — А. Н. Плановский, П. И. Николаев, Типовой расчет трехкорпусной выпарной установки, Изд. МИХМ, 1954 — П. Г. Удыма, Аппараты с погружными горелками, Изд. «Машиностроение», 1965.

ОБОРУДОВАНИЕ С НЕПРЯМОЙ ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕЙ ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ С ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Оборудование для проведения тепловых процессов с твердыми веществами¹ (аппараты для отверждения и плавления, а также оборудование для термической обработки измельченных твердых веществ: металлические

лопроводности $K_{ТВ}$ от толщины слоя (см., например, рис. IV-34). Толщина слоя нагрузки $d_{сл}$, объемная теплоемкость C_p и температуропроводность a значительно влияют на тепловую характеристику оборудования.

Аппарат с вращающимся кожухом и шнековый конвейер можно рассматривать как сосуды с непрерывным перемешиванием. Периодически действующий аппарат для плавления и сосуд с перемешиванием (рис. IV-37, а и б) имеют свой режим теплопередачи, описываемый уравнением:

$$K_{ТВ}; a = a' C_p D^x N^y \cos \varphi \psi \quad (IV-10)$$

где a' — постоянная; C_p — объемная теплоемкость, $\text{дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$; D — диаметр сосуда, м; N — число оборотов в минуту; φ — угол естественного откоса для твердого вещества; ψ — процент заполнения. Объединив D , N и φ как эффективную температуропроводность, обозначенную буквой a_e , получим:

$$K_{ТВ}; a = a' C_p a_e^2 \psi \quad (IV-11)$$

что аналогично статическим условиям, для которых:

$$K_{ТВ}; a = b C_p a_{сл}^{-1} \quad (IV-12)$$

Вибрационные устройства, хотя и обеспечивают непрерывное перемешивание твердого вещества, сохраняют постоянную величину $K_{ТВ}$ по всей глубине слоя в таких рабочих пределах:

$$K_{ТВ}; a = c C_p a \quad (IV-13)$$

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Общие положения. В химических процессах часто необходимо отнимать тепло от жидкости, чтобы перевести ее в твердое состояние. Когда этот процесс совершается периодически, его называют термином «састерш» (отливка), а непрерывно — «flaking» (отслаивание).

Удельная тепловая нагрузка $q_{ТВ}$ выражается в $\text{вт}/\text{м}^2$. Из-за большого значения $q_{ТВ}$ и изменений температуры начальная температура должна быть не выше 230°C . При более высоких температурах (до 320°) требуется уделять особое внимание корпусу установки и схеме охлаждения потоком жидкости. Наилучшего режима и наибольшей производительности можно достичь, удер-

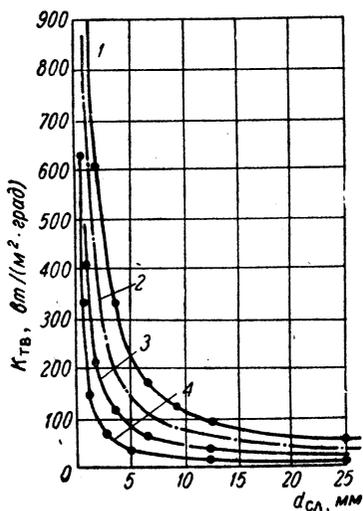


Рис. IV-34. Зависимость скорости теплопроводности некоторых твердых материалов от толщины слоя:

1 — зерненный кокс; 2 — песок (эталон); 3 — гранулы катализатора (Aerocat granuls); 4 — железо в порошке.

конвейерные ленты, стационарные подъемники и т. д.) имеет мало сходства с оборудованием для теплопередачи к жидкостям и газам. Непрямая теплопередача к твердым веществам осуществляется путем теплопроводности. Устройства для обработки твердых веществ в неподвижном или движущемся ламинарно слое могут характеризоваться с помощью зависимости скорости теп-

¹ Подробное обсуждение терминологии и математического аппарата для расчета теплопередачи применительно к твердым материалам сделано А. Д. Хольтом [Holt, Chem. Eng., 69, 107, Jan. 8 (1962)].

живая минимальное предварительное охлаждение и поддерживая оптимальную толщину слоя (рис. IV-34), однако это не всегда можно сделать, так как технические условия на конечный продукт могут ограничивать эту толщину.

Отливочный стол. Устройство представляет собой простой металлический лист с загнутыми краями, снабженный снизу кожухом для охлаждающего потока. Устройство такого типа широко применяется в пищевой промышленности, а также там, где продукция выпускается периодически и небольшими порциями, где значительно и часто меняются размеры продукта, — т. е. стоимость устройств непрерывного действия не оправ-

15 м/мин и расстоянии между шкивами 45 м. Для слоев толщиной 25—32 мм пользуются второй лентой, покрывающей слой, и таким образом слой получает двухстороннее охлаждение. Такие устройства используются для обработки пищевых продуктов, для охлаждения (до отвердевания) конфет, сыров, желатины, маргарина и т. д.; в химической промышленности — для отверждения серы, жиров, смол, мыла, воска, некоторых инсектицидов и др. Например, при отверждении серы в слое толщиной 8 мм при хорошей теплопередаче $q_{ТВ} = 5800 \text{ вт/м}^2$ и $K_{ТВ} = 95 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$.

Погружная металлическая лента. Это устройство (рис. IV-36, б) применяется главным образом для отвержде-

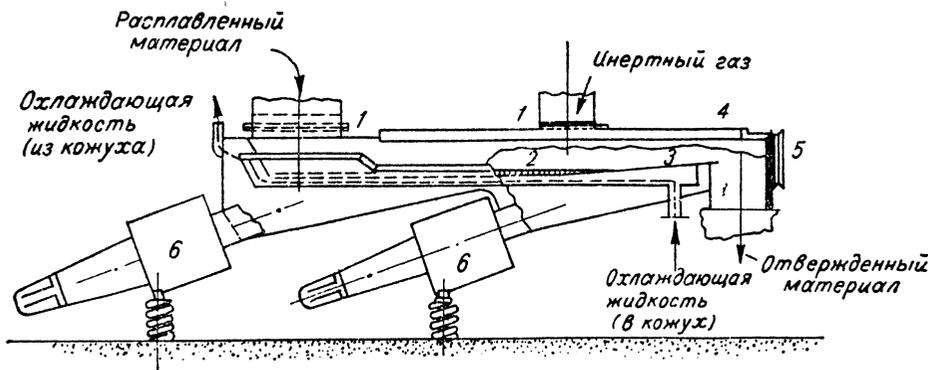


Рис. IV-35. Вибрационный конвейерный отвердитель периодического действия (Jeffrey Mfg Co):

1 — газонепроницаемые соединения; 2 — отвердевающий материал; 3 — порог для жидкости; 4 — газонепроницаемая крышка; 5 — смотровое окно и подсветка; 6 — вибраторы.

дывает себя. Обычная толщина листа 12—25 мм. Такие установки изготавливаются непосредственно на предприятии, где они будут установлены, и никаких стандартов для них не существует. Стоимость их низка, но они дороги в эксплуатации.

Вибрационный отвердитель. Тип, представленный на рис. IV-35, используется для отверждения материалов с особыми свойствами, в движение приводится вибратором. Над воспламеняющимися материалами требуется создавать инертную атмосферу, а для охлаждения корпуса применять безопасную жидкость. Можно устанавливать жесткие самоочищающиеся камеры с простыми гибкими соединениями. Когда заканчивается процесс отвердевания и включается вибратор, интенсивное движение всей верхней части (жесткий узел) отрывает рыхлую лепешку (толщиной до 75 мм), разрыхляет ее на куски и перебрасывает на разгрузку. Хороший режим теплопередачи имеет место при $K_{ТВ} \approx 67 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$ и тепловой нагрузке $q_{ТВ} \approx 11650 \text{ вт/м}^2$. Применяя регулирование циклов и установив подвижный бункер для разгрузки твердого материала, можно сделать работу установки непрерывной.

Ленточные отвердители. Патентованная охлаждаемая металлическая лента (рис. IV-36, а), называемая конвейером с «водяной постелью», отличается тонкой стеной лотка (нет жестких сварных кожухов), в котором хорошо перемешивается охлаждающая жидкость; металлическая лента из нержавеющей стали с помощью направляющих как бы «плывет» в лотке по воде, подаваемой на нее снизу форсунками. Лента легко очищается, хотя удаляющих твердый слой ножей нет. Такими лентами пользуются большей частью для слоев толщиной 3—15 мм при скорости движения до

2 м/мин. Прилипаящая к сухим металлам смола не прилипает ни к мокрой ленте, ни к ее резиновым бортам. Погружение помогает компенсировать плохую теплопроводность, так как здесь теплопередача идет в две стороны.

Вращающиеся барабаны. Барабаны (рис. IV-36, с и d) не приспособлены специально для получения твердых материалов, однако широко применяются для этой операции. В последнее время стали применяться новые усовершенствованные варианты (рис. IV-36, d). Новая конструкция предназначена для получения тонкослойной (0,4—6,4 мм) продукции. Для температур до 150°С охлаждающая вода подводится по трубкам и отводится сифоном. Впрыскивание охлаждающей воды внутрь барабана применяется при работе с высокими температурами. Температура питания может достигать 540°С, что вдвое выше, чем для рассмотренного ранее оборудования.

Для работы при очень низких температурах охотно применяют испаряющиеся хладагенты. Исходный материал должен иметь определенную температуру затвердевания, чтобы обеспечить надлежащий захват питания из лотка. Однако это ограничение преодолено, благодаря подаче питания сбоку через вращающийся распределительный барабан. Кроме того, специальные питатели применяются для материалов, чувствительных к окислению и (или) к переохлаждению. Стандартная модель с двумя барабанами может поворачиваться вниз. Она снабжена направляющими валиками для регулирования толщины слоя. Более новая двухбарабанная модель поворачивается вверх и, хотя толщина слоя у нее не регулируется, она хорошо обрабатывает вязкие материалы и расплавы, не имеющие определенной темпе-

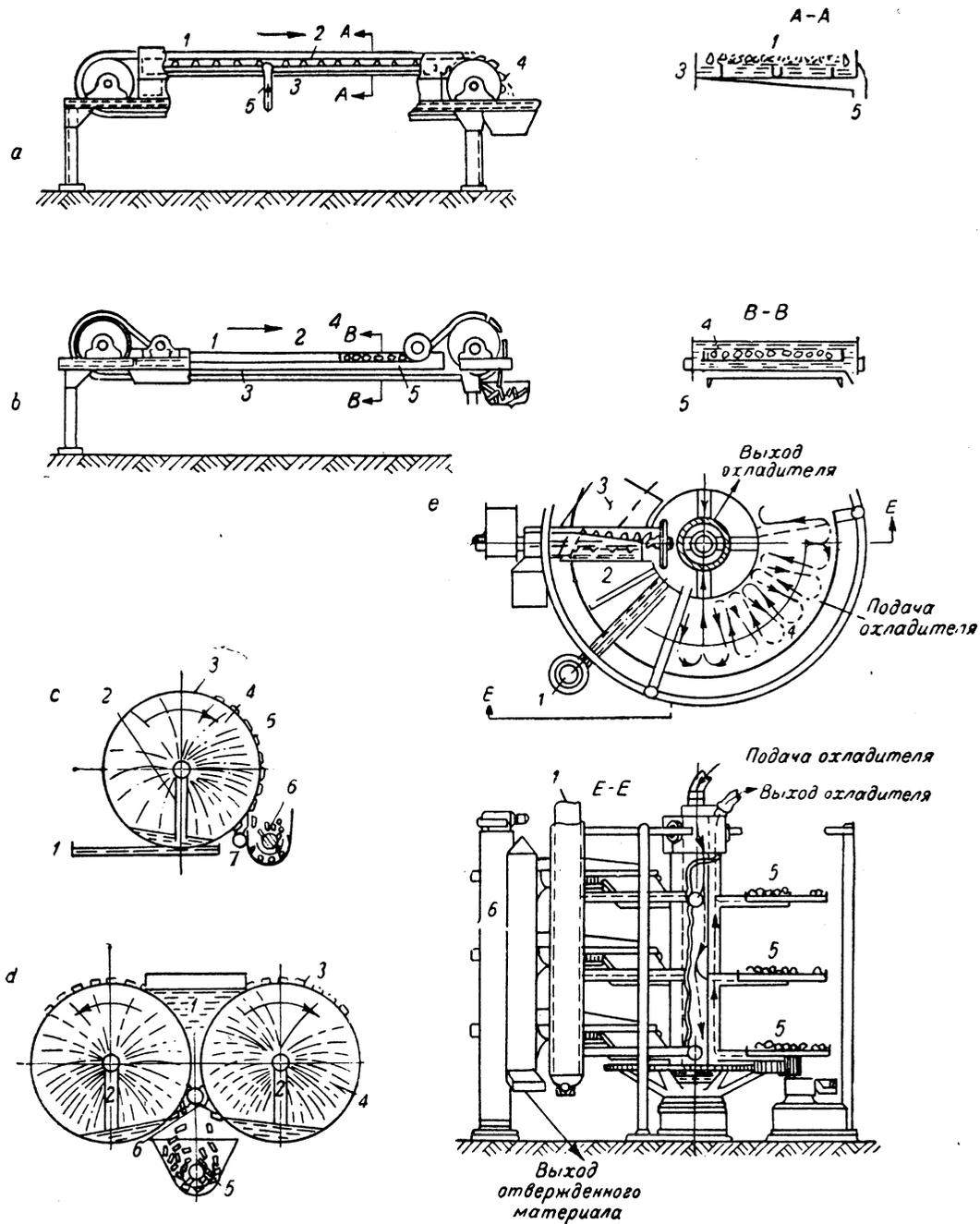


Рис. IV-36. Отвердители непрерывного действия:

a. Охлаждаемая металлическая лента (Sandvik Steel Co): 1—расплавленный материал; 2—металлическая лента; 3—охладительный лоток; 4—разгрузка отвержденного материала; 5—спуск охладителя.

b. Погружная металлическая лента (Sandvik Steel Co): 1—расплавленный материал; 2—металлическая лента; 3—охладительный лоток; 4—отверждаемый материал, погруженный в охладитель; 5—лента, погруженная в охладитель.

c. Одиночный барабан (Buflovak Equipment Div., Blaw-Knox Co): 1—лоток для расплавленного материала; 2—сифон для охладителя; 3—металлический барабан; 4—струны охладителя; 5—слой отвержденного материала; 6—разгрузочный шнек; 7—нож.

d. Двойной барабан (Buflovak Equipment Div., Blaw-Knox Co): 1—расплавленный материал; 2—сифоны для охладителя; 3—слой отвержденного материала; 4—струны охладителя; 5—разгрузочный шнек; 6—ножи.

e. Отвердитель с вращающимися полками (Buflovak Equipment Div., Blaw-Knox Co): 1—расплавленный материал; 2—гидравлический затвор; 3—нож; 4—охлаждающий поток; 5—вращающиеся охлаждаемые полки с отверждаемым материалом; 6—привод разгрузочного шнека.

ратуры затвердевания. Барабаны успешно применяются для обработки большого числа химических и фармацевтических продуктов, как неорганических, так и органических, восков, мыл, инсектицидов, пищевых продуктов (например, охлаждение ярда), а также для производства кускового льда. Имеются данные о величине тепловой нагрузки $q_{ТВ}$ для плавления различных веществ:

Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$q_{ТВ}, \text{вт/м}^2$
Воск	80	7875
Кристаллогидрат . . .	80	17 000
Органическое соедине- ние	130	20 500
Каустическая сода . . .	318	9400—120 000

Вращающиеся вальцы с непрямой теплопередачей также широко применяются для сушки растворов и шламов.

Отвердитель с вращающимися полками. Аппарат с вращающимися полками (рис. IV-36, е), созданный в 1958 г., характеризуется: 1) большой поверхностью теплопередачи при малых габаритах, 2) легкой очисткой, 3) безопасностью механизмов, 4) поверхностями из нержавеющей стали, 5) хорошей регулируемостью и 6) высокой производительностью, обеспечиваемой включением по мере надобности от одной до десяти полок. Это устройство лучше всего подходит для получения толстослойной продукции и охлаждения материалов, имеющих неопределенную температуру затвердевания. Так, например, он успешно применяется для жидкой серы, затвердевающей в куски толщиной 12—18 мм. Теплопередача, при жидком хладагенте, циркулирующем в кожухах, ограничивает температуру питания 200—230°С. Скорость теплопередачи, регулируемая больше толщиной слоя, чем особенностями конструкции, примерно такая, как и для ленточных отвердителей. Термическому режиму способствует прямое распыливание воды на поверхность материала, за счет чего создается двустороннее охлаждение.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПЛАВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Общие сведения. Рассматриваемые здесь процессы обратны по отношению к описанному выше процессу затвердевания. Оборудование, пригодное для одних случаев, непригодно для других скорее из-за различной обработки материалов, чем из-за термических условий. Температура перехода в другое агрегатное состояние имеет мало значения при выборе оборудования. Исходный материал хорошо перемешивается (см. стр. 304) в слое большой толщины. Можно ожидать удовлетворительных значений $K_{ТВ}$, хотя значения тепловой нагрузки $q_{ТВ}$ могут быть и хорошими.

Горизонтальная цистерна. Этот аппарат (рис. IV-37, а) используется для передачи тепла для растапливания, для приготовления пищевых продуктов из порошкообразных сухих веществ, вытапливания ярда из обрезков мяса и для сушки измельченных твердых продуктов. Для сушки $K_{ТВ} = 17 \div 85 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$, в условиях вакуума, а также для регенерации растворителя $K_{ТВ} = 28 \div 140 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$.

Вертикальный сосуд с мешалкой. Аппарат, показанный на рис. IV-37, б, применяется для приготовления пищевых продуктов, растапливания их до жидкого со-

стояния и подвода или отвода тепла. Преимущества этого устройства: простота и возможность 100%-ной очистки. Часто эти оба качества заставляют пренебречь плохой теплопередачей. Аппараты этого типа изготовляются как маленькими (см. рисунок), так и в виде больших чугунных чаш (для обжига извести), обогреваемых открытым огнем. Температурные пределы изменяются в зависимости от конструкции; для простых котлов с рубашкой пределом является 315—370°С.

Двухвальковая мельница. На рис. IV-37, с изображена модель с широко применяющейся в промышленности конструкции вальцов. Этот аппарат, снабженный силовым устройством, может служить для перемешивания и нагревания смеси твердых измельченных ингредиентов, которые нужно расплавить и превратить в однородную массу. Образовавшаяся при смешивании теплота трения может потребовать изменения направления теплового потока на обратное (охлаждения). Регулирование теплового потока и необходимость поддерживать определенный уровень температуры часто определяют режим теплопередачи. Расход энергии на перемешивание в большой степени характеризует процесс, чем теплопередача. Такие мельницы применяются для смешивания сырых пластмасс, резины и резиноподобных эластичных смесей. Многовальковые мельницы без ножей (каландры) применяются для получения непрерывных листов материала или пленок шириной до 2,3 м. Подобным оборудованием пользуются для получения химических смесей: чернил, красителей, пигментов и т. п.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ РАЗДРОБЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Общие сведения. Большая часть этого оборудования приспособлена для обработки материала независимо от способности его к транспортированию. Вертикальная труба (с пневмотранспортом) и вертикальный аппарат, в котором материал переходит во взвешенное состояние, являются исключениями. Качество обработки материала, потребность перевозки установки, расход энергии и условия эксплуатации являются основными соображениями при выборе оборудования и часто принимаются в расчет больше, чем условия теплопередачи и капитальная стоимость.

Свойства обрабатываемого измельченного твердого материала изменяются во время теплового процесса. Изменения массы обычно важны при сушке, но иногда имеют значение и для нагревания или охлаждения. Способность доводить до минимума действие таких изменений является главным соображением при выборе оборудования. Дегидратацию (часто неправильно называемую сушкой) лучше осуществлять в контактных аппаратах (см. т. II, гл. III), в которых поток воздуха уносит выделяющиеся водяные пары, прежде чем материал перейдет в полужидкое состояние.

Некоторые из применяемых конструкций могут использоваться как для отнятия, так и для подвода тепла — достаточно простого изменения температурного уровня жидкости или воздуха. Другие требуют вспомогательных устройств, третьи — изменений конструкции (от небольших до полного обновления). Температурные пределы для оборудования обычно изменяются в зависимости от характера тепловых процессов, оказывающих основное влияние на коэффициент теплопередачи. При сушке величина $K_{ТВ}$ значительно выше в период постоянной скорости, чем в конце процесса. Однако наличие жесткой «массы» благодаря присутствию влаги может предотвратить обычное смешивание с обратным влиянием на $K_{ТВ}$.

Аппарат с неподвижным кожухом. Обычно цилиндрический аппарат применяется для обработки слоя твердого вещества, приводимого во взвешенное состояние. Эта конструкция представляет собой вариант аппарата с контактной передачей тепла, описанного в т. II, гл. III, но с непрямой теплопередачей. Аппарат имеет тот недостаток, что он должен работать периодами, если нельзя допустить короткого цикла. Он редко применяется для охлаждения твердых веществ, так как этот процесс более эффективно осуществляется в восходящем

передачи, величина которого может быть определена по рис. IV-34 при $d_{сл}=2$ (0,233×диаметр трубки) для скоростей до 3 м/мин.

Аппараты с вращающимся кожухом. Эти аппараты (рис. IV-38) устанавливаются горизонтально, в то время как аппараты с неподвижным кожухом устанавливаются вертикально. Характер обработки материала имеет более важное значение, чем тепловой режим (см. стр. 304). Тепловой режим обычно характеризуется значением $K_{ТВ}$ с учетом величины общей поверхности, ко-

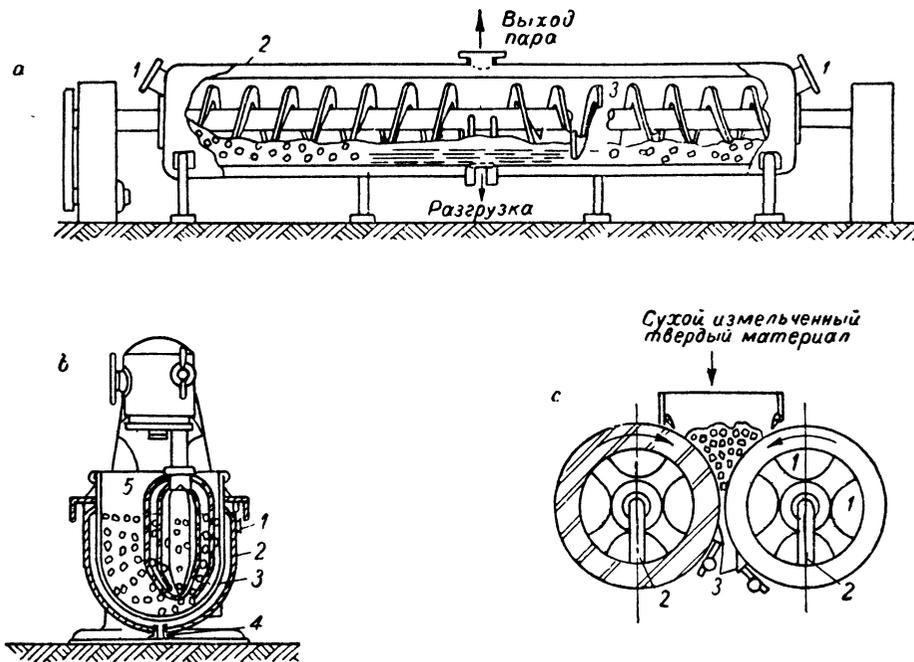


Рис. IV-37. Оборудование для плавления твердых веществ:

- a.* Горизонтальная цистерна (Struthers-Wells Co): 1 — загрузочные люки; 2 — рубашка для теплоносителя или хладагента; 3 — ленточная мешалка.
b. Вертикальный сосуд с мешалкой (Read-Standard Div., Capital Products Co): 1 — патрубок для теплоносителя или хладагента; 2 — рубашка; 3 — стенка сосуда; 4 — сливной патрубок; 5 — мешалка.
c. Двухвалковая мельница (Faggel-Birmingham Co): 1 — камеры для теплоносителя, или хладагента; 2 — сифоны; 3 — ножи (работают периодически).

потоке газа за счет контактного механизма теплопередачи (см. гл. III). Аппарат широко применяется для целей нагревания. Недостатком являются большие потери подводимого тепла с уходящим газом. Режим теплопередачи для непрямого способа характеризуется здесь исключительно высоким значением $K_{ТВ}$ — порядка 560—840 $вт/(м^2 \cdot град)$. Этот аппарат для твердых веществ соответствует пленочным аппаратам для жидкостей, как показал Хольт¹.

Аппарат с неподвижными трубками. Представляет собой одноходовой кожухотрубчатый вертикальный теплообменник; поток раздробленного твердого вещества движется в трубках под действием силы тяжести. Этот тип редко используется для твердых веществ, так как при этом трудно обеспечить равномерную загрузку и разгрузку. Вторая трудность — низкий коэффициент тепло-

передачи, которая широко варьирует в зависимости от особенностей конструкции. Эффективность использования, выраженная коэффициентом заполнения (в процентах) также изменяется в широком диапазоне, снижая установленную величину $K_{ТВ}$. Влияние коэффициента заполнения и других переменных делают любую типичную величину $K_{ТВ}$ условной, почти лишённой смысла. Детальное изложение вопроса дано Фридманом и Маршаллом¹.

Этими аппаратами пользуются для охлаждения, нагревания и сушки; особенно широко для процессов нагревания с большими пределами изменения производительности аппаратов. Для каждой из этих трех операций необходимо специальное конструктивное оформление аппарата.

Вращающийся барабан с гладкой поверхностью. Простой по устройству аппарат (рис. IV-38, *a*) находит широкое и разнообразное применение. В качестве

¹ H. O. l t, Continuous Heat-Processing of Granular and/or Powdered Solids, in Dry State Fluidization, 4th National Heat-transfer Conference, Paper 11, August 1960.

¹ F r i e d m a n, M a r s h a l l, Chem. Eng. Progr., 45, 482, 573 (1949).

теплообменного аппарата он обычно имеет отношение $F/D=3,14$, с номинальным заполнением 0,3, соответствующим действительному отношению $F/D=1,0$. На тепловой режим оказывают сильное влияние свойства обрабатываемого материала, в частности влияние трения во время обработки материала. В связи с этим оцениваются пределы режима — от хорошо перемешиваемых слоев с высокой скоростью изменения теплопроводности тонкой пленки охлаждающей воды до недостаточно

прочностью, но истирание материала очень сильное. Разгрузка производится с открытого конца барабана.

Разновидностью является аппарат с поперечным сечением, разделенным крестообразно на четыре меньших зоны с продольными трубами между ними. Горячие топочные газы протягиваются через эти трубы в дымовую трубу, что обеспечивает увеличение поверхности нагрева приблизительно на 75%, увеличивая эффективность и производительность при небольшом увеличении капи-

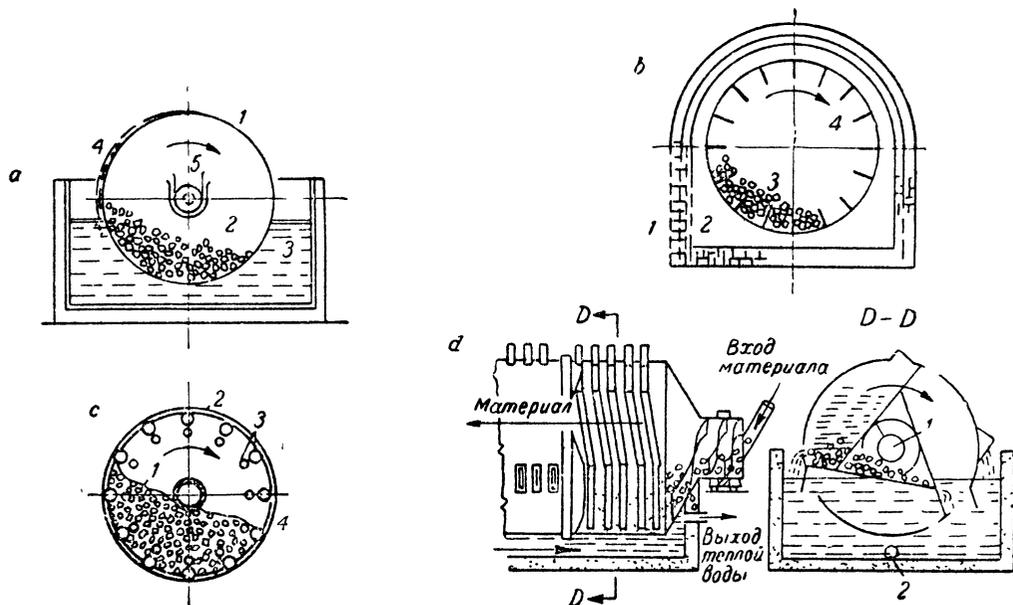


Рис. IV-38. Аппараты с вращающимися кожухами:

- a.* Вращающийся барабан с гладкой поверхностью (С. О. Bartlett and Snow Co): 1—металлический барабан; 2—раздробленный твердый материал; 3—резервуар с водой; 4—пленка охлаждающей воды; 5—разгрузка.
b. Барабан с полками (С. О. Bartlett and Snow Co): 1—кирпичная стенка; 2—горячий газ; 3—раздробленный твердый материал; 4—полки.
c. Барабан с трубками (General American Transportation Corp.): 1—раздробленный твердый материал; 2—металлический кожух; 3—трубки для горячих газов, вращающиеся вместе с барабаном; 4—коллектор для теплоносителя (на тальном кольце).
d. Вращающийся барабан с погружными перегородками (Link-Belt Co): 1—разгрузка продукта (на дальнем конце); 2—вход холодной воды (на дальнем конце).

перемешиваемых слоев с низкой скоростью теплопередачи (при значительной толщине слоя воды, увлекаемой наружной поверхностью вращающегося барабана).

Нижний предел охлаждения в барабане, погруженном в воду, не выше 400°C ; среднее охлаждение с принудительной циркуляцией охлаждающей воды — до 760°C ; интенсивное охлаждение (при температуре материала выше 760°C) проводится при обильном вбрызгивании воды внутрь барабана и неплотной загрузке; нижний предел нагревания несколько ниже температуры греющего пара или горячей воды (при погружении барабана в горячую воду); верхний предел нагревания регулируется температурой продуктов сгорания газов, обгорающих поверхность барабана.

Барабан с полками. Представляет собой разновидность барабана с гладкой внутренней поверхностью (рис. IV-38, *b*). Добавление ряда продольных, расположенных радиально полок, улучшает режим теплопередачи. Отношение F/D сохраняется тем же. Этот тип аппарата наиболее эффективен для нагревания полужидких скользких материалов, но неприменим для слипающихся мягких загрузок. Конструкция отличается

тальных затрат. У другой подобной установки полки сделаны в виде труб с треугольным поперечным сечением, через которые также протягиваются горячие газы.

Аппарат трубчатого типа (рис. IV-38, *c*). Характеризуется высокoeffективным отношением F/D (от 1,5 до 2,25) и хорошим перемешиванием, что улучшает режим теплопередачи. Греющим агентом в трубках может служить пар, вода или продукты сгорания. Нижние разгрузочные щели в кожухе аппарата используются для входа греющего агента на одном конце и выхода его на другом. Это делает аппарат непригодным для пластичных материалов. Такие установки редко применяются для материалов, образующих липкие мягкие лепешки, создающих накиль, термолабильных. Не рекомендуются они и для абразивных материалов. Аппарат обладает высоким тепловым к. п. д. благодаря сведенным до минимума потерям. Режим теплопередачи можно выразить средними величинами $K_{ТВ}$: для воды и пара $K_{ТВ}=34 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ — при устойчивой постоянной тепловой нагрузке $q_{ТВ}=3780 \text{ вт}/\text{м}^2$, для газа $K_{ТВ}=17 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ при высокой Δt .

Вращающийся барабан с погружными перегородками. Этот аппарат (рис. IV-38, *d*) запатентован в 1959 г. Он характеризуется высоким отношением F/D (12,7 при коэффициенте заполнения 0,37 и диаметре аппарата 1,9 м), тонким слоем загрузки, хорошим перемешиванием, высоким значением коэффициента диффузии в тонкой пленке охлаждающей жидкости. Как и другие вращающиеся барабаны, аппарат устанавливается горизонтально и загрузка перемещается с помощью перегородок, работающих как Архимедова спираль. Продолжительность перемещения определяется скоростью вращения и шагом спирали, а не наклоном вращающегося

Шнековые аппараты. На рис. IV-39 показаны основные способы использования этого широко распространенного класса оборудования для нагревания или охлаждения через стенку. Такой аппарат для целей теплопередачи можно рассматривать аналогично сосуду с непрерывным перемешиванием (см. выше). На рис. IV-39, *b* показан шнековый аппарат периодического действия для выпаривания.

Обычный шнек с рубашкой представлен на рис. IV-39, *a*. Этот недорогой аппарат применяется для теплопередачи при нагревании или охлаждении. Отношение $F/D=1,25$, а значения $K_{тв}$ довольно низки — от 11

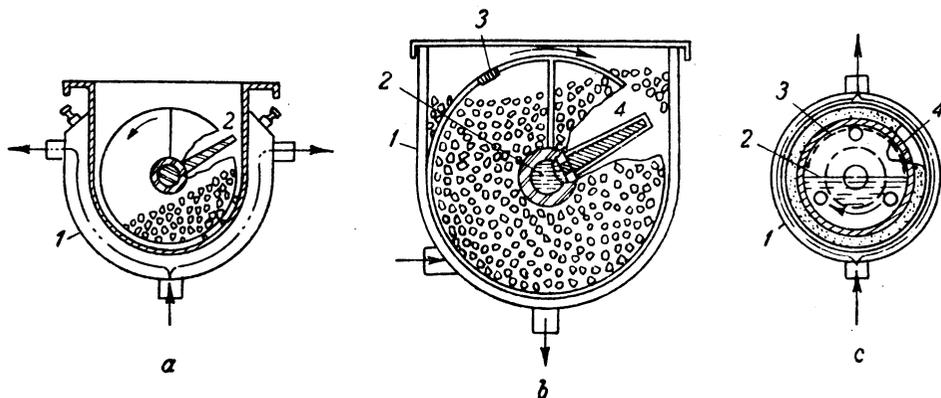


Рис. IV-39. Шнековые транспортеры с нагревом или охлаждением:

- a.* Обычный шнек с рубашкой для твердого вещества (Jeffrey Mfg Co): 1—рубашка для хладагента или теплоносителя; 2—шнек.
b. Пустотелый шнек с широкой спиралью (Reitz Mfg Co): 1—рубашка для хладагента или теплоносителя; 2—внутреннее охлаждение шнека; 3—лента мешалки; 4—шнек.
c. Барабан с узкой спиралью (Fuller Co): 1—рубашка для хладагента или теплоносителя; 2—внутреннее охлаждение; 3—пленка охладителя; 4—шнек.

кожу. Этот аппарат применяется обычно для вторичного или промежуточного охлаждения. Допускается загрузка твердым легко перемещающимся материалом лишь в виде небольших кусков (18 мм) и гранул (мельче 6 мм), так как более крупные куски могут закупорить промежутки между перегородками. Обработка слипающихся материалов недопустима. Можно обрабатывать высушенные материалы с низким содержанием влаги и порошкообразные, если только в конструкцию нет необходимости вносить специальные изменения, связанные с удалением вторичного пара и пыли. Тепловой режим очень хорош, $K_{тв}$ достигает $112 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$, номинально $50 \div 60 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ для процесса охлаждения, т. е. если учитывать общую занимаемую площадь, то почти вдвое больше, чем у других вращающихся аппаратов с теплопередачей через стенку.

Аппараты ленточного типа. Установка с бесконечной металлической лентой (рис. IV-36, *a*) — единственная из этого класса оборудования приспособлена для непрямого нагревания или охлаждения (через стенку) раздробленного твердого вещества. Эта легкая конструкция с тонкой металлической стенкой занимает сравнительно большую производственную площадь. При использовании ее для охлаждения в ней создается плохой тепловой режим, как и следует ожидать при наличии неподвижного (неперемешиваемого) слоя. Вспомогательное перемешивающее устройство с лемешными лопастями (которое считают абсолютно необходимым, чтобы обеспечить удовлетворительные результаты) ограничивает применение.

до $33 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ для нагревания и от 11 до $66 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ для сушки. Аппарат заполняется твердым материалом на 30—70%.

Пустотелый шнек с широкой спиралью (рис. IV-39, *b*) предназначен для разнообразного применения в условиях как нагревания, так и охлаждения. Аппарат имеет внешние подшипники, шнек охлаждается изнутри. Материал может полностью заполнять барабан. Отношение $F/D=7,5$ при высоких значениях для материалов с плохой теплопроводностью $K_{тв}$ [34—56 $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$], с удовлетворительной 50—84 и с хорошей 56—112].

Шнек с узкой спиралью на широком барабане (рис. IV-39, *c*) включается в линию транспортирования твердого продукта. Этот аппарат используется как двухстороннее теплопередающее устройство. Загрузка располагается внутри тонким кольцом и передвигается с высокой скоростью. Подвод тепла осуществляется с двух сторон (через рубашку и полый барабан, на котором укреплен шнек), что обеспечивает высокое отношение $F/D=5,75$ и $K_{тв}=280 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$. По интенсивности теплопередачи установка занимает второе место после аппарата со взвешенным слоем материала в неподвижном цилиндрическом кожухе. Это устройство для порошкообразных твердых веществ можно сравнить с так называемым вогатом для жидкостей. Кольцевое пространство аппарата заполняется твердым материалом на 90—100%.

Вибротранспортеры. На рис. IV-40 показаны варианты использования качающихся и вибрационных

транспортеров для нагревания или охлаждения твердых раздробленных материалов. Эти конструкции запатентованы на протяжении последних 20 лет. Они характеризуются простотой и безопасностью, прочностью, отсутствием пыли, малым износом, разнообразием скоростей движения загрузки ($1,5-4,5$ м/мин) и полным использованием теплопередающей поверхности при $F/D=1,0$.

в качестве греющего агента пользуются паром под давлением до 414 кн/м².

Конвейер с кожухом и устройством для разбрызгивания (рис. IV-40, б) гарантирует возникновение очень тонкой, сильно перемешиваемой пленки на стороне жидкости с одинаковой начальной температурой охлаждающего агента по всей длине аппарата. Они часто

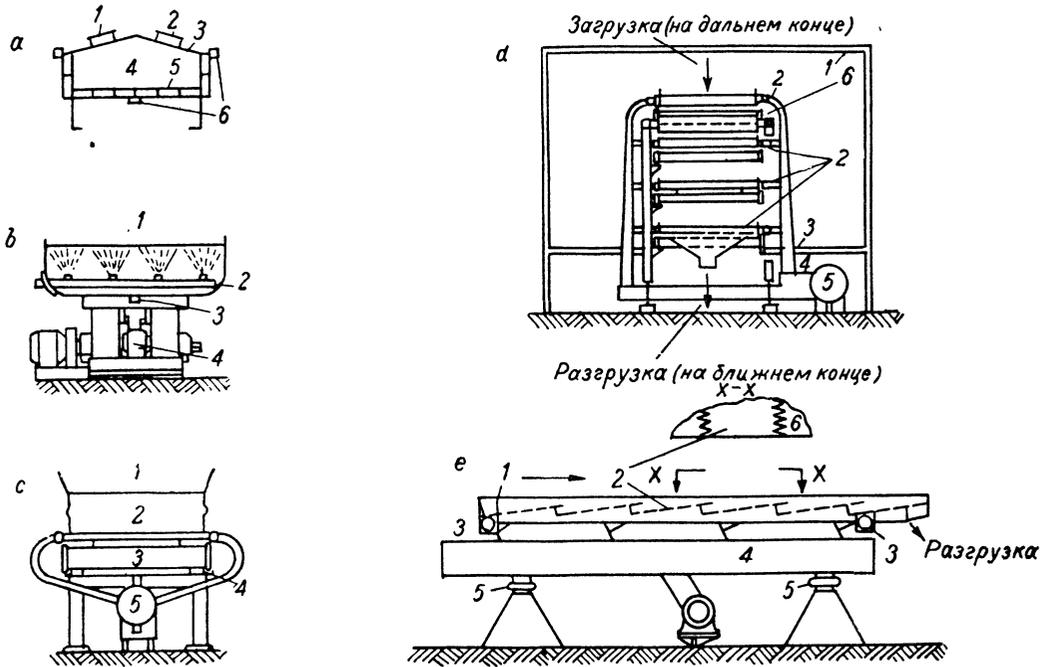


Рис. IV-40. Вибротранспортеры с нагреванием или охлаждением (Jeffrey Mfg Co):

- а. Транспортер тяжелого типа с кожухом: 1—смотровой люк; 2—патрубок для инертного газа; 3—крышка для работы под давлением; 4—загрузочная камера; 5—движущаяся теплопередающая поверхность; 6—хлад-агент, теплоноситель или конденсат.
- б. Конвейер с кожухом и устройством для разбрызгивания: 1—движущаяся теплопередающая поверхность; 2—подача воды под давлением; 3—сток воды; 4—вибратор.
- с. Облегченный аппарат с кожухом: 1—крышка (если необходима); 2—движущаяся теплопередающая поверхность; 3—вибратор; 4—виброизоляция; 5—распределитель воздуха.
- д. Многогранный установщик: 1—кожух с горячим воздухом; 2—движущиеся теплопередающие поверхности; 3—рабочий пол; 4—распределение и рециркуляция воздуха; 5—калорифер; 6—валки или гранулятор.
- е. Модифицированный вибротранспортер с кожухом Mix-R-Step: 1—раздробленный твердый материал; 2—движущаяся теплопередающая поверхность; 3—патрубки для воздуха или пара; 4—вибратор; 5—виброизолятор; 6—закрепленная мешалка.

Для этих аппаратов характерны довольно высокие значения $K_{ТВ} \approx 110$ вт/(м²·град). Они обычно требуют вспомогательных устройств для регулирования определенной скорости и равномерности распределения питания. Они пригодны для осуществления двухсторонних тепловых операций с дисперсным твердым веществом в виде порошка, зерен, в увлажненном состоянии, но без слипания. Практичными являются следующие разности температур: до 11 град для охлаждения и 17 град для нагревания или сушки. Эти устройства пригодны для средних и низких мощностей.

Транспортер тяжелого типа с кожухом (рис. IV-40, а) изготовлен по специальному заказу на основе вибрационного отвердителя, изображенного на рис. IV-35. Он применяется для непрерывного охлаждения раздробленного материала (от 180°C). Его производительность составляет $30-35$ т/ч при значениях $K_{ТВ} = 140 \div 170$ вт/(м²·град). Для нагревания или сушки

применяются также в качестве транспортеров с высокой производительностью, где охлаждение имеет второстепенное значение. Для нагревания или сушки используются горячей водой или греющим паром под давлением $6,9$ кн/м². Они получили широкое распространение благодаря своей гибкости, простоте, легкости очистки и хорошему тепловому режиму.

Облегченный аппарат с кожухом (рис. IV-40, с) сконструирован для использования воздуха в качестве теплоносителя. Охлаждающий поток движется через кожух при высокотурбулентном режиме и обычно противотоком. На установках большой длины поток воздуха направляется параллельно через каждые две секции для достижения большей производительности теплоносителя и одинаковой температуры поверхности. Особенностью этой конструкции являются широкие пределы регулирования температуры нагрева простым изменением температуры теплоносителя от температуры конденса-

ции атмосферной влаги до 200°C . При нагревании эффективность теплопередачи повышается, если хорошо изолировать кожух и использовать рециркуляцию воздуха. Применение для охлаждения имеет второстепенное значение. В то время как значения $K_{\text{ТВ}}$ достаточно высоки, тепловая нагрузка $q_{\text{ТВ}}$ ниже, чем в аппарате, изображенном на рис. IV-40, *b*, где тепловые потери ограничены. Установки для охлаждения часто используются совместно с установками для сушки или там,

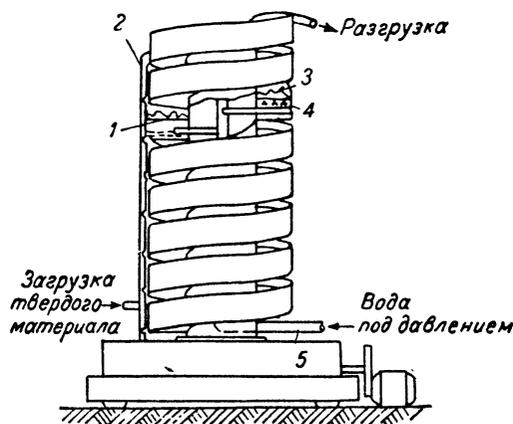


Рис. IV-41. Спиральный элеватор с нагревом или охлаждением (Carrier Conveyor Corp.): 1 — движущаяся поверхность; 2 — сток воды; 3 — слой материала; 4 — кожух с разбрызгиванием воды; 5 — вибратор.

где не хватает воды для нужд производства. Они применяются также для сушки чувствительных к теплу материалов ($50\text{--}130^{\circ}\text{C}$); при температурах выше тех, которые может обеспечить греющий пар, когда покупка оборудования тяжелого типа слишком дорога; когда нежелательна коррозия кожуха паром; при недостатке площади; а также для обработки абразивных материалов (спекшееся или дробленое стекло и фарфор).

В многоярусных установках (рис. IV-40, *d*) в качестве греющего агента пользуются воздухом или паром с давлением $6,9 \text{ кн/м}^2$. Они строятся по специальному заказу с целью обеспечения большой поверхности теплопередачи на малой производственной площади с минимальными коммуникациями. В установку поступает сырой материал, который во время процесса измельчается с помощью гранулятора или валцов и выпускается сухой, холодный, готовый к упаковке или приданию окончатальной формы продукт. Применяются многоярусные конвейерные установки в основном в химической, пищевой и фармацевтической промышленности. Такая установка заменяет работу дорогостоящей периодической установки, где необходим ручной труд. Для обслуживания нескольких таких установок достаточно одного аппаратчика и помощника для очистки. Продукт получается без пыли, однородный. Хотя эта установка и изготавливается по специальному заказу и стоит дорого, есть сообщения, что она окупается за 2 года.

Установка, представленная на рис. IV-40, *e*, является видоизменением вибротранспортера. Она характеризуется лучшими скоростями теплопередачи, практически удвоенной величиной $K_{\text{ТВ}}$ для плоской поверхности и утроенной тепловой нагрузкой $q_{\text{ТВ}}$, так как толщина слоя может быть увеличена с 12 мм до 25—30 мм. Охлаждение может производиться воздухом, водяным паром или водой с разбрызгиванием.

Элеваторные устройства. Спиральный элеватор (рис. IV-41) является первой серьезной попыткой использовать подъемник раздробленного твердого вещества для передачи тепла к материалу. Его характеризует большая площадь теплопередачи при небольшой производственной площади и использование возвратно-поступательного движения качающегося механизма для транспорта. Тепловой режим не отличается от описанных выше для вибротранспортеров. Ассортимент обрабатываемого материала, толщина слоя и емкость ограничены, так как материал должен перемещаться вверх при мелко-масштабных пульсациях. Установка не может саморазгружаться и очищаться. Типичным применением аппарата является охлаждение порошков пластмасс низкой плотности со скоростью до 540 кг/ч . При нагревании или сушке в качестве теплоносителя можно пользоваться горячей водой или паром низкого давления.

Глава пятая

ДИСТИЛЛЯЦИЯ

Дж. Герстер (J. A. Gerster)

Перевод Н. А. МАЛАФЕЕВА и Н. Н. СЕВРЮГОВОЙ

под редакцией В. А. МАЛЮСОВА

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Равновесие между жидкостью и паром	315	Минимальное флегмовое число	358
Идеальные газовая и жидкая фазы	315	Минимальное число теоретических тарелок (полная флегма)	360
Неидеальные газовая и жидкая фазы	320	Оптимальное положение тарелки питания	360
Бинарные смеси с неидеальной жидкой фазой	320	Краткая сводка точных методов расчета	361
Проверка равновесных данных для бинарных систем	321	Применение автоматических вычислительных машин	362
Приведение равновесных данных к новым условиям давления и температуры	323	Программирование для вычислительных машин, основанное на существующих методах расчета	362
Бинарные азеотропы	323	Новые методы расчета многокомпонентных смесей на вычислительной машине	364
Системы с несмешивающимися фазами	326	Приближенные методы расчета	365
Гетерогенные азеотропы	327	Дистилляция нефти	366
Методы интерполяции экспериментальных данных	328	Дистилляция сырой нефти	366
Многокомпонентные смеси, неидеальные в жидкой фазе	328	Вакуумная дистилляция	366
Коэффициенты активности при умеренных давлениях	329	Определение характеристик нефтепродуктов методами лабораторной перегонки	367
Расчет равновесия при высоких давлениях	329	Расчеты фракционирования	368
Равновесие пар — жидкость в критических областях	330	Экстрактивная и азеотропная ректификация	368
К-факторы для легких углеводородов	333	Экстрактивная ректификация	369
Определение «приведенного» давления	333	Выбор разделяющего агента	369
Фазовое поведение смесей водород — парафины	337	Оптимальная скорость подачи растворителя	370
Процессы перегонки	338	Расчет экстрактивных колонн	371
Простая периодическая дистилляция	338	Приближенные методы расчета	372
Простая непрерывная дистилляция	339	Азеотропная ректификация	372
Перегонка с водяным паром	339	Методы использования азеотропных агентов	372
Частичная конденсация	340	Выбор разделяющего агента	373
Периодическая ректификация	340	Расчет азеотропных колонн	374
Непрерывная ректификация	340	Сравнение методов экстрактивной и азеотропной ректификации	374
Непрерывная ректификация бинарных смесей	341	Основные факторы при проектировании ректификационных установок	375
Уравнения материального баланса	341	К. п. д. тарелки	375
Графический метод Мак-Кэба — Тиле	341	Зависимость к. п. д. от коэффициентов массопереноса	375
Аналитические уравнения	347	Основные принципы расчета	376
Полная флегма	347	Производительность и гибкость	376
Метод Андервуда для неполной флегмы	347	Выбор оптимального давления	376
Метод Кольборна для неполной флегмы	348	Выбор типа колонны	376
Непрерывная дистилляция бинарных смесей в насадочных колоннах	348	Выбор тепловой характеристики питания	377
Периодическая ректификация бинарных смесей	349	Выбор диаметра колонны, расстояния между тарелками и размера сливных патрубков	378
Методы расчета	350	Лабораторные колонны	378
Периодическая ректификация при постоянном флегмовом числе	351	Автоматическое регулирование ректификационных колонн	378
Ректификация многокомпонентных смесей	353	Способы определения состава	378
Основной метод расчета («от тарелки к тарелке») необходимого числа тарелок	353	Регулирование вакуума и давления	378
Изменение составов по высоте колонны в зависимости от положения тарелки питания. Область постоянного состава	356	Скорость корректирования процесса	379
Расчеты «от тарелки к тарелке» для случая, когда величина α изменяется	358	Литература	380
Неравные мольные потоки	358		

Дистилляция является процессом разделения компонентов жидкой смеси путем ее частичного испарения и раздельного улавливания пара и остатка. Более летучие компоненты исходной смеси при этом имеют повышенную концентрацию в паре, а менее летучие — повышенную концентрацию в жидком остатке. Полнота разделения зависит от некоторых свойств компонентов и от способа проведения процесса дистилляции.

В общем понятие «дистилляция» применяется к процессам испарения, при которых образующиеся пары обычно выделяются путем конденсации. Термин «выпаривание», как правило, обозначает удаление воды из водных растворов нелетучих веществ путем испарения. Образующиеся при этом пары не улавливаются.

Ректификация представляет собой многократную дистилляцию, проводимую таким образом, что пар непрерывно и в противотоке вступает в соприкосновение со сконденсированной порцией пара. При затрате того же количества тепла этот процесс обеспечивает большее

обогащение пара летучим компонентом, чем это можно достигнуть при однократной дистилляции. Конденсат, возвращаемый в колонну и взаимодействующий (при противоточном движении) с парами, называется флегмой.

Фракционная дистилляция (или фракционирование) является синонимом ректификации. Этот термин применяется обычно в нефтяной промышленности.

Установки, в которых пары из куба по пути в конденсатор встречают поток жидкости, возвращаемый в качестве флегмы, называются ректификационными колоннами. Питание ректификационной колонны обычно подается в среднюю ее часть; в этом случае части колонны, расположенные выше и ниже ввода питания, называются ректификационной и отгонной секциями соответственно. Колонна, в которой исходная жидкость подается в верхнюю часть, называется отгонной. В таких аппаратах не требуется возвращать часть сконденсированных паров в качестве флегмы.

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ И ПАРОМ

ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗОВАЯ И ЖИДКАЯ ФАЗЫ

Если жидкая фаза идеальна, то применим закон Рауля. Этот закон гласит, что парциальное давление p_1 любого компонента в паре над жидкостью равно его мольной доле в жидкости x_1 , умноженной на давление пара P_1 чистого компонента при той же температуре. Таким образом, для любого числа компонентов имеем:

$$p_1 = P_1 x_1; \quad p_2 = P_2 x_2 \text{ и т. д.} \quad (V-1)$$

Если газовая фаза идеальна, то она подчиняется закону Дальтона. Этот закон устанавливает, что парциальное давление p_1 любого компонента в паре равно его мольной доле в паре y_1 , умноженной на общее давление P . В этом случае

$$p_1 = P y_1; \quad p_2 = P y_2 \text{ и т. д.} \quad (V-2)$$

Из уравнений (V-1) и (V-2) получим:

$$\frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{P_1}{P_2} = \alpha_{12} \quad (V-3)$$

где α_{12} — относительная летучесть компонентов 1 и 2.

Поскольку отношения давлений паров идеальных смесей в области умеренных температур часто остаются почти постоянными, то величины относительной летучести для таких смесей тоже обычно постоянны.

В случае бинарных смесей давление и состав смеси будут определять температуру и состав пара или давление и температура будут определять составы обеих фаз. При данном общем давлении можно выбрать ряд температур, заключенных между температурами двух

чистых компонентов, и получить решение для соответствующих составов в следующем виде:

$$x = \frac{P - P_2}{P_1 - P_2} \quad (V-4)$$

Величину y можно затем найти, используя уравнения (V-1) и (V-2). Результаты такого расчета для системы бензол — толуол при общем давлении $P = 760$ мм рт. ст. даны в табл. V-1. Температуры, приведенные в первой графе, выбраны между точками кипения чистого бензола ($80,0^\circ\text{C}$) и чистого толуола ($110,4^\circ\text{C}$).

ТАБЛИЦА V-1

Данные по равновесию пар — жидкость для смесей бензол — толуол

Температура, °C	P_1 (бензол), мм рт. ст.	P_2 (толуол), мм рт. ст.	x_1 по уравнению (V-4)	$y_1 = \frac{P_1 x_1}{P}$
80,0	760	300	1,000	1,000
84,0	852	333	0,823	0,922
88,0	957	380	0,659	0,830
92,0	1078	432	0,508	0,720
96,0	1204	493	0,376	0,596
100,0	1344	559	0,256	0,453
104,0	1495	626	0,155	0,304
108,0	1659	741	0,058	0,128
110,4	1748	760	0,000	0,000

ТАБЛИЦА V-2

Относительная летучесть идеальных смесей

Величины P_1/P_2 (приблизительно равные α) приведены при точках кипения компонентов 1 и 2 соответственно

Смесь компонентов 1 и 2	Т. кип. компо- нента 1, °С	$\frac{P_1}{P_2}$	Т. кип. компо- нента 2, °С	$\frac{P_1}{P_2}$	Смесь компонентов 1 и 2	Т. кип. компо- нента 1, °С	$\frac{P_1}{P_2}$	Т. кип. компо- нента 2, °С	$\frac{P_1}{P_2}$
Бензол — толуол . .	80,1	2,61	110,7	2,315	Метиловый спирт — пропиловый спирт	64,6	3,89	97,2	3,15
Бензол — дихлорэти- лен	80,1	1,113	83,5	1,109	Метиловый спирт — этиловый спирт . .	64,6	1,73	78,3	1,64
Бутилхлорид — бу- тилбромид	77,5	2,08	101,6	1,87	Толуол — бензилхло- рид	110,7	7,75	178,0	4,45
Вода — глицерин ¹	38,1	76,400	202,0	244	Толуол — хлортолуол	110,7	4,76	162,0	3,65
Вода — этиленгли- коль ²	60,1	98	150,2	21	Фенол — м-крезол . .	181,2	1,768	201,5	1,699
Вода — этиленгли- коль	100,0	49,8	197,0	13,2	Фенол — о-крезол . .	181,2	1,30	190,6	1,275
Гексан — гептан . .	69,0	2,613	98,4	2,33	Фенол — п-крезол . .	181,2	1,793	202,2	1,728
Гептан — метил- циклогексан	98,4	1,058	100,3	1,056	Хлороформ — четы- реххлористый	61,1	1,71	76,6	1,60
Дибромэтилен — ди- бромпропилен . . .	131,7	1,30	141,5	1,30	углерод	61,1	1,71	76,6	1,60
Дихлорэтилен — три- хлорэтан	83,5	2,52	113,7	2,33	Этиловый спирт — изопропиловый	78,3	1,18	82,3	1,17
Метилацетон — этил- ацетат	56,8	2,036	77,1	1,923	спирт	78,3	1,18	82,3	1,17
Метиловый спирт — изобутиловый	64,6	6,1	107,5	4,4	Этиловый спирт — пропиловый спирт	78,3	2,18	97,2	2,03
спирт					Этиловый (диэтило- вый) эфир — бензол	34,6	5,16	80,2	3,95
					Этилхлорид — этил- бромид	12,5	3,23	38,4	2,79

¹ Давление 50 мм рт. ст.² Давление 150 мм рт. ст.

ТАБЛИЦА V-3

Данные по равновесию между жидкостью и паром для бинарных смесей при постоянном давлении

Компоненты		Содержание компонента А, мол. %		Темпе- ратура кипе- ния, °С	Общее давле- ние, мм рт. ст.	Ли- тера- тура	Компоненты		Содержание компонента А, мол. %		Темпе- ратура кипе- ния, °С	Общее давле- ние, мм рт. ст.	Ли- тера- тура	
А	В	в жид- кости	в паре				А	В	в жид- кости	в паре				
Азот	Кислород	3,85	13,97	. . .	760	17	Азотная кислота	Вода	22,1	6,60	118,5	760	15	
		8,02	26,10						30,8	16,6				121,6
		12,40	36,60						38,3	38,3				121,9
		17,05	46,00						40,2	60,2				121,0
		22,20	54,20						46,5	75,9				118,0
		27,73	61,60						53,0	89,1				112,0
		33,8	67,95						61,5	92,1				99,0
		40,47	73,74						0	0				100
		47,83	78,95						0,5	25				93,5
		56,62	84,35						1	50				82,0
		66,65	88,95						4	75				63,0
		78,40	93,50						10	89				43,0
		91,90	97,70						20	93				33,0
		4	9,0						30	. . .				29,0
		12	27,0						50	. . .				25,3
		22	42,0						60	. . .				24,6
		33	56,0						75	. . .				23,8
		46	69,0						0	0				64,5
		61	80,5						5,0	10,2				63,6
69	85,5	10,0	18,6	62,5										
79	91,0	20,0	32,2	60,2										
90	96,0	30,0	42,8	58,65										
Азотная кислота	Вода	8,36	0,627	106,5	760	15	Ацетон	Метило- вый спирт	40,0	51,3	57,55	760	1	
		12,3	1,76						112,0	50,0				58,6

Продолжение

Компоненты		Содержание компонента А, мол. %		Температура кипения, °С	Общее давление, мм рт. ст.	Литература	Компоненты		Содержание компонента А, мол. %		Температура кипения, °С	Общее давление, мм рт. ст.	Литература
А	В	в жидкости	в паре				А	В	в жидкости	в паре			
Ацетон	Метиловый спирт	60,0	65,6	56,0	760	1	Бутиловый спирт	Вода	70,8	34,5	96,7	760	19
		70,0	72,5	55,3					72,5	35,9	97,2		
		80,0	80,0	55,05					74,3	37,1	97,9		
		100,0	100,0	56,1					93,0	64,8	108,8		
Ацетон	Этиловый спирт	0	0	78,3	760	4	Изобутиловый спирт	Вода	94,5	67,7	109,6	760	19
		5,0	15,5	75,4					95,3	70,1	110,6		
		10,0	26,2	73,0					96,1	73,3	111,5		
		15,0	34,8	71,0					0,2	4,3	98,9		
		20,0	41,7	69,0					0,3	6,9	98,1		
		25,0	47,8	67,3					0,4	10,1	97,1		
		30,0	52,4	65,9					0,5	14,7	95,9		
		35,0	56,6	64,7					0,7	16,3	95,1		
		40,0	60,5	63,6					0,9	21,8	93,4		
		50,0	67,4	61,8					1,2	27,0	91,9		
		60,0	73,9	60,4					1,4	28,6	91,5		
		70,0	80,2	59,1					2,0	32,2	89,9		
		80,0	86,5	58,0					2,2	32,7	90,1		
		90,0	92,9	57,0					2,5	32,8	89,5		
100,0	100,0	56,1	3,2	32,6	89,5								
Бензол	Дихлорэтилен	0	0	83,48	760	10			4,1	33,0	89,5	760	19
		5,0	5,5	83,32					4,6	33,2	89,5		
		10,0	11,0	83,14					33,1	33,4	89,2		
		20,0	21,7	82,79					33,0	33,1	89,2		
		30,0	32,2	82,45					36,2	32,9	89,4		
		40,0	42,5	82,10					36,5	33,1	89,4		
		50,0	52,6	81,77					39,5	33,3	89,4		
		60,0	62,5	81,43					40,1	33,3	89,5		
		70,0	72,2	81,09					42,4	33,9	89,5		
		80,0	81,6	80,76					43,1	33,9	89,5		
		90,0	90,9	80,42					43,6	34,0	89,5		
		95,0	95,5	80,27					58,7	36,5	90,2		
		100,0	100,0	80,09					60,3	37,4	90,3		
		Бензол	Этиловый спирт	0					0	78,1	750		
6	20			74,4	85,0	58,0	97,1						
11	30			72,4	86,5	59,9	97,7						
20	40			70,1	0	0	100						
39	50			68,3	1	19	95,0						
57	56			67,8	2	34	90,0						
72	60			68,3	3	43	86,7						
89	70			70,8	6	50,5	83,5						
96	85			75,2	15	56	81,5						
100	100			79,7	30	58	81,0						
0,1	1,9			99,4	50	63	80,7						
0,2	4,9			98,4	70	70	80,5						
0,3	7,1			98,3	80	77	81,0						
0,6	11,6			96,8	90	83	82,3						
0,8	15,7	95,4	0	0	82,3								
1,2	19,2	93,7	5,0	18,7	77,8								
1,4	21,6	93,4	10,0	30,6	75,4								
1,5	22,5	93,4	15,0	39,6	73,5								
1,8	24,2	92,8	20,0	46,6	71,8								
2,0	24,4	93,0	25,0	51,9	70,6								
2,5	24,8	92,7	30,0	55,6	69,6								
42,3	25,0	92,8	35,0	58,7	68,9								
42,9	25,2	92,9	40,0	61,5	68,3								
43,6	24,8	92,9	50,0	66,2	67,3								
44,8	25,0	92,9	60,0	70,2	66,6								
49,4	26,0	93,4	70,0	74,3	66,3								
50,4	26,4	93,5	78,2	78,2	66,2								
69,5	33,8	96,3	80,0	79,1	66,2								

Продолжение

Компоненты		Содержание компонента А, мол. %		Температура кипения, °С	Общее давление, мм рт. ст.	Литература	Компоненты		Содержание компонента А, мол. %		Температура кипения, °С	Общее давление, мм рт. ст.	Литература
А	В	в жидкости	в паре				А	В	в жидкости	в паре			
Изопропиловый эфир	Изопропиловый спирт	85,0	81,9	66,3	760	7	Сероуглерод	Четыреххлористый углерод	39,08	63,40	59,3	760	14
		90,0	85,3	66,6					53,18	74,70	55,3		
Метилловый спирт	Вода	95,0	90,2	67,0	760	2,3 13	Уксусная кислота	Бензол	66,30	82,90	52,3	760	14
		100,0	100,0	68,5					75,74	87,80	50,4		
		0	0	100,0					86,04	93,20	48,5		
		2,0	13,4	96,4					100,0	100,0	46,3		
		4,0	23,0	93,5					0	0	80,2		
		6,0	30,4	91,2					35,49	14,96	84,72		
		8,0	36,5	89,3					54,61	22,48	88,96		
		10,0	41,8	87,7					61,96	25,79	90,85		
		15,0	51,7	84,4					70,07	31,41	93,99		
		20,0	57,9	81,7					75,03	35,57	96,23		
		30,0	66,5	78,0					80,77	42,24	99,44		
		40,0	72,9	75,3					87,28	52,18	103,71		
		50,0	77,9	73,1					91,09	61,18	106,82		
		60,0	82,5	71,2					93,53	68,51	109,51		
		70,0	87,0	69,3					100,0	100,0	118,7		
		80,0	91,5	67,6					0	0	100,0		
90,0	95,8	66,0	3,7	5,0	100,3								
95,0	97,9	65,0	7,0	10,0	100,6	760	15						
100,0	100,0	64,5	13,6	20,0	101,3								
Пропиловый спирт	Вода	0	0	100,0	20,5			30,0	102,1				
		1,0	11,0	95,0	28,4			40,0	103,2				
		2,0	21,6	92,0	37,4			50,0	104,4				
		4,0	32,0	90,5	47,0			60,0	105,8				
		6,0	35,1	89,3	57,5			70,0	107,5				
		10,0	37,2	88,5	69,8			80,0	110,1				
		20,0	39,2	88,1	83,3			90,0	113,8				
		30,0	40,4	87,9	90,8			95,0	115,4				
		40,0	42,4	87,8	100,0			100,0	118,1				
		43,2	43,2	87,8	0			0	100				
		50,0	45,2	87,9	1			5,5	98,56				
		60,0	49,2	88,3	2			8,0	98,07				
		70,0	55,1	89,0	4			9,2	97,90				
		80,0	64,1	90,5	9,2			9,2	97,90				
		85,0	70,4	91,5	50	9,2	97,90						
		90,0	77,8	92,8	70	9,5	98,7						
96,0	90,0	95,0	80	11	100,6								
100,0	100,0	97,3	90	19	109,5								
Сероуглерод	Ацетон	0	0	56,2	760	14	Хлороформ	Ацетон	92	32	122,5	760	14
		1,90	8,32	54,0					94	64	146,0		
		4,76	18,50	51,4					96	81	154,8		
		13,40	35,10	46,6					98	90	158,8		
		18,58	44,30	44,0					100	100	161,7		
		29,12	52,75	41,4					0	0	56,2		
		37,98	57,40	40,3					8,55	4,78	57,5		
		44,77	59,80	39,8					14,10	8,35	58,3		
		53,60	62,70	39,3					20,45	13,12	59,4		
		65,30	66,10	39,1					26,12	17,65	60,4		
		78,94	70,50	39,3					33,67	24,95	61,6		
		80,23	72,30	39,6					42,50	35,20	62,8		
		87,99	76,00	40,5					52,29	48,30	63,9		
		96,83	88,60	43,5					73,40	76,30	64,4		
		100,0	100,0	46,3					78,92	82,40	63,8		
		0	0	76,7					86,25	90,00	63,1		
2,96	8,23	74,9	88,92	93,50	62,8								
6,15	15,55	73,1	100,0	100,0	61,3								
11,06	26,60	70,3	0	0	80,6	760	15						
14,35	33,25	68,6	8	10	79,8								
25,85	49,50	63,8	15	20	79,0								

Продолжение

Компоненты		Содержание компонента А, мол. %		Температура кипения, °С	Общее давление, мм рт. ст.	Литература	Компоненты		Содержание компонента А, мол. %		Температура кипения, °С	Общее давление, мм рт. ст.	Литература		
А	В	в жидкости	в паре				А	В	в жидкости	в паре					
Хлороформ	Бензол	22	30	78,2	760	15	Четыреххлористый углерод	Этил-ацетат	90,0	88,1	72,6	685	9		
		29	40	77,3					95,0	94,0	72,9				
		36	50	76,4					100,0	100,0	73,4				
		44	60	75,3					0	0	100			760	16, 18
		54	70	74,0					1,90	17,0	95,5				
		66	80	71,9					7,21	38,91	89,0				
		79	90	68,9					9,66	43,75	86,7				
100	100	61,4	12,38	47,04	85,3										
0	0	64,9	16,61	50,89	84,1										
Хлороформ	Метиловый спирт	3,6	10,0	63,7	757	15	Этиловый спирт	Вода	23,37	54,45	82,7	760	16, 18		
		10,0	23,4	60,8					26,08	55,80	82,3				
		13,7	30,0	59,5					32,73	58,26	81,5				
		20,0	39,8	57,7					39,65	61,22	80,7				
		30,4	50,0	55,6					50,79	65,64	79,8				
		40,0	54,4	54,4					51,98	65,99	79,7				
		50,0	58,4	53,7					57,32	68,41	79,3				
		63,0	58,0	53,4					67,63	73,85	78,74				
		71,0	68,0	53,6					74,72	78,15	78,41				
		100,0	100,0	61,4					89,43	89,43	78,15				
		0	0	80,0					0	0	78,3			760	5, 11
		13,64	15,82	79,3					5,0	10,2	76,6				
21,57	24,15	78,8	10,0	18,7	75,5										
25,73	28,80	78,6	20,0	30,5	73,9										
29,44	32,15	78,5	30,0	38,9	72,8										
36,34	39,15	78,2	40,0	45,7	72,1										
40,57	43,50	78,0	50,0	51,6	71,8										
52,69	54,80	77,6	54,0	54,0	71,8										
62,02	63,80	77,4	60,0	57,6	71,9										
72,23	73,30	77,1	70,0	64,4	72,2										
0	0	110,4	80,0	72,6	73,0	762	20								
5,75	12,65	75,9	90,0	83,7	74,7										
16,25	31,05	74,1	95,0	91,4	76,0										
28,85	49,35	73,6	100,0	100,0	77,1										
42,60	64,25	73,1	100,0	100,0	160,6			228	12						
56,05	75,50	72,5	99,0	69,0	152,4										
64,25	81,22	72,1	98,0	55,2	148,3										
78,20	89,95	71,6	97,0	46,5	145,1										
94,55	97,35	71,6	96,0	40,0	142,1										
0	0	74,1	95,0	35,0	139,5										
5,0	7,0	73,6	92,0	25,5	132,0										
10,0	13,3	73,1	90,0	21,4	127,5										
20,0	24,5	72,5	80,0	10,0	111,2										
30,0	34,2	72,1	70,0	5,0	100,5										
40,0	43,3	71,8	60,0	2,8	93,1										
50,0	51,8	71,6	50,0	1,8	87,7										
58,2	58,2	71,56	40,0	1,1	82,9										
60,0	59,7	71,6	30,0	0,7	78,8										
70,0	68,1	71,8	20,0	0,4	75,6										
80,0	77,3	72,1	10,0	0,2	72,8										
			0	0	69,5										

¹ Bergstrom, цит. по кн. Hausbrand, Principles and Practice of Industrial Distillation, New York, 1926. — 2. Cornell, Montonna, Ind. Eng. Chem., 25, 1331 (1933). — 3. Doroszewsky, Polansky, Z. physik. Chem., 73, 192 (1910). — 4. Duffey, частное сообщение, 1935. — 5. Furnas, Leighton, Ind. Eng. Chem., 29, 709 (1937). — 6. Gadwa, Sc. D. Thesis in Chemical Engineering, Mass. Inst. Tech., 1936. — 7. Miller, Bliss, Ind. Eng. Chem., 32, 123 (1940). — 8. Поварнина, Маркова, Ж. русск. физико-хим. общества, 55, 381 (1924). — 9. Schutz, J. Am. Chem. Soc., 61, 2691 (1939). — 10. Smith, Matheson, Bur. Standards J. Research, 20, 641 (1938).

11. Stockhardt, частное сообщение, 1931 — 12. Trimble, Potts, Ind. Eng. Chem., 27, 66 (1935). — 13. Uchida, Kato, J. Soc. Chem. Ind., Japan, 37, 525 (1934). — 14. Rosanoff, Easley, J. Am. Chem. Soc., 31, 979 (1914). — 15. International Critical Tables. — 16. Carey, Lewis, Ind. Eng. Chem., 24, 882 (1932). — 17. Dodge, Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 44, 608 (1927). — 18. Noyes, Warfle, J. Am. Chem. Soc., 23, 463 (1901). — 19. Stockhardt, Hull, Ind. Eng. Chem., 23, 1438 (1931). — 20. Carey, Sc. D. Thesis, Mass. Inst. Tech. 1930.

Когда величины P_1/P_2 и α_{12} постоянны, значения y и x более удобно рассчитывать по зависимостям

$$y_1 = \frac{\alpha_{12}x_1}{1 - (\alpha_{12} - 1)x_1} \quad (V-5)$$

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha_{12} - (\alpha_{12} - 1)y_1} \quad (V-6)$$

которые были получены из уравнения (V-3), так как для бинарных смесей $y_1 = 1 - y_2$ и $x_1 = 1 - x_2$.

Значения относительной летучести для идеальных бинарных смесей приведены в табл. V-2.

НЕИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗОВАЯ И ЖИДКАЯ ФАЗЫ

Методы, приведенные ниже для корреляции равновесных данных, имеют широкое распространение и в некоторых случаях позволяют предсказать равновесные соотношения для неидеальных смесей, однако в качестве основы расчета дистилляционных колонн всегда желательно иметь экспериментальные данные по равновесию между жидкостью и паром. Перечисление всех литературных источников по равновесию между жидкостью и паром не является целью этой части справочника, однако для некоторых бинарных систем они указаны в табл. V-3 и V-4.

Наиболее полная сводка экспериментальных данных по равновесию между паром и жидкостью приведена в книге Хала и др.¹, в которой использовано более 1000 оригинальных источников, включая литературу, опубликованную по февраль 1957 г.² Значительный интерес представляют также работы Тиммермана и Чу³. Пьеротти и др.⁴ опубликовали новые данные для 275 бинарных систем. Другие ссылки на статьи по равновесию между жидкостью и паром собраны в ежегодных обзорах.

Бинарные смеси с неидеальной жидкой фазой

В настоящем разделе принято, что пары подчиняются законам идеальных газов. Для случаев значительного отклонения от поведения идеального газа на стр. 329 приведены соответствующие методы расчета.

Отклонения от идеальности в жидкой фазе удобно представить в виде факторов-сомножителей. Они имеют значение коэффициентов активности, определяемых зависимостями:

$$P y_1 = \gamma_1 P_1 x_1; \quad P y_2 = \gamma_2 P_2 x_2 \quad (V-7)$$

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1 P_1}{\gamma_2 P_2} \quad (V-8)$$

Коэффициенты активности γ_1 и γ_2 зависят от концентрации и до некоторой степени — от температуры. Типичные зависимости коэффициента активности в жидкой фазе от состава представлены на рис. V-1 и V-2. На рис. V-1 «отклонения положительны», т. е. коэф-

фициенты активности больше 1 и логарифмы их положительны; на рис. V-2 коэффициенты активности меньше 1 и логарифмы их отрицательны. Значения γ_1 и γ_2

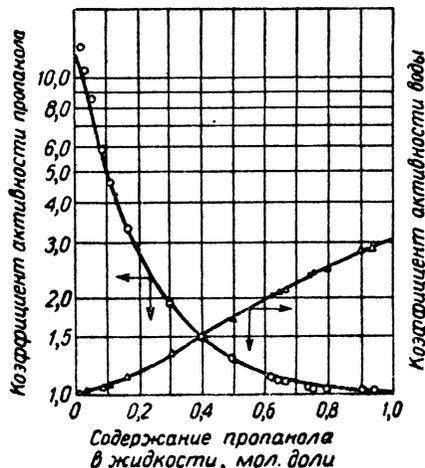


Рис. V-1. Типичная зависимость коэффициента активности в жидкой фазе от состава (система пропанол — вода при 1 атм) [точки нанесены по данным G a d w a, M. I. T. Thesis, 1936; кривые рассчитаны по уравнениям Ван-Лаара — см. уравнения (V-14) и (V-15) — при $A_{12} = 1,13$ и $A_{21} = 0,49$].

приближаются к 1 по мере того, как концентрация компонента стремится к 1. Это справедливо во всех случаях. Когда концентрация компонента приближается к нулю, коэффициенты активности почти всегда имеют максимальные значения.

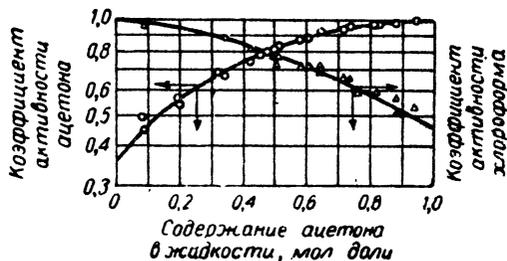


Рис. V-2. Типичная зависимость коэффициента активности в жидкой фазе от состава (система ацетон — хлороформ при 35° C) [точки нанесены по данным Z a w i d s k i, Z. physik. Chem., 35, 129 (1900); кривые рассчитаны по уравнениям Ван-Лаара — см. уравнения (V-14) и (V-15) — при $A_{12} = -0,44$ и $A_{21} = -0,34$].

Зависимость коэффициента активности от состава. Основным термодинамическим уравнением, описывающим зависимость коэффициента активности от состава, является уравнение Гиббса — Дюгема:

$$x_1 \left(\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \lg \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} = 0 \quad (V-9)$$

¹ Хала, Пик, Фрид, Вилм, Равновесие между жидкостью и паром, Инлитиздат, 1962.

² Обширная сводка экспериментальных данных имеется в книге В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров, Равновесие между жидкостью и паром, Изд. «Наука», 1966. — Прим. ред.

³ Timmerman, The Physico-chemical Constants of Binary Systems, vol. 1, 2, New York, 1959. — Chu, Vapor-Liquid Equilibrium Data, Mich., 1956; Distillation Equilibrium Data, New York, 1960.

⁴ Pierotti, Deal, Derr, Ind. Eng. Chem., 51, 95 (1959).

Это уравнение связывает наклоны кривых на рис. V-1 и V-2 и может применяться для проверки экспериментальных данных. Однако более удобно пользоваться интегральными формами зависимости коэффициента активности от состава. Существует большое количество различных решений основного уравнения Гиббса — Дюгема, каждое из которых представляет разные функциональные зависимости между $\lg \gamma$ и x . Большинство бинарных систем можно характеризовать уравнениями Маргулиса 3-го и 4-го порядка или же уравнениями Ван-Лаара 2-го порядка, которые приведены ниже в форме, предложенной Воолем¹.

Уравнения Маргулиса 3-го порядка для бинарных систем:

$$\lg \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})] \quad (V-10)$$

$$\lg \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2x_2 (A_{12} - A_{21})] \quad (V-11)$$

Константы A_{12} и A_{21} представляют собой определенные значения $\lg \gamma$, когда концентрация компонента приближается к нулю — например, в уравнении (V-10) $A_{12} = \lg \gamma_1$, когда $x_1 = 0$.

Уравнения Маргулиса 4-го порядка для бинарных систем:

$$\lg \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12} - D) + 3Dx_1^2] \quad (V-12)$$

$$\lg \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2x_2 (A_{12} - A_{21} - D) - 3Dx_2^2] \quad (V-13)$$

Здесь A_{12} и A_{21} имеют те же значения, что и прежде, а D является третьей константой. Отметим, что при $D=0$ уравнения (V-12) и (V-13) становятся идентичными уравнениям 3-го порядка.

Уравнения Ван-Лаара 2-го порядка для бинарных систем:

$$\lg \gamma_1 = \frac{A_{12}}{[1 + (A_{12}x_1/A_{21}x_2)]^2} \quad (V-14)$$

$$\lg \gamma_2 = \frac{A_{21}}{[1 + (A_{21}x_2/A_{12}x_1)]^2} \quad (V-15)$$

При $A_{12} = A_{21}$ уравнения (V-14) и (V-15) становятся идентичными уравнениям Маргулиса и функциональная форма этих двух типов уравнений отличается незначительно, если константы A разнятся не более, чем на 50%.

Уравнения Маргулиса и Ван-Лаара применимы только при постоянных температуре и давлении, поскольку они получены из уравнения (V-9), на которое также распространяется это ограничение. Влияние давления на величины γ и A обычно незначительно, особенно при давлениях, достаточно удаленных от критического (влияние температуры будет рассмотрено ниже).

Для описания зависимости коэффициентов активности от состава применяются также уравнения Редлиха и Кистера² и Бляка³.

Зависимость коэффициента активности от температуры. Точная зависимость, которая применима при любом конкретном составе, имеет вид:

$$\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial (1/T)} = \frac{L_1}{2,3R} \quad (V-16)$$

где T — абсолютная температура; L_1 — парциальная теплота растворения компонента 1; R — газовая постоянная.

Если при смешении двух жидкостей выделяется тепло, то значение L отрицательно и коэффициент ак-

тивности возрастает с температурой. Это наблюдается для большинства электролитов (т. е. веществ с «отрицательным отклонением») и многих полярных органических растворителей, смешивающихся с водой. Большинство органических жидкостей при смешении поглощает тепло, для них значение L положительно и коэффициент активности γ уменьшается с увеличением температуры.

Если в интересующей нас области величины L_1 постоянны или являются линейной функцией $1/T$, то уравнение (V-16) можно выразить в форме:

$$(\lg \gamma_1)_{T_{\text{кон}}} - (\lg \gamma_1)_{T_{\text{нач}}} = \frac{(L_1)_{\text{ср}}}{2,3R} \left(\frac{1}{T_{\text{кон}}} - \frac{1}{T_{\text{нач}}} \right) \quad (V-17)$$

где $T_{\text{нач}}$, $T_{\text{кон}}$ — начальная и конечная температуры; $(L_1)_{\text{ср}}$ — средняя парциальная молярная теплота растворения компонента 1.

Для определения влияния температуры на коэффициент активности при отсутствии данных по теплотам растворения иногда используется приближенное правило: $T \lg \gamma = \text{const}$. Это правило неприменимо к смеси метанол — вода, а также к многим смесям органических растворителей с водой. Однако оно справедливо для многих смесей органических жидкостей.

Применение коэффициентов активности. Нельзя заранее решить, какое из уравнений (Ван-Лаара или Маргулиса) точнее определяет зависимость коэффициента активности от состава для данной бинарной системы; затруднительно также связать величины констант A с любым сочетанием физических свойств чистых компонентов. Поэтому необходимо знать методы оценки экспериментальных данных для бинарных систем.

Пьеротти и др.⁴ для определения констант A предложили ряд эмпирических уравнений, которые охватывают 275 бинарных систем, содержащих воду, парафины или органические соединения с одной функциональной группой. В эти уравнения входят константы, зависящие от природы функциональной группы и числа углеродных цепей в молекуле каждого компонента, и относительно немного констант взаимодействия. Это дает возможность использовать имеющиеся данные для предсказания поведения неизвестных родственных бинарных систем. Несколько типичных значений констант A приведено в табл. V-4.

Несмотря на трудность предсказания данных по равновесию пар — жидкость для любой неидеальной бинарной смеси, применение в расчетной практике коэффициентов активности все же представляет известную ценность по следующим причинам: 1) они дают возможность проверить термодинамическую состоятельность экспериментальных данных; 2) позволяют данные, известные для определенных давления и температуры, привести к другим условиям; 3) объясняют поведение систем, образующих гомогенные и гетерогенные азеотропы; 4) объясняют явление несмешиваемости в жидких растворах; 5) полезны в распространении ограниченного числа экспериментальных данных на более широкие области; 6) дают основание для предсказания равновесных данных в многокомпонентных системах, которые неидеальны в жидкой фазе.

Проверка равновесных данных для бинарных систем

Если серия экспериментальных данных описывается одной из форм уравнений Маргулиса или Ван-Лаара, то такие данные термодинамически состоятельны. Когда

¹ Wohl, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 215 (1946); Chem. Eng. Progr., 49, 218 (1953).

² Redlich, Kister, Ind. Eng. Chem., 40, 345 (1948).

³ Black, Ind. Eng. Chem., 51, 211 (1959); 50, 391, 403 (1958).

⁴ Pierotti, Deal, Derr, Ind. Eng. Chem., 51, 95 (1959).

Константы в уравнениях для определения коэффициентов активности бинарных систем

Константы A_{12} и A_{21} получены для уравнений Ван-Лаара, но их можно использовать и для уравнений Маргулиса в тех случаях, когда $A_{12}/A_{21} \approx 0,75 \div 1,3$.

При достаточно широком интервале температур уравнения необходимо рассматривать как приближенные. В приведенных интервалах температур и давлений первая и последняя цифры относятся к чистым компонентам; если имеется постоянно кипящая смесь, то температура ее кипения приводится между двумя этими цифрами.

Легколетучий компонент в смеси указывается первым, константы приводятся в таком же порядке. Давление равно 760 мм рт. ст. (за исключением особо отмеченных случаев).

Смесь компонентов 1 и 2	Температура, °C	A_{12}	A_{21}	Литература
Ацетальдегид — вода	19,8—100	0,69	0,78	6, 36, 41
Ацетальдегид — этиловый спирт	19,8—78,2	—0,10	—0,20	28
Ацетон — бензол	56,1—80,1	0,176	0,176	49, 51
Ацетон — вода	56,1—100	0,89	0,65	3, 8, 18, 57
Ацетон — вода ¹	25	0,82	0,72	2, 52
Ацетон — метиловый спирт	56,1—55,5—64,6	0,243	0,243	3, 18, 39
Бензол — изопропиловый спирт	80,1—71,9—82,3	0,591	0,845	38
Бутан — фурфурол ²	37,8	1,10	1,26	34
	51,7	1,05	1,17	
	66,6	1,00	1,11	
	93,3	0,91	0,98	
Бутен-1 — фурфурол ²	37,8	0,84	1,03	34
	51,7	0,80	0,99	
	66,6	0,76	0,95	
	93,3	0,70	0,90	
Бутиловый спирт — бутилацетат	117,7—116,6—126,1	0,22	0,24	5
Вода — <i>n</i> -диоксан	100—87,7—101,3	0,66	0,87	20, 21, 50
Вода — пиридин	100—115,5	0,38	0,62	13
Вода — фенол	100—181	0,36	1,40	47, 49
Вода — целлозольв	100—134,5	0,26	0,88	1, 12
Гексан — этиловый спирт	68,9—59,3—78,3	0,68	1,12	22
Изопропиловый спирт — вода	82,3—100	1,042	0,492	26
Изопропиловый эфир — изопропиловый спирт	68,5—66,1—82,3	0,42	0,60	35
Метилацетат — вода	57,0—100	1,30	0,82	32, 33
Метилацетат — метиловый спирт	57,2—53,7—64,6	0,462	0,462	3, 4
Метиловый спирт — бензол	56,1—55,5—64,6	0,243	0,243	14, 15, 27
Метиловый спирт — вода	64,6—100	0,36	0,22	15
Метиловый спирт — вода ³	25	0,25	0,20	7
Метиловый спирт — трихлорэтилен	64,6—59,8—87,5	0,845	0,845	15
Метиловый спирт — этилацетат	64,6—62,1—77,1	0,505	0,505	4
Метилэтилкетон — вода	79,3—73,6—100	1,50	0,75	33
Пропиловый спирт — вода	97,3—88,0—100	1,10	0,492	7, 17, 55
Сероуглерод — ацетон	46,3—39,5—56,1	0,556	0,778	19, 43, 59
Сероуглерод — четыреххлористый углерод	46,3—76,7	0,10	0,07	40, 42, 43
Четыреххлористый углерод — бензол	76,4—80,2	0,052	0,046	45
Четыреххлористый углерод — дихлорэтилен	76,4—74,5—83,5	0,334	0,258	25, 58
Этилацетат — бензол	77,2—71,1—80,2	0,50	0,40	46
Этилацетат — толуол	77,2—110,7	0,04	0,25	30
Этилацетат — этиловый спирт	77,2—71,7—78,3	0,389	0,389	16, 24
Этиловый спирт — бензол	78,3—67,0—80,1	0,845	0,699	15, 29, 53
Этиловый спирт — вода ⁴	25	0,67	0,42	11, 48
Этиловый спирт — толуол	78,3—76,4—110,7	0,763	0,763	56
Этиловый спирт — трихлорэтилен	78,3—70,0—87,5	0,845	0,653	15
Этиловый спирт — циклогексан	78,3—66,3—80,8	0,913	0,751	37, 54
Этиловый (диэтиловый) эфир — ацетон	34,6—56,1	0,322	0,322	9, 18, 44
Этиловый эфир — этиловый спирт	34,6—78,3	0,42	0,55	10, 24, 31

¹ Давление 23,8—229,6 мм рт. ст.

² Давление 5,9—13,260 мм рт. ст.

³ Давление 23,8—123,5 мм рт. ст.

⁴ Давление 23,8—59 мм рт. ст.

1. Baker, Hubbard, Huguet, Michalowski, Ind. Eng. Chem., 31, 1260 (1939).—2. Beare, McVicar, Ferguson, J. Phys. Chem., 34, 1310 (1930).—3. Bergstrom, цит. по кн.: Hausbrand, Principles and Practice of Industrial Distillation, New York, 1926.—4. Bredig, Bayer, Z.

physik. Chem. 130 (1927).—5. Brunjes, Furnas, Ind. Eng. Chem. 27, 396 (1935).—6. Бушмакин, Кучинская, Труды Гос. опыта. з-да синтет. каучука (литер. В), IV (1935).—7. Butler, Thomson, McLennan, J. Chem. Soc., 1933, p. 674.—8. Carveith, J. Phys. Chem., 3, 193 (1899).—9. С.

naeus, Z. physik. Chem., 36, 2321 (1901). — 10. Desmaroux, Mem. poudres, 23, 198 (1928).

11. Dobson, J. Chem. Soc., 127, 2866 (1925). — 12. Dominik, Wojciechowska, Przemysl Chem., 23, 61 (1939). — 13. Ewert, Bull. soc. chim., 45, 493 (1936). — 14. Fink, Mass. Inst. Tech. Thesis, 1933. — 15. Fritzweller, Dietrich, Angew. Chem., 46, 241 (1933). — 16. Furnas, Leighton, Ind. Eng. Chem., 29, 709 (1937). — 17. Gadow, Mass. Inst. Tech. Thesis, 1936. — 18. Haywood, J. Phys., 3, 317 (1899). — 19. Hirschberg, Bull. soc. chim. Belg., 41, 163 (1932). — 20. Hovorka, Schaefer, Dreisbach, J. Am. Chem. Soc., 58, 2264 (1936).

21. Hovorka, Schaefer, Dreisbach, J. Am. Chem. Soc., 59, 2753 (1937). — 22. Iskii J. Soc. Chem. Ind., Japan, 33, 661 (1935). — 23. Киреев, Клинов, Григорович, ЖПХ, VIII, 936 (1935). — 24. Киреев, Попов, ЖПХ, VII, 489, (1934). — 25. Киреев, Скворцова, ЖФХ, 7, 63 (1936). — 26. Lebo, J. Am. Chem. Soc., 43, 1005 (1921). — 27. Lee, J. Phys. Chem., 35, 3558 (1931). — 28. Leeuw, Z. physik. Chem., 77, 284 (1911). — 29. Lehfeldt, Phil. Mag., 46, 42 (1898). — 30. Litkenhous, Van Arsdale, Hutchison, J. Phys. Chem., 44, 377 (1940).

31. Louder, Briggs, Brown, Ind. Eng. Chem., 16, 932 (1924). — 32. McKeown, Stowell, J. Chem. Soc., 1927, p. 97. — 33. Marshall, J. Chem. Soc., 89, 1350 (1906). — 34. Merles, Colburn, Ind. Eng. Chem., 39, 787 (1947). — 35. Miller, Bliss, Ind. Eng. Chem., 32, 123 (1940). — 36. Морозов, Коган, Гросблат, ЖОХ, 4, 1322 (1934). — 37. Nagai, Ishii, Proc. Imp. Acad. (Tokyo), 11, 23 (1935). — 38. Olsen, Eastburn, J. Phys. Chem., 41, 457 (1937). — 39. Othmer, Ind. Eng. Chem., 20, 743 (1928). — 40. Pahlavouni, Bull. soc. chim. Belg., 36, 533 (1927).

41. Pascal, Dupuy, Ero, Garnier, Bull. soc. chim., 29, 9 (1921); см. также International Critical Tables. — 42. Rosanoff, Bacon, White, J. Am. Chem. Soc., 36, 1803 (1914). — 43. Rosanoff, Easley, J. Am. Chem. Soc., 31, 953 (1909). — 44. Sameshima, J. Am. Chem. Soc., 40, 1482 (1918). — 45. Scatchard, Wood, Moehel, J. Am. Chem. Soc., 62, 712 (1940). — 46. Schmidt, Z. physik. Chem., 121, 221 (1926). — 47. Schreinemakers, Z. physik. Chem., 35, 459 (1900). — 48. Shaw, Butler, Proc. Roy. Soc. (London), A129, 519 (1930). — 49. Sims, Mass. Inst. Tech. Thesis, 1933. — 50. Smith, Wojciechowski, Roczniki Chem., 17, 125 (1937).

51. Soday, Bennet, J. Chem. Education, 7, 1336 (1930). — 52. Taylor, J. Phys. Chem., 4, 355 (1900). — 53. Thayer, J. Phys. Chem., 2, 382 (1898). — 54. Washburn, Handorf, J. Am. Chem. Soc., 57, 441 (1935). — 55. Wrewsky, Z. physik. Chem., 81, 1 (1912). — 56. Wright, J. Phys. Chem., 37, 233 (1933). — 57. York, Holmes, Ind. Eng. Chem., 34, 345 (1942). — 58. Young, Nelson, Ind. Eng. Chem., anal. ed., 4, 67 (1932). — 59. Zawidski, Z. physik. Chem., 35, 129 (1900).

полученные данные не соответствуют ни одному из этих уравнений, их состоятельность может быть показана с помощью более сложных уравнений. В таком случае можно провести сравнение наклонов экспериментальных кривых для зависимости коэффициента активности от состава [наклоны должны соответствовать уравнению (V-9)]. Можно также построить график зависимости $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ от x_1 . Как показано Редлихом и Кистером¹, площадь под кривой, представляющая собой алгебраическую сумму положительной и отрицательной частей, должна быть равной нулю, если данные термодинамически состоятельны². Если один из компонентов бинарной смеси находится при температуре выше критической, то можно применить проверку по способам, разработанным Адлером с сотрудниками³ или Прауснитцем⁴.

¹ Redlich, Kister, Ind. Eng. Chem., 40, 345 (1948).

² Метод Редлиха и Кистера, строго говоря, применим только для проверки серии равновесных данных, полученных в изотермических условиях ($T = \text{const}$), однако он часто применяется и для проверки данных при $P = \text{const}$. В этом случае неравенство площади нулю не может служить доказательством того, что данные термодинамически несостоятельны. Возможности применения метода Редлиха и Кистера обсуждаются в работе Е. Г. Комарова и В. Б. Когана [ЖПХ, XXXIX, № 4, 824 (1966)]. — Прим. ред.

³ Adler et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 104 (1960).

⁴ Prausnitz, Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 78 (1960).

Приведение равновесных данных к новым условиям давления и температуры

Для систем, которые неидеальны в жидкой фазе, использование коэффициента активности позволяет привести данные по равновесию между паром и жидкостью к новым условиям давления и температуры.

Для примера рассмотрим данные Бахмана и Симонса¹ для бинарной системы ацетон — четыреххлористый углерод. При общем давлении 760 мм рт. ст. жидкость, содержащая 37,4 мол.% ацетона, кипит при 59,8°С, а равновесный пар содержит 56,55 мол.% ацетона. Для давления паров чистых компонентов при этой температуре (865 мм рт. ст. для ацетона и 437 мм рт. ст. для CCl_4) и допущении незначительности отклонения от законов идеальных газов уравнение (V-7) дает $\gamma_1 = 1,33$ (ацетон) и $\gamma_2 = 1,20$ (CCl_4).

Теперь определим температуру кипения и состав пара, если жидкость того же состава кипит при давлении 300 мм рт. ст. Сначала примем температуру равной, например, 34,3°С. Затем оценим изменение величин γ с температурой по приближенному правилу $T \lg \gamma = \text{const}$. В результате полученные величины будут равны: $\gamma_1 = 1,36$ и $\gamma_2 = 1,22$. При выбранной температуре давления паров чистых компонентов составляют: $P_1 = 331$ мм рт. ст. для ацетона и $P_2 = 170$ мм рт. ст. для CCl_4 .

Далее рассчитаем равновесные парциальные давления обоих компонентов p_1 и p_2 по уравнению (V-7). Для ацетона $p_1 = \gamma_1 P_1 x_1 = 1,36 \cdot 331 \cdot 0,374 = 168$ мм рт. ст., для четыреххлористого углерода $p_2 = \gamma_2 P_2 x_2 = 1,22 \cdot 170 \times 0,626 = 130$ мм рт. ст. Тогда при 34,3°С раствор будет кипеть при общем давлении $p_1 + p_2 = 298$ мм рт. ст., которое близко к выбранной ранее величине.

Состав равновесного пара u_1 равен 168/298 или 56,5 мол.%, что совпадает с величиной, найденной при общем давлении 760 мм рт. ст. Незначительность изменения значений $u-x$ для этой системы при переходе от общего давления, равного 760 мм рт. ст., к 300 мм рт. ст. была подтверждена экспериментально Бахманом и Симонсом¹. Причина такого поведения бинарной системы становится ясной, если обратиться к уравнению (V-8). Поскольку отношение коэффициентов активности, как было найдено, увеличивается незначительно и отношение давлений паров чистых компонентов уменьшается тоже незначительно, то величина относительной летучести остается постоянной. В большинстве случаев, когда эти два отношения при изменении общего давления (и температуры) изменяются в различном направлении, α_{12} может или увеличиваться, или уменьшаться (за исключением области вблизи критической, как это рассматривается ниже).

БИНАРНЫЕ АЗЕОТРОПЫ

Хотя в большинстве бинарных систем один из компонентов является более летучим во всей области концентраций, чем другой, существуют некоторые системы, в которых один из компонентов имеет большую летучесть только в ограниченной области концентрации. Данные для двух систем этого типа (этилацетат — этанол и хлороформ — ацетон) представлены на рис. V-3. В системе хлороформ — ацетон хлороформ менее летуч до концентрации 66 мол.%, а за этими пределами

¹ Bachman, Simons, Ind. Eng. Chem., 44, 202 (1952).

Азеотропные бинарные смеси с минимальной точкой кипения
(давление 760 мм рт. ст.)

Компоненты		Содержание компонента А, мол. %	Температура кипения, °С	Компоненты		Содержание компонента А, мол. %	Температура кипения, °С
А	В			А	В		
Аллиловый спирт	Бензол	22,2	76,75	Метиловый спирт	Ацетон	20	55,7
	Гексан	6,5	65,5		Ацетонитрил	84,5	63,45
	Толуол	61,5	92,4		Бензол	61,4	53,84
Амиловый спирт	Циклогексан	26,6	74	1-Бромпропан	49	54,1	
	Изоамилацетат	96,4	131,3	Бромэтан	14	34,95	
	Изобутилпропионат	85	130,5	Гексан	51	50,6	
Анилин	Карвон	48	171,35	Гептан	83	60,5	
	Диэтиламин	43,6	51,5	1,1-Дихлорэтан	28,5	49,05	
Ацетон	Изобутилхлорид	81	55,8	Дихлорэтилен	62	59,5	
	Метилацетат	61	56,1	Изопентан	9	24,5	
Бензиловый спирт	Гваякол	38	204,4	1-Иодпропан	88	63,5	
	Нафталин	64	204,3	Иодэтан	52,5	54,7	
Бромэтилен	Изоамиловый спирт	52	123,2	Метилаль	34,5	41,82	
	Изобутиловый спирт	22	106,2	Метилацетат	35	54,0	
	Пропионовая кислота	65	127,75	Пентан	13	31	
	Уксусная кислота	20,7	114,35	Пинен	98,5	64,5	
	Этилбензол	83,5	131,1	Триметилборат	87	59	
Бутиловый спирт	Толуол	37	105,5	Трихлорэтилен	70	60,2	
	Циклогексан	11	79,8	Циклогексан	61,0	54,2	
Вода	Аллиловый спирт	54,50	88,20	Циклогексен	63,0	55,9	
	<i>трет</i> -Амиловый спирт (2 фазы)	65,00	87,00	Этилацетат	91,7	62,3	
	Бензол (2 фазы)	29,60	69,25	Этилформиат	30,5	50,95	
	Бутиловый спирт (2 фазы)	75,0	92,25	Бензиловый спирт	39	204,3	
	<i>втор</i> -Бутиловый спирт	66,00	88,50	Борнеол	60	207,75	
	<i>трет</i> -Бутиловый спирт	35,41	79,91	Ментол	60	207,9	
	Изоамиловый спирт (2 фазы)	82,79	95,15	Бензол	20,9	77,12	
	Изобутиловый спирт	67,14	89,92	Гексан	6	65,65	
	Изомасяная кислота	94,50	99,30	Толуол	60	92,6	
	Изопропиловый спирт	31,46	80,37	Этилпропионат	64	93,4	
Метилэтилкетон	33,00	73,45	Ацетон	61,0	39,25		
Пропиловый спирт	56,83	87,72	Метилацетат	69,5	40,15		
Пропионовая кислота	94,70	99,98	Метиловый спирт	72,0	37,65		
Толуол (2 фазы)	55,6	84,10	Этиловый спирт	86,0	42,40		
Этилацетат (2 фазы)	24,00	70,40	Аллиловый спирт	27	94,0		
Этиловый спирт	10,57	78,15	Бутиловый спирт	47	110		
Этиловый (диэтиловый) эфир (2 фазы)	5,00	34,15	Изобутиловый спирт	40	103,05		
Дихлорэтилен	Аллиловый спирт	76	79,6	Изопропиловый спирт	8	81,7	
		77	80	Пропиловый спирт	24	94	
		64	128	Пропионовая кислота	81	118,95	
Изоамиловый спирт	<i>о</i> -Ксилол	58	127	Этиловый спирт	6	77,95	
	<i>м</i> -Ксилол	56	126,8	Аллиловый спирт	70	80,95	
	<i>п</i> -Ксилол	42	124,3	<i>трет</i> -Амиловый спирт	83	84	
	Хлорбензол	10,0	79,84	<i>трет</i> -Бутиловый спирт	74	75	
Изобутиловый спирт	Бензол	60,0	103,80	Изобутиловый спирт	86	85,4	
	Изоамилбромид	96,5	107,90	Изопропиловый спирт	54	74	
	Пинен	50,0	101,15	Пропиловый спирт	69	81,75	
	Толуол	39,3	71,92	Бензол	2,5	80,05	
Изопропиловый спирт	Бензол	77	80,6	<i>м</i> -Ксилол	40	115,38	
	Гексан	29	61	Толуол	62,7	105,4	
	Толуол	30,5	74,8	Хлорбензол	72,5	114,65	
	Этилацетат			<i>п</i> -Бромтолуол	58	176,2	
			Карвон	49,5	169,0		
			Пинен	25	152,75		
			Хлоральгидрат	13	76		

Продолжение

Компоненты		Содержание компонента А, мол. %	Температура кипения, °С	Компоненты		Содержание компонента А, мол. %	Температура кипения, °С
А	В			А	В		
Хлороформ	Изопропиловый спирт	92	60,8	Этиловый спирт	Гексан	33,2	58,68
	Метилловый спирт	65	53,5		Гептан	67	72
	Этиловый спирт	84	59,3		Метилпропионат	67,5	73,2
Четыреххлористый углерод	Адилловый спирт	73,0	72,32	Метилэтилкетон	45	74,8	
	Метилловый спирт	44,5	55,70	Пропилформиат	72	73,5	
	Пропиловый спирт	75,0	72,80	Толуол	81	76,65	
	Этиловый спирт	61,3	64,95	Циклогексан	44,5	64,9	
	Этилацетат	43,0	74,75	Этилацетат	46	71,8	
Этиловый спирт	Бензол	44,8	68 24				

он является уже более летучим компонентом. При концентрации хлороформа 66 мол. % оба компонента имеют одну и ту же летучесть, т. е. составы пара и жидкости одинаковы.

Смеси, для которых возможно противоположное изменение летучести, называются азеотропными смесями

зваться только в том случае, если, кроме того, $P_1/P_2=1$. Кривые давления паров двух компонентов часто пересекаются при некоторой температуре, особенно когда давления паров этих компонентов почти одинаковы.

Для неидеальных смесей смешивающихся компонентов величина α_{12} может быть равна 1, если, как это следует из уравнения (V-8), $\gamma_1/\gamma_2=P_2/P_1$. В системе, для которой $P_2/P_1 \approx 3$, азеотроп не может образоваться

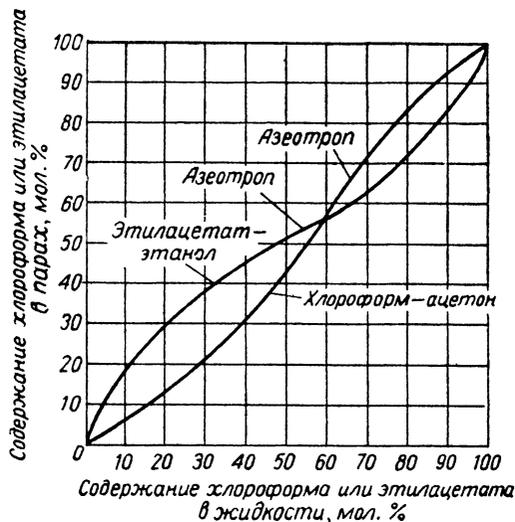


Рис V-3. Данные по равновесию пар — жидкость при 760 мм рт. ст. для систем хлороформ — ацетон и этилацетат — этанол.

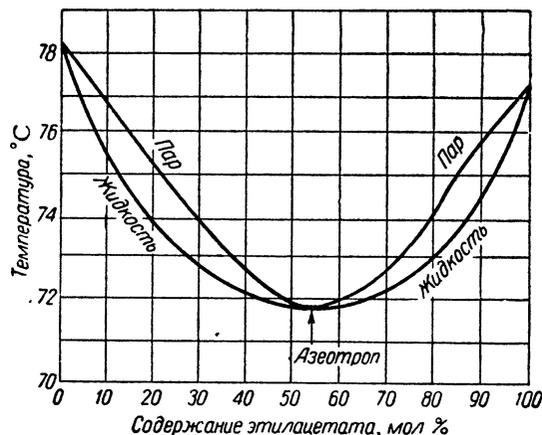


Рис. V-4. Температуры кипения жидкости и температуры конденсации пара для смесей этилацетат — этанол при общем давлении 760 мм рт. ст.

(концентрация, при которой происходит обращение летучести и имеет место равенство составов пара и жидкости, называется азеотропным составом) или просто азеотропами. Азеотропная жидкость может состоять из одной или двух фаз (несмешивающихся). В первом случае азеотроп называется гомогенным, во втором — гетерогенным. Два азеотропа, показанные на рис. V-3, являются гомогенными. Гетерогенные азеотропы рассматриваются ниже. Существование азеотропа часто препятствует разделению бинарной смеси на чистые компоненты методом обычной перегонки.

В точке, соответствующей азеотропному составу $\alpha_{12}=1$. Для идеальной бинарной смеси, когда $\gamma_1=\gamma_2=1$, из уравнения (V-8) следует, что азеотроп может обра-

до тех пор, пока отклонение от идеальности настолько велико, что γ_1/γ_2 достигает ~ 3 . Таким образом, системы со значительным отклонением от идеальности с большей вероятностью образуют азеотропы, поскольку для них отношение γ_1/γ_2 изменяется в зависимости от состава в таких широких пределах, что часто можно найти состав, для которого $\gamma_1/\gamma_2=P_2/P_1$.

Гомогенные азеотропы при данном общем давлении являются азеотропами либо с минимальной, либо с максимальной температурой кипения, т. е. их точки кипения или ниже, или выше точек кипения чистых компонентов. Это иллюстрируется рис. V-4 и V-5. Изменение точки кипения в зависимости от состава можно предсказать с помощью уравнения (V-7), записанного

в форме: $P = \gamma_1 P_1 x_1 + \gamma_2 P_2 x_2$. При любом составе и общем давлении P температура, при которой значения давлений паров удовлетворяют этому уравнению, является истинной температурой. В случае образующихся гомогенные азеотропы систем, для которых кривые да-

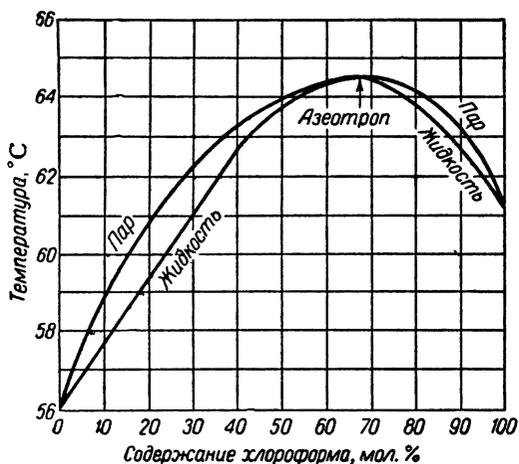


Рис. V-5. Температуры кипения жидкости и температуры конденсации пара для смесей хлороформ — ацетон при общем давлении 760 мм рт. ст.

Азеотропные бинарные смеси с максимальной температурой кипения

Компоненты		Содержание компонента А, мол. доли	Температура кипения, °С	Давление, мм рт. ст.
А	В			
Вода	Азотная кислота	62,2	120,5	735
	Бромистоводородная кислота	83,1	126	760
	Иодистоводородная кислота	84,3	127	
	Муравьиная кислота	43,3	107,1	
	Фтористоводородная кислота	65,4	120	
	Хлористоводородная кислота	88,9	110	
	Хлорная кислота	32	203	
о-Крезол	Ацетофенон	24	203,7	760
	Изоамилбутират	80	192	
	Метилгексилкетон	97	191,5	
	Фенилацетат	42,5	198,6	
м-Крезол	Ацетофенон	54	209	760
	н-Крезол	52	208,45	760
Муравьиная кислота	Бензиловый спирт	38	207	
	Камфора	38	213,15	
	Диэтилкетон	48	105,4	760
Фенол	Метилпропилкетон	47	105,3	
	Бензальдегид	54	185,6	760
Хлороформ	Бензиловый спирт	8	206	
	Циклогексанол	90	182,45	
	Ацетон	65,5	64,5	760

ТАБЛИЦА V-7

Тройные азеотропные смеси
(давление 760 мм рт. ст.)

Компоненты	Содержание компонентов В и С, мол. %	Температура кипения смеси, °С	
			А
Вода	Аллиловый спирт	9,5	68,3
	Бензол	62,2	
	Пропиловый спирт	8,9	68,48
	Бензол	62,8	
	Трихлорэтилен	49,2	71,4
	Аллиловый спирт	17,3	2 фазы
	Трихлорэтилен	38,4	67,25
	Этиловый спирт	41,2	2 фазы
	Четыреххлористый углерод	57,6	61,8
	Этиловый спирт	23,0	2 фазы
	Этиловый спирт	22,8	64,86
	Бензол	53,9	
	Этиловый спирт	12,4	70,3
	Этилацетат	60,1	
Метилформиат	Бромэтан	23,8	16,95
	Изопентан	31,0	
	Этиловый эфир	7,2	20,4
Сероуглерод	Пентан	48,2	
	Метилловый спирт	24,1	33,92
	Бромэтан	35,4	

ления паров не пересекаются, азеотроп будет иметь минимальную температуру кипения, если коэффициенты активности больше 1, и максимальную температуру кипения, если они меньше 1.

Коэффициенты активности можно использовать для предсказания изменения состава азеотропа от давления или температуры. Рассмотрим гомогенную систему пропанол — вода, для которой данные по коэффициентам активности при давлении 1 атм приведены на рис. V-1. Пусть требуется определить состав азеотропа при общем давлении 2 атм. Задаемся температурой и найдем значение P_2/P_1 . В первой попытке значения γ не корректируются в зависимости от изменения температуры. Состав находится по рис. V-1 для точки, в которой $\gamma_1/\gamma_2 = P_2/P_1$, и общее давление P вычисляется затем по формуле: $P = p_1 + p_2 = \gamma_1 P_1 x_1 + \gamma_2 P_2 x_2$. Задаемся новыми температурами до тех пор, пока не будет получено требуемое общее давление. Если необходимо, затем производится уточнение изменения γ от T .

Экспериментальные данные для некоторых гомогенных и гетерогенных азеотропов приведены в табл. V-5 — V-7. Обширная сводка азеотропов дана Эвелем, Гаррисоном и Бергом¹. Более 14 000 бинарных и свыше 400 тройных систем описано Хорсли², другие сведения приведены Лека³.

СИСТЕМЫ С НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ФАЗАМИ

Если система в условиях равновесия состоит из двух несмешивающихся жидких фаз и газовой фазы, то

$$P y_1 = \gamma_1 P_1 x_1 = \bar{\gamma}_1 P_1 \bar{x}_1; \quad P y_2 = \gamma_2 P_2 x_2 = \bar{\gamma}_2 P_2 \bar{x}_2 \quad (V-18)$$

¹ Ewell, Harrison, Berg, Petrol. Engr., 16 (1), X, 225 (1944); 16 (2), XI, 263 (1944); 16 (3), XII, 219 (1944).

² Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, Инлитиздат, 1951.

³ Leca t, Tables azeotropiques, Brussels, 1949.

Здесь x_1 и x_2 — составы одной жидкой фазы, а \bar{x}_1 и \bar{x}_2 — составы другой фазы. Если величины γ , P и x для каждой фазы известны, то можно рассчитать равновесный состав.

Если рассматривать только сосуществующие жидкие фазы, то уравнения (V-18) упрощаются:

$$\gamma_1 x_1 = \bar{\gamma}_1 \bar{x}_1; \quad \gamma_2 x_2 = \bar{\gamma}_2 \bar{x}_2 \quad (V-19)$$

Очевидно, что только неидеальные жидкие системы могут образовывать несмешивающиеся смеси, так как для идеальных систем, когда все значения γ равны 1, приведенные выше уравнения показывают, что оба слоя должны иметь один и тот же состав (50%), т. е. в этом случае не должно иметь место расслаивание. Для систем с очень ограниченной растворимостью, например, когда $x_1=0,001$ и $\bar{x}_1=0,998$ (концентрация того же компонента в другом слое), величина $\bar{\gamma}_1$ будет близка к 1 и γ_1 можно приближенно определить по уравнению (V-19) как 1/0,001.

Если для интересующей нас системы известны константы Ван-Лаара A_{12} и A_{21} , то можно определить, имеется в данном случае расслаивание или нет. На рис. V-6 пунктирная кривая соединяет критические точки раствора. Таким образом, используя одну константу,

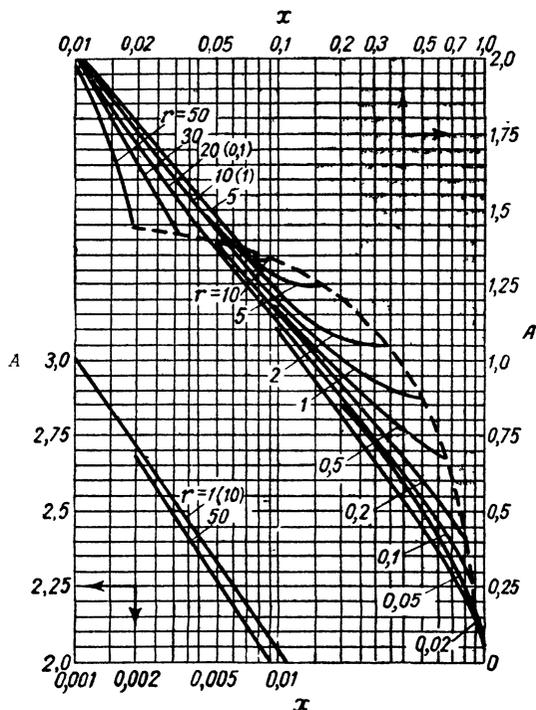


Рис. V-6. Зависимость между составами двух несмешивающихся жидких слоев и константами Ван-Лаара для бинарных систем.

Если $x = \bar{x}_1$, то $r = \bar{x}_2/x_1$ и $A = A_{12}$. Если $x = \bar{x}_2$, то $r = x_1/\bar{x}_2$ и $A = A_{21}$.

например A_{12} , по пунктирной кривой можно определить x_1 . Разность между этой величиной и единицей дает концентрацию другого компонента (при критиче-

ской точке раствора). По второй концентрации и пунктирной кривой определяется соответствующее значение A_{21} . Если эта величина меньше истинного значения A_{21} , то происходит расслаивание; если она больше истинного значения, то жидкости смешиваются во всех отношениях.

По рис. V-6 можно также определить состав каждого жидкого слоя. Приняв $x=x_1$, для известной величины $A=A_{12}$ находим по графику величину r и вычисляем \bar{x}_2 как произведение $r x_1$. Затем при $x=\bar{x}_2$ и $r=x_1/\bar{x}_2$ определяем по графику значение A , которое должно быть равно A_{21} . Если это значение A_{21} совпадает с известной величиной, то принятое значение x_1 правильно; если оно не совпадает, то методом последовательных приближений расчет повторяется до тех пор, пока не будет получен нужный ответ. Для особого случая, когда $A_{12}=A_{21}$, значения x_1 и x_2 равны между собой и связаны с константами A следующим образом:

Константы Ван-Лаара $A_{12}=A_{21} \dots 0,87 \ 0,92 \ 1,00 \ 1,20 \ 1,43 \ 1,77 \ 2,03$
 Пределы растворимости, мол. доли 0,5 0,3 0,2 0,1 0,05 0,02 0,01

ГЕТЕРОГЕННЫЕ АЗЕОТРОПЫ

Все жидкости, содержащие две фазы, при точке кипения образуют гетерогенные азеотропы. Если имеются экспериментальные данные по равновесию пар — жидкость для гомогенной области составов, то значения A_{12} и A_{21} можно рассчитать, а пределы растворимости оценить по методам, описанным выше; состав пара гетерогенного азеотропа можно затем рассчитать по уравнению (V-18). Если же пределы растворимости известны,

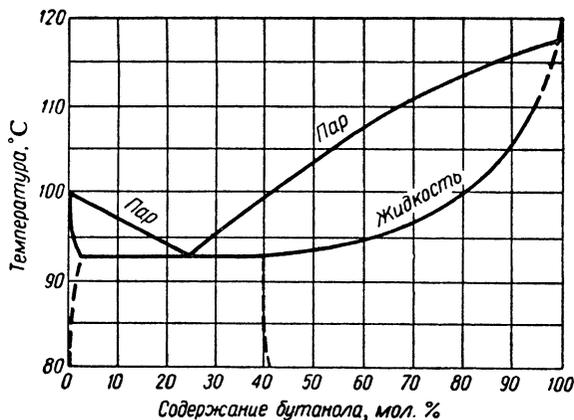


Рис. V-7. Данные по равновесию пар — жидкость для системы бутанол — вода при 1 атм.

константы A можно определить по рис. V-6, а затем для предсказания состава пара азеотропа использовать уравнения (V-18), (V-14) и (V-15).

Рассмотрим в качестве примера систему бутанол — вода (рис. V-7). При составах, соответствующих областям 0—3 мол. % бутанола и 40—100 мол. % бутанола, жидкость является гомогенной (однофазной), но любая кипящая смесь с концентрацией бутанола между 3 и 40 мол. % распадается на два слоя, составы которых соответствуют 3 и 40 мол. %. Относительные объемы слоев в значительной степени зависят от общего состава, но составы слоев при равновесии всегда

соответствуют 3 и 40 мол.%. Из рис. V-7 следует, что при 25 мол.% бутанола образуется гетерогенный азеотроп, т. е. при этом имеют место условия, когда составы пара и жидкости одинаковы. Хотя жидкая фаза и может иметь общую концентрацию, равную 25 мол.% бутанола, однако в действительности она состоит из двух отдельных слоев с концентрациями 3 и 40 мол.%. Поэтому независимо от относительных количеств двух жидких слоев состав равновесного пара всегда соответствует 25 мол.% бутанола. Для практически несмешивающихся бинарных систем уравнение (V-18) можно преобразовать и получить $P = \gamma_1 P_1 x_1 + \gamma_2 P_2 \bar{x}_2$. Если один слой является по существу чистым компонентом 1, то как x_1 , так и γ_1 становятся равными единице, и если другой слой по существу является чистым компонентом 2, то \bar{x}_2 и $\bar{\gamma}_2$ также равны единице, что приводит к зависимостям: $P = P_1 + P_2$ и $y_1 = P_1/P$.

МЕТОДЫ ИНТЕРПОЛЯЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Если экспериментальные данные по равновесию пар — жидкость имеются только для одного состава или для ограниченной области составов, то коэффициенты активности можно рассчитать по уравнению (V-7), а константы A_{12} и A_{21} оценить по уравнениям Маргулиса 3-го порядка [уравнения (V-10) и (V-11)] или по уравнениям Ван-Лаара 2-го порядка [уравнения (V-14) и (V-15)], которые можно преобразовать для уравнений Маргулиса 3-го порядка

$$A_{12} = \frac{\lg \gamma_1}{x_2^2} + 2x_1 \left(\frac{\lg \gamma_2}{x_1^2} - \frac{\lg \gamma_1}{x_2^2} \right) \quad (V-20)$$

$$A_{21} = \frac{\lg \gamma_2}{x_1^2} + 2x_2 \left(\frac{\lg \gamma_1}{x_2^2} - \frac{\lg \gamma_2}{x_1^2} \right) \quad (V-21)$$

для уравнений Ван-Лаара

$$A_{12} = \lg \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \lg \gamma_2}{x_1 \lg \gamma_1} \right)^2 \quad (V-22)$$

$$A_{21} = \lg \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \lg \gamma_1}{x_2 \lg \gamma_2} \right)^2 \quad (V-23)$$

Теперь, если константы A известны, то значения γ и зависимости $y-x$ могут быть определены для всей области составов. Единственное затруднение в этом методе — отсутствие уверенности в том, применимы ли приведенные выше уравнения к рассматриваемой системе (можно считать, что они применимы более чем в $2/3$ случаев). Метод дает возможность получить приближенное решение, когда имеются лишь данные по азеотропам, константам Генри или по растворимости газов. Подробности его применения можно найти в работах Карлсона и Кольборна.

Если имеются экспериментальные значения пределов растворимости для данной бинарной системы, то можно рассчитать константы Ван-Лаара. Для определения значений A_{12} и A_{21} можно использовать рис. V-6 или применить следующие уравнения:

$$\frac{A_{12}}{A_{21}} = \frac{\left(\frac{x_1}{x_2} + \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2} \right) \lg \left(\frac{\bar{x}_1/x_1}{x_2/\bar{x}_2} \right) - 2}{\frac{x_1}{x_2} + \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2} - \frac{2x_1\bar{x}_1 \lg(\bar{x}_1/x_1)}{x_2\bar{x}_2 \lg(x_2/\bar{x}_2)}} \quad (V-24)$$

$$A_{12} = \frac{\lg(\bar{x}_1/x_1)}{\frac{1}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^2} - \frac{1}{\left(1 + \frac{A_{12}\bar{x}_1}{A_{21}\bar{x}_2}\right)^2}} \quad (V-25)$$

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СМЕСИ, НЕИДЕАЛЬНЫЕ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Уравнения (V-7) и (V-8) применимы к многокомпонентным и бинарным смесям, которые неидеальны в жидкой фазе. Величины γ в этих уравнениях являются функциями состава смеси и температуры. Например, γ для ацетона в смеси с хлороформом отличается от γ для ацетона в смеси с хлороформом и метанолом; во втором случае γ изменяется в зависимости не только от концентрации ацетона в жидкости, но также и от относительных количеств хлороформа и метанола в жидкости.

При любой температуре величины γ для многокомпонентных смесей можно коррелировать, используя константы A бинарных смесей (составляющих многокомпонентную смесь), составы жидкости и члены взаимодействия высшего порядка. Последние часто имеют второстепенное значение, и в этом случае γ для многокомпонентных смесей можно определить из известных данных о поведении неидеальных бинарных смесей.

Вооль¹ предложил использовать для расчета тройных смесей как уравнения Маргулиса, так и уравнения Ван-Лаара. Однако уравнения Ван-Лаара 2-го порядка для тройной смеси имеют ограниченное применение, так как при этом требуется, чтобы константы A для трех бинарных пар, входящих в тройные смеси, находились в следующих соотношениях:

$$\frac{A_{32}}{A_{23}} = \frac{A_{31}}{A_{13}} \cdot \frac{A_{12}}{A_{21}} \quad (V-26)$$

Уравнения Маргулиса 3-го порядка не имеют такого ограничения. Установлено, что они пригодны для многих тройных систем. Уравнение для $\lg \gamma$, предложенное Воолем, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_1 = & x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})] + x_3^2 [A_{13} + 2x_1 (A_{31} - A_{13})] + \\ & + x_2 x_3 [1/2 (A_{21} + A_{12} + A_{31} + A_{13} - A_{23} - A_{32}) + \\ & + x_1 (A_{21} - A_{12} + A_{31} - A_{13}) + \\ & + (x_2 - x_3) (A_{23} - A_{32}) - (1 - 2x_1) C^*] \quad (V-27) \end{aligned}$$

Аналогичные уравнения для $\lg \gamma_2$ и $\lg \gamma_3$ можно получить заменой индексов: 1 на 2, 2 на 3 и 3 на 1. Если индексы заменены один раз, получается уравнение для $\lg \gamma_2$, если дважды — для $\lg \gamma_3$. В большинстве случаев член взаимодействия C^* в тройной смеси можно принять равным нулю².

Если равновесные данные для тройной смеси выражены через относительную летучесть, то применимо уравнение (V-8) и величину γ_1/γ_2 можно определить с помощью уравнения (V-27), написав его вначале для γ_1 , а затем для γ_2 . Это приводит к выражению:

$$\begin{aligned} \lg \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = & x_2^2 A_{12} - x_1^2 A_{21} + 2x_1 x_2 (A_{21} - A_{12}) + \\ & + x_3^2 \{ 2x_1 A_{31} - 2x_2 A_{32} + x_3 (A_{13} - A_{23}) + \\ & + (x_2 - x_1) [1/2 (A_{12} + A_{21} + A_{13} + A_{31} + A_{23} + A_{32}) - C^*] \} \quad (V-28) \end{aligned}$$

В выражениях для $\lg(\gamma_2/\gamma_3)$ и $\lg(\gamma_3/\gamma_1)$ чередование индексов следует праву, приведенному выше.

В довольно редко встречающемся случае, когда одной или нескольким бинарным системам соответствует

¹ Wohl, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 42, 215 (1946); Chem. Eng. Progr., 49, 218 (1953).
² Severns et al., Am. Inst. Chem. Engrs. J., 1, 401 (1955).

более сложное уравнение Маргулиса 4-го порядка, для определения значений γ должны быть использованы уравнения Маргулиса 4-го порядка для тройной системы. Эти уравнения также приведены Воолем¹. Для тех случаев, когда смесь состоит из четырех компонентов, можно применять уравнения Маргулиса 3-го порядка для четырехкомпонентной смеси².

Если в смеси имеется более четырех компонентов, но эти компоненты относятся только к трем различным химическим типам (например, кетоны, парафины и спирты), то полезными могут быть зависимости, примененные Герстером и его сотрудниками³. Предложены также другие уравнения для определения значений γ для многокомпонентных смесей, например, уравнения Редлиха — Кистера⁴ и Блэка⁵, представляющие собой видоизмененные уравнения Ван-Лаара, в которых бинарные системы характеризуются тремя константами вместо двух, содержащихся в обычных уравнениях Ван-Лаара 2-го порядка. Уравнение Блэка для многокомпонентных систем включает в себя только те коэффициенты, которые получены из данных для бинарных систем. Проверку экспериментальных данных по величинам γ для многокомпонентных смесей на термодинамическую состоятельность можно осуществить, применяя методы Прауснитца и Снайдера⁶.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

При повышенных давлениях отклонения от газовых законов заметно влияют на поведение систем жидкость — пар независимо от того, идеальна система в жидком состоянии или нет. Даже при атмосферном давлении может иметь место слабое влияние этих отклонений.

Если общее давление или давление пара не превышает 14 ат, то модифицированное уравнение (V-7), учитывающее отклонение от газовых законов, будет иметь следующий вид:

$$\lg \frac{y_1}{x_1} = \lg \frac{\gamma_1 P_1}{P} - \frac{(V_1 - B_1)(P_1 - P)}{2,3RT} \quad (V-29)$$

Здесь V_1 — мольный объем жидкости; B_1 — второй вириальный коэффициент для компонента 1, определяемый по формуле:

$$B = V - \frac{RT}{P} = (z - 1) \frac{RT}{P} \quad (V-30)$$

где V — истинный мольный объем газа; $z = \frac{PV}{RT}$ — коэффициент сжимаемости.

Значения z можно получить из экспериментальных данных или обобщенных зависимостей⁷. Из уравнения (V-29) следует, что никакого изменения объема при смешении чистых жидкостей или паров не происходит и вириальные коэффициенты для каждого чистого компонента те же, что и для соответствующего компонента, когда он находится в смеси. Системы, для которых возможны отклонения от этих допущений даже

при низких давлениях, были описаны Прауснитцем и Бенсоном¹. Методы расчета таких систем можно найти в литературе².

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

При низких давлениях условия равновесия для простых смесей применительно к газовой фазе выражаются соотношением $p_1 = P y_1$, а для жидкой фазы — соотношением $p_1 = P_1 x_1$. Для смесей, например, легких углеводородов (к которым правила для простых смесей применимы при низких давлениях) те же зависимости можно использовать и при умеренно высоких давлениях, заменяя в них давление фугитивностью (летучестью). Это приводит к выражению:

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{f_{L1}}{f_{V1}} = K \quad (V-31)$$

где f_{L1} — фугитивность чистого компонента 1, соответствующая давлению его пара; f_{V1} — фугитивность чистого компонента 1, соответствующая общему давлению системы.

Величина K определяется как равновесное отношение y_1/x_1 при испарении и обычно называется K -фактором. Фугитивность чистых компонентов можно определить из экспериментальных данных по коэффициентам сжимаемости или из обобщенной диаграммы фугитивности (рис. V-8).

Даже для систем, подчиняющихся правилам простых смесей, уравнение (V-31) будет давать ошибку, если рабочее давление на 40% превышает так называемое «приведенное» давление (convergency pressure) системы, т. е. такое, при котором в условиях постоянной температуры K -факторы для всех компонентов приближаются к единице. (Поправки для этого эффекта приводятся ниже.) Второй возможный источник ошибок при использовании уравнения (V-31) — отсутствие поправки на влияние общего давления на фугитивность, соответствующую давлению пара чистого компонента. Величина f_{L1} , определяемая из данных по сжимаемости или по рис. V-8, применяется при общем давлении P_1 , тогда как величина f_{L1} , которую надо использовать в уравнении (V-31), соответствует общему давлению P . Поправка находится по зависимости:

$$\lg \frac{f_{L1}(\text{при } P)}{f_{L1}(\text{при } P_1)} = \frac{V_1(P - P_1)}{2,3RT} \quad (V-32)$$

где V_1 — мольный объем жидкости. Численное значение этой поправки обычно невелико.

Пример 1. Рассмотрим случай определения K -фактора для смеси бензол — толуол при 200° С и ~ 9,21 ат. Дополнительные данные: $P_1 = 14,48$ ат, критическое давление $P_{кр} = 49,49$ ат, критическая температура $T_{кр} = 561,7^\circ$ К. Тогда приведенное давление (reduced pressure) $P_{пр} = P/P_{кр} = 9,21/49,49 = 0,186$; приведенная температура $T_{пр} = T/T_{кр} = 473,2/561,7 = 0,843$. Из рис. V-8 $f_{V1}/P = 0,88$, откуда $f_{V1} = 0,88 \cdot 9,21 = 8,1$. Далее $P_1/P_{кр} = 14,48/49,49 = 0,292$, и из рис. V-8 получим $f_{L1}/P = 0,825$. Поэтому $f_{L1}(\text{при } P_1) = 0,825 \cdot 14,48 = 11,95$. Используя уравнение (V-32) при

¹ Wohl, Там же.

² Jordan et al., Chem. Eng. Progr., 46, 601 (1950).

³ Gerster et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 536 (1955).

⁴ Redlich, Kister, Ind. Eng. Chem., 40, 345 (1948).

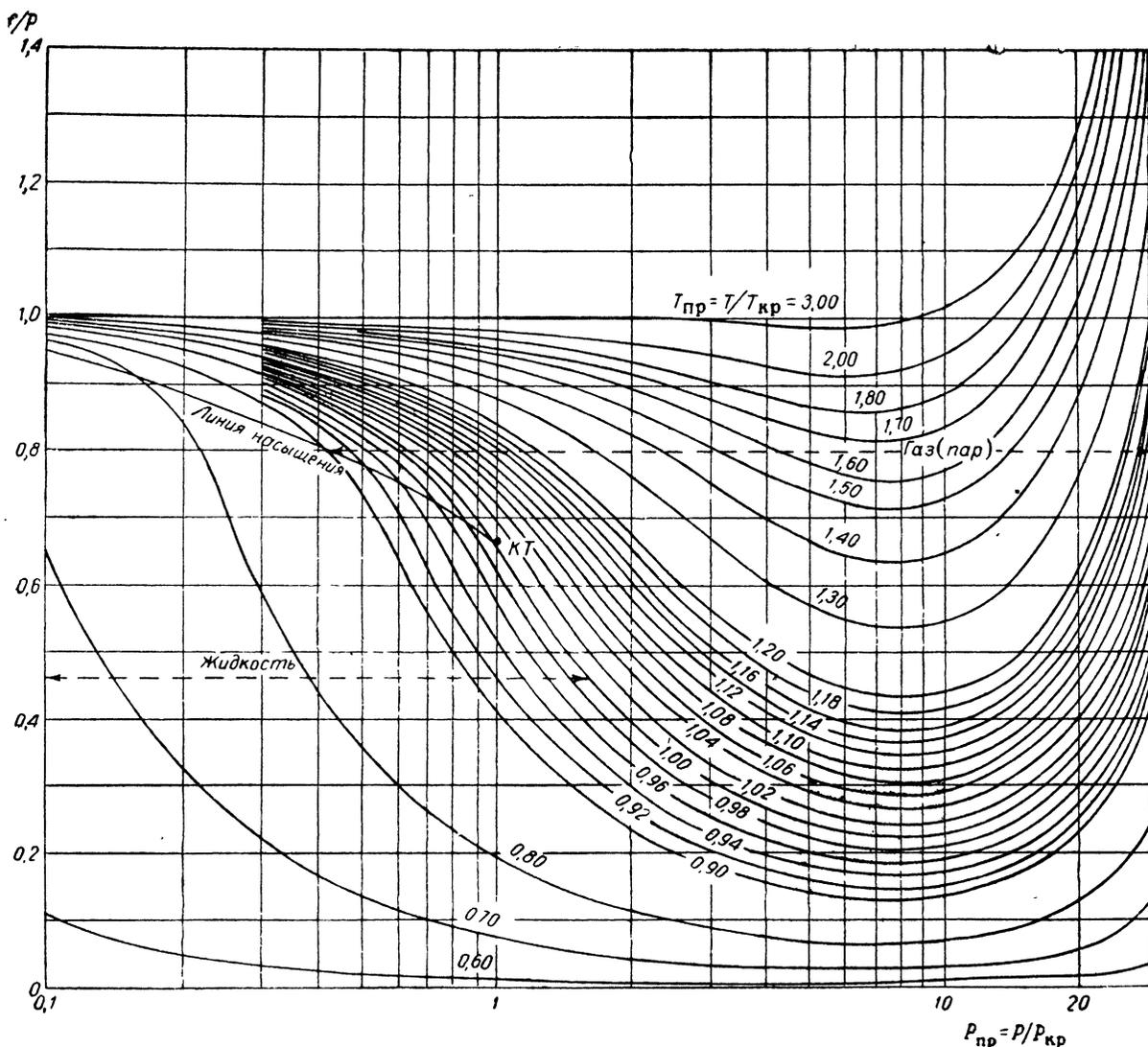
⁵ Black, Ind. Eng. Chem., 50, 391, 403 (1958); 51, 211 (1959).

⁶ Prausnitz, Snider, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 7-8 (1959).

⁷ См., например, Бретшнайдер. Свойства газов и жидкостей, Изд. «Химия», 1966. — Прим. ред.

¹ Prausnitz, Benson, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 301 (1959).

² Prausnitz, Benson, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 301 (1959). — Prausnitz, Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 78 (1960).

Рис. V-8. Обобщенная диаграмма фугитивности ($z_{кр} = 0,27$)

[данные по табл. 51, Chemical Process Principles, Part 2, 1959].

КТ — критическая точка.

$V_1 = 0,119 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, $R = 0,0848 \text{ м}^3 \cdot \text{ат}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$, имеем:

$$\frac{V_1 (P - P_1)}{2,3RT} = \frac{0,119 (9,21 - 14,48)}{2,3 \cdot 0,0848 \cdot 473,2} = -0,0068$$

Антилогарифм полученной величины равен 0,985. Таким образом, f_{L_1} (при P) = $0,985 \cdot 11,95 = 11,77$. Наконец, по уравнению (V-31) найдем: $K = y/x = f_{L_1}/f_{V_1} = 11,77/8,1 = 1,45$.

Грисвольд и др.¹ экспериментальным путем получили $y/x = 1,44$, что почти совпадает с величиной 1,45, определенной по фугитивности и на основе правил для простых смесей. Если принять, что система подчиняется законам идеальных газов, то значение y/x должно быть рассчитано в виде отношения $P_1/P = 14,48/9,21 = 1,57$, т. е. с ошибкой 9% по сравнению с экспериментальной величиной.

¹ Griswold, Andres, Klein, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 223 (1943).

РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ В КРИТИЧЕСКИХ ОБЛАСТЯХ

Поведение фаз типичной бинарной смеси при давлениях и температурах до и после критических показано на рис. V-9. Кривая AB , представляющая собой зависимость давления пара от температуры для одного из компонентов, оканчивается в точке B , соответствующей критическим давлению и температуре. Аналогично кривая GH характеризует зависимость давления пара от температуры для второго компонента. Для смеси этих компонентов, содержащейся в закрытом сосуде (например, по 1 моль каждого компонента), фазовая зависимость изображается кривой $CDEF$; точка E отвечает

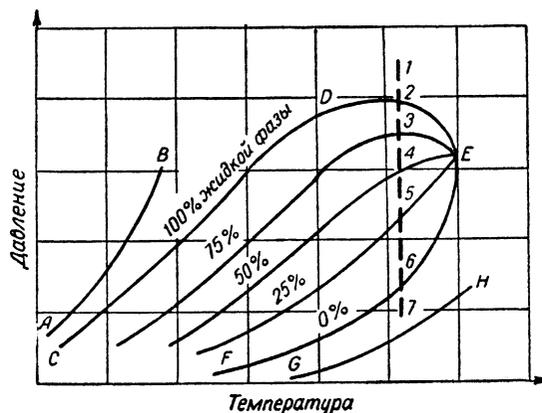


Рис. V-9. Поведение фаз типичной бинарной смеси в критической области.

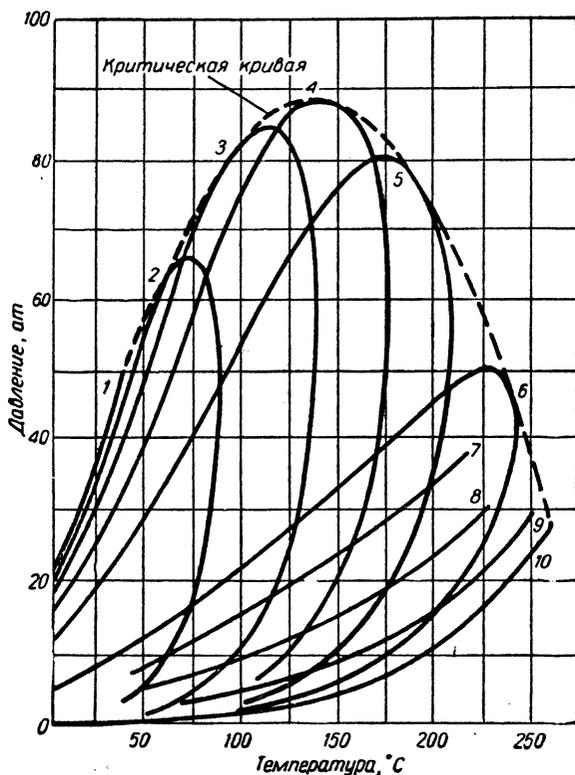


Рис. V-10. Экспериментальные данные по фазовым граничным линиям для системы этан — гептан [K a y, Ind. Eng. Chem., 30, 459 (1938)].

Кривая	Содержание этана, масс. %	Кривая	Содержание этана, масс. %	Кривая	Содержание этана, масс. %
1	100,00	4	50,25	7	6,14
2	90,22	5	29,91	8	3,27
3	70,22	6	9,78	9	1,25

Кривая 10 — для гептана.

критическим температуре и давлению, а *CDE* представляет собой кривую кипения. При любых условиях выше

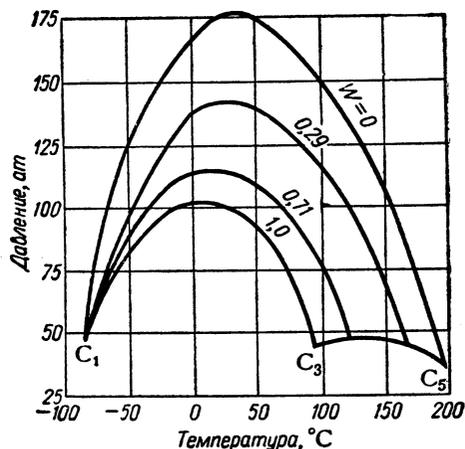


Рис. V-11. Критические кривые для системы метан — пропан — пентан [H a d d e n, Chem. Eng. Progress, Symp. Ser. 7, 49, 58 (1953)].

W — массовая доля пропана.

этой кривой смесь остается жидкой, и температура ее ниже точки кипения. Однако при понижении давления (например, от точки 1 до точки 2) жидкость закипает

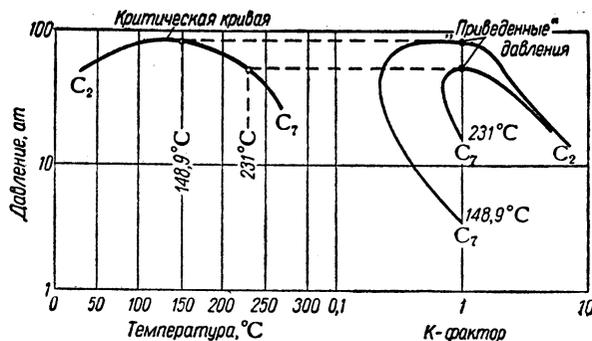


Рис. V-12. Зависимость между предельным давлением и критическими кривыми для системы этан — гептан [K a y, Ind. Eng. Chem., 30, 459 (1938)].

(образуется первый пузырек пара). При дальнейшем понижении давления при постоянной температуре в закрытом сосуде образуется определенное количество пара, например, в точке 5 25% вещества — жидкость, а 75% испаряется. Для конкретной смеси *FE* представляет собой кривую конденсации. При всех условиях в точках, расположенных справа от этой кривой, смесь может находиться только в виде перегретого пара. При повышении давления от точки 7 до точки 6 пар теряет избыток тепла и становится насыщенным (как только образуется первая капля «росы» или конденсата). Точка *E* является критической для смеси, так как лишь

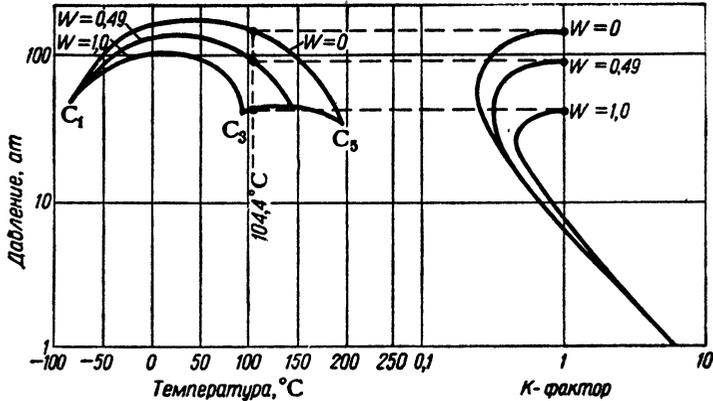


Рис. V-13. Влияние состава смеси на K -фактор для пентана при 104,4°C [H a d e n, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 7, 49, 58 (1953)].

K -факторы даны при различных значениях W (масс. доля пропана) для системы метан – пропан – пентан (при расчете W без учета метана).

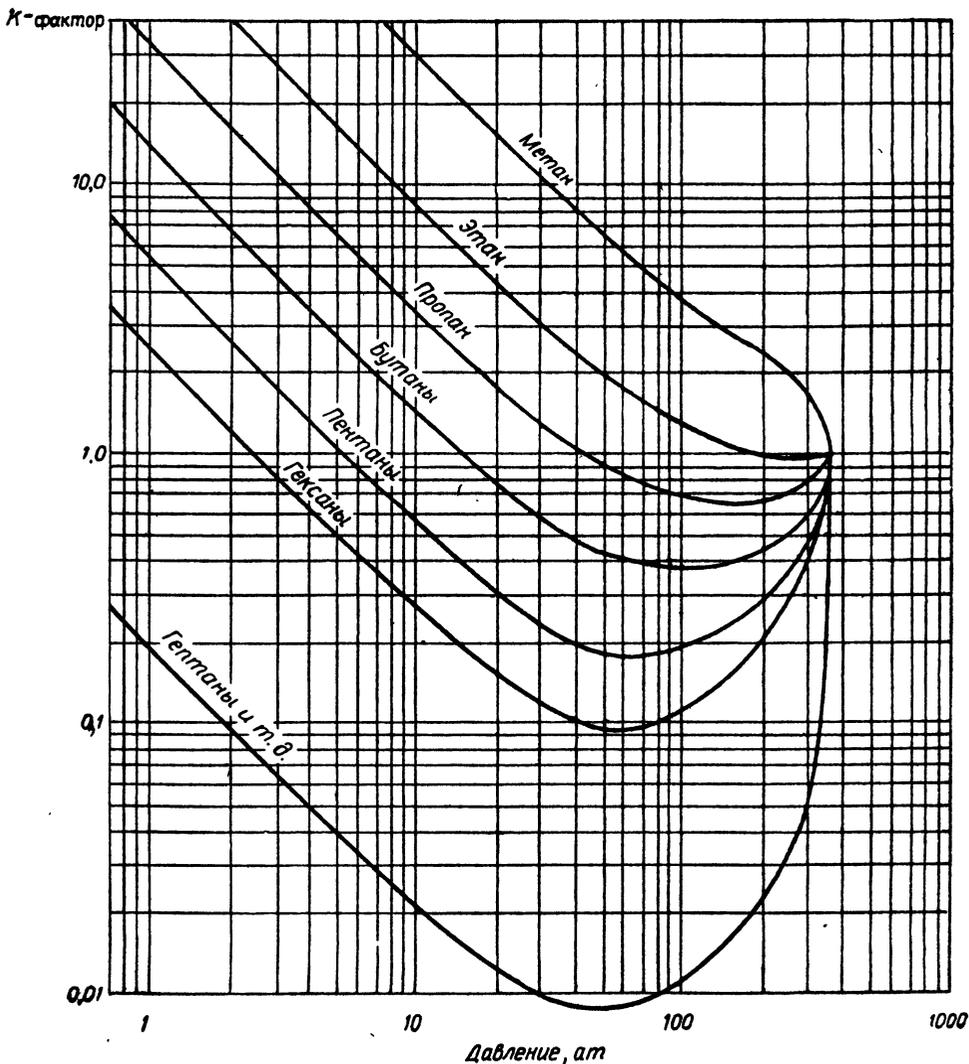


Рис. V-14. Типичная зависимость K -факторов от общего давления для сложной смеси при постоянной температуре (легкие углеводороды с примесью сырой нефти) [K a t z, H a c h m u t h, Ind. Eng. Chem., 29, 1072 (1937)].

в ней смесь переходит от насыщенной жидкости к насыщенному пару при бесконечно малом изменении давления и температуры.

Поскольку кривая *CDEF* действительна только для конкретного состава, то, очевидно, существует бесконечное число таких кривых для всех возможных составов бинарной смеси. Экспериментальные фазовые зависимости для большего числа составов системы этан — гептан показаны на рис. V-10. Кривая, соединяющая критические точки каждой петли (пунктир на рис. V-10), называется критической. Установлено, что в критической точке для каждой петли плотность фаз насыщенного пара и жидкости становится одинаковой.

Критические кривые для системы метан — пропан — пентан представлены на рис. V-11 (даны критические кривые для бинарных систем $C_1 - C_3$, $C_3 - C_5$ и $C_1 - C_5$, оканчивающиеся в каждом случае в критических точках для чистых компонентов). Геометрическое положение критических кривых для тройной смеси при постоянной температуре изменяется линейно в зависимости от массовой доли пропана, используемой в качестве параметра при расчете концентрации без учета метана. Как в двух бинарных системах, так и в тройной геометрические места критических точек не зависят от концентрации наиболее летучего компонента в смеси.

Изменение *K*-фактора для системы этан — гептан в критической области изучал Кей¹. Из рис. V-12 следует, что *K*-факторы для обоих компонентов приближаются к 1, если давления на критической линии соответствуют температурам, при которых определялись данные.

Влияние состава на *K*-факторы для пентана при 104,4°С показано на рис. V-13. Изменение состава смеси приводит к изменению «приведенного» давления, а это вызывает изменение *K*-факторов при давлениях ниже «приведенного». Однако при понижении давления влияние состава смеси становится менее заметным.

Поведение фаз сложной смеси показано на рис. V-14, который можно использовать только для смеси определенного состава.

K-ФАКТОРЫ ДЛЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как указывалось ранее, *K*-факторы при высоких и даже умеренных давлениях изменяются с «приведенным» давлением, которое, в свою очередь, является функцией состава. Значения *K*-факторов для легких углеводородов в зависимости от состава получили Майерс и Ленуар² с помощью методики, разработанной Ленуаром и Уайтом³. В литературе можно найти также несколько улучшенный вариант их номограммы⁴. Для определения *K*-факторов легких углеводородов (если известны температура, давление и «приведенное» давление) часто используют графики⁵, таблицы⁶ и номограммы⁷.

Наиболее фундаментальным методом определения влияния состава смеси на *K*-факторы можно считать применение уравнения состояния Бенедикта⁸. Для вы-

ражения состава смеси через легко коррелируемую функцию используется среднемолярная нормальная точка кипения каждой фазы. В результате этого получены диаграммы Келлога¹. Позднее Де Пристер² сумел свети более 300 диаграмм Келлога (с несколько меньшей точностью) в 24 диаграммы. Этой же проблемой занимались Эдмистер и Руби³. Их данные были представлены Гордоном и др.⁴ в форме уравнения, пригодного для использования на цифровой вычислительной машине. Можно также использовать последние экспериментальные данные Прайса и др.⁵ для системы метан — этан — пропан при температурах ниже —128,9°С в качестве источника определения *K*-факторов для этих компонентов в области низких температур.

Более надежным, но трудоемким методом применения уравнения Бенедикта для определения *K*-факторов является сопоставление каждой серии из восьми эмпирических констант, необходимых для характеристики поведения каждого компонента, с серией из восьми констант, характеризующих поведение интересующей нас смеси. Для этого Бенедиктом предложены правила выражения каждой серии констант для чистых компонентов как функции состава смеси⁶. Однако применение этих правил приводит к отклонению экспериментальных значений *K*-факторов для пропана на 13,5% от величин, определенных по уравнению Бенедикта⁵. Усложненные правила сопоставления констант Бенедикта для чистых компонентов с целью определения поведения смеси разрабатывали и другие авторы⁷.

Все корреляции, приведенные в данном разделе, пригодны только для парафиновых и oleфиновых легких углеводородов; когда же в смеси имеются нафтеновые или ароматические углеводороды, то очевидно, что в этих случаях появляется дополнительная неидеальность за счет разницы в химическом строении. Показано⁸, что коэффициенты активности для систем парафиновых и ароматических углеводородов находятся в интервале от 1,3 до 1,8, тогда как для систем нафтеновых и ароматических углеводородов они изменяются от 1,2 до 1,4. Смеси из близкого кипящих нафтеновых и парафиновых углеводородов по существу являются идеальными, но для смесей этого типа с широкой областью изменения температур компонентов коэффициенты активности могут превышать 1,1. Имеется обобщенная корреляция *K*-факторов для легких парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов⁹.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ПРИВЕДЕННОГО» ДАВЛЕНИЯ

Стандартные методы определения «приведенного» давления для смесей легких углеводородов основаны на экспериментальных данных для различных бинарных и многокомпонентных систем. С целью упрощения зависимостей данные для многокомпонентных смесей

¹ M. W. Kellogg Co, New-York.

² De Priester, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 7, 49, 1 (1953).

³ Edmister, Ruby, Chem. Eng. Progr., 51 (2), 95-F (1955).

⁴ Gordon et al., Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 21, 55, 1 (1959).

⁵ Price et al., Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 21, 55, 13 (1959).

⁶ Benedict, Там же.

⁷ Pings, Sage, J. Chem. Eng. Data, 1, 56 (1956). — Hsieh, Zimmerman, J. Chem. Eng. Data, 3, 194 (1958).

⁸ Myers, Petrol. Refiner, 36 (3), 175 (1957); Ind. Eng. Chem., 47, 2215 (1955); 48, 1104 (1956). — Hipkin, Ind. Eng. Chem., 46, 2524 (1954).

⁹ Prausnitz, Edmister, Chao, Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 214 (1960).

¹ Kay, Ind. Eng. Chem., 30, 459 (1938).

² Myers, Lenoir, Petrol. Refiner, 36 (2), 167 (1957).

³ Lenoir, White, Petrol. Refiner, 32 (10), 121 (1953); 32 (12), 115 (1953).

⁴ Cajander, Hipkin, Lenoir, J. Chem. Eng. Data, 5, 251 (1960).

⁵ NGA Equilibrium-ratio Data Book (Natural Gasoline Association), Tulsa, 1955.

⁶ Rzas, Glass, Opfel, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 2, 48, 28 (1952).

⁷ Winn, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 2, 48, 121 (1952); Neurey, Petrol. Refiner, 39 (12), 129 (1960).

⁸ Benedict, Chem. Eng. Progr., 47, 419, 449, 571, 609 (1951).

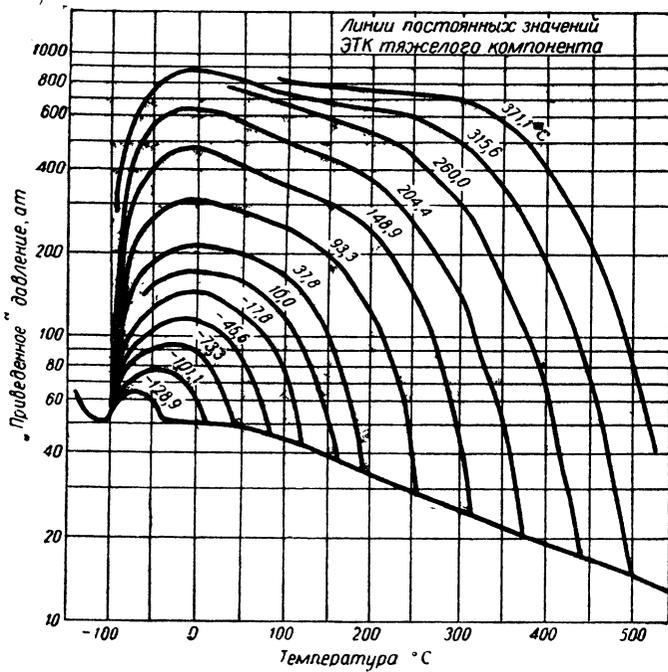


Рис. V-15. „Приведенные“ давления для смесей углеводородов, в которых легкий компонент имеет эффективную точку кипения $(ЭТК)_л$, равную $-173,3^{\circ}\text{C}$ (параметром является $ЭТК$ тяжелого компонента).

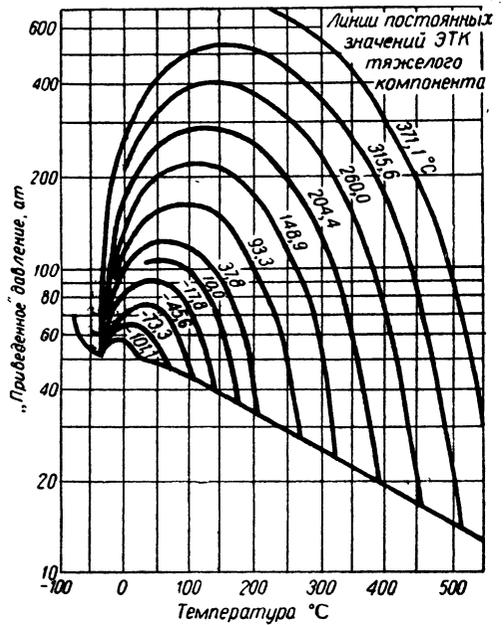


Рис. V-17. „Приведенные“ давления при $(ЭТК)_л = -140^{\circ}\text{C}$.

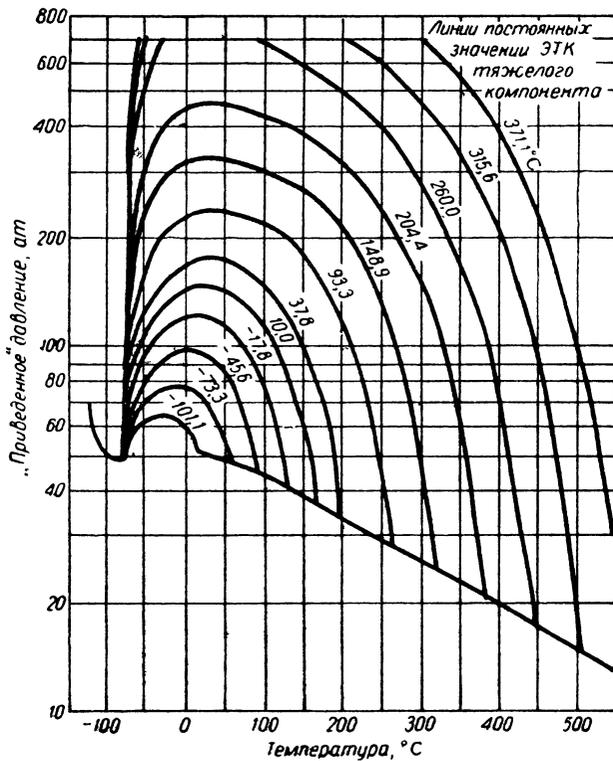


Рис. V-16. „Приведенные“ давления при $(ЭТК)_л = 161,6^{\circ}\text{C}$.

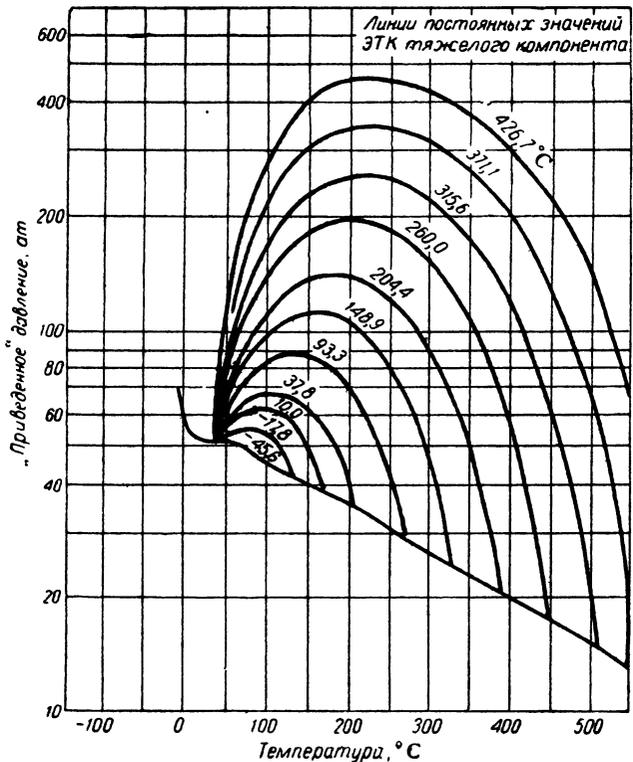


Рис. V-18. „Приведенные“ давления при $(ЭТК)_л = -88,9^{\circ}\text{C}$.

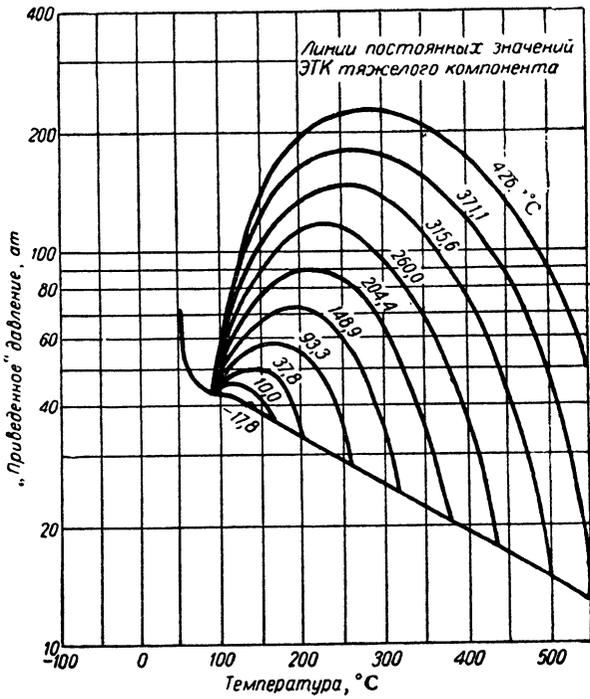


Рис. V-19. „Приведенные“ давления при $(ЭТК)_л = -42,2^\circ\text{C}$.

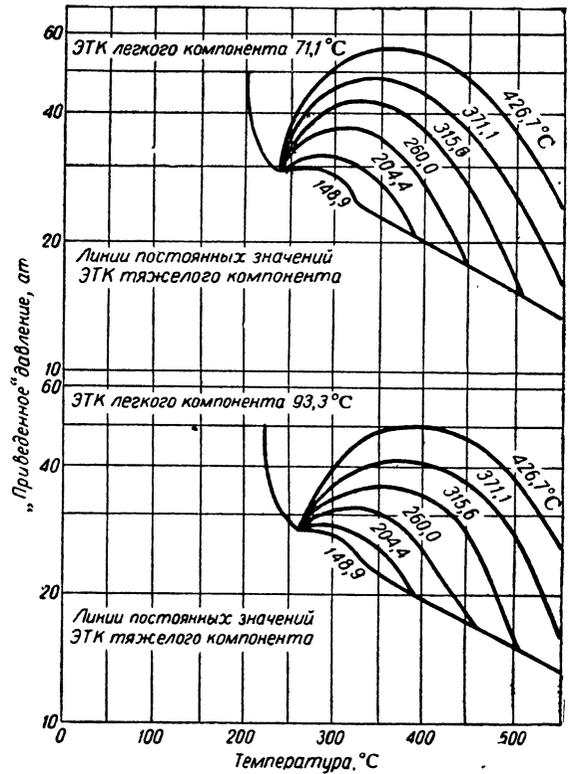


Рис. V-21. „Приведенные“ давления при $(ЭТК)_л$ равной $71,1^\circ\text{C}$ и $93,33^\circ\text{C}$.

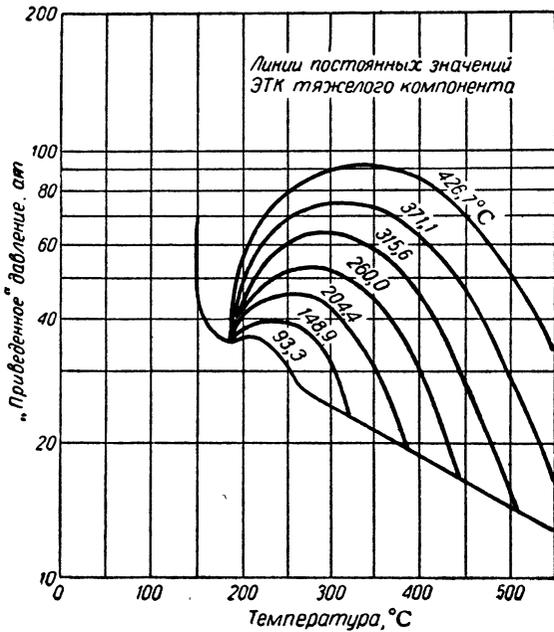


Рис. V-20. „Приведенные“ давления при $(ЭТК)_л = 26,7^\circ\text{C}$.

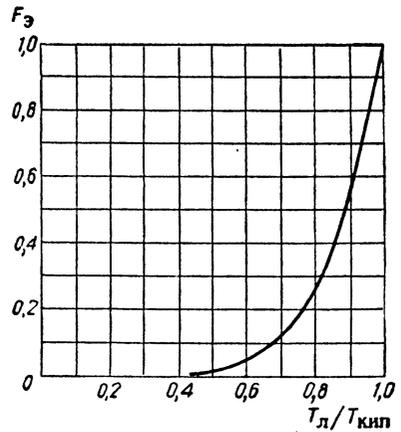


Рис. V-22. Фактор-множитель F_3 для вычисления эффективной точки кипения легкого компонента $(ЭТК)_л$.

$$\frac{T_л}{T_{кип}} = \frac{\text{точка кипения наиболее легкого компонента, } ^\circ\text{K}}{\text{точка кипения любого другого компонента, } ^\circ\text{K}}$$

обработаны в виде функций, характеризующих бинарные смеси¹.

По-видимому, наиболее приемлем метод Лемуара и Уайта². По этому методу рассчитываются эффективные точки кипения (ЭТК) для фиктивных легких и тяжелых компонентов фиктивной бинарной смеси, а затем для определения «приведенного» давления как

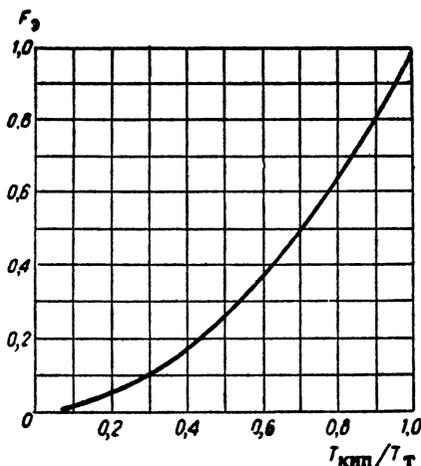


Рис. V-23. Фактор-множитель F_3 для вычисления эффективной точки кипения более тяжелого компонента (ЭТК)_т.

$$\frac{T_{\text{кип}}}{T_T} = \frac{\text{точка кипения любого компонента, } ^\circ\text{К}}{\text{точка кипения наиболее тяжелого компонента, } ^\circ\text{К}}$$

ТАБЛИЦА V-8

Эффективные точки кипения для вычисления «приведенных» давлений

Компонент	Эффективная точка кипения, °К	Компонент	Эффективная точка кипения, °К
<i>Нормальные парафины</i>		<i>Изопарафины</i>	
Метан	111,7	Изобутан	261,7
Этан	184,5	Изопентан	301,1
Пропан	231,1	Изогексан	333,9
Бутан	272,8	<i>Олефины</i>	
Пентан	309,4	Этилен	169,45
Гексан	342,3	Пропилен	225,6
Гептан	371,7	2-Метилпропен	266,7
Октан	398,9	Бутен-1	267,2
Нонан	423,9	цис-Бутен-2	277,2
Декан	447,2	транс-Бутен-2	274,4
Ундекан	468,9	Пентен-1	303,3
Додекан	489,4		

функции температуры системы, ЭТК фиктивного легкого компонента (ЭТК)_л и ЭТК фиктивного тяжелого компонента (ЭТК)_т используются графики, аналогичные представленным на рис. V-15 — V-21. Табл. V-8 и рис. V-22 и V-23 применяются для расчета (ЭТК)_л и (ЭТК)_т по методам, приведенным ниже.

Пример 2. Рассмотрим случай определения «приведенного» давления для тройной смеси при $t=37,8^\circ\text{C}$ и давлении 35,15 ат. Концентрации жидкой фазы (значения x в мол. долях) составляют: 0,069 для метана; 0,279 для этилена и 0,652

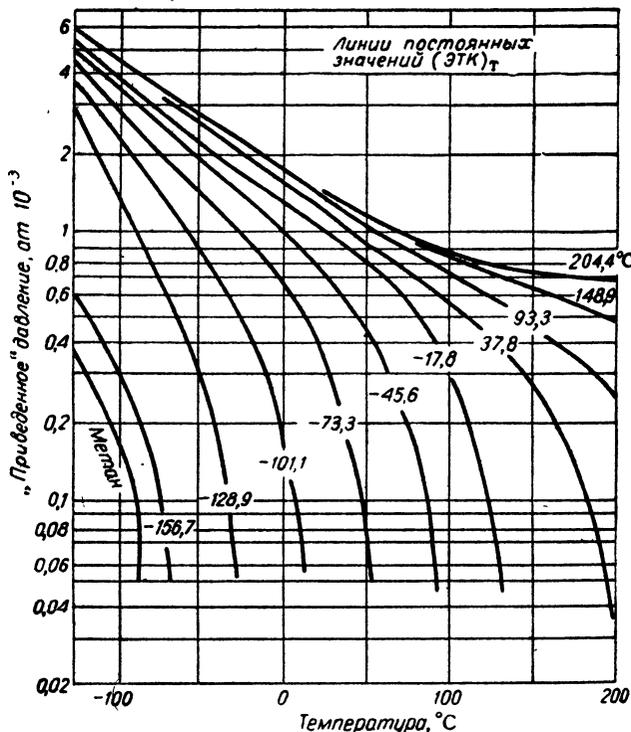


Рис. V-24. «Приведенные» давления для смеси водород — парафин. Эффективная точка кипения тяжелого компонента (ЭТК)_т рассчитывались по методам, указанным на стр. 337. [Lenoir, Hipkin, Am. Inst. Chem. Engrs, 3, 318 (1957)].

для изобутана. Чтобы рассчитать (ЭТК)_л, пренебрегаем всеми компонентами, имеющими эффективные точки кипения, равные (ЭТК)_т или более высокие. В качестве первого приближения не учитываем изобутан, но принимаем во внимание метан и этилен. Берем из табл. V-8 значения эффективных точек кипения $T_{\text{кип}}$ для метана и этилена и вычисляем значения $T_{\text{л}}/T_{\text{кип}}$ для этих двух компонентов ($T_{\text{л}}$ — эффективная точка кипения наиболее легкого компонента). Затем из рис. V-22 определяем величины поправочного множителя F_3 и рассчитываем произведения F_3x и $F_3xT_{\text{кип}}$. Таким образом, получаем:

	x	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{К}$	$T_{\text{л}}/T_{\text{кип}}$	F_3	F_3x	$F_3xT_{\text{кип}}$
Метан	0,069	111,7	1,000	1,000	0,069	7,71
Этилен	0,279	169,45	0,659	0,092	0,0257	4,35
					0,0947	12,06

Деление суммы значений $F_3xT_{\text{кип}}$ на сумму значений F_3x дает (ЭТК)_л:

$$(\text{ЭТК})_{\text{л}} = \frac{12,06}{0,0947} = 127,5^\circ\text{C}$$

¹ Hadden, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 7, 49, 53 (1953). — NGA Equilibrium-ratio Data Book (Natural Gasoline Association), Tulsa, 1955. — Rzaa, Glass, Opfel, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 2, 48, 28 (1952).

² Lenoir, White, Petrol. Refiner, 37 (3), 173 (1958).

Ленуар и Хипкин¹ утверждают, что так как водород обычно присутствует при температурах значительно выше критической, K -факторы для него не зависят от температуры; увеличение K -факторов с понижением температуры вызывается повышением «приведенного» давления. Ленуар и Хипкин нашли зависимость «приведенного» давления для смесей водород — парафин от температуры системы и эффективной точки кипения неводородных компонентов смеси (рис. V-24). Используя этот рисунок, авторы затем скоррелировали K -факторы для водорода для всех смесей, всех температур и всех давлений на одном графике в виде функции только

двух переменных — давления системы и «приведенного» давления. Последняя корреляция показана на рис. V-25. Среднее отклонение между рассчитанными и экспериментальными значениями K -факторов для водорода при использовании рис. V-24 и V-25 составляет 11,3% для 375 случаев (для смесей водород — парафин, водород — олефин и водород — олефин — парафин).

Экспериментальные данные для систем водород — легкий углеводород собраны Бингамом, Катцем и Вильямсом¹, в ряде работ² приводятся дополнительные данные.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕГОНКИ

ПРОСТАЯ ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ

В случае простой дистилляции определенное количество исходной смеси загружается в перегонный куб, в котором нагревается до кипения; пары при этом непрерывно удаляются, конденсируются и собираются до тех пор, пока их средний состав не будет соответствовать заданному. Если в любой момент времени в течение процесса дистилляции общее число молей жидкости в перегонном кубе (испарителе) равно S , мольная доля более летучего компонента в жидкости равна x , а в паре y , то можно написать следующее уравнение материального баланса:

$$y(-dS) = -d(Sx) = -Sdx - x dS \quad (V-33)$$

В результате преобразования и интегрирования получим:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y-x} \quad (V-34)$$

Если принять, что в перегонном кубе достигается равновесие между жидкостью и паром, то правая часть уравнения (V-34) может быть определена графическим построением отношения $1/(y-x)$ в зависимости от x и измерением площади под кривой в пределах x_1 и x_2 . Когда относительная летучесть α постоянна и смесь, подлежащая дистилляции, состоит только из двух компонентов, подстановка уравнения (V-5) в уравнение (V-34) позволяет провести непосредственное интегрирование:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{1}{\alpha-1} \left(\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right) \quad (V-35)$$

Для многокомпонентной смеси, характеризующейся постоянными значениями α

$$\frac{-dS_A}{-dS_B} = \frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B}$$

что после интегрирования дает:

$$\ln \frac{S_{A1}}{S_{A2}} = \alpha \ln \frac{S_{B1}}{S_{B2}} \quad (V-36)$$

где S_{A1} , S_{A2} — число молей компонента A , присутствующее в перегонном кубе до и после проведения периодической дистилляции; S_{B1} , S_{B2} — число молей компонента B в кубе до и после дистилляции.

Пример 3. Рассмотрим случай применения простой периодической дистилляции для удаления воды из смеси фурфурол — вода. Примем, что начальная загрузка содержит 70 моль фурфурола и 30 моль воды и должна подвергаться разделению при общем давлении 1 атм до тех пор, пока кубовый остаток не будет содержать 96 мол.% фурфурола. Вычислить, сколько молей воды нужно отогнать и каковы потери фурфурола с отгоняемым паром. Из равновесных данных для системы фурфурол — вода (табл. V-3) следует, что компоненты смешиваются во всех отношениях при содержании в жидкости 70 мол.% (и больше) фурфурола. Величины y , x и $1/(y-x)$, выраженные в мольных долях, имеют следующие значения (см. табл. V-3):

x	y	$y-x$	$\frac{1}{y-x}$	x	y	$y-x$	$\frac{1}{y-x}$
0,30	0,905	0,605	1,65	0,08	0,68	0,60	1,67
0,20	0,89	0,69	1,45	0,06	0,36	0,30	3,33
0,10	0,81	0,71	1,41	0,04	0,19	0,15	6,67

Найдено, что площадь под кривой, построенной в координатах $1/(y-x)$, x между $x_1 = 0,30$ и $x_2 = 0,04$, равна 0,46. Антилогарифм 0,46 равен 1,58. Таким образом, по уравнению (V-34) величина S_2 (число молей, оставшихся в перегонном кубе в конце процесса дистилляции) равна $S_1/1,58 = 100/1,58 = 63,3$ моль. Кубовый остаток содержит 63,3 · 0,96 = 60,8 моль фурфурола и 2,5 моль воды. Как следует из материального баланса, дистиллят должен содержать 70 — 60,8 = 9,2 моль фурфурола и 30 — 2,5 = 27,5 моль воды (общее количество дистиллята равно 36,7 моль). Состав дистиллята соответствует 27,5/36,7 = 0,75 мол. доли воды. Однако при 37,8° С растворимость фурфурола в воде составляет только 1,8 мол.%, тогда как растворимость воды в фурфуроле равна 26,4 мол.%.³ Таким образом, если дистиллят находится при этой температуре, то он будет состоять из двух слоев, распределяющихся следующим образом:

Компонент	Число молей в слое, обогащенном	
	водой	фурфуролом
Вода	24,4	3,1
Фурфурол	0,44	8,8
Всего	24,8	11,9

Если отобрать водный слой, а фурфуроловый слой добавить к следующей порции, поступающей на дистилляцию, то потери фурфурола составят всего 0,44/70 = 0,63% от начальной загрузки фурфурола в перегонный куб.

¹ Benham, Katz, Williams, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 236 (1957).

² Nichols et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 262 (1957). — Cosway, Katz, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 46 (1959). — Prausnitz, Duffin, Petrol. Refiner, 39 (5), 213 (1960).

³ Chem. and Met. Eng., 26, 779 (1922).

¹ Lenoir, Hipkin, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 318 (1957).

ПРОСТАЯ НЕПРЕРЫВНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ

Процесс может быть проведен в перегонном кубе или в испарителе, куда непрерывно подается исходная смесь; пары непрерывно удаляются, а жидкость отбирается из куба с такой скоростью, чтобы уровень ее в кубе оставался постоянным. Можно применить так называемый «трубчатый куб», в котором исходная смесь перекачивается насосом через длинные трубки, обогреваемые снаружи (обычно открытым огнем). Из трубок паро-жидкостная смесь поступает в испарительную камеру, откуда непрерывно отбираются порции пара и жидкости. Этот процесс называют иногда непрерывным равновесным испарением или равновесным однократным испарением.

Расчеты по непрерывной дистилляции удобно выполнять, комбинируя уравнения материального баланса и равновесных зависимостей. Пусть F — число молей питания, поступающего в единицу времени в перегонный куб или испарительную камеру, V и L — числа молей пара и жидкости, выходящих в единицу времени из перегонного куба или испарительной камеры, а z_F , y , x — соответствующие составы, выраженные в мольных долях. Тогда

$$F = V + L \quad (V-37)$$

и для любого компонента:

$$Fz_F = (V + L)z_F = Vy + Lx \quad (V-38)$$

Используя K -факторы для выражения зависимости между y и x и подставляя в уравнение (V-38) y/K вместо x , получаем:

$$y = \frac{[1 + (L/V)]z_F}{1 + (L/KV)} \quad (V-39)$$

Обозначая через f , v и l количество молей компонентов в единицу времени в исходной смеси, паре и кубовом остатке соответственно и подставляя v/V вместо y в уравнение (V-39), получаем:

$$v = \frac{(V + L)z_F}{1 + (L/KV)} = \frac{f}{1 + (L/KV)} \quad (V-40)$$

и аналогично

$$l = \frac{f}{1 + (KV/L)} \quad (V-41)$$

Пример 4. Рассмотрим случай простой непрерывной дистилляции 100 моль/ч исходной смеси, содержащей 30 мол.% гексана, 20 мол.% гептана и 50 мол.% октана при $P_{абс} = 0,7$ ат. Количество непрерывно испаряющейся исходной смеси равно 40%. Рассчитать составы потоков пара и жидкого продукта и их температуры, принимая, что потоки уходят из перегонного куба или испарительной камеры при равновесных условиях. Чтобы решить эту задачу, задаемся температурой; находим K -факторы из соответствующих литературных источников и рассчитываем значения v и l по уравнениям (V-40) и (V-41); проверяем, получится ли при принятой температуре $V/F = \Sigma v/\Sigma f = 0,40$:

Компонент	z	$K_{88,8^\circ \text{C}}$	v	y	l	x
Гексан	30	2,56	18,9	0,473	11,1	0,185
Гептан	20	1,12	8,6	0,215	11,4	0,190
Октан	50	0,50	12,5	0,312	37,5	0,625
			$\Sigma v = 40,0$		$\Sigma l = 60$	

Так как $\Sigma v/\Sigma f = 40/100 = 0,40$, то принятая температура $88,8^\circ \text{C}$ является истинной.

Другим типом обычно встречающихся задач является расчет величин L/V , y и x при условиях, когда исходная смесь поступает в испарительную камеру при фиксированных температуре и давлении. В этом случае K -факторы также фиксированы и величиной L/V нужно задаваться. Уравнения (V-40) и (V-41) можно затем использовать при проверке, чтобы установить, равно ли рассчитанное значение $\Sigma v/\Sigma l$ принятой величине L/V .

Уравнения, в которых использованы относительные летучести, для расчета однократного испарения даны Смитом и Вильсоном¹. Методы использования способа последовательных приближений для расчета однократного испарения рассматривали многие авторы².

Рассмотренные выше методы расчета часто применяются для тех процессов дистилляции, в которых участвуют легкие углеводороды. Когда же приходится иметь дело с более высококипящими фракциями или с сырой нефтью, такие расчеты проводить нецелесообразно, так как очень большое число присутствующих соединений имеет мало отличающиеся точки кипения. Поэтому для построения кривых равновесного однократного испарения широко используются эмпирические зависимости³. Характеристики нефтяных фракций обычно определяют либо перегонкой по способу ASTM, либо по методу истинных температур кипения (см. стр. 367—368).

ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Перегонка с водяным паром представляет собой дистилляцию, при которой испарение исходной смеси осуществляется путем введения острого пара непосредственно в загрузку. На практике встречаются случаи, когда по тем или иным причинам необходимо разделять вещества при температурах, более низких, чем нормальные точки кипения этих веществ.

Если пар перегрет и остается таким во время прохождения через жидкость, то

$$\frac{p_{в.п}}{P} = \frac{L_{в.п}}{L_{п}} \quad (V-42)$$

Здесь $p_{в.п}$ — парциальное давление водяного пара; P — общее давление системы; $L_{в.п}$ — число молей водяного пара, выходящего из жидкости; $L_{п}$ — общее число молей всех паров, выходящих из жидкости. В этом случае $L_{в.п}$ и $L_{п}$ могут меняться в зависимости от изменения скорости подачи пара, степени его перегрева и, в некоторых случаях, от поступления тепла от внешнего источника. Таким образом, фактически как температуру, так и давление дистилляции можно выбрать любые (за исключением условий, когда в кубе перегонного аппарата образуется жидкая вода). Очевидно, что более низкие парциальные давления летучих компонентов можно получить, применяя вместо водяного пара любой химически инертный газ (во многих случаях, однако, при этом возникают проблемы, связанные с конденсацией и извлечением дистиллята и газа).

¹ Smith, Wilson, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 927 (1946).
² Bejarano, Chem. Eng. Progr., 56 (1), 86 (1960). — Albright, Chem. Eng. Progr., 55 (8), 78 (1959). — Edmister, Okamoto, Petrol. Refiner, 38 (8), 117; (9), 271; (10), 163 (1959). — Holland, Davison, Petrol. Refiner, 38 (3), 183; (4), 203 (1957). — Bachelor, Petrol. Refiner, 36 (10), 113 (1957). — Salmon, Petrol. Refiner, 36 (12), 133 (1957).
³ Edmister, Okamoto, Petrol. Refiner, 38 (8), 117; (9), 271; (10), 163; (12), 125 (1959); 39 (1), 161 (1960).

Если компоненты, подлежащие разделению, не смешиваются с водой и водяной пар подается таким образом, что в перегонном кубе присутствует вода, то уравнение (V-42) применимо, но температура дистилляции фиксируется при любом выбранном общем давлении. Это действительно так, потому что условия протекания процесса должны удовлетворять уравнению (V-18), которое справедливо только при одной единственной температуре.

Расход водяного пара можно уменьшить, повысив температуру дистилляции. При данном общем давлении это достигается дополнительным нагреванием жидкости в перегонном кубе. За счет дополнительного тепла удаляется фаза жидкой воды, повышается давление паров компонентов и понижается парциальное давление (и скорость потока) водяного пара. Одновременно можно понизить общее давление системы¹.

ЧАСТИЧНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Если насыщенный пар охлаждается таким образом, что только часть его конденсируется и между паром и жидкостью, движущимися прямоютоком, достигается равновесие, то будет происходить непрерывный процесс разделения, который называется равновесной частичной конденсацией. Математические описания этого процесса и процесса простой непрерывной дистилляции аналогичны. Частичная конденсация обычно не применяется для разделения, так как при этом вследствие высоких скоростей теплопередачи не достигается равновесие и получается сравнительно низкая степень разделения². Тем не менее парциальные конденсаторы применяются на дистилляционных колоннах в тех случаях, когда трудноконденсируемые компоненты, присутствующие в дистилляте, не конденсируются, но при этом происходит некоторое ожигание, необходимое для создания потока жидкой флегмы.

Высокой степени разделения можно достигнуть в противоточном парциальном конденсаторе. Он состоит из обычного вертикального конденсатора типа «труба в трубе», в который снизу поступает пар; неконденсирующийся паробразный продукт уходит сверху, а конденсат стекает сверху вниз по стенкам трубы навстречу поднимающемуся пару. Подробное исследование этого процесса проведено Кентом и Пигфордом³.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Если компоненты жидкости, поступающей на перегонку, имеют невысокую относительную летучесть, то единичные акты испарения и конденсации не дадут продукта, значительно отличающегося по составу от исходной смеси. Чтобы получить высокую степень разделения при дистилляции, обычно необходимо обеспечить многократность следующих друг за другом актов испарения и конденсации. Этого можно добиться, приведя кипящую жидкость и насыщенный пар в контакт при противотоке в каком-либо колонном аппарате.

При периодической перегонке в колонне или периодической ректификации некоторое количество исходной смеси нагревается до точки кипения в перегонном кубе, пары проходят вверх по колонне (или башне) и затем конденсируются; определенная доля конденсата возвращается в верхнюю часть колонны для противоточного контактирования с паром, а остаток конденсата отбирается в качестве верхнего продукта. Возвращаемый поток жидкости называется флегмой; при возврате в колонну температура флегмы не обязательно должна равняться точке кипения, поскольку она быстро возрастает до этого предела в колонне за счет тепла парового потока. Перегонка проводится до тех пор, пока в верхнем продукте не будет достигнуто необходимое содержание «более легкого» (низкокипящего, более летучего) компонента или не будет получен дистиллят требуемой чистоты. Если кубовый остаток содержит больше летучего продукта, чем это допустимо по технологии, перегонка продолжается до достижения желаемой чистоты нижнего продукта; верхний продукт, получающийся в течение этой стадии процесса и называемый промежуточной фракцией, собирается отдельно и обычно перерабатывается в последующем периодическом процессе ректификации.

НЕПРЕРЫВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

При непрерывной ректификации пуск установки проводится так же, как и при периодической ректификации в колонне, но верхний продукт не отбирается, т. е. установка работает при полной флегме. После того как режим в колонне установится, в промежуточную точку колонны подается исходная смесь, часть потока флегмы отводится в качестве верхнего продукта и нижний продукт (кубовый остаток) начинает непрерывно отбираться из перегонного куба или испарителя. Часть колонны, находящаяся выше точки ввода питания, называется ректификационной (укрепляющей) секцией, а ниже — стриппинговой (исчерпывающей) секцией.

Противоточное контактирование газового и жидкостного потоков в ректификационной колонне достигается за счет того, что газ диспергируется в жидкости или жидкость диспергируется в сплошной газовой фазе.

В первом случае поток жидкости, текущий вниз, проходит последовательно через каждую из многочисленных горизонтальных полок или тарелок (при промышленном процессе расстояние между тарелками составляет несколько десятков сантиметров). Пузырьки пара поднимаются вверх по колонне, проходя через слой жидкости, текущей по каждой тарелке, причем они поступают в жидкость через отверстия или прорези в самой тарелке или через прорези в колпачках. С одной тарелки на другую жидкость обычно стекает через узкие переточные трубы. Отверстия решетчатых или так называемых «провальных» тарелок достаточно велики, и жидкость может сливаться через те же самые отверстия, которые предназначены для прохождения газового потока. В т. II, гл. I приводятся методы проектирования деталей тарелок, наиболее широко применяемых в промышленной практике. Там же даны расчетные уравнения для вычисления диаметра колонны, межтарелочного пространства и размеров тарелок и переточных труб.

Для диспергирования жидкости внутри газовой фазы обычно используются насадочные колонны (см. т. II, гл. I). Такие колонны особенно полезны в тех случаях, когда производительность невелика, но требуется много ступеней изменения концентрации или единиц переноса на относительно небольшой высоте.

¹ Более подробно о дистилляции с водяным паром см. Э. К. Сийрде. Исследование процесса дистилляции с водяным паром, Изд. Таллинского политехнического ин-та, 1957. — Прим. ред.

² Colburn, Drew, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 33, 197 (1937).

³ Kent, Pigford, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 363 (1956).

НЕПРЕРЫВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

УРАВНЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА

Рассмотрим колонну (рис. V-26), в которую непрерывно поступает F моль/ч исходной смеси, разделяемой на D моль/ч дистиллята (верхний продукт) и W моль/ч кубового остатка (нижний продукт).

При установившемся режиме входящий поток равен выходящим потокам:

$$F = D + W \quad (V-43)$$

Если концентрация более легкого компонента в этих трех потоках равна соответственно z_F , x_D и x_W , то баланс по этому компоненту дается уравнением:

$$Fz_F = Dx_D + Wx_W \quad (V-44)$$

Анализ уравнений (V-43) и (V-44) показывает, что когда F и z_F постоянны, а x_D и x_W отвечают желаемой чистоте продуктов, скорости потоков D и W также являются постоянными величинами.

Рис. V-26. Схема материальных потоков в непрерывнодействующей дистилляционной колонне.

имеется V_n моль/ч пара, поднимающихся от n -й тарелки, и L_{n+1} моль/ч жидкости, стекающей с расположенной выше $(n+1)$ -й тарелки, то материальный баланс для этой секции можно представить следующим образом:

$$V_n = L_{n+1} + D \quad (V-45)$$

Если составы потоков пара и жидкости между n -й и $(n+1)$ -й тарелками равны y_n и x_{n+1} соответственно, то баланс по легколетучему компоненту будет иметь вид:

$$V_n y_n = L_{n+1} x_{n+1} + D x_D \quad (V-46)$$

Следовательно

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{D}{V_n} x_D \quad (V-47)$$

Аналогично для секции, ограниченной пунктирной линией III на рис. V-26, получим:

$$L_{m+1} = V_m + W \quad (V-48)$$

и

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{V_m} x_{m+1} - \frac{W}{V_m} x_W \quad (V-49)$$

где L_{m+1} , V_m — потоки (в моль/ч) жидкости и пара между тарелками m и $(m+1)$; y_m , x_{m+1} — составы потоков пара и жидкости между этими же тарелками.

Если D и x_D на основании только что приведенного рассмотрения фиксируются, то уравнений (V-45) и (V-47) недостаточно для расчета величин V_n , L_{n+1} и y_n в том сечении ректификационной секции, где состав жидкости равен x_{n+1} . Как будет показано дальше, такой расчет требует дополнительно баланса энтальпий для участка II на рис. V-26. Аналогичное рассуждение показывает, что для участка III также необходимо

уравнение баланса энтальпий, чтобы рассчитать значения V_m , L_{m+1} и y_m для того сечения в исчерпывающей секции, где состав жидкости равен x_{m+1} .

Однако во многих случаях значения V_n , L_{n+1} , V_m и L_{m+1} остаются для всех тарелок почти постоянными, так что нет необходимости в учете баланса энтальпий. Постоянство скоростей потоков или равенство мольных потоков по высоте колонны будет достигаться при следующих условиях.

1. Значения мольной теплоты испарения двух компонентов равны.
 2. Изменения энтальпии с температурой весьма невелики по сравнению с теплотой испарения.
 3. Теплота смешения компонентов в обеих фазах равна нулю.
 4. Потери тепла в окружающую среду отсутствуют.
- Когда мольные потоки не меняются, соотношение между скоростями потоков выше и ниже питательной тарелки зависит от тепловой характеристики исходной смеси. Если исходная жидкая смесь подается в колонну при температуре кипения, то

$$L_{m+1} = L_{n+1} + F \quad \text{и} \quad V_m = V_n \quad (V-50)$$

Если в качестве питания подается насыщенный пар, то

$$L_{m+1} = L_{n+1} \quad \text{и} \quad V_m = V_n - F \quad (V-51)$$

Таким образом, при условиях, когда внешние потоки F , D и W и тепловые характеристики питания заданы требованиями, предъявляемыми к процессу, только скорость потока внутри колонны может быть выбрана независимой. Если этой выбранной величиной является поток флегмы L_{n+1} , то V_n определяется уравнением (V-45), а L_{m+1} и V_m — уравнением (V-50) или (V-51).

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД МАК-КЭБА — ТИЛЕ

Графический метод Мак-Кэба — Тиле¹ можно применить для определения числа теоретических тарелок или контактных ступеней, необходимых при проведении данного процесса дистилляции бинарной смеси. Приняв мольные потоки равными, уравнения материального баланса (V-47) и (V-49) легко представить графически в виде прямых линий: значения y наносятся по ординате, а значения x — по абсциссе (рис. V-27). Такие линии называют рабочими. Наклон их равен отношениям мольных скоростей потоков жидкости и пара. На том же графике строится равновесная зависимость между составом пара и жидкости для интересующей нас смеси при выбранном давлении.

Следующий пример иллюстрирует ступенчатый метод определения числа «идеальных» тарелок или ступеней.

Пример 5. Необходимо разделить 100 моль/ч смеси этанол — пропанол, содержащей 65 мол. % этанола. Разделение проводится в тарельчатой колонне непрерывного действия при общем давлении 1 атм. Желаемые конечные составы, выраженные через мольные доли этанола, составляют: $x_D = 0,92$ и $x_W = 0,07$; в качестве питания применяется насыщенный пар, в конденсаторе происходит полная конденсация паров. Приняв, что поток флегмы $L_{n+1} = 4D$, найдем число необходимых тарелок.

Сначала определим W и D . Сравнив уравнения (V-43) и (V-44) и подставив известные величины, получим:

$$Fz_F = Dx_D + (F - D)x_W$$

$$100 \cdot 0,65 = D \cdot 0,92 + (100 - D) \cdot 0,07$$

¹ McCabe, Thiele, Ind. Eng. Chem., 17, 605 (1925).

Отсюда $D=68,2$ моль/ч. По уравнению (V-43), $W=F-D=100-68,2=31,8$ моль/ч. Затем вычислим внутренние потоки. По уравнению (V-45) $V_n=L_{n+1}+D=4D+D=272,8+68,2=341,0$ моль/ч. По уравнению (V-51) $L_{m+1}=L_{n+1}=272,8$ моль/ч; $V_m=V_n-F=341,0-100=241,0$ моль/ч.

Подставив известные величины в уравнения (V-47) и (V-49), получим уравнения рабочей линии. Для ректификационной секции (верхней укрепляющей части колонны):

$$y_n = \frac{272,8}{341,0} x_{n+1} + \frac{68,2}{341,0} \quad 0,92$$

$$y_n = 0,800x_{n+1} + 0,184$$

Для стриппинговой секции (нижней части колонны):

$$y_m = \frac{272,8}{241,0} x_{m+1} - \frac{31,8}{241,0} \quad 0,07$$

$$y_m = 1,132x_{m+1} - 0,092$$

Оба уравнения рабочих линий наносим на диаграмму $y-x$, как это показано на рис. V-27. Для этого графика характерно

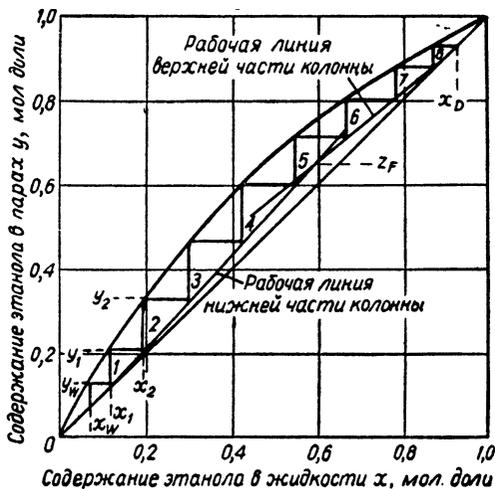


Рис. V-27. Решение примера по графическому методу Мак-Кэба — Тиле.

что рабочая линия ректификационной секции пересекает диагональ в точке $x=x_D$, а рабочая линия исчерпывающей секции — в точке $x=x_W$.

Равновесные зависимости пар — жидкость для этой системы берутся из табл. V-2. Используя уравнение (V-5), на рис. V-27 наносим также равновесные значения y и x . Число необходимых тарелок на единицу меньше, чем число «ступенек», построенных между рабочими линиями и равновесной кривой в пределах x_W и x_D . Дказательством этому является следующее.

Предположим, что построение начинается от испарителя, для которого $x=x_W$. Проведя вертикаль вверх от $x=x_W$ до равновесной кривой, находим величину y_W , т. е. состав пара, образующегося в испарителе. Теперь, проведя горизонталь от y_W к рабочей линии для стриппинговой секции, можно определить x_1 , т. е. состав жидкости, уходящей с нижней тарелки колонны (1-й тарелки). Примем, что жидкость на каждой тарелке идеально перемешивается, так что состав жидкости на тарелке равен составу жидкости, уходящей с тарелки. Теперь можно провести вертикаль вверх от x_1 до равновесной кривой, чтобы определить y_1 — состав пара, образующегося над кипящей жидкостью на 1-й тарелке (принимая, что состав ее равен x_1). Следующая ступень образуется горизонтально, проведенной от y_1 до рабочей линии, и определяет x_2 , затем проводится линия от x_2 до равновесной кривой и находится y_2 — состав пара, образующегося над кипящей жидкостью на 2-й тарелке. Очевидно, что первая «ступенька» в графическом расчете соответствует испарителю, а каждая последующая — тарелке в колонне. Продолжим построение ступеней до тех пор, пока не будет достигнут состав верхнего продукта x_D . Для заданного разделения необходимы восемь тарелок и куб-испаритель.

Дополнительно к допущению о равенстве мольных потоков по высоте колонны и идеальном перемешивании жидкости на каждой тарелке метод Мак-Кэба — Тиле предполагает, что пар в испарителе и на каждой тарелке находится в истинном равновесии с жидкостью, из которой он образовался. Метод, таким образом, позволяет определить число теоретических тарелок. Как будет показано далее (стр. 375), для учета отклонений от принятого идеального контактирования пара и жидкости и идеального перемешивания жидкости вводится к. п. д. тарелки.

Влияние тепловых характеристик потоков питания и флегмы. Подача исходной смеси влияет на скорость потоков пара и жидкости выше и ниже питающей тарелки. Если в качестве питания подается жидкость при температуре кипения и насыщенный пар и мольные потоки их равны, то потоки выше и ниже питающей тарелки определяются уравнениями (V-50) и (V-51).

В общем случае тепловая характеристика питания изменяется от переохлажденной жидкости до перегретого пара, что требует применения материального и теплового балансов для расчета зависимости между потоками ниже и выше точки питания. Пусть q обозначает тепло, необходимое для нагревания 1 моль исходной смеси до температуры питающей тарелки и последующего испарения, деленное на мольную теплоту испарения этой смеси. Тогда, если принять, что мольные потоки по высоте колонны равны, потоки жидкости ниже и выше питательной тарелки определяются по уравнению:

$$q = \frac{L_{m+1} - L_{n+1}}{F} \quad (V-52)$$

Пример 6. Исходная смесь подается на разделение в виде жидкости, температура которой на $22,2$ град ниже температуры на питающей тарелке. Если теплоемкость исходной жидкости 30 ккал/(кмоль · град), а теплота испарения 5000 ккал/кмоль, то

$q = \frac{30 \cdot 22,2 + 5000}{5000} = 1,13$. Если скорость подачи питания равна $45,4$ кмоль/ч, то поток жидкости в колонне ниже питающей тарелки L_{m+1} будет на $1,13 \cdot 45,4 = 51,3$ кмоль/ч больше, чем соответствующий поток выше точки питания. Таким образом, $5,9$ кмоль/ч пара, поступающего на питающую тарелку, конденсируется, так что за счет теплоты испарения $45,4$ кмоль/ч холодной исходной жидкости будет нагрето до точки кипения. Тогда к жидкости, стекающей вниз с питающей тарелки, присоединяется не только $45,4$ кмоль/ч исходной смеси, но и $5,9$ кмоль/ч конденсата пара. Соответственно поток пара выше питающей тарелки будет на $5,9$ кмоль/ч меньше, чем поток ниже этой тарелки.

Пример 7. Питание подается в виде пара с температурой на $27,8$ град выше температуры на питающей тарелке. Пусть теплоемкость пара, поступающего на питание, равна 14 ккал/(кмоль · град), а теплота испарения составляет 5000 ккал/кмоль. В этом примере

$$q = \frac{14 \cdot (-27,8)}{5000} = -0,078$$

и при $F=45,4$ кмоль/ч значение $L_{m+1} - L_{n+1} = -3,5$ кмоль/ч, т. е. выше точки питания поток жидкости будет на $3,5$ кмоль/ч больше, чем ниже точки питания. Физический смысл этого заключается в том, что для охлаждения перегретого пара на $27,8^\circ\text{C}$ необходимо испарить $3,5$ кмоль/ч жидкости, поступающей с расположенной выше тарелки; тогда паровой поток выше точки ввода питания будет равен $48,9$ кмоль/ч.

Если температура флегмы, поступающей на верхнюю тарелку, ниже температуры жидкости на этой тарелке, то некоторое количество пара конденсируется на ней и выделяет тепло, необходимое для нагревания флегмы до точки кипения. Расчеты для этого случая аналогичны проведенным для холодной исходной смеси.

При использовании метода Мак-Кэба — Тиле для определения числа теоретических тарелок легко установить точку пересечения верхней и нижней рабочих линий. Она соответствует составу и тепловой характеристике питания. Если обе рабочие линии пересекаются

в точке (x_i, y_i) , то по уравнениям (V-46) и (V-49) имеем:

$$V_n y_i = L_{n+1} x_i + D x_D$$

$$V_m y_i = L_{m+1} x_i - W x_W$$

Вычтя первое уравнение из второго и подставив $Fz_F = Wx_W + Dx_D$, получим:

$$\frac{(V_m - V_n) y_i}{F} = \frac{(L_{m+1} - L_{n+1}) x_i}{F} - z_F$$

Учитывая, что $(L_{m+1} - L_{n+1})/F = q$ и $(V_m - V_n)/F = q - 1$, после преобразования находим:

$$y_i = \frac{q}{q-1} x_i - \frac{z_F}{q-1} \quad (V-53)$$

Уравнение (V-53) выражает собой геометрическое место всех возможных точек пересечения рабочих линий для верхней и нижней частей колонны и изображается прямой линией, проходящей через точку $y = x = x_F$ с наклоном $q/(q-1)$.

На рис. V-28 показано влияние различных тепловых характеристик питания на пересечение рабочих линий.

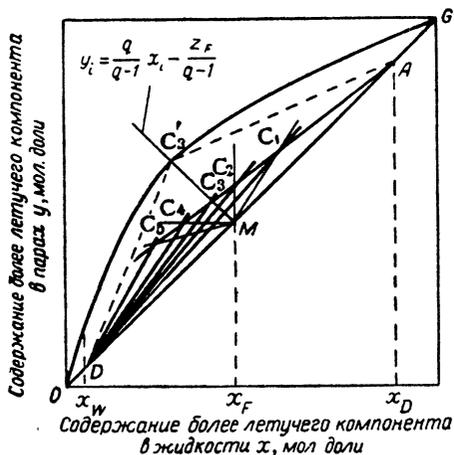


Рис. V-28. Влияние тепловых характеристик питания на пересечение рабочих линий при минимальном флегмовом числе.

Постоянное отношение L/V , имеющее место в ректификационной секции, графически представлено рабочей линией $AC_1C_2C_3C_4C_5$. Линии MC_1, MC_2, MC_3, MC_4 и MC_5 представляют собой графическое изображение уравнения (V-53) для нескольких различных значений q :

MC_1 — в качестве питания подается жидкость с температурой ниже точки кипения, $q > 1$, $q/(q-1) > 1$;

MC_2 — в качестве питания подается жидкость при температуре кипения, $q = 1$, $q/(q-1) = \infty$;

MC_3 — питание подается частично в виде пара, $1 > q > 0$, $q/(q-1) < 0$;

MC_4 — в качестве питания подается насыщенный пар, $q = 0$, $q/(q-1) = 0$;

MC_5 — в качестве питания подается перегретый пар, $q < 0$, $1 > q/(q-1) > 0$.

Из рис. V-28 следует, что при выбранном отношении L/V в ректификационной секции величина L/V в стрип-

пинговой секции уменьшается тем значительнее, чем ниже температура питания. Для данного разделения это приводит к уменьшению числа требующихся тарелок, но вместе с тем и к увеличению расхода пара в кубе-испарителе.

Минимальное флегмовое число. Предположим, что флегмовое число L/D выбрано таким, что рабочей линией в ректификационной секции (рис. V-28) является линия AC_3 . Если состав нижнего продукта x_w , то рабочей линией в стриппинговой секции будет линия C_3D . Число необходимых теоретических тарелок можно определить ступенчатым методом, описанным ранее. Действительно, флегмовые числа, меньшие только что выбранного, позволяют получить то же самое разделение: точка (x_i, y_i) по мере уменьшения флегмового числа будет перемещаться по направлению к C'_3 . Этот процесс вызовет увеличение числа теоретических тарелок, и когда точка (x_i, y_i) приблизится к C'_3 , число теоретических тарелок достигнет бесконечности. Поскольку при дальнейшем уменьшении флегмового числа уже невозможно достигнуть необходимых значений x_D и x_w , то линия AC'_3 будет характеризовать условия минимальной флегмы. В общем случае рабочей линией, соответствующей условиям минимальной флегмы, является отрезок прямой от x_D до точки, в которой «линия геометрического места точек пересечения рабочих линий» (q -линия), описываемая уравнением (V-53), пересекается с равновесной кривой. Наклон рабочей линии L/V можно определить из графика, по которому

L/D рассчитывается как $\frac{L/V}{1 - (L/V)}$, или он может быть рассчитан непосредственно по уравнению:

$$\left(\frac{L}{D}\right)_{\min} = \frac{x_D - y_C}{y_C - x_C} \quad (V-54)$$

Точка (x_C, y_C) представляет собой точку пересечения q -линии и равновесной кривой. Если равновесные зависимости таковы, что по мере уменьшения флегмового числа рабочая линия становится касательной к равновесной кривой до того, как достигнет точки (x_C, y_C) , то это будет означать достижение предельных условий работы колонны, а наклон рабочей линии будет соответствовать $(L/V)_{\min}$.

Полная флегма. По мере того, как точка пересечения двух рабочих линий на рис. V-28 передвигается от точки C_3 вдоль q -линии по направлению к точке M , отношение L/V приближается к единице, а отношение L/D — к бесконечности. Таким образом, условия полной флегмы достигаются в том случае, когда количества исходной смеси, дистиллята и нижнего продукта уменьшаются до нуля. К этим условиям можно приблизиться, если количество флегмы очень велико по сравнению с количеством исходной смеси, дистиллята и нижнего продукта. При полной флегме число теоретических тарелок минимально и $L=V$ для всех тарелок колонны.

Выбор флегмового числа и степени перегрева питания. При флегмовых числах, приближающихся к минимальному, число тарелок очень велико, т. е. требуется очень высокая (а следовательно, дорогая) колонна. При флегмовых числах, близких к полной флегме, число тарелок почти равно минимальному, но потоки пара и жидкости в колонне на 1 моль дистиллята очень большие; при этих экстремальных условиях велика стоимость испарителя, конденсатора и охлаждающей воды и диаметр колонны должен быть большим. Практический расчет, таким образом, требует выбора промежуточного значения флегмового числа, при котором капитальные

затраты и эксплуатационные расходы стремятся к минимуму. Поскольку тепловая характеристика питания влияет на скорость потоков в колонне и расход пара,

лонне, работающей в режимах, близких к режиму минимальной флегмы.

Оптимальное положение питающей тарелки. Когда при определении числа теоретических тарелок на диаграмме Мак-Кэба — Тиле производится построение ступеней между рабочими линиями и равновесной кривой, последняя ступень на рабочей линии для стриппинговой секции определяет состав на питающей тарелке, т. е. той, на которую вводится жидкая исходная смесь или выше которой вводится пар. Три возможных положения питающей тарелки показаны на рис. V-29, V-30 и V-31, причем оптимальное положение, обеспечивающее наименьшее число теоретических тарелок, дано на рис. V-30. Следовательно, питающая тарелка должна выбираться как ступень, на которую приходится точка

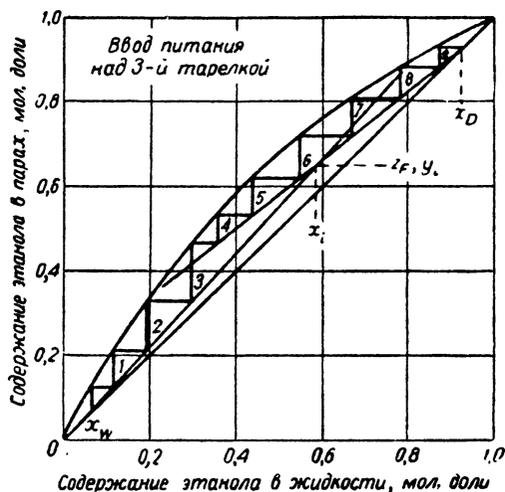


Рис. V-29. Решение для случая, когда питание вводится над 3-й тарелкой. Для разделения необходимо иметь девять теоретических тарелок.

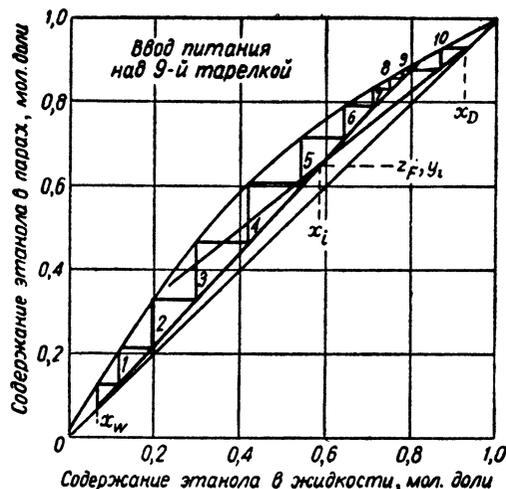


Рис. V-31. Решение для случая, когда питание вводится над 9-й тарелкой. Для разделения необходимо иметь 10 теоретических тарелок.

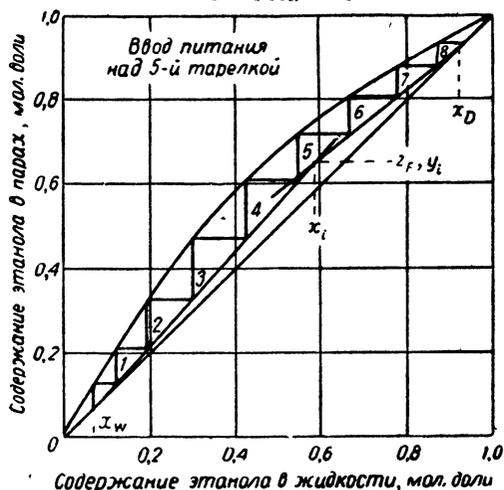


Рис. V-30. Решение для случая, когда питание вводится над 5-й тарелкой (оптимальное положение питающей тарелки). Для разделения необходимо иметь восемь теоретических тарелок.

(x_i, y_i) пересечения обеих линий. Показатели работы колонны будут хуже, чем в оптимальном режиме, если питание вводится не на оптимальную тарелку (рис. V-29 и V-31). Если существуют возможности изменения точки ввода питания до оптимального положения, то это должно быть сделано для того, чтобы получить максимально возможное разделение имеющимся числом тарелок.

Порядок расчета по методу Мак-Кэба — Тиле. Предположим, что рассчитывается состоящая из двух секций тарельчатая колонна, к которой применимы все те допущения метода Мак-Кэба — Тиле, которые были приведены на стр. 341. Условиями расчета, которыми задаются заранее, являются скорость подачи исходной смеси, состав питания, тепловая характеристика питания и желаемые составы верхнего и нижнего продуктов. Обычными стадиями расчета являются следующие.

1. Выбор рабочего давления. Чаще всего оно выбирается таким, чтобы пары, выходящие из колонны, могли быть сконденсированы при охлаждении обычной водой. Применение вакуума может потребоваться, если разделяемые вещества являются чувствительными к нагреванию или если температуры в испарителе слишком высоки и не могут быть достигнуты с помощью имеющихся в распоряжении теплоносителей.

то эти параметры также должны быть включены в экономический анализ. Как показано Хаппелем¹, оптимальное флегмовое число редко превышает в 1,3 раза $(L/D)_{\min}$. Значения $L/D \ll 1,3(L/D)_{\min}$ обычно не применяются, так как составы продуктов значительно меняются при небольших изменениях потока флегмы в ко-

¹ H a p p e l, Chem. Eng., 65 (14), 144 (1958).

2. Рассчитываются D и W по уравнениям (V-43) и (V-44).
3. Строится равновесная кривая на диаграмме $y-x$.
4. На диаграмме $y-x$ строится q -линия, описываемая уравнением (V-53).
5. Определяется минимальное флегмовое число по уравнению (V-54).
6. На диаграмме $y-x$ проводится рабочая линия для ректификационной секции [уравнение (V-47)] при выбранном флегмовом числе; затем точка (x_1, y_1) соединяется с точкой, в которой x_w пересекается с диагональю, для того чтобы получить рабочую линию для стриппинговой секции [уравнение (V-49)].
7. Определяется число теоретических тарелок построением ступенчатой линии, как это показано на рис. V-27.

Применение диаграммы Мак-Кэба — Тиле при изменении условий работы колонны. Изложенный выше графический метод можно применить для определения влияния изменения характера питания и рабочих условий на составы продуктов в существующей колонне, а также для расчета изменения нагрузки по пару и флегме, необходимых для поддержания оптимальных составов продуктов (для тех случаев, когда условия ввода питания изменяются).

Пример 8. Рассмотрим случай разделения смеси этанол — пропанол (см. пример 5). Исходная смесь вводится в виде насыщенного пара, содержащего 65 мол. % этанола. При разделении в колонне, нижняя часть которой состоит из 4,5 теоретических тарелок, а верхняя — из 3,5 теоретических тарелок, при

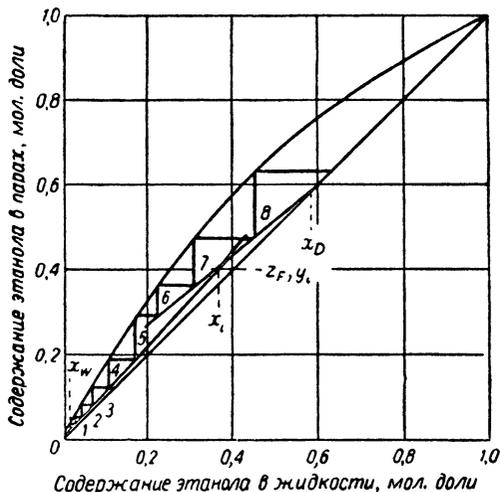


Рис. V-32. Применение графического метода Мак-Кэба — Тиле к определению новых составов продуктов для случая, когда состав питания изменяется, но скорости внутренних потоков поддерживаются постоянными (смесь этанол — пропанол).

$L/D=4/1$ и атмосферном давлении получается чистота продуктов соответственно 7 и 92 мол. % Предположим, что эта колонна работает как описано выше, но состав насыщенного пара, подаваемого на питание, понижается до 40 мол. % этанола. Нужно рассчитать для этого случая состав продуктов, выходящих из колонны, если количество пара, поднимающегося из куба-испарителя, и количество возвращаемой в колонну флегмы не изменяется, и, кроме того, определить, как надо изменить скорость этих двух потоков, чтобы сохранить первоначальное разделение.

В случае, когда скорости потоков остаются неизменными, никаких изменений наклона нижней рабочей линии, который

равен $L_{m+1}/V_m=1,132$, и наклона верхней рабочей линии, который равен $L_{n+1}/V_n=0,800$, не произойдет. Поэтому на диаграмме Мак-Кэба — Тиле (рис. V-32) определяем положение новой q -линии и наносим рабочую линию для стриппинговой секции, задавая значением x_w . Затем от точки (x_i, y_i) проводим рабочую линию для ректификационной секции с наклоном 0,800. Пересечение рабочей линии с диагональю дает предварительную величину x_D . После этого, начиная от принятого значения x_w , строим 4,5 ступени для стриппинговой секции и 3,5 ступени для ректификационной секции. Если полученный при этом состав x_D соответствует значению, которым задавались (на основании хода рабочей линии), то принятая величина x_w и полученная в результате расчета величина x_D являются правильными. Если нет, то задаем новым значением x_w и расчет повторяем до тех пор, пока не будут получены сходящиеся значения x_D . На рис. V-32 показано окончательное решение при помощи метода последовательных приближений, новый состав нижнего продукта — 2 мол. %, новый состав дистиллята — 58 мол. % этанола.

Чтобы рассчитать по диаграмме Мак-Кэба — Тиле необходимое изменение рабочих параметров, требуемое для получения прежних составов продуктов $x_D=0,92$ и $x_w=0,07$, задаемся наклоном нижней рабочей линии и проводим ее из точки на диагонали, в которой $x_w=0,07$. Для построения верхней рабочей линии соединяем точку (x_i, y_i) с точкой на диагонали, в которой $x_D=0,92$. Проводим построение определенного числа ступеней и проверяем, получается ли при этом значение x_D , равное необходимой величине; если нет, то продолжаем задаваться значениями L_{m+1}/V_m до тех пор, пока не будет получено соответствие. В результате решения для стриппинговой секции получаем $L/V=1,18$, в то время как соответствующая величина для ректификационной секции равна 0,913. При этих новых условиях число молей пара, образующегося в испарителе, должно быть увеличено; так же должно быть увеличено и число молей флегмы. Поскольку новые скорости потоков являются именно теми скоростями, при которых будут поддерживаться те же составы продуктов при новых условиях подачи питания, то очевидно, что при любой схеме автоматического контроля колонны должна иметься возможность изменения потоков как флегмы, так и пара.

Острый пар. Расчеты двухсекционных колонн не совсем обычной конструкции проводятся достаточно легко, если применить метод Мак-Кэба — Тиле. Когда нижним продуктом является вода, содержащая небольшое количество верхнего продукта, то водяной пар в колонну может поступать непосредственно из паровой магистрали. В этом случае испарителя не требуется и жидкость, стекающая с нижней тарелки, является нижним продуктом. Принято говорить, что такая колонна работает с острым паром. Обычное уравнение рабочей линии для стриппинговой секции [уравнение (V-49)] применимо и здесь, но координатами начальной точки для ступенчатого расчета в этом случае служат $x=x_w$ и $y=0$. Применение острого пара не требует капиталовложений на испаритель, однако при этом необходимо увеличить эффективность колонны на одну теоретическую тарелку.

Многоточечное питание. В двухсекционную колонну можно подавать потоки питания различного состава. При этом достигается лучшее разделение, но каждый из потоков должен вводиться на отдельную оптимальную тарелку. На рис. V-33 показана диаграмма Мак-Кэба — Тиле для колонны, имеющей два ввода питания.

Боковые потоки. Если кроме обычных верхнего и нижнего продуктов необходимо отводить еще и продукт промежуточного состава, то можно отбирать часть жидкости или пара с любой тарелки. Максимальная скорость отбора бокового потока ограничивается условиями работы других частей колонны.

Пример 9. В колонну для разгонки смеси этанол — пропанол подается 100 моль/ч исходной смеси в виде насыщенного пара, содержащего 65 мол. % этанола. Пусть верхний и нижний продукт содержат соответственно 92 и 7 мол. % этанола, а скорость потока флегмы такова, что отношение $L/V=0,65$. С какой максимальной скоростью можно отбирать из колонны

боковой поток жидкости, содержащий 40 мол. % этанола ($x_S = 0,40$)?

Решение показано на рис. V-34. Рабочие линии для секций колонны выше и ниже точки отбора бокового потока имеют наклоны, равные L/V , и пересекаются на вертикальной линии при $x_S = 0,40$. Поскольку скорость пара в этих двух секциях постоянна, то скорость отбора является максимальной тогда, когда значение L/V выше точки отбора бокового потока максимально, а ниже этой точки — минимально. Пунктирные линии на рис. V-34 показывают, что максимальный наклон рабочей линии выше точки отбора бокового потока равен 2,4, а минимальный ниже этой точки равен 1,0, т. е. создаются условия,

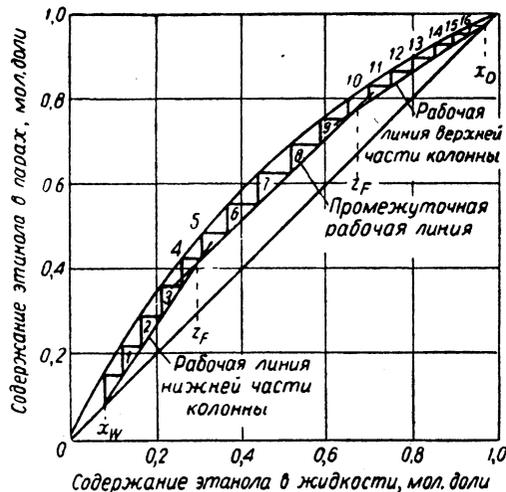


Рис. V-33. Разделение смеси этанол — пропанол в колонне, имеющей два потока питания: жидкость при температуре кипения, содержащая 0,30 мол. доли этанола, вводится на 4-ю тарелку и жидкость при температуре кипения, содержащая 0,67 мол. доли этанола, вводится на 10-ю тарелку. При наклоне рабочей линии для ректификационной секции, равном L/V , наклон промежуточной рабочей линии равен $(L + F_1)/V$, а наклон рабочей линии для исчерпывающей секции равен $(L + F_1 + F_2)/V$.

при которых отбор нижнего продукта отсутствует (равен нулю). При этих граничных условиях общий материальный баланс можно представить в виде:

$$F = D + S$$

(где S — боковой поток, *моль/ч*), а общий баланс по легколетучему компоненту:

$$Fz_F = Dx_D + Sx_S$$

В результате решения этих уравнений найдем количества бокового и верхнего продуктов (соответственно 52 и 48 *моль/ч*). Очевидно, что для получения конечного количества нижнего продукта скорость отбора бокового потока должна быть меньше максимальной величины (<52 *моль/ч*). Минимальная скорость отбора бокового продукта равна нулю; этому случаю соответствует пунктирная рабочая линия, показанная на рис. V-34.

Рабочие линии для промежуточного случая, когда скорость отбора равна 42 *моль/ч*, показаны на том же рисунке сплошными линиями. При этом уравнения материального баланса имеют следующий вид:

$$F = W + D + S$$

$$Fz_F = Wx_W + Dx_D + Sx_S$$

и после совместного решения дают $W = 6$ *моль/ч* и $D = 52$ *моль/ч*. Когда отношение L/V в веру колонны постоянно и равно 0,65,

заданная скорость отбора бокового продукта фиксирует положение двух более низко проходящих рабочих линий. При величине питания (подаваемого в виде пара) 100 *моль/ч* потрки L и V выше точки питания равны соответственно 96,6 и 148,6 *моль/ч*, а ниже точки питания — 96,6 и 48,6 *моль/ч*. При величине бокового потока 42 *моль/ч* потоки L и V ниже точки отбора равны соответственно 54,6 и 48,6 *моль/ч*. Если имеется возможность выбрать величину отношения L/V в веру колонны не 0,65, а другую, то можно сохранить ту же самую скорость отбора бокового потока (42 *моль/ч*); в таком случае две нижние рабочие линии будут иметь различные наклоны, которые можно легко вычислить описанным выше способом.

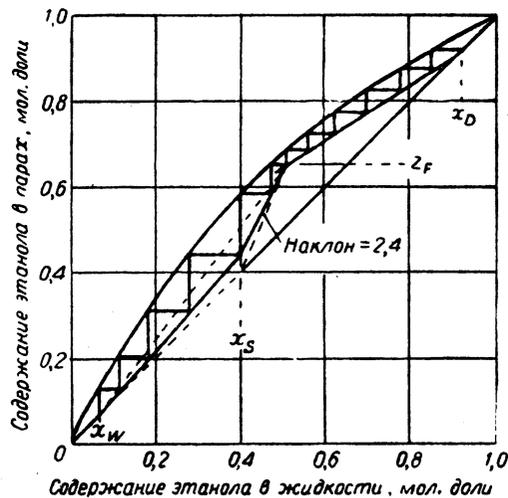


Рис. V-34. Решение задачи с боковым потоком.

Неравные мольные потоки в колонне, состоящей из двух секций. При осуществлении многих процессов дистилляции в промышленности отсутствуют условия, позволяющие создать одинаковые мольные потоки по высоте колонны. Как было указано ранее (стр. 341), для полного описания изменений в процессе разделения состава в дополнение к уравнениям материального баланса необходимо применить уравнения баланса энтальпий.

Рассмотрим колонну непрерывного действия (рис. V-26). Пусть i_F — энтальпия питания, i_D — энтальпия дистиллята, а i_W — энтальпия нижнего продукта, выраженные в *ккал/кмоль*. Если $Q_{\text{конд}}$ — тепло, удаляемое в конденсаторе за 1 ч, $Q_{\text{исп}}$ — тепло, подводимое к испарителю за 1 ч, а потери тепла в окружающую среду отсутствуют, то общий баланс энтальпий можно записать следующим образом:

$$F i_F = D i_D + W i_W + Q_{\text{конд}} - Q_{\text{исп}} \quad (V-55)$$

Соответствующие уравнения для секций колонны, ограниченных пунктирными линиями II и III на рис. V-26, будут иметь следующий вид (без учета потерь тепла):

$$V_n i_n = L_{n+1} i_{n+1} + D i_D + Q_{\text{конд}} \quad (V-56)$$

$$L_{m+1} i_{m+1} = V_m i_m + W i_W + Q_{\text{исп}} \quad (V-57)$$

где i_n , i_m — энтальпия насыщенного пара, *ккал/кмоль*; i_{n+1} , i_{m+1} — энтальпия кипящих жидкостей, *ккал/кмоль*.

Определяя Q' как $i_D + \frac{Q_{\text{конд}}}{D}$ и сопоставляя уравнения (V-45), (V-46) и (V-56), получаем уравнение рабочей

линии для ректификационной секции:

$$y_n = \frac{Q' - I_n}{Q' - i_{n+1}} x_{n+1} + \frac{I_n - i_{n+1}}{Q' - i_{n+1}} x_D \quad (V-48)$$

С помощью уравнений (V-48), (V-49) и (V-57), обозначив Q'' как $i_W - \frac{Q_{исп}}{W}$, получим уравнение рабочей линии для стриппинговой секции:

$$y_m = \frac{Q'' - I_m}{Q'' - i_{m+1}} x_{m+1} + \frac{I_m - i_{m+1}}{Q'' - i_{m+1}} x_W \quad (V-59)$$

При обычном расчете, т. е. при расчете работающей колонны, все члены в уравнении (V-55) известны, за исключением $Q_{конд}$ и $Q_{исп}$; однако $Q_{конд}$ (и Q') легко вычислить из известных потоков флегмы и дистиллята, а также из значений энтальпии флегмы, дистиллята и пара, входящего в конденсатор. Таким образом, уравнение (V-55) позволяет легко вычислить значения $Q_{исп}$ (и Q'').

Уравнения рабочих линий (V-58) и (V-59) можно нанести на диаграмму $x-y$ (Мак-Кэба — Тиле) следующим образом. Задаемся некоторыми значениями x_{n+1} и x_{m+1} , для которых необходимо найти соответствующие значения y_n и y_m . На основании принятых значений x_{n+1} и x_{m+1} можно оценить соответствующие значения i_{n+1} и i_{m+1} . При использовании вначале уравнения (V-58) остаются две неизвестные величины: y_n и I_n . Необходимо задать значение y_n , оценить соответствующую энтальпию пара I_n и затем определить ее, если принятые величины удовлетворяют уравнению (V-58). После того, как точные значения y_n будут найдены для каждой заданной величины x_{n+1} , аналогичный метод применяется для определения точных значений y_m с использованием уравнения (V-59). Точки для рабочих линий затем наносятся на диаграмму $y-x$, соединяются плавными кривыми и для определения числа тарелок обычным способом строятся ступени.

Прямым методом определения соответствующих значений y и x между тарелками колонны является графическое решение уравнений (V-58) и (V-59) с помощью диаграммы энтальпия — состав. Этот метод был впервые разработан Поншоном и Савари и описан в работе Робинсона и Гиллиленда¹. Данный тип диаграмм полезен также при определении минимальной флегмы для колонны, имеющей неравные мольные потоки по высоте колонны.

В некоторых случаях непостоянство мольных потоков обусловлено разницей в теплотах испарения двух компонентов. Если теплота испарения или конденсации каждого компонента совершенно не зависит от температуры и отношение теплот двух компонентов можно приблизительно считать постоянным, то имеется простой способ, позволяющий использовать метод Мак-Кэба — Тиле. Этот способ заключается в применении для одного из компонентов фиктивного молекулярного веса (молекулярной массы), в результате чего мольные теплоты испарения становятся одинаковыми. После того, как мольные потоки и составы будут пересчитаны с учетом нового молекулярного веса, становится возможным без уменьшения точности расчета применить метод, основанный на равных мольных потоках.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Применение аналитических способов определения числа необходимых тарелок до некоторой степени огра-

ничено тем, что равновесные зависимости жидкость — пар для неидеальных систем трудно представить при помощи достаточно простых уравнений. Математическое выражение характеристик рабочих линий также представляет трудности в тех случаях, когда мольные потоки изменяются по высоте колонны. Однако аналитические методы можно применить для колонн, работающих в неидеальных условиях, когда рабочая линия достаточно пряма и равновесная кривая близка к прямой или когда равновесные соотношения могут быть охарактеризованы постоянной величиной относительной летучести. Эти методы особенно полезны для определения требуемого числа тарелок в колонне для областей, где состав смеси имеет высокую чистоту, т. е. в тех случаях, когда графические методы требуют значительного увеличения масштаба диаграммы $y-x$. Аналитические уравнения для бинарных смесей пригодны в следующих случаях: 1) при полной флегме и постоянной относительной летучести α ; 2) при неполной флегме, постоянном α и равных мольных потоках; 3) при неполной флегме, линейной зависимости фазовых равновесных соотношений пар — жидкость и равных мольных потоках.

Полная флегма

Когда тарельчатая колонна работает в условиях полной возврата флегмы и относительная летучесть α постоянна, число теоретических тарелок n , необходимое для изменения отношения составов двух компонентов от величины $(x_1/x_2)_0$, относящейся к нижней тарелке, до величины $(x_1/x_2)_p$, относящейся к верхней тарелке, определяется выражением:

$$n \lg \alpha = \lg \left[\frac{(x_1/x_2)_p}{(x_1/x_2)_0} \right] \quad (V-60)$$

Здесь 1-й компонент является более летучим. Уравнение (V-60) известно как уравнение Фенске — Андервуда¹. Если α по высоте колонны изменяется, то уравнение (V-60) можно применить последовательно к небольшим участкам колонны, в которых α приблизительно постоянна.

Метод Андервуда для неполной флегмы

Если разделение бинарной смеси проводится при неполной флегме в условиях, когда α постоянна и мольные потоки по высоте колонны равны, то для расчета необходимого числа тарелок можно применить уравнение Андервуда². Расчет проводится сначала для одной секции колонны, а затем для другой.

Первой стадией расчета является нахождение двух точек пересечения данной рабочей линии $y = (L/V)x + b$ и равновесной кривой при использовании зависимости:

$$\left[\frac{L}{V} (\alpha - 1) \right] k^2 + \left[\frac{L}{V} + b (\alpha - 1) - \alpha \right] k + b = 0 \quad (V-61)$$

Корни квадратного уравнения (V-61) обозначим через k_1 для более низкой точки пересечения и через k_2 для верхней. Для ректификационной секции $0 < k_1 < 1$, $k_2 > 1$; для стриппинговой секции $k_1 < 0$, $1 > k_2 > 0$.

Число теоретических тарелок между любыми двумя точками x_0 и x_p на данной рабочей линии вычисляется

¹ Robinson, Gilliland, Elements of Fractional Distillation, New York, 1950.

¹ Вывод уравнения приведен в Ind. Eng. Chem., 24, 482 (1932).

² Underwood, J. Inst. Petrol., 29, 147 (1943); 30, 225 (1944).

по следующему уравнению:

$$n \lg \frac{\frac{\alpha}{L/V}}{[1 + (\alpha - 1)k_1]^2} = \lg \frac{(x_p - k_1)(k_2 - x_0)}{(x_0 - k_1)(k_2 - x_p)} \quad (\text{V-62})$$

где x_0 — состав жидкости на нижней тарелке; x_p — состав жидкости на верхней тарелке. Если уравнение (V-62) применяется к ректификационной секции, то в точке пересечения двух рабочих линий x_0 обычно можно заменить на x_i , а x_p на x_D . Если уравнение (V-62) применяется к стриппинговой секции, то x_0 можно заменить x_W , а x_p на x_i .

Если чистота дистиллята очень высока, то значения x_D (которое равно x_p) и k_2 (которое относится к верхней точке пересечения) очень близки и точное определение величины $(k_2 - x_p)$ в уравнении (V-62) представляет большие трудности. В таком случае должно быть применено выражение:

$$k_2 - x_p = \frac{(\alpha - 1)\delta}{(L/V)\alpha - 1} \quad (\text{V-63})$$

где $\delta = 1 - x_D$. Аналогичные трудности имеют место и в том случае, когда x_W (которое равно x_0) весьма близко к нулю, так как k_1 (более низкая точка пересечения) лишь немного меньше нуля. В этом случае величину $(x_0 - k_1)$ следует определять по уравнению:

$$x_0 - k_1 = \frac{(\alpha - 1)x_W}{\alpha - \frac{L}{V}} \quad (\text{V-64})$$

Метод Кольборна для неполной флегмы

Число теоретических тарелок можно рассчитать аналитически, если имеет место равенство мольных потоков и наклон равновесной линии $dy/dx = m$ постоянен¹. Для ректификационной секции:

$$n \lg \frac{1}{\lambda} = \lg [(1 - \lambda)M + \lambda] \quad (\text{V-65})$$

Здесь n — число теоретических тарелок; $\lambda = mV/L$ и M определяют пределы концентраций, для которых необходимо знать величину n :

$$M = \frac{(1 - y_0) - m(1 - x_p)}{(1 - y_p) - m(1 - x_p)}$$

где y_0 и y_p — концентрации пара в нижней и верхней точках колонны; x_p — точка на рабочей линии, соответствующая y_p . Если верхняя точка выбрана в самом веру колонны и используется конденсатор с полной конденсацией, то $y_p = x_p = x_D$.

Для стриппинговой секции:

$$n \lg \lambda = \lg \left(M - \frac{M - 1}{\lambda} \right) \quad (\text{V-65a})$$

Если уравнение (V-65a) применяется для стриппинговых колонн с обычным испарителем, то

$$M = \frac{x_p - \frac{x_0}{m}}{x_0 - \frac{x_0}{m}}$$

где x_0 — концентрация жидкости в нижней точке колонны (обычно равна x_W); x_p — концентрация жидкости в верхней точке колонны. Для стриппинговых колонн с использованием острого пара:

$$M = \frac{x_p}{x_0}$$

НЕПРЕРЫВНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ В НАСАДОЧНЫХ КОЛОННАХ

Определение конструктивных и рабочих характеристик насадочных колонн проводится аналогично начальным стадиям расчета тарельчатых колонн, т. е. вначале устанавливаются зависимости для равновесной кривой и рабочих линий. В случае насадочной колонны рабочая линия описывает зависимость между y и x — действительными составами пара и жидкости в любом сечении колонны, но уравнения идентичны тем, которые описывают зависимости между величинами y и x для любой пары соседних тарелок в тарельчатой колонне.

Вследствие того, что в насадочной колонне составы пара и жидкости изменяются скорее дифференциально, чем ступенчатым образом (как в тарельчатой колонне), трудность достижения данного разделения лучше характеризовать на основании использования понятия единиц переноса (см. гл. VI), чем на основании использования теоретических тарелок. Число единиц переноса $N_{o.r}$ можно найти графическим интегрированием уравнения:

$$N_{o.r} = \int_{y_0}^{y_p} \frac{dy}{y^* - y} \quad (\text{V-66})$$

Метод расчета заключается в построении графика в координатах $\frac{1}{y^* - y} - y$, причем значения y выбираются через определенные промежутки в интервале между y_0 и y_p . Каждое значение y^* представляет собой равновесный состав пара для данной величины x , соответствующей выбранному значению y . Кроме того, число единиц переноса можно определить при помощи модифицированного ступенчатого метода, описанного ниже в гл. VI. Для случаев полной флегмы и смесей с постоянной относительной летучестью α для определения числа единиц переноса дана следующая аналитическая зависимость¹:

$$N_{o.r} = \frac{2,3}{\alpha - 1} \lg \frac{y_p(1 - y_0)}{y_0(1 - y_p)} + 2,3 \lg \frac{1 - y_0}{1 - y_p} \quad (\text{V-67})$$

Уравнение (V-67) особенно полезно при интерпретации данных для колонн, которые работают с идеальными смесями.

Хотя применение единиц переноса для расчета насадочной колонны часто более правомерно, чем метод теоретических тарелок, однако можно говорить о том, что данная насадочная колонна будет эквивалентна колонне, имеющей некоторое число теоретических тарелок. Действительно, если отношение наклона равновесной кривой к наклону рабочей линии $mV/L = 1$, то единица переноса и теоретическая тарелка становятся идентичными (см. гл. VI). Если $1,1 > mV/L > 0,9$,

¹ Colburn, Ind. Eng. Chem., 33, 459 (1941).

¹ Chilton, Colburn, Ind. Eng. Chem., 27, 205 (1935).

разница между единицей переноса и теоретической тарелкой незначительна. Таким образом, в случае высоких насадочных колонн, когда разделение представляет значительные трудности и рабочие линии почти параллельны равновесной кривой, для характеристики полученного разделения можно применить теоретические тарелки.

В работах по дистилляции число единиц переноса обычно рассчитывается как $N_{o.r.}$, т. е. оно основывается на изменении составов в газовой фазе даже тогда, когда значительная доля сопротивления массопередаче сосредоточена в жидкой фазе. Дополнительные сведения и примеры расчета процесса дистилляции в насадочной колонне можно найти в литературе¹.

Необходимая для данной цели высота насадки получается умножением числа единиц переноса или числа теоретических тарелок на высоту единицы переноса (ВЭП) или высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ). Величины ВЭП и ВЭТТ приведены в т. II, гл. I. Ввиду того, что экспериментальные данные часто приходится применять к более широкой области, их по-

лезно дополнить сведениями о влиянии контролируемых переменных. Увеличение скорости жидкости вызывает уменьшение ВЭП. Влияние скорости пара несколько меньше. Повышение температуры приводит к уменьшению ВЭП, влияние же давления невелико или даже весьма мало (если исключить его влияние на температуру кипения). Чем меньше размер частиц насадки, тем больше ее поверхность, так что в этом случае должны ожидать более низкие значения ВЭП (хотя эта зависимость и не является прямолинейной). Производительность для очень мелких насадок настолько мала, что применять их для производства нецелесообразно. Влияние диаметра колонны не всегда определено. Обычно полагают, что чем больше диаметр колонны, тем выше значения ВЭП для данной насадки (в связи с плохим распределением жидкости). Вообще же значения ВЭП немного возрастают для больших высот насадки, возможно, из-за увеличения эффекта поперечной неравномерности. Обычно на практике принято устанавливать перераспределители жидкости через каждые 3 м высоты насадки.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

При периодической ректификации применяется такая же аппаратура, как и при непрерывной: куб-испаритель, колонна (обычно насадочная или тарельчатая) и конденсатор. Однако сами процессы несколько отличаются. Исходная смесь периодически загружается в куб

и в нем будет содержаться некоторое количество легколетучего компонента.

Периодическая ректификация используется обычно в тех случаях, когда количество исходной смеси невелико

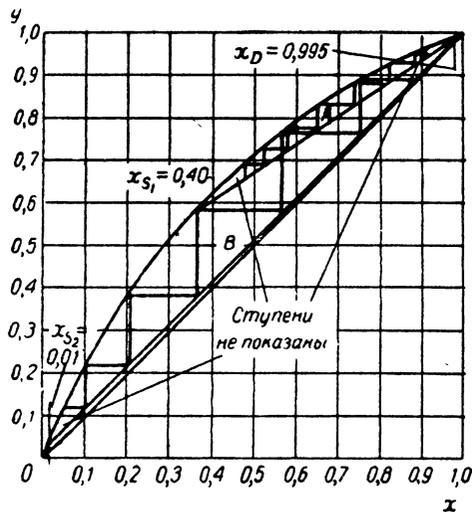


Рис. V-35. Разделение смеси бензол — толуол методом периодической ректификации для случая постоянства состава дистиллята.

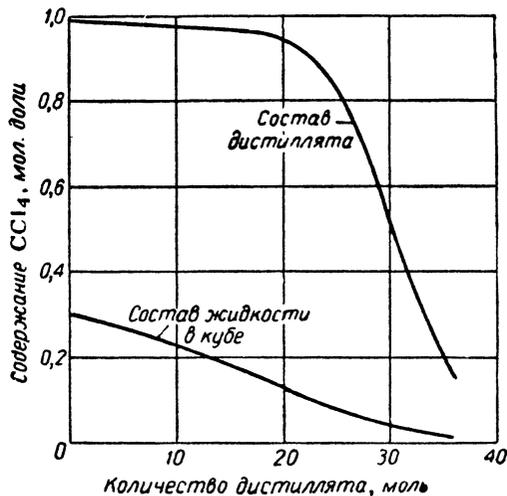


Рис. V-36. Типичные изменения в составах дистиллята и кубового продукта в случае периодической ректификации при постоянном флегмовом числе (см. пример II на стр. 351).

и при полной флегме установка доводится до стационарного режима, после чего начинается непрерывный отбор продукта из верхней части колонны. Таким образом, вся колонна работает как укрепляющая секция. Очевидно, что в ходе процесса содержание легколетучего компонента в смеси уменьшается. Процесс должен быть прекращен после того, как будет достиг-

и состав ее непостоянен. Оборудование не требует столь тщательного контроля, как при непрерывном процессе, однако затраты труда на единицу продукта могут быть больше. Периодическую ректификацию можно проводить двумя способами.

1. Поддерживается постоянный состав дистиллята и изменяется флегмовое число (рис. V-35). Если необходимо иметь постоянный состав дистиллята, то количество флегмы, возвращаемой в колонну в течение одного

¹ Chilton, Colburn, Ind. Eng. Chem., 27, 255 (1935). — Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 211, 587 (1939); Ind. Eng. Chem., 33, 459 (1941)

цикла, постепенно должно увеличиваться. По мере проведения процесса содержание легколетучего компонента в кубе уменьшается и увеличивается разница в составах внизу и вверху колонны, в связи с чем становится все труднее поддерживать заданное разделение. Наконец, при полной или почти полной флегме требуемый состав продукта не может больше поддерживаться; в этот момент начинается отбор так называемой промежуточной фракции в отдельный сборник. Процесс ректификации заканчивается, когда содержание легколетучего компонента в кубе колонны снизится до заданной величины. Промежуточная фракция должна иметь состав исходного продукта. Обычно ее добавляют к исходному продукту для следующего цикла.

2. Изменяется состав дистиллята, и поддерживается постоянное флегмовое число. Этот способ более распространен, так как во время проведения всего цикла не требуется изменять условия процесса. Составы продуктов изменяются, как показано на рис. V-36, и форма кривой зависит от относительной летучести, флегмового числа и числа тарелок. Процесс ректификации продолжается до тех пор, пока средний состав дистиллята и его количество будут отвечать заданным условиям. Затем верхний продукт направляется в другой приемник и отбор промежуточной фракции продолжается до тех пор, пока состав жидкости в кубе колонны будет удовлетворять заданным требованиям.

В практике лабораторной ректификации иногда применяется такой способ: при полном возврате флегмы устанавливается стационарный режим в колонне, далее в течение короткого промежутка времени осуществляется отбор продукта, затем вновь при полном возврате флегмы устанавливается стационарный режим и опять отбирается порция дистиллята и т. д.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

При проведении процесса непрерывной ректификации с заданными скоростями питания и отбора продуктов используются как высокие, так и низкие колонны. При этом для заданного разделения в первом случае применяют малые флегмовые числа при соответственно малых диаметрах колонн, а во втором, случае — большие флегмовые числа и колонны большего диаметра. Следовательно, выбор высоты колонны определяется диаметром. В случае периодической ректификации высота и диаметр колонны могут быть выбраны независимо (при условии, что высота колонны должна быть больше некоторой минимальной величины); таким образом устанавливается время, необходимое для проведения процесса дистилляции. Большая гибкость, возможная при проектировании колонн периодического действия, обусловлена наличием дополнительного переменного параметра — времени проведения процесса. При обосновании условий проведения процесса экономические соображения часто определяют время циклов и дают возможность выбрать флегмовое число и высоту колонны. Однако во многих случаях, когда периодическую ректификацию приходится проводить в многоцелевой установке определенной высоты и диаметра, возникает проблема расчета времени, необходимого для заданного разделения. Методы таких расчетов приведены ниже.

Вследствие того, что состав в колонне периодического действия непрерывно изменяется во времени, в расчетах появляется дополнительная переменная — величина задержки жидкости в системе. Так как эта переменная значительно усложняет расчеты, в дальнейшем сначала будут приведены расчетные методы, в ко-

торых эффект задержки не учитывается. В следующем разделе даются более точные соотношения и одновременно делается вывод о возможных ошибках, возникающих в результате пренебрежения задержкой.

Время, необходимое для проведения периодической ректификации при постоянном составе дистиллята. Считая задержку в колонне незначительной и пренебрегая ею, Богарт¹ вывел для этого случая следующее уравнение:

$$\theta = \frac{S_1(x_D - x_{S1})}{V} \int_{x_{S2}}^{x_{S1}} \frac{dx}{[1 - (L/V)](x_D - x)^2} \quad (V-68)$$

где θ — время цикла, ч; S_1 — начальная загрузка, моль; S_2 — остаток в кубе в конце цикла, моль, x_D — заданный состав продукта, мол. доли; x_{S1} и x_{S2} — начальный и конечный состав жидкости в кубе, мол. доли; x — текущая концентрация жидкости в кубе, мол. доли; L — поток жидкости, моль/ч; V — паровой поток, моль/ч.

Исходя из экономических соображений, обычно задаются значениями S_1 , x_{S1} , x_D и выходом (определяемым как содержание легколетучего компонента в верхнем продукте, выраженное в молах). На основании этих величин по уравнению материального баланса определяют величины S_2 и x_{S2} . Из уравнения (V-68) можно затем определить для колонны, содержащей известное число тарелок, или время одного цикла θ при данной скорости паров, или необходимую скорость паров при заданном времени цикла.

Пример 10. Рассмотрим случай разделения 40 моль бензола и 60 моль толуола. В результате проведения ректификации должен быть получен дистиллят с содержанием 99,5 мол. % бензола и выходом бензола 98,5%. Колонна эквивалентна 18 теоретическим тарелкам и имеет диаметр 91,5 см. Необходимо определить длительность одного цикла.

В дистилляте содержится 40 · 98,5 = 39,4 моль бензола. Общее количество дистиллята составит 39,4/0,995 = 39,6 моль. Состав жидкости в кубе в конце процесса будет равен $x_{S2} = (40 - 39,4)/(100 - 39,6) = 0,010$ мол. долей бензола.

На рис. V-35 представлена диаграмма $y-x$ для смеси бензол — толуол, на которой изображено несколько рабочих линий для секции обогащения, выходящих из точки $x_D = 0,995$. На каждой из этих линий строится 18 теоретических ступеней разделения и добавляется одна тарелка на куб. Таким же образом последовательно определяются составы кубовой жидкости во время процесса периодической ректификации (вследствие ограниченности размеров рис. V-35 на нем показаны только первая и последняя линии, обозначенные А и В). В результате таких графических построений можно составить следующую таблицу:

L/V	x	1	L/V	x	1
		$\frac{[1 - (L/V)] \times x}{(x_D - x)^2}$			$\frac{[1 - (L/V)] \times x}{(x_D - x)^2}$
0,636 (A)	0,400	7,75	0,840	0,120	8,20
0,713	0,270	6,62	0,915	0,050	13,2
0,782	0,180	6,93	0,969 (B)	0,010	33,4

Вычертив зависимость величин из третьей графы от x , можно получить площадь под кривой, ограниченную значениями $x_{S2} = 0,01$ и $x_{S1} = 0,40$. Эта площадь равна 3,41 и является величиной интеграла в уравнении (V-68). Далее необходимо оценить величину V . Если допустимая молярная скорость паров в колонне (найденная согласно методу, описанному в гл. I т. II) составляет 140 моль/(ч · м² поперечного сечения колонны), тогда $V = 140 \cdot \pi \cdot 0,915^2/4 = 92$ моль/ч.

¹ Bogart, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 33, 139 (1937).

Из уравнения (V-68) находим:

$$\theta = \frac{100(0,995 - 0,400)3,41}{92} = 2,2\alpha$$

Если такое же разделение выполнить непрерывным способом с питанием жидкостью, нагретой до температуры кипения и при флегмовом числе, равном $1,5(L/D)_{\min}$, то необходимо испарить из куба 142 моль на 100 моль исходной смеси. Непрерывный процесс, следовательно, экономически более выгоден, даже если не учитывать время, необходимое для загрузки, нагрева, откачки и чистки в случае периодического процесса.

Из уравнения (V-68) следует, что когда величина $[1 - (L/V)]$ стремится к нулю, значение θ быстро возрастает. Так как отношение L/V достигает максимальной величины в конце цикла, число тарелок должно быть выбрано так, чтобы даже в конце цикла отношение L/V не было близким к единице. Минимальное число тарелок необходимо тоже оценить по рабочей линии при самых плохих условиях, т. е. в конце цикла.

Уравнение (V-68) можно непосредственно проинтегрировать, если принять, что колонна имеет бесконечное число тарелок и относительная летучесть α постоянна. В результате можно получить полезное приближение для большого числа тарелок:

$$\theta = \frac{S_1(x_D - x_{S1})}{V(\alpha - 1)} \left[\frac{2,3}{x_D} \lg \frac{x_{S1}(x_D - x_{S2})}{x_{S2}(x_D - x_{S1})} + \frac{2,3}{1 - x_D} \lg \frac{(1 - x_{S1})(x_D - x_{S2})}{(1 - x_{S2})(x_D - x_{S1})} \right] \quad (V-69)$$

Подставив соответствующие величины из примера 10, при $\alpha = 2,58$ получим $\theta = 1,7 \alpha$.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ФЛЕГМОВОМ ЧИСЛЕ

В случае незначительной величины задержки в колонне может быть использовано следующее уравнение¹:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \int_{x_{S2}}^{x_{S1}} \frac{dx_S}{x_D - x_S} \quad (V-70)$$

Пример 11. Для иллюстрации применимости данного уравнения рассмотрим смесь 100 моль четыреххлористого углерода и толуола, содержащую 30 мол. % четыреххлористого углерода, который является более легколетучим компонентом. Ректификация проводится при атмосферном давлении и постоянном флегмовом числе $L/D = 9/1$ в колонне, имеющей шесть теоретических тарелок (куб считается седьмой). Заданы средний состав дистиллята (97,4 мол. % четыреххлористого углерода) и средний состав кубового продукта в конце процесса (1,0 мол. % четыреххлористого углерода). Сколько молей каждого продукта может быть получено и каковы количество и состав промежуточной фракции?

Используя данные из табл. V-3, строим диаграмму $y - x$. Далее на эту диаграмму методом приближений наносим рабочую линию (наклон $L/V = 9/1$), которая соответствует точно шести теоретическим тарелкам между известным составом в кубе $x_{S1} = 0,300$ и x_D . Состав дистиллята x_D , найденный таким образом, равен 0,990. Повторяя построение с составом в кубе $x_{S2} = 0,010$, при этих же условиях определяем состав дистиллята, который оказывается равным 0,150. Следовательно, за время процесса состав дистиллята будет изменяться от 0,990 до 0,150 мол. долей. Выбираем промежуточные значения x_D между предельными его значениями и из известной величины L/D и имеющегося числа тарелок определяем по диаграмме

$y - x$ соответствующие величины x_S . Далее по уравнению (V-70) для каждого значения x_D рассчитываем S_2 :

x_D	x_S	$\frac{1}{x_D - x_S}$	$\ln \frac{S_1}{S_2}$	S_2 , моль
0,990	0,300	1,450		100,0
0,980	0,255	1,380	0,0637	93,8
0,970	0,182	1,269	0,159	85,1
0,960	0,162	1,251	0,184	83,0
0,950	0,137	1,232	0,216	80,6
0,900	0,104	1,255	0,257	77,5
0,750	0,065	1,460	0,308	70,5
0,550	0,040	1,960	0,349	70,5
0,400	0,028	2,69	0,377	68,5
0,250	0,016	4,27	0,416	65,9
0,150	0,010	7,15	0,448	64,0

Значения $\ln(S_1/S_2)$ получаются графическим интегрированием уравнения (V-70) между пределами каждой найденной величины x_S и $x_{S1} = 0,300$. Например, если ректификация протекает до точки $x_S = 0,104$, то площадь под кривой $1/(x_D - x_S) = f(x_S)$ в пределах между 0,104 и 0,300 равна 0,257. Согласно уравнению (V-70), эта величина равна $\ln(S_1/S_2)$. Общий материальный баланс и материальный баланс по легколетучему компоненту позволяет затем рассчитать количество и состав двух промежуточных фракций.

S_2 , моль	Общее количество перегнанной смеси $100 - S_2$, моль	Количество CCl_4 в кубе $S_C = S_2 x_S$, моль	Количество перегнанного $CCl_4(30 - S_C)$, моль	Средний состав дистиллята $\frac{30 - S_C}{100 - S_2}$
100,0	0	30,0	0	
93,8	6,2	23,9	6,1	0,985
85,1	14,9	15,49	14,51	0,977
83,0	17,0	13,45	16,55	0,974

Из этой таблицы следует, что если перегнать 17,0 моль, то средний состав дистиллята достигнет желаемой величины 97,4 мол. % CCl_4 . Таким образом, в этой точке дистиллят начинают отводить в другой сборник, и промежуточная фракция отбирается до тех пор, пока содержание CCl_4 в кубе не снизится до 1 мол. %. В предыдущей таблице показано, что эта точка достигается, когда общее количество перегнанной смеси составит $100 - 64 = 36,0$ моль, а количество промежуточной фракции $36,0 - 17,0 = 19$ моль. В конце ректификации в кубе колонны будет находиться $64 \cdot 0,01 = 0,64$ моль CCl_4 . Таким образом, общее количество перегнанного CCl_4 равно $30 - 0,64 = 29,36$ моль, а в промежуточной фракции оно составляет $29,36 - 16,55 = 12,81$ моль. В промежуточной фракции содержится $12,81/19,0 = 0,675$ мол. доли CCl_4 . Выход CCl_4 в первом цикле составляет $16,55/30 = 0,551$, а доля исходного CCl_4 в промежуточной фракции, которая должна быть переработана, равна $12,81/30 = 0,427$. На рис. V-36 представлена зависимость составов дистиллята и кубового продукта от количества перегнанного дистиллята.

Если задержка части жидкости в колонне по своей величине сравнима с количеством жидкости в кубе, то при постоянном флегмовом числе скорость изменения состава дистиллята будет отличаться от той скорости, которая была бы при незначительной задержке. Изменение этой скорости обусловлено влиянием двух факторов.

1. При достаточно большой задержке состав загружаемой в куб жидкости будет богаче по легколетучему компоненту, чем состав жидкости в кубе к моменту начала ректификации. Причина этого в следующем: прежде, чем начнется отбор продукта, должен быть выполнен захват, и его средний состав будет богаче легколетучим компонентом, чем состав загружаемой жидкости, из которой он образуется. В этом случае к началу отбора дистиллята состав кубовой жидкости будет беднее по легколетучему компоненту, чем он был бы в отсутствие задержки, и разделение благодаря этому затрудняется.

¹ Smoker, Rose, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 285 (1940).

2. Снижается скорость обмена компонентами (захват является причиной появления инерционного эффекта, который препятствует изменению составов с такой скоростью, с какой они изменялись бы в отсутствие захвата). Степень разделения в этом случае обычно увеличивается.

Так как оба фактора действуют одновременно и степень влияния каждого из них изменяется в процессе ректификации, то трудно предсказать, благоприятным или неблагоприятным будет общий эффект захвата, а также оценить его влияние количественно.

Пигфорд и др.¹ определили влияние захвата на четкость разделения, решив соответствующие дифференциальные уравнения на вычислительной машине. Розе и его сотрудники² способствовали развитию теории этого вопроса, а также исследовали экспериментально влияние эффекта захвата.

Предложенные зависимости^{1,2} позволили определять ход кривой дистилляции (как на рис. V-36) для любых заданных условий путем решения на счетно-вычислительной машине полного комплекса дифференциальных уравнений. Уравнения, выведенные Зейдервегом³, позволяют непосредственно произвести расчет флегмового числа, необходимого для получения определенной четкости разделения при заданных величинах захвата колонны и числе тарелок. Уравнения Зейдервега приведены также в статье Хаутмана и Хьюсейна⁴. Типичные результаты, взятые из этой статьи, представлены на рис. V-37. Захват вначале, видимо, влияет на четкость разделения скорее положительно, чем отрицательно. Авторы распространили зависимости, предложенные Зейдервегом, на расчет оптимального числа тарелок, необходимого флегмового числа и оптимальной величины захвата для периодического разделения заданной загрузки на продукты установленной чистоты с получением определенного количества промежуточной фракции. Они же указали метод выбора наилучшей конструкции колонны для данного разделения, а также предложили способ определения величины загрузки для одной колонны.

Хьюсейн⁵ разработал метод учета величины захвата при расчете периодической ректификации. В основу положено экспериментальное исследование насадочных колонн малого диаметра и пустотелых колонн типа Вигре. Расчет производится при условии, что часть дистилляционной кривой, представляющая первый отгон или требующую фракцию, является горизонтальной линией с ординатой, равной среднему составу фракции; остальная часть кривой рассчитывается по уравнению (V-70) методом, описанным выше (без учета захвата). При этом количество первого отгона A соответственно корректируется, чтобы учесть влияние захвата. Если захват меньше 3% от загрузки, величину A , которая должна быть использована в расчетах без учета захвата, нужно умножить на 0,9. Если захват составляет 3—5%, то не требуется никаких исправлений. Если же захват составляет 5% и более, то поправочный коэффициент равен 10/9. В случае разделения близки кипящих смесей в колоннах с большой величиной захвата коррективы могут быть даже больше. Метод позволяет определить выход более легколетучего компонента в нужной фрак-

ции. Эти величины в пределах 10% отличаются от действительных величин, определенных экспериментально для систем, у которых α изменяется от 1,1 до 2,8, отношение захвата к загрузке — от 3 до 17 мол.%, а $L/D=5 \div 20$.

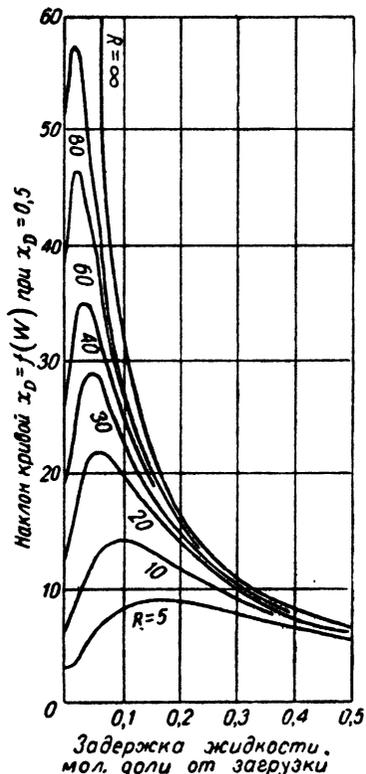


Рис. V-37. Четкость разделения при периодическом процессе как функция задержки и флегмового числа $R=L/D$ для эквимольной смеси циклогексан — гептан в колонне, эквивалентной 25 теоретическим тарелкам [Houtman, Husain, Chem. Eng. Sci., 5, 180 (1956)]¹.

Уравнения, используемые для расчета колонн периодического действия с учетом захвата, могут быть применены также для определения времени, необходимого для достижения стационарного состояния в колоннах непрерывного действия. Расчет представляет наибольший интерес, когда степень разделения или общий захват колонны очень велики; в этих случаях пусковой период может быть значительным. Методы расчета даны в литературе².

¹ Pigford, Tere, Garrahan, Ind. Eng. Chem., 43, 2592 (1951).

² Rose et al., Ind. Eng. Chem., 32, 668, 673 (1940); 33, 594 (1941); 42, 1876, 2145 (1950); 43, 2459, 2608 (1951); 44, 1480 (1952); Chem. Eng. Progr., 48, 549 (1952); 49, 15 (1953).

³ Zuderweg, Chem. Ing. Techn., 25, 297 (1953).

⁴ Houtman, Husain, Chem. Eng. Sci., 5, 178 (1956).

⁵ Husain, Brit. Chem. Eng., 3, 668 (1958).

¹ По Зейдервегу, W — остаток, т. е. сумма содержимого в кубе и задержки в долях от загрузки. — Прим. ред.

² Jackson, Pigford, Ind. Eng. Chem., 48, 1020 (1956). — Davidson, Trans. Inst. Chem. Engrs, 34, 44 (1956). — Cohen, Theory of Isotope Separation as Applied to Large-scale Production of U^{235} , New York, 1951.

См. также С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков, ДАН СССР, 106, 877 (1956). — А. М. Розен, Теория разделения изотопов в колоннах, Атомиздат, 1960. — Прим. ред.

РЕКТИФИКАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

В большинстве колонн, применяемых для ректификации многокомпонентных смесей, исходную смесь делят на потоки верхнего и нижнего продуктов. Аппаратура применяется та же, что и при ректификации бинарных смесей. Однако в случае ректификации многокомпонентных смесей требуется $n-1$ колонн для разделения n -компонентной смеси на n чистых компонентов. Если, например, смесь этанола, пропанола и бутанола загрузить в колонну, то можно в виде верхнего продукта получить самый легкий компонент — этанол, практически чистый, а нижний продукт будет представлять собой смесь пропанола и бутанола. Последняя смесь идет на питание второй колонны, где получают по существу чистые пропанол и бутанол. В равной мере пригодна и другая схема, когда в первой колонне верхним продуктом является смесь этанола и пропанола, а самый тяжелый компонент — бутанол — является нижним продуктом; в этом случае во второй колонне разделяется смесь этанола и пропанола.

Правило фаз, примененное для случая разделения многокомпонентных смесей, показывает, что в обычных условиях проектирования в верхнем и нижнем продуктах заранее можно задать концентрации только двух компонентов исходной смеси. Установив эти два состава, можно определить число необходимых теоретических тарелок при данном флегмовом числе, что в свою очередь позволяет определить содержание остальных компонентов в верхнем и нижнем продуктах. Возвращаясь к смеси этанол — пропанол — бутанол, допустим, что вводится и отбирается следующее количество продуктов:

Компонент	Количество компонента, моль/ч		
	в исходной смеси	в дистилляте	в кубовом продукте
Этанол	100	85	15
Пропанол . . .	100	12	88
Бутанол	100	?	?

Распределение бутанола между верхним и нижним продуктами не может быть заранее установлено и должно быть рассчитано по методам, изложенным ниже. Так как бутанол менее летуч, чем пропанол, то в данном случае он будет присутствовать в верхнем продукте в меньших (но заметных) количествах, чем пропанол.

При ректификации многокомпонентных смесей полезно обозначить два компонента в исходной смеси как ключевые, т. е. такие, извлечение которых в верхнем и нижнем продуктах задается заранее. В нашем случае этанол является легким ключевым компонентом, а пропанол — тяжелым. Можно также считать, что между ключевыми компонентами происходит «разделение», т. е. все компоненты, более легкие, чем легкий ключевой, оказываются в основном в верхнем продукте, а более тяжелые, чем тяжелый ключевой, — в нижнем.

Для большинства неидеальных систем, у которых состав жидкости оказывает сильное влияние на относительную летучесть, данный неключевой компонент может быть более летучим, чем ключевой, в одной части колонны, в то время как в другой части колонны он может быть менее летучим. Обсуждение таких случаев приводится ниже. Вначале рассматривается методика,

расчета для условий, при которых летучесть каждого компонента остается больше или меньше летучести других компонентов по всей высоте колонны.

ОСНОВНОЙ МЕТОД РАСЧЕТА
(«ОТ ТАРЕЛКИ К ТАРЕЛКЕ») НЕОБХОДИМОГО ЧИСЛА ТАРЕЛОК

В обычном расчете точно устанавливаются состав, количество и тепловая характеристика питания, давление в колонне определяется необходимостью конденсации хотя бы части паров для создания флегмы и принимается желательное извлечение ключевых компонентов. Первой ступенью расчета является оценка распределения неключевых компонентов вверху и в низу колонны, а затем рассчитывается минимальное флегмовое число. Методика расчета этих двух стадий приводится ниже. Как и в случае ректификации бинарных смесей, рабочее флегмовое число обычно принимается равным $1,3(L/D)_{\min}$, если не производится технико-экономического расчета, позволяющего определить эту величину более точно. Расчет «от тарелки к тарелке» можно затем провести от одного из концов колонны к другому для определения числа теоретических тарелок, необходимых для желательного извлечения ключевых компонентов. При этом также получают данные о распределении неключевых компонентов в продуктах. Если это распределение не соответствует принятому ранее, то задаются новым, и расчеты повторяют до тех пор, пока полученное распределение не будет совпадать с принятыми величинами.

В расчетах «от тарелки к тарелке», начатых от куба, для определения температуры и состава паров на нижней тарелке используются равновесные данные пар — жидкости для многокомпонентной смеси. Материальный и тепловой балансы потоков пара, нижнего продукта и жидкости, стекающей с нижней тарелки, позволяют рассчитать скорость, состав и температуру жидкости, покидающей нижнюю тарелку. Если предположить, что к. п. д. каждой тарелки равен 100% и жидкость на ней идеально перемешивается, то, рассчитав паро-жидкостное равновесие, можно получить состав пара, покидающего нижнюю тарелку. Материальный и тепловой балансы и соотношения паро-жидкостного равновесия затем применяют по очереди к каждой тарелке вплоть до тарелки питания. Далее балансы изменяются, так как в них включается поток исходной смеси, и расчеты «от тарелки к тарелке» продолжают вверх, пока не будет получено нужное извлечение ключевых компонентов.

Расчет «от тарелки к тарелке» можно начать от верха колонны и вести вниз или начать от обоих концов колонны и довести до тарелки питания. В последнем случае принятое распределение неключевых компонентов следует считать правильным, если составы всех компонентов соответствуют составу на тарелке питания. Чтобы сократить число попыток, расчеты обычно начинают в точке, где легче всего установить составы неключевых компонентов. Этот вопрос позднее будет обсуждаться более детально. От тарелки питания расчет начинают редко, так как не существует простых соотношений между составом питания и составом на тарелке питания.

Методы расчета «от тарелки к тарелке» чрезвычайно трудоемки, и ранее (до применения вычислительных машин) в них обычно вносились различные упрощения,

чтобы уменьшить число приближений. Приближенные методы расчета (приведенные далее) также широко применяются. Хотя они полезны для предварительной оценки, в большинстве случаев следует рекомендовать точные методы расчета «от тарелки к тарелке».

Пример 12. Предполагается равенство мольных потоков по высоте колонны и независимость относительной летучести α для каждого компонента от температуры и состава. Исходная смесь — жидкость при температуре кипения. Характеристика потоков питания:

Компонент	Скорость питания, моль/ч	Относительная летучесть α
A	25	5,0
B	25	2,5
C	25	1,0
D	25	0,2
	100	

Допустим, что ключевыми компонентами будут B и C. Допустимое содержание компонента C в верхнем продукте и компонента B в нижнем должно быть равно 1 моль/ч. Требуется определить, сколько необходимо теоретических тарелок, если 4 моль жидкости на 1 моль дистиллята возвращается в виде флегмы на верхнюю тарелку колонны.

Сначала устанавливаем распределение неключевых компонентов в продуктах. В настоящем примере, когда концентрация компонента B в кубе невелика и компонент A более летуч, чем B, разумно предположить, что A по существу отсутствует внизу. Подобным же образом предполагаем, что D по существу отсутствует сверху. Вероятное распределение компонентов в двух потоках продуктов тогда будет следующим:

Компонент	Скорость дистиллята, моль/ч	Состав дистиллята, мол. доли	Скорость кубового продукта, моль/ч	Состав кубового продукта, мол. доли
A	25	0,50	Следы	0,00
B	24	0,48	1	0,02
C	1	0,02	24	0,48
D	Следы	0,00	25	0,50
	50	1,00	50	1,00

Потоки внутри колонны легко рассчитываются. При флегмовом числе 4/1 количество жидкости, стекающей вниз по укрепляющей секции колонны, равно 200 моль/ч, а поток жидкости, стекающей вниз по исчерпывающей секции, равен 200 моль/ч плюс исходная жидкость (питание), т. е. 300 моль/ч. Поток пара в обеих секциях колонны равен 250 моль/ч. Если верхний продукт содержит большое количество компонента A, который трудно сконденсировать, так как он обладает большой летучестью, то необходимо использовать парциальный конденсатор, т. е. в холодильнике должна конденсироваться только жидкость, поступающая на орошение, а верхний продукт будет отбираться в виде пара.

Для получения полного и точного решения этой задачи необходимо провести многократные расчеты «от тарелки к тарелке» методом последовательных приближений. Необходимо задать очень малой величиной концентрации (следы) либо компонента D в дистилляте, либо компонента A в кубовом остатке и провести расчеты «от тарелки к тарелке» к другому концу колонны. Если расчеты, начатые от низа колонны, дают состав дистиллята, соответствующий составу, полученному по общему материальному балансу (т. е. представленному в таблице), то принятые величины верны и расчет закончен. К сожалению, расчет очень чувствителен к величине заданных малых количеств компонента.

Зададимся содержанием компонента A в кубовом остатке равным $2,33 \cdot 10^{-4}$ мол. доли. Далее рассчитаем состав равновесного с ним пара из куба. Если равновесные данные выражены в значениях α , то равновесные концентрации пара и жидкости (y и x) для любого компонента связаны с α следующим образом:

$$y = \frac{\alpha x}{\sum (\alpha x)}; \quad x = \frac{y/\alpha}{\Delta (y/\alpha)} \quad (V-71)$$

Знак суммирования относится к сумме отдельных значений αx или y/α для каждого компонента:

Компонент	Состав кубового продукта x_W	α	αx	Состав пара, поступающего из куба, y_W
A	0,000233	5,0	0,001165	0,001845
B	0,020	2,5	0,050	0,0792
C	0,480	1,0	0,480	0,7604
D	0,500	0,2	0,100	0,1584
			$\sum (\alpha x) = 0,6312$	

Величина y_W для компонента A рассчитывается следующим образом:

$$\frac{\alpha x}{\sum (\alpha x)} = \frac{0,001165}{0,6312} = 0,001845 \text{ мол. доли}$$

Чтобы продолжить расчет вверх по колонне, необходимо далее рассчитать величину x_1 — состав жидкости, покидающей нижнюю (первую) тарелку. Эта величина определяется из уравнения материального баланса по кубовому продукту. Если в отгонной секции имеется 300/50=6 моль жидкости, стекающей вниз в расчете на 1 моль кубового продукта, и 250/50=5 моль пара, поднимающегося вверх в расчете на 1 моль кубового продукта, то уравнение материального баланса для любого компонента имеет вид: $6x_1 = 5y_W + x_W$. Применяя это уравнение, можно найти величины $6x_1$ для каждого компонента, а из них легко рассчитать величины $5y_1$, равные $5 \cdot 6x_1/2(6\alpha x_1)$:

$5y_W$	$6x_1$	α	$6\alpha x_1$	$5y_1$	$6x_2$
0,00923	0,00946	5,0	0,0473	0,0421	0,0423
0,396	0,416	2,5	1,040	0,925	0,945
3,802	4,282	1,0	4,282	3,807	4,287
0,792	1,292	0,2	0,258	0,230	0,730
			5,627		
$6\alpha x_2$	$5y_2$	$6x_3$	$6\alpha x_3$	$5y_3$	$6x_4$
0,212	0,151	0,151	0,755	0,435	0,435
2,362	1,685	1,705	4,264	2,456	2,476
4,287	3,059	3,539	3,539	2,039	2,519
0,146	0,104	0,604	0,121	0,070	0,570
			8,679		

Величины $6x_2$ рассчитываются как сумма соответствующих величин $5y_1$ и x_W . Расчеты равновесия и материального баланса выполняются аналогичным образом поочередно до четвертой тарелки снизу. На четвертой тарелке содержание ключевых компонентов (B и C) в жидкости почти такое же, как в исходной жидкости. Следовательно, питание вводится на четвертую тарелку (объяснение для такого выбора положения тарелки питания дано в гл. VI, где эта проблема обсуждается в связи с разделением многокомпонентных смесей в колоннах).

Ввод на четвертую тарелку не влияет на справедливость применения уравнения материального баланса, из которого были получены величины $6x_1$, а величины y_4 легко получаются из величин x_4 по обычному равновесному соотношению пар — жидкость. Однако для получения величины x_5 (состав жидкости, покидающей пятую снизу тарелку) в уравнении материального баланса удобнее использовать поток жидкости, равный 200/50=4 моль на 1 моль дистиллята, и поднимающийся поток пара, равный 250/50=5 моль на 1 моль дистиллята, получаем соответствующее уравнение материального баланса для укрепляющей секции: $4x_5 = 5y_4 - y_D$ (где y_D — состав пара верхнего продукта). Продолжаем те же расчеты «от тарелки к тарелке» вверх:

$6x_4$	$6\alpha x_4$	$5y_4$	$4x_5$	$4\alpha x_5$	$5y_5$
0,435 2,476 2,519 0,570	2,175 6,190 2,519 0,114	0,990 2,813 1,145 0,0518	0,490 2,333 1,125 0,0513	2,450 5,833 1,125 0,0104	1,300 3,097 0,597 0,00550
	10,998			9,418	

$4x_6$	$4\alpha x_6$	$5y_6$	$4x_R$	$4\alpha x_R$	y_D
0,800 2,617 0,577 0,00550	4,000 6,542 0,577 0,00110	1,799 2,941 0,259 0,000494	1,299 2,461 0,239 0,000494	6,495 6,153 0,239 0,0000988	0,504 0,477 0,0186 0,00000767
	11,120			12,887	

Последняя таблица показывает, что расчеты должны быть продолжены до тех пор, пока не будут получены желательные составы ключевых компонентов в паре (точные величины никогда не достигаются, так как происходит некоторое изменение в составе при прохождении через каждую тарелку). Для получения нужного разделения необходима колонна с шестью теоретическими тарелками и исходная смесь должна вводиться в четвертую тарелку от низа. Так как для компонента A значение y_D , полученное расчетом «от тарелки к тарелке», близко к 0,500, т. е. к величине, полученной на основании общего материального баланса для компонента A , то величина x_W для компонента A , принятая равной $2,33 \cdot 10^{-4}$, верна. Величина y_D для компонента D , вначале принятая равной нулю, оказалась очень близкой к расчетной величине $7,67 \cdot 10^{-6}$.

Большое число приближений, необходимое для расчета, трудно выполнить на счетно-вычислительной машине, но вручную такие расчеты весьма трудоемки. Затруднения связаны с выбором приближенной величины содержания компонента A в низу колонны. Например, если эта величина была принята равной $2,0 \cdot 10^{-4}$ или $3,0 \cdot 10^{-4}$, то величины y_D , полученные расчетом «от тарелки к тарелке» при одном и том же положении тарелки питания и одинаковом числе теоретических тарелок, принимают следующие значения по сравнению с правильным решением:

Компонент	Величины y_D , полученные для следующих принятых величин x_W компонента A		
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
A	0,346	0,504	0,677
B	0,630	0,477	0,310
C	0,0237	0,0186	0,0129
D	0,00000963	0,00000767	0,00000552

Если все неключевые компоненты значительно легче легкого ключевого компонента, то они по существу отсутствуют в кубе. В этом случае состав верхнего продукта определяется точно, и можно без всяких приближений обойтись одним расчетом «от тарелки к тарелке», начиная от верха колонны. Подобным же образом, если все неключевые компоненты значительно менее летучи, чем тяжелый ключевой компонент, то одним расчетом определяется состав кубового продукта.

В общем случае, когда имеются неключевые компоненты, как более легколетучие, так и менее летучие по сравнению с ключевыми компонентами, но незначительно отличающиеся по относительной летучести α , необходимо сделать несколько предположений относительно распределения неключевых компонентов в дистилляте и кубовом продукте. Эти предположения должны быть

затем доказаны или скорректированы в результате проведения какого-либо расчета (типа расчета «от тарелки к тарелке»).

Часто в этом случае для определения необходимого числа тарелок полезно использовать приближенный метод, основанный на том, что концентрация компонентов, значительно менее летучих, чем тяжелый ключевой компонент, быстро уменьшается при прохождении вверх от тарелки питания, в то время как концентрация компонентов, значительно более легких, чем легкий ключевой компонент, так же быстро уменьшается при прохождении вниз. Расчеты «от тарелки к тарелке» могут быть сделаны от низа колонны до тарелки питания без учета самого легкого неключевого компонента и от верха колонны до тарелки питания без учета самого тяжелого неключевого компонента. Необходимое число тарелок определяется как сумма тарелок, рассчитанных для верхней и нижней секций колонны.

Пример 13. Этот метод легко проиллюстрировать на примере 12. Начиная от низа колонны (и пренебрегая содержанием компонента A), производим расчет «от тарелки к тарелке» следующим образом:

Компонент	x_W	α	αx	$5y_W$	$6x_1$	$6\alpha x_1$
B	0,020	2,5	0,050	0,397	0,417	1,043
C	0,480	1,0	0,480	3,81	4,29	4,29
D	0,500	0,2	0,100	0,794	1,294	0,259
			0,630			5,59

$5y_1$	$6x_2$	$6\alpha x_2$	$5y_2$	$6x_3$	$6\alpha x_3$	$5y_3$	$6x_4$	x_4
0,935	0,955	2,388	1,749	1,769	4,423	2,71	2,73	0,455
3,83	4,31	4,31	3,15	3,63	3,63	2,22	2,70	0,450
0,232	0,732	0,146	0,107	0,607	0,121	0,0742	0,574	0,095
		6,84			8,17			

Соответствующие расчеты (начатые от верха колонны) без учета компонента D , дают:

Компонент	y_D	α	y/α	$4x_R$	$5y_T$	$5y_T/\alpha$
A	0,500	5,0	0,100	1,280	1,780	0,356
B	0,480	2,5	0,192	2,46	2,94	1,176
C	0,020	1,0	0,020	0,256	0,276	0,276
			0,312			1,808

$4x_T$	$5y_{T-1}$	$5y_{T-1}/\alpha$	$4x_{T-1}$	$5y_{T-2}$	$5y_{T-2}/\alpha$	x_{T-2}
0,788	1,288	0,258	0,486	0,986	0,197	0,078
2,60	3,08	1,232	2,324	2,804	1,122	0,444
0,611	0,631	0,631	1,190	1,210	1,210	0,478
		2,121			2,529	

Величины $4x_R$ для компонента A рассчитывались выше как $4(y/\alpha)/\Sigma(y/\alpha) = 4 \cdot 0,100/0,312 = 1,280$, а $5y_T$ — как $4x_R + y_D$ (индекс T относится к верхней тарелке). Приведенные выше расчеты показывают, что концентрации ключевых компонентов в жидкости становятся одинаковыми на четвертой тарелке снизу и на третьей сверху. Так как четвертая тарелка и тарелка $T-2$ одна и та же — тарелка питания, — то общее число необходимых для разделения тарелок равно 6.

В данном случае приближенный расчет дает очень близкий ответ по сравнению с более точным методом, хотя изменение содержания ключевых компонентов от любого конца колонны к тарелке питания несколько больше при приближенном методе, когда в каждом случае не учитывается один из неключевых компонентов. Очевидно, что результаты, полученные приближенным методом, дают большую ошибку, чем обнаруженная в данном примере, если содержание неключевых компонентов убывает по высоте колонны не так быстро, как это поступило, т. е. если величины относительной летучести α ключевых и неключевых компонентов более близки, чем в настоящем примере.

Приближенный метод также не позволяет непосредственно определить состав на тарелке питания. Однако, сопоставив два состава на тарелке питания (x_4 и x_{T-2}), так, чтобы отношение содержаний ключевых компонентов оставалось постоянным, можно найти такой состав на тарелке питания, который близок к полученному более точным методом расчета:

Компонент	Состав на тарелке питания, полученный		Компонент	Состав на тарелке питания, полученный	
	приближенным методом	более точным методом		приближенным методом	более точным методом
A	0,071	0,073	C	0,420	0,420
B	0,420	0,412	D	0,088	0,095

Пользуясь приближенным методом, прежде чем приступить к определению составов, необходимо предположить, что содержание ключевых компонентов x_4 и x_{T-2} одинаково. В этом методе пренебрегают каким-либо влиянием (на число необходимых тарелок) присутствия компонентов более легких, чем легкой ключевой компонент, на тарелках ниже тарелки питания. Обычно для исследования такого влияния добавляют небольшие количества более легких компонентов на несколько тарелок ниже тарелки питания и расчет «от тарелки к тарелке» повторяют до точки подачи питания. Требуется несколько приближений, поскольку тарелку для этого исследования надо выбирать так, чтобы концентрации добавляемых компонентов на тарелке питания, полученные последующим расчетом вверх по колонне, хорошо согласовались с составом, полученным расчетом «от тарелки к тарелке», начиная от верха колонны. Подобный же метод применяется для расчета содержания компонентов, более тяжелых, чем тяжелый ключевой компонент, на тарелках выше ввода питания¹.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПО ВЫСОТЕ КОЛОННЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ТАРЕЛКИ ПИТАНИЯ. ОБЛАСТЬ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА

Чтобы лучше понять, как изменяются составы по высоте колонны, полезно вычертить диаграмму номер тарелки — состав (рис. V-38 и V-39).

На рис. V-38 представлено изменение состава, которое имеет место в колонне, осуществляющей следующее разделение:

Компонент	Относительная летучесть	Состав, мол. доли		
		питание	дистиллят	кубовый продукт
A	5,0	0,25	0,50	Следы
B	1,6	0,25	0,49	0,01
C	1,0	0,25	0,01	0,49
D	0,2	0,25	Следы	0,50

Как и в примере 12, флегмовое число равно $4/1$, питание производится жидкостью при температуре кипения

и принимается равенство мольных потоков. В конденсаторе производится полная конденсация паров. Но так как извлечение ключевых компонентов в этом случае несколько лучше (примеси в них составляют

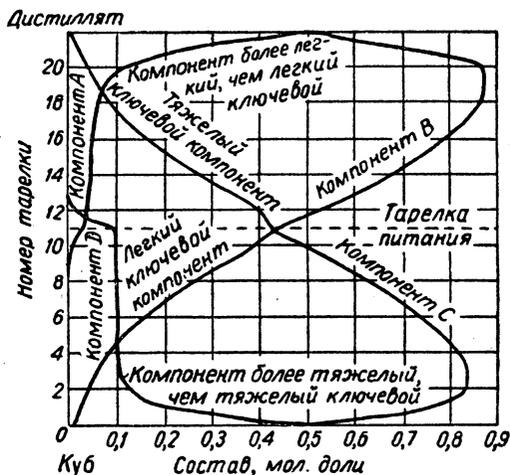


Рис. V-38. Типичная зависимость состава на тарелке от положения ее в колонне при разделении многокомпонентной смеси.

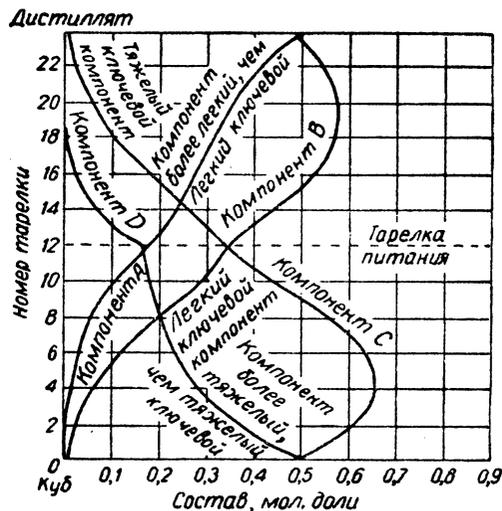


Рис. V-39. Типичная зависимость состава на тарелке от положения ее в колонне в случае разделения многокомпонентной смеси.

0,01 мол. доли, вместо 0,02), то разделение, как говорят, является более четким. Второе различие между этим случаем и примером 12 заключается в меньшей величине α ключевых компонентов, что является причиной увеличения числа тарелок от 6 (предыдущий случай) до 22.

Из рис. V-38 следует, что концентрация более легкого компонента, чем легкий ключевой (компонент A), быстро уменьшается от верха колонны вниз и достигает

¹ Robinson, Gilliland, Elements of Fractional Distillation, New York, 1950, pp. 261—270.

постоянной величины приблизительно после четырех тарелок. Подобным же образом концентрация компонента более тяжелого, чем тяжелый ключевой (компонент D), быстро уменьшается от низа колонны вверх, но после третьей тарелки также достигает постоянной величины. Такое поведение типично для неключевых компонентов, летучесть которых значительно отличается от летучести ключевых компонентов. Любой компонент будет достигать области постоянного состава, если расчеты от верха или низа колонны продолжать достаточно долго, но только компоненты, более легкие, чем легкий ключевой компонент, и обладающие большой относительной летучестью, а также компоненты, более тяжелые, чем тяжелый ключевой, и обладающие малой относительной летучестью, достигают области постоянного состава на небольшом числе тарелок.

Область постоянного состава легко рассчитывается без применения расчета «от тарелки к тарелке» — путем совместного решения уравнений равновесной и рабочей линии. Для легколетучих компонентов в укрепляющей секции концентрация в области постоянного состава равна:

$$x_n = \frac{x_D}{[(\alpha - 1)/(L/D)] + (\alpha x_{т. D}/x_{т. п})} \quad (V-72)$$

где x_D — содержание компонента в дистилляте; α — относительная летучесть компонента по отношению к тяжелому ключевому компоненту; L/D — флегмовое число, $x_{т. D}$ — содержание тяжелого ключевого компонента в дистилляте; $x_{т. п}$ — содержание тяжелого ключевого компонента в области постоянного состава. Так как в уравнении (V-72) предполагается, что компонент, более тяжелый, чем тяжелый ключевой, отсутствует в области постоянного состава, то $x_{т. п}$ можно вычислить после того, как будут получены по этому уравнению величины x_n для легкого ключевого компонента и для всех более легких компонентов. Очевидно, что принятые значения $x_{т. п}$ должны быть использованы в первичных расчетах для получения величин x_n .

Соответствующее уравнение для постоянного состава любого тяжелого компонента x_m в отгонной секции:

$$x_m = \frac{\alpha_l x_w}{(\alpha_l - \alpha)(L/W) + (\alpha x_{л. w}/x_{л. п})} \quad (V-73)$$

где α — относительная летучесть компонента m ; α_l — относительная летучесть легкого ключевого компонента (обе величины α взяты по отношению к тяжелому ключевому компоненту); L/W — отношение потока жидкости в исчерпывающей секции к потоку из куба; x_w — содержание компонента m в кубе; $x_{л. w}$ — содержание легкого ключевого компонента в кубе; $x_{л. п}$ — содержание легкого ключевого компонента в области постоянного состава.

Из уравнения (V-72) следует (применительно к данному случаю), что в укрепляющей секции область постоянного состава отвечает содержанию $x_A = 0,0311$, $x_B = 0,202$ и $x_C = 0,767$ мол. доли. Уравнение (V-73) показывает, что в исчерпывающей секции в области постоянного состава $x_B = 0,688$, $x_C = 0,217$ и $x_D = 0,0953$ мол. доли. Только неключевые компоненты, как показано на рис. V-38, достигают области постоянного состава, однако если бы расчеты «от тарелки к тарелке» продолжить от верха колонны вниз на 20—30 тарелок без учета питания, то концентрации ключевых компонентов

достигли бы расчетных величин в области постоянного состава в укрепляющей секции. Точно так же область постоянного состава в исчерпывающей секции будет получена, если продолжить расчет «от тарелки к тарелке» вверх по колонне, не учитывая питания.

Теперь можно дать объяснение зависимости, представленной на рис. V-38. Компонент A , будучи очень легколетучим, быстро изменяет концентрацию в направлении от верха колонны вниз, но как только он достигнет своей области постоянного состава, его концентрация почти не изменяется при переходе к каждой следующей тарелке. Концентрация самого тяжелого компонента D изменяется быстро при переходе от низа колонны вверх, но как только его концентрация достигнет области постоянного состава, изменения для каждой следующей тарелки будут также незначительны.

Представляет интерес поведение тяжелого ключевого компонента при переходе от низа колонны вверх. Хотя в отсутствие более тяжелых компонентов его концентрация сама по себе уменьшается нормально при переходе вверх по колонне, в нашем примере быстрое уменьшение концентрации компонента D вызывает соответствующее увеличение концентраций других компонентов. Если компоненты A и B на нижних тарелках присутствуют лишь в незначительных количествах, то существенно увеличиваться будет только концентрация компонента C . Однако как только концентрация ключевого компонента B достигнет достаточно большой величины, концентрация тяжелого ключевого компонента C на оставшихся тарелках начнет уменьшаться. Первоначальная тенденция изменения состава легкого ключевого компонента при переходе от верха колонны вниз на первых пяти тарелках в укрепляющей секции по тем же причинам становится обратной.

Влияние относительной летучести неключевых компонентов на изменение концентрации ключевых компонентов дополнительно представлено на рис. V-39. В этом примере сохраняются те же условия, как и в случае, описанном с помощью рис. V-38 и приведенной выше таблицы, за исключением того, что для компонента A $\alpha = 1,9$, а для компонента D $\alpha = 0,7$.

Эти изменения вызывают увеличение концентрации примесей неключевых компонентов в продуктах: компонент A присутствует в кубе в количестве $6,0 \cdot 10^{-4}$ мол. доли, компонент D — в дистилляте в количестве $1,1 \cdot 10^{-4}$ мол. доли. Хотя эти концентрации много больше найденных в предыдущем примере, они все же настолько малы, что концентрации других компонентов в продуктах остаются неизменными.

Из рис. V-39 следует, что неключевые компоненты не достигают областей постоянных составов, так как летучесть неключевых компонентов очень близка к летучести ключевых. Кривые изменения концентраций ключевых компонентов подобны кривым на рис. V-38, только максимальное содержание тяжелого ключевого компонента в отгонной секции меньше и максимум располагается выше по колонне. Объяснить это можно тем, что концентрация компонента, более тяжелого, чем тяжелый ключевой, уменьшается не так быстро, как в предыдущем случае. То же самое можно сказать о легком ключевом компоненте в укрепляющей секции, но здесь причиной служит медленное изменение концентрации компонента, более легкого, чем легкий ключевой.

Сравнение рис. V-38 и V-39 показывает, что когда α неключевых компонентов близки к α ключевых, требуется добавить две теоретические тарелки, даже если составы продуктов по ключевым компонентам одинаковы в обоих случаях.

РАСЧЕТЫ «ОТ ТАРЕЛКИ К ТАРЕЛКЕ» ДЛЯ СЛУЧАЯ, КОГДА ВЕЛИЧИНА α ИЗМЕНЯЕТСЯ

В примерах 12 и 13 предполагалось, что относительная летучесть любого компонента постоянна по всей высоте колонны. Однако в большинстве случаев величина α значительно изменяется с температурой, а в некоторых случаях является также функцией составов пара и жидкости. При проведении расчетов «от тарелки к тарелке» вверх состав жидкости определяют по материальному балансу с паром, поступающим с расположенной ниже тарелки, и кубовым продуктом, но при этом необходимо задаться в первом приближении температурой жидкости и равновесным составом пара для того, чтобы определить величину α . Равновесный состав пара затем рассчитывается по уравнению (V-71); температура проверяется расчетом давления пара для любого компонента по основному соотношению парожидкостного равновесия (V-7). Если рассчитанное из составов x и y давление равно давлению, которое соответствует принятой температуре, то эта температура верна. Может потребоваться ряд последовательных приближений, прежде чем будет определена соответствующая величина α . Если расчеты «от тарелки к тарелке» сделаны вниз по колонне, то состав пара определяется по материальному балансу. При этом необходимо задаваться температурой пара и равновесным составом жидкости. Методика проверки этих величин аналогична описанной выше.

Когда α заметно изменяется в зависимости от состава, обычно очень трудно заранее оценить даже приблизительно составы верхнего и нижнего продуктов. В таких случаях расчеты «от тарелки к тарелке» для колонны в целом часто необходимо повторять вновь и вновь, прежде чем будет получен желательный результат. Как уже упоминалось выше, при этом полезно использовать автоматические счетно-вычислительные машины.

НЕРАВНЫЕ МОЛЬНЫЕ ПОТОКИ

В примерах 12 и 13 предполагалось равенство мольных потоков в укрепляющей и исчерпывающей секциях колонны, т. е. постоянные скорости пара и жидкости по колонне в целом. Это предположение несправедливо, если 1) теплота испарения изменяется с температурой или в зависимости от природы компонента; 2) теплоты растворения достаточно велики; 3) имеются значительные потери тепла.

Чтобы рассчитать изменение скоростей потоков пара и жидкости от одной тарелки к другой, необходимо применить уравнение теплового баланса. Соотношения общего теплового баланса [уравнения (V-55)–(V-57)], введенные для бинарных смесей, применимы также и для многокомпонентных смесей. Эти уравнения, однако, наиболее удобно применять в сочетании с общими уравнениями материального баланса [уравнения (V-45) и (V-48)] и с уравнениями баланса для компонентов [уравнения (V-47) и (V-49)]. В результате для укрепляющей секции получаем:

$$\frac{L_{n+1}}{D} = \frac{\sum x_D \bar{i}_D + (Q_{\text{коня}}/D) - \sum x_D \bar{i}_n}{\sum x_{n+1} \bar{i}_n - \sum x_{n+1} \bar{i}_{n+1}} \quad (\text{V-74})$$

Для исчерпывающей секции соответствующее выражение принимает вид:

$$\frac{V_m}{W} = \frac{(Q_{\text{исп}}/W) - \sum x_W \bar{i}_W + \sum x_W \bar{i}_{m+1}}{\sum y_m \bar{i}_m - \sum y_m \bar{i}_{m+1}} \quad (\text{V-75})$$

Здесь \bar{i}_D — парциальная энтальпия каждого компонента в дистилляте, ккал/моль; \bar{i}_W , \bar{i}_{m+1} и \bar{i}_{n+1} — парциальные энтальпии для каждого компонента в кубовом продукте и в жидкости, покидающей тарелки $m+1$ и $n+1$, соответственно; \bar{i}_n , \bar{i}_m — парциальные энтальпии каждого компонента в паре, покидающем тарелки n и m , соответственно.

Уравнение (V-74) применяют обычно при расчете «от тарелки к тарелке», который начинают от верха колонны. В этих расчетах величины D , x_D , \bar{i}_D и $Q_{\text{коня}}$ должны быть известны. Кроме того, температура и состав жидкости, поступающей на верхнюю тарелку или покидающей ее, легко рассчитываются по уравнению парожидкостного равновесия, — таким образом, x_{n+1} и \bar{i}_{n+1} тоже известны. Неизвестными остаются только L_{n+1} и \bar{i}_n для каждого компонента. Этими величинами задаются (часто для этого требуется задаться только температурой) и затем приближенно рассчитывают L_{n+1} . Из этой приближенной величины по уравнению (V-45) находят V_n , а y_n вычисляют по уравнению (V-47). Температуры насыщенного пара, состав которого был рассчитан, и сам состав пара достаточны для проверки принятых величин \bar{i}_n . При использовании уравнения (V-75) для расчетов «от тарелки к тарелке», проводимых вверх в исчерпывающей секции, необходимо задаться величинами \bar{i}_{m+1} , которые впоследствии проверяются (после того, как будут получены приближенные значения V_m , L_{m+1} , x_{m+1} и температура жидкости на тарелке $m+1$).

Для идеальных растворов при низких давлениях парциальные энтальпии численно равны энтальпиям чистых компонентов и являются функцией только температуры. Для растворов, неидеальных в жидкой фазе, теплота растворения часто достаточно велика, и поэтому парциальные энтальпии значительно отличаются от энтальпий чистых компонентов. При умеренных и высоких давлениях парциальные энтальпии вероятно отличаются от энтальпий чистых компонентов и зависят от состава смеси¹.

Для особых случаев, когда энтальпия существенно не зависит от состава и температуры, но изменяется с природой компонента (вместе с теплотой испарения), Робинсон и Гиллиленд² приводят полезную методику, основанную на псевдомольных долях и псевдовеличинах потоков.

МИНИМАЛЬНОЕ ФЛЕГМОВОЕ ЧИСЛО

Минимальным флегмовым числом в колонне принято считать то наименьшее флегмовое число, при котором может быть получено требуемое разделение ключевых компонентов. Так как минимальное флегмовое число предполагает бесконечное число тарелок, то все компоненты, более легкие, чем легкий ключевой (и обладающие значительно большей относительной летучестью), отсутствуют в кубовом продукте, а все компоненты, более тяжелые, чем тяжелый ключевой, отсутствуют в дистилляте.

Таким образом, если производится расчет «от тарелки к тарелке» от верха колонны, работающей при минимальном флегмовом числе, то при этом учитывается

¹ Canjar, Edmister, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 7, 49, 73–84, 85–91 (1953). — Papadopoulos, Pigford, Friction, Chem. Eng. Progr., Simp. Ser. 7, 49, 119 (1953).

² Robinson, Gilliland, Elements of Fractional Distillation, New York, 1950, pp. 158–160, 276–283.

только тяжелый ключевой компонент и легкие компоненты. В этих условиях при бесконечном числе теоретических тарелок каждый компонент достигает своей области постоянного состава. Подобным же образом при расчете числа тарелок от низа колонны вверх легкий ключевой компонент и тяжелые компоненты достигают своих областей постоянного состава. Две области постоянного состава, полученные в процессе расчета, однако, не идентичны, так как в первом случае отсутствуют компоненты более тяжелые, чем тяжелый ключевой, а во втором случае — более легкие, чем легкий ключевой. Фактически область постоянного состава в укрепляющей секции лежит значительно выше, а в исчерпывающей — значительно ниже тарелки питания. Правильность этого предположения становится очевидной, если рассмотреть расчеты «от тарелки к тарелке» от места ввода исходной смеси. На тарелке питания все компоненты присутствуют в определенных количествах, и расчеты от тарелки питания вниз, продолженные для бесконечного числа тарелок, приведут к исчезновению всех компонентов, более легких, чем легкий ключевой. После их исчезновения будет достигнута область постоянного состава в исчерпывающей секции колонны. Подобным же образом расчеты «от тарелки к тарелке», начатые от тарелки питания и продолженные вверх, приводят к области постоянного состава в укрепляющей секции после того, как исчезнут компоненты, более тяжелые, чем тяжелый ключевой компонент. Если многокомпонентная смесь не содержит компонентов, более легких, чем легкий ключевой, то область постоянного состава для исчерпывающих секций находится на тарелке питания, а в укрепляющей секции начинается выше тарелки питания. Только в случае бинарной смеси обе области постоянного состава начинаются на тарелке питания.

Точный метод определения минимального флегмового числа заключается в следующем.

1. Задается величина минимального флегмового числа.

2. Из известных составов дистиллята и кубового продукта производится расчет «от тарелки к тарелке» от каждого конца колонны по направлению к центру до области постоянного состава (по существу до неизменного состава на тарелках), или при условии постоянства величины α и равенства мольных потоков применяются уравнения (V-72) и (V-73) для получения концентраций в областях постоянных составов.

3. Добавляются небольшие количества компонентов, более легких, чем легкий ключевой компонент, в начальной области постоянного состава исчерпывающей секции колонны и производится расчет «от тарелки к тарелке» вверх по колонне. Учитывается ввод питания в соответствующей точке и расчет продолжается по другую сторону от ввода питания до тех пор, пока по существу не исчезнут компоненты, более тяжелые, чем тяжелый ключевой компонент. Эти расчеты дают приближенную величину концентраций для области постоянного состава в укрепляющей секции.

4. Сравниваются результаты в области постоянного состава для укрепляющей секции, полученные по пунктам 3 и 2.

5. Если получено согласие в составах, то заданная величина минимальной флегмы верна; если согласия нет, то необходимо задаться новой величиной и весь расчет повторить.

Только что описанный точный метод весьма трудоемок. Иногда требуется только приблизительный ответ. Кольборн¹ разработал упрощение корреляции отноше-

ния содержаний легкого и тяжелого ключевых компонентов в области постоянного состава в укрепляющей секции r_m , деленного на соответствующее отношение r_n в области постоянного состава в отгонной секции:

$$\frac{r_m}{r_n} = \frac{1}{(1 - \sum C_m \alpha x_m)(1 - \sum C_n x_n)} \quad (V-76)$$

В уравнении (V-76) величины $C_m \alpha x_m$ рассчитываются для каждого компонента, более тяжелого, чем тяжелый ключевой компонент, и суммируются. Соответствующие величины C_m берутся по рис. V-40; x_m — концентрация в области постоянного состава отгонной

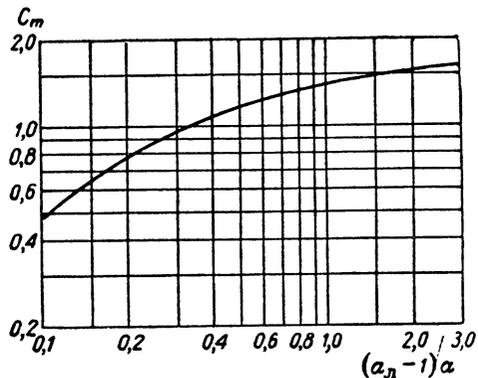


Рис. V-40. Фактор согласованности C_m , изменяемый в уравнении (V-76).

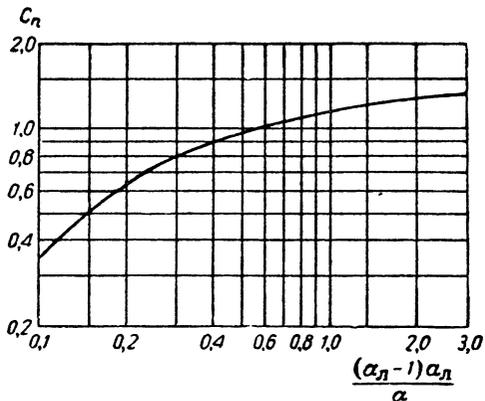


Рис. V-41. Фактор согласованности C_n , изменяемый в уравнении (V-76).

секции. Величины $C_n x_n$ рассчитываются для каждого компонента, более легкого, чем легкий ключевой компонент; величины C_n берутся по рис. V-41; x_n — концентрация в области постоянного состава укрепляющей секции.

Метод Кольборна для определения минимального флегмового числа можно изложить следующим образом.

1. Задается величина минимального флегмового числа.

2. По уравнениям (V-72) и (V-73) рассчитываются концентрации в областях постоянного состава, а затем определяется величина отношения r_m/r_n .

3. Рассчитывается величина отношения r_m/r_n по уравнению (V-76).

¹ Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 37, 805 (1941).

4. Сравниваются величины r_m/r_n , полученные по пунктам 2 и 3. Если эти величины совпадают, то заданная величина минимального флегмового числа была выбрана правильно; если эти величины не совпадают, то расчет повторяют вновь. В методе Кольборна предполагается равенство мольных потоков по высоте колонны и используются величины α , которые относятся к областям постоянного состава.

По методу Андервуда¹, расчеты могут быть упрощены для случаев, когда величины α постоянны и когда принимается равенство мольных потоков. Минимальное флегмовое число находят решением уравнения:

$$\left(\frac{L}{D}\right)_{\min} + 1 = \frac{\alpha_A^x DA}{\alpha_A - \theta} + \frac{\alpha_B^x DB}{\alpha_B - \theta} + \frac{\alpha_C^x DC}{\alpha_C - \theta} + \dots + \frac{\alpha_Z^x DZ}{\alpha_Z - \theta} \quad (V-77)$$

Величина θ (если она лежит между величинами α ключевых компонентов) определяется решением следующего уравнения:

$$\frac{\alpha_A^z FA}{\alpha_A - \theta} + \frac{\alpha_B^z FB}{\alpha_B - \theta} + \frac{\alpha_C^z FC}{\alpha_C - \theta} + \dots + \frac{\alpha_Z^z FZ}{\alpha_Z - \theta} = 1 - q \quad (V-78)$$

Здесь индексы A, B, C, \dots, Z относятся к отдельным компонентам в порядке уменьшения летучести, индексы D и F — к дистилляту и продукту питания соответственно; q характеризует термические условия питания и определяется по уравнению (V-52); $z_{FA}, z_{FB}, z_{FC}, \dots, z_{FZ}$ обозначают мольную долю компонентов A, B, C, \dots, Z в общем питании.

Если в питании содержится компонент, величина α которого лежит между величинами α ключевых компонентов (так называемый распределяемый компонент), то уравнение (V-78) решают для двух значений θ , которые лежат между величинами α ключевых компонентов. Если величина x_D для распределяемого компонента неизвестна [то же относится к величине $(L/D)_{\min}$], то необходимо написать уравнение (V-77) дважды, используя сначала одну, а затем вторую величину θ . Затем два полученных уравнения могут быть решены относительно двух неизвестных $(L/D)_{\min}$ или, наоборот, относительно содержания распределяемого компонента в дистилляте².

Пример 14. Рассмотрим методы расчета минимального флегмового числа для разделения, описанного на стр. 356. Подставляя соответствующие величины в уравнение (V-78), получаем:

$$\frac{5 \cdot 0,25}{5 - \theta} + \frac{1,6 \cdot 0,25}{1,6 - \theta} + \frac{1,0 \cdot 0,25}{1,0 - \theta} + \frac{0,2 \cdot 25}{0,2 - \theta} = 1 - 1 = 0$$

Методом последовательных приближений находим, что значение θ , находящееся между 1,0 и 1,6 и удовлетворяющее представленному выше выражению, равно 1,197. Далее, подставляя θ в уравнение (V-77), получаем:

$$\left(\frac{L}{D}\right)_{\min} + 1 = \frac{5 \cdot 0,50}{5 - 1,197} + \frac{1,6 \cdot 0,49}{1,6 - 1,197} + \frac{1,0 \cdot 0,01}{1,0 - 1,197}$$

Отсюда $(L/D)_{\min} = 1,55$.

Та же самая задача может быть решена по методу Кольборна. Принимая $(L/D)_{\min} = 1,55$. Затем по уравнению (V-72) при $(L/D) = 1,55$ находим концентрации в области постоянного состава для верхней секции, которые равны: $x_A = 0,079$, $x_B = 0,505$ и $x_C = 0,416$. По уравнению (V-73) при $(L/W) = 3,55$ находим концентрации в области постоянного состава для нижней секции, равные $x_A = 0,474$, $x_C = 0,365$ и $x_D = 0,161$. Тогда $r_m/r_n = (0,474 : 0,365 / 0,505 : 0,416) = 1,073$. Далее необходимо проверить

величину отношения r_m/r_n по уравнению (V-76). По рис. V-4 получаем $C_m = 0,55$ для компонента, более тяжелого, чем тяжелый ключевой, и по рис. V-41 находим $C_n = 0,62$ для компонента, более легкого, чем легкий ключевой компонент. Подставляя эти величины в уравнение (V-76), рассчитываем отношение:

$$\frac{r_m}{r_n} = \frac{1}{(1 - 0,55 \cdot 0,2 \cdot 0,161)(1 - 0,62 \cdot 0,079)} = 1,07$$

Так как это отношение совпадает с величиной, полученной по уравнениям (V-72) и (V-73), то принятая величина минимальной флегмы верна.

В колоннах, в которых относительная летучесть и скорость внутренних потоков изменяются от тарелки к тарелке, минимальное флегмовое число может быть рассчитано по методу Бачелора¹. В этом методе используется техника релаксации с целью получения на последующих ступенях расчета большей схожести с истинной величиной минимальной флегмы с любой степенью точности.

МИНИМАЛЬНОЕ ЧИСЛО ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК (ПОЛНАЯ ФЛЕГМА)

Уравнение Фенске — Андервуда [уравнение (V-60)] применяется для расчета разделения любых двух компонентов многокомпонентной смеси, так же как и для случая разделения бинарной смеси.

Ограничением является лишь требование постоянства относительной летучести. Если α изменяется по высоте колонны, то должен быть применен метод расчета «от тарелки к тарелке». Если уравнение (V-60) применить к ключевым компонентам в примере 13, то получаем число теоретических тарелок при полном возврате флегмы

$$n = \frac{\lg [(0,49 : 0,01) / (0,01 : 0,49)]}{\lg 1,6} = 16,5$$

т. е. значительно меньше 22 — числа теоретических тарелок, необходимых при флегмовом числе 4/1 (в 2,58 раза больше минимального флегмового числа).

ОПТИМАЛЬНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ТАРЕЛКИ ПИТАНИЯ

В случае дистилляции бинарных смесей для получения максимального разделения исходная смесь должна вводиться на определенную тарелку. Гиллиленд² показал, что если питание производится жидкостью при температуре кипения, то правильно вводить ее на ту тарелку, где отношение ключевых компонентов в жидкой фазе равно отношению этих компонентов в исходной смеси или, если составы не могут точно соответствовать, исходную смесь необходимо вводить на тарелку, на которой отношение легкого ключевого компонента к тяжелому немного меньше, чем в питании.

Когда тепловая характеристика питания отличается от тепловой характеристики жидкости при температуре кипения, то, как показал Гиллиленд, оптимальное положение тарелки питания является функцией отношения составов ключевых компонентов в месте пересечения рабочих линий. Это отношение (x_n/x_t) определяется по уравнению:

$$\left(\frac{x_n}{x_t}\right)_i = \frac{Fz_{n,F} + (V_n/V_m - 1)Wx_{n,W}}{Fz_{t,F} + (V_n/V_m - 1)Wx_{t,W}} \quad (V-79)$$

¹ Underwood, J. Inst. Petrol., 32, 614 (1946).

² Underwood, Chem. Eng. Progr., 44, 612 (1948).

¹ Bachelor, Petrol. Refiner, 36 (6), 161 (1957).

² Gilliland, Ind. Eng. Chem., 32, 918 (1940).

где $z_{л. F}$, $z_{т. F}$ — содержание легкого и тяжелого ключевых компонентов в исходной смеси.

Оптимальное положение тарелки питания тогда будет следующим.

Случай 1. Питание производится либо только жидкостью, либо, если она частично испаряется, пар вводится таким образом, что вступает в непосредственный контакт с жидкостью на тарелке питания. Для этих условий действует правило:

$$\left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_f \leq \left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_i \leq \left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_{f+1} \quad (V-80)$$

где индекс f относится к тарелке питания, $f+1$ — к тарелке выше ввода питания, а i — к точке пересечения рабочих линий.

Случай 2. Питание производится смесью пара и жидкости, которые находятся в равновесии. Жидкая фаза смешивается с жидкостью на тарелке питания, а паровая — с паром на тарелке питания. Для этого случая верно правило:

$$\left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_f \leq \left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_F \leq \left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_{f+1} \quad (V-81)$$

где индекс F относится к жидкой фазе питания.

Случай 3. Питание производится перегретым паром, который смешивается с паром на тарелке питания, но не вступает в контакт с жидкостью на тарелке. Для данного случая близко подходит правило:

$$\left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_{f+1} \leq \left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_i \leq \left(\frac{x_{л}}{x_{т}}\right)_{f+2} \quad (V-82)$$

Приведенные выше соотношения не вполне справедливы, так как не учитывают влияния изменения составов неключевых компонентов. Чтобы точно определить оптимальное положение тарелки питания, полезно сделать ряд расчетов для условий вблизи тарелки питания. Начиная на несколько тарелок ниже предполагаемой тарелки питания, производятся расчеты «от тарелки к тарелке» вверх, при этом проверяется, будет ли обогащение на каждой тарелке соответствовать исчерпывающей секции или изменение концентраций соответствует укрепляющей секции. Таким методом положение тарелки питания определяется вполне точно.

КРАТКАЯ СВОДКА ТОЧНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА

Если рассчитывается колонна для разделения многокомпонентной смеси, то обычно фиксируются условия питания и распределение ключевых компонентов в продуктах. Желательно рассчитать необходимое число теоретических тарелок, рабочее флегмовое число и положение тарелки питания.

Порядок точного метода расчета следующий. Сначала рассчитывается минимальное флегмовое число, а затем выбирается рабочее флегмовое число, которое часто принимается равным $1,3 (L/D)_{\min}$. Далее необходимо задать распределением неключевых компонентов в дистилляте и кубовом продукте и, исходя из принятых величин, произвести расчет «от тарелки к тарелке» в направлении от верха и низа колонны к тарелке питания. Изменения величин α и скоростей паро-жидкостных потоков, если необходимо, должны быть приняты во внимание при расчетах. Положение тарелки питания определяется, когда отношение ключевых компонентов достигнет величины, определяемой по уравнениям

(V-80) — (V-82). В первом приближении содержание неключевых компонентов не будет соответствовать тарелке питания, поэтому необходимо скорректировать содержание неключевых компонентов в дистилляте и кубовом продукте и затем повторить эти расчеты до тех пор, пока не будет получено достаточно близкого соответствия в составах на тарелке питания. Этот метод известен как метод Льюиса и Мачесона¹.

Основным недостатком этого метода является невозможность успешно предсказать распределение неключевых компонентов в продуктах. Как уже указывалось, если α неключевых компонентов значительно отличаются от α ключевых компонентов, то можно предположить, что компонент, более легкий, чем легкий ключевой, будет отсутствовать в исчерпывающей секции, а более тяжелый, чем тяжелый ключевой, — в укрепляющей. На основании этих предположений можно затем рассчитать число тарелок. Если же нельзя сделать таких предположений, то полезно использовать приближенные уравнения Хенстебека² для установления распределения неключевых компонентов. Если нанести на график зависимость величины $\lg(Dx_D/Wx_W)$ для двух ключевых компонентов от α , то полученные в результате две точки можно соединить прямой линией. Затем можно получить распределение неключевых компонентов, продолжив эту прямую линию для любого неключевого компонента (если известна его α).

Если требуется рассчитать раздельную способность существующей колонны, то число тарелок, положение тарелки питания, условия питания и флегмовое число считаются обычно известными и задачей расчета является определение состава полученных продуктов. В этом случае полезно использовать метод Тиле и Гедде³. Согласно этому методу, составы дистиллята и кубового продукта считаются якобы неизменяемыми, а представляющие интерес отношения концентраций на тарелке к соответствующим конечным концентрациям успешно рассчитываются для каждой тарелки по видоизмененному методу расчета «от тарелки к тарелке». Например, для исчерпывающей секции паро-жидкостное соотношение дается в виде:

$$\frac{y_m}{x_W} = K_m \frac{x_m}{x_W} \quad (V-83)$$

где K_m — K -фактор для тарелки m , определяемый по уравнению (V-31).

Для укрепляющей секции паро-жидкостное соотношение имеет вид:

$$\frac{x_n}{x_D} = \frac{y_n/x_D}{K_n} \quad (V-84)$$

Очевидно, что величины α не пригодны для такого типа расчетов.

Соотношения для рабочих линий получаются делением обеих частей обычного уравнения рабочей линии для укрепляющей секции [уравнение (V-47)] на x_D и обеих частей уравнения рабочей линии для исчерпывающей секции [уравнение (V-49)] на x_W ; в результате имеем:

$$\frac{y_n}{x_D} = \frac{L_{n+1}}{V_n} \left(\frac{x_{n+1}}{x_D} - 1 \right) + 1 \quad (V-85)$$

$$\frac{x_{m+1}}{x_W} = \frac{V_m}{L_{m+1}} \left(\frac{y_m}{x_W} - 1 \right) + 1 \quad (V-86)$$

¹ Lewis, Matheson, Ind. Eng. Chem., 24, 494 (1932).
² Hengstebeck, Trans. Am. Inst. Engrs, 42, 300 (1946).
³ Thiele, Geddés, Ind. Eng. Chem., 26, 289 (1933).

Пример 15. Рассмотрим расчет «от тарелки к тарелке», начиная от куба, для трехкомпонентной смеси и для отношения $V_m/L_{m+1} = 0,8$. Принимаем температуру куба равной t_W , для которой K -факторы даны ниже. Состав жидкости на нижней тарелке (тарелке 1) в виде соотношений x_1/x_W затем рассчитывается следующим образом:

Компо- нент	Состав кубового продукта	K_W	y_W/x_W по уравнению (V-83)	x_1/x_W по уравнению (V-86)
A	$x_W/x_W = 1$	2,0	2,0	1,8
B	$x_W/x_W = 1$	1,2	1,2	1,16
C	$x_W/x_W = 1$	0,5	0,5	0,60

После того как будет принята новая температура для тарелки 1, расчеты продолжаются для следующей ступени:

Компо- нент	x_1/x_W	K_1	y_1/x_W по уравнению (V-83)	x_2/x_W по уравнению (V-86)
A	1,80	1,8	3,24	2,79
B	1,16	1,0	1,16	1,13
C	0,60	0,33	0,20	0,36

Очевидно, что расчеты этого типа могут быть продолжены вверх до тарелки питания, а также могут быть проведены от верха колонны вниз к тарелке питания при условии, что задаются температурный профиль для тарелок существующей колонны и отношение L/V для укрепляющей секции.

Пар, покидающий тарелку питания, имеет тот же самый состав, независимо от того, проводится ли расчет в направлении от верха колонны вниз или от низа колонны вверх, так что отношение $(y_F/x_W)/(y_F/x_D)$, если оно рассчитывается для каждого компонента, равно x_D/x_W . Эти отношения x_D/x_W могут быть затем использованы для расчета общего количества молей дистиллята D по уравнению:

$$\frac{z_A}{(D/F) [1 - (x_{AW}/x_{AD})] + (x_{AW}/x_{AD})} + \frac{z_B}{(D/F) [1 - (x_{BW}/x_{BD})] + (x_{BW}/x_{BD})} + \dots = 1 \quad (V-87)$$

где z_A — молярная доля компонента A в исходной смеси; F — общее количество исходной смеси, моль; x_{AW}/x_{AD} — отношение x_W/x_D для компонента A . После того как найдена величина D , величина W определяется по разности $F - D$, и частные значения x_D могут быть получены, если уравнение (V-44) написать в виде $Fz_F = Dx_D + W(x_W/x_D)x_D$. После этого рассчитываются концентрации каждого компонента на отдельных тарелках; если эти величины в сумме для каждой тарелки не дают единицы, то принятый температурный профиль ошибочен и расчеты должны быть повторены для новых принятых величин температур.

Систематический метод определения температурных профилей колонны был дан Хаммелем¹. Другие модификации метода Тиле и Гедде были предложены Ри и Хенсоном², а также Оплером и Хитцем³. В последней

работе метод Тиле и Гедде используется для получения первого приближенного распределения компонентов в дистилляте и кубовом продукте, после чего производится расчет по методу Льюиса и Мачесона, который основан на уже рассчитанном распределении компонентов в продуктах отбора и применяется для определения более точного температурного профиля, а последний используется при повторном расчете по методу Тиле и Гедде для получения более точного распределения компонентов в продуктах. Такой процесс повторяется до получения точных результатов.

Использование факторов абсорбции и десорбции при расчете колонн для разделения многокомпонентных смесей было предложено Брауном и Соудерсом¹. Данные о применении этого метода расчета многокомпонентных смесей опубликованы Эдмистером².

ПРИМЕНЕНИЕ АВТОМАТИЧЕСКИХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МАШИН

Значительной частью точного метода расчета, описанного выше, является метод последовательных приближений, что указывает на целесообразность использования вычислительных машин при расчете колонн, применяемых для дистилляции многокомпонентных смесей. Наличие таких машин в большинстве организаций благоприятствует развитию в настоящее время точных, хотя и весьма трудоемких, методов расчета по сравнению с приближенными методами, которые интенсивно применялись в предыдущие годы. Программирование для вычислительных машин при расчете колонн, используемых для разделения многокомпонентных смесей, протекает в двух направлениях: 1) развитие уже существующих методов расчета, которые ранее осуществлялись вручную, и 2) разработка новых точных методов расчета, которые до появления вычислительных машин практически не могли применяться из-за слишком большой сложности.

Программирование для вычислительных машин, основанное на существующих методах расчета

В случае программирования этого типа используется метод Льюиса — Мачесона или метод Тиле — Гедде, или же их модификации.

Расчет на вычислительной машине по методу Льюиса — Мачесона наталкивается на следующие трудности: 1) необходимость разработки несложных методов для оценки приближенных величин распределения компонентов в продуктах, с тем чтобы последующие приближения дали быструю сходимость с точным решением, и 2) необходимость правильных оснований при выборе начальных приближенных величин.

Боннер³ сделал ряд рекомендаций по этому вопросу. Он предложил вначале считать, что легколетучие компоненты не появляются в кубовом продукте, а тяжелые — в дистилляте, а затем заменить нулевые расходы на расходы 10^{-40} моль/ч; он предложил также принять линейный профиль температур во всем интервале температур и считать скорость паров постоянной независимо от условий питания. Далее на электронной ма-

¹ Hummel, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 40, 445 (1944).

² Rea, Hanson, Petrol. Refiner. 31 (11), 139 (1952).

³ Opler, Heitz, Ind. Eng. Chem., 43, 2465 (1951).

¹ Brown, Souders, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 30, 438 (1934).

² Edmister, Am. Inst. Chem. Engrs. J., 3, 165 (1957).

³ Bonner, Petrol. Processing, 11 (6), 64 (1956); Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 2, 55, 87 (1959).

шине на основе принятых предположений производился первый расчет «от тарелки к тарелке» и в последующих приближениях пересчитывался каждый из этих факторов при условии, что два других оставались постоянными. Боннер установил, что «несмотря на грубость применяемого метода, можно очень быстро получить хорошую сходимость результатов». После каждого приближенного расчета Боннер коррелировал скорость отбора каждого компонента в дистилляте и кубовом продукте с помощью фактора, характеризующего степень «несоответствия» этого компонента на тарелке питания.

Метод расчета на вычислительной машине, рекомендованный Шелтоном и Мак-Интайром¹, в основном аналогичен методу Боннера.

Розе и его сотрудники² указали, что затруднения, иногда встречающиеся в процессе расчета на вычислительной машине, уже обсуждались при выборе правильных приближенных величин.

Листер и др.³ рекомендуют метод расчета на вычислительной машине, который быстро приводит к правильному решению. Они использовали метод Тиле и Гедде для расчета предварительных величин отношений скоростей отбора кубового продукта и дистиллята (b/d) для каждого компонента, и эти величины исправлялись затем таким образом, чтобы была получена требуемая общая скорость отбора дистиллята и соблюдался общий материальный баланс. Исправления производились с помощью множителя θ , который одинаков для всех компонентов, по соотношению $(b/d)_{испр} = \theta(b/d)_{принят}$. Выбор величины θ осуществлялся с помощью обычной вычислительной машины, в которой применяется метод Ньютона. Эти же авторы рекомендуют два «коррелирующих метода», которые позволяют быстрее достигать сходимости и получать точный ответ. Первый из них заключается в улучшении методики установления профиля температур, а второй — в компенсации отклонений расчетных величин скоростей отбора дистиллята. Эти отклонения возникают в третьем приближении, когда впервые используется тепловой баланс. Применение расчетной методики несложно, и авторами были получены сходящиеся решения более чем для пятидесяти примеров. Обширный опыт, лежащий в основе метода Листера, и хорошие результаты делают его чрезвычайно заманчивым для широкого применения при ректификации углеводородов. Детальное программирование по методу Листера осуществлено для вычислительной машины IBM-705⁴.

В программе для расчета ректификации многокомпонентной смеси, составленной специально для машины IBM-704, используются принятые «начальные» величины соответствующих переменных вверху и в низу колонны и выполняется расчет «от тарелки к тарелке» для получения значений других переменных в колонне⁵. Несоответствия между материальным и тепловым балансами на тарелке питания вызывают необходимость принять новые начальные величины, используя соответственно приспособленную форму метода Ньютона. Авторы установили, что метод Ньютона иногда уменьшает сходимость, поэтому необходимо корректировать приближенные величины. В статье не приводится специаль-

ного примера, а дана только оценка четырех или пяти типов задач. Время решения задачи на этой большой вычислительной машине составляет приблизительно 12 мин.

Составлена программа для смеси, состоящей из десяти компонентов, для которой коэффициенты активности в жидкой фазе значительно отличаются от единицы¹. При этом установлено, что для обеспечения сходимости могут потребоваться обычные расчеты без использования машин.

Предложен ряд методов, полезных при разработке программ вычислительной машины для получения конечного ответа при устойчивой сходимости в условиях, когда относительная летучесть широко изменяется с составом². Однако ни один из этих методов не может быть использован во всех случаях.

Представлены результаты экспериментов по расчету числа тарелок, необходимых для разделения смеси метанол — этанол — вода³. Продемонстрирована возможность использования аналоговой вычислительной машины для метода расчета «от тарелки к тарелке» в колонне, применяемой для разделения смеси ацетон — этилен методом экстрактивной дистилляции⁴.

Пример 16⁵. Использовалась средней скорости вычислительная машина типа Bendix G-15D и стандартная программа Bendix для случая дистилляции многокомпонентной смеси⁶. Эта программа первоначально была составлена Dow Chemical Co и позднее приспособлена к системе Intercom 1000.

Программа Bendix позволяет рассчитать составы наверху и в низу колонны, исходя из данных по составу и тепловой характеристики питания, величины флегмового числа, числа теоретических тарелок выше и ниже тарелки питания, степени извлечения одного из компонентов в дистилляте (v %) и данных по относительной летучести компонентов. При программировании предполагается постоянно относительной летучести и равенство мольных потоков в укрепляющей и исчерпывающей секциях. В расчетах могут быть, однако, учтены колебания этих величин. Метод может быть приспособлен для системы, имеющей до 10 компонентов.

Решение на машине производится следующим образом. Задается произвольным количеством каждого компонента в дистилляте и кубовом продукте (в молях), затем производится расчет от «тарелки к тарелке», начиная от низа и от верха колонны по направлению к тарелке питания. Степень несоответствия на тарелке питания используется для того, чтобы вновь задаться количеством компонента в дистилляте и кубовом продукте. Расчет повторяют до полного соответствия в составах, полученных для тарелки питания.

Рассмотрим следующий случай. Условия питания:

Компонент	Относительная летучесть	Количество в исходной смеси, моль/ч	Компонент	Относительная летучесть	Количество в исходной смеси, моль/ч
A	1,9	25	C	1,0	25
B	1,6	25	D	0,7	25

Исходная смесь — жидкость при температуре кипения. Флегмовое число равно 4/1. В обеих секциях колонны имеется 12 теоретических тарелок. Куб обогревается глущим паром, и производится полная конденсация паров. Принимается постоянно относительной летучести и равенство мольных потоков по колонне. Требуется рассчитать составы дистиллята и кубового продукта для случая извлечения 98% компонента B в дистил-

¹ Shelton, McIntire, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 21, 55, 69 (1959).

² Rose et al., Ind. Eng. Chem., 50, 737 (1958).

³ Lyster et al., Petrol. Refiner, 38 (6), 221 (1959); 38 (7), 151 (1959); 38 (10), 139 (1959); 39 (8), 121 (1960).

⁴ Chem. Eng. Progr., 55 (7), 90 (1959).

⁵ Greenstadt, Bard, Morse, Ind. Eng. Chem., 50, 1644 (1958).

¹ Mills, Chem. Eng. Progr., 55 (7), 93 (1959).

² Edison, M. S. Thesis in Chemical Engineering, Univ. Delaware, 1961.

³ Rose et al., Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 21, 55, 79 (1959).

⁴ O'Brien, Franks, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 21, 55, 25 (1959).

⁵ Детальное описание расчета см.: Edison, M. S. Thesis in Chemical Engineering, Univ. Delaware, 1961.

⁶ Application Section Project 94, Bendix Computer Div., Bendix Aviation Corp., Los Angeles, July 24, 1959.

ляте. (Эти условия по существу те же, что и в примере на стр. 356—357).

Первый этап расчета — нахождение распределения компонента *B* в дистилляте и кубовом продукте. Затем задается произвольное распределение других компонентов:

Компонент	Количество, моль/ч		Компонент	Количество, моль/ч	
	в дистилляте	в кубовом продукте		в дистилляте	в кубовом продукте
A	25,0	0,0001	C	0,0001	25,0
B	24,5	0,5	D	0,0001	25,0

После того как будут произведены расчеты «от тарелки к тарелке» от каждого из концов колонны к тарелке питания

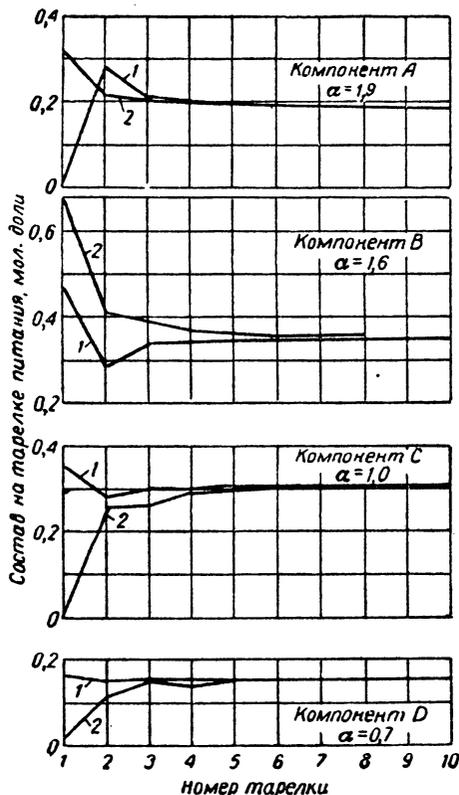


Рис. V-42. Составы на тарелке питания, полученные расчетом „от тарелки к тарелке“, начатым от верха колонны вниз и от низа колонны вверх. Показана сходимость этих составов после применения метода последовательных приближений на вычислительной машине.

Направление расчета «от тарелки к тарелке»: 1 — от низа колонны вверх; 2 — от верха колонны вниз.

и получено первое приближение, член согласования Δ_i рассчитывается для каждого компонента *i* по следующему выражению:

$$\Delta_i = 1,5 \frac{x_{FW} - x_{FD}}{(x_{FW}/w_i) - (x_{FD}/d_i)}$$

где x_{FW} и x_{FD} — концентрация компонента *i* на тарелке питания, полученная по расчету, начатому от низа и от верха колонны соответственно; w_i , d_i — количество компонента *i* в кубовом продукте и дистилляте соответственно, моль/ч.

Как только рассчитана величина Δ_i для каждого компонента, производится согласование величин w_i и d_i следующим образом.

Случай 1. Если после первого приближенного расчета величина d_i больше w_i , то производится вычитание Δ_i из w_i . Когда разность положительна, величина w_i используется для следующего приближенного расчета. Величина d_i рассчитывается для следующего приближенного расчета как разность $f_i - w_i$, где f_i — количество компонента *i* в исходной смеси. Если разность $w_i - \Delta_i$ отрицательна, то задается новой величиной w_i , равной половине величины w_i , полученной при первом приближенном расчете.

Случай 2. Если d_i меньше w_i после первого приближенного расчета, то вычитают Δ_i из d_i . Если разность положительна, то используют величину d_i для следующего приближенного расчета. Величина же w_i рассчитывается по разности $f_i - d_i$. Если разность $d_i - \Delta_i$ отрицательна, то новую величину d_i принимают равной половине d_i , уже полученной в первом приближенном расчете.

Теперь можно рассмотреть эффективность предложенной схемы для согласования составов потоков дистиллята и кубового продукта. Заметим, что в случае 1, когда d_i велико, отношение x_{FD}/d_i при определении Δ_i мало, и поэтому величина Δ_i приблизительно равна $1,5(\Delta x_F/x_{FW})w_i$ (где Δx_F — степень несогласованности на тарелке питания). Таким образом, величина Δ_i , которая корректирует w_i , в случае 1 не должна быть больше w_i . Величина w_i изменяется приблизительно пропорционально $1 - 1,5(\Delta x_F/x_{FW})$, что является наиболее важной предпосылкой. Заметим также, что если x_{FD} больше x_{FW} , то величина Δ_i отрицательна и w_i следует увеличить для обеспечения согласования. Опытным путем было найдено, что при определении Δ_i необходимо ввести множитель, равный 1,5, чтобы быстрее получить удовлетворительную сходимость результатов.

В данном случае необходимо около десяти приближенных расчетов или повторений для того, чтобы привести отношение x_{FW}/x_{FD} к величинам в интервале от 0,998 до 1,002, т. е. к условиям, рассматриваемым в программе и достаточно близким к точному решению, исключающему необходимость дальнейших приближенных расчетов. Время полного решения на вычислительной машине, включая обсуждение результатов каждого повторного расчета, равно 55 мин. Результаты повторных расчетов представлены на рис. V-42. Конечное распределение компонентов после десяти повторных расчетов следующее:

Компонент	Количество, моль/ч		Состав, мол. доли	
	в дистилляте	в кубовом продукте	дистиллята	кубового продукта
A	24,9680	0,0324	0,5010	0,0006
B	24,5000	0,5000	0,4910	0,0099
C	0,3626	24,6374	0,0072	0,4911
D	0,0023	24,9980	0,0004	0,4982
	49,8330	50,1680		

Эти результаты подобны представленным на стр. 357.

Новые методы расчета многокомпонентных смесей на вычислительной машине¹

Интересный метод точного расчета схемы дистилляции многокомпонентных смесей был развит и применен на вычислительной машине 1103 Remington Rand. Uni-

¹ Обзор различных методов расчета многокомпонентных смесей см.: В. В. Кафаров, А. И. Бояринов, В. Н. Ветохин, Теоретические основы химической технологии, 1, № 1, (1966). — Прим. ред.

вас¹. Система уравнений теплового и материального балансов, которые применяются для каждой тарелки в колонне, была выражена в матричной форме. Уравнения для колонны в целом затем решались одновременно по отдельным компонентам на основе предполагаемого градиента температур. Использовалась матричная инверсионная техника. Если предполагаемый температурный градиент не верен, составы жидкости на любой тарелке в сумме не будут равны единице, а также не будет равна единице сумма величин Kx для всех компонентов на любой тарелке (где K — константа равновесного испарения). В этом случае составы нормализуются и рассчитывается новый ряд температур таким образом, чтобы сумма величин Kx (где отдельные величины x — исправленные) для всех тарелок была равна единице. Полное решение получают обычно после четырех или пяти повторений, однако техника решения большого числа алгебраических уравнений требует наличия большой быстродействующей вычислительной машины.

Второй новый способ расчета разделения многокомпонентных смесей заключается в применении метода релаксации². Здесь производятся расчеты последовательного изменения составов на всех тарелках и в продуктах, которые получают от пуска колонны до достижения установившегося режима. При этом используются уравнения для случая периодической ректификации, когда захват в колонне значителен. Результаты, полученные для установившегося режима, не зависят от начальных составов и от величины захвата, использованных в расчетах. Этот метод имеет особое значение для расчета сложных задач, когда равновесные зависимости отличаются от идеальных, или когда применяются многоколонные установки, или когда имеет место отбор из разных точек колонны. Метод релаксации требует повторения последовательных приближенных расчетов для случаев, когда неизвестно число тарелок или положение тарелки питания, однако каждый расчет дает точный ответ для выбранных условий. Скорость достижения стационарного состояния составов в начале процесса велика и чрезвычайно мала в конце. Таким образом, приближенное решение может быть получено быстро, для точного же решения требуется значительно больше время, если не прибегнуть к расчету начальной части кривой состав — время и затем проэкстраполировать ее до стационарного состояния.

Метод Бачелора был применен для определения минимального флегмового числа³ при расчете на вычислительной машине Datatron 205.

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Такие методы имеют значение для большинства случаев, когда, например, необходимо провести приближительную оценку или когда необходимо рассмотреть различные варианты процессов⁴.

Наиболее простой из приближенных методов — корреляция Гиллиленда⁵ для определения флегмового числа

¹ Acrivos, Amundson, Ind. Eng. Chem., 47, 1533 (1955). — Amundson, Pontinen, Ind. Eng. Chem., 50, 740 (1958); Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 295 (1959).

² Rose, Sweeny, Schrodt, Ind. Eng. Chem., 50, 737 (1958).

³ Baer, Seader, Crozier, Chem. Eng. Progr., 55 (12), 88 (1959).

⁴ О точности приближенных методов расчета для решения задач по разделению многокомпонентных смесей см.: В. М. Платонов, Б. Г. Берго, Разделение многокомпонентных смесей. Изд. «Химия», 1965. — Прим. ред.

⁵ Gilliland, Ind. Eng. Chem., 32, 1220 (1940).

и числа тарелок. Чтобы применить зависимость Гиллиленда, представленную на рис. V-43, вначале рассчитывается каким-либо из методов, описанных на стр. 358—360, минимальное флегмовое число $(L/D)_{min}$, затем минимальное число тарелок определяется по уравнению (V-60). Рабочее флегмовое число выбирается, скажем, равным $L/D = 1,3(L/D)_{min}$, и по рис. V-43 определяется число теоретических ступеней S . Для колонны, в которой обеспечивается полная конденсация паров, $S = N + 1$ (где N — число теоретических тарелок в колонне). Если в установку входит парциальный конденсатор и верхний продукт отбирается в виде пара, то $S = N + 2$.

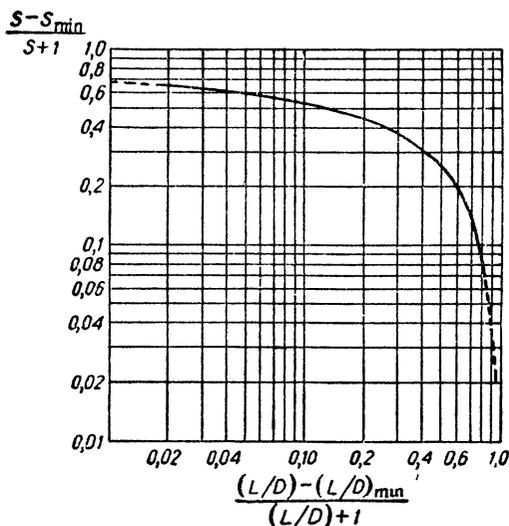


Рис. V-43. Зависимость числа теоретических тарелок от флегмового числа по Гиллиленду.

Другой, широко используемый метод расчета, метод Хенстебека¹, применим для случаев, когда α неключевых компонентов значительно отличаются от α ключевых компонентов, так что неключевые компоненты достигают области постоянных составов в одной из секций колонны и по существу отсутствуют в другой (типичная диаграмма номер тарелки — состав для этого типа разделения представлена на рис. V-38). Этот метод также предполагает наличие равных мольных потоков по высоте колонны.

Для того чтобы произвести расчет по этому методу, задаются распределением компонентов в продуктах, выбирают флегмовое число и делают несколько расчетов «от тарелки к тарелке» от каждого конца колонны до тех пор, пока существующие неключевые компоненты не достигнут своих областей постоянного состава. Точные значения концентраций в области постоянного состава для неключевых компонентов затем рассчитываются по уравнениям (V-72) и (V-73). Исходя из известных составов неключевых компонентов и скоростей потоков пара и жидкости в рассматриваемой секции колонны, можно рассчитать скорости потоков только неключевых компонентов в паре и в жидкости и по разности определить скорость потоков только ключевых компонентов. Зная эти величины, можно построить

¹ Hengstebeck, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 309 (1946).

видоизмененную диаграмму Мак-Кэба — Тиле с составами, рассчитанными в предположении об отсутствии неключевых компонентов. Рабочую линию строят, исходя из составов продуктов, в которых отсутствуют неключевые компоненты. Наклон рабочей линии равен L/V и рассчитывается как отношение скорости потока ключевого компонента в жидкости к скорости его же в паре. Построение ступеней производится так же, как и на диаграмме для бинарной системы. Оптимальное положение тарелки питания определяется как ступень, которая находится в точке пересечения рабочих линий.

Пример 17. Применим метод Хенстебека к той задаче, которая приводилась в примере 13 и для которой применена диаграмма, представленная на рис. V-38. В укрепляющей секции колонны компонент, более легкий, чем легкий ключевой

постоянного состава для компонента, более тяжелого, чем тяжелый ключевой. Между этими пределами, которые на диаграмме Мак-Кэба — Тиле равны 90,4 и 6,7% компонента B (при условии отсутствия компонента A внизу и компонента D сверху), содержится 15 ступеней, что хорошо совпадает с величиной, полученной точным расчетом «от тарелки к тарелке».

Хенстебек¹ рекомендует этот метод для решения задач не очень четкого разделения. В последней публикации² представлен более точный графический метод для решения в тех случаях, когда в исходной смеси содержится большое количество компонентов, относительная летучесть которых близка к летучести ключевых компонентов.

ДИСТИЛЛЯЦИЯ НЕФТИ

Разделение нефти на промышленные продукты основано на тех же принципах, что и дистилляция многокомпонентных смесей. Однако для проведения такого разделения требуются специальные условия, создание которых необходимо по следующим причинам.

1. Сырье имеет чрезвычайно сложный состав и содержит различные типы углеводородных соединений. Число соединений, которые в данном интервале температур кипения лишь незначительно различаются по относительной летучести, быстро увеличивается с повышением температуры кипения.

2. Большинство промышленных продуктов, полученных из нефти, представляет собой сложные смеси со специфическим интервалом температур кипения.

3. Характер и выход различных фракций широко изменяются в зависимости от источника сырья, и даже в сырье из одного источника могут быть заметные различия.

4. Масштаб дистилляционных процессов в нефтяной промышленности значительно больше, чем в любой другой области промышленности.

Дистилляция сырой нефти

Оптимальный способ разделения сырой нефти в каждом случае зависит от свойств сырья, стоимости отдельных установок и характеристик нефтеперерагонного завода (например, на заводе имеется установка для производства смазочных масел). Начальное разделение сырой нефти на фракции осуществляется при атмосферном давлении в трубчатой дистилляционной установке. Основной частью установки является ректификационная колонна, откуда отбираются боковые погоны, а также верхний и нижний продукты³. Верхний продукт, отбираемый частично в виде газа при $\sim 115^\circ\text{C}$ и частично в виде жидкости, представляет собой легкую бензиновую фракцию. Боковые погоны безинов отбирают при $\sim 168^\circ\text{C}$, фракции керосина — при $\sim 215^\circ\text{C}$, легкое дизельное топливо — при 260°C , легкий парафиновый дистиллят — при $\sim 315^\circ\text{C}$ и кубовый продукт — при $\sim 426^\circ\text{C}$ (рис. V-45). Для каждого бокового потока часто применяется отдельная отпарная колонна для выделенных «легких концов», которые возвращаются в основную колонну.

Вакуумная дистилляция

Кубовый продукт после дистилляции сырья при атмосферном давлении может быть затем подвергнут ваку-

¹ Hengstebeck, Там же.

² (1957).

³ Hengstebeck, Schubert, Chem. Eng. Progr., 53 (5),

⁴ Hengstebeck, Petroleum Processing, New York, 1959.

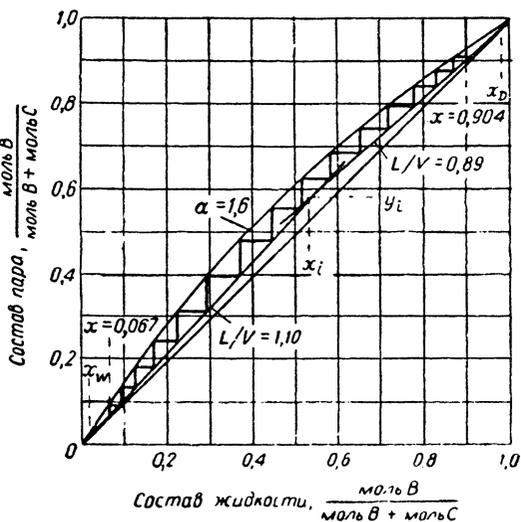


Рис. V-44. Расчет числа тарелок по методу Хенстебека.

компонент A , содержится в точке постоянного состава в количестве 0,0311 мол. доли. В колонну подается 100 моль/ч исходной смеси. Общий поток жидкости в укрепляющей секции составляет 200 моль/ч. Отсюда количество компонента A равно $0,0311 \cdot 200 = 6,2$ моль/ч. Если в дистилляте содержится 25 моль/ч компонента A , то в паре (в основной части укрепляющей секции) содержится $25 + 6,2 = 31,2$ моль/ч компонента A . Если общий поток пара в укрепляющей секции равен 250 моль/ч, то в предположении, что неключевой компонент отсутствует, $L/V = (200 - 6,2) / (250 - 31,2) = 0,89$. Подобным же образом количество компонента D в жидкой фазе в области постоянного состава в исчерпывающей секции колонны равно $300 \cdot 0,0953 = 28,6$ моль/ч. По материальному балансу с кубовой жидкостью поток компонента D в паре исчерпывающей секции составит 3,6 моль/ч и отношение L/V в исчерпывающей секции, исключая неключевой компонент, равно $(300 - 28,6) / (250 - 3,6) = 1,10$.

Если диаграмма Мак-Кэба — Тиле вычерчена без учета неключевых компонентов, то состав дистиллята равен 98 мол. % и кубовый продукт содержит 2 мол. % более легколетучего компонента B . Если рабочую линию для укрепляющей секции провести от 98% с наклоном 0,89, а рабочую линию исчерпывающей секции — от 2% с наклоном 1,10, то эти линии пересекутся в точке $x_i = 0,532$ и $y_i = 0,583$ (рис. V-44). Заметим, что $x_i \neq 0,500$, как в случае дистилляции бинарной смеси, когда питание производится жидкостью, имеющей состав 0,500. Равновесная кривая $y-x$ вычерчивается исходя из $\alpha = 1,6$, что соответствует отношению летучести легкого и тяжелого ключевых компонентов. Прежде чем начать построение ступеней на видоизмененной диаграмме Мак-Кэба — Тиле, необходимо сделать расчет «от тарелки к тарелке» для четырех тарелок от верха колонны вниз до области постоянного состава компонента, более легкого, чем легкий ключевой, а также продлать расчет «от тарелки к тарелке» для трех тарелок от низа колонны вверх до тех пор, пока не будет достигнута область

умной дистилляции; из дистиллята дальнейшей очисткой получают смазочные масла, или этот продукт используется в качестве сырья для каталитического крекинга. Кубовый продукт после вакуумной дистилляции может быть использован для получения асфальта. Процесс вакуумной дистилляции проводится обычно в интервале давлений $P_{абс} = 30 \div 80$ мм рт. ст. При этом

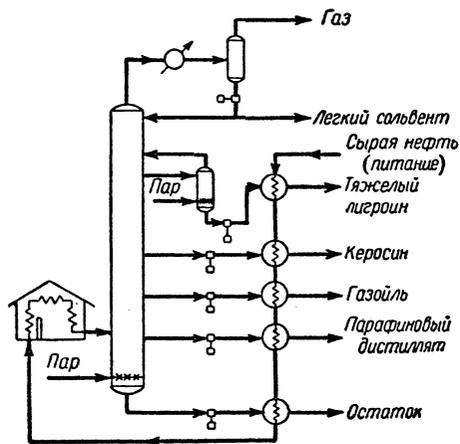


Рис. V-45. Трубчатая дистилляционная установка для перегонки сырой нефти под атмосферным давлением [Hengstebek, Petroleum Processing, New York (1959)].

часто используется острый пар для дальнейшего уменьшения парциального давления углеводородов. Дополнительные сведения по дистилляции нефти имеются у Нельсона¹.

Определение характеристик нефтепродуктов методами лабораторной перегонки

Так как трудно идентифицировать различные химические вещества, присутствующие в данной нефтяной фракции, то обычно для ее характеристики применяются три метода лабораторной перегонки: 1) метод истинных температур кипения (ТВР); 2) метод дистилляции Американского общества испытания материалов (ASTM) и 3) метод однократного равновесного испарения (EFV)².

При использовании первого метода (ТВР) образец нефтяной фракции, который необходимо характеризовать, подвергается периодической ректификации на колонне, содержащей не менее 100 равновесных ступеней, при флегмовом числе порядка 100. Если образец содержит соединения, которые сильно различаются по температурам кипения (такие, например, как легкие бензиновые фракции, содержащие изобутан, бутан, изопентан и т. д.), то кривая зависимости температуры кипения дистиллята от количества перегнанного продукта (в %) будет иметь вид, представленный на

рис. V-46. Однако если образец имеет больший средний диапазон температур кипения, в котором увеличено число близкок кипящих изомеров, ступени делаются менее четко выраженными и кривая выглядит так, как это показано на рис. V-47.

Метод ASTM представляет собой простую дистилляцию с использованием стандартной аппаратуры и



Рис. V-46. Зависимость температуры кипения от количества перегнанного продукта при лабораторной перегонке легких углеводородов на аппарате ТВР.

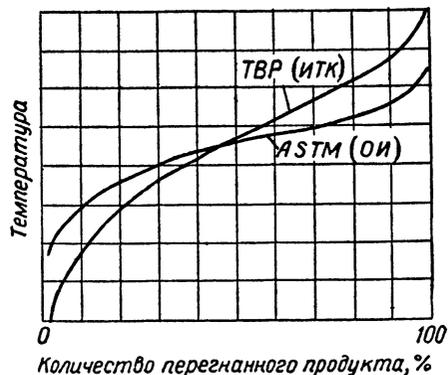


Рис. V-47. Сравнение кривых дистилляции ТВР и ASTM.

методики¹. Аппарат изображен на рис. V-48. В колбу загружается 100 мл образца и нагревается с такой скоростью, чтобы первые капли дистиллята начали образовываться через 5—10 мин. Процесс дистилляции образца проводится со скоростью 4—5 мл дистиллята в 1 мин. Через определенные интервалы записываются объем дистиллята и температура. Типичная кривая зависимости температуры от количества отогнанного дистиллята (в %) представлена на рис. V-47. Так как в методе дистилляции ASTM эффективность разделения соответствует одной теоретической тарелке и флегмой является лишь небольшое количество конденсата, образующегося на холодной поверхности колбы, то степень разделения не так велика, как по методу ТВР. Таким образом, начальная точка кипения ниже и конечная температура выше для одного и того же образца, перегнанного по методу ТВР по сравнению с методом ASTM.

¹ Nelson, Petroleum Refinery Engineering, New York, 1958.

² В СССР принято характеризовать нефтяные продукты по двум методам: по методу истинных температур кипения (ИТК), соответствующему методу ТВР, и по методу однократного испарения (ОИ), соответствующего методу ASTM. — Прим. ред.

¹ ASTM Book of Standards, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1960.

Метод однократного равновесного испарения (EFV) заключается в следующем. Пар и жидкость выдерживаются при данной температуре до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие; при этом регистрируется количество испарившейся жидкости. Процесс повторяется при различных температурах. Разделение происходит хуже, чем по методу ASTM.

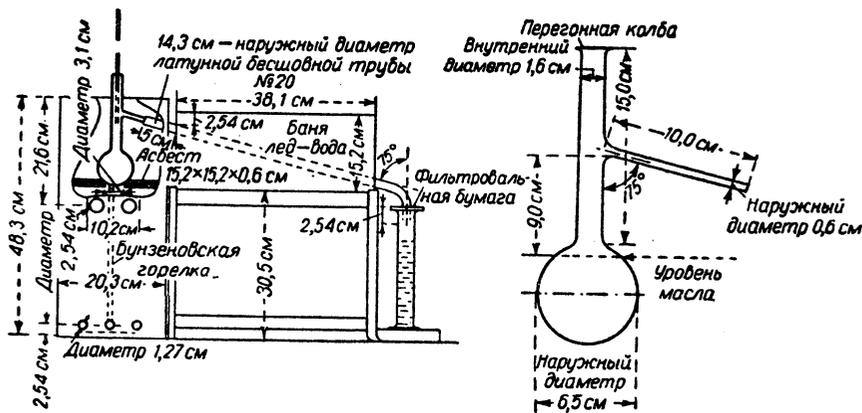


Рис. V-48. Дистилляционный аппарат ASTM (детали перегонной колбы представлены в правой части рисунка).

Если имеется одна из кривых (ТВР, ASTM или EFV), то две другие могут быть найдены с помощью эмпирических зависимостей¹.

Расчеты фракционирования

Расчеты флегмового числа, скорости испарения и необходимого числа тарелок для фракционирования нефти становятся чрезвычайно трудными, если питание и продукты отбора характеризуются только кривыми ТВР типа, представленного на рис. V-47. В этом примере почти бесконечное число компонентов может быть представлено как многокомпонентная смесь, содержа-

щая конечное число гипотетических компонентов. Это удобно сделать, разделив общее перегнанное количество фракций на кривой ТВР на 20 или другое число частей, каждая из которых характеризуется средней температурой кипения. Затем рассчитывается для каждой порции или отрезка K -фактор. Далее расчеты фракционирования производятся обычным путем. Если

кривая ТВР имеет неравномерный наклон, то температуры кипения гипотетических компонентов берутся через неравные интервалы или же берутся одинаковые интервалы температур кипения, но разные количества перегнанного вещества. Очевидно, точность таких расчетов возрастает с увеличением числа гипотетических компонентов и при этом становятся пригодными методы, на основе которых фракция нефти может рассматриваться как непрерывная смесь, состоящая из бесконечного числа компонентов. Метод проиллюстрирован Боуманом и Эдмистером¹.

ЭКСТРАКТИВНАЯ И АЗЕОТРОПНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Если некоторые смеси не могут быть успешно разделены обычной ректификацией из-за малой относительной летучести или из-за наличия гомогенного азеотропа, то для эффективного разделения можно использовать методы экстрактивной или азеотропной ректификации. В этих процессах разделяющий агент добавляется в колонну и изменяет в благоприятную сторону величину относительной летучести для компонентов исходной смеси. Наиболее часто в качестве разделяющего агента используются полярные органические растворители или вода. Эти соединения эффективны, так как их присутствие увеличивает неидеальность одного из компонентов питания больше, чем другого. Для соответствующего выбора подходящего агента, а также для определения или проверки равновесных характеристик системы в присутствии агента, необходимо знать принципы поведения неидеальных растворов (стр. 320—338).

При экстрактивной ректификации агент, или «растворитель», значительно менее летучий по сравнению с

компонентами исходной смеси, вводится вблизи от верха колонны. Из-за малой летучести поведение его типично для компонента, более тяжелого, чем тяжелый ключевой компонент, и он может быть легко отделен от продукта. Однако агент должен добавляться в больших количествах, в результате чего диаметр колонны и потери тепла возрастают, а эффективность тарелок может снизиться.

При азеотропной ректификации агент обычно образует азеотроп с одним из компонентов исходной смеси и разделение происходит между этим азеотропом (верхний продукт) и другим компонентом (нижний продукт). Азеотроп должен быть затем подвергнут обработке для получения чистого продукта; это нетрудно, если он гетерогенен и образует два жидких слоя после конденсации или если продукт — углеводород и полярный органический агент можно вымыть из него водой. В некоторых случаях азеотроп бывает тройным, иногда

¹ Edmister, Pollock, Chem. Eng. Progr., 44, 905 (1948). — Edmister, Okamoto, Petrol. Refiner, 38 (8), 117 (1959); 38 (9), 271 (1959).

¹ Bowman, Edmister, Ind. Eng. Chem., 43, 2625 (1951); Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 2, 43, 112 (1952), Simp. Ser. 3, 48, 46 (1952). — Edmister, Petrol. Refiner, 38 (10), 163 (1959); 39 (4), 193 (1960).

агент образует бинарные азеотропы с обоими компонентами исходной смеси.

Применение экстрактивной и азеотропной ректификации целесообразно в тех случаях, когда увеличение относительной летучести значительно перекрывает дополнительные затраты на приобретение разделяющего агента и расходы, связанные с возвратом его в процесс. Число таких процессов не так велико, однако некоторые из них имеют большое значение. Экстрактивную ректификацию начали применять для разделения бутанов от бутиленов и бутиленов от бутадина во время второй мировой войны. Фирма Филлипс разработала процесс фурфурол — вода¹, а фирма Шелл — процесс ацетон — вода². На одном из заводов в качестве экстрагента фирма Шелл использовала ацетонитрил вместо ацетона для разделения смеси бутан — 1-бутен³, однако больший интерес для этого случая представляет все же использование ацетона⁴.

Вода является эффективным разделяющим агентом при экстрактивной ректификации продуктов синтеза, полученных по методу Фишера — Тропша⁵, и пригодна для разделения продуктов неполного окисления углеводородов⁶, хотя в этом процессе для некоторых разделений выгодно применять азеотропную ректификацию с использованием в качестве разделяющего агента воды или чистого углеводорода. Дегидратация спиртов часто выполняется с помощью азеотропной ректификации, причем в качестве разделяющего агента применяются либо ароматические, либо парафиновые, либо хлорзамещенные углеводороды⁷.

ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Как пример типичного случая экстрактивной ректификации на рис. V-49 представлена схема для разделения бензола и циклогексана с использованием фенола в качестве экстрактивного растворителя, или экстрактивного агента. Бензол и циклогексан обладают близкими температурами кипения при атмосферном давлении и образуют гомогенный азеотроп состава ~45 масс. % циклогексана. Однако если в жидкой фазе присутствует фенол в достаточно больших количествах, летучесть циклогексана становится примерно в два раза больше летучести бензола во всем интервале отношений концентраций циклогексана и бензола⁸. Присутствие относительно полярного фенола вызывает увеличение коэффициента активности циклогексана примерно в два раза больше, чем увеличение коэффициента активности бензола.

На рис. V-49 непрерывное питание смесью бензол — циклогексан производится в точке F, в то время как фенол непрерывно вводится в точке S на несколько тарелок ниже верха колонны. Фенол, обладающий значительно меньшей летучестью, чем бензол и циклогексан, стекает вниз по колонне и собирается в кубе. На пять тарелок выше точки S остается лишь небольшое количество фенола в потоке пара, и пар наверху ко-

лонны по существу представляет собой чистый циклогексан. После конденсации часть циклогексана возвращается в верхнюю часть колонны в качестве флегмы. Жидкость, стекающая с нижней тарелки, частично испаряется, но основная ее часть, состоящая из смеси бензола и фенола со следами циклогексана, поступает во

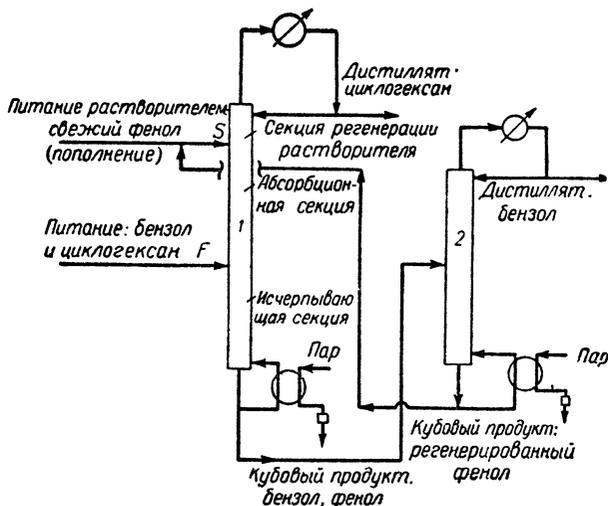


Рис. V-49. Разделение бензола и циклогексана методом экстрактивной дистилляции с фенолом:

1 — экстракционная колонна; 2 — колонна регенерации растворителя.

вторую колонну, где происходит разделение фенола и бензола простой ректификацией. Фенол затем возвращается в экстрактивную колонну.

Выбор разделяющего агента

Выбранный для экстрактивной ректификации растворитель не должен оказывать коррозионного воздействия на установку и реагировать с компонентами исходной смеси, но должен быть термостабилен, легко доступен, не дорог и не токсичен. Температура кипения растворителя должна быть существенно выше температур кипения компонентов исходной смеси, так чтобы легко можно было отделить растворитель от кубового продукта, но температура кипения не должна быть настолько высока, чтобы тепло, затраченное на извлечение растворителя, составляло основную часть общего расхода тепла. Наиболее важными свойствами разделяющего агента являются его селективность и емкость. Селективность представляет собой отношение относительной летучести компонентов исходной смеси в присутствии агента к относительной летучести компонентов при его отсутствии. Емкость — это концентрация компонентов исходной смеси в жидкой фазе растворителя, при которой измерена селективность. Емкость часто лимитируется пределами растворимости. Например, вода является агентом для разделения парафинов и олефинов и имеет хорошую селективность, но емкость ее сильно ограничена.

Если два компонента исходной смеси обозначить 1 и 2 и если, в отсутствие агента, активности $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, то используя уравнение (V-8) получаем, что селективность равна γ_1/γ_2 . Для случая, когда компоненты исходной

¹ Buell, Boatright, Ind. Eng. Chem., 39, 695 (1947). —

Happel, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 42, 189 (1946).

² Brack, Beychock, Petrol. Refiner, 36 (6), 143 (1957).

³ Chilton, Chem. Eng., 64 (2), 146 (1957).

⁴ Ewanchyna, Ambridge, Can. J. Chem. Eng., 36, 19 (1958).

⁵ Carlson, Smith, Morrell, Ind. Eng. Chem., 46, 350 (1954).

⁶ Hopkins, Fritsch, Chem. Eng. Progr., 51, 361 (1955).

⁷ Guinot, Clark, Trans. Inst. Chem. Engrs., 16, 187 (1938). — Colburn, Phillips, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 40, 333 (1944).

⁸ Dunn, Millar, Pierotti, Shiras, Souders, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 41, 631 (1945).

смеси бесконечно разбавлены, отношение γ_1/γ_2 для смеси пентан — пентен с различными экстрактивными

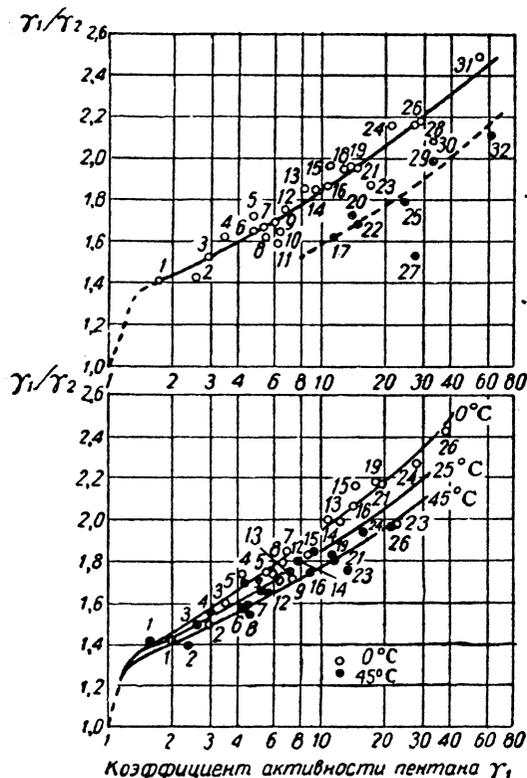


Рис. V-50. Зависимость γ_1/γ_2 от γ_1 для бинарной смеси пентан — агент:

1 — тетрагидрофур; 2 — диэтилкетон; 3 — диэтилкарбонат; 4 — метилэтилкетон; 5 — пентадиен; 6 — циклопентан; 7 — ацетон; 8 — бутиронитрил; 9 — ацетилпиперидин; 10 — ацетофенон; 11 — пиридин; 12 — диэтилоксалат; 13 — пропионитрил; 14 — диметилацетамид; 15 — метилпирролидон; 16 — ацетонилацетон; 17 — тетрагидрофурфуrolовый спирт; 18 — диметилсульфоан; 19 — диметилцианамид; 20 — метилкарбитол; 21 — диметилформамид; 22 — метилцелозоль; 23 — фурфурол; 24 — ацетонитрил; 25 — этилхлоргидрин; 26 — γ -бутиролацетон; 27 — метанол; 28 — β -хлорпропионитрил; 29 — пирролидин; 30 — пропиленкарбонат; 31 — нитрометан; 32 — этилендиамин.

Влияние коэффициента активности для *n*-пентана при бесконечном разбавлении в экстрактивном агенте γ_1 на селективность агента при разделении *n*-пентана и 1-пентена методом экстрактивной дистилляции (γ_1/γ_2). На верхнем графике представлены результаты при 25°C для различных агентов, названия и номера которых приведены выше. Темные кружки и пунктирная линия даны для агентов с водородными связями, светлые кружки и сплошная линия — для агентов, не содержащих водородную связь. На нижнем графике представлены результаты при 0°C и 45°C для различных агентов, не содержащих водородных связей. Сплошная линия с верхнего графика, представляющая результаты при 25°C, воспроизведена без точек на нижнем графике.

указывают на то, что наибольшая селективность бывает в случае наибольшей неидеальности бинарной смеси пентан — агент. Верхний предел устанавливается обычно по степени неидеальности, которая, однако, ограничена пределами растворимости. Как показано на стр. 327, если максимум растворимости или емкости для компонентов исходной смеси в растворителе желательнее увеличить, скажем, до 10 мол.%, то коэффициенты активности не могут превысить 10. Из рис. V-50 следует, что достижимый максимум селективности при этой величине выбранной емкости равен $\sim 1,85$ и что растворители, не образующие водородной связи, показывают наилучшую селективность.

Хотя из рис. V-50 следует, что только фактор емкости для данной температуры и концентрации оказывает влияние на селективность смеси парафин — олефин, неизвестно, будет ли этот вывод верен во всех случаях.

Окончательный выбор экстрактивного агента для каждого нового случая обычно основывается на лабораторных измерениях селективности и емкости ряда разделяющих агентов. Хесс и др.¹ испытали растворители почти всех химических типов для процесса разделения бутана и 2-бутена. Этот способ требует много времени, так как селективность зависит от температуры, концентрации растворителя и относительных количеств компонентов в жидкой фазе в питании. Число экспериментов можно свести до минимума путем исключения растворителей, которые не могут создать соответствующей разницы в коэффициентах активности, а также путем использования методов расчета неидеальных многокомпонентных растворов, приведенных на стр. 320—328, для корреляции экспериментальных данных.

Другим методом сокращения экспериментальной работы является использование вместо паро-жидкостных аппаратов хроматографов для определения селективности разделятельных агентов, подробно описанное в литературе².

Оптимальная скорость подачи растворителя

При заданных рабочих условиях увеличение скорости подачи растворителя повышает его концентрацию в жидкой фазе на различных тарелках. Анализ уравнения (V-28) показывает, что увеличение концентрации растворителя всегда улучшает селективность и уменьшает число необходимых тарелок. С другой стороны, увеличение скорости подачи растворителя увеличивает количество потребляемого тепла, поперечное сечение экстрактивной колонны и размер колонны, применяемой для регенерации растворителя. Понижение же скорости подачи растворителя требует увеличения числа тарелок экстрактивной колонны. Оптимальная скорость подачи растворителя определяется экономическим расчетом.

Если экстрактивный агент имеет меньшую, чем компоненты исходной смеси, летучесть, то его концентрация быстро достигает области постоянного состава в укрепляющей и исчерпывающей секциях экстрактивной колонны. Видоизменяя обычные уравнения для области постоянного состава (V-72) и (V-73) применительно к экстрактивной колонне, получаем следующие выражения:

агентами увеличивается с увеличением γ_1 . Имеющиеся данные¹ для 25°C представлены на рис. V-50. Они

¹ Gerster, Gorton, Eklund, J. Chem. Eng. Data, 5, 423 (1960).

¹ Hess, Naragon, Coglian, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 2, 48, 72 (1952).

² Warren, Warren, Yarrowborough, Ind. Eng. Chem., 51, 1475 (1959). — Porter, Deal, Stross, J. Am. Chem. Soc., 78, 2999 (1956).

для укрепляющей секции

$$x_s = \frac{S}{(1-\beta)L_{n+1} + \beta D / (1-x_s)} \quad (V-88)$$

для исчерпывающей секции

$$x_s = \frac{S}{(1-\beta)L_{m+1} + \beta B / (1-x_s)} \quad (V-89)$$

В этих уравнениях x_s — мольная доля растворителя на тарелках экстрактивной колонны; S — количество чистого растворителя, выходящего из колонны, моль/ч; β — средняя величина относительной летучести растворителя по отношению к нерастворителю; L_{n+1} , L_{m+1} — общее количество жидкости, стекающей по укрепляющей и исчерпывающей секциям колонны соответственно, моль/ч; D — количество дистиллята, моль/ч; B — количество кубового продукта без растворителя, моль/ч.

Уравнения (V-88) и (V-89) указывают на наличие связи между концентрациями растворителя на тарелках и скоростью подачи растворителя. Так как эти уравнения основываются на условии равенства мольных потоков по высоте колонны, т. е. условию, которое в экстрактивной колонне полностью не соблюдается, то эти уравнения нужно рассматривать только как приближенные. Сравнение уравнений (V-88) и (V-89) показывает, что величины x_s выше и ниже точки питания являются одинаковыми при условии, если $L_{n+1} = L_{m+1}$ и $B = D$.

Расчет экстрактивных колонн

Первая стадия расчета состоит в определении скорости подачи растворителя и основывается на экономических показателях (с учетом пределов растворимости). Затем по методу, описанному ранее (стр. 358—364) для колонн, применяемых для разделения многокомпонентной смеси при наличии неравных мольных потоков, определяются минимальное флегмовое число и число необходимых тарелок при рабочем флегмовом числе. Однако особенностью расчета в этом случае является наличие двух потоков питания и использование равновесных отношений для неидеальных систем. Расчет колонны, используемой для отделения ацетилена и окиси углерода от этилена методом экстрактивной ректификации с диметилформамидом, на аналоговой вычислительной машине описан О'Брайеном и Фрэнком¹. Графический метод расчета экстрактивной колонны для разделения трехкомпонентной смеси приведен в работе Чемберса².

Герстер и др.³ провели детальные вычисления, необходимые для расчета характеристик промышленной экстрактивной колонны для разделения смеси изо- и *n*-бутанов и 1- и 2-бутенов с использованием фурфурола. Расчет этой колонны приводится в качестве примера.

Пример 18. Состав питания (в мол. %): изобутана — 35,6; бутана — 15,1; 1-бутена — 29,6; 2-бутена — 9,6; изобутилена — 2,7; бутдиена — 1,2; пропана — 6,2. В присутствии растворителя фурфурол — вода бутан является легким ключевым компонентом, 1-бутен — тяжелым ключевым компонентом, изобутан и пропан легче бутана, а 2-бутен, изобутилен и бутдиен тяжелее 1-бутена. Полные данные по равновесным соотношениям жидкость — пар можно найти в литературе⁴. Расход питания

составляет 458,5 кмоль/ч. Температура пара равна 74,4° С. Желаемое извлечение: 82% *n*-бутана в дистилляте и 96% 1-бутена в кубовом продукте при флегмовом числе $L/D = 1,49$ и расходе растворителя 17,0 моль на 1 моль углеводорода C_4 в исходной смеси. Чтобы растворитель не попал в дистиллят, его подают в колонну ниже верхней тарелки. Требуется рассчитать необходимое число теоретических тарелок и тепловую нагрузку.

После того, как было принято некоторое распределение неключевых компонентов в продуктах отбора, первая стадия расчета заключается в оценке давления в колонне. Принимая, что пары на веру колонны могут быть легко конденсированы при 44,44° С, находим соответствующее этой температуре давление, равное 6,2 ат. Затем рассчитываем состав кубового продукта и определяем его температуру кипения (144,44° С). Температуру флегмы углеводородов C_4 в колонне выбираем равной 36,7° С, а температуру растворителя, поступающего на питание, 55,0° С. Из известных температур и скоростей внешних потоков можно затем рассчитать энтальпии внутренних потоков и по разности вычислить тепловую нагрузку куба. Результаты этих расчетов, основанных на знании энтальпий чистых жидкостей при 0° С и давлении 1 атм, выраженных в кал · 10⁻³/ч, могут быть представлены следующим образом:

Подвод тепла	
С растворителем	13,5
В куб (греющий пар)	27,1
С исходной смесью углеводородов C_4	3,0
С флегмой углеводородов C_4	0,4
<hr/>	
44,0 кал · 10 ⁻³ /ч	
Расход тепла	
С парами в конденсаторе	3,8
С кубовым продуктом	40,2
<hr/>	
44,0 кал · 10 ⁻³ /ч	

Отсюда следует, что почти вся мощность куба расходуется на повышение температуры растворителя от 55,0° С на входе до 144,4° С на выходе из куба (кубовый продукт состоит из 97% растворителя фурфурол — вода). Это означает, что большое количество тепла, вносимое в колонну растворителем, является важным фактором, контролирующим скорость потока пара, поэтому выбор температуры входящего растворителя должен быть проведен очень тщательно.

Величины теплоты растворения углеводородов C_4 в водном растворе фурфурола, используемые в тепловых расчетах, даны в указанных работах Жордана и др. и Велти и др. Эти величины составляют 35—40% от теплоты испарения углеводородов C_4 . Следовательно, ими нельзя пренебрегать в точных расчетах.

Зная внешние потоки и рассчитав энтальпии, можно далее провести расчеты «от тарелки к тарелке» в направлении от куба колонны вверх и продолжить их, пройдя через тарелку питания и точку ввода растворителя, до верха колонны. При расчетах используются как материальный, так и тепловой балансы. Необходимые уравнения, которые применимы для экстрактивной колонны, были впервые даны Кольборном¹. Обычные соображения относительно положения тарелки питания для колонны, используемой при разделении многокомпонентной смеси, применимы и для настоящего случая питания углеводородами C_4 . Растворитель должен вводиться в точке, в которой концентрация тяжелого компонента уменьшается до величины, заданной в дистилляте. Расчеты от «тарелки к тарелке» затем продолжаем дальше вверх до тех пор, пока концентрация растворителя в парах не уменьшится до оптимальной величины. В настоящем примере заданные концентрации продуктов достигаются на 25 теоретических тарелках. Содержание 2-бутена, изобутилена и бутдиена в дистилляте по существу равно нулю, содержание же изобутана в кубовом продукте равно только 0,5% (в продукте без растворителя).

Расчеты «от тарелки к тарелке» приведены в таблице на стр. 372.

Из таблицы следует, что концентрация растворителя быстро изменяется при переходе от куба к нижней тарелке, соответственно резко изменяется и температура. Растворитель, таким образом, ведет себя как компонент, более тяжелый, чем тяжелый ключевой компонент, имеющий очень малую относительную летучесть. Очевидно также, что условие равенства мольных потоков не соблюдается в этом примере и, как следствие, концентрация растворителя изменяется от 100—22,9=77,1% на нижней тарелке до 100—11,4=88,6% на тарелке ввода растворителя. Растворитель фурфурол — вода по существу не летуч в условиях работы колонны, так что скорости потоков пара отдельных компонентов легко можно вычислить из потоков компонентов в жидкой фазе по уравнению материального баланса с внешними потоками.

¹ O'Brien, Franks, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 21, 55, 25 (1959).

² Chambers, Chem. Eng. Progr., 47, 555 (1951).

³ Gerster, Mizushima, Marks, Catach, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 536 (1955).

⁴ Jordan, Gerster, Colburn, Wohl, Chem. Eng. Progr., 46, 601 (1950). — Welty, Gerster, Colburn, Ind. Eng. Chem., 43, 162 (1951).

¹ Colburn, Can. Chem. Process Inds, 34, 286 (1950).

Параметры процесса	Порядковый номер тарелки от низа колонны						дистиллят
	куб	1	6	12*	19	24**	
Температура, °С . . .	144,4	70,0	65,0	62,8	57,2	56,1	44,4
Концентрация углеводородов C_3-C_4 в жидкой фазе, мол. %	2,5	22,9	20,6	18,1	12,7	11,4	100
Скорость потока углеводородов C_3-C_4 в жидкой фазе, моль/моль исходной смеси	0,45	3,51	3,02	2,58	1,70	1,52	—

* Тарелка ниже ввода пара.

** Тарелка, на которую вводится растворитель.

Приближенные методы расчета

В тех случаях, когда имеет место более близкое равенство мольных потоков по высоте колонны, чем это было в примере 18, концентрация растворителя приближается к истинной величине в области постоянного состава, и для расчета экстрактивной колонны может быть применен метод Хенстебека. Для определения необходимого числа тарелок используется диаграмма Мак-Кэба—Тиле (без учета растворителя)¹. Этот метод особенно целесообразно использовать для определения минимальной флегмы, так как состав растворителя вблизи точки питания почти не изменяется и диаграммы типа бинарных дают точную величину минимальной флегмы, если имеет место равенство мольных потоков и питание производится насыщенным паром.

АЗЕОТРОПНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Обычно в таком процессе разделение становится возможным благодаря образованию одного или более азеотропов между компонентами исходной смеси и специально добавленным разделительным агентом. Однако часто можно произвести разделение между двумя компонентами, которые образуют гетерогенный азеотроп без участия разделительного агента. Такое разделение может быть осуществлено по схеме, представленной на рис. V-51.

На этом рисунке дана технологическая схема для разделения смеси, состоящей из 35 мол. % бутанола и 65 мол. % воды, на бутанол и воду любой заданной чистоты. Равновесные соотношения пар—жидкость для этой системы представлены на рис. V-7.

Если исходный продукт состоит из несмешивающихся жидких фаз, то вначале его направляют в гравитационный отстойник, где фаза, обогащенная бутанолом, отделяется от водной фазы, образуя верхний слой, и поступает в качестве питания в головную часть бутанольной колонны, из низа которой извлекается почти чистый бутанол, а дистиллят приближается по составу к гетерогенному азеотропу и после конденсации и охлаждения поступает в общий отстойник. Водная фаза из отстойника в качестве питания поступает в водную колонну, откуда почти чистая вода удаляется как отход, а дистиллят, как и в первой колонне, близок по составу к гетерогенному азеотропу и в свою очередь по-

ступает в отстойник. Если в исходной смеси содержится бутанола не находится в пределах 3—40 мол. %, когда имеет место расслаивание на два жидких слоя, то продукт направляется не в отстойник, а на тарелку

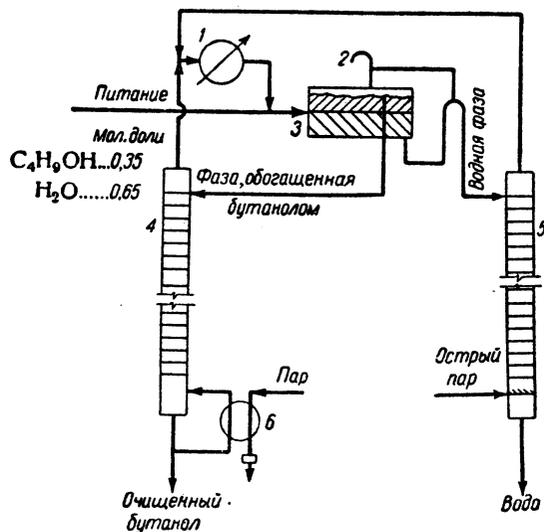


Рис. V-51. Схема разделения бутанола и воды на двух колоннах:

1—конденсатор и субконденсатор; 2—воздушка; 3—приемник; 4—колонна для бутанола; 5—колонна для воды; 6—куб.

одной из колонн, положение которой может быть определено по методу, описанному на стр. 344.

Методы использования азеотропных агентов

При обычной азеотропной ректификации, когда применяется разделяющий агент («экстрагент», «вещество, образующее азеотроп», «растворитель») могут встречаться следующие случаи разделения¹.

1. Разделение близкокипящих пар или азеотропа с максимальной температурой кипения:

- экстрагент образует бинарный азеотроп с минимальной температурой кипения только с одним компонентом;
- экстрагент образует бинарные азеотропы с минимальной температурой кипения с каждым компонентом, но температура одного из них значительно ниже температуры другого;
- экстрагент образует тройной азеотроп с минимальной температурой кипения, которая значительно ниже температуры любого бинарного азеотропа; отношение начальных компонентов в тройном азеотропе должно отличаться от их отношения, которое было до момента добавления экстрагента.

2. Разделение азеотропа с минимальной температурой кипения:

- экстрагент образует бинарный азеотроп с минимальной температурой кипения с одним из компонентов, но температура кипения его значительно ниже температуры исходного азеотропа;

¹ Grohse et al., Chem. Eng. Progr., 45, 725 (1949).

¹ Ewell, Harrison, Berg, Ind. Eng. Chem., 36, 871 (1944).

б) экстрагент образует тройной азеотроп с минимальной температурой кипения, которая значительно ниже температуры кипения любого бинарного азеотропа; в тройном азеотропе отношение исходных компонентов отличается от их отношения в бинарном азеотропе с минимальной температурой кипения.

Примером азеотропной ректификации является использование этилового спирта для разделения смеси парафинов и ароматических углеводородов, которые обладают почти одинаковой летучестью. Этиловый спирт образует один азеотроп с парафинами, а другой — с

бензола водный раствор спирта. Последний служит для питания колонны IV, на которой проводится обычная ректификация, и дистиллят представляет собой 96%-й спирт, а кубовый продукт — чистую воду. Дистиллят из колонны IV возвращается в колонну I для удаления воды. Бензол в этой системе циркулирует непрерывно.

Выбор разделяющего агента

Пригодность любого предполагаемого разделяющего агента легко оценить, если имеются полные данные по равновесию жидкость — пар для многокомпонентной неидеальной системы. Хотя такие экспериментальные

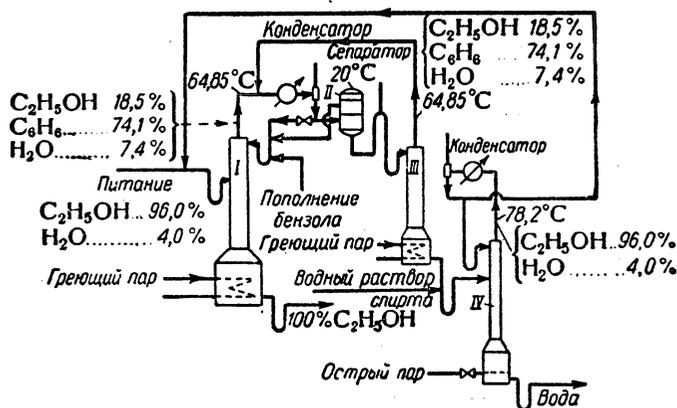


Рис. V-52. Дегидратация 96%-го этанола в абсолютированный спирт методом азеотропной дистилляции с бензолом при давлении 1 атм.

Равновесный состав фаз в сепараторе:

	Верхний слой	Нижний слой
Верхний продукт	84,0%	16,0%
C ₂ H ₅ OH	14,5%	53,0%
C ₆ H ₆	84,5%	11,0%
H ₂ O	1,0%	36,0%

ароматическими углеводородами; температуры кипения этих азеотропов значительно различаются. Таким образом может быть осуществлено разделение на две азеотропные смеси с постоянными температурами кипения. Этанол затем может быть отмыт из двух смесей водой с выделением очищенных парафинов и ароматических углеводородов.

Экстрагент, образующий гетерогенный азеотроп с одним из исходных компонентов, которые должны быть разделены, имеет большее практическое значение, чем экстрагент, который полностью смешивается с обоими исходными компонентами, так как в первом случае для извлечения экстрагента требуется меньше оборудования.

Пример 19. Использование разделяющего агента, образующего гетерогенный азеотроп, для дегидратации смеси этанол — вода с использованием бензола. Этот способ типичен для приведенного выше пункта 26 — бензол с этанолом и водой образует тройной азеотроп с минимальной температурой кипения. Этот азеотроп кипит при более низкой температуре, и отношение в нем воды к этанолу больше, чем в бинарном азеотропе этанол — вода.

Обратимся к рис. V-52. Питанием для колонны I служит 96%-й раствор спирта. Тройной азеотроп из этой колонны отбирается в виде дистиллята, а кубовый продукт представляет собой абсолютный спирт. Пары, выходящие из колонны, конденсируются и поступают в отстойник II, в котором образуется два слоя. Верхний слой обогащен бензолом и возвращается в колонну I, а нижний слой является продуктом питания для колонны III. В колонне III дистиллят представляет собой тройной азеотроп, а кубовый продукт — свободный от

данные редко имеются в распоряжении, однако существуют достаточно надежные методы их расчета (см. стр. 328—329).

Трудно сделать обобщения для тройных или многокомпонентных систем, содержащих бинарные или тройные гомогенные азеотропы. Исследование поведения четырех таких систем опубликовано¹.

Можно сделать некоторые обобщения для случая, когда экстрагент является углеводородом, который добавляется для удаления воды из полярных органических соединений. В этом случае азеотроп гетерогенен, хотя он может быть как бинарным, так и тройным (если обратиться к таблице азеотропов — см. стр. 326, — то часто можно определить, будет или нет образовываться тройной азеотроп). Выбор агента производится исключительно на основании давления его насыщенного пара, так как любое вещество (такое, как трихлорэтилен, толуол, циклогексан или пентан) будет образовывать азеотроп с водой, поскольку эти вещества по существу с водой не смешиваются. Давление насыщенного пара углеводородного агента должно быть достаточно большим, чтобы он практически отсутствовал в кубовом продукте, но и не настолько высоким, чтобы

¹ Severns, Sesonske, Perry, Pigford, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 401 (1953).

содержание агента в азеотропе в верхней части колонны было чрезмерно велико. Следовательно, число молей агента, необходимое для переноса 1 моль воды в верхний азеотроп, не должно быть настолько велико, чтобы стоимость пара и диаметр колонны были очень большими.

Применение углеводородов эффективно при образовании в верхней части колонны азеотропов с очень полярными органическими соединениями, а использование воды эффективно при образовании в верхней части колонны азеотропов с некоторыми углеводородами, не смешивающимся с водой. Примеры такого использования даны Хопкинсом и Фритчем¹.

Кроме того, что агент должен иметь желательные характеристики равновесных соотношений пар—жидкость, идеальный азеотропный агент не должен вызывать коррозию и вступать в реакцию с продуктами питания, но должен быть термостабильным, легкодоступным, недорогим, нетоксичным и иметь невысокую теплоту испарения.

Расчет азеотропных колонн

Если известно, что равновесные соотношения для системы далеки от идеальных, то для определения необходимого числа тарелок применяются расчеты «от тарелки к тарелке». Минимальное флегмовое число может быть определено точным методом (см. стр. 359), но этот метод очень трудоемок. Впрочем, предложены полезные приближения².

Исследовано влияние местоположения ввода разделяющего агента в колонну непрерывного действия (в нижнюю часть колонны, с основным потоком исходной смеси, в верхнюю часть колонны) и сделан вывод, что оптимальное положение точки ввода растворителя обычно находится в верхней части колонны³.

Как пример картины изменения состава в колонне с гомогенным азеотропом рассмотрим разделение парафина и толуола с использованием в качестве разделяющего агента метанола. Показано⁴, что эта система содержит три бинарных азеотропа с минимальной температурой кипения: метанол—толуол, метанол—парафин и парафин—толуол (предполагалось, что парафин имеет то же давление насыщенного пара, что и толуол). Тройного азеотропа в этой системе не имеется.

Разделение парафина и толуола осуществляется в колонне, из которой практически чистый толуол получают в виде кубового продукта. В работающей колонне содержание метанола изменяется вверх по колонне (начиная от следов его в кубе) в сторону увеличения, так как коэффициенты активности метанола по сравнению с коэффициентами активности толуола очень велики. Через несколько тарелок от низа колонны концентрация метанола достигает такой большой величины в жидкой фазе, что он становится теперь эффективным разделяющим агентом: он увеличивает относительную летучесть парафина по отношению к толуолу приблизительно до 1,7, в результате чего повышается концентрация парафина (от следовых количеств) и уменьшается концентрация толуола. Такие условия сохраняются до тех пор, пока верхний продукт будет содержать только

метанол и парафин. Применение воды для вымывания продукта позволяет извлечь и вернуть метанол в верхнюю часть колонны. Установлено¹, что если количество метанола, подаваемого в колонну, слишком велико, метанол будет содержаться в кубовом продукте, состав которого будет приближаться к составу азеотропа метанол—толуол.

Применение метилэтилкетона способствует разделению толуола и парафина². В этом случае чистый толуол был кубовым продуктом, а гомогенный азеотроп парафин—метилэтилкетон дистиллятом. Поффенбергер и его сотрудники³ исследовали применение аммиака для разделения 1-бутена и 1,3-бутадиена с отбором в виде дистиллята азеотропа бутен—аммиак. Чистый бутандиен отбирался из куба.

Режим азеотропной колонны, в которой образуется гомогенный азеотроп, тот же, что и режим, описанный ранее (см. стр. 373) для дегидратации этанола. Исчерпывающий пример такого разделения дан Робинсоном и Гиллилендом⁴. Кольборн и Филлипс⁵ описали другие случаи дегидратации этанола методом азеотропной дистилляции с применением в качестве разделяющего агента трихлорэтилена; Хэндс и Норман⁶ показали, что тот же самый агент может быть успешно применен для дегидратации алилового спирта методом азеотропной ректификации.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ЭКСТРАКТИВНОЙ И АЗЕОТРОПНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

В случае экстрактивной ректификации летучесть растворителя не должна быть равна летучести компонентов исходной смеси, в то время как в случае азеотропной ректификации растворитель, чтобы он был эффективным, должен иметь температуру кипения, отличающуюся не более чем на 10—40 град от температуры кипения некоторых компонентов исходной смеси. Поэтому для экстрактивной ректификации обычно можно найти больше подходящих разделяющих агентов.

Для данной степени разделения методом экстрактивной ректификации может быть спроектировано большее количество разнообразных колонн, так как концентрация растворителя в колонне может зависеть от количества тепла и материальных потоков, вводимых в колонну. При проектировании колонн для азеотропной ректификации необходимо учитывать состав азеотропа, образующегося с растворителем.

Количество потребляемого при азеотропной ректификации тепла обычно больше, чем при экстрактивной дистилляции, так как весь растворитель должен быть испарен и отобран в виде дистиллята. Большинство описанных выше процессов азеотропной ректификации не применяются широко в промышленных масштабах. Однако если верхний компонент составляет небольшую долю от исходной смеси, то метод азеотропной ректификации становится сравнимым по расходу тепла с методом экстрактивной ректификации. Периодический способ ведения процесса более легко осуществим для азеотропной ректификации.

¹ Hopkins, Fritsch, Chem. Eng. Progr., 51, 361 (1955).

² Hands, Norman, Trans. Inst. Chem. Engrs, 23, 76 (1945). — Robinson, Gilliland, Elements of Fractional Distillation, New York, 1950, p. 321.

³ Benedict, Rubin, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 353 (1945).

⁴ Benedict et al., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 371 (1945).

¹ Benedict et al., Там же.

² Lake, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 327 (1945).

³ Poffenberger et al., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 815 (1946).

⁴ Robinson, Gilliland, Там же.

⁵ Colburn, Phillips, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 40, 333 (1944).

⁶ Hands, Norman, Там же.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ УСТАНОВОК

К. П. Д. ТАРЕЛКИ

Ранее были введены два понятия эффективности тарельчатой колонны: 1) к. п. д. Мэрффри и 2) к. п. д. колонны. Первая величина характеризует эффективность единичной тарелки и, если выразить ее через концентрации пара, представляет собой отношение действительного изменения состава пара, проходящего через тарелку, к изменению состава, которое должно было бы иметь место, если бы пар, покидающий тарелку, находился бы в равновесии с жидкостью на тарелке. К. п. д. колонны выражается отношением числа теоретических тарелок, необходимых для получения заданного разделения, к числу необходимых реальных тарелок. При расчетах легче использовать к. п. д. колонны, поскольку число теоретических тарелок определить нетрудно, но, как будет показано ниже, к. п. д. Мэрффри имеет более важное значение.

К. п. д. Мэрффри может относиться как ко всей тарелке, так и к некоторой точке на ней. Выраженный в составах пара коэффициент Мэрффри для всей $(n+1)$ -й тарелки, обозначается E_n и определяется как

$$E_n = \frac{y_{n+1} - y_n}{y_{n+1}^* - y_n} \quad (V-90)$$

где y_n , y_{n+1} — составы пара на входе и выходе с тарелки; y_{n+1}^* — состав пара, находящегося в равновесии с покидающей тарелку жидкостью состава x_{n+1} . Точечный к. п. д. Мэрффри, выраженный в составах пара, обозначается $E_{т.п}$ и определяется выражением:

$$E_{т.п} = \frac{\bar{y}_{n+1} - \bar{y}_n}{\bar{y}_{n+1}^* - \bar{y}_n} \quad (V-91)$$

где \bar{y}_n , \bar{y}_{n+1} — составы пара, входящего и выходящего с тарелки в рассматриваемой точке; \bar{y}_{n+1}^* — состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью на тарелке в рассматриваемой точке \bar{x}_{n+1} . Если жидкость на тарелке полностью перемешивается и, таким образом, имеет одинаковый состав с жидкостью, покидающей тарелку, то в этом случае точечный к. п. д. Мэрффри численно совпадает с к. п. д. Мэрффри для тарелки. В большинстве промышленных колонн жидкость на тарелке полностью не перемешивается, так как она течет в поперечном направлении по тарелке, и поток пара, выходящий из различных мест на тарелке, имеет различный состав; однако за время, пока пар достигнет вышележащей тарелки, он полностью перемешивается.

К. п. д. Мэрффри может быть выражен через составы пара или через составы жидкости, что более удобно. К. п. д. Мэрффри для тарелки $E_{ж}$, выраженный через составы жидкости, равен:

$$E_{ж} = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1}^* - x_n} \quad (V-92)$$

где x_{n+1} , x_n — составы жидкости, поступающей на тарелку и покидающей ее; x_{n+1}^* — состав жидкости, покидающей тарелку и находящейся в равновесии с паром состава y_n . Можно также выразить точечный к. п. д. Мэрффри через составы жидкости; однако эта форма не нашла достаточного применения.

Соотношение между к. п. д. Мэрффри E_n и к. п. д. колонны E_k может быть найдено из уравнения:

$$E_k = \frac{\ln [1 + E_n (\lambda - 1)]}{\ln \lambda} \quad (V-93)$$

где $\lambda = m/(L/V) = mV/L$ — отношение наклона равновесной кривой к наклону рабочей линии. Если $\lambda = 1$, то $E_k = E_n$. Так как λ редко бывает постоянной величиной, а величина E_n является функцией от λ , то возможно приближение, когда для данной колонны величина E_k принимается постоянной.

Величины к. п. д. Мэрффри, выраженные через составы пара, могут быть преобразованы в выражения через составы жидкости (и наоборот) с помощью следующих уравнений:

$$E_n = \frac{E_{ж}}{E_{ж} + \lambda (1 - E_{ж})} \quad (V-94)$$

$$E_{ж} = \frac{E_n \lambda}{1 + E_n (\lambda - 1)} \quad (V-95)$$

Уравнения (V-94) и (V-95) показывают, что если $\lambda = 1$, то $E_n = E_{ж}$. Если λ велико, величины E_n много меньше, чем соответствующие величины $E_{ж}$; если λ мало, справедливо обратное.

Соотношения между E_n и $E_{т.п}$ являются функциями степени перемешивания жидкости на тарелке. Эти соотношения даны в т. II, гл. I.

К. п. д. Мэрффри для всей тарелки обычно называют просто к. п. д. Мэрффри, или к. п. д. тарелки по Мэрффри. Точечный к. п. д. Мэрффри иногда называют локальным к. п. д. Если специально не указано, то концентрации, используемые для определения к. п. д., выражаются обычно в мольных долях более легколетучего компонента в паровой фазе. В литературе к. п. д. чаще всего даются в процентах, но в используемых здесь уравнениях к. п. д. получаются в долях единицы.

ЗАВИСИМОСТЬ К. П. Д. ОТ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССОПЕРЕНОСА

Перенос вещества между фазами на колпачковой тарелке протекает согласно законам массопередачи. К. п. д., определенный для данных условий, является функцией сопротивления массопереносу между паровой фазой и поверхностью раздела и сопротивления переносу между поверхностью раздела и жидкой фазой. Установлено¹, что эти факторы влияют на точечный к. п. д. $E_{т.п}$ следующим образом:

$$\frac{1}{-2,3 \lg (1 - E_{т.п})} = \frac{1}{N_{г}} + \frac{\lambda}{N_{ж}} \quad (V-96)$$

где $1/N_{г}$ — сопротивление массопереносу в паровой (газовой) фазе; $\lambda/N_{ж}$ — сопротивление массопереносу в жидкой фазе.

Величина $N_{г}$ в уравнении (V-96) представляет собой число единиц переноса в паровой (газовой) фазе. Когда пар подчиняется законам идеальных газов, $N_{г}$ связано с коэффициентом массопереноса (массоотдачи)

¹ «Tray Efficiencies In Distillation Columns. Final Report from University of Delaware to AIChE Research Committee», New York, 1958.

в паровой фазе k_n следующим образом:

$$N_{\Gamma} = -2,3 \lg(1 - E'_{\Gamma}) = k_n a R T t_{\Gamma} \quad (V-97)$$

Здесь E'_{Γ} — точечный к. п. д. при отсутствии сопротивления массопереносу в жидкой фазе; k_n — коэффициент массоотдачи, *кмоль перенесенного вещества/(сек × м² поверхности раздела фаз · атм)*; a — удельная поверхность раздела фаз на колпачковой тарелке, *м²/м³ захвата газа на тарелке*; R — газовая постоянная, *атм · м³/(кмоль · град)*; T — температура, °K; t_{Γ} — среднее время контакта газа и жидкости, *сек*. Величина t_{Γ} рассчитывается делением общего захвата газа на колпачковой тарелке (в м³) на объемный расход газа (в м³/сек). Уравнение (V-97) было выведено в предположении о поршневом режиме течения пара вверх через слой жидкости, которая хорошо перемешивается в вертикальном направлении.

Величина $N_{\text{ж}}$ в уравнении (V-96) представляет собой число единиц переноса в жидкой фазе, а λ равно mV/L , т. е. отношению наклона равновесной кривой m к наклону рабочей линии L/V ; $N_{\text{ж}}$ связано с коэффициентом массопереноса (массоотдачи) в жидкой фазе $k_{\text{ж}}$ следующим образом:

$$N_{\text{ж}} = k_{\text{ж}} a' t_{\text{ж}} \quad (V-98)$$

где $k_{\text{ж}}$ — коэффициент массоотдачи, *кмоль перенесенного вещества/(сек · м² поверхности раздела фаз × (кмоль/м³))*; a' — удельная поверхность раздела фаз, *м²/м³ задержки жидкости на тарелке*; $t_{\text{ж}}$ — среднее время контакта, *сек*. Величина $t_{\text{ж}}$ рассчитывается как отношение общего захвата жидкости на колпачковой тарелке (в м³) к объемному расходу жидкости (в м³/сек). Если жидкость течет вдоль тарелки в поршневом режиме (т. е. без перемешивания), то соотношение между $N_{\text{ж}}$ и точечным к. п. д. $E'_{\text{ж}}$; выраженным в концентрациях жидкой фазы, при условии, что сопротивление массопереносу в газовой фазе отсутствует, может быть представлено следующим выражением:

$$N_{\text{ж}} = -2,3 \lg(1 - E'_{\text{ж}}) \quad (V-99)$$

Наоборот, если жидкость на колпачковой тарелке полностью перемешана, то:

$$N_{\text{ж}} = \frac{E'_{\text{ж}}}{1 - E'_{\text{ж}}} \quad (V-100)$$

Величины к. п. д. тарелки для существующих дистилляционных колонн и методы расчета к. п. д. даны в т. II, гл. I.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА

В предыдущих разделах этой главы были даны методы расчета числа теоретических тарелок, числа единиц переноса и скоростей потоков пара и жидкости, которые необходимы для осуществления данного разделения бинарной или многокомпонентной смеси в дистилляционной колонне. Хотя эти расчеты являются в большинстве случаев наиболее важными и исчерпывающими при проектировании конкретных установок, необходимо еще сопоставить колонну по производительности и гибкости¹ с остальной аппаратурой завода, выбрать оптимальную величину давления в колонне,

тип колонны (насадочная, тарелочная), куба, конденсатора, тарелок или насадки, конструкционные материалы, тепловую характеристику потока исходной смеси, диаметр колонны, расстояние между тарелками и размеры переливных труб.

Производительность и гибкость

Выбор проектной мощности данной дистилляционной колонны чаще всего определяется сопоставлением колонны с остальным оборудованием завода. Обычно экономически невыгодно ставить колонну с пропускной способностью большей, чем мощность основных агрегатов оборудования, применяемого в данном процессе. Гибкость колонны должна быть определена в начале проектирования.

Выбор оптимального давления

Так как большинство колонн удовлетворительно работает при различном давлении, то необходимо определить его оптимальную величину. Увеличение давления вызывает повышение температуры в колонне. Следовательно, надо принимать во внимание главным образом термическую стабильность смесей веществ, которые подвергаются дистилляции. Стоимость оборудования увеличивается, если давление повышается или понижается по сравнению с атмосферным, хотя применение умеренных давлений (до 10 ат) не вызывает чрезмерного увеличения стоимости установки. Вакуумный процесс обычно дорог, так как для его проведения используется специальное оборудование, а в некоторых случаях приходится применять и хладагенты для конденсаторов. В основном давление в колонне должно быть достаточно высоким, чтобы конденсация флегмы могла осуществляться без низкотемпературного охлаждения, но и не настолько большим, чтобы кубовую жидкость нельзя было испарить с помощью доступных теплоносителей.

Применение высоких давлений и температур обычно уменьшает относительную летучесть. Однако при более высоких давлениях та же пропускная способность по пару может быть достигнута в колонне меньшего диаметра. С повышением температуры к. п. д. тарелки может увеличиваться.

Было проведено исследование влияния давления на производительность колонны для отгонки бутана¹. При максимальной производительности давление изменялось в зависимости от желаемого разделения от 5 до 10 ат. В пределах 1,5 ат от оптимального давления влияние давления на производительность было мало. По этой причине и ввиду того, что количество флегмы увеличивается с давлением, оптимальное давление должно быть ниже, чем давление при максимальной производительности. Аткинс и Вильсон² рекомендуют выбирать в эксплуатационных условиях наиболее низкое давление, которое позволило бы удовлетворительно сконденсировать дистиллят и флегму при нормальных температурах охлаждающей воды.

Выбор типа колонны

Насадочные колонны имеют небольшие гидравлические сопротивления и низкую стоимость в случае малого их диаметра и легко могут быть изготовлены из

¹ Под гибкостью авторы понимают область изменения нагрузок колонны, в пределах которой может быть получен продукт удовлетворительного качества. — *Прим. ред.*

¹ Clay, Huston, Kleiss, Chem. Eng. Progr., 50, 10 (1954).

² Atkins, Wilson, Petrol. Refiner, 33 (5), 144 (1954).

ТАБЛИЦА V-9

Сравнение различных типов тарелок с колпачковой тарелкой *

Тип тарелки	Сравнительная скорость пара	К. п. д.		Влияние загрязнений	Перепад давления ΔP на тарелке	Сравнительная стоимость
		интервал высоких значений к. п. д. тарелки	отношение к к. п. д. колпачковой тарелки			
Без сливных устройств: Турбогрид, решетчатые и чешуйчатые	На 20—40% больше	Относительно узкий. При низкой нагрузке пара невысокие значения к. п. д.	Приблизительно тот же самый при 60—80% от захлебывания или выше при более низких скоростях пара	Не влияет	Низкий, для тарелок Турбогрид около $\frac{1}{3}$ при 66—100% от захлебывания	$\frac{1}{2}$
Клапанные (Флекситрей), балластные	На 20—50% больше	Относительно широкий (20—85% от захлебывания)	На 5% выше при оптимальном режиме	Не влияет	Несколько ниже при высоких скоростях пара	$\frac{2}{3}$
Унифлюкс	На 10—20% больше	Относительно широкий. Высокие значения к. п. д. при скоростях выше 50% от захлебывания	На 10% выше при оптимальном режиме	Неизвестно	Низкий	$\frac{1}{2}$
Ситчатые (отверстия 2—6 мм)	На 20—40% больше	Относительно широкий	Приблизительно на 10% больше	Влияют отрицательно	Низкий	$\frac{2}{3}$

* Fryback, Hafnagel, Ind. Eng. Chem., 52, 654 (1960).

коррозионностойких материалов. Однако они редко используются для дистилляции, когда требуется колонна диаметром больше 1 м, так как в этом случае трудно осуществить равномерное распределение жидкости по всей насадке. Для очень высоких насадочных колонн необходимы перераспределители орошения через каждые 2—6 м по высоте колонны. Желательно также применять специальную конструкцию у основания насадки, чтобы предотвратить захлебывание насадки в этой точке.

Тарелочные колонны нашли наибольшее применение в промышленности. Используются самые разнообразные типы тарелок, включая колпачковые, ситчатые, клапанные (Флекситрей), балластные, каскадные, с плавающими колпачками, тарелки из S-образных элементов (Унифлюкс), решетчатые (Турбогрид) и чешуйчатые. Выбор подходящей тарелки для практического использования зависит от того, будут ли иметься суспендированные твердые вещества, загрязнения или продукты коррозии в жидкости, требуется ли низкий перепад давления или малый захват жидкости, необходим ли особый материал для установки и должна ли тарелка иметь высокий к. п. д. в широком интервале рабочих условий. Сравнение различных типов тарелок с колпачковой тарелкой дано в табл. V-9. К. п. д. тарелки и характеристики пропускной способности приведены в т. II, гл. I.

Для большинства дистилляционных колонн используются конденсаторы с полной конденсацией паров, в которых конденсат переохлаждается для облегчения перекачки и измерения количества дистиллята. Парциальный конденсатор используется в том случае, когда пары на верху колонны содержат компоненты, которые трудно или совсем не конденсируются. Парциальные

конденсаторы обычно не используются для увеличения обогащения с помощью дефлегмации.

Кубы для дистилляционных колонн могут быть с принудительной циркуляцией, с термосифоном или с прямым огневом обогревом. Кубы с принудительной циркуляцией могут быть использованы, когда ограничено пространство или когда применяются вязкие жидкости. Кубы с прямым огневом обогревом используются в том случае, когда температуры кубового продукта выше, чем температуры доступных теплоносителей. Кубы типа котлов наиболее часто пригодны для случаев, когда перепад давления должен быть минимальным и когда желательно иметь легко регулируемый процесс. Вертикальные и горизонтальные кубы с термосифоном дают возможность получить высокие скорости потоков жидкости над поверхностью нагрева, в результате чего достигаются высокие коэффициенты теплопередачи и низкая стоимость аппарата. Обсуждение факторов, которые рассматриваются при выборе типов кубов и конденсаторов, можно найти в работе Фрайбека и Хафнагеля¹. Методы расчета кубов даны Фейром² (см. также гл. III).

Выбор тепловой характеристики питания

Исходная смесь, которая весьма перегрета или переохлаждена при поступлении в колонну, может привести к чрезмерной высоте конденсатора или к значительному увеличению нагрузки куба. Обычно желательно так отрегулировать тепловую характеристику исходной смеси с помощью изменения наружного обогрева, чтобы

¹ Fryback, Hafnagel, Ind. Eng. Chem., 52, 654 (1960).
² Fair, Petrol. Refiner, 39 (2), 105 (1960).

необходимое число тарелок не было чрезмерно велико из-за несоответствия потоков пара и жидкости выше и ниже тарелки питания.

Выбор диаметра колонны, расстояния между тарелками и размера сливных патрубков

Эти размеры должны быть достаточно большими, чтобы предполагаемые нагрузки по пару и жидкости можно было отрегулировать без опасности захлебывания колонны. Методы выбора этих размеров, основанные на знании скоростей и физических свойств пара и жидкости, приведены в т. II, гл. I. Гидравлические условия не должны иметь превалирующего значения при окончательном расчете, но влияние диаметра колонны и расстояния между тарелками на к.п.д. тарелки необходимо принимать во внимание. При выборе расстояния между тарелками должна быть учтена доступность колонны для осмотра.

ЛАБОРАТОРНЫЕ КОЛОННЫ

При расчете маленьких лабораторных колонн возникает ряд проблем, которые не встречаются при расчете больших установок. Потери тепла колоннами малого диаметра могут представлять значительный процент от энтальпии парового потока в колонне. В этом случае при прохождении вверх по колонне наблюдается резкое уменьшение скоростей пара и жидкости. На практике наилучшим способом для избежания потерь тепла является применение электрообогрева или вакуумного кожуха.

Разделение верхнего конденсата на флегму и продукт трудно осуществить точно, если потоки малы. Широкое применение нашли делители флегмы, которые вначале в течение нескольких секунд направляют конденсат в линию флегмы, а в течение другого интервала времени — в линию продукта. Серьезное внимание было обращено на разработку эффективных насадок для лабораторных колонн, однако если основной целью исследований является получение характеристик для масштабного перехода, то желательно применять лабораторную колонну с ситчатыми тарелками. Детальное описание расчета лабораторных колонн имеется у Коулсона и Херингтона¹.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

В гл. V т. II этого справочника изложены основные принципы автоматического регулирования, а также описаны приборы и устройства, применяемые для регулирования, и приведены примеры автоматического регулирования процессов химической промышленности. Здесь же кратко рассматриваются проблемы, специфичные для регулирования ректификационных колонн.

В большинстве случаев желательно обеспечить автоматическое регулирование ректификационной колонны для того, чтобы поддерживать заданную чистоту дистиллята и кубового продукта (или обоих одновременно), несмотря на возможные колебания величины потока

пара, поступающего в куб, количества воды для конденсатора, температуры окружающей среды и изменения состава, количества и тепловой характеристики исходной смеси. Обычно для достижения этой цели при помощи чувствительных элементов (датчиков) измеряются изменения в составах продуктов и эта информация передается автоматическим регуляторам, которые осуществляют соответствующее корректирующее воздействие. Необходимое корректирующее воздействие для колонны, имеющей определенное число тарелок и фиксированное положение ввода исходной смеси, состоит в изменении либо скорости испарения в кубе, либо количества возвращаемой флегмы или в изменении обеих этих величин. Для колонны, в которой должны поддерживаться заданные составы верхнего и нижнего продуктов, обязательным является изменение как скорости испарения, так и скорости флегмы. Предложен способ применения диаграммы Мак-Кэба — Тиле для определения точности, с которой должно быть осуществлено регулирование данной системы¹.

Применение автоматического регулирования дает также возможность поддерживать в колонне нужное давление или вакуум и обеспечивать постоянство уровня жидкости в кубе и в сборнике флегмы. Автоматическое регулирование может быть использовано для предотвращения захлебывания колонны с помощью непрерывного измерения перепада давления в колонне и введения необходимого корректирующего воздействия прежде, чем будет достигнут критический перепад давления. Регулирование может также препятствовать возникновению критического перепада температур в кубе.

Способы определения состава

Для того чтобы по температуре можно было правильно определить состав, в колонне должна находиться только двухкомпонентная смесь, а общее давление должно быть постоянным. Для устранения трудностей, возникающих в результате колебания давления, можно иногда использовать разность температур между двумя положениями в колонне как критерий среднего состава в этой области. Кроме того, необходимо, чтобы точка измерения температуры не находилась в области постоянного состава, которая вероятнее всего лежит вблизи от концов колонны или на тарелке питания. Нецелесообразно использовать температуру для определения состава, если разность температур кипения компонентов исходной смеси невелика. Наиболее подходящим методом контроля является непосредственное измерение состава в колонне с помощью газо-жидкостных хроматографов, инфракрасных спектрометров или рефрактометров.

Регулирование вакуума и давления

Наиболее простым методом регулирования вакуума для данной колонны является создание с помощью парового инжектора, насоса или барометрической трубы несколько большего вакуума, чем это требуется для процесса, и осуществление регулирования скорости пуска воздуха в линию к источнику вакуума таким образом, чтобы поддерживался постоянный вакуум в колонне.

Предложены три метода регулирования давления: 1) применен регулирующего клапана на паровой ли-

¹ Coulson, Herington, Laboratory Distillation Practice, New York, 1958.

См. также: Э. Крель. Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, 1960 г. — *Прим. ред.*

¹ Bauer, Org. Chem. Eng. Progr., 50, 312 (1954). — Uitti, Petrol. Refiner, 29 (3), 130 (1950).

нии к конденсатору; 2) контроль скорости потока хладагента к конденсатору; 3) затопление части поверхности конденсатора с помощью регулирования скорости выходящего из конденсатора хладагента¹. Если в верхнем продукте присутствует инертный газ, то наличие регулирующего клапана на линии пар — продукт может обеспечить достаточно хорошее регулирование давления.

Скорость корректирования процесса

Наиболее трудной частью регулирования ректификационных колонн является определение скорости, с которой должно быть произведено корректирование процесса, чтобы в самый короткий промежуток времени вернуть чистоту продуктов к заданной величине после того, как произойдет возмущение. Более желательна даже разработка такого метода корректирующего воздействия, который позволял бы по изменениям в характеристике питания предвидеть необходимость корректирующего воздействия и выполнять его таким образом, чтобы чистота продуктов оставалась постоянной.

Если динамика процесса в любой ректификационной колонне может быть успешно предсказана заранее на основе расчетных данных, то выбор соответствующих регуляторов может быть сделан с помощью теории автоматического регулирования².

Хотя в этом направлении уже намечился некоторый прогресс, развитие оптимального регулирования лучше всего направить по пути анализа переходных характеристик данной колонны и ее вспомогательных частей после того, как колонна будет установлена на заводе. Например, Вудс³ осуществил ступенчатое изменение флегмового числа заводской колонны, применяемой для разделения моноэтиленгликоля и воды. Из полученной кривой отклика была определена частота откликов установки, включая вспомогательные ее части. По этой информации была найдена оптимальная система регулирования заводской колонны и рассчитано время отклика установки при различных изменениях нагрузки.

Портативный анализатор динамики процесса, применяемый для характеристики откликов заводской колонны, состоит из генератора возмущений, датчиков и регистрирующего устройства⁴. Возмущения в процессе вводятся в виде пневматического сигнала, возникающего в результате периодического сигнала от автоматического регулятора к его регулирующему клапану. Возмущения могут легко регулироваться в виде синусоидальных волн или ступенчатых изменений. После этого записываются выходные характеристики колонны: температура, давление, уровни и составы. Радемейкер⁵ описал применение такого анализатора динамики процесса для определения переходных характеристик этан-этиленовой колонны, имеющей 91 тарелку типа Турбогрид.

Эксперимент упомянутого типа, проведенный в заводском масштабе, не дает, однако, возможности сделать обобщения относительно корреляций переходных характеристик колонн, поскольку желательная инфор-

мация не может быть обычно получена в широком интервале рабочих условий или в случае переменной величины задержки жидкости на тарелках. Другим затруднением является сложность разграничения динамики процесса в кубе и конденсаторе и динамики самой колонны.

Другой подход к проблеме разработки общей теории корреляций переходных характеристик колонны осуществляется с помощью строгого математического метода. Несмотря на то, что можно составить основные дифференциальные уравнения для описания переходных характеристик, точное решение этих уравнений чрезвычайно трудно даже при использовании вычислительных машин. Теоретическим изучением динамики процесса в ректификационных колоннах занимались многие исследователи¹.

Одной из трудностей, препятствующей решению основных дифференциальных уравнений, описывающих переходные характеристики колонны, является нелинейность равновесных кривых пар — жидкость. Использование линейных соотношений пар — жидкость и других упрощающих предположений значительно уменьшает трудности при использовании основных уравнений, но только в немногих случаях справедливость этих допущений была подтверждена экспериментально. Рекомендации Вильямса² для оптимального регулирования ректификационных колонн были получены с помощью аналоговых вычислительных машин и подтверждены экспериментами других исследователей. Уравнения динамики Розенбрука³ также были подтверждены экспериментальными исследованиями переходных характеристик, выполненными Армстронгом и Вилькинсоном на колонне диаметром 100 мм с колпачковыми тарелками⁴. Этой же теме посвящен ряд других работ⁵.

Бебер и др.⁶ сообщили об исследовании переходных характеристик колонны с колпачковыми тарелками диаметром 600 мм, работающей при различных условиях вплоть до точки захлебывания на системе ацетон — бензол. Они измеряли изменение состава на тарелке как функцию времени после того, как было произведено ступенчатое изменение скорости флегмы, состава флегмы или скорости паров в колонне. Кривые состав — время для различных тарелок были построены по известным данным о захвате жидкости на тарелках и в сливных трубках, относительной легучести, наклоне рабочей линии и к. п. д. тарелки с помощью уравнений возмущения, выведенных Лембом и Пигфордом⁷. Эти уравнения оказались пригодными для характеристики переходного состояния ректификационных колонн.

¹ Davidson, Trans. Inst. Chem. Engrs, 34, 44 (1956). — Gerardin, Proc. 1st Congress IFAC, London, 1960, p. 917. — Rademaker, Rijnsdorp, Fifth World Petroleum Congress, New York, 1959. — Rijnsdorp, Maarleveld, Symposium on Instrumentation, London, 1959. — Rose, Johnson, Williams, Ind. Eng. Chem., 43, 2459 (1951); 42, 2145 (1950); 47, 2284 (1955); 48, 1173 (1956). — Rosenbrock, Trans. Inst. Chem. Engrs, 35, 361 (1957); Proc. 1st Congress IFAC, London, 1960, p. 1277. — Voetter, Proceedings Conference on Plant and Process Dynamic Characteristics, London, 1957, p. 73. — Williams, Harnett, Chem. Eng. Progr., 53, 220 (1957); Ind. Eng. Chem., 48, 1098 (1956).

² Williams, Ind. Eng. Chem., 50, 1214 (1958).

³ Rosenbrock, Trans. Inst. Chem. Engrs, 35, 347, 361 (1957); Proc. 1st Congress IFAC, London, 1960, 1277.

⁴ Armstrong, Wilkinson, Trans. Inst. Chem. Engrs, 35, 352 (1957).

⁵ Wilkinson, Armstrong, Chem. Eng. Sci., 7, 1 (1957). — Wood, Armstrong, Chem. Eng. Sci., 12, 272 (1960). — Armstrong, Wood, Trans. Inst. Chem. Engrs, 39, 65 (1961).

⁶ Baber, Edwards, Harper, Witte, Gerster, AIChE meeting, Washington, December 1960.

⁷ Lamb, Pigford, AIChE meeting, San Francisco, December 1959.

¹ Nielsen, Distillation in Practice, New York, 1956, p. 100.

² Ceaglske, Automatic Process Control for Chemical Engineers, New York, 1956. — Campbell, Process Dynamics, New York, 1958. — Williams, Petrol. Refiner, 35 (4), 211 (1956); 39 (12), 153 (1960).

³ Woods, Control. Eng., 5, 91 (1958).

⁴ Endtz et al., Proceedings of Conference on Plant and Process Dynamic Characteristics, London, 1957, p. 170.

⁵ Rademaker, International Symposium on Distillation, London, 1960, p. 140.

Решение их может быть выполнено на аналоговой вычислительной машине.

По предложению Риппина и Лемба¹, изменения в условиях питания ректификационной колонны должны непрерывно регистрироваться и передаваться аналоговой вычислительной машине, которая использует уравнения Лемба и Пингфорда для расчета и выполняет корректирующее воздействие с такой скоростью, что составы продуктов остаются неизменными. Риппин и Лемб моделировали такую колонну, используя аналоговую машину, и применили к ней свой метод регулирования; при этом было показано, что в случае заметных и быстрых изменений в условиях ввода исходной смеси составы продуктов изменяются незначительно.

Применение аналоговых вычислительных машин для регулирования ректификационных колонн было предложено также Пинком². В этом случае машина получает информацию о составе питания, скорости подачи питания, температурах в колонне и рассчитывает температуры в верху и в низу колонны, необходимые для получения продуктов требуемого качества.

Аналоговые вычислительные машины были применены для регулирования производительности фракционирующих колонн³. Одна такая машина рассчитывает действительную скорость паров, исходя из измеренных скоростей продукта и флегмы, пропускную способность по пару как функцию измеренного давления и процент реально используемой пропускной способности. Последняя величина может быть использована для регулирования колонны до любого желаемого процента от пропускной способности. Аналоговые вычислительные ма-

шины пригодны также для контроля внутренней флегмы в фракционирующих колоннах¹.

Обзор современных методов регулирования сделан Хейнесом².

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Robinson, Gilliland, Elements of Fractional Distillation, New York, 1950. — Treybal, Mass-transfer Operations, New York, 1955. — Brown, Unit Operations, New York, 1950. — Cremer, Davies, Chemical Engineering Practice, vol. 5, New York, 1958. — Leva, Tower Packings and Packed Tower Design, Ohio, 1953. — Badger, Banchero, Introduction to Chemical Engineering, New York, 1955. — McCabe, Smith, Unit Operations of Chemical Engineering, New York, 1956. — Foust, Wenzel, Clump, Maus, Andersen, Principles of Unit Operations, New York, 1960. — Kirschbaum, Distillation and Rectification, New York, 1948. — Coulson, Richardson, Chemical Engineering, vol. 2, London, 1955. — Rose, Rose, Distillation Literature, Index and Abstracts, vol. 1, 2, Pa., 1953. — Nielson, Distillation in Practice, New York, 1956. — Nelson, Petroleum Refinery Engineering, New York, 1958. — Hengstebeck, Petroleum Processing, New York, 1959. — Carney, Laboratory Fractional Distillation, New York, 1949. — Coulson, Herington, Laboratory Distillation Practice, New York, 1958. — Gerster, Ind. Eng. Chem., 52, 645 (1960); 47, 253 (1955). — Geddes, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 25, 55, 87 (1959). — Walsh, Ind. Eng. Chem., 52, 277 (1960); 51, 370 (1959); 50, 453 (1958); 49, 503 (1957); 48, 492 (1956).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Перегонка, под ред. А. Вайсбергера, ИЛ, 1954. — С. А. Багатуров, Теория и расчет перегонки и ректификации, Гостехиздат, 1961. — В. Б. Коган, Азеотропная и экстрактивная ректификация, Госхимиздат, 1961. — В. В. Кафаров, Основы массопередачи, Изд. «Высшая школа», 1962. — И. А. Александров, Ректификационные и абсорбционные аппараты, Изд. «Химия», 1965. — В. Н. Стабников, Ректификационные аппараты, Изд. «Машиностроение», 1965. — В. М. Платонов, Б. Г. Берго, Разделение многокомпонентных смесей, Изд. «Химия», 1965.

¹ Ripplin, Lamb, AIChE meeting, Washington, December 1960.

² Pink, Petrol. Refiner, 38 (3), 215 (1959).

³ Webber, Martin, Pink, Hargett, Refining Division, API meeting, May 1959.

¹ Lupier, Berger, ISA Journal, 6, 34, June 1959.

² Haines, Ind. Eng. Chem., 52, 662 (1960).

Глава шестая

АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Р. Эммерт (R. E. Emmert), Р. Пигфорд (R. L. Pigford)

АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ

Перевод Ю. В. ТУМАНОВА и В. П. ХАРАХАШ

Под редакцией А. Н. ПЛАНОВСКОГО

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Перевод и редакция С. З. КАГАНА

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Абсорбция газов	383
Введение	383
Данные по равновесию	383
Растворимость газов в воде	383
Растворимость газов в неводных чистых жидкостях	389
Пары эфира в различных растворителях	390
Растворимость газов в водных растворах	390
Основа массопередачи	395
Гомогенная диффузия	395
Диффузия, сопровождаемая химической реакцией	399
Массопередача между фазами	401
Коэффициенты диффузии	403
Методы расчета	411
Общий порядок расчета	411
Выбор растворителя	411
Выбор данных по растворимости или равновесию системы газ (пар) — жидкость	412
Расчет отношения жидкость — газ	412
Выбор оборудования	412
Расчет многокомпонентных систем	415
Экономический расчет абсорбционных систем	416
Неизотермическая абсорбция	418
Скорость газовой абсорбции	419
<i>Литература</i>	421
Жидкостная экстракция	427
Введение	427
Методы экстракции	429
Равновесие фаз	432
Треугольные фазовые диаграммы	432
Термодинамические основы равновесия в системах жидкость — жидкость	433
Термодинамический анализ равновесия четырехкомпонентных смесей	436
Эмпирическое выражение равновесия в системах жидкость — жидкость с помощью диаграмм селективности	437
Корреляции для хорд равновесия	439
Экспериментальные данные по равновесию	439
Многокомпонентные системы	439
Методы расчета и проектирования	451
Многоступенчатые процессы экстракции в системах жидкость — жидкость	451
Многоступенчатая экстракция в перекрестном токе	452
Противоточная многоступенчатая экстракция	453
Дифференциальная противоточная экстракция	457
Кинетика экстракционных процессов	459
Массопередача к каплям	459
Распылительные колонны	464
Тарельчатые колонны	464
Насадочные колонны	464
Пульсационные колонны	464
Колонны других типов	465
Другие экстракционные аппараты	465
<i>Литература</i>	468

АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ

ВВЕДЕНИЕ

Абсорбцией называется такой процесс, в котором растворимый компонент газовой смеси поглощается жидкостью. Обратный процесс, называемый десорбцией (или стриппинг-процессом), применяется в тех случаях, когда необходимо выделить растворенный в жидкости летучий компонент в газовую фазу. Настоящий раздел посвящен, главным образом, методам расчета промышленной аппаратуры непрерывного действия для проведения этих процессов. Многие газовые смеси перерабатываются методом абсорбции. В табл. VI-1 приводятся типичные системы газ — жидкость, имеющие промышленное значение.

Контакт потоков жидкости и газа осуществляется следующими способами: 1) пропусканьем газа через колонну с насадкой, которая орошается жидкостью; 2) пропусканьем газа через колонну, заполненную распыленной жидкостью; 3) барботированием пузырьков газа через слой жидкости; 4) пропусканьем газа над поверхностью жидкости. Основные типы абсорберов: насадочные, с распылением жидкости (скруббер), барботажные (тарельчатая колонна), каскадные, поверхностные, трубчатые (пленочные), механические, с мешалкой. Расчет абсорбционной колонны состоит из трех основных стадий.

1. По равновесным соотношениям газ (пар) — жидкость для данной системы определяют количество жидкости, необходимое для поглощения требуемого количества газа, или количество газа, необходимое для десорбции требуемого количества летучего компонента из жидкости.

2. На основании данных по предельным нагрузкам по газу и жидкости аппарата, принятого к расчету, находят необходимую площадь поперечного сечения каналов, через которые проходят паровой и жидкостной потоки (по экономическим соображениям скорость жидкости может быть установлена значительно меньше максимальной величины, рассчитанной исходя из предельной нагрузки).

3. На равновесных данных и материальном балансе базируется расчет числа равновесных ступеней контакта (числа теоретических тарелок или единиц переноса), необходимых для заданного разделения. Сложность разделения определяется тем, какая степень извлечения наиболее желательна с точки зрения экономики. Требуемое время контакта между взаимодействующими потоками или необходимая высота колонны могут быть рассчитаны, если данные по скорости переноса массы между газовой и жидкой фазами представлены в виде к. п. д. тарелки или высоты единицы переноса массы (ВЕП).

ДАнные ПО РАВНОВЕСИЮ

Растворимость газов в воде

Для того, чтобы найти коэффициент растворимости газа в жидкости, обычно необходимо установить температуру, равновесное парциальное давление растворяемого газа в газовой фазе и концентрацию растворяемого газа в жидкой фазе. (Строго говоря, должно быть установлено общее давление системы и парциальное давление растворяемого газа, но в тех случаях, когда общее давление невелико — не выше 5 ат, можно с уверенностью считать, что растворимость не зависит от общего давления системы, и вычислять ее по одному парциальному давлению растворяемого газа.) Например, растворимость аммиака (табл. VI-4) при 30° С и парциальном давлении NH₃ 260 мм рт. ст. составляет 20 кг NH₃ на 100 кг H₂O. Этот метод применяется к системам, для которых не соблюдается закон Генри.

Если закон Генри соблюдается, то растворимость определяется константой Генри H и температурой, причем $H = p_A / x_A$ атм/моль (x_A — мольная доля газа в растворе). Для целого ряда газов закон Генри соблюдается очень хорошо, пока парциальное давление растворяемого газа не превышает 1 атм. Если парциальное давление больше 1 атм, данная величина H может быть использована только в узком интервале парциальных давлений. Чтобы определить растворимость газа при повышенных давлениях, необходимо точно установить парциальное давление растворяемого газа, температуру и величину H . Пользуясь приведенными ниже таблицами растворимости (табл. VI-2—VI-31), если парциальное давление растворяемого газа не указано, величину H можно с уверенностью применять только для давлений не выше 1 атм. Там, где парциальное давление указано, данная величина H может быть использована для давлений, отличающихся от указанной величины не больше чем на ± 1 атм. Ниже приводится несколько примеров использования константы Генри.

Пример I. Вычислить, какое количество водорода может раствориться в 100 кг воды из газовой смеси. Давление газовой смеси 760 мм рт. ст., парциальное давление водорода 200 мм рт. ст., температура 20° С. Для парциального давления 1 атм и температуры 20° С $H = 6,83 \cdot 10^4$ (табл. VI-8):

$$x_A = \frac{p_A}{H} \quad (\text{VI-1})$$

$$p_A = \frac{200}{760} = 0,263 \text{ атм}$$

где x_A — мольная доля водорода в жидкой фазе.

$$x_A = \frac{0,263}{68300} = 0,0000385$$

Для подсчета количества водорода, приходящегося на 100 кг воды, может быть применена формула:

$$\left(\frac{x_A}{1-x_A}\right) \frac{M_A}{M_S} 100 = \left(\frac{0,0000385}{1-0,0000385}\right) \frac{2,02}{18,02} \cdot 100 = 0,0000431 \text{ кг}$$

где M — молекулярный вес.

Таким образом, 0,0000431 кг водорода может раствориться в 100 кг воды при 20°С из газовой смеси, имеющей парциальное давление водорода 200 мм рт. ст.

ТАБЛИЦА VI-1

Системы газ — жидкость, наиболее часто встречающиеся в промышленной практике

Система газ — жидкость (абсорбент)	Реагент	Степень практической важности
Двуокись углерода + сероводород — вода	Моноэтанолламин	Важн.
	Диэтанолламин	»
	Триэтанолламин	»
	Метилдиэтанолламин	Неважн.
	Карбонат калия, карбонат натрия	»
	Аммиак	Важн.
Двуокись углерода — карбонат пропилен	Едкий натр, едкое кали	Средн. важн.
	Фосфат калия	»
	»	»
	»	»
Двуокись углерода — триацетат глицерина	»	»
	»	»
Двуокись углерода — ацетат бутадиленгликоля	»	»
	»	»
Двуокись углерода — ацетат метилокситриэтиленгликоля	»	»
	»	»
Хлористый водород — фтористый водород — вода	Едкий натр	Важн.
	»	»
Хлор — вода	»	Важн.
	»	»
Двуокись серы — вода	Аммиак	Средн. важн.
	Диметиланилин (ксилидин)	»
	Гидроокись кальция, кислород	Неважн.
	Сульфогидроокись алюминия	Средн. важн.
Аммиак — вода	»	Важн.
Двуокись азота — вода	»	»
Цианистый водород — вода	Едкий натр	»
Окись углерода — вода	Медноаммиачный раствор	»

Пример 2. Концентрация кислорода, растворенного в воде, составляет 0,03 кг на 100 кг H₂O. Какое равновесное парциальное давление кислорода будет иметь этот раствор при 25°С? В 100 кг воды может раствориться

$$x_A = \frac{0,03 : 32}{0,03 : 32 + 100 : 18} = 0,0001688 \text{ кг О}_2$$

Если парциальное давление p_A больше 1 атм, то его величина должна быть известна — иначе нельзя правильно выбрать H . Применим метод последовательного приближения. В первом приближении примем, что $p_A \leq 1$ атм, и по табл. VI-17 выберем значение H , соответствующее 25°С:

$$H = 4,38 \cdot 10^4$$

$$p_A = 43800 \cdot 0,0001688 = 7,39 \text{ атм}$$

Выберем другое значение H для парциального давления 7,39 атм (5620 мм рт. ст.) по табл. VI-18 путем интерполяции этой величины при 25°С:

$$H = 4,89 \cdot 10^4$$

$$p_A = 48900 \cdot 0,0001688 = 8,25 \text{ атм} = 6280 \text{ мм рт. ст.}$$

Третье приближение, сделанное с использованием табл. VI-18 в предположении, что $p_A = 8,35$ атм, позволит получить значение H с достаточной степенью точности:

$$H = 4,95 \cdot 10^4$$

$$p_A = 49500 \cdot 0,0001688 = 8,35 \text{ атм} = 6350 \text{ мм рт. ст.}$$

Таким образом, 0,03 кг кислорода, растворенным в 100 кг воды при 25°С, соответствует парциальное давление 6350 мм рт. ст.

Существует также приближенная пропорциональность между концентрацией газа в жидкости и в газовой фазе, когда составы выражены в других единицах измерения, особенно для сравнительно разбавленных растворов. Применимость закона Генри в этих случаях должна проверяться экспериментально. В табл. VI-2—VI-31 и на рис. VI-1—VI-4 приведены данные по растворимости некоторых наиболее часто встречающихся в промышленной практике газов в воде.

Таблицы растворимости взяты из общеизвестных справочников¹ и из других надежных источников. Во многих случаях они представляют только часть данных по растворимости, взятых из оригинала. Когда приведенных данных не достаточно для какого-либо частного случая, необходимо обратиться к рекомендуемому оригиналу. В частности, Маркхэм и Коуб² обобщили и критически рассмотрели данные по растворимости газов, имеющиеся в литературе до 1941 г. Можно также сослаться на книгу Зайделя и Линке³. Согласно Уитни и Вивиану⁴, растворимость хлора в воде, в моль/м³ следует уравнению

$$C = H'p + (K_e H'p)^{1/3} \quad (\text{VI-2})$$

полученному в предположении, что растворимость молекулярного хлора следует закону Генри, а равновесие реакции гидратации



характеризуется константой равновесия K_e . Полученные значения величин H' и K_e даны в табл. VI-27.

¹ International Critical Tables, vol. III, 1928, p. 257.

² Markham, Kobe, Chem. Rev., 28, 519 (1941).

³ Seidell, Linke, Solubilities of Inorganic and Metal Compounds, Princeton, 1952.

⁴ Whitney, Vivian, Ind. Eng. Chem., 33, 741 (1941).

ТАБЛИЦЫ ПО РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ВОДЕ

В табл. VI-2 – VI-31 H – константа Генри, $p = Hx$, p – парциальное давление компонента над жидкостью, $атм$; размерность H – единица давления абсорбируемого газа в газовой фазе, отнесенная к единице мольной

концентрации этого газа в жидкой фазе.

Литература к табл. VI-2 – VI-31 приведена на стр. 389.

Азот [9, 13, 15, 23]

В таблице приведены данные для азота воздуха 98,815 объемн % N_2 +1,185 объемн % Ar .

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-4}$	0	5	10	15	20	25	30	35
	5,29	5,97	6,68	7,38	8,04	8,65	9,24	9,85

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-4}$	40	45	50	60	70	80	90	100
	10,4	10,9	11,3	12,0	12,5	12,6	12,6	12,6

См. также Прау, Schweickert, Minnich, Ind. Eng Chem., 44, 1146 (1952).

Азот N_2 [10]

Парциальное давление N_2 , мм рт. ст.	$H \cdot 10^{-4}$		Парциальное давление N_2 , мм рт. ст.	$H \cdot 10^{-4}$	
	19,4° C	24,9° C		19,4° C	24,9° C
900	8,24	9,08	6000	8,74	9,62
2000	8,32	9,15	7000	8,86	9,75
3000	8,41	9,25	8100	9,04	9,91
4000	8,49	9,38	8200	...	9,91
5000	8,59	9,49			

Примечание. Данные для $t > 169^\circ C$ и 300 ат см. Goodman, Krase, Ind. Eng. Chem., 23, 401 (1931).

Аммиак NH_3 [3, 4]

В скобки заключены экстраполированные величины.

Содержание NH_3 , кг на 100 кг H_2O	Парциальное давление NH_3 , мм рт. ст.							
	0° C	10° C	20° C	25° C	30° C	40° C	50° C	60° C
100	947							
90	785							
80	636	987	1450	3300		
70	500	780	1170	2760		
60	380	600	945	2130		
50	275	439	686	1520		
40	190	301	470	...	719	1065		
30	119	190	298	...	454	692		
25	89,5	144	227	...	352	534	825	
20	64	103,5	166	...	260	395	596	834
15	42,7	70,1	114	...	179	273	405	583
10	25,1	41,8	69,6	...	110	167	247	361
7,5	17,7	29,9	50,0	...	79,7	120	179	261
5	11,2	19,1	31,7	...	51,0	76,5	115	165
4	...	16,1	24,9	...	40,1	60,8	91,1	129,2
3	...	11,3	18,2	23,5	29,6	45	67,1	94,3
2,5	15,0	19,4	24,4	(37,6)	(55,7)	77,0
2	12,0	15,3	19,3	(30,0)	(44,5)	61,0
1,6	12,0	15,3	(24,1)	(35,5)	48,7
1,2	9,1	11,5	(18,3)	(26,7)	36,3
1,0	7,4	(15,4)	(22,2)	30,2
0,5	3,4				

ТАБЛИЦА VI-3

ТАБЛИЦА VI-5

Аммиак NH_3 [1]

Содержание NH_3 , кг на 100 кг H_2O Парциальное давление NH_3 при 25° C, мм рт. ст.	0,105	0,244	0,32	0,38	0,576	0,751	1,02
		0,791	1,83	2,41	2,89	4,41	5,80

Содержание NH_3 , кг на 100 кг H_2O Парциальное давление NH_3 при 25° C, мм рт. ст.	1,31	1,53	1,71	1,98	2,11	2,58	2,75
		10,31	11,91	13,46	15,75	16,94	20,86

Примечание. Данные по равновесию бинарной системы, NH_3-H_2O см. Clifford, Hunter, J. Phys. Chem., 37, 101 (1933).

Ацетилен C_2H_2 [1]

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-3}$	0	5	10	15	20	25	30
	0,72	0,84	0,96	1,08	1,21	1,33	1,46

ТАБЛИЦА VI-7

Бром Br_2 [5, 6, 23]

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-4}$	0	5	10	15	20	25
	0,213	0,275	0,366	0,466	0,593	0,737

ТАБЛИЦА VI-8
Водород H_2 [9, 12, 13, 23]

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-4}$	0	5	10	15	20	25	30	35
	5,79	6,08	6,36	6,61	6,83	7,07	7,29	7,42

См. также Прау, Schweickert, Minnich, Ind. Eng. Chem., 44, 1146 (1952).

Водород H_2 [10]

ТАБЛИЦА VI-9

Парциальное давление H_2 , мм рт. ст.	$H \cdot 10^{-4}$		Парциальное давление H_2 , мм рт. ст.	$H \cdot 10^{-4}$	
	19,5° C	23° C		19,5° C	23° C
900	7,42	...	5000	7,56	7,89
1100	...	7,75	6000	7,70	8,00
2000	7,42	7,76	7000	7,87	8,16
3000	7,43	7,77	8200	...	8,41
4000	7,47	7,81	8250	8,17	...

ТАБЛИЦА VI-10

Воздух [2]

Здесь H рассчитано по поглощению N_2 и O_2 с поправкой на постоянное содержание аргона.

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-4}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
	4,32	4,88	5,49	6,07	6,64	7,20	7,71	8,23	8,70	9,11	9,46	10,1	10,5	10,7	10,8	10,7

ТАБЛИЦА VI-11

Гелий He [3, 4]

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-4}$	0	10	20	30	40	50
	12,9	12,6	12,5	12,4	12,1	11,5

ТАБЛИЦА VI-12

Закись азота N_2O [16, 17, 23]

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-3}$	5	10	15	20	25	30	35
	1,17	1,41	1,66	1,98	2,25	2,59	3,02

См. также Pray, Schweickert, Minnich, Ind. Eng. Chem., 44, 1146 (1952).

ТАБЛИЦА VI-13

Двуокись серы SO_2

Содержание SO_2 , кг на 100 кг H_2O	Парциальное давление SO_2 , мм рт. ст.											Литера- тура	
	0° C	7° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	40° C	50° C	70° C	90° C		110° C
20	646	657	3
15	474; 500	637	726; 735	3; 24
10	308; 310	417	474; 470	567	698	840	3; 24
8	240	...	370	...	580	670	780	24
7,5	228	307	349	419	517	...	688	3
7,45	750	...	1243	25
6,0	175	...	270	...	430	505	580	770	24
5,0	148	198	226	270	336	...	452	665	3
4,36	420	...	778	1272	25
4	110	...	170	...	270	320	380	510	700	24
2,5	69	92	105	127	161	...	216	332	458	3
2	50	...	75	...	110	150	170	250	340	24
1,5	38	51	59	71	92	...	125	186	266	3
1,04	82,5	...	149	301	465	...	25
1,0	23,3; 20	31	37; 35	44	59; 30	60	79; 70	121; 110	172; 160	3; 24
0,7	15,2	20,6	23,6	28,0	39,0	...	52	87	116	3
0,51	76	146	239	348	25
0,5	9,9	13,5	15,6	19,3	26,0	...	36	57	82,0	3
0,3	5,1	6,9	7,9	10,0	14,1	...	19,7	3
0,2	2,8	3,7	4,6	5,7	8,5	...	11,8	...	31,0	3
0,15	1,9	2,6	3,1	3,8	5,8	...	8,1	12,9	20,0	3
0,10	1,2	1,5	1,75	2,2	3,2	...	4,7	7,5	12,0	3
0,05	0,6	0,7	0,75	0,8	1,2	...	1,7	2,8	4,7	3
0,02	0,25	0,3	0,3	0,3	0,5	...	0,6	0,8	1,3	3

ТАБЛИЦА VI-14

Двуокись углерода CO_2 [7, 8, 23]

$t, ^\circ C$ $H \cdot 10^{-4}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
	0,728	0,876	1,04	1,22	1,42	1,64	1,86	2,09	2,33	2,57	2,83	3,41

ТАБЛИЦА VI-15
Двуокись углерода CO₂ [21]

Общее давление, атм	Содержание CO ₂ , кг на 100 кг H ₂ O								
	12° C	18° C	25° C	31,04° C	35° C	40° C	50° C	75° C	100° C
	25	...	3,86	...	2,80	2,56	2,30	1,92	1,35
50	7,03	6,33	5,38	4,77	4,39	4,02	3,41	2,49	2,01
75	7,18	6,69	6,17	5,80	5,51	5,10	4,45	3,37	2,82
100	7,27	6,72	6,28	5,97	5,76	5,50	5,07	4,07	3,49
150	7,59	7,07	...	6,25	6,03	5,81	5,47	4,86	4,49
200	6,48	6,29	6,28	5,76	5,27	5,08
300	7,86	7,35	6,20	5,83	5,84
400	8,12	7,77	7,54	7,27	7,06	6,89	6,58	6,30	6,40
500	7,65	7,51	7,26
700	7,58	7,43	7,61

ТАБЛИЦА VI-16
Двуокись хлора ClO₂

Содержание ClO ₂ в газовой фазе, % объемн.	Содержание ClO ₂ , г/л раствора						
	0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	30° C	40° C
1	2,00	1,50	1,25	1,00	0,90	0,60	0,46
3	6,00	4,7	3,85	3,20	2,70	1,95	1,30
5	10,0	7,8	6,30	5,25	4,30	3,20	2,25
7	14,0	10,9	8,95	7,35	6,15	4,40	3,20
10	20,0	15,5	12,8	10,5	8,80	6,30	4,50
11	...	17,0	14,0	11,7	9,70	7,00	5,00
12	...	18,6	15,3	12,8	10,55	7,50	5,45
13	...	20,3	16,6	13,8	11,5	8,20	5,85
14	18,0	14,9	12,3	8,80	6,35
15	19,2	16,0	13,2	9,50	6,80
16	20,3	17,0	14,2	10,1	7,20

Ishii, Chem. Eng. (Japan), 22, 153 (1958).

ТАБЛИЦА VI-17
Кислород O₂ [9, 13, 15, 18, 19, 23]

t, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
H · 10 ⁻⁴	2,55	2,91	3,27	3,64	4,01	4,38	4,75	5,07
t, °C	40	45	50	60	70	80	90	100
H · 10 ⁻⁴	5,35	5,63	5,88	6,29	6,63	6,87	6,99	7,01

Примечание. Прау, Schweickert, Minnich Ind. Eng. Chem., 44, 1146 (1952) дают H = 4,46 · 10⁴ при 25° C и при других значениях до 343° C.

ТАБЛИЦА VI-18
Кислород O₂ [10, 23]

Парциальное давление O ₂ , мм рт. ст.	H · 10 ⁻⁴		Парциальное давление O ₂ , мм рт. ст.	H · 10 ⁻⁴	
	23° C	25,9° C		23° C	25,9° C
800	...	4,79	5000	4,73	4,92
900	4,58	...	6000	4,80	4,98
2000	4,59	4,80	7000	4,88	5,05
3000	4,60	4,83	8150	4,98	...
4000	4,68	4,88	8200	...	5,16

Примечание. Данные для 23° C < t < 293° C и 2 < p < 140 атм см. Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 76, 69 (1954).

ТАБЛИЦА VI-19
Метан CH₄

t, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
H · 10 ⁻⁴	2,24	2,59	2,97	3,37	3,76	4,13	4,49	4,86
t, °C	40	45	50	60	70	80	90	100
H · 10 ⁻⁴	5,20	5,51	5,77	6,26	6,66	6,82	6,92	7,01

ТАБЛИЦА VI-20
Озон O₃ [23]

t, °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
H · 10 ⁻³	1,94	2,18	2,48	2,88	3,76	4,57	5,98	8,18	12,0	27,4

ТАБЛИЦА VI-21
Оксид азота NO [2, 9, 23]

t, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
H · 10 ⁻⁴	1,69	1,93	2,18	2,42	2,64	2,87	3,10	3,31
t, °C	40	45	50	60	70	80	90	100
H · 10 ⁻⁴	3,52	3,72	3,90	4,18	4,38	4,48	4,52	4,54

ТАБЛИЦА VI-22
Оксид углерода CO [2, 9, 23]

t, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
H · 10 ⁻⁴	3,52	3,96	4,42	4,89	5,36	5,80	6,20	6,59
t, °C	40	45	50	60	70	80	90	100
H · 10 ⁻⁴	6,96	7,29	7,61	8,21	8,45	8,45	8,46	8,46

ТАБЛИЦА VI-23
Оксид углерода CO [10, 23]

Парциальное давление CO, мм рт. ст.	H · 10 ⁻⁴		Парциальное давление CO, мм рт. ст.	H · 10 ⁻⁴	
	17,7° C	19° C		17,7° C	19° C
900	4,77	4,88	5000	4,80	4,97
2000	4,77	4,91	6000	4,82	4,98
3000	4,77	4,93	7000	4,86	5,02
4000	4,78	4,95	8000	4,88	5,08

ТАБЛИЦА VI-24

Пропилен C_3H_6 [20, 23]

$t, ^\circ C$	2	6	10	14	18
$H \cdot 10^{-3}$	3,04	3,84	4,46	5,06	5,69

ТАБЛИЦА VI-26

Сероокись углерода COS [23]

$t, ^\circ C$	0	5	10	15	20	25	30
$H \cdot 10^{-3}$	0,92	1,17	1,48	1,82	2,19	2,59	3,04

ТАБЛИЦА VI-25

Сероводород H_2S [11, 23]

$t, ^\circ C$	0	5	10	15	20	25	30	35
$H \cdot 10^{-4}$	2,68	3,15	3,67	4,23	4,83	5,45	6,09	6,76

$t, ^\circ C$	40	45	50	60	70	80	90	100
$H \cdot 10^{-4}$	7,45	8,14	8,84	10,3	11,9	13,5	14,4	14,8

ТАБЛИЦА VI-27

Хлор Cl_2

$t, ^\circ C$	Константы уравнения (VI-2)		$t, ^\circ C$	Константы уравнения (VI-2)	
	$H',$ кмоль/(м ³ ·атм)	$K_e,$ (кмоль/м ³) ²		$H',$ кмоль/(м ³ ·атм)	$K_e,$ (кмоль/м ³) ²
10	0,1132	1820	20	0,0751	2740
15	0,0936	2190	25	0,0625	3280

Whitney, Vivian, Ind. Eng. Chem., 33, 741 (1941).

ТАБЛИЦА VI-28

Хлор Cl_2 [22]

Парциальное давление Cl_2 , мм рт. ст.	Содержание Cl_2 , г/л											
	0° C	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C	70° C	80° C	90° C	100° C	110° C
5	0,488	0,451	0,438	0,424	0,412	0,398	0,383	0,369	0,351	0,339	0,326	0,316
10	0,679	0,603	0,575	0,553	0,532	0,512	0,492	0,470	0,447	0,431	0,415	0,402
30	1,221	1,024	0,937	0,873	0,821	0,781	0,743	0,704	0,671	0,642	0,627	0,598
50	1,717	1,354	1,210	1,106	1,025	0,962	0,912	0,863	0,815	0,781	0,747	0,722
100	2,79	2,08	1,773	1,573	1,424	1,313	1,228	1,149	1,085	1,034	0,987	0,950
150	3,81	2,73	2,27	1,966	1,754	1,599	1,482	1,382	1,294	1,227	1,174	1,137
200	4,78	3,35	2,74	2,34	2,05	1,856	1,706	1,580	1,479	1,396	1,333	1,276
250	5,71	3,95	3,19	2,69	2,34	2,09	1,914	1,764	1,642	1,553	1,480	1,413
300	4,54	3,63	3,03	2,61	2,31	2,10	1,932	1,793	1,700	1,610	1,542
350	5,13	4,06	3,35	2,86	2,53	2,28	2,10	1,940	1,831	1,736	1,661
400	5,71	4,48	3,69	3,11	2,74	2,47	2,25	2,08	1,965	1,854	1,773
450	6,26	4,88	3,98	3,36	2,94	2,64	2,41	2,22	2,09	1,972	1,880
500	6,85	5,29	4,30	3,61	3,14	2,80	2,55	2,35	2,21	2,08	1,986
550	7,39	5,71	4,60	3,84	3,33	2,97	2,69	2,47	2,32	2,19	2,09
600	7,97	6,12	4,91	4,08	3,52	3,13	2,83	2,59	2,43	2,29	2,19
650	8,52	6,52	5,21	4,32	3,71	3,29	2,97	2,72	2,55	2,41	2,28
700	9,09	6,90	5,50	4,54	3,89	3,44	3,10	2,84	2,66	2,50	2,37
750	9,65	7,29	5,80	4,77	4,07	3,59	3,23	2,96	2,76	2,60	2,47
800	10,21	7,69	6,08	4,99	4,27	3,75	3,37	3,08	2,87	2,69	2,56
900	8,46	6,68	5,44	4,62	4,04	3,63	3,30	3,08	2,89	2,74
1000	9,27	7,27	5,89	4,97	4,36	3,88	3,53	3,28	3,07	2,91
1200	$Cl_2 \cdot 8H_2O$	10,84	8,42	6,81	5,67	4,92	4,37	3,95	3,67	3,43	3,25
1500	13,23	10,14	8,05	6,70	5,76	5,09	4,58	4,23	3,95	3,74
2000	17,07	13,02	10,22	8,38	7,14	6,26	5,63	5,17	4,78	4,49
2500	21,0	15,84	12,32	10,03	8,48	7,40	6,61	6,05	5,59	5,25
3000	18,73	14,47	11,70	9,83	8,52	7,54	6,92	6,38	5,97
3500	21,7	16,62	13,38	11,22	9,65	8,53	7,79	7,16	6,72
4000	24,7	18,84	15,04	12,54	10,76	9,52	8,65	7,94	7,42
4500	27,7	20,7	16,75	13,88	11,91	10,46	9,49	8,72	8,13
5000	30,8	23,3	18,46	15,26	13,01	11,42	10,35	9,48	8,84

ТАБЛИЦА VI-29

Хлористый водород HCl [14]

Содержание HCl, кг на 100 кг H ₂ O	Парциальное давление HCl, мм рт. ст.						
	0° C	10° C	20° C	30° C	50° C	80° C	110° C
78,6	510	840					
66,7	130	233	399	627			
56,3	29,0	56,4	105,5	188	535		
47,0	5,7	11,8	23,5	44,5	141	623	
38,9	1,0	2,27	4,90	9,90	35,7	188	760
31,6	0,175	0,43	1,00	2,17	8,9	54,5	253
25,0	0,0316	0,084	0,205	0,48	2,21	15,6	83
19,05	0,0056	0,016	0,0428	0,106	0,55	4,66	28
13,64	0,00099	0,00305	0,0088	0,0234	0,136	1,34	9,3
8,70	0,000118	0,000583	0,00178	0,00515	0,0344	0,39	3,10
4,17	0,000018	0,000069	0,00024	0,00077	0,0064	0,095	0,93
2,04	0,0000117	0,000044	0,000151	0,00140	0,0245	0,280

Примечание. Теплосодержание и данные по фазовому равновесию бинарной системы HCl-H₂O приводит Van Nieuw, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 39, 663 (1943).

Этан C₂H₆ [2, 23]

ТАБЛИЦА VI-30

t, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
H · 10 ⁻⁴	1,26	1,55	1,89	2,26	2,63	3,02	3,42	3,83
t, °C	40	45	50	60	70	80	90	100
H · 10 ⁻⁴	4,23	4,63	5,00	5,65	6,23	6,61	6,87	6,92

Этилен C₂H₄ [1, 23]

ТАБЛИЦА VI-31

t, °C	0	5	10	15	20	25	30
H · 10 ⁻³	5,52	6,53	7,68	8,95	10,2	11,4	12,7

Литература к табл. VI-2—VI-31

1. Winkler, Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen. — 2. Winkler, Ber., 34, 1408 (1901). — 3. Sherwood, Ind. Eng. Chem., 17, 745 (1925). — 4. Breitenbach, Bull. Univ. Wis. Eng. Exp. Sta., Ser. 68. — 5. Winkler, Magyar Chemiai Folyirat, 4, 33 (1898). — 6. Winkler, Chem.-Ztg., 23, 687 (1899). — 7. Bohr, Ann. Phys., 68, 500 (1899). — 8. Sander, Z. phys. Chem., 78, 513 (1912). — 9. Winkler, Z. phys. Chem., 9, 171 (1892). — 10. Cassuto, Phys. Z., 5, 233 (1904).

11. Winkler, Matematikai és Természettudományi Ertesito. Budapest, 25, 86 (1907). — 12. Winkler, Ber., 24, 89 (1891). — 13. Winkler, Math. naturw. Ber. Ungarn, 9, 195 (1892). — 14. Zeisberg, Chem. & Met. Eng., 32, 326 (1925). — 15. Winkler, Ber., 24, 3602 (1891). — 16. Geffcken, Z. phys. Chem., 49, 257 (1904). — 17. Cunerth, Phys. Rev., 19, 512 (1922). — 18. Winkler, Z. phys. Chem., 55, 344 (1906). — 19. Winkler, Ber., 22, 1764 (1889). — 20. Than, Liebigs. Ann. Chem., 123, 187 (1862).

21. Wiebe, Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 61, 315 (1939), 62, 815 (1940). — 22. Adams, Edmonds, Ind. Eng. Chem., 29, 447 (1937). — 23. International Critical Tables, vol. III, 1928, pp. 255—261. — 24. Seidell, Linke, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Princeton, 1952, p. 519. — 25. Pearson, Lundberg, West, McCarthey, Chem. Eng. Progr., 47, 257 (1951).

Растворимость газов в неводных чистых жидкостях

Растворимость газов в неводных чистых жидкостях часто представляет большой интерес для инженера-химика. Возможно много комбинаций растворимых ве-

ществ и растворителей. Приводимый ниже список дает некоторое представление о наиболее часто встречающихся системах, для которых приводятся данные по растворимости.

Неводные растворители, применяемые при абсорбции некоторых газов

Растворяемые газы

Азот	Метан
Аммиак	Оксид азота
Ацетилен	Оксид углерода
Бром	Сероводород
Водород	Хлор
Воздух	Хлористый водород
Двуокись серы	Хлористый метил
Двуокись углерода	Этан
Закись азота	Этилен
Кислород	

Растворители

Амиловый спирт	Толуол
Анилин	Уксусная кислота (ледяная)
Ацетон	Уксусный ангидрид
Бензол	Хлорбензол
Бромбензол	Хлороформ
Диэтиловый эфир	Четыреххлористый углерод
Метанол	Этанол
Метилацетат	Этилацетат
Нитробензол	Этиленхлорид
Пропилен	
Пропанол	
Сероуглерод	

International Critical Tables, vol. III, 1928, p. 261.

Растворимость углеводов в нефти обычно выражается в виде константы равновесия $K = \frac{y^*}{x}$ (где y^* и x — мольные доли растворяемого вещества в газовой и жидкой фазе соответственно). Величина K зависит от температуры, давления и состава (стр. 329). Значения K приведены в литературе¹. Имеющиеся данные рассматриваются в гл. V.

¹ Katz, Nachmut, Ind. Eng. Chem., 29, 1072 (1937). — Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952. — Sage et al., Ind. Eng. Chem., 1934 to date.

Пары эфира в различных растворителях

Регенерация паров эфира часто производится путем абсорбции их жидкими абсорбентами — серной кислотой или *m*-крезолом. Растворимость эфира в различных растворителях показана на рис. VI-1 и VI-2.

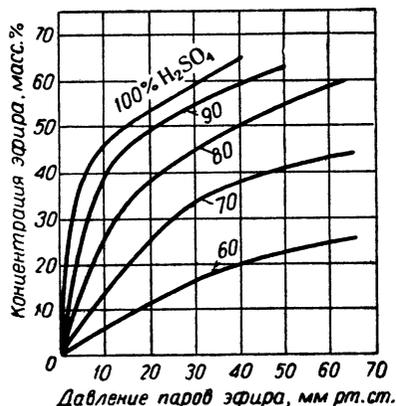


Рис. VI-1. Давление паров эфира при 20° С над водным раствором H₂SO₄ различной концентрации.

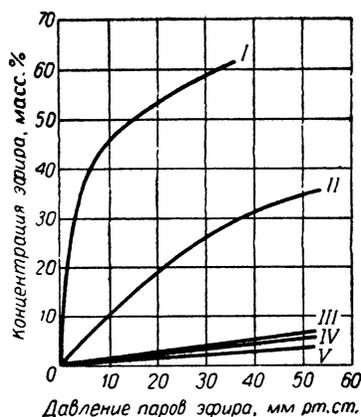


Рис. VI-2. Давление паров эфира над растворами в различных растворителях (Robinson, Recovery of Volatile Solvents, New York, 1922):

Кривая	Растворитель	Температура, °С
I	100% H ₂ SO ₄	20
II	<i>m</i> -Крезол	20
III	Амиловый спирт	20
IV	Бутиловый спирт	15
V	Этиловый спирт	20

Растворимость газов в водных растворах

Данные по этому вопросу могут быть найдены в литературе¹. В «Международные таблицы критических ве-

¹ International Critical Tables, vol. III, 1928, p. 271. — Seidell, Linke, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Princeton, 1952.

личин» включены, в основном, те же газы, что и в приведенный выше список. Растворителями служат водные растворы неорганических и органических соединений различной концентрации. Из неорганических соединений применяются многие известные кислоты, основания и соли, из органических — метанол, этанол, глицерин, глюкоза, сахараза, хлоральгидрат и мочевины.

Растворимость газов, особенно двуокиси углерода, водорода и окиси азота, в определенных коллоидных водных растворах может быть найдена в справочниках¹. В качестве типичных коллоидов, в них рассматриваются желатина, крахмал, декстрин, альбумин, гликоген, пептин, гемоглобин, сернистый мышьяк, гидроокись железа и кремневая кислота.

Данные по растворимости для N₂, H₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈, H₂S в воде и ряде органических растворителей при давлении до 200 ат приводят Фролих и др.² Гудмен и Крейз³ приводят экспериментальные данные по растворимости N₂ в воде при давлении от 100 до 300 ат и температуре от 0 до 170° С, Вейб и Гедди⁴ при давлении до 700 ат в интервале 50—100° С. Рассел и др. исследовали растворимость природного газа в водных растворах диэтиленгликоля (табл. VI-32.)

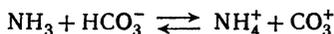
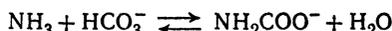
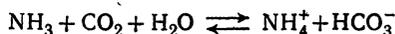
ТАБЛИЦА VI-32

Природный газ (94% CH₄) в растворе диэтиленгликоль — вода (95 вес. % гликоля) при 23,6° С

p , ат	14,1	49,3	70	105,7	141
$1/H'$, м ³ · атм/кмоль	244	309	291,5	321	345

Russel, Reid, Huntington, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 315 (1945).

Двуокись углерода и сероводород в водном растворе аммиака. При растворении двуокиси углерода в водном растворе аммиака устанавливается следующее ионное равновесие:



Ван Кревелен и др.⁵ определили состав раствора и равновесные парциальные давления NH₃ и CO₂ с использованием закона действующих масс для азота и углерода и ионного баланса реакции. Константа закона действующих масс изменяется с изменением температуры и ионной силы. Результаты расчета представлены на рис. VI-3 и VI-4. На рис. VI-3 показано изменение количества растворенного компонента в зависимости от *R* (отношения числа атомов всего растворенного углерода к числу атомов растворенного азота при 20° С). На рис. VI-4 приведено рассчитанное парциальное давление как функция *R* и общая концентрация аммиака при той же температуре. Расчетные результаты хорошо согласуются с данными Ван Кревелена⁵ и другими экспериментальными данными⁶.

¹ International Critical Tables, vol. III, 1928, p. 281.

² Frolich, Tauch, Hogan, Peer, Ind. Eng. Chem., 23, 548 (1931).

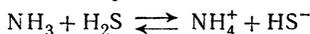
³ Goodman, Krase, Ind. Eng. Chem., 23, 401 (1931).

⁴ Wiebe, Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 61, 315 (1939).

⁵ Van Crevelen, Hofstijzer, Huntjens, Rec. trav. chim., 68, 193 (1949).

⁶ Badger et al., J. Soc. Chem. Ind., 57, 106, 110, 112 (1938); 68, 54, 59 (1947).

При растворении сероводорода в водном растворе аммиака устанавливается равновесие:



Концентрация иона серы незначительна по сравнению с концентрацией HS^- . Константа закона действующих масс определена Ван Кревеленом, найдена также зависимость ее от температуры и ионного напряжения.

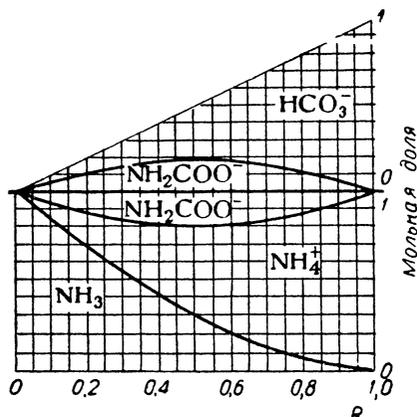


Рис. VI-3. Растворимость двуокиси углерода в 2 н. водном растворе аммиака при 20°С [Van Krevelen, Hofstijzer, Huntjens, Rec. trav. chim., 68, 193 (1949)].

Используя эти величины применительно к CO_2 и NH_3 , можно вычислить равновесное парциальное давление H_2S . Результаты приведены в табл. VI-33. Парциальные давления двуокиси углерода и аммиака над раствором, содержащим также H_2S , приблизительно такие

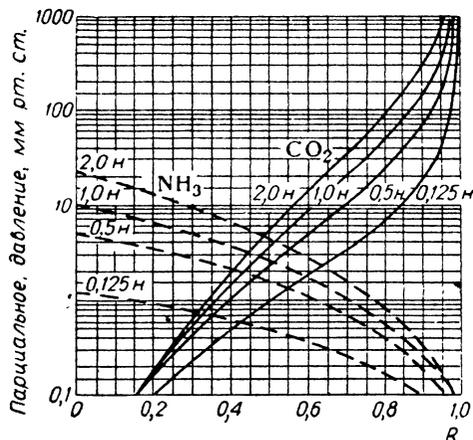


Рис. VI-4. Парциальное давление при 20°С для системы двуокись углерода в растворе аммиака. [Van Krevelen, Hofstijzer, Huntjens, Rec. trav. chim., 68, 193 (1949)].

же, как и в растворе свободной серы, содержащем NH_3 в меньшем количестве, чем H_2S .

Таким образом, давления NH_3 и CO_2 над раствором, содержащим все эти три газа, могут быть определены

на основании данных по раствору, содержащему свободную серу.

ТАБЛИЦА VI-33

Равновесное парциальное давление H_2S над водным раствором NH_3 и CO_2 при 40°С

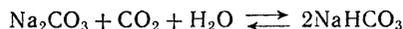
Состав раствора, моль/л			Парциальное давление H_2S , мм рт. ст.	
общий NH_3	общий CO_2	общий H_2S	опыт	расчет
1,17	0,41	0,184	11,7	11,5
1,13	0,21	0,290	12,1	12,3
2,16	0,94	0,360	38,4	34,4
2,16	0,40	0,60	27,0	25,5

Van Krevelen et al., Rec. trav. chim., 68, 193 (1949).

Двуокись углерода и сероводород в алкиламинах. Извлечение CO_2 и H_2S из газов производится путем абсорбции их щелочным раствором. При этом растворенный газ вступает в реакцию с абсорбентом, образуя химическое соединение. Для абсорбции двуокиси углерода и сероводорода используются также органические основания, такие как моно-, ди- и триэтаноламин. Давление CO_2 над ее раствором в этаноламинах при температуре 0—75°С дано в табл. VI-34. Округленные данные по растворимости CO_2 , H_2S и их смеси в водных растворах моноэтанолamina¹ приведены в табл. VI-35—VI-37.

Можно привести также работы, которые дополнили данные о растворимости двуокиси углерода² и сероводорода³ в растворах моноэтанолamina.

Двуокись углерода в растворе соды. При растворении CO_2 в водном растворе соды (или поташа) устанавливается следующее равновесие:



Растворимость CO_2 в таком растворе зависит от отношения карбонат — бикарбонат, от общего количества соли в растворе, температуры и парциального давления двуокиси углерода в газе.

Связь между этими переменными была впервые выявлена и сформулирована Мак-Коем⁴. Харт и др.⁵ получили большее число опытных данных и выразили эту связь в виде эмпирической формулы

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{137f^2N^{1,20}}{S(1-f)(333-1,8t)} \quad (\text{VI-3})$$

где p_{CO_2} — парциальное давление CO_2 в мм рт. ст.; f — доля натрия (или калия), находящаяся в виде карбоната; N — нормальность соды; S — растворимость CO_2 в воде при атмосферном давлении, моль/л (берется по табл. VI-38); t — температура, °С.

Уравнение было проверено только в области температур 4—51°С и для 0,5—2,0 н. растворов соды.

¹ Jones, Froning, Clayton, J. Chem. Eng. Data, 4, 85 (1959).

² Reed, Wood, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 37, 363 (1941). — Reed, U. S. Pat. 2399142. — Лудковская, Лейбуш, ЖПХ, 23, 145 (1949). — Muhlbaue, Monaghan, Oil Gas J., 55, 139 (1957).

³ Riegger, Tartar, Lingafelter, J. Am. Chem. Soc., 66, 2024 (1944). — Лейбуш, Шнеерсон, ЖПХ, 23, 145 (1949). — Reed, U. S. Pat. 2399142. — Muhlbaue, Monaghan, Oil Gas J., 55, 139 (1957). — Atwood, Arnold, K. Ind. Eng. Chem., 49, 1439 (1957). — Bottoms, Ind. Eng. Chem., 23, 501 (1931).

⁴ McCoy, J. Am. Chem. Soc., 29, 437 (1903).

⁵ Harte, Baker, Purcell, Ind. Eng. Chem., 25, 528 (1933).

Данные по равновесию CO₂ над растворами этаноламинов

Температура, °С	Нормальность по амину	Парциальное давление CO ₂ , мм рт. ст.	Концентрация CO ₂ в жидкости, моль на 1 г амина	Температура, °С	Нормальность по амину	Парциальное давление CO ₂ , мм рт. ст.	Концентрация CO ₂ в жидкости, моль на 1 г амина
Моноэтаноламин				Моноэтаноламин			
0,0	0,5	745,8 256,3 45,3 10,6	1,110 0,990 0,817 0,675	50,0	9,5	701,3 255,3 74,3 10,8	0,538 0,522 0,492 0,443
25,0	0,5	735,7 251,8 99,6 44,2 10,8	1,004 0,886 0,795 0,720 0,607	75,0	9,5	559,7 153,1 56,7	0,468 0,458 0,424
50,0	0,5	661,3 228,3 40,1	0,880 0,757 0,596	25,0	12,5	749,1 256,3 45,4	0,548 0,518 0,521
75,0	0,5	475,8 130,3 50,0	0,685 0,584 0,476	50,0	12,5	716,2 259,5 196,0 75,6	0,525 0,501 0,495 0,483
0,0	2,0	754,4 206,1 79,4 11,4	0,900 0,776 0,718 0,601	75,0	12,5	10,9 629,9 168,1 64,2	0,467 0,479 0,453 0,395
25,0	2,0	736,4 252,2 98,6 44,2 10,6	0,795 0,697 0,623 0,589 0,527	Диэтаноламин			
50,0	2,0	668,2 183,1 70,9 10,1	0,698 0,607 0,556 0,489	0,0	0,5	750,7 272,7 271,6 79,1	1,119 1,044 1,035 0,883
75,0	2,0	477,0 130,6 51,1	0,560 0,474 0,430	25,0	0,5	11,0 732,3 249,6 97,9 44,3	0,741 0,987 0,912 0,797 0,714
0,0	5,0	751,5 272,2 206,2 80,1 11,5	0,761 0,679 0,649 0,600 0,600	50,0	0,5	11,0 666,4 241,2 70,8	0,551 0,883 0,778 0,588
25,0	5,0	742,9 254,9 98,7 44,6 10,6	0,657 0,601 0,563 0,539 0,507	75,0	0,5	10,1 474,5 129,8 50,0	0,336 0,630 0,456 0,355
50,0	5,0	677,0 245,3 71,5 10,4	0,574 0,527 0,505 0,453	0,0	2,0	751,0 272,1 80,1 11,5	0,936 0,837 0,752 0,604
75,0	5,0	518,1 142,6 54,8	0,493 0,460 0,418	25,0	2,0	735,5 729,0 249,9 99,3 44,3	0,753 0,813 0,717 0,633 0,553
0,0	9,5	752,4 272,2 79,2 11,4	0,622 0,592 0,568 0,538	50,0	2,0	10,5 668,4 242,3 183,8	0,451 0,680 0,562 0,548
25,0	9,5	735,9 252,2 99,0 44,8 11,1	0,588 0,554 0,532 0,519 0,495	75,0	2,0	71,0 10,2 488,6 133,3 51,1	0,489 0,302 0,464 0,356 0,263

Продолжение

Температура, °С	Нормальность по амину	Парциальное давление CO ₂ , мм рт. ст.	Концентрация CO ₂ в жидкости, моль на 1 л амина	Температура, °С	Нормальность по амину	Парциальное давление CO ₂ , мм рт. ст.	Концентрация CO ₂ в жидкости, моль на 1 л амина				
Диэтаноламин				Триэтаноламин							
0,0	5,0	755,1	0,762	25,0	1,0	723,0	0,805				
		206,3	0,683			259,0	0,612				
25,0	5,0	79,4	0,638	0,0	2,0	96,7	0,424				
		11,4	0,526			43,4	0,294				
		741,1	0,661			10,8	0,161				
		253,6	0,589			1,4	0,0587				
50,0	5,0	44,8	0,506	25,0	2,0	752,0	0,954				
		682,4	0,562			259,3	0,818				
		246,1	0,491			100,4	0,662				
75,0	5,0	71,8	0,414	25,0	2,0	45,8	0,484				
		10,4	0,254			10,7	0,263				
		520,0	0,403			734,0	0,715				
		142,6	0,327			99,5	0,316				
25,0	8,0	54,9	0,242	50,0	2,0	45,4	0,209				
		744,0	0,582			11,0	0,0930				
		268,4	0,553			1,4	0,0332				
50,0	8,0	78,4	0,480	75,0	2,0	662,8	0,382				
		703,5	0,515			230,3	0,216				
		193,0	0,458			88,7	0,130				
75,0	8,0	74,5	0,387	25,0	3,5	40,4	0,0791				
		10,6	0,250			9,4	0,0346				
		574,0	0,368			485,9	0,158				
		155,9	0,302			132,6	0,0771				
0,0	0,5	58,9	0,215	50,0	5,0	51,2	0,0518				
		Триэтаноламин				731,0	0,595				
		756,4	1,100			420,0	0,484				
		258,9	0,943			183,0	0,312				
		100,3	0,805			46,6	0,143				
		45,6	0,645			31,6	0,114				
		10,7	0,378			10,0	0,0620				
		739,3	0,921			738,6	0,453				
		25,0	0,5			253,6	0,715	25,0	5,0	266,4	0,258
		99,3				0,512	98,7			0,115	
44,5	0,375	77,8		0,108							
50,0	0,5	10,5	0,191	50,0	5,0	44,5	0,0729				
		658,7	0,623			10,6	0,0292				
		229,1	0,408			678,8	0,142				
		88,2	0,262			234,2	0,0682				
75,0	0,5	40,3	0,162	75,0	5,0	41,2	0,0248				
		8,3	0,0812			534,7	0,9669				
		474,7	0,327			146,6	0,0302				
		129,9	0,177			56,1	0,0133				
		50,1	0,116								

Mason, Dodge, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 32, 27 (1936).

Шервуд и Пигфорд¹ пришли к выводу, что при 1—9 н. раствора поташа при температуре 30—33°С уравнение может иметь вид.

$$p_{CO_2} = \frac{45f^2 N^{1,29}}{S(1-N)(262-1,8t)} \quad (VI-4)$$

Двуокись серы в щелочных растворах. В работе Джонстона² определена растворимость SO₂ в водных

растворах аммиака, сульфита и бисульфита соды и метиламина. Давление пара SO₂ (в мм рт. ст.) определяется уравнением:

$$p_{SO_2} = F_1(T) \frac{(2S-C)^2}{C-S} \quad (VI-5)$$

где S — общая концентрация растворенного SO₂, моль/100 моль H₂O; C — общая концентрация основания, моль/100 моль H₂O; lg F₁ для раствора соды равен

$$\lg F_1 = 4,519 - \frac{1987}{T} \quad (VI-6)$$

¹ Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952, p. 358.

² Johnstone, Ind. Eng. Chem., 27, 287 (1935); 30, 101 (1938).

ТАБЛИЦА VI-35

Растворимость CO₂ и H₂S в 2,5 н. (15,3%) водном растворе моноэтаноламина

Парциальное давление растворенного газа, мм рт. ст.	Содержание газа в растворе, моль/моль амина					
	40° С	60° С	80° С	100° С	120° С	140° С
Двуокись углерода						
1	0,383	0,096		
5	438	152		
10	471	0,412	...	194		
30	518	459	0,379	265		
50	542	482	405	299		
70	558	498	422	322	0,200	
100	576	516	442	347	227	0,109
200	614	552	481	393	281	162
300	639	574	505	423	314	194
400	657	591	523	442	336	219
500	672	605	538	458	355	237
600	686	615	550	472	370	254
760	705	631	566	489	390	275
1000	727	650	584	509	413	300
2000	...	702	637	562	476	366
3000	669	596	513	408
5000	712	641	562	464
7000	742	672	597	500
Сероводород						
1	0,128	0,029	...	
3	212	0,137	...	050	0,025	0,016
5	271	171	...	065	036	025
10	374	240	0,141	091	056	040
30	579	386	243	160	101	072
50	683	472	314	203	139	091
70	750	534	364	238	153	106
100	802	600	422	279	182	124
200	890	722	545	374	256	167
300	931	790	617	439	312	200
400	949	836	666	490	357	226
500	959	871	706	536	393	
600	970	900	738	575	426	
700	980	921	...	607	453	
800	...	942	...	636		

для раствора метиламина

$$\lg F_1 = 5,390 - \frac{2308}{T} \quad (\text{VI-7})$$

и для раствора аммиака

$$\lg F_1 = 5,865 - \frac{2368}{T} \quad (\text{VI-8})$$

Область изученных температур лежит в пределах 308 < T < 363° К.

Давление водяного пара над этими растворами может быть вычислено по закону Рауля.

Давление пара аммиака (в мм рт. ст.) над растворами, содержащими SO₂, определяется равенством:

$$P_{\text{NH}_3} = F_2(T) \frac{C(C-S)}{2S-C} \quad (\text{VI-9})$$

ТАБЛИЦА VI-36

Парциальное давление H₂S над раствором моноэтаноламина, содержащим CO₂ и H₂S

Температура, °С	Парциальное давление H ₂ S, мм рт. ст.	Содержание H ₂ S в моноэтанолаmine, моль/моль					
		R _ж = 0,01	R _ж = 0,05	R _ж = 0,1	R _ж = 0,5	R _ж = 1,0	R _ж = ∞
40	1	0,0047	0,0190	0,0327	0,0863	0,1140	0,128
	3	0055	0225	0395	1160	1630	212
	10	0066	0263	0468	1510	2220	374
	30	0077	0301	0540	1820	2720	579
	100	0092	0351	0619	2120	3260	802
	300	...	0399	0710	2450	3720	931
60	1000	...	0464	0830	2700	4250	1,00
	1	0,0037	0,0145	0,0237	0,0650	0,0775	0,085
	3	0046	0184	0304	0845	1130	137
	10	0059	0234	0396	1125	1600	240
	30	0074	0288	0492	1450	2120	386
	100	0092	0355	0605	1840	2750	600
100	300	...	0431	0730	2190	3230	790
	1000	...	0910	1510	2620	3840	970
	1	0,0024	0,0067	0,0103	0,0220	0,0247	0,029
	3	0036	0101	0155	0340	0407	050
	10	0056	0155	0239	0540	0675	091
	30	0082	0228	0349	0810	1040	160
120	100	...	0343	0524	1250	1650	279
	300	...	0503	0762	1800	2430	439
	1000	2480	3340	680
	1	0,0016	0,0031	0,0040	0,0072	0,0088	0,012
	3	0030	0059	0078	0146	0184	025
	10	0059	0120	0163	0312	0393	056
1000	30	0110	0228	0308	0590	0750	101
	100	...	0424	0558	1075	1400	182
	300	0935	1800	2325	312
	1000	3120	4050	520

Примечание. R_ж = $\frac{\text{содержание H}_2\text{S моль/моль амина}}{\text{содержание CO}_2 \text{ моль/моль амина}}$

где

$$\lg F_2 = 13,680 - \frac{4987}{T} \quad (\text{VI-10})$$

Исследуемый раствор содержал ионы аммиака, соды и метиламин:

Сода 4,0—7,8 г-ат/100 моль H₂O
 Аммиак 5,8—22,4 моль/100 моль H₂O
 Метиламин 7,3—22,0 моль/100 моль H₂O

Олефины в растворах солей меди. Гиллиленд и Себолд¹ определили растворимость этилена и пропилена в водных растворах хлорида меди. Результаты выражены в виде следующих уравнений (см. табл. VI-39).

Данные по растворимости ненасыщенных углеводородов в аммиачном растворе ацетата меди², содержащем 1,5 моль/л ионов Cu₂H, выражаются следующими уравнениями:

для 1-бутана

$$\lg \frac{(U \cdot \text{Cu}_2\text{H})}{[1,5 - (U \cdot \text{Cu}_2\text{H})] p} = \frac{1860}{T} - 7,840 \quad (\text{VI-13})$$

¹ Gilliland, Seebold, Ind. Eng. Chem., 33, 1143 (1941).

² Morrell et al., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 473 (1946).

ТАБЛИЦА VI-37

Парциальное давление CO₂ и H₂S над содержащим их раствором моноэтаноламина

Температура, °C	Парциальное давление H ₂ S, мм рт. ст.	Содержание H ₂ S в моноэтанолаmine, моль/моль						
		R _П =0,01	R _П =0,05	R _П =0,1	R _П =0,5	R _П =1	R _П =10	R _П =∞
40	1	0,0013	0,0035	0,0050	0,0120	0,0178	0,0500	0,128
	3	0022	0057	0084	0208	0300	0825	212
	10	0039	0100	0149	0380	0540	1450	374
	30	0064	0166	0250	0630	0910	2400	579
	100	0107	0279	0415	1050	1510	3900	802
	300	0167	0430	0638	1550	2200	5500	931
	1000	0265	0920	2170	3050	7300	1,00	
60	1	0,0019	0,0049	0,0070	0,0172	0,0239	0,0643	0,085
	3	0029	0074	0108	0260	0363	0940	137
	10	0044	0115	0172	0414	0565	1420	240
	30	0066	0175	0260	0621	0850	2080	386
	100	0102	0272	0405	0980	1360	3140	600
	300	0167	0410	0610	1480	2040	4320	790
	1000	0265	0940	2170	2900	5500	970	
100	1	0,0017	0,0034	0,0046	0,0095	0,0118	0,0224	0,029
	3	0030	0061	0082	0163	0207	0390	050
	10	0056	0114	0155	0301	0381	0720	091
	30	0098	0200	0270	0525	0665	1260	160
	100	0176	0360	0483	0945	1200	2250	279
	300	0265	0585	0780	1510	1910	3700	439
	1000	0410	0940	2170	2880	5820	680	
120	1	0,0013	0,0024	0,0031	0,0058	0,0078	0,0115	0,012
	3	0026	0050	0065	0122	0160	0245	025
	10	0056	0107	0140	0265	0352	0520	056
	30	0110	0210	0278	0535	0705	0980	101
	100	0176	0429	0573	1110	1380	1800	182
	300	0265	0610	0850	1850	2250	3020	312
	1000	0410	0940	2170	3000	3630	5000	520

Примечание. R_П = $\frac{\text{парциальное давление H}_2\text{S}}{\text{парциальное давление CO}_2}$

для 1, 3-бутадиена

$$\lg \frac{(U \cdot \text{Cu}_2\text{H})}{[1,5 - (U \cdot \text{Cu}_2\text{H})]p} = \frac{3053}{T} - 10,845 \quad (\text{VI-14})$$

для 1, 2-бутадиена

$$\lg \frac{(U \cdot \text{Cu}_2\text{H})}{[1,5 - (U \cdot \text{Cu}_2\text{H})]p} = \frac{3157}{T} - 10,573 \quad (\text{VI-15})$$

для транс-2-бутана

$$\lg \frac{[(2U) \cdot \text{Cu}_2\text{H}]}{\{1,5 - [(2U) \cdot \text{Cu}_2\text{H}]\}p^2} = \frac{2600}{T} - 11,013 \quad (\text{VI-16})$$

Здесь (U · Cu₂H) и [(2U) · Cu₂H] — концентрации растворенного ненасыщенного углеводородного комплекса, моль/л; p — парциальное давление углеводорода над раствором, атм.

Уравнения (VI-14) и (VI-15) могут быть использованы при температуре 0 < t < 40° C, уравнения (VI-13) и (VI-16) при 0 < t < 10° C.

ТАБЛИЦА VI-38

Значения S

[к уравнениям (VI-3) и (VI-4)]

Температура, °C	S, моль/л	Температура, °C	S, моль/л	Температура, °C	S, моль/л
0,8	0,0455	30,8	0,0215	60,8	0,0120
10,8	0,0336	40,8	0,0175	70,8	0,0090
20,8	0,0262	48,8	0,0151	80,8	0,0065

ТАБЛИЦА VI-39

Уравнения растворимости олефинов в водных растворах CuCl

Содержание, моль/л	Для этилена	Для пропилена
CuCl	1,9	1,89
NH ₄ Cl	3,0	3,0
HCl	2,52	2,27
Температура, °K	288 — 330	270 — 319
Уравнение	$\lg \frac{x}{(1-x)f} = \frac{2960}{T} - 8,20 \quad (\text{VI-11})$	$\lg \frac{x}{(1-x)f} = \frac{1520}{T} - 6,86 \quad (\text{VI-12})$

Примечание. Здесь f — fugitivity углеводородов; x — концентрация олефина в жидкой фазе, g-at/g-at меди.

ОСНОВЫ МАССОПЕРЕДАЧИ

Гомогенная диффузия

В тех случаях, когда гомогенная среда — газ, жидкость или твердое вещество — содержит два или более компонентов, концентрации которых изменяются от точки к точке, создаются условия для переноса массы, в результате чего выравниваются концентрации во всем объеме. Это явление аналогично молекулярному перемешиванию: в той области пространства, где сконцентрированы молекулы одного типа, вероятность того, что молекулы этого типа покинут данную область, больше вероятности их поступления. Действительная скорость диффузии N_A вещества A в точке в стационарном потоке, найденная экспериментально и теоретически, пропорциональна градиенту концентраций в этой точке:

$$N_A = -D \frac{\partial c}{\partial s} \quad (\text{VI-17})$$

где c — концентрация компонента A; s — расстояние в направлении диффузии; D — коэффициент диффузии. [Если c выражается в моль/см³, s — в см и D в см²/сек, то размерность N_A — моль/(сек · см²).]

В газах скорость диффузии намного выше, чем в жидкостях.

Для прикладных целей часто более желательно применять интегральную форму уравнения диффузии, чем уравнение (VI-17), которое выведено только для одной точки. Область использования уравнения (VI-17) для установившейся диффузии дана Трейблом¹, а также Шервудом и Пигфордом². Некоторые интегральные

¹ Treybal, Mass-transfer Operations, New York, 1955.
² Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952.

формы уравнения (VI-17) представлены ниже вместе с аналогичными уравнениями для неустановившейся диффузии [уравнение (VI-21)]. Все эти зависимости основываются на предположении, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации. Это предположение верно для газообразных систем (кроме систем высокого давления) и для разбавленных водных растворов, но неприменимо к концентрированным растворам. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации является результатом изменения подвижности абсорбируемого вещества с изменением концентрации вследствие изменения среднего молекулярного размера среды и отклонения поведения системы от идеального [уравнение (VI-61)].

Установившаяся диффузия. Установившаяся эквивалентная диффузия в противоположных направлениях. Типичными примерами для этого случая являются смешение двух газов в ограниченном пространстве и диффузия двух компонентов при дистилляции. Предполагая, что D_r постоянен, уравнение (VI-17) можно записать в виде:

$$N_A = \frac{D_r}{B_{пл}} (c - c_i) = \frac{D_r}{RTB_{пл}} (p - p_i) = \frac{D_r P}{RTB_{пл}} (y - y_i) = k_r (y - y_i) \quad (VI-18)$$

В уравнении (VI-18) $B_{пл}$ — толщина пленки (слоя), см; R — универсальная газовая постоянная, равная $82,06 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; T — температура, °К; P — абсолютное общее давление, атм; k_r — коэффициент массопередачи в газовой фазе, $\frac{\text{моль}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}/\text{моль}}$. Индекс i обозначает межфазовую поверхность. Концентрация c может быть выражена или через парциальное давление p или через мольную долю y . В системе CGS N_A измеряется в $\text{моль}/(\text{сек} \cdot \text{см}^2)$; D_r — в $\text{см}^2/\text{сек}$; c — в $\text{моль}/\text{см}^3$; p — в ат. Могут быть использованы и другие системы единиц при соответственном изменении числового значения величины R .

Установившаяся диффузия одного компонента через другой инертный компонент. Примером названного явления может служить абсорбция растворимого газа из другого нерастворимого газа и абсорбция легко растворимого газа в нелетучую жидкость. Уравнение применительно к этому случаю имеет вид:

$$N_A = \frac{D_r P}{RTB_{пл}} \frac{y - y_i}{(1 - y)_{ср. \text{ лог}}} = k'_r (y - y_i) \quad (VI-19)$$

где $k'_r = \frac{p_B}{P}$ — коэффициент массоотдачи в газовой фазе с учетом поправки на концентрацию инертного газа (компонента B); p_B — парциальное давление инертного газа; $(1 - y)_{ср. \text{ лог}}$ — среднее логарифмическое значение концентрации в газовой фазе (движущая сила). Остальные обозначения см. уравнение (VI-18).

Установившаяся диффузия одного компонента через инертную многокомпонентную смесь. Согласно Уилку¹, уравнение (VI-19) может быть применено и к этому случаю при условии, что эффективный коэффициент диффузии компонента A определяется как

$$D'_{гА} = \frac{1 - y_A}{y_B D_{гАВ} + y_C D_{гАС} + y_D D_{гАD} + \dots} \quad (VI-20)$$

Неустановившаяся диффузия. Диффузия не приводит к условиям постоянного градиента концентраций до тех пор, пока не установилось стационарное состояние. Поэтому часто приходится рассматривать изменение концентрации c , вызываемое диффузией во времени t , что может быть выражено дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial s^2} \quad (VI-21)$$

где s — линейный размер; D — коэффициент диффузии.

Решения этого уравнения для различных физических условий даны Кранком¹ и Джостом². На рис. VI-5 показано изменение средней концентрации компонента в

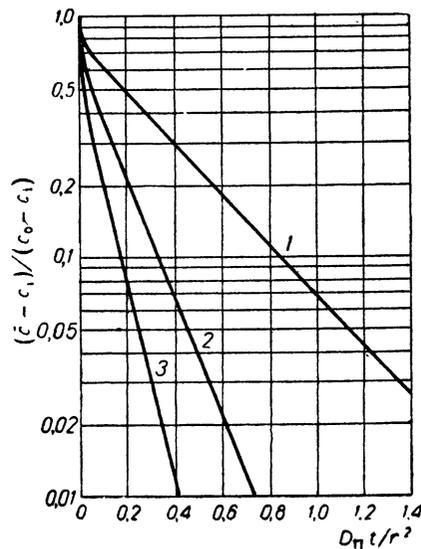


Рис. VI-5. Распределение концентраций во времени и пространстве при нестационарной диффузии для некоторых тел (Crank, Mathematics of Diffusion, Oxford, 1956):

1 — пластина (толщина $2r$); 2 — цилиндр (радиус r); 3 — сфера (радиус r); c_0 — начальная концентрация; c_i — постоянная концентрация на поверхности; \bar{c} — средняя концентрация.

пластине, цилиндре и шаре в зависимости от времени для случая, когда на поверхности тела поддерживается постоянная концентрация c_i , обуславливаемая диффузией компонента (т. е. когда относительное сопротивление диффузии в окружающей среде незначительно). Решение получено таким же путем, как и для переноса тепла под влиянием градиента температуры. Зависимости, приведенные на рис. VI-5, применимы только в том случае, когда рассматриваемая фаза не перемешивается и форма кривой изменения концентрации в рассматриваемый период времени остается постоянной. Это условие не выдерживается в насадочных и тарельчатых абсорбционных колоннах, но может соблюдаться в некоторых распылительных, пленочных или в инъекционных колоннах с падающим потоком, если жидкость не перемешивается или движется ламинарно.

¹ Crank, Mathematics of Diffusion, Oxford, 1956.

² Jost, Diffusion, New York, 1952.

¹ Wilke, Chem.-Eng. Progr., 46, 95 (1950).

Диффузия в потоке. В ламинарном потоке жидкости массообмен между соседними слоями происходит только за счет молекулярной диффузии. Если профиль скорости жидкости известен, то для некоторых случаев возможно вычислить скорость массопередачи в потоке жидкости с помощью основных уравнений молекулярной диффузии. Однако для турбулентного потока такие расчеты вообще невозможны, так как законы массопередачи за счет турбулентности потока изучены еще недостаточно. В таких случаях определение скорости массопередачи производится часто эмпирическими методами.

Ламинарный режим, скорость по сечению потока постоянна. Если скорость потока сохраняется постоянной на достаточно большой толщине слоя (толщина слоя $B_{пл} \gg \sqrt{D/t}$), в который диффундирует вещество, то применимо уравнение (VI-21). После интегрирования Хигби¹ получил:

$$k_{ж} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (VI-22)$$

где $k_{ж}$ — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, $\frac{\text{моль}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \frac{\text{моль}}{\text{см}^3}}$; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$; t — время контакта сек .

Это уравнение довольно хорошо согласуется с данными по абсорбции газов, полученными для падающей ламинарной струи жидкости² и для жидкостных пленок, стекающих в коротких пленочных колоннах при отсутствии волнообразования на поверхности жидкости³. В последнем случае коэффициент, вычисленный по уравнению (VI-22), оказывается на 15% выше экспериментального — возможно, из-за концевое эффекта⁴. Уравнение (VI-22) применимо только в том случае, если диффундирующие молекулы проникают не на всю толщину слоя жидкости. Следовательно, необходимо ограничиваться коротким временем контакта фаз (примерно 1 сек для свободно стекающих пленок).

Ламинарный режим, параболическое распределение скоростей. Абсорбция или десорбция газа часто происходит в слое жидкости, стекающей по поверхности тела, как например, в пленочных или насадочных колоннах. В этом случае слой жидкости движется с максимальной скоростью на поверхности раздела фаз и с нулевой на твердой поверхности. Согласно исследованиям Гримлея⁵, установленный профиль скоростей оказывается близким к параболическому в пределах, пока отсутствует волнообразование на поверхности жидкости.

Пигфорд⁶ дал решение дифференциального уравнения, применительно к этому случаю — рис. VI-6 (пунктир представляет решение уравнения (VI-22) для однородного профиля скоростей). На том же рисунке представлены данные для пленочной колонны при отсутствии волнообразования⁷. При эксперименте волнообразование исключалось путем применения поверхностно-

активных веществ или процесс проводился в короткой (менее 100 мм) пленочной колонне.

В результате исследований получено, что при постоянной скорости по сечению пленки при большом отношении $B_{пл}^2/Dt$ (выше кривой)

$$N_{ж} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{B_{пл}^2}}$$

при малом $B_{пл}^2/Dt$ (ниже кривой)

$$N_{ж} = 5,18 \frac{Dt}{B_{пл}^2}$$

Волнообразование на поверхности жидкости⁸ начинается при числах Рейнольдса, превышающих критиче-

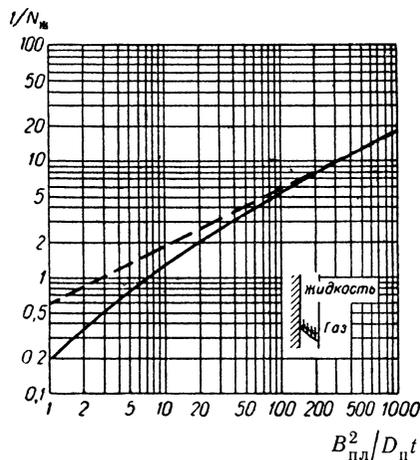


Рис. VI-6. Массообмен при абсорбции и десорбции между газом и стекающей пленкой жидкости:
 t — время контакта; $N_{ж}$ — число единиц переноса в жидкой фазе.

ское значение $Re_{кр}$, которое определяется из соотношения¹:

$$\frac{\sigma^3 \rho}{\mu^4 g} = 0,3 Re_{кр}^8 \quad (VI-23)$$

где σ — поверхностное натяжение; ρ — плотность; μ — вязкость; g — ускорение силы тяжести.

Для воды $Re_{кр} = 25$. Турбулентный режим при пленочном течении² наступает при $Re \approx 1200$. Вплоть до чисел Рейнольдса, при которых устанавливается турбулентный режим, волнообразование можно исключить, добавляя поверхностно-активные вещества или используя такой короткий путь, при котором не развивается неустойчивость поверхности.

Для использования зависимости, изображенной на рис. VI-6, необходимы два вспомогательных соотношения. Толщину пленки можно рассчитать, используя уравнение Нуссельта

$$B_{пл} = \left(\frac{3\mu\Gamma}{g\rho^2} \right)^{1/3} \quad (VI-24)$$

¹ Higbie, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 31, 365 (1935).
² Gullen, Davidson, Trans. Faraday Soc., 53, 113 (1957). — Nijssing, Kramers, Chem. Eng. Sci., 10, 88 (1959). — Scriven, Pigford, Am. Inst. Chem. Engrs J., 4, 439 (1958).
³ Vivian, Pease, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 437 (1956).
⁴ Lynn, Straatemejer, Kramers, Chem. Eng. Sci., 4, 49, 58, 63 (1955).
⁵ Grimley, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), 23, 228 (1945).
⁶ Pigford, Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois, 1941.
⁷ Emmert, Pigford, Chem. Eng. Progr., 50, 87 (1954). — Lynn et al., Chem. Eng. Sci., 4, 49, 58, 63 (1955).

¹ Grimley, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), 23, 228 (1945).
² Thomas, Portalski, Ind. Eng. Chem., 50, 108 (1958).

которое подтверждено экспериментально¹, также и для тех случаев, когда происходит волнообразование на поверхности жидкости. В уравнении (VI-24) Γ — линейная плотность орошения.

Время контакта t между газом и жидкостью зависит от скорости u жидкости на поверхности раздела фаз, которая связана со средней скоростью пленки следующим соотношением:

$$u = \frac{3}{2} u_{ср} \quad (VI-25)$$

Турбулентный режим. При турбулентном режиме движения жидкости, участвующей в массообмене, быстрый перенос массы осуществляется за счет турбулентной диффузии. Экспериментальное исследование турбулентной диффузии при высоких числах Рейнольдса потоков показало, что коэффициенты турбулентной диффузии в 100 раз больше коэффициентов молекулярной диффузии в газах² и в 100 000 раз в жидкостях³. Данные для турбулентного потока газа в трубах⁴ могут быть описаны следующим приближенным уравнением:

$$E_p = 4,4 \cdot 10^{-5} Re + 0,13 \quad (VI-26)$$

где коэффициент турбулентной диффузии E выражен в $m^2/ч$, плотность среды ρ — в $кг/м^3$.

При движении потока вдоль жидкой или твердой поверхности вихревое движение не только вызывает массопередачу, но, вследствие переноса тепла турбулентным потоком служит причиной теплопередачи, а благодаря переносу количества движения обуславливает возникновение трения. Тесное подобие переноса массы, тепла и количества движения выявляется через аналогию Рейнольдса, которая устанавливает, что при переносе тепла, массы и количества движения в потоке будут равны следующие отношения.

$$\frac{\text{скорость переноса массы от твердой поверхности}}{\text{общая скорость, с которой компонент, содержащийся в избытке по отношению к межфазовой концентрации, переносится вдоль поверхности}} = \frac{\text{скорость переноса тепла от твердой поверхности}}{\text{общая скорость, с которой тепло, замеренное по разности температур потока и на границе раздела фаз, переносится вдоль поверхности}} = \frac{\text{скорость диссипации количества движения за счет трения}}{\text{общее количество движения потока, протекающего вдоль поверхности}}$$

Эти соотношения можно записать также следующим образом:

$$\frac{k_r (y - y_i)}{G (y - y_i)} = \frac{\alpha (T - T_i)}{c_p G' (T - T_i)} = \frac{\tau_0}{\rho u^2} \quad (VI-27)$$

или

$$\frac{k_r}{G} = \frac{\alpha}{c_p G'} = \frac{f}{2} \quad (VI-28)$$

где k_r — коэффициент массоотдачи в газовой фазе, $кмоль/(ч \cdot м^2 \cdot кмоль/кмоль)$; G — мольная скорость, $кмоль/(ч \cdot м^2)$; y — мольная доля; α — коэффициент теплоотдачи, $вт/(м^2 \cdot град)$; c_p — теплоемкость, $дж/(кг \cdot град)$;

G' — массовая скорость, $кг/(м^2 \cdot ч)$; T — температура, $^{\circ}C$; τ_0 — напряжение трения, $н/м^2$; ρ — плотность потока, $кг/м^3$; u — скорость потока, $м/сек$; f — коэффициент трения.

Экспериментальные данные по массопередаче в потоке газа достаточно хорошо согласуются с уравнением (VI-27), если число Шмидта $\mu/\rho D$ близко к единице и коэффициент трения определяется из условий поверхностного трения. Если поток проходит через прямую трубу или вдоль плоской поверхности, параллельной направлению движения потока, потери давления связаны в основном с трением о поверхность. С другой стороны, сила трения, действующая на погружаемые в поток тела, такие, как сфера или цилиндр, ось которого расположена перпендикулярно направлению потока, возникает частично за счет действующего на лобовую поверхность тела давления, которое не уравновешивается равным и противоположным по направлению давлением.

Уравнение (VI-27) неприменимо, если коэффициент трения определяется из общего сопротивления, включающего сопротивление формы.

Граничные условия, при которых справедлива эта аналогия, могут быть найдены из уравнения, определяющего скорость массопередачи в турбулентном потоке¹. Для массопередачи предполагается, что

$$N_A = N_M + N_T = - (D + E) \frac{dc}{ds} \quad (VI-29)$$

и для трения

$$\tau = \tau_M + \tau_T = - (\mu + \rho E_V) \frac{du}{ds} \quad (VI-30)$$

где N_M и N_T — скорость переноса массы, обусловленная молекулярной диффузией и турбулентным перемешиванием соответственно, $кмоль/(м^2 \cdot ч)$; D — коэффициент молекулярной диффузии, $м^2/сек$; E — коэффициент турбулентной диффузии, $м^2/сек$; c — концентрация, $кмоль/м^3$; s — линейный размер, $м$; τ_M и τ_T — касательное напряжение, обусловленное молекулярным и турбулентным перемешиванием соответственно, $н/м^2$; μ — вязкость, $н \cdot сек/м^2$; ρ — плотность, $кг/м^3$; E_V — турбулентная кинематическая вязкость, $м^2/ч$; u — скорость потока, $м/ч$.

В уравнениях (VI-29) и (VI-30) первое слагаемое дает скорость массопередачи и количество движения, обусловленные молекулярной диффузией, а второе — скорость, обусловленную турбулентным смешением. Аналогия Рейнольдса следует из этих уравнений, если предположить, что:

- 1) либо $\frac{\mu}{\rho D} = 1$, либо D и μ/ρ много меньше E и E_V ;
- 2) $E = E_V$;
- 3) N_A/τ не зависит от линейного размера.

При этих условиях поля концентраций и скоростей подобны и, как и предполагает Рейнольдс, массопередача и перенос количества движения будут происходить одинаковым образом.

Таким образом, аналогия Рейнольдса оказывается достаточно для того, чтобы рассчитать сопротивление массопередачи в области, близкой к поверхности раздела фаз, где перенос массы осуществляется в основном за счет молекулярной диффузии. Экспериментально показано², что сопротивление этого ламинарного пограничного слоя для турбулентного потока в прямых трубах и между плоскими поверхностями может быть

¹ Thomas, Portalski, Ind. Eng. Chem., 50, 108 (1958).
² Fallah et al., J. Soc. Chem. Eng. (London), 53, 368 (1934).
³ Sherwood, Woertz, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 1034 (1939).
⁴ Kalinske, Pien, Ind. Eng. Chem., 36, 220 (1944).

¹ Kármán, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 61, 705 (1939).
² Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 29, 174 (1933). — Chilton, Colburn, Ind. Eng. Chem., 26, 1183 (1934).

выражено следующей модификацией аналогии Рейнольдса:

$$\frac{k_r}{G} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3} = j_M = \frac{\alpha}{c_p G} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{2/3} = j_Q = \frac{f}{2} \quad (VI-31)$$

а для турбулентного потока, обтекающего цилиндр

$$j_M = j_Q \leq \frac{f}{2} \quad (VI-32)$$

где j_M — фактор массопередачи; j_Q — фактор теплопередачи; λ — коэффициент теплопроводности, $wt/(m \cdot grad)$. Остальные обозначения см. выше.

Уравнения (VI-31) и (VI-32) приблизительно верны в пределах $\frac{\mu}{\rho D} = 0,5 \div 2$, в то время, как аналогия Рей-

нольдса в этих же пределах дает существенную ошибку.

Движение по насадке. По мнению Хигби¹, в насадочных абсорбционных колоннах жидкость течет через каждый элемент насадки в ламинарном режиме и перемешивается с жидкостью, стекающей по другим элементам насадки между ними. Данквертс² развил эту теорию в следующем направлении. Допускается, что при турбулентном течении из глубины потока на поверхность раздела фаз непрерывно выносятся массы свежей жидкости, которая там контактирует с газом в течение определенного отрезка времени — пока не будет замещена новой порцией свежей жидкости. Данквертс предположил, что в равной степени может быть замещен любой элемент жидкости, независимо от его времени нахождения в данной точке. Модель Хигби приводит к уравнению (VI-22), где для данного случая t — время, в течение которого поток проходит через один насадочный элемент. Модель Данквертса дает

$$k_{жж} = \sqrt{D s_{обн}} \quad (VI-33)$$

где $s_{обн}$ — относительная скорость обновления поверхности. Необходимо отметить, что обе модели дают зависимость $k_{жж}$ от \sqrt{D} . Некоторые данные подтверждают справедливость именно такого влияния коэффициента диффузии на величину $k_{жж}$. Шервуд и Холлоуэй³ сравнили скорости абсорбции CO_2 , O_2 и N_2 в насадочной колонне и нашли, что они изменяются приблизительно как \sqrt{D} . Данквертс⁴ дает более полную оценку этих и других моделей. Однако ни одна из них не дает возможности предсказать скорость абсорбции в насадочных колоннах, поэтому для расчета коэффициентов абсорбции рекомендуются эмпирические зависимости (см., например, стр. 419).

Диффузия, сопровождаемая химической реакцией

Для абсорбции газов часто используются растворители, вступающие с ними в реакцию. Когда в жидкости протекает химическая реакция с абсорбированным веществом, изменяется профиль концентраций, что в свою очередь оказывает влияние на скорость абсорбции. Для неподвижной или движущейся в ламинарном поршневом режиме жидкости можно записать уравнение неустановившейся диффузии, подобное уравнению (VI-21),

которое описывает диффузию, сопровождающуюся химическими реакциями различных типов. Некоторые из этих дифференциальных уравнений были решены применительно к следующим случаям:

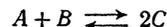
1. Абсорбция совместно с реакцией первого порядка (необратимой¹ и обратимой²):



2. Абсорбция одновременно с очень быстрой реакцией второго порядка^{1, 2}:



3. Абсорбция совместно с обратимой реакцией второго порядка с ограниченной скоростью³:



4. Одновременно абсорбция двух или более газов, которые быстро реагируют с компонентами, содержащихся в жидкости⁴:



5. Два газа, растворенные в инертной среде, взаимодействуют друг с другом⁵.

Абсорбция, сопровождаемая реакцией первого порядка. На рис. VI-7 показана зависимость применительно к реакции первого порядка. Ордината $k_{жж}/k_{жж}^0$ представляет отношение коэффициентов массопередачи при

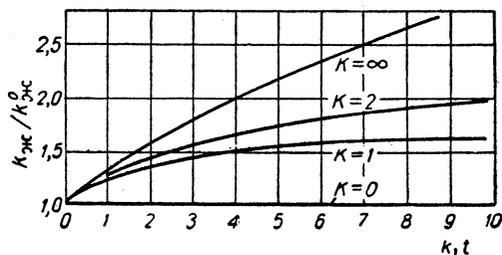


Рис. VI-7. Абсорбция, сопровождаемая реакцией первого порядка (Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952):

k_1 — константа скорости реакции первого порядка, $сек^{-1}$; k — константа равновесия (при $k = \infty$ реакция необратима, при $k = 0$ реакция отсутствует).

наличии реакции и без нее и, таким образом, характеризует влияние реакции. Оба коэффициента усредняются за период времени t . Приближенное экспериментальное подтверждение верхней кривой рис. VI-7 было получено для абсорбции CO_2 в щелочном буферном растворе во вращающемся цилиндрическом аппарате⁶ и в короткой пленочной колонне⁶. Подробных данных для

¹ Dankwerts, Trans. Faraday Soc., 46, 300 (1950).

² Scherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952.

³ Perry, Pigford, Ind. Eng. Chem., 45, 1247 (1953); 49, 1400 (1957).

⁴ Roper, Hatch, Pigford, Ind. Eng. Chem., Fund. Quart., 1, 144 (1962).

⁵ Dankwerts, Kennedy, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), Suppl., 32, 49, 53 (1954).

⁶ Nijsing, Kramers, Chemical Reaction Engineering, London, 1958, pp. 81—89.

¹ Higbie, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 31, 365 (1935).

² Dankwerts, Ind. Eng. Chem., 43, 1460 (1951).

³ Sherwood, Holloway, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 39 (1940).

⁴ Dankwerts, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 456 (1955).

подтверждения применимости этой теории к оценке влияния обратной реакции не имеется.

Абсорбция, сопровождаемая реакцией второго порядка. Хотя методы расчета абсорбции с реакцией второго порядка приводятся в упомянутой работе Перри и

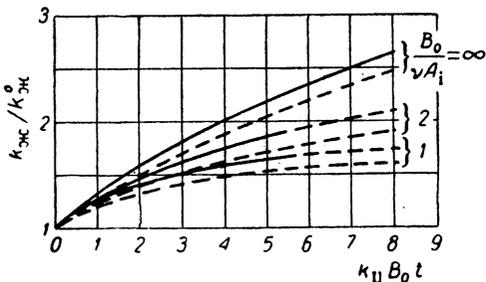


Рис. VI-8. Абсорбция, сопровождаемая необратимой реакцией второго порядка [Perry, Pigford, Ind. Eng. Chem., 45, 1247 (1953); 49, 1400 (1957)]:

k_{II} — константа реакции второго порядка, л/(моль·сек); B_0 — начальная концентрация растворенного компонента, моль/л; t — время, сек; ν — стехиометрический коэффициент; A_i — концентрация растворяющегося газа на межфазовой поверхности, моль/л; ——— теория проникания; - - - пленочная теория.

Пигфорда, решения были получены только для ограниченного ряда переменных. На рис. VI-8 результаты этих

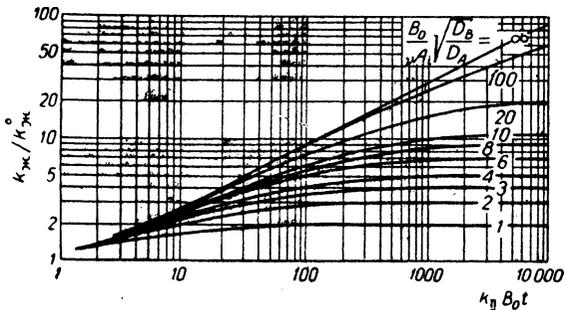


Рис. VI-9. Абсорбция, сопровождаемая очень быстрой реакцией второго порядка.

расчетов для необратимой реакции ($k = \infty$) сравниваются с данными, полученными на основе пленочной (стационарной) теории¹. Пленочная теория, хотя и менее соответствует действительной физической картине процесса, но лишь несколько преуменьшает степень прироста коэффициента абсорбции за счет необратимой реакции. До тех пор, пока методы расчета неустановившегося процесса не будут развиты настолько, чтобы охватить более широкий ряд параметров, рекомендуется применять эту теорию (видоизмененную так, чтобы объяснить влияние коэффициента диффузии по теории неустановившегося процесса). На рис. VI-9 приведены результаты, полученные с помощью видоизмененной теории.

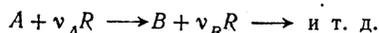
¹ Van Krevelen, Hofstijzer, Rec. trav. chim., 67, 563 (1948).

Для очень быстрых реакций, когда $\frac{k_{II} B_0 t}{(D_B/D_A)(B_0/\nu A_i)} > 10$, рост коэффициента массопередачи приближенно можно определить уравнением¹:

$$\frac{k_{ж}}{k_{ж}^0} = \frac{1 + (D_B/D_A)(B_0/\nu A_i)}{(D_B/D_A)^{0.5}} \quad (\text{VI-34})$$

где $k_{ж}$ и $k_{ж}^0$ — коэффициенты массопередачи при реакции и без нее; ν — стехиометрический коэффициент отношения числа молей растворенного реагента B , реагирующего с 1 молекул растворяющегося газа A ; D — коэффициенты диффузии; остальные обозначения см. подпись к рис. VI-8.

Если несколько газов (A, B, C, \dots) одновременно растворяются и диффундируют в движущиеся слои жидкости, где все они одновременно вступают в очень быструю реакцию с одним реагентом R



то уравнение (VI-34) необходимо заменить другим²

$$\frac{k_{жa}}{k_{жa}^0} = \sqrt{\frac{D_A}{D_R} \left(1 + \frac{1}{\frac{\nu_A A_i}{R_0} \frac{D_A}{D_R} + \frac{\nu_B B_i}{R_0} \frac{D_B}{D_R} + \dots \right)} \quad (\text{VI-35})$$

Обозначения см. уравнение (VI-34). Для более точного решения рекомендуется обратиться к оригиналу статьи².

Уравнение (VI-34) и рис. VI-9 применимы только для необратимых реакций ($k = \infty$). Влияние обратимости реакции можно учесть, используя рис. VI-10. Эти кривые, подобно уравнению (VI-34), выведены для очень

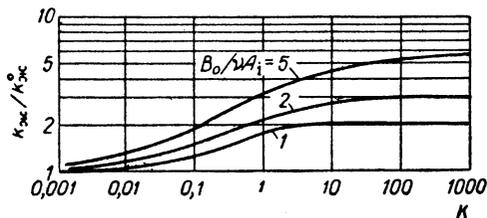


Рис. VI-10. Влияние обратимости на абсорбцию, сопровождаемую реакцией второго порядка (Pigford, Am. Inst. Chem. Engrs. Meeting, Philadelphia, June 24, 1958).

быстрых реакций, но могут быть использованы как приближение для более медленных. Уравнение (VI-34) было проверено на примере абсорбции CO_2 в водном растворе моноэтаноламина в короткой пленочной колонне³, и более точно подтверждено на примере абсорбции CO_2 в растворах NaOH и KOH в пленочной колонне⁴.

Абсорбция двух реагирующих газов. Ропер и др.² получили теоретическое решение для случая, когда два абсорбируемых газа реагируют между собой. Резуль-

¹ Dankwerts, Trans. Faraday Soc., 46, 300 (1950).
² Roper, Hatch, Pigford, Ind. Eng. Chem. Fund. Quart., 1, 144 (1962).
³ Emmert, Ph. D. Thesis, Univ. of Delaware, 1954.
⁴ Nijssing, Kramers, Dissertation, Delft, 1957.

таты решения даны на рис. VI-11. Кривые рис. VI-11, *c* получены для реакции псевдопервого порядка ($\frac{B_0}{\nu A_i} = \infty$), когда концентрация компонента *B* на поверхности раздела фаз значительно больше концентрации компо-

раздела фаз. Таким образом, получаем:

$$N_A = k_{ж}(x - x_i) = k_{г}(y_i - y) \quad (VI-36)$$

где N_A — скорость массопередачи, кмоль/(ч·м²); $k_{ж}$ и $k_{г}$ — коэффициенты массоотдачи в жидкой и в газо-

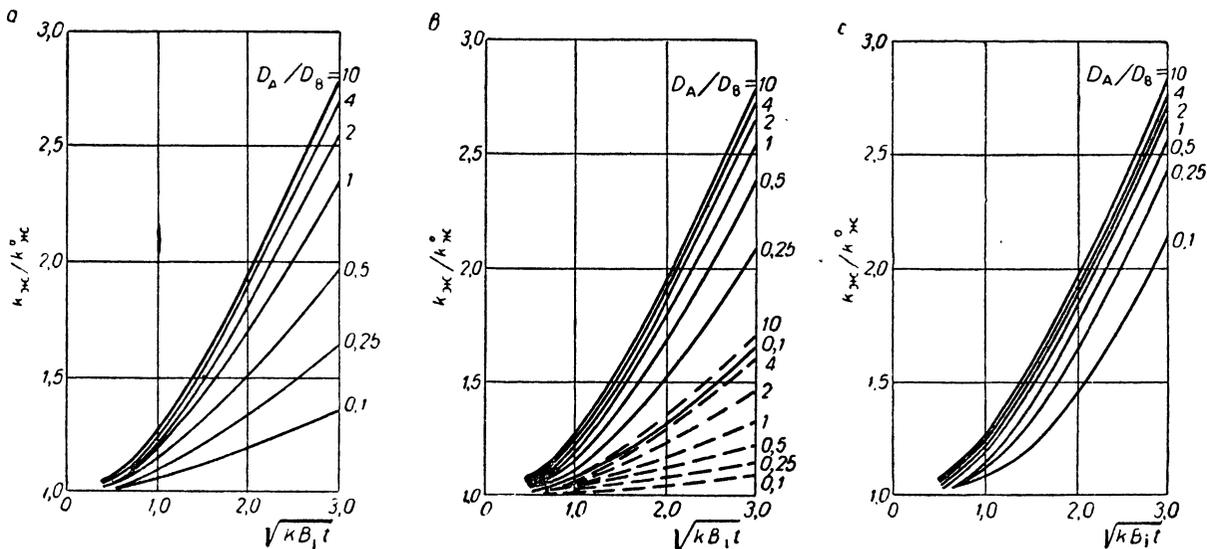


Рис. VI-11. Абсорбция двух взаимодействующих газов [Roper, Hatch, Pigford, Ind. Eng. Chem., Fund. Quart., 1, 144 (1962)]:

$a - \frac{B_i}{\nu A_i} = 1; b - \frac{B_i}{\nu A_i} = 3; c - \frac{B_i}{\nu A_i} = \infty$; — компонент А; - - - - компонент В.

нента *A*. На рис. VI-11, *a* значения $k_{ж}/k_{ж}^0$ применимы как к компоненту *A*, так и к компоненту *B*. На рис. VI-11, *b* даны отдельные кривые для каждого из компонентов. На рис. VI-11, *c* дано $k_{ж}/k_{ж}^0$ для содержания компонента *B*, равного единице при любых значениях времени и отношений коэффициентов диффузии. Результаты эксперимента с CO₂ и NH₃, одновременно растворяющимися в воде и реагирующими между собой, подтверждают принятую теорию для реакции псевдопервого порядка¹.

Массопередача между фазами

При переносе вещества из одной фазы в другую через межфазовую поверхность сопротивление массопередаче в каждой из фаз вызывает градиент концентраций (рис. VI-12). Концентрации диффундирующего вещества в области, непосредственно прилегающей к поверхности раздела фаз, вообще говоря, не равны, но обычно предполагают, что их соотношение определяется законом термодинамического равновесия.

Скорость массопередачи изменяется со временем и может быть выражена, по крайней мере для ламинарного пограничного слоя, с помощью уравнений (VI-22) или (VI-33), в которых скорость пропорциональна разности концентраций в ядре потока и на поверхности

вой фазе, кмоль/(ч·м²·кмоль/кмоль); x — мольная концентрация в массе жидкости; x_i — мольная концентрация в жидкости на межфазовой поверхности; y — моль-

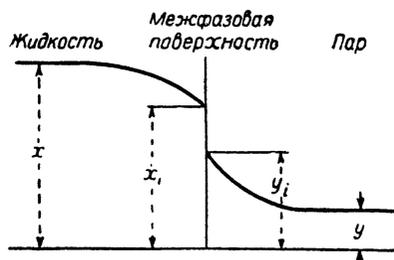


Рис. VI-12. Распределение концентраций вблизи межфазовой поверхности.

ная концентрация в массе газа; y_i — мольная концентрация в газе на межфазовой поверхности.

Это уравнение может быть использовано для определения концентраций на межфазовой поверхности, соответствующих любым значениям x и y , при условии, что известно отношение коэффициентов.

Таким образом:

$$\frac{y_i - y}{x - x_i} = \frac{k_{ж}}{k_{г}} = \frac{LH_{г}}{GH_{ж}} \quad (VI-37)$$

¹ Hatch, Pigford, Ind. Eng. Chem., Fund. Quart., 1, 209 (1962).

где L и G — молярная массовая скорость жидкости и газа, кмоль/(ч·м²); $H_{ж}$ и $H_{г}$ — высота единицы переноса, отнесенная к сопротивлению в жидкой и в газовой фазе, м.

Уравнение (VI-37) можно решить графически, построив график для равновесного состава газа и жидкости и нанеся на него точку, соответствующую концентрации в массе x и y . Такое построение показано на рис. VI-13.

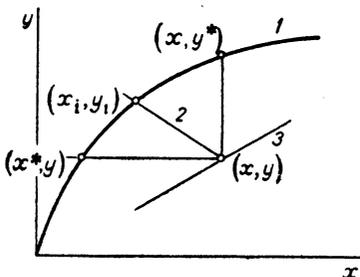


Рис. VI-13. Локальные равновесные концентрации для точки в противоточной колонне:
1 — кривая равновесия $y^* = F(x)$;
2 — наклон $(-k_{ж}/k_{г})$; 3 — рабочая линия.

При расчете аппаратуры необходимо определить скорость массопередачи по известным или рассчитанным величинам коэффициента массоотдачи и концентрации в массе. Решая совместно уравнение (VI-32) и уравнение равновесия $y_i = F(x_i)$, можно получить значения y_i и x_i . Тогда скорость массопередачи может быть рассчитана по уравнению (VI-36).

Если зависимость $y_i = F(x_i)$ достаточно проста, т. е. представляет собой прямую линию (не обязательно проходящую через начало координат), то скорость массопередачи пропорциональна разности между рабочей концентрацией в данной фазе и такой концентрацией в той же фазе, которая будет находиться в равновесии с содержанием этого компонента в другой фазе. Для газовой фазы эта разность равняется $y^* - y$, а для жидкой $x - x^*$. В этом случае нет необходимости определять состав фаз на поверхности раздела. Это положение подтверждается следующей зависимостью:

$$N_A = k_r(y_i - y) = k_{ж}(x - x_i) = K_r(y^* - y) \quad (\text{VI-38})$$

где K_r — общий коэффициент массопередачи в газовой фазе; y^* — состав газовой фазы, равновесный с x в соответствии с уравнением (VI-37):

$$\frac{1}{K_r} = \frac{1}{k_r} \left(\frac{y^* - y}{y_i - y} \right) = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r} \left(\frac{y^* - y_i}{y_i - y_i} \right) = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_{ж}} \left(\frac{y^* - y_i}{x - x_i} \right) \quad (\text{VI-39})$$

Если равновесная зависимость прямолинейна, то выражение в скобках представляет собой тангенс угла ее наклона m . Таким образом

$$\frac{1}{K_r} = \frac{1}{k_r} + \frac{m}{k_{ж}} \quad (\text{VI-40})$$

Если размерность движущей силы, по которой установлен $k_{ж}$, выразить через концентрацию в жидкой фазе в киломолях растворенного вещества на кубический метр растворителя, а размерность движущей силы для

k_r — через парциальное давление в атмосферах, то уравнение (VI-40) примет вид:

$$\frac{1}{K_r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{m_c k_{ж}} \quad (\text{VI-41})$$

где m_c — модифицированная константа Генри, кмоль/(м³·атм).

Когда равновесная зависимость непрямолинейна, нет логических оснований для использования коэффициента массопередачи. В таком случае для определения скорости массопередачи необходимо рассчитывать концентрации на межфазовой поверхности, как было указано выше [см. уравнение (VI-38)]. Невозможно также правильно подсчитать среднее значение m , так как эта величина представляет отношение концентраций, находящихся в равновесии на поверхности раздела фаз, и зависит поэтому от $k_{ж}/k_r$.

Если необходимо подсчитать скорость массопередачи по общей разности концентраций, выраженной через состав жидкости $x^* - x$, то соответствующий коэффициент массопередачи $K_{ж}$ связан с коэффициентами массоотдачи следующими соотношениями:

$$\frac{1}{K_{ж}} = \frac{1}{k_{ж}} + \frac{1}{m k_r} \quad (\text{VI-42})$$

или

$$\frac{1}{K_{ж}} = \frac{1}{k_{ж}} + \frac{m_c}{k_r} \quad (\text{VI-43})$$

Как и уравнение (VI-40), эти уравнения применяются только тогда, когда равновесная линия прямая.

Экспериментально определенная скорость массопередачи в массообменных аппаратах часто выражается в виде коэффициента массопередачи даже в тех случаях, когда равновесная зависимость криволинейна. Метод следует считать чисто эмпирическим, так как теоретические соображения указывают, что в этих условиях скорость массопередачи не может изменяться прямо пропорционально общей разности концентраций ($y^* - y$) и ($x - x^*$) на всех концентрационных уровнях, хотя в каждой взятой отдельной фазе скорости могут быть пропорциональны разности концентраций ($x - x_i$) и ($y_i - y$).

В большинстве типов массообменных аппаратов (насадочных или распылительных) истинную поверхность массопередачи определить невозможно. По этой причине, выражая экспериментально найденную скорость массообмена через коэффициент массопередачи, обычно удобнее относить его к единице объема аппарата, чем к единице межфазовой поверхности. Такой объемный коэффициент обозначается $K_{гa}$, $K_{жа}$ и т. п. (где a — межфазовая поверхность в единице объема аппарата). Экспериментально определяемое изменение объемных коэффициентов обуславливается не только изменением скорости потока, типа насадки и т. п., но и возможными значительными колебаниями величины a , так же как и значений k .

Коэффициент массопередачи может быть рассчитан по уравнениям:

$$\frac{1}{K_{гa}} = \frac{1}{k_r a} + \frac{m}{k_{жа}} \quad (\text{VI-44})$$

$$\frac{1}{K_{гa}} = \frac{1}{k_r a} + \frac{1}{m_c k_{жа}} \quad (\text{VI-45})$$

$$\frac{1}{K_{жаa}} = \frac{1}{k_{жа}} + \frac{1}{m k_{гa}} \quad (\text{VI-46})$$

$$\frac{1}{K_{жаa}} = \frac{1}{k_{жа}} + \frac{m_c}{k_{гa}} \quad (\text{VI-47})$$

Изменение величины m при переходе от одной системы к другой, обусловленное широкими пределами растворимости газов в жидкостях, оказывает существенное влияние на выбор типа массообменной аппаратуры. Если, например, необходимо поглотить плохо растворимый газ, такой как кислород, водой, то при больших m значительно возрастет доля сопротивления жидкой фазы в общем сопротивлении в распылительной колонне, даже слабое перемешивание жидкости приводит к низким значениям $k_{ж}$. С другой стороны, при подобных рассуждениях необходимо учитывать, что различные по растворимости газы обычно абсорбируются в разных условиях, и поэтому влияние изменения растворимости на общее сопротивление может частично компенсироваться перераспределением частных сопротивлений путем изменения скорости потоков.

Высота единицы переноса (ВЕП). Часто коэффициенты массоотдачи изменяются в зависимости от скорости потоков настолько быстро, что величина, получаемая делением каждого коэффициента на скорость соответствующей фазы почти не изменяется по сравнению с самим коэффициентом. Эта величина называется высотой единицы переноса¹, так как она имеет размерность длины и эквивалентна высоте аппарата, необходимой для разделения смеси в определенных концентрационных пределах. Общее число единиц переноса в газовой фазе $N_{o,г}$, необходимое для того, чтобы изменить состав газа от y_1 до y_2 в случае эквимолярной диффузии, равно:

$$N_{o,г} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y^* - y} \quad (VI-48)$$

для диффузии в одном направлении

$$N_{o,г} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y) dy}{(1-y)(y^* - y)} \quad (VI-49)$$

где y — мольная концентрация газа; y^* — мольная концентрация газа, равновесная с жидкостью.

Решение этого уравнения дано ниже.

Число единиц переноса, необходимое для данного разделения, тесно связано с числом теоретических тарелок или ступеней разделения в тарельчатых или в других аппаратах со ступенчатым изменением рабочих концентраций. Уравнения, решенные относительно ВЕП, имеют вид²:

$$H_{o,г} = H_{г} + H_{ж} \left(\frac{mG}{L} \right) \frac{(1-x)_{ср}}{(1-y)_{ср}} \quad (VI-50)$$

$$H_{o,ж} = H_{ж} + H_{г} \left(\frac{L}{mG} \right) \frac{(1-y)}{(1-x)} \quad (VI-51)$$

где $H_{o,г}$, $H_{o,ж}$, $H_{г}$, $H_{ж}$ — высота единиц переноса, отнесенная соответственно к общему сопротивлению газовой фазы, общему сопротивлению жидкой фазы и сопротивлению в газовой и жидкой фазах, m ;

$$(1-y)_{ср} = \frac{(1-y) - (1-y^*)}{\ln \left(\frac{1-y}{1-y^*} \right)}$$

$$(1-x)_{ср} = \frac{(1-x) - (1-x^*)}{\ln \left(\frac{1-x}{1-x^*} \right)}$$

x — мольная концентрация жидкости; x^* — мольная концентрация жидкости, равновесная с газом; остальные обозначения см. выше.

Связь между ВЕП и коэффициентами массопередачи, если коэффициент приведен к концентрации инертного газа с помощью множителя p_B/P (где p_B — парциальное давление инертного газа, P — общее абсолютное давление) можно представить следующими уравнениями:

$$H_{o,г} = \frac{G}{K'_{гa} (1-y)_{ср}} \quad (VI-52)$$

$$H_{г} = \frac{G}{k'_{га} (1-y)_{ср}} \quad (VI-53)$$

$$H_{o,ж} = \frac{L}{K_{жа} (1-x)_{ср}} \quad (VI-54)$$

$$H_{ж} = \frac{L}{k_{жа} (1-x)_{ср}} \quad (VI-55)$$

Введение в уравнения множителя $(1-y)_{ср}$ обусловлено тем, что при диффузии одного газа через инертный слой нерастворимого газа сопротивление диффузии изменяется с концентрацией инертного газа, приближаясь к нулю, когда концентрация этого газа становится равной нулю. Присутствие в уравнениях фактора $(1-x)_{ср}$ не может быть объяснено кинетической теорией — включение его в уравнения основано на предположении, что диффузия вещества в жидкости подобна диффузии в газе. (При дистилляции бинарных систем, где оба компонента диффундируют одновременно, этими факторами следует пренебречь).

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ). Эта величина используется обычно для того, чтобы характеризовать эффективность насадочных материалов, применяемых в процессах разделения. Однако выражать экспериментальные данные через ВЕП предпочтительнее, чем через ВЭТТ, так как первая величина с теоретической точки зрения точнее передает процесс в насадочных колоннах, где перенос массы осуществляется скорее непрерывным, чем ступенчатым образом.

Если равновесная и рабочая линии параллельны, т. е. $\frac{mG}{L} = 1$, то ВЭТТ и ВЕП равны. Если равновесная и рабочая линии прямые, но не параллельны, то

$$\frac{ВЭТТ}{H_{o,г}} = \frac{(mG/L)}{\ln(mG/L)} \quad (VI-56)$$

Коэффициенты диффузии

Коэффициенты диффузии в газах. Явления диффузии, а также такие свойства, как вязкость и теплопроводность газов хорошо разработаны в кинетической теории газов. Современный взгляд на эту теорию изложен в книге Хиршфельдера и др.¹ В ней даются уравнения, основанные на различных предположениях о природе взаимодействия молекул при столкновении. По этим уравнениям могут быть найдены коэффициенты диффузии для бинарных смесей. Наиболее достоверные расчеты показывают, что коэффициент диффузии слабо зависит от состава смеси, что подтверждено экспериментом. Ниже приводится экспериментально

¹ Chilton, Colburn, Ind. Eng. Chem., 27, 255 (1935).

² Colburn, Ind. Eng. Chem., 35, 211 (1939).

¹ Hirschfelder, Curtiss, Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954.

полученная при 15°С и 1 ат зависимость коэффициентов диффузии от состава смеси водорода и двуокиси углерода¹:

H ₂ , %	D _r , см ² /сек
25	0,594
50	0,605
75	0,633

Большее изменение коэффициента получается тогда, когда отношение масс молекул также наибольшее, однако ни в одном случае максимальное изменение не превышало 13%.

При отсутствии экспериментально определенных коэффициентов диффузии их можно рассчитывать различными методами, основанными на кинетической теории. Для получения точных данных Уилк и Ли² рекомендуют пользоваться модифицированным уравнением³:

$$D_r = \frac{BT^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{Pr_{12}^2 I_D} \quad (\text{VI-57 a})$$

ТАБЛИЦА VI-40

Атомные объемы для расчета мольного объема V₀ при температуре кипения

[к уравнению (VI-57d)]

Атомы, связи, вещества	Атомный объем, см ³ /г-ат	Атомы, связи, вещества	Атомный объем, см ³ /г-ат
Азот		Кольца	
в первичных аминах . . .	10,5	пятичленное	-11,5
во вторичных аминах . . .	12,0	шестичленное	-15,0
Бром	27,0	нафталиновое	-30,0
Ванадий	32,0	антраценовое	-47,5
Водород	3,7	Кремний	32,0
Германий	34,5	Мышьяк	30,5
Иод	37,0	Олово	42,3
Кислород		Ртуть	19,0
двойные связи	7,4	Свинец	46,5-50,1
в эфирах простых и сложных		Сера	25,6
метиловых	9,1	Титан	35,7
этиловых	9,9	Углерод	14,8
высших	11,0	Фосфор	27,0
в кислотах	12,0	Фтор	8,7
в соединениях с S, P, N	8,3	Хлор	
Кольца		в конечном положении (R-Cl)	21,6
трехчленное	-6,0	в среднем положении (R-CHCl-R')	24,6
четырехчленное	-8,5	Хром	27,4
		Цинк	20,4

Le Bas, The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds, London, 1915. — Ст. Бретшнайдер, Свойства газов и жидкостей, Изд. «Химия», 1966.

¹ Lonius, Ann. Phys., 29 (4), 664 (1909).

² Wilke, Lee, Ind. Eng. Chem., 47, 1253 (1955).

³ Hirschfelder, Bird, Spotz, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 71, 921 (1949).

где D_r — коэффициент диффузии в газах, см²/сек;

$$B = \left(1,0 - 2,46 \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}\right) \cdot 10^4 \quad (\text{VI-57 b})$$

T — абсолютная температура, °K; M₁ и M₂ — молекулярный вес компонентов 1 и 2; P — абсолютное давление, ат; r₁₂ — диаметр столкновения молекул, А

$$r_{12} = \frac{(r_0)_1 + (r_0)_2}{2} \quad (\text{VI-57 c})$$

$$r_0 = 1,18V_0^{1/3} \quad (\text{табл. VI-42}) \quad (\text{VI-57 d})$$

V₀ — мольный объем жидкости при температуре кипения в нормальных условиях, см³/моль (см. табл. VI-40 и VI-41); I_D — интеграл столкновений для диффузии, функция kT/ε₁₂ (табл. VI-43);

$$\frac{\epsilon_{12}}{k} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1}{k}\right)\left(\frac{\epsilon_2}{k}\right)} \quad (\text{табл. VI-42}) \quad (\text{VI-57 e})$$

ТАБЛИЦА VI-41

Парциальные мольные объемы наиболее часто встречающихся газов

Газ	Парциальный мольный объем, см ³ /моль	Газ	Парциальный мольный объем, см ³ /моль
Азот	31,2	Закись азота	36,4
Аммиак	25,8	Иод	71,5
Бром	53,2	Кислород	25,6
Водород	14,3	Окись азота	23,6
Водяной пар	18,9	Окись углерода	30,7
Воздух	29,9	Сероводород	32,9
Двуокись серы	44,8	Сероокись углерода	51,5
Двуокись углерода	34,0	Хлор	48,4

Treubal, Mass-transfer Operations, New York, 1955.

ТАБЛИЦА VI-42

Постоянные силы и диаметры столкновения, рассчитанные по вязкости

[к уравнениям (VI-57d) и (VI-57e)]

Газ	ε/k, °K	r ₀ , Å	Газ	ε/k, °K	r ₀ , Å
Азот	91,5	3,681	Метан	136,5	3,882
Аммиак	315	2,624	Неон	35,7	2,80
Аргон	124,0	3,418	Нитробензол	539	4,931
Бензол	440	5,270	Окись азота	119	3,47
Водород	33,3	2,968	Окись углерода	110,3	3,590
Водяной пар	363	2,655	Октадекан	820	7,963
Воздух	97,0	3,617	Октан	320	7,451
Гелий	6,03	2,70	Пропан	254	5,061
Гептадекан	800	7,923	Фреон-12	288,0	5,110
Двуокись серы	252	4,290	Хлористый водород	360	3,305
Двуокись углерода	190	3,996	Четыреххлористый углерод	327	5,881
Дифенил	600	6,223	Этан	230	4,418
Диэтиловый эфир	350	5,424	Этанол	391	4,455
Закись азота	220	3,879	Этилен	205	4,232
Иод	550	4,982			
Кислород	113,2	3,433			

Wilke, Lee, Ind. Eng. Chem., 47, 1253 (1955).

k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-6}$ эрг/°К; ϵ_{12} — энергия молекулярного взаимодействия, эрг.

Мольный объем V_0 можно определить на основании молекулярного веса и плотности при температуре кипения в нормальных условиях, если последняя величина известна. Кроме того V_0 можно определить, суммируя атомные объемы, данные в табл. VI-40. В табл. VI-41 даны мольные объемы некоторых наиболее часто встречающихся газов. Эту величину можно непосредственно подставлять в уравнение (VI-57d), чтобы определить r_0 . Лучше однако r_0 , так же как и константу ϵ/k для некоторых систем, брать из табл. VI-42. Для систем, не указанных в таблице, рекомендуются эмпирические зависимости¹:

$$\frac{\epsilon}{k} = 0,77T_{кр} \quad (VI-58 a)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = 1,15T_{кип} \quad (VI-58 b)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = 1,92T_{пл} \quad (VI-58 c)$$

где $T_{кр}$, $T_{кип}$, $T_{пл}$ соответственно критическая температура, температура кипения при нормальных условиях и температура плавления, °К.

Интеграл I_D может быть взят из табл. VI-43.

ТАБЛИЦА VI-43

Значения интеграла столкновения
[к уравнению (VI-57a)]

kT/ϵ_{12}	I_D	kT/ϵ_{12}	I_D	kT/ϵ_{12}	I_D	kT/ϵ_{12}	I_D
0,3	1,331	1,6	0,5837	3,6	0,4529	20	0,3320
0,4	1,159	1,7	0,5701	3,8	0,4471	30	0,3116
0,5	1,033	1,8	0,5580	4,0	0,4418	40	0,2980
0,6	0,9383	1,9	0,5471	4,2	0,4370	50	0,2876
0,7	0,8644	2,0	0,5373	4,4	0,4326	60	0,2798
0,8	0,8058	2,2	0,5203	4,6	0,4284	70	0,2732
0,9	0,7585	2,4	0,5061	4,8	0,4246	80	0,2676
1,0	0,7197	2,6	0,4939	5,0	0,4211	90	0,2628
1,1	0,6873	2,8	0,4836	6	0,4062	100	0,2585
1,2	0,6601	3,0	0,4745	7	0,3948	200	0,2322
1,3	0,6367	3,2	0,4664	9	0,3778	300	0,2180
1,4	0,6166	3,4	0,4593	10	0,3712	400	0,2085
1,5	0,5991						

Для многокомпонентных систем коэффициент диффузии является функцией состава и имеет различные значения для каждого компонента. В этом случае может быть применено уравнение (VI-20).

Для приближенных расчетов вместо уравнения (VI-57a) применим более простой метод²:

$$D_r = 0,0043 \frac{T^{3/2}}{P(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (VI-59)$$

Обозначения см. уравнение (VI-57a).

Уравнения (VI-58) были выведены для твердых сферических молекул без учета их взаимодействия, в то время как уравнение (VI-57a) учитывает эффект притяжения и отталкивания.

Погрешность расчетов по уравнению (VI-57a) не превышает 5% для пар неполярная — неполярная и полярная — неполярная молекулы. Однако ошибка может достигнуть 20% при расчетах для следующих пар молекул: 1) полярные молекулы — H₂O, NH₃, HBr, HCN, HI, галогениды ртути; 2) пары металла и молекулы с ненасыщенной валентностью — Hg, Cd, Zn; 3) гептан и высшие нормальные углеводороды; 4) F₂, CS₂, CCl₄, SnBr₄, SnCl₄, CH₃Cl.

В табл. VI-44 сравнивается относительная точность расчетных данных, полученных при использовании различных уравнений.

ТАБЛИЦА VI-44

Погрешность методов расчета коэффициентов диффузии

Основное уравнение	ϵ/k	r_0	Отклонение, %	
			среднее	максимальное
(VI-57a)	Табл. VI-42	Табл. VI-42	4	16
	Табл. VI-42	Уравн. (VI-57d)	7	22
	Уравн. (VI-58a)	Табл. (VI-42)	5	26
	Уравн. (VI-58b)	Табл. (VI-42)	5	20
	Уравн. (VI-58c)	Уравн. (VI-58c)	8	24
(VI-59)	20	47

Экспериментально определенные коэффициенты диффузии приведены в табл. VI-45. В некоторых случаях исследования проводились для широкой области температур и давлений, поэтому рекомендуется обращаться к первоисточнику.

В некоторых случаях для определения D пользуются также безразмерными комплексами или критериями Шмидта $\mu/\rho D$. Теоретические и экспериментальные данные показывают, что комплекс $\mu/\rho D$ не зависит от давления и незначительно изменяется с температурой, по крайней мере в области средних значений P и t .

Коэффициенты диффузии в жидкостях. Теория диффузии в жидкостях разработана менее подробно. Коэффициенты диффузии в жидкостях обычно на четыре порядка меньше, чем в газах, поэтому точный замер их чрезвычайно затруднен. Измерения коэффициентов диффузии редко производились вне температурной области 0—40° С. Для расчета коэффициентов диффузии неэлектролитов в жидкостях при низких концентрациях диффундирующего компонента рекомендуется следующее выражение¹:

$$\frac{D_{ж\mu}}{T} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(XM)^{0,5}}{V_0^{0,6}} \quad (VI-60)$$

где $D_{ж\mu}$ — коэффициент диффузии в разбавленных растворах, см²/сек; μ — вязкость растворителя, снз; T — температура, °К; X — параметр ассоциации растворителя (см. ниже); M — молекулярный вес растворителя; V_0 — мольный объем растворенного вещества при нормальной температуре кипения (см. табл. VI-41 и VI-42).

¹ Hirschfelder, Bird, Spotz, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 71, 921 (1919).

² Gilliland, Ind. Eng. Chem., 26, 681 (1934).

³ Wilke, Chang, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 264 (1955).

Коэффициенты диффузии в газовой фазе при атмосферном давлении (в см²/сек)

Вещество	Температура, °С	Воздух	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	Литература	Вещество	Температура, °С	Воздух	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	Литература
Азот	0	0,181	8	Метан	500	1,1	18
	25	0,165	2	Метилацетат	0	0,084	0,333	0,0567	8
Амилбутират	0	0,040	8	Метилбутират	0	0,0633	0,242	0,0446	8
Амилізобутират	0	0,0419	0,171	8	Метилвалерат	0	0,0569	8
Амилпропионат	0	0,046	0,1914	0,0347	8	Метилізобутират	0	0,0639	0,257	0,0451	8
Амилформиат	0	0,0543	8	Метиловый спирт	0	0,132	0,506	0,0879	8
Амиловый спирт	0	0,0589	0,235	0,0422	8	Метилпропионат	0	0,0735	0,295	0,0528	8
втор-Амиловый спирт	30	0,072	5	Метилформиат	0	0,0872	8
Анилин	0	0,0610	8	Метилциклопентан	15	0,318	0,0742	0,0758	3
	30	0,075	5	Муравьиная кислота	0	0,1308	0,510	0,0874	8
Антрацен	0	0,0421	8	Нафталин	0	0,0513	8
Аргон	20	0,194	18	Окись азота	0	0,535	0,096	8
Ацетон	0	0,109	0,361	6, 16	Окись углерода	0	0,651	0,185	0,137	8
Бензидин	0	0,0298	8		450 ¹	1,0	18
Бензол	0	0,077	0,306	0,0797	0,0528	8, 15	Октан	0	0,0505	8
Бромистый изопропил	0	0,0902	8		30	0,0271	0,0705	0,0710	3
Бромистый пропиол	0	0,085	8	Перекись водорода	60	0,188	11
Бутиламин	0	0,0821	8	Пропилацетат	0	0,067	8
Бутилацетат	0	0,058	8	Пропилбензол	0	0,0481	8
Бутиловый спирт	0	0,0703	0,2716	0,0476	8	Пропилбутират	0	0,0530	0,206	0,0364	8
	30	0,088	5	Пропилвалерат	0	0,0466	0,189	0,0341	8
Валерьяновая кислота	0	0,050	8	Пропилізобутират	0	0,0549	0,212	0,0388	8
Вода	0	0,220	0,75	0,138	8, 20	Пропиловый спирт	0	0,085	0,315	0,0577	8
	450	1,3	18	Пропилпропионат	0	0,057	0,212	0,0395	8
Водород	0	0,611	0,697	0,674	0,550	8	Пропилформиат	0	0,0712	0,281	0,0490	8
	25	0,646	2	Пропионовая кислота	0	0,0829	0,330	0,0588	8
	500	4,2	18	Ртуть	0	0,112	0,53	0,13	8, 12, 13
Гелий	20	0,705	19	Сафрол	0	0,0434	8
Гексан	15	0,290	0,0753	0,0757	3	Сероуглерод	0	0,0892	0,369	0,063	8
Гексиловый спирт	0	0,0499	0,200	0,0351	8	Синильная кислота	0	0,173	10
Двуокись углерода	0	0,138	0,550	0,139	8	Толуол	0	0,076	4, 8
	20	0,163	19		30	0,088	5
	500 ¹	0,9	18	2,2,3-Триметилгептан	90	0,270	0,0684	3
Декан	90	0,306	0,0841	3	Триметилкарбинол	0	0,087	8
2,3-Диметилбутан	15	0,301	0,0753	0,0751	3	2,2,4-Триметилпентан	30	0,288	0,0688	0,0705	3
Дифенил	0	0,0610	8	Уксусная кислота	0	0,1064	0,416	0,0716	8
Диэтиламин	0	0,0884	8	Фосген	0	0,095	10
Додекан	126	0,308	0,0813	3	Хлорбензол	30	0,075	5
Изоамилформиат	0	0,058	8	Хлористый бензил	0	0,066	8
Изобутиламин	0	0,0853	8	Хлороформ	0	0,091	6
Изобутилацетат	0	0,0612	0,2364	0,0425	8	Хлорпикрин	25	0,088	10
Изобутилбутират	0	0,0468	0,185	0,0327	8	o-Хлортолуол	0	0,059	8
Изобутилвалерат	0	0,0424	0,173	0,0308	8	m-Хлортолуол	0	0,054	8
Изобутилізобутират	0	0,0457	0,191	0,0364	8	n-Хлортолуол	0	0,051	8
Изобутилпропионат	0	0,0529	0,203	0,0366	8	Хлорциан	0	0,111	10
Изобутилформиат	0	0,0705	8	Циклогексан	15	0,3119	0,0744	0,0760	3
Изобутиловый спирт	0	0,0727	0,2771	0,0483	8		45	0,086	6

Изовалерьяновая кислота	0	0,0544	0,212			0,0376	8	Четыреххлористый углерод	0		0,293	0,0636			16, 17
Изокапроновая кислота	0	0,0513					8	Шестифтористая сера	25		0,418				2
Изомасляная кислота	0	0,0679	0,271			0,0471	8	Эвгенол	0	0,0377					8
Изопропилбензол	0	0,0489					8	Этан	0		0,459				8
Изопропилизобутират	0	0,059					8	Этилацетат	0	0,0715	0,273			0,0487	8
Изопропиловый спирт	0	0,0818					8		30	0,089					5
	30	0,101					5	Этилбензол	0	0,0658					8
Изосафрол	0	0,0455					8	Этилбутират	0	0,0579	0,224			0,0407	8
Иод	0	0,07			0,07		8, 12, 14	Этилвалерат	0	0,0512	0,205			0,0367	8
Иодистый изопропил	0	0,0802					8	Этилен	0		0,486				8
Иодистый пропилен	0	0,079					8	Этилзобутират	0	0,0591	0,229			0,0413	8
Кадмий	0				0,17		13	Этиловый спирт	0	0,102	0,376			0,0685	8, 20
Капроновая кислота	0	0,050					8	Этиловый (диэтиловый) эфир	0	0,0778	0,298			0,0546	7, 8
Кислород	0	0,178	0,697		0,181	0,139	8	Этилпропионат	0	0,068	0,236			0,0450	4, 8
Масляная кислота	0	0,067	0,264			0,0476	8	Этилформнат	0	0,0840	0,337			0,0573	8
Мезитилен	0	0,056					8								

Продолжение табл. VI-45

Вещество	Температура, °C	N ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	n-C ₄ H ₁₀	изо-C ₄ H ₁₀	Литература	Вещество	Температура, °C	Ag	Литература
Азот	25			0,148	0,163	0,0960	0,0908	2	Гексан	15	0,0663	3
Водород	0	0,538	0,625	0,459	0,486	0,272	0,277	8	Гелий	0	0,641	8
	25			0,537	0,726			2	2,3-Диметилбутан	15	0,0651	3
Гептан	38		0,066 ²						Метилциклопентан	15	0,0731	3
Двуокись углерода	0	0,096	0,153					8	Октан	30	0,0642	3
	25	0,0996 ³	0,00215 ⁴					1, 9	Толуол	0	0,071	4, 8
Окись углерода	0				0,116			8	2,2,4-Триметилпентан	30	0,0618	3
									Циклогексан	15	0,0719	3

¹ Также и при других температурах.
² Сильно зависит от концентрации.
³ При 320 мм рт. ст.
⁴ При 40 ат.

Литература к табл. VI-45

1. Amdur, Iwine, Mason, Ross, J. Chem. Phys., 20, 463 (1952). — 2. Boyd, Stein, Steingrimsson, Rumpel, J. Chem. Phys., 19, 548 (1951). — 3. Cummins, Ubbelohde, J. Chem. Soc. (London), 1953, pp. 31-51. — 4. Fairbanks, Wilke, Ind. Eng. Chem., 42, 471 (1950). — 5. Gilliland, Ind. Eng. Chem., 26, 681 (1934). — 6. Горянова, Кувшинский, ЖТФ, 18, 1421 (1948). — 7. Hansen, Dissertation, Jena, 1907. — 8. International Critical Tables, v. 5, p. 62. — 9. Jeffreies, Drickamer, J. Chem. Phys., 22, 436 (1954). — 10. Klotz, Miller, J. Am. Chem. Soc., 69, 2557 (1947). — 11. McMurtree, Keyes, J. Am. Chem. Soc., 70, 3755 (1948). — 12. Mullaly, Jacques, Phil. Mag., 48 (6), 1105 (1924). — 13. Spier, Physica, 6, 453 (1939); 7, 381 (1940). — 14. Topley, Whytlaw Grey, Phil. Mag., 4, 873 (1927). — 15. Trautz, Ludwig, Ann. Physik, 5, (5) 887 (1930). — 16. Trautz, Miller, Ann. Physik, 22, 353 (1935). — 17. Trautz, Ries, Ann. Physik, 8, 163 (1931). — 18. Walker, Westenberg, J. Chem. Phys., 32, 436 (1960). — 19. Westenberg, Walker, J. Chem. Phys., 26, 1753 (1957). — 20. Winkelmann, Wied. Ann., 22, 1, 152 (1884); 23, 203 (1884); 26, 105 (1885); 33, 445 (1888); 36, 92 (1889).

Основы массенспедации

Ионная проводимость в водных растворах электролитов при бесконечном разбавлении и 25° С
[к уравнению (VI-62)]

Катион	l_+^0	Катион	l_+^0	Катион	l_+^0	Анион	l_-^0	Анион	l_-^0
Ag ⁺	61,90	NBu ₄ ⁺	19,5	1/3Ce ³⁺	69,8	CH ₃ COO ⁻	40,9	NO ₃ ⁻	71,46
CH ₃ NH ₃ ⁺	58,7	NAm ₄ ⁺	17,5	1/3Co(NH ₃) ₆ ³⁺	101,9	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,4	OH ⁻	198,6
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51,9	Rb ⁺	77,8	1/3Dy ³⁺	65,6	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO ⁻	32,6	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O ⁻	30,39
(CH ₃) ₂ NH ⁺	47,2	Tl ⁺	74,7	1/3Er ³⁺	65,9	Br ⁻	78,4	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	35,8
CS ⁺	77,3	1/2Ba ²⁺	63,6	1/3Eu ³⁺	67,8	BrO ₃ ⁻	55,7	ReO ₄ ⁻	55,0
H ⁺	349,8	1/2Be ²⁺	45	1/3Gd ³⁺	67,3	Cl ⁻	76,35	1/2CO ₃ ²⁻	69,3
K ⁺	73,50	1/2Ca ²⁺	59,50	1/3Ho ³⁺	66,3	ClO ₃ ⁻	64,6	1/2C ₂ O ₄ ²⁻	74,2
Li ⁺	38,7	1/2Co ²⁺	55	1/3La ³⁺	69,7	ClO ₄ ⁻	67,4	1/2SO ₄ ²⁻	80,0
Na ⁺	50,10	1/2Cu ²⁺	56,6	1/3Nd ³⁺	69,4	CNCH ₂ COO ⁻	41,8	1/3Fe(CN) ₆ ³⁻	100,9
NH ₄ ⁺	73,6	1/2Mg ²⁺	53,0	1/3Pr ³⁺	69,6	F ⁻	55,4	1/3P ₃ O ₉ ³⁻	83,6
NMe ₄ ⁺	44,9			1/3Sm ³⁺	68,5	HCOO ⁻	54,6		
NEt ₄ ⁺	32,7	1/2Sr ²⁺	59,4	1/3Tm ³⁺	65,4	HCO ₃ ⁻	44,5	1/4Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110
NPr ₄ ⁺	23,4	1/2Zn ²⁺	52,8	1/3Yb ³⁺	65,6	I	76,8	1/4P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	94
						IO ₄ ⁻	54,6	1/4P ₂ O ₇ ⁴⁻	96
						N ₃	69	1/5P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	109

Robinson, Stokes, Electrolyte Solutions, London, 1955, p. 452.

Ниже приводятся значения параметра ассоциации X для некоторых жидкостей:

Вода	2,6
Метанол	1,9
Этанол	1,5

Для остальных жидкостей рекомендуется брать $X=1,0$ [кроме электролитов, для которых следует применять уравнение (VI-62)]. Применять уравнение (VI-60) для температур ниже 0 и выше 100° С не рекомендуется, так как влияние температуры, определяемое теоретическим уравнением Стокса — Эйнштейна, не согласуется с последними данными Римера и Сейджа¹, которые изучали диффузию в более широком интервале температур, чем тот, в котором были получены исходные данные для вывода уравнения (VI-60).

В неидеальных растворах влияние концентрации на $D_{ж}$ может быть оценено с помощью следующего уравнения²:

$$\left(\frac{D_{ж\mu}}{T}\right)_1 = \frac{d}{d \ln x_1} \left[x_1 \left(\frac{D_{ж\mu}}{T}\right)_2^0 + (1-x_1) \left(\frac{D_{ж\mu}}{T}\right)_1^0 \right] \quad (VI-51)$$

где $\left(\frac{D_{ж\mu}}{T}\right)_1$ — комплекс Стокса — Эйнштейна для диффузии компонента 1 в 2 при концентрации x_1 ; $\left(\frac{D_{ж\mu}}{T}\right)_1^0$ — комплекс Стокса — Эйнштейна для диффузии компонента 1 в 2 при бесконечном разбавлении компонента 1; $\left(\frac{D_{ж\mu}}{T}\right)_2^0$ — комплекс Стокса — Эйнштейна

¹ Reamer, Sage, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 449 (1957).

² Wilke, Chem. Eng. Progr., 45, 218 (1949).

ТАБЛИЦА VI-47

Влияние температуры на предельную ионную проводимость

$$l^0 = l_{25}^0 + a(t-25) + b(t-25)^2 + c(t-25)^3$$

Ион	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$	Ион	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$
H ⁺	4,816	-1,031	-0,767	Cl ⁻	1,540	0,465	-0,128
Li ⁺	0,890	0,441	-0,204	Br ⁻	1,544	0,447	-0,230
Na ⁺	1,092	0,472	-0,225	I ⁻	1,509	0,438	-0,217
K ⁺	1,433	0,406	-0,318				

Harned, Owen, Physical Chemistry of Electrolytes, New York, 1950, pp. 589.

для диффузии компонента 2 в 1 при бесконечном разбавлении компонента 2; x_1 — мольная концентрация компонента 1; a_1 — активность компонента 1.

Отношение $d \ln a_1 / d \ln x_1$ может быть определено из равновесных данных пар — жидкость и для идеальных растворов оно равно единице. Для неидеальных растворов эта величина приближается к единице, когда концентрация $x_1 \rightarrow 1$.

Коэффициенты диффузии очень разбавленных растворов электролитов могут быть определены достаточно точно с помощью уравнения¹:

$$D_0 = 8,931 \cdot 10^{-10} T \left(\frac{l_+^0 l_-^0}{\Lambda^0} \right) \left(\frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \right) \quad (VI-62)$$

¹ Nernst, Z. phys. Chem., 2, 613 (1888).

ТАБЛИЦА VI-48

Коэффициенты диффузии в жидкости при 25° С и атмосферном давлении

В таблице приводятся величины $D_{ж}$ для слабых растворов, влияние температуры учитывается величиной $D_{ж} \cdot t / T$.

В случаях, когда данные, полученные несколькими авторами, примерно совпадают, приводится одно осредненное значение.

Растворенное вещество	Растворитель	$D_{ж} \cdot 10^5$, см ² /сек	Возможная ошибка, ±%	Литература	Растворенное вещество	Растворитель	$D_{ж} \cdot 10^5$, см ² /сек	Возможная ошибка, ±%	Литература
Азот	Вода	1,9	...	1, 24	Гептан (50 мол. %)	Октадекан	0,92	...	26
	Вода	2,98	2	11 ¹		Тетрадекан	1,29	...	26
Азотная кислота	Вода	1,19	6	11	Гидрохинон	Вода	0,88;	...	2; 11 ¹
	Вода	1,06	5	11 ¹		Этиловый спирт	1,12	...	11 ¹
Аллиловый спирт	Вода	1,7; 2,0;	...	1; 11	Глицерин	Вода	0,94	6	1; 11 ¹
	Вода	2,3	...	11		Изоамиловый спирт	0,12	...	11
Аммиак	Вода	1,25	5	11 ¹	Глюкоза	Этанол	0,56	...	11
	Этиловый спирт	1,19	3	11 ¹		Двуокись серы	0,69	6	11
Ацеталь	Вода	0,68	5	11 ¹	Двуокись углерода	Вода	1,7	...	15; 17
	Этиловый спирт	1,78;	...	1; 24		Вода	1,96	1	1; 3; 5; 20; 24; 28
Ацетамид	Вода	2,11	...	11	2,4-Диметилпентан (50 мол. %)	Этиловый спирт	4,0	6	11
	Вода	1,66	5	11		Гексадекан	0,88	...	26
Ацетилен	Вода	1,53	...	7	Додекан	1,44	...	26	
	Четыреххлористый углерод	0,96	...	26	1,1-Дихлорпропанол	Вода	1,0	6	11
Ацетонитрил	Гексадекан	2,47	...	26		Дициандиамид	Вода	1,18	4
	Гептан	1,72	...	26	Бензол		2,73	...	25
Бензол (50 мол. %)	Дека	2,49	...	26	Диэтиловый эфир	0,85	...	2	
	2,4-Диметилпентан	1,40	...	26	Изоамиловый спирт	1,0	8	11; 25	
Бензойная кислота	Додекан	0,86	...	26	Иод	Этиловый спирт	0,87	5	11
	Октадекан	2,62	...	4		Анизол	1,25	...	11
Бром	Ацетон	1,38	...	4	Бензол	1,98	...	9; 19; 23	
	Бензол	1,49	...	4	Бромбензол	1,25	10	4; 11; 19	
Бромбензол	Четыреххлористый углерод	0,91	...	4	Гексан	4,15	...	4; 9	
	Этиленгликоль	0,043	...	4	Гептан	3,4; 2,5	...	9; 11; 19	
Бромформ	Бензол	2,7	...	11	Диоксан	1,07	...	9	
	Вода	1,3	...	11	Диэтиловый эфир	3,61	...	11	
Бромформ	Сероуглерод	4,1	...	11	м-Ксилол	1,82	...	9; 11	
	Бензол	2,30	...	25	Мезитилен	1,49	...	9	
Бромформ	Ацетон	2,90	...	11 ¹	Метилловый спирт	1,74	...	19	
	Диэтиловый эфир	3,62	...	11 ¹	Метилциклогексан	2,1	...	4	
Бромформ	Изоамиловый спирт	0,53	...	11	Октан	2,76	...	4	
	Метилловый спирт	2,20	...	23	Сероуглерод	3,2	...	11; 19; 23	
Бромформ	Пропиловый спирт	0,94	...	11	Тетрабромэтан	2,0	...	11	
	Этиловый спирт	1,08	5	11	Тетрадекан	0,96	...	4	
Бромформ	Вода	0,96	5	1; 11; 18; 25	Толуол	2,1	...	11	
	Вода	0,80	10	11	Уксусная кислота	1,13	...	11	
Винная кислота	Глицерин	0,021	...	16	Хлороформ	2,30	3	11; 23	
	Вода	5,85	...	1; 11	Циклогексан	1,80	...	4	
Винная кислота	Вода	0,67	...	11	Четыреххлористый углерод	1,45	8	9; 11; 19	
	Гептан	1,00	...	26	Этиловый спирт	1,30	...	4; 11 ¹	
Винная кислота	Додекан	1,58	...	26	Этилацетат	2,2	...	11; 19	
	Гептан	0,67	...	11	Этиленбромид	0,93	...	11	

Продолжение

Растворенное вещество	Растворитель	$D_{ж} \cdot 10^5$, см ² /сек	Возможная ошибка, ±%	Литература	Растворенное вещество	Растворитель	$D_{ж} \cdot 10^5$, см ² /сек	Возможная ошибка, ±%	Литература
Иодбензол	Этиловый спирт	1,09	3	11	Сероуглерод (50 мол. %)	Толуол	2,06	...	14
Кислород	Вода	2,5	20	1; 3; 15; 21; 24		Октан	3,10	...	14 ²
	Глицерин — вода	0,24	...	13 ^{1,2}	Стеариновая кислота	Этиловый спирт	3,00	...	14 ⁵
	Сахароза — вода	0,25	...	13 ^{1,3}	1, 1, 2, 2-Тетрабромэтан	Толуол	0,65	5	11
Коричная кислота	Ацетон	2,41	...	4	Уксусная кислота	1, 1, 2, 2-Тетрахлорэтан	0,61	4	11
	Бензол	1,12	...	4		Гексан	4,21	...	4
	Толуол	2,41	...	4		Гептан	3,72	...	4
	Четыреххлористый углерод	0,76	...	4		Декан	2,09	...	4
Кофеин	Вода	0,63	6	11	Додекан	1,38	...	4	
Лактоза	Вода	0,49	5	11 ¹	Тетрадекан	1,02	...	4	
Мальтоза	Вода	0,48	5	11 ¹	Ацетон	3,31	...	4	
Маннит	Вода	0,65	5	11 ¹	Бензол	2,11	...	1; 4	
Метилловый спирт	Вода	1,6	...	1; 7; 11	Вода	1,24	3	11 ¹	
Мочевина	Вода	1,37	2	8; 11	Толуол	2,26	...	4	
	Этиловый спирт	0,73	...	11	Четыреххлористый углерод	1,49	...	4	
Муравьиная кислота	Ацетон	3,77	...	4	Этиленгликоль	0,13	...	4	
	Бензол	2,28	...	4	Вода	1,06	...	11; 25	
	Вода	1,37	10	11	Бензол	1,68	...	1	
	Толуол	2,65	Диэтиловый эфир	3,9	...	11	
	Четыреххлористый углерод	1,89	...	4	Изоамиловый спирт	0,2	...	11	
	Этиленгликоль	0,094	...	4	Сероуглерод	3,7	...	11	
Никотин	Вода	0,60	8	11 ¹	Хлороформ	2,0	...	11	
Нитробензол	Четыреххлористый углерод	1,00	...	7	Этиловый спирт	0,89	...	11	
Окись азота	Вода	1,8	...	1; 11	Вода	1,44	4	1; 28	
	Вода	0,77	4	11	Этиловый спирт	0,68	5	11 ¹	
	Вода	0,76	7	11	Хлоральгидрат	0,77	7	11	
Пиридин	Этиловый спирт	1,24	3	11	Хлорбензол	2,66	...	25	
Пирогаллол	Вода	0,74	7	11	Хлористый водород	3,10	3	4; 11 ¹ ; 12 ¹	
	Вода	1,1	...	1; 7; 11	Хлороформ	Бензол	2,50	6	1; 25
Пропиловый спирт	Вода	1,1	...	1; 7; 11	Четыреххлористый углерод	Этиловый спирт	1,38	3	11
Рафинноза	Вода	0,41	5	11 ¹		Бензол	2,04	3	7; 9
Резорцин	Вода	0,87	4	11		Гептан	3,17	2	9
Сахароза	Этиловый спирт	0,46	5	11 ¹		Декалин	0,776	2	9
	Вода	0,49; 0,56	4; 6	2; 11 ¹ ; 27		Диоксан	1,02	2	9
Серная кислота	Вода	1,97	3	11		Изооктан	2,57	2	9
Сероводород	Вода	1,61	...	1		Керосин	0,961	2	9
Сероуглерод (50 мол. %)	Бутиловый спирт	3,57	...	14 ⁴		Метилловый спирт	2,30	2	9
	Гептан	3,00	...	14 ⁶		Тетралин	0,735	2	9
	2, 4-Диметилпентан	3,63	...	14 ²	Щавелевая кислота	Циклогексан	1,49	2	9; 10 ¹
	Изобутиловый спирт	2,42	...	14 ²	Этилацетат	Этиловый спирт	1,50	2	9; 10 ¹
	Метилциклогексан	3,5	...	14 ⁷	Этилендихлорид	Вода	1,61	2	11 ¹
					Этиловый спирт	Вода	0,94	...	6
					Янтарная кислота	Вода	2,8	...	1; 25
						Вода	1,28	4	1; 7; 9 ¹ ; 11 ¹ ; 22
						Вода	0,94	...	11

¹ В источнике учитывается влияние концентрации.² Вязкость раствора ~ 106 лз.³ Вязкость раствора 125 лз.⁴ Давление 200 ат.⁵ Давление 218 ат.⁶ Давление 100 ат.⁷ Давление 50 ат.

Литература к табл. VI-48

1. Arnold, J. Am. Chem. Soc., 52, 3937 (1930). — 2. Calvet, J. chim. phys., 44, 47 (1947). — 3. Carlson, J. Am. Chem. Soc., 53, 1027 (1931). — 4. Chang, Wilke, J. Phys. Chem., 59, 592 (1955). — 5. Davidson, Cullen, Trans. Inst. Chem. Engrs., 5, 51 (1957). — 6. Dummer, Z. anorg. Chem., 109, 31 (1949). — 7. Gerlach, Ann. Phys. (Leipzig), 10, 437 (1931). — 8. Gosting, Akeley, J. Am. Chem. Soc., 74, 2058 (1952). — 9. Hammond, Stokes, Trans. Faraday Soc., 49, 886, 890 (1953). — 10. Hammond, Stokes, Trans. Faraday Soc., 52, 781 (1956).

11. International Critical Tables, vol. V, 1929, p. 63. — 12. James, Hollingshead, Gordon, J. Chem. Phys., 7, 89, 936 (1939). — 13. Gordon, Ackerman, Berger, J. Am. Chem. Soc., 78, 2979 (1956). — 14. Koeller, Drickamer, J. Chem. Phys., 21, 575 (1953). — 15. Kolthoff, Miller, J. Am. Chem. Soc., 63, 1013 (1941). — 16. Lam, Sjoesteldt, Trans. Faraday Soc., 34, 1158 (1938). — 17. Lynn, Straatemeier, Kramers, Chem. Eng. Sci., 4, 49 (1955). — 18. Lions, Sandquist, J. Am. Chem. Soc., 75, 3896 (1953). — 19. Miller, Proc. Roy. Soc. (London), A106, 724 (1924). — 20. Ringbom, Z. anorg. allgem. Chem., 238, 94 (1938).

21. Semerano, Riccoboni, Foffani, Gazz. chim. Ital., 79, 395 (1949). — 22. Smith, Storrow, J. Appl. Chem. (London), 2, 225 (1952). — 23. Steran, Irish, Eyring, J. Phys. Chem., 44, 981 (1940). — 24. Tammann, Jessen, Z. anorg. allgem. Chem., 179, 125 (1929). — 25. Thoverst, Ann. Phys. (Leipzig), 2, 369 (1914). — 26. Trevoay, Drickamer, J. Chem. Phys., 17, 1117 (1949). — 27. Цветков, ЖТФ, 21, 701 (1951). — 28. Vivian, Peacesman, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 437 (1956).

где D_0 — коэффициент диффузии молекул, $см^2/сек$; l_+^0 — катионная проводимость при бесконечном разбавлении, $\frac{a}{см^2} \cdot \frac{v}{см} \cdot \frac{z-экв}{см^3}$ или $см^2/(ом \cdot z-экв)$; l_-^0 — анионная проводимость при бесконечном разбавлении, $см^2/(ом \cdot z-экв)$; $\Lambda^0 = l_+^0 + l_-^0$ — проводимость электролита при бесконечном разбавлении, $см^2/(ом \cdot z-экв)$; T — температура, °K; z_+ и z_- — валентность катиона и аниона (абсолютная, т. е. без знака).

В табл. VI-46 приведены предельные ионные проводимости в водных растворах электролитов. В табл. VI-47 даны поправки на влияние температуры для наиболее часто встречающихся ионов.

Если концентрация электролита отличается от бесконечного разбавления, для определения коэффициента диффузии рекомендуется следующее уравнение¹:

$$D_{ж} = D_0 \left(1 + \frac{m \partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) \frac{1}{c_v \bar{V}_v} \left(\frac{\mu_v}{\mu} \right) \quad (VI-63)$$

где m — моляльность; γ_{\pm} — молярный коэффициент ионной активности²; c_v — содержание воды в растворе, $моль/см^3$; \bar{V}_v — парциальный молярный объем воды, $см^3/моль$; μ_v — вязкость воды; μ — вязкость раствора.

В табл. VI-48 приведены экспериментально полученные коэффициенты диффузии неэлектролитов в жидкостях при 25°С. Эти данные можно пересчитать для других температурных условий при помощи уравнения:

$$\frac{D_{ж\mu}}{T} = \text{const} \quad (VI-64)$$

¹ Gordon, J. Chem. Phys., 5, 522 (1937).

² См. Glasstone, Thermodynamic for Chemists, Princeton, 1947, p. 402.

Для высоковязких растворов это уравнение следует применять с осторожностью, так как в действительности при увеличении вязкости коэффициент диффузии снижается медленнее, чем это предсказывает уравнение.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Общий порядок расчета

При проектировании абсорбционной установки необходимо определить: 1) скорость газового потока; 2) состав газа, по крайней мере в отношении абсорбируемых компонентов; 3) общее давление процесса и допустимые потери давления в абсорбере; 4) минимальную степень извлечения абсорбируемых веществ и 5) тип растворителя. Однако три последних вопроса могут решаться чисто экономически и поэтому они иногда выпадают из поля зрения проектировщика.

Регенерация растворителя, необходимая в подавляющем большинстве случаев, осуществляется иногда химическими средствами, но чаще всего дистилляцией, поэтому аппараты для регенерации рассматриваются обычно вместе с абсорберами; чем эффективнее регенерация, тем меньше стоимость абсорбера (благодаря снижению остаточной концентрации растворенного вещества в регенерированном растворителе).

Кроме перечисленных выше пунктов, проектировщику обычно требуется определить: диаметр аппарата, его высоту, размеры внутренних частей (иначе говоря, размеры и тип насадки или число тарелок), а также оптимальную скорость жидкости в абсорбере и регенераторе. Иногда необходимо знать температуру потоков, входящих и выходящих из абсорбера; количество отводимого тепла (рассчитывается по теплоте растворения и другим тепловым эффектам) и давление, при котором работают абсорбер и десорбер. Все эти вопросы рассматриваются в данном разделе. Механический расчет абсорбера и десорбционной колонны (включая распределители жидкости и т. п.) см. т. II, гл. I.

Выбор растворителя

Когда выбор возможен, то необходимо отдавать предпочтение жидкости, хорошо растворяющей поглощаемый газ, так как это свойство позволяет сократить количество циркулирующего растворителя. Иногда к очень высокой растворимости и минимальной скорости растворителя приводит обратимая химическая реакция в жидкой фазе. В таких случаях желательно иметь сведения об используемых системах; некоторые из имеющихся данных приведены на стр. 385—395. Кроме того, растворитель должен быть дешевым, относительно нетоксичным, стабильным, невязким. Он не должен вызывать коррозию и образовывать пену. Конечно, предпочтительны негорючие растворители. Потери растворителя с отходящим из колонны газом входят в стоимость переработки, поэтому в ряде случаев выгодно заменить дешевый растворитель более дорогим, но обладающим низкой летучестью и высокой поглощательной способностью. Вода применяется обычно для газов, хорошо растворимых в ней, масла — для легких углеводородов, а специальные химические растворители — для кислых газов (H_2S , CO_2 и SO_2).

Выбор данных по растворимости или равновесию системы газ (пар) — жидкость

Значение растворимости определяет количество жидкости, необходимое для полного или экономически целесообразного выделения абсорбируемого вещества. Оно может быть определено одним из следующих способов:

- 1) из табл. в частности из приведенных в этом разделе (табл. VI-2—VI-37);
- 2) для идеальных растворов (подобных химических соединений, таких как семейство углеводов) методом, основанным на законе Рауля; поправку на высокое давление см. стр. 329;
- 3) для соединений, которые не входят в табл. VI-2—VI-37, — экстраполяцией данных, приведенных на стр. 328 и 329;
- 4) для смесей, данные по которым здесь не приведены и нет возможности получить их экстраполяцией, как указано в п. 3, необходимо обращаться к Chemical Abstracts; в случае отсутствия необходимых данных, растворимость определяется экспериментальным путем.

Расчет отношения жидкость — газ

Минимально допустимую скорость жидкости легко рассчитать исходя из состава входящего газа и растворимости его в выходящем растворе для условий насыщения. Иногда необходимо оценить тепловой эффект растворения газа при температуре выходящего раствора. Значения скрытой удельной теплоты и теплоты растворения (при бесконечном разбавлении) берутся из справочников термодинамических свойств.

Действительное отношение жидкость — газ больше минимально допустимого на 25—100%; его выбирают, исходя из экономических соображений, что показано в примере 4 (стр. 417) и поясняется на стр. 416. В случае применения насадочных колонн для работы под вакуумом и для поглощения очень хорошо растворимых газов, минимального количества жидкости, необходимого для растворения данного вещества, может оказаться недостаточно, чтобы полностью смочить поверхность насадки. Это приводит к плохому распределению потока жидкости по сечению колонны. Хотя не существует строгого предела скорости жидкости, до которого насадка полностью смачивается и ниже которого создаются плохие условия для распределения потока жидкости, рекомендуется принимать рабочую скорость не ниже минимальной скорости орошения насадки. Моррис и Джексон¹ рекомендуют минимальную скорость орошения $0,08 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м})$ для кольцевой насадки крупнее $75 \times 75 \text{ мм}$ и $0,12 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м})$ для хордовой насадки с шагом более 50 мм ; для других насадок минимальная скорость орошения вычисляется как $V_{ж}/a$, где $V_{ж}$ — общий поток жидкости, $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2 \text{ поперечного сечения колонны})$ и a — удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$. Для колец Рашига размером $25 \times 25 \text{ мм}$ $a \approx 100 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Поэтому для такой насадки скорость жидкости следует брать по крайней мере $0,2 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$ (см. также т. II, гл. I). В тех случаях, когда общий поток жидкости в насадочной колонне меньше, приходится за счет снижения средней движущей силы прибегать к рециркуляции.

Выбор оборудования

Насадочные колонны применяются, как правило, для коррозионных сред, при малых потерях давления, для полупромышленных установок или установок небольшой производительности ($\varnothing < 0,6 \text{ м}$) и для не вспенивающихся жидкостей. Тарельчатые колонны предпочтительнее применять для крупномасштабных производств (они дешевле), при относительно малых расходах жидкости (когда насадка была бы неравномерно смочена) и там, где желательно вчутреннее охлаждение.

В насадочных колоннах тип насадки выбирается в зависимости от ее механической прочности, сопротивления коррозии, стоимости, объема и эффективности (см. стр. 416—418).

Расчет диаметра колонны. Допустимые скорости пара в тарельчатой колонне иногда выбираются таким образом, чтобы на вышележащую тарелку уносилось менее 10% жидкости, а в других случаях рассчитываются с учетом целого ряда факторов (методы расчета даны в т. II, гл. I). При очень большом (более 5) отношении жидкость — газ диаметр тарелки может определяться из объема протекающей по ней жидкости.

В насадочных колоннах минимальный возможный диаметр определяется пределом захлебывания, рабочая скорость выбирается в пределах 50—75% от скорости захлебывания. Данные о скорости захлебывания для обычной насадки приведены в т. II, гл. I. Выбранная таким образом рабочая скорость обычно близка к скорости, определенной из экономических расчетов (стр. 417).

Расчет гидравлического сопротивления. Методы расчета сопротивления для тарельчатых и насадочных колонн даны в т. II, гл. I. Сопротивление при захлебывании для обычных насадочных материалов составляет около 165 мм вод. ст. на 1 м высоты насадки. Если рабочий режим составляет 50% от захлебывания, то сопротивление составляет около 40 мм вод. ст. на 1 м высоты насадки. Эти величины удобны для контроля за ходом процесса.

Расчет высоты колонны. Высота колонны зависит от степени извлечения вещества из газов. Обычно этот вопрос считается экономическим; для ценных веществ оптимальное извлечение близко к полному, например 99%. Для расчета экономических целесообразной степени извлечения и возможной высоты колонны необходимо знать эффективность тарелки (в тарельчатой колонне) или высоту единицы переноса (в насадочной). Данные по эффективности тарелок приводятся в гл. I т. II и в гл. V настоящего тома. Для насадочных колонн используются величины ВЕП, приведенные на стр. 419—422, если они подходят к условиям процесса, в противном случае величины ВЕП определяются для газовой и жидкой фазы раздельно, исходя из диффузионных сопротивлений фаз, и обобщаются при помощи уравнений (VI-50) и (VI-51).

Для окончательного определения высоты тарельчатой колонны требуется знать необходимое для разделения число теоретических тарелок.

Определение высоты рабочей части абсорбера, необходимой для заданного разделения, основано на использовании уравнений скорости массопередачи на границе раздела фаз и на материальном балансе (когда это необходимо) для того, чтобы установить изменение рабочих концентраций в обеих фазах. Уравнение скорости процесса выводится на основе диффузионной теории. Операции с приведенными выше зависимостями приводят к интегральному выражению для числа единиц переноса или тесно связанного с ним числа теоретических тарелок. Ниже приводятся методы использова-

¹ Morris, Jackson, Absorption Towers, London., 1953

ния этих уравнений: первый — в общем случае и следующие — в более простых случаях, в зависимости от степени приближения.

Использование уравнений скорости массопередачи для насадочных колонн. Рассмотрим изменение мольной доли абсорбируемого вещества в газе y в элементе насадки высотой dz , как указано на рис. VI-14.

Приравниваем скорость извлечения вещества из газа к скорости, с которой оно передается через газовую фазу к межфазовой поверхности:

$$-d(Gy) = -G' \frac{dy}{(1-y)^2} = k_r a P \frac{y-y_i}{(1-y)_{\text{ср. лог}}} dz \quad (\text{VI-65})$$

где G — мольная скорость газового потока; G' — мольная скорость инертного газа; k_r — коэффициент массоотдачи в газовой фазе; a — межфазовая поверхность (удельная поверхность насадки); P — абсолютное давление; y_i — мольная концентрация вещества в газе на поверхности раздела фаз; $(1-y)_{\text{ср. лог}}$ — логарифмическое значение мольной доли инертного газа в потоке $(1-y)$ и на межфазовой поверхности $(1-y_i)$.

Высота слоя насадки Z , необходимая для изменения концентрации в газе от y_1 на входе до y_2 на выходе, определяется выражением:

$$Z = G' \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_{\text{ср. лог}} dy}{k_r a P (1-y)^2 (y-y_i)} \quad (\text{VI-66})$$

Это выражение сложнее, чем обычно требуется. Оно применяется в наиболее общих случаях и должно использоваться, когда коэффициент массоотдачи изменяется вследствие изменения скорости газа, вызванного его растворением в жидкости, или когда имеют дело с чистыми газами. Значение y_i зависит от состава жидкости и температуры.

В тех случаях, когда давление паров компонента над раствором имеет ощутимую величину, необходимо, совместно решая уравнения скорости и массопередачи материального баланса, построить рабочую линию процесса. Часто также изменения скорости газа и мольной доли инертного компонента настолько малы, что включение в уравнение выражений $(1-y)$ и $(1-y)_{\text{ср. лог}}$ не оказывает заметного влияния и по крайней мере для приближенных расчетов ими можно пренебречь. Последующие разделы поясняют этот менее общий и до некоторой степени упрощенный метод расчета.

Использование материального баланса для расчета движущей силы. Если рассматривать стационарное противоточное движение через выделенный элемент насадки высотой dz (рис. VI-14), то материальный баланс даст следующие уравнения:

$$d(Gy) = d(Lx) \quad (\text{VI-67})$$

$$G' \frac{dy}{(1-y)^2} = L' \frac{dx}{(1-x)^2} \quad (\text{VI-68})$$

где L — мольная массовая скорость жидкости; L' — мольная массовая скорость инертной части жидкости; x — мольная концентрация жидкости. Остальные обозначения см. уравнение (VI-65).

Интегрируя дифференциальное уравнение рабочей линии (VI-68) для верхней части насадки, получим уравнение рабочей линии:

$$G' \left(\frac{y}{1-y} - \frac{y_2}{1-y_2} \right) = L' \left(\frac{x}{1-x} - \frac{x_2}{1-x_2} \right) \quad (\text{VI-69})$$

Когда мольные концентрации y и x достаточно малы (разбавленные растворы), общий мольный поток G и L будет почти постоянен и уравнение рабочей линии примет вид:

$$G(y-y_2) = L(x-x_2) \quad (\text{VI-70})$$

Это уравнение дает соотношение между рабочими концентрациями газа и жидкости на любом уровне по высоте аппарата. График этого уравнения в качестве типичного примера абсорбции, включающего и регенерацию растворителя, приведен на рис. VI-15, где показана

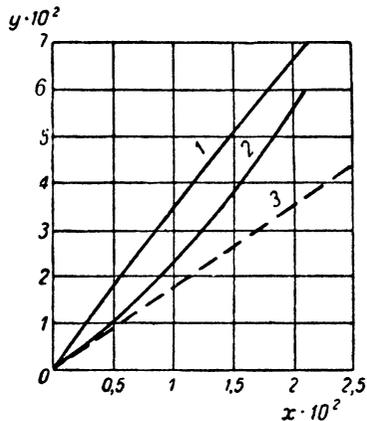


Рис. VI-15. Абсорбция ацетона (искривление линии равновесия происходит за счет тепла абсорбции):

1 — рабочая линия; 2 — линия равновесия; 3 — касательная к линии равновесия в начале координат.

также линия равновесия между концентрациями y_i и x_i на поверхности раздела фаз, причем y есть функция x , взятая на рабочей линии; y_i можно найти как соответствующую точку на линии равновесия по уравнению (VI-37). По этим данным может быть найдено значение интеграла в уравнении (VI-66).

Расчет высоты единицы переноса. Когда местный коэффициент массоотдачи $k_r a P$ в уравнении (VI-66) пропорционален примерно первой степени мольной скорости газа G , то величину $G'/k_r a P(1-y)$ в уравнении можно принять постоянной. Она имеет размерность длины, называется высотой единицы переноса в газовой фазе и обозначается H_r . Кроме того, движущая сила $y-y_i$ в газовой фазе может быть вычислена с помощью общей движущей силы $y-y^*$ при некоторых допущениях, как показано на стр. 401—402. Так как $(y-y_i) : (y-y^*) = H_r : H_{0,r}$, уравнение для определения

высоты насадки можно записать либо в виде

$$Z = H_r \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_{\text{ср. лог}} dy}{(1-y)(y-y_i)} = H_r N_r \quad (\text{VI-71})$$

либо

$$Z = H_{o.r} \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_{\text{ср. лог}} dy}{(1-y)(y-y^*)} = H_{o.r} N_{o.r} \quad (\text{VI-72})$$

где N_r — число единиц переноса, отнесенное к сопротивлению газовой фазы; $H_{o.r}$ — высота единицы переноса и $N_{o.r}$ — число единиц переноса, отнесенные к общему сопротивлению в газовой фазе.

Уравнение (VI-72) практически более удобно; для его решения требуются значения $H_{o.r}$, либо эмпирически полученные, либо вычисленные на основе правила аддитивности по величинам H_r и $H_{ж.}$, в свою очередь определенным по уравнению (VI-50).

Дальнейшее упрощение уравнения (VI-71) было проведено Вигандом¹, который показал, что средняя логарифмическая величина мольной доли инертного газа $(1-y)_{\text{ср. лог}}$ часто очень близка к арифметическому значению.

Подставляя среднеарифметическую дробь вместо первого множителя в подынтегральном выражении уравнений (VI-71) и (VI-72), получаем:

$$\frac{(1-y)_{\text{ср. лог}}}{1-y} \approx \frac{(1-y^*) + (1-y)}{2(1-y)} = \frac{y-y^*}{2(1-y)} + 1 \quad (\text{VI-73})$$

Теперь уравнения (VI-71) и (VI-72) могут быть упрощены:

$$N_r = \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_2}{1-y_1} + \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y_i} \quad (\text{VI-74})$$

$$N_{o.r} = \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_2}{1-y_1} + \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y^*} \quad (\text{VI-75})$$

Второй член в выражении под интегралом в уравнении для определения высоты насадки представляет собой число единиц переноса для бесконечно разбавленного газа. Первый член учитывает влияние конечного уровня концентрации газа.

Далее следует определить графически или аналитически интегралы в уравнениях (VI-74) и (VI-75), а затем внести поправку, соответствующую первому члену уравнения.

В самом простом случае рабочая и равновесная линии прямые. Это наблюдается для разбавленных растворов, когда применим закон Генри $\frac{y^*}{y} = \frac{y_i}{x_i} = m$ и

отсутствуют тепловые эффекты. Тогда возможно определить интеграл (VI-75) в явной форме и получить приближенное [без поправки на первый член выражения (VI-75)] уравнение:

$$N_{o.r} = \frac{1}{1-(mG/L)} \ln \left[\left(1 - \frac{mG}{L} \right) \left(\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} \right) + \frac{mG}{L} \right] \quad (\text{VI-76})$$

Однако аппроксимировать данные, полученные с помощью этого уравнения, можно даже для концентрированных растворов и при наличии теплового эффекта,

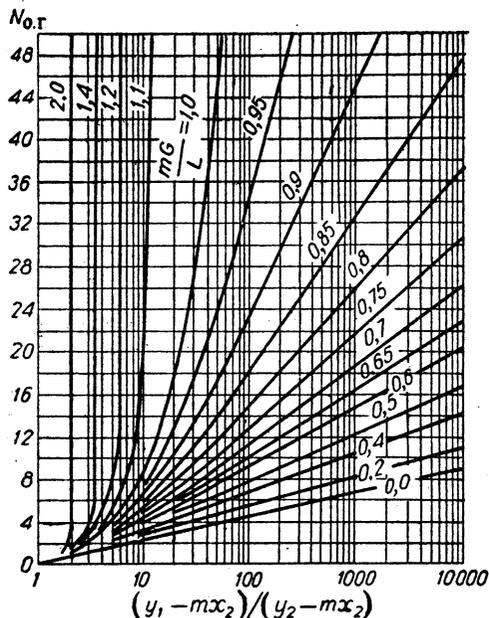


Рис. VI-16. Число единиц переноса в абсорбционной колонне при условии $mG/L = \text{const}$. К уравнению (VI-76).

если, как это часто встречается на практике, при почти полной очистке газа движущая сила в верхней части колонны много меньше, чем в нижней. Тогда величина mG/L , используемая в уравнении, представляет собой отношение тангенов углов наклона равновесной m и рабочей линии

G/L в области низких концентраций. На рис. VI-16 построен график по уравнению (VI-76), по которому непосредственно определяется величина $N_{o.r}$, как функция отношения углов наклона кривых и отношения концентраций. Этот график и уравнение (VI-76) равноценны использованию среднего логарифмического значения движущей силы на границе фаз, но более удобны, так как не требуют вычисления концентрации выходящей жидкости x_1 .

Аналитическое решение интеграла в уравнении (VI-75), когда линия равновесия, или рабочая линия, или они обе кривые, дано Отмером и Шейбелом¹ и Кольборном². Формула Кольборна практически более удобна, так как для нее можно использовать рис. VI-16.

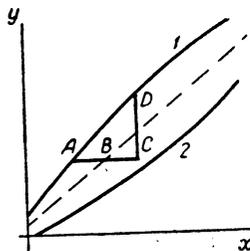


Рис. VI-17. График для определения числа единиц переноса: 1 — рабочая линия; 2 — линия равновесия.

¹ Othmer, Scheibel, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 339 (1942).

² Colburn, Ind. Eng. Chem., 33, 459 (1941).

¹ Wiegand, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 679 (1939).

Когда изменение концентрации в жидкости имеет большее значение, чем в газе, как, например, при десорбции, удобнее выражать уравнение скорости аналогично уравнению (VI-65) через концентрации в жидкости x . В результате получим уравнения для определения числа единиц переноса и высоты единицы переноса, отнесенных к сопротивлению в жидкой фазе:

$$Z = H_{ж} \int_{x_2}^{x_1} \frac{(1-x)_{ср. \log} dx}{(1-x)(x_i-x)} = H_{ж} N_{ж} \quad (VI-77)$$

$$Z = H_{о. ж} \int_{x_2}^{x_1} \frac{(1-x)_{ср. \log} dx}{(1-x)(x^*-x)} = H_{о. ж} N_{о. ж} \quad (VI-78)$$

Предполагая, что равновесная и рабочая линии прямые, можно получить уравнение, аналогичное (VI-76).

Графическое определение единицы переноса. Графическое решение, включающее построение рабочей и равновесной линии в $x-y$ диаграмме, подобно построению теоретических ступеней и возможно методом Уайта¹ или Бэкера².

Метод Бэкера, более простой, состоит в следующем. Строится линия, расположенная посередине между равновесной и рабочей линиями (пунктир на рис. VI-17). Начиная от точки A , на рабочей линии проводится горизонтальная прямая в сторону равновесной линии до точки C , причем $AB=BC$. Точка D получается при пересечении перпендикуляра, восстановленного из точки C , с рабочей линией, и характеризует состав газа, соответствующий перемещению из A в D .

Применяя правильно этот метод, можно определить величину $N_{о. г.}$. Соответственно определяется величина $N_{о. ж.}$

Расчет многокомпонентных систем

При поглощении нескольких компонентов из нерастворимого газа выбор условий процесса (в основном отношение жидкость — газ) должен определяться летучестью или растворимостью наиболее трудно растворимого компонента. Обычно ставится задача извлечь индивидуальный компонент с тем, чтобы остальные компоненты переходили в жидкую фазу в минимальной степени. При насыщении жидкой фазы более летучим компонентом даже бесконечное число единиц переноса или теоретических тарелок дает только конечную величину $\frac{y_1}{y_2}$, что подтверждается вертикальными асимпто-

тами на рис. VI-16 для $\frac{mG}{L} > 1$. Если в свежей жидкости, подающейся на питание абсорбционной колонны, нет извлекаемого вещества, $\frac{y_1}{y_2} = \lambda(\lambda - 1)$, где $\lambda = \frac{mG}{L} > 1$.

Рис. VI-18 иллюстрирует эти положения применительно к колонне, используемой для абсорбции углеводородов маслом. В этом случае отношение жидкость — газ выбирается с таким расчетом, чтобы произошло полное извлечение пентана и более тяжелых компонентов. Шести теоретических тарелок достаточно, чтобы извлечь 77% бутана, но даже бесконечное число тарелок дает только конечную степень извлечения более легких компонентов.

Для разбавленного газового потока абсорбцию каждого компонента можно рассматривать отдельно, как если бы другие компоненты отсутствовали. Для концентрированных газов должно быть учтено изменение скорости газа и жидкости внутри колонны и тепловой эффект, сопровождающий абсорбцию всех компонентов. Если необходимо получить точный результат, проводится расчет от одной теоретической ступени к другой методом последовательных приближений. Степень извлечения легких компонентов неизвестна до тех пор, пока

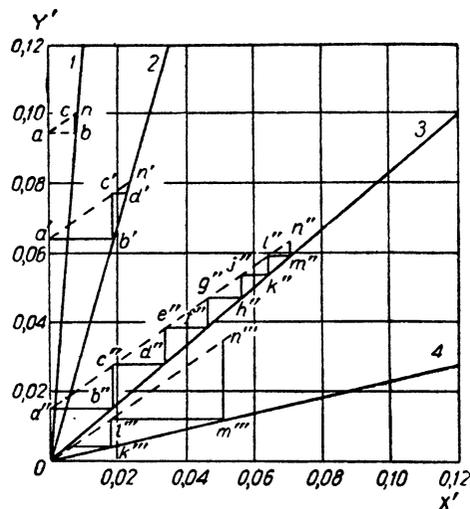


Рис. VI-18. Графический расчет числа теоретических тарелок для многокомпонентной изотермической абсорбции (Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952):

Y' — число молей растворенного вещества на моль входящего газа; X' — число молей растворенного вещества на моль растворителя; точки a, c, e, \dots, n показывают составы газового и жидкостного потоков; точка a соответствует низу колонны, n — верху; 1 — этан; 2 — пропан; 3 — бутан; 4 — пентан.

не найдены мольные доли различных компонентов в входящей жидкости и температура этой жидкости; эти свойства зависят в свою очередь от степени извлечения. Примеры с концентрированными газами даны Шервудом и Пигфордом¹, Шервудом и Джексоном². Эдмистер показал, какие приближения можно ввести в расчет тарельчатых колонн, чтобы учесть изменение температуры жидкости и скорости газа.

Пример 3 Воздух, поступающий в колонну, содержит 1% ацетальдегида и 2% ацетона. Оптимальный поток жидкости, обеспечивающий почти полное извлечение ацетона, $\frac{L}{G} = 3.1$ моль/моль при температуре поступающего в колонну растворителя 31,5°С. Каково будет процентное извлечение ацетальдегида, если поглощается оптимальное количество ацетона?

Решение. Для ацетальдегида при температуре кипения разбавленного раствора, равной 93,5°С, $\frac{y^*}{x} = 50$. Пренебрегая тепловой растворения, имеем: при 31,5°С $\frac{y^*}{x} = 50 \frac{1200}{7300} = 8,2$ (дробь —

¹ Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952, p. 179.

² Sherwood, Jackson, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 37, 959 (1941).

¹ White, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 359 (1940).

² Baker, Ind. Eng. Chem., 27, 977 (1935).

отношение давления паров чистого ацетальдегида при 31,5 и 93,5° С). Так как $\frac{L}{G} = 3,1$, для ацетальдегида $\frac{mG}{L} = \frac{8,2}{3,1} = 2,64 = \lambda$ и $\frac{y_1}{y_2} = \frac{\lambda}{\lambda - 1} = \frac{2,64}{1,64} = 1,61$, что соответствует 38% извлечения.

Экономический расчет абсорбционных систем

При расчете процесса абсорбции важно иметь рациональную основу для выбора таких параметров, как тип оборудования, его внутреннее устройство, отношение жидкость — газ, диаметр (или скорость газа), высота (или сопротивление газовому потоку). Все эти факторы входят в экономический баланс¹.

Относительные преимущества и недостатки насадочных и тарельчатых колонн. 1. Насадочные колонны преимущественно используются при работе под вакуумом, так как гидравлическое сопротивление насадочной колонны может быть меньше, чем тарельчатой.

2. Насадочные колонны предпочтительнее для пенящихся жидкостей.

3. Задержка жидкости, как правило, меньше в насадочной колонне.

4. Тарельчатые колонны предпочитают при выпадении твердого осадка, который нужно периодически удалять из колонны. В этих случаях колонна снабжается люками и тарелки располагаются на таком расстоянии, чтобы было легко производить чистку.

5. Общий вес тарельчатой колонны обычно меньше, чем вес насадочной при одинаковой производительности: из-за ограниченной прочности насадки иногда невозможно обойтись только одной колосниковой решеткой, выдерживающей вес всей насадки в высокой колонне.

6. Тарельчатые колонны более пригодны для процессов, сопровождающихся колебаниями температуры относительно окружающей среды, так как периодическое расширение и сжатие корпуса колонны при таких условиях может разрушить насадку.

7. На тарелках легко установить змеевики, что делает тарельчатые колонны более желательными, когда требуется отводить тепло растворения.

8. Тарельчатые колонны предпочитают, когда для осуществления процесса требуется большее число единиц переноса или теоретических тарелок, так как в насадочных колоннах течение газа и жидкости может сопровождаться каналобразованием, что ограничивает скорость массопередачи.

9. В тарельчатых колоннах обычно может поддерживаться более высокая скорость жидкости, если длина пути жидкости по тарелке не превышает 1 м.

10. Для коррозионных сред предпочтительны насадочные колонны, обычно более простые и дешевые.

11. При прочих равных условиях насадочные колонны имеют преимущество перед тарельчатыми, если диаметр колонны менее 0,6 м.

Колонна и насадка. Прежде всего принимаются в расчет такие факторы, как агрессивность и загрязненность раствора, имеющаяся в наличии аппаратура, а также длительность процесса. Затем выбирается насадка путем сравнения стоимости различных типов при наиболее выгодных условиях работы. Среди насадочных материалов для абсорбции газов с экономической точки зрения предпочтительны керамические кольца размером

12×12 и 25×25 мм, седлообразная насадка 25×25 мм, спиральная и кольца с перегородками размером 75×75 мм, блочная и хордовая насадка из дерева.

При выборе насадочных колонн необходимо помнить, что стоимость корпуса изменяется приблизительно как квадрат его диаметра. Поэтому стоимость корпуса может быть выражена в денежных единицах на кубический метр объема колонны. Эту величину затем можно добавить к стоимости кубического метра насадки. Тогда легко убедиться, что выбор насадки, стоимость которой много меньше стоимости корпуса, дает небольшое преимущество.

Отношение жидкость — газ. Весьма важным расчетным фактором для определения высоты единицы переноса и числа единиц переноса является величина mG/L . Отношение жидкость — газ влияет также на выбор диаметра колонны. Задача упрощается, если поглощаемый газ разбавлен настолько, что величина mG/L становится постоянной по всей высоте колонны.

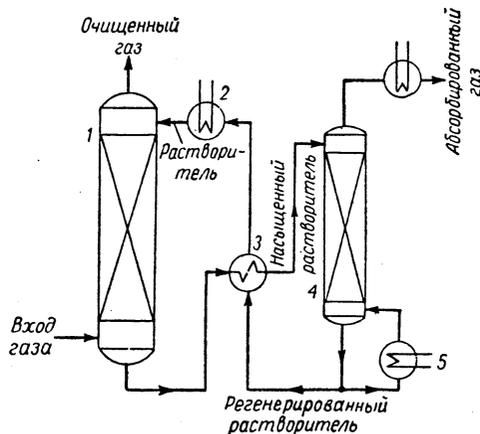


Рис. VI-19. Типичная технологическая схема абсорбер — десорбер:

1 — абсорбер; 2 — холодильник; 3 — теплообменник; 4 — десорбер; 5 — нагреватель.

Выбор величины mG/L часто основан на экономических соображениях: чем она больше, тем выше будет концентрация выходящей жидкости и дешевле процесс концентрирования абсорбируемого газа при регенерации растворителя. Этот процесс обычно идет в десорбере (рис. VI-19). С другой стороны, при больших mG/L требуется более высокая и, следовательно, более дорогая абсорбционная колонна, кроме того, больше вещества теряется с уходящим газом. Подсчитано, что экономически оптимальное отношение жидкость — газ при абсорбции ацетона водой составляет 0,7. Для менее ценных веществ, например при абсорбции газов переработки нефти, берется более низкое отношение. При конструировании десорберов обычно принимается $\frac{mG}{L} = 0,5 \div 0,8$.

В случае более концентрированных растворов (несколько мольных процентов в выходящем потоке жидкости) температура повышается благодаря теплу, выделяемому при растворении, и величина m внизу колонны больше, чем наверху. Там, где по той или другой причине mG/L не постоянно, выбор отношения жидкость — газ затруднен. Обычно более важны условия в той части колонны, где концентрация газа ниже, так как

¹ Colburn, Absorption of Gases by Liquids, Collected Papers on the Teaching of Chemical Engineering, Am. Inst. Chem. Eng., New York, 1940, p. 269. — Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952, p. 451.

в случае почти полной абсорбции наибольшее число единиц переноса требуется именно здесь.

Баланс стоимости абсорбции с последующей десорбцией, необходимой для извлечения вещества, может быть представлен уравнением:

$$\left(\frac{L}{m_2 G} - 1\right)^2 = \frac{BC_3 H_{o,r} (K_d - 1)}{C_3 \theta r G m_2} \quad (VI-79a)$$

где

$$B = \left[1 + n \left(\frac{L}{m_2 G} - 1\right)\right] 2,3 \lg \left[\left(\frac{y_1}{y_2}\right) \frac{(1 - m_2 G/L)^2}{(1 - K_1 G/L)}\right] - \frac{(1 - m_2 G/L) - 2(K_1/m_2 - 1)}{1 - K_1 G/L} \quad (VI-79b)$$

$K_d = y^*/x$ при температуре кипения питания в десорбционной колонне; m_2 — наклон равновесной кривой y^*/x при температуре жидкости, поступающей в абсорбционную колонну; $K_1 = y^*/x$ при температуре насыщенного раствора, покидающего абсорбционную колонну; C_3 — годовая стоимость амортизации аппарата и затрат энергии, *долл/(м³ · год)*; C_5 — общая стоимость процесса десорбции, *долл/кмоль паров, подаваемых в десорбер* (включая стоимость загрузки, охлаждающей воды и греющего пара); y_1/y_2 — оптимальное отношение мольных концентраций в газе, проходящем через абсорбер (см. ниже); θ — время работы, *ч/год*; G — мольная скорость газа в абсорбере, *кмоль/(ч · м²)*; r — отношение действительного флегмового числа в дистилляционной колонне к минимальному флегмовому числу; n — показатель степени в выражении $H_{o,r} \sim (G/L)^n$.

При выводе уравнения (VI-79a) предполагалось, что верхний продукт дистилляционной колонны представляет собой по существу чистый извлекаемый компонент, в то время как в нижнем продукте растворенный компонент практически отсутствует и поэтому не возвращается вместе с регенерированным растворителем в абсорбционную колонну.

Пример 4 Определить оптимальную величину mG/L для абсорбера, предназначенного для поглощения паров ацетона водой из смеси с воздухом с последующей десорбцией раствора острым паром

Для упрощения расчета пренебрегаем увеличением температуры жидкости в абсорбционной колонне, принимаем в уравнении (VI-79a) $m_2 = K_1$. Принимаем следующие данные: $C_3 = 15,55$ *долл/(м³ · год)*; $C_5 = 0,0238$ *долл/кмоль* (30 центов за 454 кг или 0,012 *долл/кмоль* для греющего пара, предполагая, что отношение общей стоимости дистилляции к стоимости пара, греющего); $r = 1,25$; $G = 124$ *кмоль/(ч · м²)*; $H_{o,r} = 0,76$ *ж*; $n = 0,5$; $m_2 = K_1 = 2,7$; $K_d = 23$; $(y_1/y_2)_{\text{опт}} = 435$; $\theta = 8400$ *ч/год*

Уравнение (VI-79a) решается методом последовательных приближений; в первом приближении принимаем $mG/L = 0,7$. Подставляя в уравнение (VI-79b), получим:

$$B = [1 + 0,5(1,43 - 1)] 2,3 \lg \left[435 \frac{(1 - 0,7)^2}{1 - 0,7} \right] - \frac{(1 - 0,7) - 2(1 - 1)}{1 - 0,7} = 4,91$$

$$\left(\frac{L}{mG} - 1\right)^2 = \frac{4,91 \cdot 4,35 \cdot 2,5(23 - 1)}{0,0108 \cdot 8400 \cdot 1,25 \cdot 25,4 \cdot 2,7} = 0,151$$

$$\frac{mG}{L} = 0,720$$

Принимая во втором приближении $\frac{mG}{L} = 0,72$ и подставляя в правую часть уравнения (VI-79a), получаем $\frac{mG}{L} = 0,724$.

Диаметр колонны (скорость газа). Выбор скорости газа осуществляют, сопоставляя рабочую скорость, безопасную в отношении захлебывания, и расчетную оптимальную скорость. Данные о скоростях захлебывания приведены в т. II, гл. I.

Рабочую скорость обычно принимают не более 60% от скорости захлебывания — благодаря этому не страши-

ны временные колебания скорости и создается возможность увеличения производительности установки.

Затем желательно составить экономический баланс стоимости колонны и стоимости энергии, необходимой для проталкивания газа через насадку. Так как площадь поперечного сечения колонны обратно пропорциональна скорости, а стоимость энергии прямо пропорциональна приблизительно кубу скорости, имеется возможность определить оптимальную точку.

Потери давления в колонне на единицу поперечного сечения и единицу высоты при постоянном отношении жидкость — газ могут быть выражены в виде:

$$\Delta P = \frac{bG^s}{\rho} \quad (VI-80)$$

где G — массовая скорость; ρ — плотность газа; b — суммарный коэффициент местных сопротивлений; s — константа, близкая к 2.

Годовая стоимость энергии в пересчете на единицу массы проходящего газа и на единицу высоты равна $C_2 \theta b G^s / \rho^2$, где C_2 — стоимость затраченной энергии, *долл/кгм* и θ — время работы, *ч/год*.

Годовая стоимость амортизации колонны на единицу массы проходящего газа и на единицу высоты равна C_1 / G , где C_1 — стоимость насадки и корпуса, *долл/(грд · м³)*. Складывая эти величины и решая суммарное уравнение стоимости относительно скорости, обеспечивающей минимальные затраты, получаем:

$$G_{\text{опт}} = \left(\frac{C_1 \rho^2}{s C_2 \theta b}\right)^{\frac{1}{s+1}} \quad (VI-81)$$

Так как величина s часто близка к 2, то:

$$G_{\text{опт}} = \left(\frac{C_1 \rho^2}{2 C_2 \theta b}\right)^{1/3} \quad (VI-82)$$

При оптимальной скорости газа общая стоимость процесса абсорбции в расчете на единицу переноса и на массовый расход газа изменяется прямо пропорционально величине $H_{o,r}$, в меньшей степени зависит от капитальных вложений и незначительно изменяется с изменением стоимости энергии.

Заметим, что скорость захлебывания и оптимальная скорость связаны потерями давления. Для многих типов насадок обе скорости имеют примерно один порядок

При оптимальной скорости, соответствующей уравнению (VI-82), годовая стоимость энергии на 1 м³ проходящего газа составляет примерно 0,5 C_1 , поэтому общая стоимость амортизации колонны и энергии C_3 на 1 м³ становится равной 1,5 C_1 .

Высота колонны (конечная концентрация газа). При данной величине mG/L необходимая высота колонны зависит от выбранной концентрации выходящего газа. Последняя величина может быть определена соотношением y_2 между стоимостью потерь абсорбируемого вещества и стоимостью дополнительной высоты колонны. Годовая стоимость потерь с отходящим газом на единицу площади сечения колонны может быть представлена как $C_4 \theta G y_2$, а стоимость амортизации колонны и затрат энергии на преодоление сопротивления как $C_5 H_{o,r} N_{o,r}$. Выражая $N_{o,r}$ через mG/L , y_1 и y_2 и решая уравнение относительно величины y_2 , при которой суммарные затраты минимальны, получаем приближенную формулу для насадочных колонн:

$$y_2 - m x_2 = \frac{C_5 H_{o,r}}{C_4 \theta G (1 - mG/L)} \quad (VI-83)$$

где C_3 — стоимость амортизации аппаратуры и энергии, необходимой для преодоления сопротивления, $\text{долл}/(\text{год} \cdot \text{м}^2)$; C_4 — стоимость абсорбируемого вещества при его концентрации на выходе, $\text{долл}/\text{кмоль}$ абсорбируемого вещества; θ — время работы, $\text{ч}/\text{год}$.

Подобный результат можно получить и для тарельчатой колонны:

$$y_2 - mx_2 = \frac{C_6}{C_4 \theta G E \left(2,31g \frac{L}{mG} \right)} \quad (\text{VI-84})$$

где C_6 — стоимость амортизации колонны и энергии, $\text{долл}/(\text{год} \cdot \text{тарелка} \cdot \text{м}^2)$; E — средняя эффективность тарелки.

Аналогичное уравнение для определения оптимального числа тарелок в абсорбере дает Тиллер⁴.

Оптимальная концентрация жидкости на выходе из десорбционной колонны. Эта величина зависит от соотношения между стоимостью вещества, теряемого с выходящим потоком, и стоимостью дополнительной высоты колонны, требуемой для повышения степени десорбции. Уравнения аналогичны полученным для абсорбционных колонн. Для насадочной колонны:

$$\left(x_2 - \frac{y_2}{m} \right)_{\text{опт}} = \frac{C_3 H_{0, \text{ж}}}{C_4 L \theta \left(\frac{1-L}{mG} \right)} \quad (\text{VI-85})$$

Для тарельчатой колонны:

$$\left(x_2 - \frac{y_2}{m} \right)_{\text{опт}} = \frac{C_6}{C_4 L \theta E \ln \frac{mG}{L}} \quad (\text{VI-86})$$

Обозначения см. выше.

Давление в колонне. В некоторых случаях газ, поступающий в абсорбер, подвергается сжатию, что приводит к увеличению его растворимости и позволяет повысить допустимую массовую скорость через установку. Этот выигрыш получается, конечно, за счет дополнительных затрат на компрессию. Часто оптимальное давление в абсорбере определяется в связи с другими стадиями технологического процесса, в этом случае необходим детальный расчет всех стадий процесса.

Температура абсорбирующей жидкости. При непрерывном процессе абсорбции — десорбции (рис. VI-19) требуется наличие теплообменника для регенерации тепла потока жидкости, выходящего из десорбера, перед его поступлением в абсорбер. В дальнейшем этот поток часто дополнительно охлаждается во втором теплообменнике, установленном на входе в абсорбер, либо во внутреннем теплообменнике, в который он попадает после того, как пройдет часть пути по высоте абсорбера и, следовательно, нагреется за счет тепла растворения абсорбируемого вещества. При охлаждении жидкости увеличивается растворимость в ней абсорбируемого вещества (уменьшается m) и вследствие этого снижается расход жидкости. Экономический баланс составляется с учетом снижения затрат в процессе десорбции при минимальных потоках жидкости и стоимости дополнительного теплообменного оборудования. Оптимальные условия находятся при сравнении полных вариантов расчета.

Оптимальные условия для многокомпонентных систем. При абсорбции нескольких компонентов, или когда ценный компонент извлекается неполностью, упрощенные уравнения, приведенные выше, могут служить только для приближенной оценки оптимальных условий про-

цесса. В этих случаях необходим детальный расчет различных вариантов. Однако для наиболее летучего компонента, извлекаемого почти полностью, оптимальная скорость газа будет близка к найденной по уравнению (VI-82), а оптимальное отношение газового и жидкостного потоков получится таким, что рабочая линия расположится почти параллельно равновесной.

Неизотермическая абсорбция

Расчет размеров колонны и необходимых материальных потоков усложняется по сравнению с изложенным выше, когда температура потока жидкости по высоте колонны изменяется благодаря теплоте растворения абсорбируемого вещества, теплоте испарения растворителя или при значительном теплообмене между фазами. Точные результаты дает последовательный расчет от точки к точке по высоте колонны, так как растворимость абсорбируемого вещества зависит от температуры жидкости и, следовательно, невозможно определить движущую силу процесса, пока неизвестен температурный профиль. При незначительном изменении температуры можно ограничиться приближенным расчетом.

Пример 5. Рассмотрим абсорбцию ацетона из воздуха при атмосферном давлении чистой водой в насадочном абсорбере при 25°С. Газовая смесь вводится при 35°С, содержит объемн. 2% ацетона и имеет относительную влажность 10% (объемн. 4% H₂O). Молярная доля ацетона в газе на выходе из абсорбера должна быть снижена до 0,0025 от его содержания на входе. Определить расход воды (в киломолях) для того, чтобы обеспечить положительную движущую силу процесса, и число единиц переноса при расходе газа 100 кмоль.

Дифференциальная теплота растворения паров ацетона в чистой воде 2500 ккал/кмоль. Теплота парообразования при 25°С для ацетона 7220 ккал/кмоль и для воды 10 490 ккал/кмоль. Теплоемкость воздуха 7,0 ккал/(кмоль · град). Растворимость ацетона в зависимости от температуры приводится ниже:

Температура, °С	25	30	35	40
Коэффициент активности ацетона v_1	6,7	7,1	7,5	7,8

Давление паров чистого ацетона

P_1 мм рт. ст.	220	283	346	421
$m = \frac{y_1^*}{x} = v_1 \frac{P_1}{P}$	2,02	2,64	3,41	4,33

Решение. Рассчитаем теплосодержание входящего и выходящего потоков газа относительно абсолютно сухого воздуха и воды при 25°С. Входящий газ:

Ацетон	2 (2500 + 7220) = 19 440 ккал
Пары воды	4 · 10 490 = 41 960 >
Воздух	100 · 7 · (35 - 25) = 7 000 >
	68 400 >

Выходящий газ (100% насыщения при 25°С):

Ацетон	(0,005 · 0,94 · 2500) = 12 ккал
Пары воды	0,94 · $\frac{23,7}{760 - 23,7}$ · 10 490 = 31 600

Теплосодержание жидкости изменилось на 68 400 - 31 600 = 36 800 ккал.

Прирост температуры жидкости Δ составляет 36 800/18L. Отсюда расход воды:

$$L = \frac{36 800}{18 \Delta} \text{ кмоль} \quad (\text{VI-87})$$

Δ , град	Δ_1 , град	L , кмоль	$m_1 = \frac{y_1^*}{x_1}$	$\frac{m_1 G}{L}$	$\frac{m_2 G}{L}$
0	25	•••••	2,02	0	0
2	27	1022	2,26	0,221	0,198
3	28	681	2,39	0,351	0,297
4	29	511	2,51	0,492	0,398
5	30	409	2,64	0,645	0,494
6	31	341	2,78	0,815	0,592
7	32	292	2,93	1,002	0,692

⁴ Tiller, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 40, 331 (1944).

Ясно, что при $\Delta=6$ град во всех точках существует положительная движущая сила от газа к жидкости. При $\Delta=7$ град абсорбер работать не будет, так как равновесная линия касается рабочей. На рис. VI-20 показаны рабочая и равновесная линии при $L=341$ кмоль, причем равновесная линия имеет положительный наклон в начале и проходит через точку, соответствующую $x_1 = 0,02(100 : 341) = 0,00587$ и $y_1 = 0,02$ мол. доли.

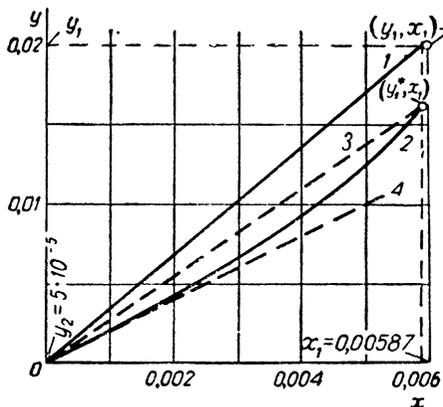


Рис. VI-20. Рабочая и равновесная линии при адиабатической абсорбции ацетона:

x — мольная доля ацетона в воде; y — мольная доля ацетона в газе, 1 — рабочая линия ($L/G=3,41$, $\Delta=6$ град); 2 — приближенная равновесная линия; 3 — наклон 2,78 ($\Delta=31$ град); 4 — наклон 2,02 ($\Delta=25$ град).

Слабый тепловой эффект. Основным вопросом при рассмотрении теплового эффекта является определение линии равновесия, зависящей от температуры жидкости. Слабый тепловой эффект можно учесть, исходя из температуры жидкости наверху и внизу абсорбера. Первая определяется внешними условиями (например, теплосъемом в контуре подачи жидкости), а последняя — из энергетического баланса всего абсорбера. Эти температуры обуславливают растворимость газа на концах абсорбера и таким образом определяют наклон равновесной кривой в точках, соответствующих составу жидкости на входе в абсорбер и на выходе из него. Если приближенная равновесная линия, проведенная через эти конечные точки, имеет не слишком большую кривизну, то можно предположить, что движущая сила, рассчитанная по такой зависимости, достаточно точна.

Число единиц переноса может быть подсчитано по интегральной формуле, но более быстро по формуле¹, выведенной в предположении, что равновесная линия — парабола, имеющая наклон m_2 на нижнем конце и проходящая через точку (x_1, m_1x_1) на верхнем конце:

$$N_{o,r} = \frac{1}{1 - \left(\frac{m_2G}{L}\right)} \ln \left[\frac{\left(1 - \frac{m_2G}{L}\right)^2}{1 - \frac{m_1G}{L}} \cdot \frac{y_1 - m_2x_2}{y_2 - m_2x_2} + \frac{m_2G}{L} \right] \quad (VI-88)$$

В данном случае

$$N_{o,r} = \frac{1}{1 - 0,592} \ln \left[\frac{(1 - 0,592)^2}{1 - 0,815} \cdot 400 + 0,592 \right] = 14,4 \quad (VI-89)$$

Необходимо отметить, что уравнение (VI-88) применимо, когда равновесная линия имеет кривизну в области средних значений x . Использование среднего логарифмического значения величины $y-y^*$, равной 0,000843 мол. доли, дает $N_{o,r} = \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_{ср, лог}} = 23,8$ и приводит к ошибке — завышению необходимой высоты насадки.

¹ Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 211 (1939).

Большой тепловой эффект. Если теплота растворения абсорбируемого вещества велика и концентрация газа в обрабатываемой смеси высока (как, например, в случае абсорбции хлористого водорода водой), на течение процесса оказывает заметное влияние тепло, выделяющееся при абсорбции. В этих случаях необходимая поверхность теплопередачи, через которую отводится тепло абсорбции, может иметь такое же важное значение, как и достаточная межфазовая поверхность для процесса массопередачи. Хотя и возможно проводить такой процесс при адиабатических условиях, часто, однако, предпочитают применять кожухотрубчатый теплообменник в качестве охлаждающего абсорбера с орошаемыми стенками, в котором можно отводить экзотермическую теплоту абсорбции в тонкой пленке жидкости на внутренней поверхности труб.

Олдершоу и др.¹ приводят данные испытаний абсорберов, работающих в адиабатических условиях или при охлаждении для извлечения HCl из инертного газа. При абсорбции в абсорбционной колонне при адиабатических условиях температура жидкости на выходе много выше, чем на входе. В некоторых опытах она также выше, чем у поступающего газа. Более того, температура выходящего газа также существенно выше температуры поступающей воды. Проходя в такой колонне, газ сначала начинает нагреваться, так как он вступает в контакт с теплой жидкостью. Однако прежде чем он выйдет, его температура начинает падать, так как он соприкасается с холодной жидкостью. Следовательно, в какой-то точке по высоте колонны температура газа проходит через максимум. Температура жидкости в этой точке должна быть той же, так как при любом перепаде температура газа не может оставаться постоянной. Эту, так называемую, горячую точку можно устранить только отводя тепло из абсорбера.

Чтобы определить высоту насадки, необходимой для абсорбции HCl, нужно знать температуру жидкости в колонне — это позволит правильно построить кривую равновесия. Температура жидкости в колонне зависит от скорости абсорбции HCl, скорости испарения H₂O и скорости теплопередачи. Хотя эти скорости могут быть подсчитаны, для абсорбера пленочного типа с охлаждаемыми стенками может применяться также приближенное эмпирическое уравнение².

Непосредственно после вычисления теплового эффекта при расчете абсорберов и построения равновесной и рабочей линии определяется число единиц переноса. Линия равновесия не может быть построена точно до тех пор, пока не известны температуры, соответствующие каждому составу жидкости.

Точный количественный расчет больших тепловых эффектов по температурам жидкости находится за пределами основной цели этого справочника³.

Скорость газовой абсорбции

Насадочные колонны. При расчете насадочных колонн необходимо использовать опубликованные данные по $N_{o,r}$ и $N_{o,z}$, если они пригодны для рассматриваемой системы и достаточно надежны. В табл. VI-49 приведены экспериментальные данные для различных систем газ—жидкость. Использование экспериментальных величин особенно важно в случае абсорбции или десорбции,

¹ Oldershaw, Simenson, Brown, Radcliff, Chem. Eng. Progr., 43, 371 (1947).

² Gaylord, Miranda, Chem. Eng. Progr., 53, 139 (1957).

³ См. Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952, p. 158.

Литература к таблице приведена на стр. 421.

Система газ — жидкость	Тип насадки	Диаметр колонны, мм	Литература	Система газ — жидкость	Тип насадки	Диаметр колонны, мм	Литература								
Аммиак — вода	Кольца Рашига	250	46	Двуокись углерода — метанол	Кольца Рашига	112,5	57								
	Кольца Рашига	300	7; 12; 14; 25		Седла Берля	112,5	57								
	Кольца Рашига	450	17	Кислород — вода	Шары	112,5	57								
		Кольца Рашига графитовые		7; 14	Кольца Рашига	100; 350	52							
						Кольца Рашига	150	13							
		Седла Берля	450		17	Кольца Рашига	200	55							
		Спиральные кольца	400		33	Кольца Рашига	500	47							
		Шары	75, 150, 275		7	Кольца Рашига	375 ¹	35							
		Решетчатая деревянная насадка	300		41	Седла Берля	375 ¹	35							
		Стекловолокно	150		56	Седла Берля	500	47							
		Ацетон — вода	Кольца Рашига		100	44	Спиральи керамические	500	47						
			Кольца Рашига		150	58	Кольца с одиночной спиралью	375 ¹	35						
	Кольца Рашига		150—250	26	Кольца с тройной спиралью	375 ¹	35								
	Кольца Рашига		250	39											
	Кольца Рашига		300	25				Битая керамика	375 ¹	35					
Седла Берля	300		58	Насадка Стедмена				150	29						
Насадка Стедмена	150		53	Кольца Рашига				300	25						
Бензол — керосин	Седла Берля		300	22				Седла Берля	300	58					
	Водород — вода		Кольца Рашига	500				47	Кольца Рашига	100	44				
			Седла Берля	500				47	Кольца Рашига	100	44				
Двуокись серы — вода	Спиральи керамические		500	47				Метиламилкетон — вода	Кольца Рашига	100	44				
	Кольца Рашига		100	42				Метилизобутилкетон — вода							
	Кольца Рашига		150	27	Метилэтилкетон — вода	Кольца Рашига	27,5	6							
	Кольца Рашига		300	42	Окись этилена — ацетон	Кольца Рашига	27,5	6							
	Спиральные кольца		200	23	Окись этилена — бензол	Кольца Рашига	27,5	6							
	Спиральные кольца	450	1	Окись этилена — этанол	Кольца Рашига	27,5	6								
	Кокс	200	23; 40	Окись этилена — этилацетоацетат	Седла Берля	300	22								
	Двуокись углерода — вода	Кольца Рашига	112,5	57				Треххлористый этилен — керосин							
		Кольца Рашига	125	18				Фосфорная кислота (дымящая) — вода				Кокс	525	3	
		Кольца Рашига	150	13				Хлор — вода				Кокс	150	2	
Кольца Рашига		150; 200	30												
Кольца Рашига		240	48	Хлористый водород — вода				Кольца Рашига	250	38					
Кольца Рашига		500	47	Кожухотрубчатый абсорбер				Кольца Рашига	400	38					
Стальные кольца Рашига		750 ¹	11					Хлороформ — керосин	Седла Берля	300	22				
Седла Берля		112,5	57									Этанол — вода	Кольца Рашига	300	25
Седла Берля		125	18										Кольца Рашига	375 ¹	36
Седла Берля		500	47		Седла Берля	375 ¹	36								
Спиральи керамические		500	47		Решетчатая деревянная насадка	375 ¹	36								
Шары		112,5	57												

¹ Колонна с квадратным сечением.

Данные по скорости массопередачи, сопровождаемой химической реакцией в насадочных абсорберах

Система газ — жидкость ¹	Тип насадки	Диаметр колонны, мм	Литература	Система газ — жидкость ¹	Тип насадки	Диаметр колонны, мм	Литература
Аммиак — уксусная кислота	Хордовая деревянная	28	Двуокись углерода — моноэтаноламин	Кольца Рашига	300	21
Ацетилен — медноаммиачная соль	Кольца Рашига	170	37		Стальные кольца Рашига	200	50
Двуокись серы — едкий натр	Спиральные кольца	28		Седла Берля	200	50
	Хордовая деревянная	28	Двуокись углерода — поташ ²	Розетки Теллера	200	50
	Кольца Рашига	28		Кольца Рашига	150; 200	4
Двуокись серы — сода	Кольца Рашига	100	54		Промышленная установка	8
Двуокись углерода — диэтаноламин	Кольца Рашига	200	12				
Двуокись углерода — едкое кали	Кольца Рашига	70; 100	5	Двуокись углерода — сода	Кольца Рашига	75	10
Двуокись углерода — едкий натр	Кольца Рашига	200	20, 34		Кольца Рашига	70; 100	5
	Кольца Рашига	70; 100	5		Кольца Рашига и седла Берля	300	19
	Кольца Рашига	150	51	Диолефины — медноаммиачная соль	Кольца Рашига	75	10
	Кольца Рашига	49	Олефины — медноаммиачная соль	Кольца Рашига	150; 200	37
	Седла Берля	200	34		Кольца Рашига	150; 200	37
	Седла Инталокс	200	34	Хлор — сульфат железа	Кольца Рашига	150	43
	Кольца Палля	750	16	Этилен — хлорид меди (подкисленный)	Кольца Рашига	75	45
	Кольца Лессинга	200	20				
	50; 100	31				
Двуокись углерода — моноэтаноламин	50; 100	32				

¹ Имеются в виду водные растворы указанных веществ.² Горячий раствор.

Литература к табл. VI-49 и VI 50

1. Adams, Ind. Eng. Chem., 25, 424 (1933). — 2. Adams, Edmonds, Ind. Eng. Chem., 29, 447 (1937). — 3. Baskewill, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 37, 79 (1941). — 4. Benson, Foeld, Haynes, Chem. Eng. Progr., 52, 433 (1956) — 5. Blum, Stutzman, Dodds, Ind. Eng. Chem., 44, 2969 (1952) — 6. Bonilla, Baron, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 49 (1955). — 7. Gordon, Squires, цит. по 46 — 8. Buck, Leitch, Petrol. Refiner, 37, 241 (November, 1958). — 9. Chilton, Duffey, Vernon, Ind. Eng. Chem., 29, 298 (1937). — 10. Comstock, Dodge, Ind. Eng. Chem., 29, 520 (1937).

11. Cooper, Christl, Perry, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 37, 979 (1941). — 12. Cryder, Maloney, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 37, 827 (1941). — 13. Deed, Schutz, Drew, Ind. Eng. Chem., 39, 766 (1947). — 14. Dougherty, Johnson, цит. по 46. — 15. Dwyer, Dodge, Ind. Eng. Chem., 33, 485 (1941). — 16. Eckert, Foote, Huntington, Chem. Eng. Progr., 54, 70 (1958). — 17. Fellinger, Sc. D. Thesis in Chemical Engineering, MIT, 1941. — 18. Fujita, Hayakawa, Chem. Eng. (Japan), 20, 113 (1956). — 19. Furnas, Bellinger, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 34, 251 (1938). — 20. Greenwood, Pears, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, 201 (1933)

21. Gregory, Scharmann, Ind. Eng. Chem., 29, 514 (1937). — 22. Gross, Simmons, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 40, 121 (1940). — 23. Haslam, Ryan, Weber, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 15, 177 (1923) — 24. Hatfield, Ford, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 42, 121 (1946) — 25. Houston, Walker, Ind. Eng. Chem., 42, 1105 (1950). — 26. Hutchings, Stutzman, Koch, Chem. Eng. Progr., 45, 253 (1949). — 27. Jennes, Caulfield, Paper Trade J., 109 (26), 37 (1939). — 28. Johnstone, Singh, Ind. Eng. Chem., 29, 286 (1937). — 29. Knoedler, Bonilla, Chem. Eng. Progr., 50, 125 (1954). — 30. Koch, Stutzman, Blum, Hutchings, Chem. Eng. Progr., 45, 677 (1949)

31. Kohl, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 264 (1956). — 32. Kondo, Fukuba, Chem. Eng. (Japan), 22, 610 (1958). — 33. Kowalke, Hougén, Watson, Univ. Wis. Eng. Expt. Sta. Bull., 68, June, 1925. — 34. Leva, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 224 (1955). — 35. Molstad, Abbey, Thompson McKinney, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 410 (1942). — 36. Molstad, Parsley, Chem. Eng. Progr., 46, 20 (1950). — 37. Morris et al., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 42, 473 (1946). — 38. Oldershaw, Simenson, Brown, Radcliffe, Chem. Eng. Progr., 43, 371 (1947). — 39. Othmer, Scheibel, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 37, 211 (1941). — 40. Parkinson, Tappi, 39, 522 (1956).

41. Parsley, Molstad, Cress, Bauer, Chem. Eng. Progr., 46, 17 (1950). — 42. Pearson, Lundberg, West, McCarthy, Chem. Eng. Progr., 47, 257 (1951). — 43. Riggl, Tepe, Ind. Eng. Chem., 42, 1036 (1950). — 44. Scheibel, Othmer, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 40, 611 (1944). — 45. Seebold, Gilliland, Ind. Eng. Chem., 33, 1143 (1941). — 46. Sherwood, Holloway, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 36, 21 (1940). — 47. Sherwood, Holloway, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 36, 39 (1940). — 48. Shulman, De Gouff, Ind. Eng. Chem., 44, 1915 (1952). — 49. Spector, Dodge, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 42, 827 (1946) — 50. Teller, Ford, Ind. Eng. Chem., 50, 1201 (1958).

51. Tepe, Dodge, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 39, 255 (1943). — 52. Vivian, Whitney, Chem. Eng. Progr., 43, 691 (1947). — 53. White, Othmer, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 1067 (1942). — 54. Whitney, Han, Davis, Tappi, 36, 172 (1953). — 55. Whitney, Vivian, Chem. Eng. Progr., 45, 323 (1949). — 56. Williams, Akell, Talbott, Chem. Eng. Progr., 43, 558 (1947). — 57. Yoshida, Koyanagi, Ind. Eng. Chem., 50, 365 (1958). — 58. Zabban, Dodge, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 50 (10), 61 (1954).

сопровождающихся химической реакцией, так как методы расчета для таких процессов разработаны недостаточно. В табл. VI-50 даны некоторые экспериментальные данные по изучению абсорбции (или десорбции), сопровождающейся химической реакцией. Особое внимание должно быть уделено данным по таким системам газ — жидкость, в которых движущая сила рассчитывалась одинаковым способом при экспериментальном определении ВЕП.

При наличии данных по общим ВЕП значения индивидуальных сопротивлений H_T и $H_{ж}$ могут быть установлены на основе общих корреляций, приведенных в т. II, гл. I. Эти сопротивления можно затем объединить с помощью уравнений (VI-50) и (VI-51). В этих уравнениях величины $(1-x)_{ср}$ и $(1-y)_{ср}$ учитывают диффузию одной жидкости или газа через вторую, инертную жидкость или газ. Они не существенны в случае разбавленного газового потока, так как парциальное давление инертного компонента и средняя концентрация растворителя изменяются незначительно.

Установлено, что для хорошо растворимых газов основное сопротивление сосредоточено в газовой фазе, а для плохо растворимых — в жидкой. Ниже указаны определяющие сопротивления для некоторых систем газ — жидкость.

В жидкой фазе	В обеих фазах	В газовой фазе
O ₂ —H ₂ O	SO ₂ —H ₂ O	NH ₃ —H ₂ O
H ₂ —H ₂ O	NO ₂ —H ₂ SO ₄	NH ₂ — кислота
CO ₂ —H ₂ O	Ацетон — H ₂ O	SO ₂ —H ₂ O
Cl ₂ —H ₂ O	H ₂ S — щелочь	SO ₂ — щелочь
CO ₂ —NaOH		HCl—H ₂ O
CO ₂ — амины		H ₂ O — кислота
		H ₂ O—CaCl ₂ (раствор)

При некоторых условиях эти системы могут переходить в другую категорию. Например, система H₂S — щелочь будет иметь определяющее сопротивление в газовой фазе, если концентрация H₂S в газе очень мала. Подобным образом при очень малых концентрациях CO₂ в газе сопротивление со стороны газовой фазы проявляется для системы CO₂ — щелочь и даже для системы CO₂—H₂O в тех случаях, когда велико отношение жидкость — газ, как это имеет место в промышленной практике. Следует отметить также, что определяющие сопротивления находятся в газовой фазе и для таких процессов как испарение и конденсация.

Абсорбция, сопровождающаяся химической реакцией. При наличии в жидкой фазе быстрой необратимой химической реакции скорость абсорбции определяется только сопротивлением массопередаче в газовой фазе. В этом случае скорость массопередачи можно установить, используя метод определения H_T . Примером может служить абсорбция NH₃ раствором кислоты, SO₂ раствором щелочи, H₂S из разбавленного газа крепким раствором щелочи (пока растворенный в жидкости реагент быстро связывает растворенный газ). Расчет высоты колонны становится относительно простым, так как равновесное противодавление газа над раствором равно нулю. Даже если реакция достаточно обратима, чтобы обеспечить небольшое противодавление, абсорбция может определяться сопротивлением газовой фазы и величина H_T , которая применима для случая физической абсорбции, определяет скорость процесса.

При достаточно медленной реакции сопротивление в жидкой фазе часто имеет определенное значение, хотя реакция связывает абсорбируемое вещество после его растворения, повышая коэффициент массопередачи и

движущую силу абсорбции. Это может быть либо при недостаточном количестве реагентов, либо за счет незначительной скорости самой реакции. В действительности, для некоторых наиболее важных промышленных систем газ — жидкость диффузия в жидкой фазе является определяющей (система CO₂ — щелочь).

Сравнение коэффициентов абсорбции CO₂ различными жидкостями (табл. VI-51) показывает, что только для сильно концентрированных растворов щелочи заметно влияние сопротивления газовой фазы. К сожалению, общепринятые методы расчета $H_{ж}$ непригодны для случая, когда в жидкой фазе протекает химическая реакция — здесь приходится опираться только на опытные данные. В подобных системах скорость массопередачи зависит не только от обычных параметров, но также от концентрации реагентов и температуры. Поэтому обобщить подобные данные на основе теории физической абсорбции невозможно. Рекомендуется обратиться к гл. I (т. II) и литературе к табл. VI-50.

При значительном сопротивлении в жидкой фазе следует использовать непременно все характеристики системы, приводимые в литературе, с тем чтобы равновесные данные соответствовали тем, из которых исходил автор при расчете коэффициентов массопередачи (или ВЕП).

ТАБЛИЦА VI-51

Примерные коэффициенты абсорбции CO₂ различными растворами

$L = 12\,2000$ кг/(ч·м²), $G = 1470$ кг/(ч·м²), $t_{ж} = 25^\circ\text{C}$, насадка — кольца Рашига 12—25 мм.

Жидкость	$K_{га}$	Литература
	кмоль м ³ ·ч (ед. движ. силы)	
Вода	0,80	1
1 н. Na ₂ CO ₃ (20% натрия в виде NaHCO ₃)	0,48	2
3 н. диэтаноламин (50% превращения в карбонат)	6,4	3
2 н. NaOH (20% натрия в виде Na ₂ CO ₃)	51,2	4
2 н. KOH (15% калия в виде K ₂ CO ₃)	68,8	5
Приближенное максимальное значение коэффициента массоотдачи в газовой фазе	384	6

1. Sherwood, Holloway, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 39 (1940). — 2. Furnas, Bellinger, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 34, 251 (1938). — 3. Cryder, Maloney, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 37, 827 (1941). — 4. Tere, Dodge, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 155 (1943). — 5. Spector, Dodge, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 827 (1946). — 6. Scherwood, Holloway, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 21 (1940).

Кроме того, экстраполяцию в широкой области концентраций следует проводить с осторожностью, так как коэффициент массопередачи может меняться неожиданным образом в связи с тем, что реакция влияет на градиент концентраций вблизи поверхности раздела фаз (стр. 399). В некоторых случаях (например, система CO₂ — моноэтаноламин) коэффициент может меняться под действием быстрой реакции, в то время как конечное равновесие определяется последующей более мед-

ленной реакцией. Таким образом, действительная движущая сила определяется концентрацией растворенного, но непрореагировавшего вещества, и коэффициент, соответствующий этой движущей силе, есть физический коэффициент, несколько увеличенный за счет действия первоначальной быстрой реакции (рис. VI-7—VI-11). Зная этот коэффициент, можно проводить экстраполяцию на другие концентрации. В литературе же обычно приводятся коэффициенты, рассчитанные по концентрации всего растворенного газа (часть которого прореагировала). В таких случаях экстраполяция недостаточно надежна.

Влияние химической реакции в жидкой фазе на коэффициент массопередачи в насадочной колонне описывают Данквертс и Кеннеди¹. Они проверяют применимость теории проникания (либо в виде предположения Хигби о времени контакта жидкости, либо в виде допущения Данквертса об обновлении поверхности). Авторы измеряли скорость абсорбции CO₂ раствором NaOH в насадочной колонне диаметром 100 мм с фарфоровыми кольцами Рашига 12×12 мм. Определялись также коэффициенты массоотдачи без реакции $k_{ж}^0$ в нереагирующем растворе, физические свойства которого были аналогичны свойствам раствора NaOH.

Предполагалось, что смоченная поверхность насадки была одинаковой при абсорбции, сопровождающейся реакцией, и при физической абсорбции. Найденные отношения коэффициентов (точки между кривыми) на рис. VI-21 сравниваются с теоретическими данными для

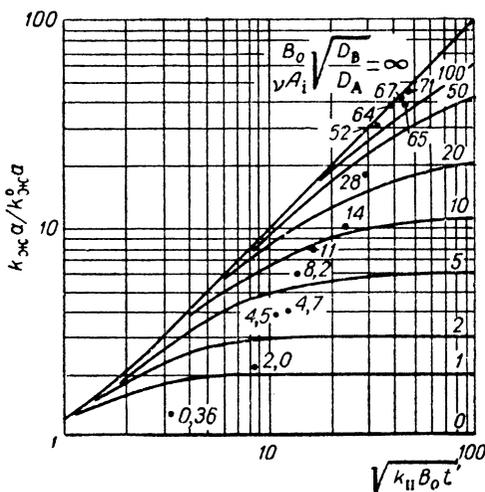


Рис. VI-21. Повышение коэффициента массоотдачи в жидкой фазе при абсорбции CO₂ раствором NaOH.

абсорбции, сопровождающейся необратимой реакцией второго порядка (рис. VI-9).

Экспериментальные данные приблизительно согласуются с теоретическими, причем возрастание $k_{ж} a$ значительно (вплоть до фактора $B_0 / \sqrt{A_i} \sqrt{D_B / D_A} = 40$).

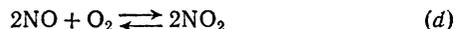
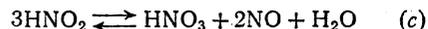
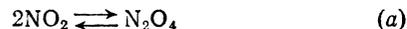
Тарельчатые колонны. Общие методы определения эффективности колпачковых и ситчатых тарелок, данные

в гл. V настоящего тома и в гл. I, т. II, могут быть применены также для газовой абсорбции или десорбции.

В табл. VI-52 приводятся экспериментальные данные по эффективности (к. п. д.) для некоторых наиболее часто встречающихся систем при газовой абсорбции на колпачковых тарелках.

Ситчатые тарелки получили значительное распространение только в последние годы, и поэтому для многих систем газ—жидкость рабочие характеристики отсутствуют. Значительное количество данных для абсорбции CO₂ и H₂S и регенерации в горячем растворе K₂CO₃ представлено в литературе¹. Для этих систем колонны с ситчатыми тарелками экономичнее насадочных.

Тарельчатые колонны часто используются для абсорбции окислов азота с целью получения азотной кислоты, нитритов или нитратов. Эти колонны работают и как реакторы и как абсорберы, причем имеют место следующие реакции:



Окисление NO₂ (воздухом или O₂) происходит в газовом пространстве между тарелками. Реакция (b) определяет скорость в жидкой фазе². Сведений по эффективности тарелки для этой важной системы нет; и кроме того, эти сведения имели бы ограниченную применимость без данных о концентрации N₂O₄, поступающей на каждую тарелку. Концентрация N₂O₄ зависит от реакций (a) и (d) в паровой фазе и от реакций (b) и (c) в жидкой.

Сведения по данной системе можно найти в литературе³.

Распылительные колонны. Наиболее простой распылительный абсорбер состоит из полой колонны, внутри которой сверху разбрызгивается жидкость, а газ вводится снизу. Преимуществом такой установки — дешевизна и малое гидравлическое сопротивление. Но из-за перемешивания газа внутри камеры (ускоряемого захватом газа распыленной жидкостью) и уноса тонко распыленной части жидкости, распылительные абсорберы неприменимы там, где необходим действительный противоток для получения большого числа единиц переноса.

В табл. VI-53 абсорбция в распылительной колонне сравнивается с абсорбцией в насадочной, заполненной кольцами Рашига 50×50 мм. Распылительная колонна может заменить насадочную колонну небольшой высоты, хотя не так эффективна, как последняя (для систем с определяющим сопротивлением как в жидкой, так и в газовой фазе). Таким образом, там, где необходимо небольшое число единиц переноса, распылительный абсорбер может быть более эффективен, особенно, если важно получить низкое гидравлическое сопротивление.

Методы расчета распылительных абсорберов не достигли той степени, на которой можно было бы использовать основные закономерности, хотя и предложены некоторые обобщения — см. т. II, гл. I. В табл. VI-54

¹ Palo, Armstrong, Petrol. Refiner, 37 (12), 123 (1958). — Buck, Leitch, Petrol. Refiner, 37 (11), 241 (1958).

² Wendel, Pigford, Am. Inst. Chem. Engrs J., 4, 249 (1958).

³ Chilton, The Manufacture of Nitric Acid, Am. Inst. Chem. Engrs. Monograph 3-M, 1960. — Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952, p. 368.

¹ Danckwerts, Kennedy, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), Suppl., 32, S49, S53 (1954).

Эффективность (к. п. д.) тарелок

Система	Средняя температура, °C	Абсолютное давление, ат	Средняя вязкость жидкости, сантипуаз	$m = \frac{y^*}{x}$	L/G	Диаметр колонны, мм	Число тарелок
C ₁ -C ₅ в масле							
с мол. весом 135	55	17,9	0,31	0,3-0,4	1200	24
» » » 220	38	5,4	0,81	0,68-0,93 ¹	1,0	1800	21
H ₂ S, C ₁ -C ₅ в масле с мол. весом 185	38	4,22	0,42	10
	15	6,47	1,9	0,83-0,94 ²	1,16-1,24	2700	19
C ₁ -C ₆ в масле							
с мол. весом 135	59	18,8	0,22	0,4-0,5	1500	16
» » » 157	53	18,3	0,41	0,25	1500	16
» » » 161	34	34,1	0,42	0,27 ¹	0,185	24
» » » 164	51	18,65	0,50	0,25	1500	16
» » » 201	49	18,3	0,48	0,08	1200	24
» » » 206	52	17,95	0,40	0,05	1200	24
» » » 250	47	6,61	0,41	0,5	1200	24
C ₃ H ₆							
в тяжелых погонах нефти	18-43	3,24-4,65	0,74-1,10	1,95-3,29	0,47-0,73	50	1
» газовом масле	24-48	4,65	2,8-5,8	2,34-3,67	0,52	50	1
» смеси газового и смазочного масел	23-41	4,65	10,5-21,5	1,92-2,70	0,34	50	1
изо-C ₄ H ₈							
в тяжелых погонах нефти	26	4,65	0,97	0,61	0,45	50	1
» газовом масле	25-37	4,65	3,9-5,4	0,65-0,95	0,45	50	1
» смеси газового и смазочного масел	24	4,65	20,6	0,50	0,45	50	1
H ₂ O (выпаривание в воздухе)	20-31	1,035-3,87	0,8-1,0	50	1
NH ₃ в воде	1,035	1
	11-17	1,035	0,52-0,69	2,9-16	450	1
CO ₂							
в воде	10-12	1,035	1030-1100	2,2-16	450	1
» »	13-59	1,035	0,48-1,20	1150-3330	6,3-41	125	4
» растворе глицерина	25	1,035	0,9	1640	14-22	125	4
	1,2	1840
	1,7	2080
	2,4	2340
	3,7	2720
в растворе Na ₂ CO ₃ - HCO ₃ - см. ³	60	1,035	15
» моноэтаноламинне 1,5-3,6 моль/л	25-67	1,035	1,5-2,0	~ 0	14	1200	16
2,3 моль/л	46	13,2	2	~ 0	5	1200	16

¹ Для C₄.² Для C₃.³ Концентрация Na 1,7 н., превращение в NaHCO₃ 35%.

ТАБЛИЦА VI-52

барботажного абсорбера

Расстояние между тарелками, мм	Число колпачков на тарелке	Диаметр колпачка, мм	Доля сечения прорезей колпачков от сечения колонны, %	Статический уровень высоты жидкости, мм	Фактор $F = w_0 \rho_r^{1/2} \left(\frac{m}{сек} \right) \cdot \left(\frac{кг}{м^3} \right)^{1/2}$	К. п. д. тарелки, %		Литература
						общий	по Мерффи	
450	50	162,5	9,8	50	0,603	50		3
500	50	162,5	9,8	50	0,603	18		1
750	92	158	8,04	19	0,221	50 26-27 ²		4
750					0,565	56		3
750					1,29	39		3
750					1,525	49 ¹		2
450					0,935	38		3
450					1,27	36		3
450					1,082	42		3
	1	50	10	19	0,737		22-24	6
	1	50	10	19	0,737		11-13	6
	1	50	10	19	0,737		5-11	6
	1	50	10	19	0,737		36	6
	1	50	10	19	0,737		17	6
	1	50	10	19	0,737		9-10	6
	5	75	10	19	0,246-0,985		85-92	6
	7	100	10,6	9,5	0,098-0,565		65-85	5
	7	100	10,6	9,5	0,0985-0,565		69	6
275	1	87,5	15,2	37,5	0,246-1,83		1,8-2,6	6
275	1	87,5	15,2	37,5	0,402		1,5-3,5	6
							2,0	6
							1,6	6
							0,96	6
							0,93	6
							0,65	6
	1						7	7
620	15	Прямоугольная форма То же		75	0,246-0,985		8-22	8
600	15			75	0,615		16	8

(1934) —3. Drickamer, Bradford, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 319 (1943). —4. Sherwood, Jackson, Trans. Am. Eng. Chem., 33, 433 (1941). —7. Whitman, Davis, Ind. Eng. Chem., 18, 264 (1926). —8. Kohl, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 264 (1956).

приводятся данные по абсорбции в простых распылительных абсорберах.

Циклонные скрубберы. В простых распылительных абсорберах высокая скорость газа не может быть достигнута из-за уноса. Это явление можно значительно уменьшить при применении циклонного распылителя, в котором капли отбрасываются к стенке центробежной силой (возникающей благодаря тангенциальному входу) прежде, чем они будут увлечены в верхнюю часть камеры газовым потоком. Этот аппарат создает перекрестный ток газа и жидкости и применяется в тех случаях, когда для осуществления процесса требуется не более одной теоретической ступени. Подробнее см. т. II, гл. I.

Абсорберы с мешалкой. Определение скорости процесса абсорбции в аппаратах с мешалками обычно представляет интерес применительно к химическим реакторам, в которых газ сначала абсорбируется, а затем вступает в реакцию с одним из компонентов раствора. Характерной особенностью аппарата является большая продолжительность пребывания в нем жидкости, что нелегко достигается в абсорберах колонного типа. Абсорбер с перемешиванием имеет также незначительное преимущество перед насадочной колонной в размерах и расходе энергии, но скорость пропускания газа в нем ограничена (ниже 3 м/мин).

Данные по скорости абсорбции¹ имеются только для систем, массопередача которых контролируется сопротивлением жидкой фазы; к счастью, как раз такие системы наиболее пригодны для обработки в абсорберах с перемешиванием.

¹ Bernard, Am. Inst. Chem. Engrs Meeting, Chicago, 1937. — Cooper, Fernstrom, Miller, Ind. Eng. Chem., 36, 504 (1944). — Friedman, Lightfoot, Ind. Eng. Chem., 49, 1227 (1957). — Calderbank, Trans. Inst. Chem. Engrs, 36, 443 (1958); 37, 173 (1959).

Сравнение абсорбции в распылительных и насадочных колоннах¹

G	L	Высота слоя насадки ² , м	Число единиц переноса	
			в распылительной колонне	в насадочной колонне
Система O ₂ -H ₂ O при 30° С			N _ж	
2200	4400	1,32	3,6	5,0
2200	3160	1,32	2,7	5,3
2200	1700	1,32	1,5	5,7
2200	4400	0,66	2,7	2,5
2200	2920	0,66	2,0	2,7
2200	1460	0,66	1,2	2,9
Система NH ₃ -H ₂ O			N _{о.г}	
2440	2440	1,32	0,7	1,3
3900	2440	1,32	0,6	1,1
2440	4880	1,32	1,6	2,1
3900	4880	1,32	1,1	1,7
2440	2440	0,66	0,6	0,7
3900	2440	0,66	0,5	0,6
2440	4880	0,66	1,2	1,0
3900	4880	0,66	0,9	0,9

¹ Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952.

² Кольца Рашига 50 × 50 мм.

ТАБЛИЦА VI-54

Данные по абсорбции в простом распылительном абсорбере

Система газ — жидкость	Размеры колонны, м		Распылители	Предел изменения числа единиц переноса	Литература
	диаметр	высота			
Аммиак — вода	0,8	0,65; 1,3	6 форсунок Спрейко 5В на окружности Ø 300 мм	0,3—2,4	8
	0,45	1,2	5 распылителей Верморел на окружности Ø 200 мм	1,5—2,9	6
	0,075	0,5—1,4	37 отверстий Ø 0,7 мм в диске толщиной 4,75 мм	4
Бензол — масло	0,075	0,5—1,4	То же	4
	0,8	1,3	6 форсунок Спрейко 5В на окружности Ø 300 мм	0,2—2,0	8
Воздух — вода (испарение)	0,9	0,95—1,5	Полый конус Буффало (Ø 1,6; 2,4; 3,2 мм)	2	1
	0,6 × 0,9	1,75	4 полых конуса Бинкс (Ø 4 мм)	0,2—1,0	7
Двуокись серы — вода	0,075	0,5—1,4	37 отверстий Ø 0,7 мм в диске толщиной 4,75 мм	4
	0,2	0,7	3
Двуокись серы — сульфит аммония	1,1	2,6	10 форсунок Спрейко 2В с полым конусом на окружности Ø 500 мм	5
	0,1	1,2	Различные форсунок	9
Двуокись углерода — гидроокись аммония					
Двуокись углерода — дефекационная грязь	0,3	0,15—2,5	85 отверстий Ø 1,6 мм	2

I. Bonilla, Mottes, Wolf, Ind. Eng. Chem., 42, 2521 (1950). — 2. Bosworth, Australian Chem. Inst. J. and Proc., 13, 53 (1946). — 3. Haslam, Ryan, Weber, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 15, 177 (1923). — 4. Hixson, Scott, Ind. Eng. Chem., 27, 307 (1935). — 5. Johnston, Williams, Ind. Eng. Chem., 31, 993 (1939). — 6. Kowalke, Hougén,

Watson, Univ. Wisconsin Eng. Expt. Sta. Bul., Ser. 68, June (1925). — 7. Niederman et al., Heating, Piping, Air Conditioning, 13, 591 (1941). — 8. Pigford, Pyle, Ind. Eng. Chem., 43, 1649 (1951). — 9. Rumford et al., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 32, 181 (1954).

По-видимому, наиболее широкое распространение получила корреляция, проведенная (с учетом влияния размеров аппарата) Бернардом¹ для расчета коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе $k_{жв}$ при абсорбции кислорода водой в аппарате с плоскостной мешалкой:

$$\lg k_{жв} = -19,7 - 5,634 \lg l + 34,14 \lg P - 2,742 (\lg P)^2 + 25,14 \lg V_r - 10,19 (\lg V_r)^2 \quad (\text{VI-90})$$

где $k_{жв}$ — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, сек^{-1} ; l — длина мешалки, m (испытаны в пределах от 0,05 до 0,30 m); P — удельная мощность, вт (изменялась в пределах от 0,01 до 0,45); V_r — поверхностная скорость газа, $m/\text{сек}$ (изменялась в пределах от 0,000075 до 0,005 $m/\text{сек}$). Коэффициент корреляции для данных Бернарда составляет 0,995.

Основные размеры аппаратов, в которых проводились исследования¹, определялись в зависимости от размеров мешалки:

Диаметр, ометаемый лопастью	l
Ширина лопасти	0,125 l
Толщина лопасти	0,0313 l
Внутренний диаметр аппарата	1,90 l
Ширина перегородки ²	0,250 l
Толщина перегородки	0,0625 l
Расстояние от дна сосуда до сопла, по которому подается газ	0,75 l
Внутренний диаметр сопла	0,0195 l
Расстояние от дна сосуда до нижнего края лопасти мешалки	1,08 l
Высота жидкости (от дна сосуда)	3 l

Изменение геометрических параметров аппарата несомненно оказывает некоторое влияние на коэффициент массоотдачи (как и использование других типов перемешивающих устройств).

Равноценных данных для широкого сравнения различных типов мешалок и геометрических параметров аппаратов нет.

Некоторые данные были получены Айрстом и Гербертом³ для системы CO_2 — NH_4OH , Бедкером⁴ для системы CO — Na_2CO_3 и Филиппсом и Джонсоном⁵ для системы O_2 — Na_2SO_3 (см. также т. II, гл. X).

Пленочные абсорберы. Эти аппараты испытывались многими исследователями, благодаря их пригодности для изучения механизма массопередачи.

Пленочные абсорберы колонного типа находят применение и в промышленной практике, особенно когда при абсорбции идет значительное выделение тепла и поверхность теплообмена должна соприкасаться с жидкостью. Характерным примером служит абсорбер-холодильник для поглощения HCl водой, обычно состоящий из большого числа графитовых труб, соединенных в пакеты. Для этого случая скорость массопередачи нельзя опре-

делить обычным методом, применяемым для газофазных систем (т. II, гл. I).

Для процессов абсорбции, контролируемых сопротивлением газовой фазы, не усложненных сильными тепловыми эффектами, характерными для систем HCl — вода, коэффициенты массопередачи могут быть рассчитаны по уравнению Гиллиленда (см. уравнение I-98, т. II) для случая турбулентного движения потока (без учета входного эффекта).

Для процессов, контролируемых сопротивлением жидкой фазы, скорость массопередачи зависит от режима движения жидкости. Когда жидкость движется ламинарно ($\text{Re} < 1200$) и ее поверхность не покрыта рябью (как это бывает в случае колонн высотой меньше 100 mm) или когда добавляется соответствующий смазывающий агент, скорость абсорбции можно рассчитать с помощью рис. VI-6.

Дополнительные сведения о скорости процесса при отсутствии волнообразования или ряби обсуждались ранее (см. стр. 397). При некоторых обстоятельствах волнообразование может происходить на поверхности жидкости даже если основная масса жидкости движется ламинарно, в результате чего значение коэффициента массопередачи увеличивается до 250%.

Данные, полученные различными исследователями при изучении процесса абсорбции в условиях волнообразования жидкости, различаются в очень широких пределах, и поэтому провести достаточно надежное обобщение не представляется возможным. Обычно увеличивают коэффициенты массопередачи, рассчитанные с помощью рис. VI-6, в 1,5—2,5 раза (см. также т. II, гл. I).

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952. — Leva, Tower Packing and Packed Tower Design, Akron, Ohio, 1953. — Treybal, Mass-transfer Operation, New York, 1955. — Morris, Gaskell, Absorption Towers, London, 1953. — Brown, Unit Operations, New York, 1950. — Cramer, Davies, Chemical Engineering Practice, vol. 6, New York, 1958. — Walker, Lewis, McAdams, Gilliland, Principles of Chemical Engineering, 3 ed, New York, 1937. — McCabe, Smith, Unit Operations of Chemical Engineering, New York, 1956. — Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 211 (1939). — Colburn, Ind. Eng. Chem., 33, 459 (1941). — Kohl, Riesenfeld, Chem. Eng., 66 (12), 127 (1959).
Обзоры работ Ind. Eng. Chem., 42, 17 (1950); 34, 41 (1951); 44, 25 (1952); 45, 957 (1953); 46, 61, 937 (1954); 47, 505, 658 (1955); 48, 468, 669 (1956); 49, 457, 577 (1957); 50, 421, 555 (1958); 51, 337, 466 (1959).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Кафаров, Основы массопередачи, Изд. «Высшая школа», 1962. — В. М. Рамм, Абсорбция газов, Изд. «Химия», 1966. — И. А. Александров, Ректификационные и абсорбционные аппараты, Изд. «Машиностроение», 1965. — Т. Хоблер, Массопередача и абсорбция, перев. с польск. под ред. П. Г. Романкова, Изд. «Химия», 1964. — А. Г. Касаткин, А. Н. Планоковский, О. С. Чехов, Расчет тарельчатых ректификационных и абсорбционных аппаратов, Стандартгиз, 1961.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Процессы разделения, в которых две взаимно нерастворимые или частично растворимые друг в друге фазы приводятся в контакт для осуществления перехода од-

ного или более компонентов из одной фазы в другую, представляют собой экстракцию в системе жидкость — жидкость или, в более широком смысле слова, — экстракцию избирательными растворителями. Эти процессы являются преимущественно физическими, так как подлежащие переносу из фазы в фазу растворенные вещества извлекаются обычно без химических превращений. Вместе с тем физические равновесные соотношения, на которых основаны такие процессы, зависят в значительной мере от химических характеристик растворенных веществ и избирательных растворителей (экстрагентов).

¹ Bernard, Am. Inst. Chem. Engrs Meeting, Chicago, 1957.

² Всего четыре перегородки

³ Ayerst, Herbert, Trans. Inst. Chem. Engrs, 32, 68 (1954).

⁴ Bedekar, J. Appl. Chem., 3, 524 (1953).

⁵ Phillips, Johnson, Ind. Eng. Chem., 51, 83 (1959).

Поэтому применение экстрагента, который ближе по своей химической природе к одному из компонентов смеси, приводит к повышению концентрации этого компонента в фазе экстракта.

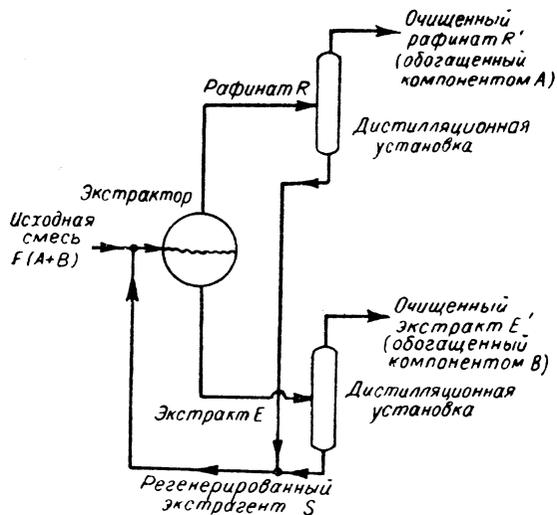


Рис. VI-22. Упрощенная схема процесса экстракции в системе жидкость — жидкость с регенерацией экстрагента.

Экстракция избирательными растворителями проводится различными способами. В простейшем случае к жидкой смеси (исходному раствору) добавляют один экстрагент, что и приводит к образованию второй жидкой фазы. Иногда добавляют два взаимно нерастворимых экстрагента,

благоприятное равновесное соотношение на каждой ступени экстракции.

Простое выщелачивание растворимого компонента из инертного твердого вещества может рассматриваться как специальный случай жидкостной экстракции. Действительно, многие расчетные методы для систем жидкость — жидкость применимы и для систем жидкость — твердое (гл. IX).

В любом случае для эффективной работы экстракционного оборудования необходимо приводить фазы экстрагента и исходного раствора в тесный контакт с целью увеличения интенсивности процесса массопередачи. Когда система приближается к равновесию, производится механическое разделение фаз. После проведения последовательно одного контактирования и одного разделения желательно подвергнуть каждую из фаз дальнейшей обработке, например, в противоточном процессе. Фазы, насыщенные экстрагентом, нужно освободить от него, чтобы получить конечные продукты в чистом виде и регенерировать экстрагент для повторного использования. Последний этап процесса обычно связан с проведенной дистилляцией, так что при оценке стоимости процесса жидкостной экстракции должна учитываться, помимо стоимости собственно экстракции, также стоимость дистилляции.

На рис. VI-22 показана простейшая схема процесса экстракции, где экстрактор работает совместно с двумя дистилляционными установками. Такая схема позволяет проводить процесс непрерывно, получая в достаточно чистом виде легколетучие компоненты A и B . Из экстрактора удаляются два потока. Фаза, состоящая в основном из экстрагента (избирательного растворителя), обычно называется фазой экстракта, а соответствующий конечный продукт — очищенным экстрактом; другая фаза, подвергаясь обработке избирательным растворителем, называется фазой рафината. Рафинатом или экстрактом может быть любая из фаз.

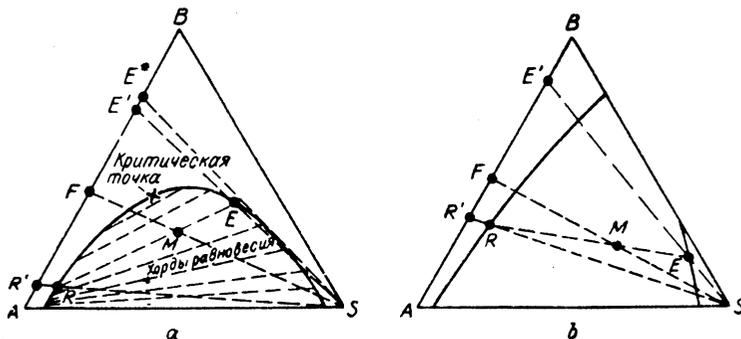


Рис. VI-23. Треугольная фазовая диаграмма:
а — смеси типа I (наиболее распространенные); б — смеси типа II (менее распространённые).

агента, чтобы компоненты исходного раствора распределялись между двумя жидкими фазами. Желательно добавлять соль в водную фазу для повышения активности распределяемого компонента, что способствует его переходу в неводную фазу, в которой данная соль не растворяется. Иногда целесообразно изменять pH водной фазы, содержащей кислые или щелочные растворенные вещества, чтобы уменьшить ионизацию некоторых из них и обеспечить их концентрирование в неводной фазе экстрагента. Часто оказывается полезным изменять температуру контактируемых фаз, чтобы получить наиболее

Типичная треугольная фазовая диаграмма с изображением процесса, схема которого приведена на рис. VI-22, показана на рис. VI-23, а. Это диаграмма для жидкой смеси типа I, для которой область взаимной нерастворимости компонентов примыкает только к одной стороне треугольника. Экстрагент S настолько близок химически компоненту B , что смеси B и S полностью взаимно растворимы. Однако химическая природа экстрагента S и компонента A различна, в результате чего бинарные смеси A и S разделяются на две жидкие фазы. Добавление компонента B к подобным

смесям способствует повышению растворимости A в S , и наоборот. В критической точке обе фазы обращаются в одну. Составы слоев экстракта лежат справа от критической точки, а составы слоев рафината — слева от нее. RE представляет собой хорду равновесия (или конноту), соединяющую составы рафината и экстракта, находящиеся в термодинамическом равновесии друг с другом. Физическая смесь M исходного раствора и экстрагента расслаивается на фазы R и E . После удаления экстрагента из последних получают фазы R' и E' . Подобный процесс чаще включает многократное противоточное смешение и разделение (сепарацию) фаз, чем

точка перелива (гидравлический затвор) расположена высоко, то столбы жидкости в аппарате и переливе балансируются, когда поверхность раздела фаз находится у верха аппарата (рис. VI-24, a); при более низком расположении точки перелива (рис. VI-24, b) поверхность раздела фаз поддерживается вблизи дна аппарата. На рис. VI-24, a более легкая фаза диспергируется в более тяжелой, причем последняя является сплошной. На рис. VI-24, b показано диспергирование более тяжелой фазы в легкой (сплошной). Коэффициент массопередачи и скорость захлебывания в противоточном экстракторе зависят от того, какая из фаз (легкая или

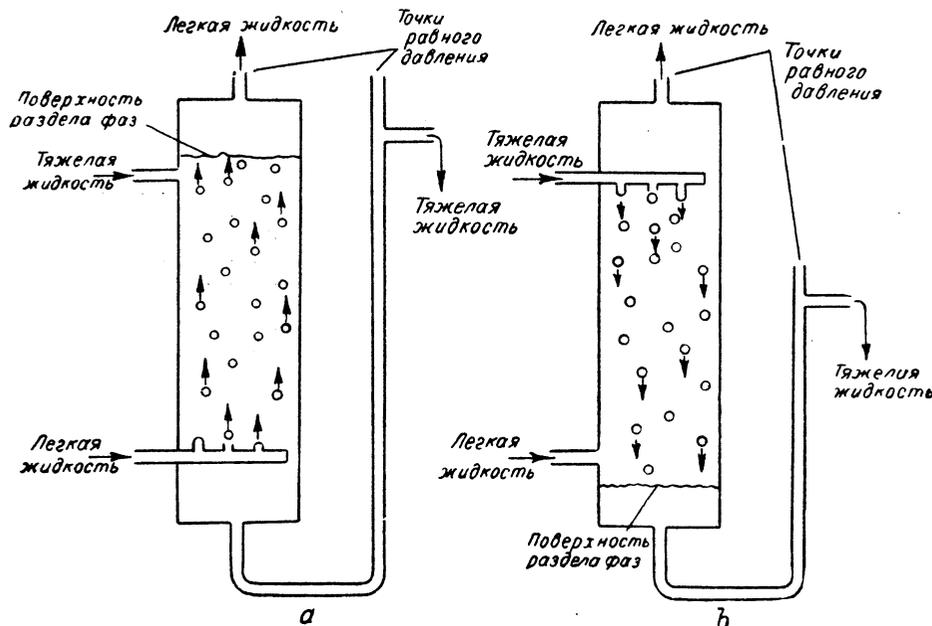


Рис. VI-24. Расположение поверхности раздела фаз в распылительных экстракторах: a — легкая жидкость диспергируется в тяжелой; b — тяжелая жидкость диспергируется в легкой.

единичные контакт и сепарацию, отображенные на диаграмме.

Из рис. VI-23, a видно, что концентрация компонента B в очищенном экстракте ограничена вследствие замыкания области существования двух фаз в критической точке. Наиболее концентрированный экстракт, который может быть получен в данном случае, соответствует точке E^* .

В менее часто встречающихся системах типа II (рис. VI-23, b) возможно полное разделение компонентов A и B .

Избирательный растворитель сообщает противоположные термодинамические свойства молекулам растворенного вещества в фазах экстракта и рафината. Для облегчения сепарации желательна наличие существенной разности плотностей фаз и большое межфазовое натяжение.

В экстракторе любая из фаз может диспергироваться в другой, как показано на рис. VI-24. Экстрактор представляет собой, по существу, одно из колен двухжидкостного манометра, работающего так, чтобы поверхность раздела между фазами поддерживалась в верхней или нижней части рабочего объема аппарата. Если

тяжелая) является сплошной. При прочих равных условиях обычно лучше диспергировать фазу с большей объемной скоростью, чтобы обеспечить большую величину поверхности контакта фаз.

Проектирование аппаратуры для процессов жидкостной экстракции основывается на законах равновесия фаз, уравнениях скоростей массопередачи и материальных балансов, а также на закономерностях, описывающих производительность оборудования. Ниже рассматриваются эти закономерности, за исключением вопросов производительности экстракционных аппаратов, которые будут освещены во втором томе.

МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ

Для проведения жидкостной экстракции применимы любые принципиальные схемы, возможные при осуществлении других массообменных процессов. В промышленных экстракционных процессах наиболее часто используют многоступенчатый противоточный контакт фаз в батареях смесителей и отстойников или тарельчатой колонне, а также непрерывный дифференциальный контакт в непрерывнодействующей насадочной или

распылительной колонне. В лабораторной практике обычно применяют периодический процесс при прямотоке фаз, осуществляемый в одной или нескольких ступенях.

Одноступенчатая экстракция. Простейшим и наиболее широко применяемым в лабораторных условиях методом экстракции является приведение в единичный контакт всего количества исходного раствора и экстрагента и отбор продуктов — рафината и экстракта (рис. VI-25, а). Этот метод наименее эффективен и редко применяется в промышленном масштабе. В подобном процессе всегда устанавливается состояние, очень близкое к равновесному; поэтому количество экстрагируемого вещества фиксировано равновесными соотношениями и количеством использованного экстрагента. Степень извлечения экстрагируемого вещества обычно мала, если объемное соотношение экстрагента и исходного раствора не очень велико (концентрация получаемого экстракта будет при этом весьма низкой). При однократной экстракции степень разделения компонентов исходного раствора относительно низка. Процесс может проводиться периодическим или непрерывным способом.

Многоступенчатая экстракция в перекрестном токе. Схема процесса (который называют также прямоточной многоступенчатой экстракцией) показана на рис. VI-25, б. Общее количество экстрагента делится на несколько частей. Исходный раствор обрабатывается этими частями свежего экстрагента в нескольких последовательно соединенных ступенях; рафинат из первой ступени обрабатывается свежим экстрагентом в следующей ступени и т. д.

При достаточном числе ступеней и достаточном расходе экстрагента можно достигнуть высокой степени исчерпывания рафината (т. е. удаления из него экстрагируемого вещества); однако при данном расходе экстрагента в каждой ступени полное извлечение экстрагируемого вещества может быть достигнуто лишь при бесконечном числе ступеней. Степень извлечения зависит от распределения экстрагента по ступеням. При постоянном коэффициенте распределения наилучшие результаты достигаются в случае равномерного распределения экстрагента по ступеням. Если даже растворитель, входящий в состав исходного раствора, практически нерастворим в экстрагенте, степень разделения компонентов исходного раствора будет невелика. Для получения высокой степени экстракции требуется чрезмерно большое объемное соотношение экстрагента и исходного раствора; при этом концентрация распределяемого компонента снижается в экстрактах, получаемых на последовательно соединенных ступенях.

Этот метод может применяться либо в периодическом процессе, проводимом в единичном смесителе-отстойнике, либо в непрерывном процессе при использовании ряда смесителей-отстойников, последовательно соединенных друг с другом (по ходу исходного раствора). Хорошо известный метод Сокслета соответствует описанному методу экстракции с бесконечным числом ступеней.

Непрерывная противоточная многоступенчатая экстракция. Схема процесса изображена на рис. VI-25, в. Свежий экстрагент и исходный раствор поступают с противоположных концов системы последовательно соединенных ступеней экстракции. Экстракт и рафинат движутся непрерывно через систему, противотоком друг к другу. При этом может быть использовано любое число ступеней (обычно 3—6). Процесс может проводиться либо в ряде смесителей-отстойников, либо в тарельчатой колонне (с тарелками различной конструкции). Противоточная многоступенчатая экстракция ана-

логична процессу разделения в тарельчатой дистилляционной колонне. При заданном количестве экстрагента и одинаковом числе ступеней эффективность описанного процесса выше эффективности многоступенчатой экстракции в перекрестном токе.

Непрерывная противоточная дифференциальная экстракция. Схема процесса показана на рис. VI-25, d. Одна из фаз распределяется (диспергируется) в другой фазе (сплошной), через которую она непрерывно движется в условиях противотока. Диспергироваться может экстрагент или исходный раствор. Процесс можно проводить в насадочной или распылительной (рис. VI-24) колонне.

При наступлении равновесия в системе теоретически достигается максимальная эффективность процесса. Действительные результаты определяются, однако, скоростью экстракции и эффективностью контакта, которые имеют место в реальной аппаратуре.

Непрерывная противоточная экстракция с флегмой. Схема процесса показана на рис. VI-25, e. Если один из компонентов исходного раствора частично растворим в экстрагенте, то с помощью противоточной экстракции нельзя полностью разделить этот раствор на компоненты. Теоретически предельным составом конечного экстракта является тот, который при бесконечно большом числе ступеней или бесконечной высоте колонны приближается к равновесному с исходным раствором¹.

Флегма может использоваться на одном или обоих концах экстракционной системы с целью повышения степени разделения компонентов исходной смеси². Орошение экстрактом осуществляется путем возврата части экстракта, из которого полностью или частично удален экстрагент (обычно флегма экстракта представляет собой экстрагируемое вещество, насыщенное экстрагентом). Аналогично флегма рафината представляет собой некоторую часть рафината, смешиваемую с вводимым в систему экстрагентом (обычно в соотношении, отвечающем насыщению рафината экстрагентом). В общем случае, при относительно низких концентрациях исходного раствора, использование флегмы экстракта повышает концентрацию распределяемого компонента в экстракте по отношению к равновесной с исходным раствором. Если флегма отбирается от экстракта или от экстракта и рафината, то исходный раствор подают в некоторую промежуточную точку системы или колонны; если же флегма вводится только на том конце, где отводится рафинат, то исходный раствор подают с противоположного конца установки.

Принцип орошения флегмой в процессах экстракции и дистилляции аналогичен: конечный экстракт при использовании флегмы может находиться в равновесии с рафинатом (или с экстрактом, из которого удалена часть экстрагента), обогащенным экстрагируемым веществом. Обычно применение флегмы в процессах экстракции связано с ограничениями, которые отсутствуют в процессах дистилляции. Возврат флегмы не должен приводить к полной взаимной растворимости компонентов на любом из концов системы, т. е. состав смеси жидкостей должен соответствовать двухфазной области. Плотность флегмы должна отличаться от плотности экстракта

¹ При изучении различных типов фазового равновесия для конкретных случаев можно убедиться, что наиболее высокая концентрация распределяемого компонента в экстракте не всегда соответствует его наибольшей концентрации в рафинате; в некоторых случаях повышенная концентрация в одной фазе соответствует более низкой равновесной концентрации в другой фазе.

² Целесообразность применения флегмы из рафината ставится под сомнение в работах Венера [Wehner, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 406 (1959)] и Скелланда [Skelland, Ind. Eng. Chem., 53, 799 (1961)].

(или рафината). Даже при наличии флегмы конечные экстракт и рафинат теоретически не могут содержать соответствующих чистых компонентов исходного раствора, за исключением того случая, когда экстрагент ограниченно смешивается с обоими компонентами исходной смеси (рис. VI-23, б). Если экстрагент полностью смешивается с экстрагируемым компонентом (рис. VI-23, а), то растворитель, входящий в состав исходного раствора, теоретически¹ может быть выделен абсолютно чистым, но конечный экстракт всегда будет представлять собой смесь двух компонентов.

Использование флегмы для более совершенного разделения исходного раствора на экстракт и рафинат требует применения больших количеств экстрагента, что эквивалентно большому расходу тепла в процессе дистилляции.

Применение флегмы позволяет достичь высокой степени разделения даже с мало селективными экстрагентами.

При возврате части рафината степень извлечения экстрагируемого вещества увеличивается даже в том случае, если экстрагент более селективен по отношению к растворителю, входящему в состав исходного раствора. Если на экстракцию подается водный раствор, а экстрагент селективен по отношению к воде, то растворенное вещество может быть полностью извлечено (вода при этом является отходом) при использовании экстрагента, предварительно насыщенного водой. Получаемый в этом процессе экстракт является, естественно, более разбавленным, чем исходный раствор. Это соответствует использованию для экстракции флегмы рафината.

Возможность применения флегмы должна быть определена применительно к конкретной экстракционной системе по имеющимся для нее равновесным данным.

том, отделяются последующей обработкой экстракта или рафината (т. е. продукта, содержащего целевой компонент).

Схема процесса приведена на рис. VI-26 для водного раствора, состоящего из компонентов А, В и С, и экстрагента, нерастворимого в водных растворах. Наиболее растворимым в экстрагенте является компонент С, а наименее растворимым — компонент А. В каждом из двух каскадов можно применять различные экстрагенты.

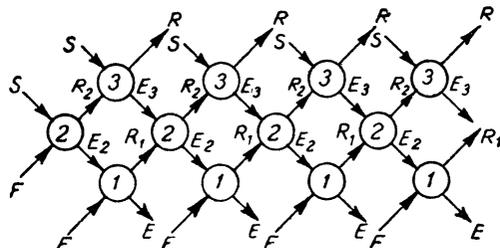


Рис. VI-27. Схема трехступенчатой противоточной экстракции:

S — свежий экстрагент; F — исходная смесь; R — рафинат; E — экстракт.

Периодическая псевдопротивоточная многоступенчатая экстракция. Рабочая схема, воспроизводящая процесс трехступенчатой экстракции в лабораторных условиях, показана на рис. VI-27.

РАВНОВЕСИЕ ФАЗ

Точное знание равновесных зависимостей имеет существенное значение для количественной оценки экстракционных процессов. По равновесным данным устанавливают требуемое количество экстрагента (и флегмы, если процесс проводится с флегмой). Движущая сила массопередачи также определяется термодинамическими соображениями. Так как весьма важным требованием является образование (в результате контактирования жидкостей) двух стабильных жидких фаз, то растворенные компоненты по крайней мере одной фазы должны резко отличаться по поведению от компонентов идеальной смеси. Соответственно экстрагент, обладающий высокой селективностью по отношению к одному из компонентов исходного раствора, должен являться смесью веществ, в которой остальные компоненты имеют высокие коэффициенты активности и удаляются из экстрагента при достижении равновесия. Поэтому при получении количественных зависимостей, выражающих равновесие фаз в системах жидкость — жидкость, приходится использовать способы выражения термодинамических свойств неидеальных растворов.

Треугольные фазовые диаграммы

Два основных типа фазовых диаграмм, представляющих интерес для жидкостной экстракции, показаны на рис. VI-23; они могут выражать состояние одной и той же тройной системы в различных условиях.

На рис. VI-28 показано как будет вести себя тройная система при изменении температуры (изменение давления обычно имеет пренебрежимо малое влияние на равновесие в системах жидкость — жидкость вследствие малых парциальных объемов компонентов). Достаточно высокая температура превышает значение критической

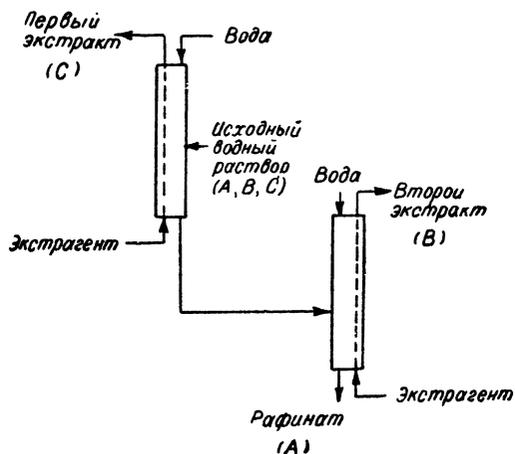


Рис. VI-26. Двухкаскадная установка для выделения из смеси одного компонента.

Выделение из смеси одного компонента. Жидкостная экстракция может быть применена для отделения одного из компонентов от нескольких других компонентов исходного раствора. Это осуществляется путем экстрагирования целевого компонента, причем другие компоненты, в той или иной степени извлекаемые экстрагентом,

¹ При бесконечном числе ступеней — Прим. ред.

температуры растворения для всех пар компонентов. Когда же температура снижается до значения T_{AS} , пара компонентов A и S начинает образовывать две фазы.

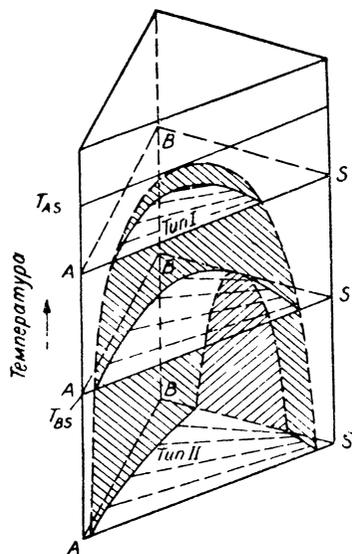


Рис. VI-28. Влияние температуры на равновесие тройной системы жидкость — жидкость.

Ниже температуры T_{AS} , как видно из изотермического (горизонтального) сечения трехмерной диаграммы, система ведет себя подобно системе типа I. Дальнейшее снижение температуры увеличивает двухфазную область, и когда температура становится равной T_{BS} , до-

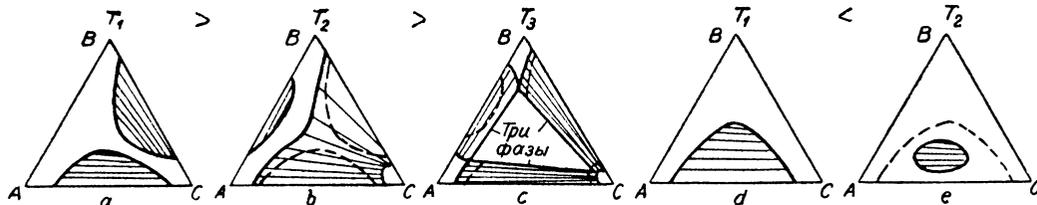


Рис. VI-29. Влияние температуры на равновесие некоторых тройных систем жидкость — жидкость.

стигается критическая температура растворения смеси компонентов B и S ; при этом кривая, ограничивающая двухфазную область тройной системы, касается линии BS . При дальнейшем снижении температуры система ведет себя подобно системе типа II.

Из рис. VI-28 видно, что экспериментальные данные по критическим температурам растворения бинарных систем, состоящих из чистых компонентов в смеси с различными растворителями, могут быть использованы в качестве ориентира при выборе экстрагента. Как указывает ряд авторов¹, экстрагент S , обладающий более

низкой критической температурой растворения в смеси с компонентом B , способен более селективно извлекать его при экстракции из смесей, содержащих компоненты A и B . Если смеси AS и BS находятся при температурах более низких, чем их критические температуры, то экстрагент будет более селективно извлекать тот из компонентов, критическая температура растворения которого ниже.

Кроме диаграмм для систем I и II (рис. VI-23) известны также другие типы фазовых диаграмм. Они заслуживают внимания, так как характеристики систем, изображаемых этими диаграммами, не всегда благоприятны для осуществления экстракции. Такие случаи возможны при экстремальных температурах для некоторых тройных систем, отличающихся нормальным равновесным распределением при других температурах.

На рис. VI-29 показаны различные варианты равновесного распределения для некоторой гипотетической тройной смеси, поведение которой существенно меняется с падением температуры. Из рис. VI-29, с видно, что все три пары компонентов имеют температуру ниже их критической температуры растворения; при этом область сосуществования трех фаз находится в центре диаграммы. Согласно рис. VI-29, e, пара компонентов A и S становится полностью взаимно растворимой при возрастании температуры, но двухфазная область продолжает существовать внутри треугольной диаграммы.

Термодинамические основы равновесия в системах жидкость — жидкость

Равновесное распределение компонента B между двумя жидкими фазами имеет место при равенстве его активностей a в обеих фазах

$$a'_B = a''_B \quad (VI-91)$$

или, в случае введения коэффициента активности γ :

$$K = \frac{x_{B'}}{x_{B''}} = \frac{\gamma_{B''}}{\gamma_{B'}} \quad (VI-92)$$

где K — коэффициент распределения; x — мольная доля компонента в фазе.

Уравнение (VI-92) применимо для каждого из трех компонентов тройной системы. В данном случае, однако, рассмотрим распределение компонента B между неразстворимыми жидкостями, причем фаза с индексом ' является почти чистым компонентом S , а фаза с индексом '' — почти чистым компонентом A . Тогда $\gamma_{B'}$ представляет собой коэффициент активности компонента B в бинарной системе AS , $\gamma_{B''}$ — коэффициент активности

¹ Treybal, Liquid Extraction, New York, 1963. — Francis, Ind. Eng. Chem., 36, 764, 1096 (1944). — Drew, Hixson, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 40, 675 (1944). — Hixson, Bockelmann, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 891 (1942)

ТАБЛИЦА VI-55

Коэффициенты распределения для водных систем

Компонент *B* распределяется между почти взаимно нерастворимыми компонентами *A* и *C*; компонент *C* — вода.

Компоненты		Температура, °C	Коэффициент распределения K^1
<i>B</i> (растворенное вещество)	<i>A</i>		
Азотная кислота	Этиловый (диэтиловый) эфир	25	0,012
	Аммиак	25	0,040
Анилин	Хлороформ	25	0,0042
	Четыреххлористый углерод	25	3,0
Ацетон	Ксилол	25	7,7
	Толуол	0	0,48
	Толуол	20	0,49
		30	0,51
	Хлороформ	25	5,5
	Четыреххлористый углерод	25	0,44
Бензойная кислота	Бензол	6	4,0
		20	4,3
		25	1,8
	Хлороформ	10	4,2
		25	2,4
		40	3,2
Бром	Четыреххлористый углерод	0	20
		25	27
		40	30
	Хлороформ	0	0,71
Двуокись серы	Хлороформ	20	0,71
		0	0,85
Двуокись хлора	Четыреххлористый углерод	25	0,63
	Диаэтиламин	25	0,63
	Бензол	25	0,20
	Ксилол	18	0,48
	Толуол	25	0,63
		32	0,90
Изопропиловый спирт	Хлороформ	25	2,2
	Бензол	25	0,50
Иод	Толуол	25	0,21
	Четыреххлористый углерод	25	55
Уксусная кислота	Бензол	15	0,012
		25	0,023
	Бромформ	25	0,083
	Этиловый (диэтиловый) эфир	0	0,56
		15	0,48
		25	0,45
	о-Ксилол	25	0,042
	Хлороформ	20	0,028
	Четыреххлористый углерод	25	0,059
	Фенол	Бензол	25
	Ксилол	25	1,4
	Хлороформ	25	2,8
	Четыреххлористый углерод	25	0,36
	Хлор	Четыреххлористый углерод	0
Этанол	Бензол	25	1,1

компонента *B* в бинарной системе *AB*. Если количество компонента *B* в каждой из фаз очень мало (подобно тому, как в системах, приведенных в табл. VI-55), коэффициент распределения связан с константами *A* в уравнениях Маргулеса или Ван-Лаара следующей зависимостью:

$$\lg K = A_{BA} - A_{BS} \quad (\text{VI-93})$$

Значения подобных констант приводятся в литературе¹; ими можно пользоваться при определении фазового равновесия в системах, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

Пример 6. Определить коэффициент распределения ацетона между водой и хлороформом. Значения коэффициентов активности, определенные по экспериментальным данным для равновесия жидкость — пар, приводятся ниже:

Система	Константа Маргулеса	Литература
Ацетон (<i>B</i>) — вода (<i>A</i>)	$A_{BA} = 0,79$	Beare, McVicar, Ferguson, J. Phys. Chem., 34 1310 (1930)
Ацетон (<i>B</i>) — хлороформ (<i>S</i>)	$A_{BS} = -0,57$	Muller, Kearns, J. Phys. Chem., 62, 1441 (1958)

Вводя эти значения в уравнение (VI-93), получим:

$$K_B = 10^{0,79 + 0,57} = 22,9$$

Для того чтобы выразить коэффициент распределения в функции от молярных концентраций вместо молярных долей (для сравнения с данными табл. VI-55), вводим молекулярные веса и плотности воды и хлороформа:

$$K = 22,9 \frac{18}{1} \cdot \frac{1,5}{119,5} = 5,2 \frac{\text{моль/л в фазе хлороформа}}{\text{моль/л в водной фазе}}$$

Это близко к значению $K = 5,5$, приведенному в табл. VI-55.

Если взаимная растворимость компонентов *A* и *S* должна быть принята во внимание при расчете бинарной кривой на треугольной диаграмме, условие равенства активностей при равновесии должно удовлетворяться для каждого из трех компонентов. В принципе это возможно, хотя и требует довольно длительных вычислений по известным выражениям коэффициентов активности компонентов в трехкомпонентных растворах. При этом необходимо, чтобы были известны не только численные значения шести бинарных констант, но также величины тройных констант. Расчеты производят методом последовательных приближений, подбирая шесть концентраций компонентов (в молярных долях) для двух фаз; эти концентрации должны удовлетворять трем уравнениям активностей и двум уравнениям, в которых молярные доли суммируются и приравняются к единице.

Более простой и ограниченно годный, но имеющий практическое значение способ расчета основан на определении положения хорд равновесия, соединяющих обе ветви бинальной кривой, построенной по экспериментальным точкам. Так, если величины x_A , x_B и x_S известны вдоль всей бинальной кривой, но соответствующие им точки x_A' , x_B' , x_S' и x_A'' , x_B'' , x_S'' на

¹ $K = C_B(A)/C_B(C)$, где C_B — концентрация компонента *B* в растворе, г/л. Значения K экстраполированы на концентрацию компонента *B*, равную нулю (International Critical Tables, vol. III, 1928, p. 418).

¹ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II, T. 2a, Berlin, 1960, S. 336.

концах хорд равновесия не известны, их можно определить простым способом¹. Для этого при расчете равновесия необходимо знать величину коэффициента избирательности (селективности) β :

$$\beta = \frac{x_{BS}}{x_{AS}} \cdot \frac{x_{AA}}{x_{BA}} = \frac{AS}{BS} \cdot \frac{BA}{AA} \quad (VI-94)$$

Чем больше величина β , тем более избирательным является экстрагент при взаимодействии с компонентами A и B . В уравнении (VI-94) x_{BS} и x_{BA} представляют собой молярные доли компонента B в фазе, обогащенной экстрагентом (экстракте), и в фазе, обогащенной компонентом B (рафинате); x_{AS} и x_{AA} являются молярными долями компонента A в тех же фазах.

Пример 7. Определить коэффициент избирательности β для системы этанол—вода—этилацетат (этилацетат—экстрагент) и сравнить расчетные величины с экспериментальными данными Бича и Глэдстона² для той же системы при 20°С. Известны следующие данные для трех бинарных систем: а) для системы этилацетат—этанол Фурнас и Лэйтон³ определяли равновесные составы пара и жидкости при давлении 1 атм; значения коэффициентов активности соответствуют $A_{BS} = 0,34$ и $A_{SB} = 0,36$; б) для системы этанол—вода данные по равновесию жидкость—пар при 20°С дают значения $\lg \gamma$, отвечающие $A_{BA} = 0,63$ и $A_{AS} = 0,38$; с) для системы вода—этилацетат значения A не определялись, но данные по взаимной растворимости известны⁴. При 20°С две фазы содержат 7,94 и 96,99 масс. % этилацетата соответственно.

В книге Трейбала¹ этот пример решен с помощью уравнений Ван-Лаара второго порядка для тройных систем. Расчеты, приведенные ниже, выполнены для сравнения с помощью уравнений Маргулеса третьего порядка. Как будет видно, коэффициенты распределения, полученные обоими методами, совпадают.

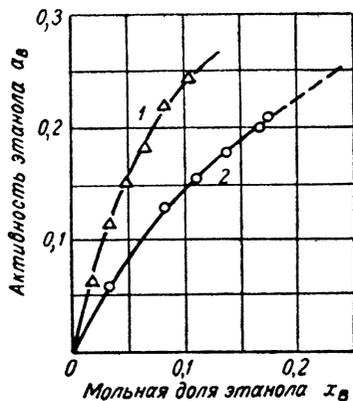


Рис. VI-30. Расчетные значения активностей этанола в системе этанол—вода—этилацетат:

1—слой, обогащенный водой; 2—слой, обогащенный этилацетатом.

Решение. Прежде всего необходимо определить константы Маргулеса для системы вода (A)—этилацетат (S). С помощью уравнений Маргулеса для бинарных систем можно получить уравнение, связывающее составы сосуществующих фаз, путем приравнивания активностей в этих фазах. Решая это уравнение

ние относительно константы Маргулеса A , получаем:

$$A_{SA} = \frac{\lg(x_{AS}/x_{AA})}{2(A_{SA}/A_{AS}-1)^{M-2}(A_{SA}/A_{AS}-1)^N} \quad (VI-95)$$

$$\frac{A_{AS}}{A_{SA}} = \frac{2(M-N)\lg(x_{SS}/x_{SA}) + (W-2Z)\lg(x_{AS}/x_{AA})}{2(W-Z)\lg(x_{AS}/x_{AA}) + (M-2N)\lg(x_{SS}/x_{SA})} \quad (VI-96)$$

где

$$M = x_{SA}^2 - x_{SS}^2; N = x_{SA}^3 - x_{SS}^3; W = x_{AA}^2 - x_{AS}^2; Z = x_{AA}^3 - x_{AS}^3$$

Подставляя величины $x_{AS} = 0,1321$, $x_{SS} = 0,8679$, $x_{SA} = 0,01738$, $x_{AA} = 0,9826$, полученные на основе заданного содержания компонентов (в массовых долях), находят из уравнений (VI-95) и (VI-96) следующие численные значения A_{AS} и A_{SA} (первый

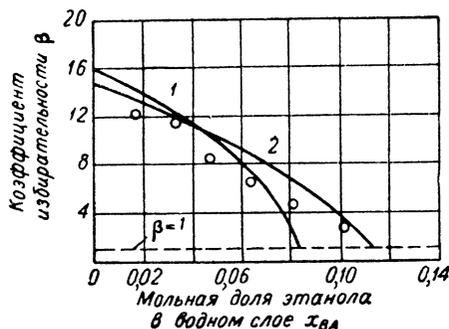


Рис. VI-31. Равновесное распределение этанола между водой и этилацетатом: 1—расчитано по уравнениям Ван-Лаара второго порядка (по Трейбалу); 2—расчитано по уравнениям Маргулеса третьего порядка.

индекс относится к компоненту, молярная доля которого задана, второй индекс — к компоненту, из которого, в основном, состоит фаза):

$$\frac{A_{AS}}{A_{SA}} = 0,6323; A_{AS} = 1,00; A_{SA} = 1,60$$

По Трейбалу, при расчете с помощью уравнений Ван-Лаара для той же пары компонентов и тех же условий было получено:

$$\frac{A_{AS}}{A_{SA}} = 0,566; A_{AS} = 1,03 \text{ и } A_{SA} = 1,79$$

Величины шести бинарных констант подставлялись затем в уравнение Маргулеса для тройных систем¹ с целью определения коэффициентов активности компонентов A и B в двух жидких фазах при составах, отвечающих экспериментально определенной бинодальной кривой. Были получены следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_B = & x_A^2 [A_{BA} + 2x_B (A_{AB} - A_{BA})] + \\ & + x_S^2 [A_{BS} + 2x_B (A_{SB} - A_{BS})] + \\ & + x_A x_S [1/2 (A_{AB} + A_{BA} + A_{BS} + A_{SB} - A_{AS} - A_{SA}) + \\ & + x_B (A_{AB} - A_{BA} + A_{SB} - A_{BS}) + \\ & + (x_A - x_S) (A_{AS} - A_{SA}) - (1 - 2x_B) C^0] \quad (VI-97) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg \gamma_A = & x_S^2 [A_{AS} + 2x_A (A_{SA} - A_{AS})] + \\ & + x_B^2 [A_{AB} + 2x_A (A_{BA} - A_{AB})] + \\ & + x_S x_B [1/2 (A_{AS} + A_{SA} + A_{AB} + A_{BA} - A_{SB} - A_{BS}) + \\ & + x_A (A_{SA} - A_{AS} + A_{BA} - A_{AB}) + \\ & + (x_S - x_B) (A_{SB} - A_{BS}) - (1 - 2x_A) C^0] \quad (VI-98) \end{aligned}$$

¹ Трейбал, Liquid Extraction, New York, 1963.

² Beech, Gladstone, J. Chem. Soc., 1938, 67.

³ Furnas, Leighton, Ind. Eng. Chem., 29, 709 (1937).

⁴ International Critical Tables, vol. III, 1928.

¹ Wohl, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 215 (1946); Chem. Eng. Progr., 49, 216 (1953).

Опытное значение константы C^0 неизвестно, но по Кольборну величина C^0 может быть принята равной нулю.

В табл. VI-56 приведены полученные экспериментально значения мольных долей каждого из трех компонентов, отвечающие различным точкам бинадальной кривой, соответствующие коэффициенты активности компонента B , а также рассчитанные по этим коэффициентам величины активностей. Составы на концах хорд равновесия найдены по графику зависимости активности компонента B в фазах, обогащенных A и S , от мольной доли x_B компонента B (рис. VI-30). Хорда равновесия соединяет точки одинаковой активности; эти точки могут быть найдены путем графической интерполяции.

В табл. VI-57 сравниваются экспериментальные и расчетные данные по точкам, лежащим на хорде равновесия.

На рис. VI-31 сопоставлены экспериментальные и расчетные величины коэффициента избирательности β . Последние определялись по уравнению:

$$\beta_{BA} = \frac{x_{BS}/x_{AS}}{x_{BA}/x_{AA}} = \frac{y_{AS}}{y_{BS}} \cdot \frac{y_{AB}}{y_{AA}} \quad (\text{VI-99})$$

ТАБЛИЦА VI-56

Расчет активностей (к примеру 7)

Координаты бинадальной кривой			Расчетные величины	
x_A (вода)	x_S (этилацетат)	x_B (этанол)	y_B	a_B
Слой, обогащенные водой				
0,983	0,01738	0	3,91	0
0,966	0,01772	0,01718	3,66	0,0628
0,947	0,0194	0,0335	3,40	0,1140
0,932	0,0219	0,0473	3,21	0,1517
0,909	0,0263	0,0645	2,97	0,1914
0,886	0,0335	0,0812	2,71	0,220
0,847	0,0496	0,1034	2,36	0,244
Слой, обогащенные этилацетатом				
0,1321	0,8679	0	1,915	0
0,1520	0,815	0,0330	1,775	0,0586
0,2055	0,711	0,0837	1,543	0,1291
0,2545	0,634	0,1110	1,405	0,1560
0,294	0,569	0,1368	1,312	0,1795
0,396	0,437	0,1678	1,196	0,2007
0,522	0,303	0,1754	1,196	0,2098

ТАБЛИЦА VI-57

Сравнение экспериментальных и расчетных сопряженных равновесных составов фаз (к примеру 7)

Система вода (A) — этанол (B) — этилацетат (S) при 20° С.

x_{BA} (эксп.)	x_{BS} (эксп.)	x_{BS} (расч.)	
		Слой, обогащенный этилацетатом	
		по уравнениям Ван-Лаара	по уравнениям Маргулеса
0	0	0	0
0,01718	0,0330	0,038	0,036
0,0335	0,0837	0,076	0,072
0,0473	0,1110	0,110	0,106
0,0645	0,1368	0,156	0,145
0,0812	0,1678	0,183	0,186
0,1034	0,1754	—	0,226

Термодинамический анализ равновесия четырёхкомпонентных смесей

Такой анализ бывает полезен в тех случаях, когда экстрагент представляет сам по себе смесь двух веществ или когда два экстрагента (компоненты 3 и 4) частично взаимно растворимы и используются для улучшения распределения компонентов исходного раствора (компоненты 1 и 2) между фазами, обогащенными компонентами 3 и 4. Приравнивая активности сначала компонента 1, а затем компонента 2 в фазах и вводя коэффициенты активности, находят величину коэффициента избирательности из выражения:

$$\beta_{12} = \frac{x_{13}/x_{23}}{x_{14}/x_{24}} = \frac{(y_1/y_2)_4}{(y_1/y_2)_3} \quad (\text{VI-100})$$

В этом уравнении x_{13} , например, представляет собой мольную долю компонента 1 в фазе, состоящей в основном из экстрагента — компонента 3; выражение $(y_1/y_2)_3$ показывает отношение коэффициентов активности компонентов 1 и 2 в фазе, обогащенной компонентом 3. Если взаимная растворимость экстрагентов мала, то каждая фаза представляет собой трехкомпонентный раствор, выражение коэффициента активности для которого приведено выше. При наличии заметной взаимной растворимости необходимы уравнения, выражающие коэффициенты активности для четырехкомпонентных систем.

Джордан и др.¹ рассмотрели возможность применения зависимостей типа уравнений Маргулеса для четырехкомпонентных систем.

Уравнение третьего порядка для коэффициента активности компонента 1, аналогичное предложенному Джорданом, но представленное в обобщенной форме, позволяющей применить его для любого числа компонентов, имеет следующий вид:

$$\lg y_1 = x_2^2 A_{12} + 2x_1 x_2 \left[(1-x_1) A_{21} - x_2 A_{12} \right] + \left. \begin{aligned} &+ x_3^2 A_{13} + 2x_1 x_3 \left[(1-x_1) A_{31} - x_3 A_{13} \right] + \\ &+ x_4^2 A_{14} + 2x_1 x_4 \left[(1-x_1) A_{41} - x_4 A_{14} \right] - \end{aligned} \right\} (a)$$

$$\begin{aligned} &- 2x_2 x_3 (x_2 A_{32} + x_3 A_{23}) - 2x_3 x_4 (x_3 A_{43} + x_4 A_{34}) - \\ &- 2x_2 x_4 (x_2 A_{42} + x_4 A_{24}) + \end{aligned} \left. \right\} (b)$$

$$\begin{aligned} &+ x_2 x_3 \left(1 - 2x_1 \right) \left(\frac{1}{2} \sum_{123} - C_{123}^0 \right) + \\ &+ x_3 x_4 \left(1 - 2x_1 \right) \left(\frac{1}{2} \sum_{134} - C_{134}^0 \right) + \\ &+ x_2 x_4 \left(1 - 2x_1 \right) \left(\frac{1}{2} \sum_{124} - C_{124}^0 \right) - \left. \right\} (c) \\ &- 2x_2 x_3 x_4 \left(\frac{1}{2} \sum_{234} - C_{234}^0 \right) \left. \right\} (d) \end{aligned} \quad (\text{VI-101})$$

где $\sum_{ijk} = A_{ij} + A_{ji} - A_{jk} + A_{kj} + A_{ik} + A_{ki}$.

¹ Jordan, Gerster, Colburn, Wohl, Chem. Eng. Progr., 46, 601 (1950).

Уравнение (VI-101) подразделено на части, каждая из которых может быть продолжена для добавочных компонентов без изменения структуры членов уравнения, приведенных выше. Первая группа (а) получена из двойных членов (в выражении избыточной свободной энергии), содержащих x_1 в качестве множителя; вторая группа (b) получена из двойных членов, не содержащих x_1 ; третья группа (с) получена из тройных членов с множителями x_1 и четвертая группа (d) — из тройных членов, не содержащих x_1 . По-видимому, величина C^0 может быть принята равной нулю для всех смесей (исключая смеси, для которых возникают отрицательные отклонения).

Уравнение (VI-101) несколько упрощается в тех случаях, когда используют логарифм отношения активностей, требуемый для определения коэффициента распределения:

$$\lg \frac{y_1}{y_2} = x_2^2 A_{12} - x_1^2 A_{21} - 2x_1 x_2 (A_{12} - A_{21}) + x_3 [x_3 (A_{13} - A_{23}) + 2x_1 A_{31} - 2x_2 A_{32}] + x_4 [x_4 (A_{14} - A_{24}) + 2x_1 A_{41} - 2x_2 A_{42}] + (x_2 - x_1) \left[x_3 \left(\frac{1}{2} \sum_{123} - C_{123}^0 \right) + x_4 \left(\frac{1}{2} \sum_{124} - C_{124}^0 \right) \right] + x_3 x_4 \left(\frac{1}{2} \sum_{134} - C_{134}^0 - \frac{1}{2} \sum_{234} + C_{234}^0 \right) \quad (VI-102)$$

Константы, не содержащие компонентов 1 или 2, из уравнения (VI-102) исчезли.

Уравнение это может быть использовано для определения по данным для бинарных систем влияния на тройную систему добавки четвертого компонента. Оно может быть также применено к трехкомпонентным системам, если принять $x_4=0$.

Эмпирическое выражение равновесия в системах жидкость — жидкость с помощью диаграмм селективности

Одним из наиболее важных свойств хорошего экстрагента S является его способность избирательно извлекать компонент A из смеси A и B ; при этом отношение количеств компонентов A и B в фазе экстракта после удаления экстрагента должно превышать отношение тех же компонентов в фазе рафината без экстрагента. Коэффициент избирательности β (селективность) аналогичен относительной летучести в процессах дистилляции [уравнение (VI-99)]:

$$\beta_{BA} = \frac{x_{BS}/x_{AS}}{x_{BA}/x_{AA}}$$

Важное значение этой величины видно из треугольной диаграммы для системы ABS (рис. VI-32). Здесь PR — хорда равновесия, соединяющая точки P и R , которые выражают равновесные составы фазы, обогащенной компонентом A , и экстрагента S . Точка Q выражает состав смеси, полученной в рассматриваемом случае при контакте фаз на одной ступени. Составы фаз, без учета содержания в них экстрагента, лучше всего позволяют судить об обогащении, достигаемом на данной ступени. Эти составы (X_{AA} , X_{AS} , X_{BA} и X_{BS}) могут быть определены путем проведения прямых из вершины диаграммы, отвечающей чистому экстрагенту S , через точки P и R до пересечения со стороной AB .

Простой расчет показывает, что коэффициент избирательности β имеет то же численное значение при выражении его через составы X , не учитывающие содержания экстрагента в фазах, и через мольные доли x компонентов в сосуществующих фазах:

$$\beta_{BA} = \frac{x_{BS}/x_{AS}}{x_{BA}/x_{AA}} = \frac{x_{BS}/X_{AS}}{X_{BA}/X_{AA}} = \frac{C_{BS}/C_{AS}}{C_{BA}/C_{AA}} \quad (VI-103)$$

Следовательно, значение β_{AB} не меняется также и в том случае, если этот коэффициент выражают через объемные концентрации C в фазах.

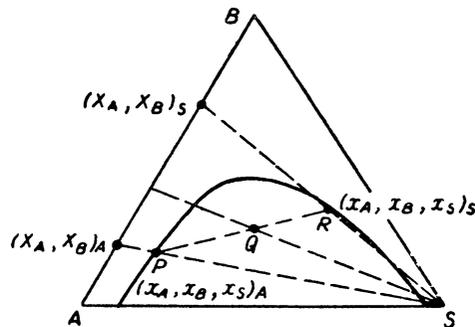


Рис. VI-32. Определение составов (без учета содержания экстрагента) для системы типа I жидкость — жидкость.

При выборе экстрагента для тройной системы ABS исходят обычно из того, что бинарной смесью, для разделения которой проводится процесс экстракции, является пара компонентов A и B ; компонент S представляет собой третий (экстрагирующий) компонент, выбранный для проведения разделения. Однако те же

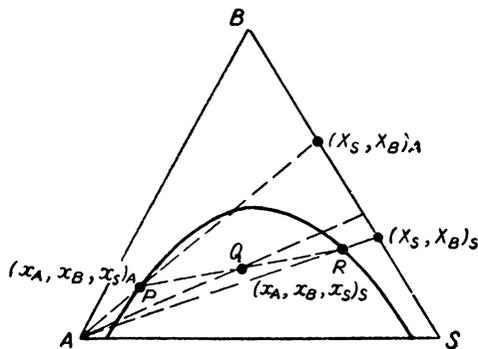


Рис. VI-33. Определение составов (без учета содержания экстрагента) для системы типа I жидкость — жидкость. Экстрагент — компонент A .

данные по равновесию тройной смеси применимы для варианта, в котором B и S являются компонентами бинарной системы, подлежащей разделению, а компонент A — экстрагент, выбранный для осуществления процесса (рис. VI-33). Соответственно выражение коэффициента избирательности β для данной тройной

системы будет иметь вид:

$$\beta_{BS} = \frac{x_{BA}/x_{SA}}{x_{BS}/x_{SS}} = \frac{X_{BA}/X_{SA}}{X_{BS}/X_{SS}} \quad (\text{VI-104})$$

Применение того или иного выражения для β зависит от конкретных условий, в которых намечается проведение процесса экстракции.

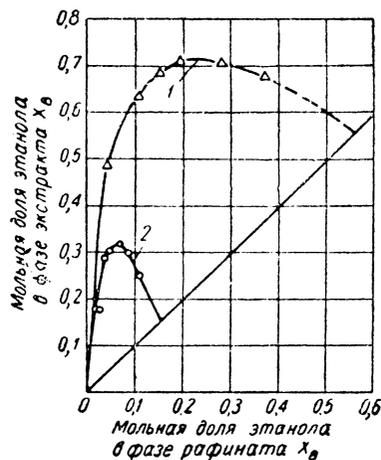


Рис. VI-34. Диаграмма селективности для системы типа I вода (A) — этанол (B) — этилацетат (S) при 20° С.

Экстрагенты: 1 — вода; 2 — этилацетат.

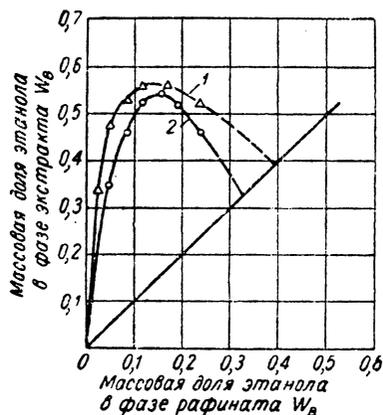


Рис. VI-35. Диаграмма селективности для системы типа I вода (A) — этанол (B) — этилацетат (S) при 20° С.

Экстрагенты: 1 — вода; 2 — этилацетат.

На рис. VI-34 и VI-35 показаны изменения содержания компонента B (без учета наличия экстрагента в фазе) в различных бинарных смесях, подвергаемых экстракции. На рис. VI-34 по оси абсцисс отложены мольные доли этанола X_B в системе вода — этанол — эти-

ацетат, на рис. VI-35 — массовые доли того же компонента W_B . Для кривой 1 экстрагентом является вода, для кривой 2 — этилацетат. В первом случае вода добавляется к бинарной смеси этанола и этилацетата для извлечения большего количества этанола, чем этилацетата; во втором случае обработка подвергается бинарная система этанол — вода, причем этилацетат в качестве экстрагента извлекает из исходного раствора больше этанола, чем этилацетата. В то время как у системы

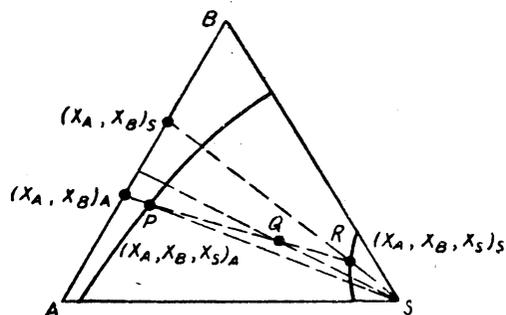


Рис. VI-36. Определение составов (без учета содержания экстрагента) для системы типа II жидкость — жидкость.

этанол — вода значения W_B для двух кривых (рис. VI-35) достаточно близки друг к другу, этого не наблюдается для значений X_B (рис. VI-34). В зависи-

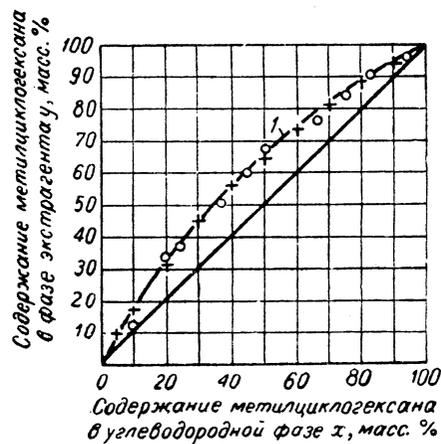


Рис. VI-37. Диаграмма селективности для системы гептан — метилциклогексан — анилин при 25° С и 1 атм (концентрации указаны без учета содержания анилина, являющегося экстрагентом):

1 — кривая равновесия $y = \beta x / [1 + (\beta - 1)x]$, где $\beta = 1,9$; \circ — экспериментальные точки; + — расчетные точки, полученные при среднем значении $\beta = 1,9$.

мости от наклонов хорд равновесия один из компонентов (A или S) является более селективным по отношению к компоненту B, чем другой.

Системы типа II, у которых двухфазная область простирается от одной стороны треугольной диаграммы до

другой, не имеют критических точек растворения (составы для такой системы показаны на рис. VI-36). В результате кривые селективности для этих систем простираются вдоль всей оси абсцисс, как показано на рис. VI-37 для тройной системы гептан—метилциклогексан—анилин; селективность β (на основе массовых долей) для этой системы постоянна и равна 1,9.

В системах, состоящих из двух пар ограниченно растворимых компонентов, только один из компонентов может служить в качестве экстрагента; здесь интервалы составов, соответствующих взаимной растворимости компонентов, находятся на двух сторонах диаграммы.

Корреляции для хорд равновесия

Интерполяция определенных экспериментально составов, отвечающих концам хорд равновесия, затруднительна, хотя для проектирования ступенчатых экстракторов необходимо знать расположение близлежащих

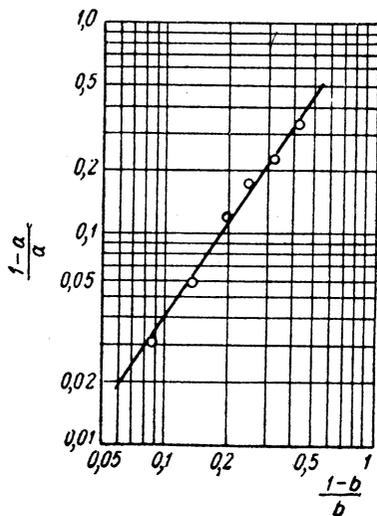


Рис. VI-38. Построение хорды равновесия по методу Отмера и Тобиаса для системы вода (A) — этанол (B) — этилацетат (S):

a — массовая доля экстрагента S в фазе, обогащенной S; b — массовая доля компонента A в фазе, обогащенной A.

хорд равновесия на треугольной диаграмме. Предложены различные методы экстраполяции и интерполяции экспериментальных данных¹.

Методы, предложенные Трейбалом и Отмером и Тобиасом, по-видимому, наиболее пригодны. Они основаны на том, что составы, отвечающие хордам равновесия, соответствуют обычно прямым линиям в логарифмических координатах. Методы эти более надежны в тех случаях, когда концентрации распределяемого компонента низки,

а фазы экстрагента и исходного раствора взаимно мало растворимы.

Отмер и Тобиас нашли, что данные по хордам равновесия для большого числа систем дают прямые линии при построении зависимости $(1-a)/a$ от $(1-b)/b$, где a — массовая доля экстрагента в фазе экстракта, а b — массовая доля компонента-растворителя (компонент A на рис. VI-32 и VI-36) в равновесной фазе raffinata.

На рис. VI-38 приведен график в координатах Отмера и Тобиаса для системы вода (A) — этанол (B) — этилацетат (S) при 20°С. Подобный график позволяет интерполировать и экстраполировать экспериментальные данные, если число их ограничено.

Экспериментальные данные по равновесию

Большое число тройных систем (содержащих по крайней мере две жидкие фазы), для которых опубликованы экспериментальные данные по равновесию, приведено в табл. VI-58 и VI-59. В последней графе этих таблиц указаны литературные источники, из которых можно получить соответствующие численные величины.

Обзоры экспериментальных данных по равновесию опубликованы рядом авторов¹. Значительное число ссылок на работы, в которых изучалось равновесие, содержится в ежегодных обзорах по жидкостной экстракции².

Кроме данных, приведенных в табл. VI-58 и VI-59, изотермы взаимной растворимости без хорд равновесия определены для ряда систем. Отсутствующие данные о хордах равновесия для этих изотерм иногда могут быть рассчитаны с помощью уравнений Ван-Лаара и Маргулеса, как было указано выше.

Методы экспериментального исследования равновесия сосуществующих фаз рассмотрены рядом авторов³.

В табл. VI-58 и VI-59 не включены данные для четырехкомпонентных смесей. Ссылки на работы, содержащие эти данные, можно найти в серии обзорных статей Элджина и Трейбала (см. сноску на стр. 439). Графическое изображение данных по равновесию для четырехкомпонентных смесей рассмотрено Трейбалом⁴.

Многокомпонентные системы

Если в системе больше четырех компонентов (такими являются, например, системы в процессах очистки минеральных или растительных масел), то выражение равновесия фаз в функции от свойств индивидуальных компонентов часто становится невозможным.

В этих случаях экстракционные процессы имеют целью разделение исходной смеси на фракции, отличающиеся по некоторому важному физическому свойству

¹ Francis, in „Solubilities of Inorganic and Organic Compounds“, Seidell and Linke, Supplement to 3 ed., p. 823–1122, New York, 1952. — Himmelblau, Brady, McKetta, Special Publ. 30, Bureau of Eng. Research, Univ. of Texas, 1959. — Irving, Williams et al., J. Chem. Soc., 1955, 1906. — Gladel, Durand, Rev. Inst. fr. pétrole, 10, 258 (1955); 11, 488 (1956).

² Elgin, Ind. Eng. Chem., 38, 23 (1946); 39, 23 (1947); 40, 53 (1948); 41, 35 (1949); 42, 47 (1950). — Treibal, Ind. Eng. Chem., 43, 79 (1951); 44, 53 (1952); 45, 58 (1953); 46, 91 (1954); 47, 536 (1955); 48, 511 (1956); 49, 514 (1957); 50, 463 (1958); 51, 378 (1959); 52, 262 (1960).

³ Alders, Liquid-Liquid Extraction, New York, 1955. — Smith, Braun, Ind. Eng. Chem., 37, 1047 (1945). — Othmer, Truger, White, Ind. Eng. Chem., 33, 1240 (1941).

⁴ Treibal, Liquid Extraction, New York, 1963.

¹ Brancker, Hunter, Nash, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 35 (1940). — Bachman, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 38 (1940). — Hand, J. Phys. Chem., 34, 1961 (1930). — Othmer, Tobias, Ind. Eng. Chem., 34, 693 (1942). — Treibal, Ind. Eng. Chem., 36, 875 (1944). — Campbell, Ind. Eng. Chem., 36, 1158 (1944).

Тройные системы, содержащие воду и два органических соединения

Литература к таблице приведена на стр. 448.

Компоненты	Температура, °C	Литература	Компоненты	Температура, °C	Литература
Аллиловый спирт —			Ацетон —		
диаллиловый эфир	22	210	тетрахлорэтилен	30	127
трихлорэтилен	25	63	толуол	—	73
четырёххлористый углерод	25 и т. кип.	63	1,1,2-трихлорэтан	25	166
Анилин —			трихлорэтилен	30	127
анилин солянокислый	25	147	Фенол	56,5	137
ацетон	30	27	фурфурол	25	93
бензол	25; 50	58	хлопковое масло	22; 45	208
гептан	25; 50	58	хлорбензол	25—26	117
глицерин	25; 75	43	хлороформ	25	10; 21; 61; 162
масляная кислота	20	5	четырёххлористый углерод	21	140
метилциклогексан	25; 50	58	этилацетат	30	207
молочная кислота	20	2	этилбутират	29	73
муравьиная кислота	15	122	этилпропионат	30	205
нитробензол	25	155	этиловый (диэтиловый) эфир	30	205
пропионовая кислота	30	4		25	86
толуол	25	154	Ацетонитрил —		
уксусная кислота	20	7	трихлорэтилен	20 и т. кип.	63
фенол	8,6; 25,4; 48; 66,3; 96,7	26	Бензол —		
этиловый спирт	0,25	160	анилин	25; 50	58
Антипирин —			ацетальдегид	18	116
пирокатехин	Разл.	212	ацетон	15; 30; 45	22
резорцин	Разл.	212	бутиловый спирт	25; 35	186
хлоральгидрат	Разл.	212	трет-бутиловый спирт	25	149
Ацетальдегид —			диметилформамид	20—50	213
амиловый спирт	18	116	диоксан	25	16
бензол	18	116	диэтиленгликоль	25	77
винилацетат	25	20	изобутиловый спирт	25	1
метиловый спирт	10; 20; 30	170	изопропиловый спирт	25	112
толуол	17	116	метиловый спирт	25	12
фурфурол	16	116	метилэтилкетон	25; 50	144
Ацетон —			монохлорбензолди-хлоруксусная кислота	25	217
амилацетат	30	205	морфолин	20—100	214
амиловый спирт	25	73	2-пиколин	20	29
анилин	30	27	пиридин	25	148; 153; 178; 189
бензин	25	86			
бензол	15; 30; 45	22	пропиловый спирт	15—60	156
бромбензол	0	18	пропионовая кислота	20	38
бутилацетат	20; 25	206	уксусная кислота	25	140
дибутиловый эфир	25—26	117		30; 40; 50; 60	55
винилацетат	20	124		25	61; 162
гексан	25	165		20	136
гептан	25	165		25; 35	179
глицерин	25	43	фенол	25	215
изобутиловый спирт	25	52		15; 30	216
ксилол	25—26	117	этиловый спирт	25	10; 106; 172; 184
масло селективной очистки	25	86			
метилацетат	30	205		25; 60	11
метилизобутилкетон	25—26	117		25; 50	103
метилэтилкетон	25	114		20; 25	162
пропилацетат	30	205		0; 20; 40	163
сероуглерод	21	140	этилизовалерат	25	106
тетрахлорэтан	25—26	117			

Продолжение

Компоненты	Температура, °С	Литература	Компоненты	Температура, °С	Литература
Бутиламин —			Изопропиловый спирт —		
монохлорбензол	25	217	диизопропиловый эфир	25	51
2,3-Бутиленгликоль —			пропилен	20; 60	88
ацетат метилвинил-карбинола	26; 50; 75	113	тетрахлорэтилен	25	49
бутилацетат	26; 50	113	толуол	25	15
бутиловый спирт	26; 50	113	хлопковое масло	25	180
диацетат 2,3-бутилен-гликоля	26; 75	113	хлороформ	20	64
Бутиловый спирт —			циклогексан	25	140
бензол	25; 35	186; 220	циклогексен	15; 25; 35	182
бутилацетат	25	125	этилацетат	0; 20	183
2,3-бутиленгликоль	26; 50	113	этиловый (диэтиловый) эфир	25	13
глицерин	25	43	этилхлорид	25	125
дибутиловый эфир	20; 40	219	Масляная кислота —		
диэтиленгликоль	15	90	метилизобутилкарбинол	30	204
метилбутилкетон	20; 40	100	этилбензоат	—	199
метиловый спирт	37,8	79	Масляный альдегид —		
толуол	0; 15; 30; 45; 60; 75; 90	108	этилацетат	37,8	79
3,5,5-триметилгексил-натрийсульфат	20	53	этиловый спирт	25	57
трихлорэтилен	25	143	Метилизобутилкетон —		
триэтиленгликоль	20; 40	23	азотная кислота	25	244
трет-Бутиловый спирт —			аконитовая кислота	25	239
бензол	25	149	бензойная кислота	27	243
бутилгипохлорид	0; 20; 40	221	пропионовая кислота	27; 29	243
этилацетат	0; 20	13	Метиловый спирт —		
Гексан —			амилацетат	30	237
втор-бутиловый спирт	38	234	ацетальдегид	10; 20; 30	170
пропиловый спирт	38	235	бензол	25	12
Глицерин —			бромбензол	0	18
трет-амиловый спирт	7,6; 25; 48,6	43	бутилацетат	30	237
анилин	25; 75	43	бутиловый спирт	0; 15; 30; 45; 60; 75; 90	108
ацетон	25	43	гексан	2—60	83
бензиловый спирт	25; 75	43	гексильовый спирт	28	238
бутиловый спирт	25	43	гептан	2—60	83
метилэтилкетон	20; 40	219	изоамиловый спирт	28	47
сахароза	25	43	<i>n</i> -крезол	35	225
циклогексанол	60	43	ксилол	20; 30; 40	65
Диацетоновый спирт —			метилацетат	25	35
стирол	25	36	метилметакрилат	25	85
этилбензол	25	36	метилнафталин	25; 35	225
Изоамиловый спирт —			нонан	2—60	83
метиловый спирт	28	47	октан	2—60	83
молочная кислота	25	211	октиловый спирт	28	238
пропиловый спирт	25	34	сероуглерод	20	140
этиловый спирт	0	18	сольвент-нафта	25; 60	80
15,5; 28		47	стирол	15	169
Изобутиловый спирт —			трихлорэтилен	25	86
ацетон	25	52		27,5	190
бензол	25	1		20—50	213
1,1,2,2-тетрахлорэтан	25	52	толуол	25	99
этилацетат	0; 20	13	фенол	25	225
этиловый спирт	0	18	хлорбензол	25	148
этиловый (диэтиловый) эфир	—	52	хлороформ	0	18
Изопропиловый спирт —			циклогексан	25	184
гексан	25	49	циклогексен	25	183
			четырёххлористый углерод	0	18
			этилацетат	0; 20	13
			этилбромид	0	18

Продолжение

Компоненты	Температура, °С	Литература	Компоненты	Температура, °С	Литература
Метилловый спирт —			Пропиловый спирт —		
этилбутират	30	237	изоамиловый спирт	25	34
этилпропионат	30	237	ксилол	20	240
Метилэтилкетон —			—	—	220
аконитовая кислота	25	239	пропилацетат	20; 35	157
ацетон	25	114	сероуглерод	20	140
бензин (авиацион-	25	107	толуол	20	140
ный)			—	25	253
бензол	25; 50	144	—	—	220
бутилцеллозольв	25	109	хлороформ	0	18
гексан	25	165	циклогексан	25; 35	182
гептан	25	165	четырёххлористый	0	18
глицерин	25	165	углерод	20	38
2-метилфуран	25	240	этилацетат	0; 20	13
сольвент-нафта	27	14	этиловый (диэтило-	—	125
2,2,4-триметилпентан	25	107	вый) эфир		
1,1,2-трихлорэтан	25	109	Пропионовая кислота —		
трихлорэтилен	25	109	анилин	30	4
уксусная кислота	27	194	бензол	25	140
фенол	20; 45; 75	242	—	30	254
хлорбензол	25	109	гексан	31	255
циклогексан	30	203	ксилол	31	255
Молочная кислота —			метилизобутилкар-	30	204
бутиловый спирт	22	236	бинол		
гексан	22	236	октан	25	256
дибутиловый эфир	22	236	сероуглерод	20	140
дихлоризопропило-	22	236	тетрахлорэтилен	31	255
вый эфир			о-толуидин	20	4
толуол	22	236	м-толуидин	20	6
Муравьиная кислота —			толуол	25	140
метилизобутилкарби-	30	204	трихлорэтилен	30	254
нол			хлорбензол	30	254
пропилформиат	25; 40	232	циклогексан	31	255
этилбензоат	—	199	циклогексен	31	255
Никотин —			четырёххлористый	25	38
керосин	64; 67; 70	245	углерод		
серная кислота	25	247	этилацетат	30	201
четырёххлористый	25	246	этилбензоат	—	199
углерод			этилбутират	30	201
Нитробензол —			этилпропионат	30	201
анилин	25	255	Салициловая кислота —		
уксусная кислота	56,5	175	аминопурин	Разл.	258
этиловый спирт	15	18	бензин	Разл.	259
Пиридин —			Сероуглерод —		
бензол	25	148; 153; 178; 189	ацетон	21	140
—			изопропиловый	20	140
ксилол	15—60	156	спирт		
толуол	25	178	метилловый спирт	20	140
хлоральгидрат	Разл.	212	пропиловый спирт	20	140
хлорбензол	25	111	пропионовая	20	140
четырёххлористый	15; 30	219	кислота		
углерод			уксусная кислота	20	140
Пропиленгликоль —			уксусный ангидрид	0; 18	222
сахароза	25	46	этиловый спирт	17—21	140
Пропиловый спирт —			Тетрахлорэтан —		
бензол	20	38	ацетон	25—26	117
бромбензол	0	18	изобутиловый спирт	25	52
бромтолуол	0	18	о-Толуидин —		
бутилацетат	—	125	масляная кислота	20	5
бутиловый спирт	38	235	молочная кислота	30	3
гексан	38	235	пропионовая	20	4
гептан	38	235	кислота		

Продолжение

Компоненты	Температура, °С	Литература	Компоненты	Температура, °С	Литература
<i>m</i> -Толуидин —			Уксусная кислота —		
масляная кислота	20	6	метилхлорид	19	200
пропионовая кислота	20	6	метилизобутилкетон	15	28; 145
уксусная кислота	20	6		22	117
Толуол —			метилциклогексанон	23—24	117
анилин	25	154; 188	метилэтилкетон	27	194
ацетальдегид	17	116	нитробензол	25	175
бромбензол	0	73	нитрометан	27	194
бутиловый спирт	30	53	октилацетат	23	117
диметиламин	24,4	44	сероуглерод	20	140
диэтиламин	25	187	пропилацетат	—	195
изопропиловый спирт	25	180	пропилен	25	49
метилловый спирт	25	99	<i>m</i> -толуидин	20	6
пиридин	25	178	толуол	25; 40; 55;	131
пропиловый спирт	20	140		65; 75	
пропионовая кислота	25	140		25	188
уксусная кислота	25; 40; 55;	131	трихлорэтилен	27	197
	65; 75			30	86
фурфурол	25	82		25	86
этиловый спирт	0; 20; 40	163	фенхон	23—24	116
	25	181	фурфурол	20; 25; 30	120
Трихлорэтан —				27	194
ацетон	25	166	хлорбензол	25	112
метилэтилкетон	25	109	хлороформ	25	21; 162
Трихлорэтилен —				18; 25	190
аллиловый спирт	25 и т. кип.	63	циклогексанол	27	194
ацетонитрил	20 и т. кип.	123	циклогексанон	18	198
метилловый спирт	25	86	циклогексилацетат	23—24	117
метилэтилкетон	25	109	четырёххлористый	25	86; 148; 19;
никотин	17	129	углерод	27	197
уксусная кислота	25	86		27,5	86
этиловый спирт	25	30	эпихлоргидрин	10	92
Уксусная кислота —			этилацетат	20	198
анилин	20	7		25	28; 60
бензальдегид	15; 25; 40; 80	191		30	158
бензин (прямой	25	49	этилбензоат	—	199
гонки)			2-этилгексановая	25	115
бензол	30; 40; 50; 60	55	кислота		
	60—120	192	этилидендиацетат	25	152
	25	61; 162; 193	2-этилмасляная	25	115
	20	136	кислота		
	25; 35	179	этиловый (диэтило-	25	97
бутилацетат	—	195	вый) эфир	19	200
винилацетат	28	151	этилпропионат	28	201
гексан	31	203	<i>m</i> -Фенилендиамин —		
гептадеканол	25; 50	171	резорцин	Разл.	212
3-гептанол	25	202	Фенол —		
дибутиловый эфир	25	117	амилены	25	49
диизобутилкетон	23—24	117	анилин	8, 6; 25, 4; 48;	26
диизопропилкарби-	24—25	117		66,3; 96,7	
нол			ацетон	56,5	137
диметиламин	25	56	бензол	25	70; 215
изоамилацетат	23—24	117		15; 30	216
изобутиловый спирт	27	194	бутилацетат	20; 40; 60	248
изофорон	24	117		44,4	249
изопропилацетат	20	198	α -метилстирол	45; 70	25
изопропиловый эфир	20	8		—	250
	23—24	117	триэтиламин	—2,7; 10; 57;	101
капроновая кислота	25	115		75	
креозот	34	197	Фурфурол —	15; 35	251
метилацетат	—	195	ацетальдегид	16	116
метилизобутилкар-	30	204	ацетон	25	93
бинол					

Продолжение

Компоненты	Температура, °С	Литература	Компоненты	Температура, °С	Литература
Этиловый спирт — изобутилбромид	0	18	Этиловый спирт — четырёххлористый	0	18
о-ксилол	0	18	углерод		
м-ксилол	0; 19	68	этилацетат	0; 20	13
	0; 50	103		0	18
п-ксилол	15	18		25	102
масляный альдегид	25	57		70	229
мезитилен	0	18	этилбромид	0	18
метиланилин	0	18	этилбутират	0	18
нитробензол	15	18	этилвиниловый эфир	25	148
п-нитротолуол	0	18	этиленхлорид	0	18
втор-октиловый спирт	28	230	этилиденхлорид	0	18
октен	0; 25	110	этиловый (диэтило- вый) эфир	0	18; 33
пинен	0	18			
салициловая кислота	25	87		25	69; 84; 102
сероуглерод	17—21	140		-15	89
толуол	0; 20; 40	156		15	98
	25	181	этилпропионат	0	18
триэтиламин	30	101	Этиловый (диэтиловый) эфир —		
2, 2, 4-триметилпентан	0; 25	110	ацетон	25	86
трихлорэтилен	25	30	изопропиловый спирт	25	125
	20; 67	130	малоновая кислота	15	81
фенетол	0	18	триэтиламин	0; 12,4; 30,5	101
фурфурол	25	40	уксусная кислота	25	97
хлопковое масло	30	64	этиловый спирт	0	18; 33
хлороформ	0	18		25	69; 84; 102
	25	102		-15	89
циклогексан	25	161; 177		15	98
циклогексен	25	183	янтарная кислота	15; 20; 25	48

ТАБЛИЦА VI-59

Неводные тройные системы

Литература к таблице приведена на стр. 448.

Компоненты	Температура, °С	Литература	Компоненты	Температура, °С	Литература
Анилин —			Ацетилен — этан — этилен	4,4; 15,6	94
гептан — 1, 2-дихлор- этилен	20; 40; 60	263	Ацетон — этиленгликоль — амилацетат	31	126
гептан — толуол	0; 13; 20; 40	262	бензол	27	168
N, N-диметиланилин — этиленгликоль	20	264	бромбензол	25	168
N-метиланилин — этиленгликоль	20	264	ксилол	25	168
метиловый спирт — метилциклогек- сан	14,1	50	нитробензол	22	168
метилциклогексан — гептан	25	173	толуол	27	168
метилциклопентан — гексан	25; 34,5; 45	37	хлорбензол	23	168
цетан — бензол	25	71; 72	циклогексан	27	126
цетан — гептан	25	71; 72	этилацетат	31	126
цетан — циклогексан	25	71; 72	этилбутират	31	126
циклогексан — гептан	25	71; 72	этилпропионат	31	126
циклопентан — нео- гексан	15; 25	142	Бензол —		
			ацетон — маленовая кислота	20	39
			ацетон — формальде- гид	25	265
			ацетон — фумаровая кислота	20	39
			ацетон — цетан	25	71; 72

Продолжение

Компоненты	Температура, °С	Литература	Компоненты	Температура, °С	Литература
Бензол —			Гексан —		
ацетон — этиленгликоль	27	168	анилин — метилциклопентан	25; 34; 5; 45	37
гексан — метиловый спирт	20; 30; 60	91	бензол — метиловый спирт	20; 30; 60	91
гексан — этилендиамин	20	17	циклогексан — аммиак	20	74
гептан — дипропиленгликоль	25	267	Гептан —		
гептан — метиловый спирт	20; 40; 60	91	анилин — толуол	0; 13; 20; 40	262
гептан — метилсульфат	25	49	бензол — метилсульфат	25	49
гептан — нитрометан	30	269	бензол — β, β'-тиодипропионитрил	25	9
гептан — триэтиленгликоль	25	268	диэтиленгликоль — бензол	25	77
диоксан — малеиновая кислота	20	39	п-ксилол — β, β'-тиодипропионитрил	25	269
диоксан — фумаровая кислота	20	39	метиловый спирт — бензол	20; 30; 60	91
диэтиленгликоль — гептан	25	77	метиловый спирт — нитробензол	14,1	50
метилаль — малеиновая кислота	20	39	метилциклогексан — анилин	25	173
метилаль — фумаровая кислота	20	39	метилэтилкетон — толуол	88—108	159
метиловый спирт — малеиновая кислота	20	39	октен — аммиак	20	74
метиловый спирт — полистирол	27	14	2-пиколин — триэтиленгликоль	20	29
метиловый спирт — фумаровая кислота	20	39	толуол — аммиак	-7,5; -15	75
муравьиная кислота — бромоформ	25; 50; 75	260	толуол — бензиловый спирт	0	276
пропиленгликоль — олеат натрия	20	118	толуол — диэтилформамид	0; 20	275
2-пиколин — триэтиленгликоль	20	29	толуол — β, β'-тиодипропионитрил	25	269
пропиленгликоль — олеиновая кислота	25	135	толуол — фурфурол	20	121
2, 2, 4-триметилпентан — фурфурол	25	270	толуол — этиленгликоль	25	211
толуол — ксилол	30	128	уксусная кислота — толуол	23	116
формамид — диэтилформамид	25	24	цетан — анилин	25	71; 72
формамид — ацетон	25	265	циклогексан — анилин	25	71; 72
циклогексан — метиловый спирт	20; 30; 60	91	циклогексан — бензиловый спирт	0; 15	276
циклогексан — нитрометан	25	266	циклогексан — диэтилформамид	0	275
этилендихлорид — тетраэтилодид аммония	25	176	этилбензол — β, β'-оксидипропионитрил	25	9
этиловый спирт — глицерин	25	95	этилбензол — β, β'-тиодипропионитрил	25	9
этиловый спирт — малеиновая кислота	20	39	этилбензол — триэтиленгликоль	25	268
этиловый спирт — фумаровая кислота	20	39	Глицерин —		
			метиловый спирт — этиловый спирт — пропиловый спирт с $CCl_3F - CCl_2F_2 - CHCl_2F - CHClF_2 - CClF_3$ (все системы тройные)	10; 30	273
			фенол — ароматические углеводороды	20; 40; 60	134

Продолжение

Компоненты	Температура, °С	Литература	Компоненты	Температура, °С	Литература
Изопропилацетат — петролейный эфир — серная кислота	25	49	Олеиновая кислота — ацетон — пальмитино- вая кислота	0; -10; -20	209
этилбензол — диети- ленгликоль	25	104	гексан — пальмитино- вая кислота	-30; -40	209
Маленная кислота — ацетон — бензол	20	39	метилловый спирт — оливковое масло	25	133
ацетон — диэтиловый эфир	20	39	метилловый спирт — циклогексан	25	135
диоксан — бензол	20	39	пропиленгликоль — бензол	25	133
диоксан — диэтило- вый эфир	20	39	пропиленгликоль — о-дихлорбензол	25	133
метилаль — бензол	20	39	пропиленгликоль — дихлорэтилен	25	133
метилаль — диэтило- вый эфир	20	39	пропиленгликоль — ксилол	25	133
метилловый спирт — бензол	20	39	пропиленгликоль — пентан	25	133
метилловый спирт — диэтиловый эфир	20	39	пропиленгликоль — тетрахлорэтилен	25	133
этиловый спирт — бензол	20	39	пропиленгликоль — трихлорэтилен	25	133
этиловый спирт — диэтиловый эфир	20	39	пропиленгликоль — толуол	25	133
Метилловый спирт — анилин — метилцикло- гексан	14,1	50	пропиленгликоль — п-хлортолуол	25	133
бензол — гексан	20; 30; 60	91	пропиленгликоль — циклогексан	25	133
бензол — гептан	20; 30; 60	91	пропиленгликоль — четырёххлористый углерод	25	135
бензол — маленная кислота	20	39	фуриловый спирт — циклогексан	25	135
бензол — полистирол	27	141	фурфурол — цикло- гексан	25	135
бензол — фумаровая кислота	20	39	фурфурол — пентан	25	135
бензол — циклогексан	20; 30; 60	91	этиловый спирт — оливковое масло	25	133
дилаурин — трилау- рин	60	272	этиловый спирт — хлопковое масло	25	133
масляный альдегид — полистирол	57	146	2-Пиколин — бензол — триэтилен- гликоль	20	29
нитробензол — гептан	14,1	50	гептан — триэтилен- гликоль	20	29
нитробензол — изоок- тан	0-42,6	224	диизобутилен — три- этиленгликоль	20	196
нитробензол — пен- тан	14,1	50	метилциклогексан — триэтиленгликоль	20	196
нитробензол — 2, 2, 4- триметилпентан	14,1	50	Полистирол — масляный альдегид — метилловый спирт	57	146
олеиновая кислота — триолеин	20	252	метилловый спирт — бензол	27	138
олеиновая кислота — оливковое масло	25	132; 133	четырёххлористый углерод — цикло- гексан	57	146
олеиновая кислота — циклогексан	25	135	этилциклогексан — циклогексанол	57	146
пальмовое масло — жирные кислоты	50	105			
фумаровая кислота — диэтиловый эфир	20	39			
Никотин — четырёххлори- стый углерод — серная кислота	25	247			
Нитроэтан — пентафтор- трибутиламин — 2, 2, 4-триметилпен- тан	21-51,3	223			

Продолжение

Компоненты	Температура, °С	Литература	Компоненты	Температура, °С	Литература
Толуол —			Фумаровая кислота —		
анилин — гептан	0; 13; 20; 40	262	метилловый спирт —	20	39
ацетон — этиленгликоль	27	168	бензол		
бензол — ксилол	30	128	метилловый спирт —	20	39
гептан — аммиак	-7,5; -15	54	диэтиловый эфир		
гептан — бензиловый спирт	0	276	этиловый спирт —	20	39
гептан — диметилформамид	0	275	диэтиловый эфир		
гептан — дипропиленгликоль	25	267	Фурфурол —		
гептан — метилсульфат	17	119	гептан — изооктан	30	274
гептан — нитрометан	30	269	гептан — толуол	20	54
гептан — оксидипропионитрил	25	45	докозан — дифенилгексан	45; 80; 115	22
гептан — тиодипропионитрил	25	45	изобутилен—бутадиен	0,65	150
гептан — триэтиленгликоль	25	268	пентан — олеиновая кислота	25	195
гептан — этиленгликоль	25	211	растворитель-нафта —	-6,7	150
метилциклогексан —	20	54	изобутилен		
фурфурол			толуол — метилциклогексан	20	54
олеиновая кислота —	25	133	циклогексан — гептан	30	274
пропиленгликоль			циклогексан — олеиновая кислота	25	135
уксусная кислота —	23	116	Этиленгликоль —		
гептан			анилин — N, N-диметиланилин	20	264
фурфурол — гептан	20	54	анилин — N-метиланилин	20	264
Уксусная кислота —			ацетон — амилацетат	31	126
декан — 2,6-лутидин	25	261	ацетон — бутилацетат	31	126
толуол — гептан	23	116	ацетон — циклогексан	27	126
Фенол —			ацетон — этилацетат	31	126
глицерин — ароматические углеводороды	20; 40; 60	134	ацетон — этилбутират	31	126
триэтиленгликоль — ароматические углеводороды	20; 40; 60	134	ацетон — этилпропионат	31	126
Фумаровая кислота —			гептан — толуол	25	211
ацетон — бензол	20	39	Этиловый спирт —		
ацетон — диэтиловый эфир	20	39	бензол — глицерин	25	95
диоксан — бензол	20	39	бензол — малеиновая кислота	20	39
диоксан — диэтиловый эфир	20	39	бензол — фумаровая кислота	25	95
метилаль — бензол	20	39	диэтиловый эфир —	10; 12; 15; 20	271
метилаль — диэтиловый эфир	20	39	сукцинонитрил		
			олеиновая кислота —	25	132; 133
			оливковое масло		
			четыреххлористый углерод — глицерин	25	96

Литература к табл. VI-58 и VI-59

1. Alberty, Washburn, J. Phys. Chem., 49, 4 (1945). — 2. Angelescu, Bull. Soc. chim. România, 7, 72 (1925). — 3. Angelescu, Bull. Soc. chim. România, 9, 19 (1927). — 4. Angelescu, Bull. Soc. chim. România, 10, 160, 183 (1929). — 5. Angelescu, Cristodulo, Bull. Soc. chim. România (2), 2, 114, 123 (1940). — 6. Angelescu, Cristodulo, Bull. Soc. chim. România (2), 3, A32 (1941—1942). — 7. Angelescu, Motzoc, Bull. Soc. chim. România, 7, 11 (1925). — 8. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 594 (1940). — 9. Skinner, Ind. Eng. Chem., 47, 222 (1955). — 10. Bancroft, Hubard, J. Am. Chem. Soc., 64, 347 (1942).

11. Barbaudy, Compt. rend., 182, 1279 (1926). — 12. Barbaudy, Rec. trav. chim., 45, 207 (1926). — 13. Beech, Glassstone, J. Chem. Soc. (London), 1938, 67. — 14. Berg, Manders, Switzer, Chem. Eng. Progr., 47, 11 (1951). — 15. Bergelin, Lockhart, Brown, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 173 (1943). — 16. Berndt, Lynch, J. Am. Chem. Soc., 66, 282 (1944). — 17. Gummig, Morton, J. Appl. Chem., 3, 358 (1953). — 18. Bonner, J. Phys. Chem., 14, 738 (1910). — 19. Booth, Everson, Ind. Eng. Chem., 41, 2627 (1949). — 20. Branner, Ind. Chemist, 27, 243 (1951).

21. Brancker, Hunter, Nash, *J. Phys. Chem.*, **44**, 683 (1940).—22. Briggs, Comings, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 411 (1943).—23. Bruner, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2860 (1949).—24. С. М. Пржевальская, Е. М. Васенко, *Укр. хим. ж.*, **20**, 631 (1954).—25. С. Ш. Бык, Р. Г. Строительева, М. Э. Аэров, *ЖПХ*, **29**, 1880 (1956).—26. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 981 (1945).—27. Campbell, Brown, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 835 (1933).—28. Chantry, von Berg, *Wiegand, Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1153 (1955).—29. Charles, Morton, *J. Appl. Chem. (London)*, **7**, 39 (1957).—30. Colburn, Phillips, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **40**, 333 (1944).
31. Conway, Norton, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1433 (1951).—32. Conway, Philip, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1083 (1953).—33. Corliss, *J. Phys. Chem.*, **18**, 681 (1914).—34. Coull, Hope, *J. Phys. Chem.*, **39**, 1967 (1935).—35. Crawford, Edwards, Lindsay, *J. Chem. Soc. (London)*, 1949, 1054.—36. Crooke, Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1474 (1954).—37. Darwent, Winkler, *J. Phys. Chem.*, **47**, 442 (1943).—38. Denster, *J. Phys. Chem.*, **49**, 358 (1945).—39. Descamps, *Bull. Soc. chim. belges*, **49**, 91 (1940).—40. Domansky, *Chem. Listy*, **46**, 765 (1952).
41. Drew, Hixon, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **40**, 675 (1944).—42. Drouillon, *J. chim. phys.*, **22**, 149 (1925).—43. Elgin, US Pat. 2479041, Aug. 16, 1949.—44. Wehn, Franke, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2853 (1949).—45. Durand, *Rev. Inst. fr. pétrole*, **12**, 1161 (1957).—46. Fey, Weil, Segur, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1435 (1951).—47. Fontein, *Z. phys. Chem.*, **73**, 212 (1910).—48. Forbes, Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 150 (1919).—49. Francis, *Physical Chemistry of Hydrocarbons*, Farkas (ed.), ch. VII, New York, 1959.—50. Francis, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 393 (1954).
51. Frere, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2365 (1949).—52. Fritzsche, *Stockton, Ind. Eng. Chem.*, **38**, 737 (1946).—53. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 78 (1943).—54. Garner, *J. Inst. Petrol.*, **41**, 1 (1955).—Garner, Ellis, Roy, *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 14 (1953).—56. Garwin, Haddad, *Anal. Chem.*, **25**, 435 (1953).—57. Gathman, Egberts, US Pat. 2487124, Nov. 8, 1949.—58. Griswold, Chew, Klecka, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1246 (1950).—59. Griswold, Klecka, *West. Chem. Eng. Progr.*, **44**, 839 (1948).—60. Guinot, Chassaing, US Pat. 2437519, Mar. 9, 1948.
61. Hand, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961 (1930).—62. Hands, Norman, *Ind. Chemist*, **21**, 307 (1945).—63. Hands, Norman, *Trans. Inst. Chem. Engrs (London)*, **23**, 76 (1945).—64. Harris, Bishop, Lyman, Helpert, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **23**, 370 (1947).—65. Hartley, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **69**, 60 (1950).—66. Hixson, Bockelmann, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs*, **38**, 891 (1942).—67. Hixson, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs*, **37**, 927 (1941).—68. Holt, Bell, *J. Chem. Soc. (London)*, 105, 633 (1941).—69. Horiba, *Met. Coll. Eng. Kyoto Imp. Univ.*, **3**, 63 (1941).—70. Horiba, *Met. Coll. Sci. Eng. Kyoto (N. S.)*, **1**, 49 (1941).
71. Hunter, Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1343 (1947).—72. Hunter, Brown, *J. Inst. Petrol.*, **35**, 73 (1949).—73. International Critical Tables, New York, 1928, vol. 3, p. 398, vol. 4, p. 400—413, 424.—74. Ishida, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **57**, 479 (1954).—75. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 956 (1956).—76. Н. А. Измайлов, А. К. Франке, *ЖФХ*, **29**, 120 (1955).—77. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1662 (1954).—78. Jones, Grigsby, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 378 (1952).—79. Jones, McCants, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1956 (1954).—80. Kiyama, Kozaki, Kido, *Coal Tar (Japan)*, **5**, 283 (1953).
81. Klobbie, *Z. phys. Chem.*, **24**, 623 (1897).—82. Knight, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs*, **39**, 439 (1943).—83. В. Б. Коган, И. В. Дейценрот, Т. А. Кульдяева, В. М. Фридан, *ЖПХ*, **29**, 1387 (1956).—84. Коно, *J. Chem. Soc. Japan*, **44**, 406 (1923).—85. Kooi, *Rec. trav. chim.*, **68**, 34 (1949).—86. Krishnamurti, Murli, Rao, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **12**, 583 (1953).—87. И. Л. Курпаткин, Сборник статей по общей химии, вып. 1, Изд. АН СССР, 1953, стр. 151.—88. И. Л. Курпаткин, М. А. Бодан, *ЖОХ*, **17**, 1993 (1947).—89. Laddha, Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 494 (1948).—90. Lazzari, *Ann. chim. appl.*, **38**, 287 (1948).
91. Leibnitz, Konnecke, Lippert, *J. Prakt. Chem.*, **3**, 311 (1956).—92. Leone, Benelli, *Gazz. chim. ital.*, **52**, 11, 75 (1922).—93. Lloyd, Thompson, Ferguson, *Can. J. Res.*, **15B**, 98 (1937).—94. McCurdy, Katz, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 674 (1944).—95. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3183 (1940).—96. McDonald, Kluender, Lane, *J. Phys. Chem.*, **46**, 946 (1942).—97. Major, Swenson, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 834 (1946).—98. Marqueyrol, Goutal, *Mem. poudres*, **19**, 368 (1922).—99. Mason, Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2, 76 (1937).—100. Matsumoto, Sone, *J. Pharm. Soc. Japan*, **76**, 478 (1956).
101. Meerburg, *Z. phys. Chem.*, **40**, 641 (1902).—102. Miller, McPherson, *J. Phys. Chem.*, **12**, 706 (1908).—103. К. И. Мочалов, *Изв. биол. научно-иссл. ин-та при Пермском гос. университете*, **11**, 25 (1937).—104. Voobar et al., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2922 (1951).—105. Moreno, Panlaga, *Bull. Soc. chim. France*, 1949, 388.—106. Moulton, Yi-Chang, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2350 (1953).—107. Moulton, Walkey, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **40**, 695 (1944).—108. Mueller, Pugsley, Ferguson, *J. Phys. Chem.*, **35**, 1314 (1931).—109. Newman, Hayworth, Treubal, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2039 (1949).—110. Nowakowska, Kretschmer, Wiebe, *Ind. Eng. Chem., Data Series*, **1**, (1), 42 (1956).
111. Oeake, Thompson, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2439 (1952).—112. Olsen, Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 303 (1935).—113. Othmer, Bergen, Schiechter, Bruins, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 890 (1945).—114. Othmer, Chudgar, Levy, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1872 (1952).—115. Othmer, Serrano, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1030 (1949).—116. Othmer, Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 600 (1942).—117. Othmer, White, Truerg, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240 (1941).—118. Palit, McBain, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 741 (1946).—119. Pascal, Quinet, *Ann. chim. anal.*, **23**, 5 (1941).—120. Pagoraro, Guglielmi, *Chim. e ind. (Milan)*, **36**, 1035 (1955).
121. Penneman, Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1644 (1949).—122. Pound, Wilson, *J. Phys. Chem.*, **39**, 709 (1935).—123. Pratt, *Ind. Chemist*, **23**, 658 (1947).—124. Pratt, Glover, *Trans. Inst. Chem. Engrs (London)*, **24**, 54 (1946).—125. Rao, Krishnamurti, Rao, *Trans. Indian Inst. Chem. Engrs*, **8**, 46 (1955—1956).—126. Rao, Rao, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **14B**, 204 (1955).—127. Rao, Rao, *Trans. Indian Inst. Chem. Engrs*, **7**, 78 (1954—1955).—128. Ratliff, Strobil, *Oil Gas J.*, **53** (4), 87 (1954).—129. Reilly, Kelly, O'Conner, *J. Chem. Soc. (London)*, 1941, 245.—130. Reinders, Minjer, *Rec. trav. chim.*, **66**, 552 (1947).
131. Ruis, Gandara, *Anales Real soc. espan. fis. y quim.*, **48B**, 569 (1952).—132. Ruis, Moreno, *Anales Real soc. espan. fis. y quim.*, **42**, 123 (1947).—133. Ruis, Moreno, *Chem. Prod.*, **11**, 63 (1948).—134. Cummings, Morton, *J. Appl. Chem.*, **2**, 314 (1952).—135. Sample, Bennett, Holcomb, *Ind. Eng. Chem., Data Ser. I* (1), 17 (1956).—136. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **14**, 3 (1939).—137. Schenemakers, *Z. phys. Chem.*, **39**, 485 (1902).—138. Schulz, Jirgensons, *Z. phys. Chem.*, **B46**, 105 (1940).—139. Schweppe, Lorah, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2391 (1954).—140. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Suppl. to 3 ed., New York, 1952.
141. Selikson, Ricci, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2474 (1942).—142. Serljan, Spurr, Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1763 (1946).—143. Shanahan, *Analyst*, **73**, 502 (1948).—144. Shell Chemical Co., Methyl Ethyl Ketone, San Francisco, 1938, p. 33.—145. Sherwood, Evans, Longcor, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1144 (1939); *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs*, **35**, 597 (1939).—146. Schulz, Floy, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5681 (1953).—147. Sidgwick, Pickford, Wildon, *J. Chem. Soc. (London)*, 99, 1122 (1911).—148. Siggia, Hanna, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1086 (1949).—149. Simonsen, Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 235 (1946).—150. Smith, Braun, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 1047 (1945).
151. Smith, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1301 (1941).—152. Smith, *J. Phys. Chem.*, **46**, 229 (1942).—153. Smith, *J. Phys. Chem.*, **46**, 376 (1942).—154. Smith, Drexel, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 601 (1945).—155. Smith, Foeking, Barbor, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2289 (1949).—156. Smith, Stiboll, Day, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 190 (1951).—157. Smith, Bonner, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 896 (1950).—158. Sohoni, Warhadpande, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1428 (1952).—159. Steinhauser, White, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2912 (1949).—160. Д. Н. Тарасенков, А. М. Авенариус, *ЖОХ*, **16**, 1577 (1956).
161. Д. Н. Тарасенков, И. А. Паульсен, *ЖОХ*, **7**, 2143 (1937).—162. Д. Н. Тарасенков, И. А. Паульсен, *ЖОХ*, **8**, 76 (1938).—163. Д. Н. Тарасенков, Е. Н. Положинцева, *ЖОХ*, **2**, 84 (1932).—164. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **1**, 461 (1896—1897).—165. Treubal, Vondrak, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1761 (1949).—166. Treubal, Weber, Daley, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817 (1946).—167. Trimble, Dunlop, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 721 (1940).—168. Trimble, Frazer, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1063 (1929).—169. Trouan, *Rubb. Age*, **63**, 585 (1948).—170. Д. С. Циклис, А. Н. Кофман, *ЖОХ*, **31**, 100 (1957).
171. Upchurch, van Winkle, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 618 (1952).—172. Varteregian, Fenske, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 928 (1936).—173. Varteregian, Fenske, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 270 (1937).—174. Vener Thompson, *Ind.*

Eng. Chem., 42, 171 (1950). — 175. Vernon, Brown, J. Chem. Educ., 14, 143 (1937). — 176. Vernon, Sheard, J. Am. Chem. Soc., 70, 2035 (1948). — 177. Vold, Washburn, J. Am. Chem. Soc., 54, 4217 (1932). — 178. Vriens, Medcalf, Ind. Eng. Chem., 45, 1098 (1953). — 179. Waddell, J. Phys. Chem., 2, 236 (1898). — 180. Washburn, Beguin, J. Am. Chem. Soc., 62, 579 (1940).

181. Washburn, Beguin, Beckford, J. Am. Chem. Soc., 61, 1694 (1939). — 182. Washburn, Brockway, Graham, Deming, J. Am. Chem. Soc., 64, 1886 (1942). — 183. Washburn, Graham, Arnold, Transsue, J. Am. Chem. Soc., 62, 1454 (1940). — 184. Washburn, Hinzda, Vold, J. Am. Chem. Soc., 53, 3237 (1931). — 185. Washburn, Spencer, J. Am. Chem. Soc., 56, 361 (1934). — 186. Washburn, Strandskov, J. Phys. Chem., 48, 241 (1944). — 187. Wehn, Franke, Ind. Eng. Chem., 41, 2853 (1949). — 188. Woodman, J. Phys. Chem., 30, 1283 (1926). — 189. Woodman, Corbet, J. Chem. Soc. (London), 127, 2461 (1925). — 190. Wright, Thompson, Leon, Proc. Roy. Soc. (London), 49, 174 (1891); 50, 375 (1892).

191. Amell, Teates, J. Phys. Chem., 59, 285 (1955). — 192. Tagliavini, Arch. Biancanti, Ann. chim. (Rome), 45, 292 (1955). — 193. Prince, Hunter, Chem. Eng. Sci., 6, 245 (1957). — 194. Skrzec, Murphy, Chem. Eng. Sci., 46, 2245 (1954). — 195. Murti, Venkataratnam, Rao, J. Sci. Ind. Res., 13B, 77 (1954). — 196. Charles, Morton, J. Appl. Chem., 7, 39 (1957). — 197. Saletore, Mene, Warhadpande, Trans. Indian Inst. Chem. Engrs., 2, 16 (1948—1949). — 198. Eaglesfield, Kelly, Short, Ind. Chemist, 29, 147, 243 (1953). — 199. Rao, Rao, J. Sci. Ind. Res. (India), 16B, 102 (1957). — 200. Casarico, Ann. chim. (Rome), 41, 199 (1951).

201. Rao, Rao, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 444 (1955). — 202. Oualline, van Winkle, Ind. Eng. Chem., 44, 1668 (1952). — 203. Rao, Rao, J. Appl. Chem. (London), 7, 659 (1957). — 204. Rao, Ramamurti, Rao, Chem. Eng. Sci., 8, 265 (1958). — 205. Venkataratnam, Rao, Rao, Chem. Eng. Sci., 7, 102 (1957). — 206. Thornton, Pratt, Trans. Inst. Chem. Engrs., 81, 289 (1953). — 207. Buchanan, Ind. Eng. Chem., 44, 2449 (1952). — 208. Rigamonti, Botto, Oléagineux, 13, 199 (1958). — 209. Singleton, J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 332 (1949). — 210. Fairburn, Cheney, Cherniavsky, Chem. Eng. Progr., 43, 280 (1947).

211. Weiser, Geankoplis, Ind. Eng. Chem., 47, 838 (1955). — 212. Е. Ф. Журавлев, Уч. зап. Пермск. гос. ун-та, сер. мат. физ. хим., 8 (3), 3 (1954). — 213. Rothlin, Grutzen, Schultze, Chem. Ing. Techn., 29, 211 (1957). — 214. Tagliavini, Arch. Biancanti, Chem. e Ind. (São Paulo), 37, 882 (1955). — 215. Hirata, Fujita, Kogaki Kikai, 21, 201 (1957). — 216. Nagata, Eguchi, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 19, 102 (1957). — 217. Peake, Thompson, Ind. Eng. Chem., 44, 2439 (1952). — 218. Matsumoto, Sone, J. Pharm. Soc. Japan, 76, 457 (1956). — 219. Matsumoto, Sone, Yakugaku Zasshi, 77, 1151 (1957). — 220. Krishnamurti, Rao, Trans. Indian Inst. Chem. Engrs., 8, 52 (1955—1956).

221. Ishiguro, Kakuma, Okumura, J. Pharm. Soc. Japan, 74, 1391 (1954). — 222. К. И. Мочалов, ЖОХ, 8, 529 (1938). — 223. Vreeland, Dunlap, J. Phys. Chem., 61, 329 (1957). — 224. Francis, J. Am. Chem. Soc., 76, 393 (1954). — 225. Prutton, Walsh, Desai, Ind. Eng. Chem., 42, 1210 (1950). — 226. А. Г. Морачевский, В. П. Белоусов, Вестн. Лен. ун-та, 13 (4), сер. физ.-хим., № 1, 117 (1958). — 227. Baker, Anderson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2071 (1957). — 228. В. В. Удовенко, Л. Т. Фаткулина, ЖФХ, 26, 892 (1952). — 229. Griswold et al., Ind. Eng. Chem., 41, 2352 (1949). — 230. Krishnamurti, Rao, Trans. Indian Inst. Chem. Engrs., 6, 153 (1954).

231. Kuchynka, Voubfik, Fried. Chem. Listy, 50, 1848 (1956). — 232. Rius, Alfonso, Anales Real. soc. espan. fis. y quim., 51B, 649 (1955). — 233. Griswold, West, McMillin, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 2, 62 (1952). — 234. Jones, McCants, Ind. Eng. Chem., 46, 1956 (1954). — 235. McCants, Jones, Hopson, Ind. Eng. Chem., 45, 454 (1953). — 236. Congleton, Princeton University Chemical Engineering Thesis, 1942. — 237. Rao, Rao, J. Appl. Chem., 7, 435 (1957). — 238. Krishnamurti, Rao, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 614 (1955). — 239. Regna, Bruins, Ind. Eng. Chem., 48, 1268 (1956). — 240. Smith, La Bonte, Ind. Eng. Chem., 44, 2740 (1952).

241. Jones, McCants, Ind. Eng. Chem., 46, 1956 (1954). — 242. С. Ш. Бук, Л. И. Щербак, Р. Г. Строительева, ЖФХ, 30, 305 (1956). — 243. Johnson, Bliss, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 42, 331 (1946). — 244. Powell, Newton, US AEC TID-5212, 144, 1955. — 245. Badgett, Ind. Eng. Chem., 43, 2870 (1951). — 246. Fowler, Noble, J. Appl. Chem., 4, 546 (1954). — 247. Fowler, Noble, J. Appl. Chem., 7, 97

(1957). — 248. Rock, Rothe, Z. phys. Chem. (Frankfurt), 12, 47 (1957). — 249. Schubert, Leibnitz, J. prakt. Chem., 6, 31 (1958). — 250. Л. И. Щербак, С. Ш. Бук, М. Э. Аэров, ЖПХ, 29, 353 (1956).

251. Н. П. Маркузин, А. В. Сторожкин, Вестн. Лен. ун-та, сер. физ.-хим., 12 (10), № 2, 123 (1957). — 252. Rigamonti, Vaccarino, Duzzi, Chim. ind. (Milan), 33, 619 (1951). — 253. Baker, J. Phys. Chem., 59, 1182 (1955). — 254. Krishnamurti, Rao, Rao, Trans. Indian Inst. Chem. Engrs., 6, 161 (1954). — 255. Rao, Rao, J. Appl. Chem., 6, 269 (1956). — 256. Johnson, Furter, Barry, Can. J. Technol., 32, 179 (1954). — 257. Matsumoto, Sone, Yakugaku Zasshi, 77, 1149 (1957). — 258. И. Л. Курпаткин, ЖОХ, 26, 1050, 1197 (1956). — 259. И. Л. Курпаткин, ЖОХ, 26, 3240 (1956). — 260. А. М. Авенариус, Д. Н. Тарасенков, ЖОХ, 16, 1777 (1946).

261. Zieborak, Brzostowski, Bull. Acad. polon. sci. Classe, III (5), 309 (1957). — 262. Durand, Gladel, Rev. Inst. fr. pétrole, 9, 296 (1954). — 263. Arch. Tagliavini, Biancanti, Chim. ind. (Milan), 38, 937 (1956). — 264. Grutzen, Jost, Sieg, Z. Elektrochem., 61, 229 (1957). — 265. Е. Н. Васенко, М. Г. Бланк, Укр. хим. ж., 21, 327 (1955). — 266. Веско, Hunt, Ind. Eng. Chem., 46, 2521 (1954). — 267. Rifa, Riv. combustibili, 11, 811 (1957). — 268. Rifa, Riv. combustibili, 11, 829 (1957). — 269. Kimura, Kashiwaya, Asahara, Kogyo Kagaku Zasshi, 59, 1126 (1956). — 270. Kenney, Chem. Eng. Sci., 6, 116 (1957).

271. Р. В. Мерцлин, В. Д. Васов, ЖОХ, 21, 417 (1951). — 272. Моник, Треубал, J. Am. Oil Chem. Soc., 33, 193 (1956). — 273. Kageyama, Toteyama, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 517 (1957). — 274. Pennington, Marwill, Ind. Eng. Chem., 45, 1371 (1953). — 275. Durand, Gladel, Graziani, Rev. Inst. fr. pétrole, 11, 811 (1956). — 276. Durand, Gladel, Graziani, Rev. Inst. fr. pétrole, 10, 585 (1955).

(например, плотность, вязкость, индекс вязкости, водное число). Процессы экстракции могут быть проведены в лабораторных условиях и соответствующее свойство измерено в слоях фаз. Подобные данные можно использовать для нанесения хорд равновесия, как показано на рис. VI-39 (системы смазочное масло — нитробензол).

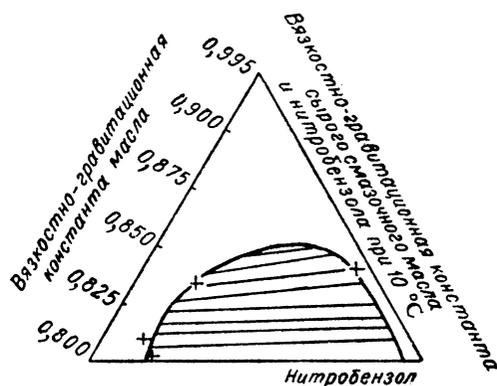


Рис. VI-39. Применение треугольной диаграммы для системы смазочное масло — нитробензол [Hunter, Nash, Ind. Eng. Chem., 27, 841 (1935)].

золь). Масла могут быть разделены при обработке нитробензолом на фракции, имеющие значения вязкостно-гравитационных констант в пределах от 0,800 до 0,995. Сложная смесь масел может содержать индивидуальные компоненты, имеющие более высокие или низкие значения индекса, характеризующего фракции; в этих случаях необходимо применять другие экстрагенты. Если, однако, удается экспериментально установить, что данное свойство является аддитивным при смешении, то для расчета

может быть использована диаграмма, приведенная на рис. VI-39.

Опубликованы и другие диаграммы такого рода для смазочных масел¹, а также для системы соевое масло — фурфурол².

МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Многоступенчатые процессы экстракции в системах жидкость — жидкость

Расчет многоступенчатых процессов жидкостной экстракции упрощается при использовании понятия о теоретической, идеальной или равновесной ступени. Для экстракционной установки (состоящей из соединенных последовательно и чередующихся друг с другом смесителей и отстойников или представляющей собой колонный аппарат) прежде всего рассчитывается число теоретических ступеней, требующееся для достижения заданного изменения состава фаз; затем определяется число действительных ступеней аппарата с учетом к. п. д. тарелки или высоты, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС)³.

В принципе расчет многоступенчатых процессов экстракции аналогичен расчету тарельчатых абсорберов или дистилляционных колонн. Однако экстракционные системы всегда содержат по крайней мере три компонента. Поэтому обычные допущения (например, о постоянстве молярных скоростей потоков или о том, что рабочие и равновесные линии являются прямыми) не всегда применимы при расчетах. Однако и для процессов экстракции часто можно использовать графический расчет числа ступеней без существенных искажений результатов за счет неточности принятых допущений.

Общие уравнения материального баланса при равновесии для различных процессов экстракции предложены рядом авторов⁴.

Графический расчет может основываться на треугольной диаграмме⁵ или на диаграмме Поншоно, использующей координаты, предложенные Енеке⁶.

Оба метода алгебраически идентичны и выбор между ними является в значительной мере произвольным. В целях краткости изложения ниже применен метод с использованием координат Енеке для нанесения на графики содержания экстрагента в равновесных фазах и координат Тиле для нанесения составов подлежащих разделению веществ, свободных от экстрагента. Равновесная и рабочая линии, построенные в координатах без учета содержания экстрагента в фазах, могут быть ис-

пользованы либо для расчета числа теоретических ступеней, либо для расчета числа единиц переноса, применимого при непрерывном изменении состава фаз¹.

На рис. VI-40 показаны типичные равновесные данные для тройной системы жидкость — жидкость. В верхней части графика (рис. VI-40, а) использованы координаты Енеке, причем на ординате отложены величины S (отношение количества экстрагента к сумме

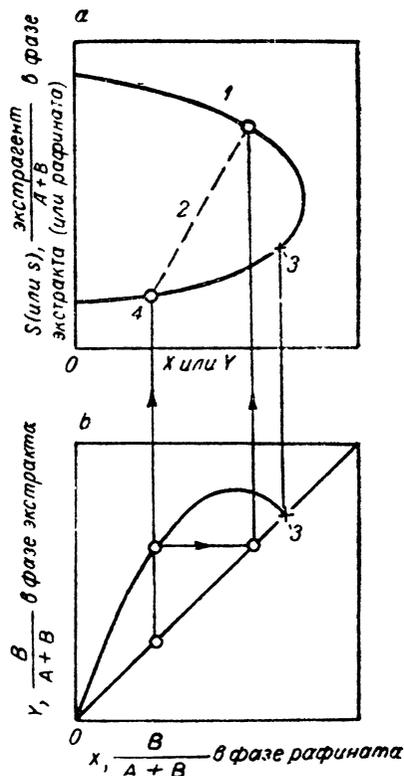


Рис. VI-40. Графическое изображение данных по равновесию тройной системы для балансовых расчетов: а — в координатах Енеке; б — в координатах Тиле.

1 — фаза экстракта, $S = f(Y)$; 2 — хорда равновесия; 3 — критическая точка; 4 — фаза рафината, $s = f(X)$.

компонентов $A+B$ в фазе экстракта) или s (отношение количества экстрагента к сумме компонентов $A+B$ в фазе рафината). Величины S наносятся в функции от Y — доли компонента B в смеси $A+B$ (без учета содержания экстрагента) в фазе экстракта; величины s наносятся в функции от X — доли компонента B в смеси $A+B$ в фазе рафината. Кривые составов экстракта и рафината встречаются в критической точке. На рис. VI-40, б, построенном также без учета содержания экстрагента в фазах, приведена зависимость Y от X .

Хорда равновесия на рис. VI-40, а может быть проведена через любую точку верхней или нижней кривой,

¹ Расчет по числу единиц переноса применим с достаточной для технических расчетов точностью и для процессов со ступенчатым изменением состава фаз — Прим. ред.

¹ Hunter, Wash. Proc. World Petrol. Congr., London, 2, 340 (1933). — Hill, Coats, Ind. Eng. Chem., 20, 641 (1928). — Dunstan, Science of Petroleum, vol. 3, Oxford, New York, 1938.

² Ruthruff, Wilcock, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 37, 649 (1941).

³ Наряду с ВЭТС, в настоящее время широко пользуются для оценки скорости массопередачи величиной высоты единицы переноса ВЕП. — Прим. ред.

⁴ Varteressian, Fenske, Ind. Eng. Chem., 28, 1353 (1936). — Hunter, Nash, J. Soc. Chem. Ind., 51, 285T (1932). — Underwood, Ind. Chemist, 10, 129 (1934).

⁵ Hunter, Nash, J. Soc. Chem. Ind., 51, 285T (1932). — Varteressian, Fenske, Ind. Eng. Chem., 28, 1353 (1936). — Saal, Van Dyck, Proc. World Petrol. Congr., London, 2, 352 (1933). — Scheibel, Chem. Eng. Progr., 44, 681 (1948).

⁶ Treybal, Liquid Extraction, New York, 1963, p. 199. — Maloney, Schubert, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 741 (1940). — Randall, Longtin, Ind. Eng. Chem., 30, 1063, 1188, 1311 (1938). — Thiele, Ind. Eng. Chem., 27, 392 (1935).

если использовать для этой цели рис. VI-40, *b*. Исходя, например, из величины X , можно найти равновесное значение Y на другом конце хорды равновесия на верхнем графике; для этого необходимо только отметить значение Y на оси ординат нижнего графика, провести горизонталь до пересечения с диагональю, после чего из точки пересечения провести вертикаль до верхней кривой (отвечающей составам экстракта) на диаграмме Енеке. Таким путем строят любые хорды равновесия без использования интерполяции.

Графики могут строиться либо на основе массовых или мольных долей, либо на основе любой другой постоянной единицы концентрации каждого из компонентов. Уравнения материального баланса и принципы равновесия применимы в любом случае, т. е. результаты расчета не зависят от использованных единиц концентрации. При этом следует отметить, что кривые, полученные построением на основе различных единиц концентрации, не будут идентичными.

Использование составов с учетом или без учета содержания экстрагента в расчетах материальных балансов формально эквивалентно применению координат энтальпии — концентрации на диаграмме Понсона — Савари для процессов дистилляции (гл. V). В процессах экстракции трехкомпонентных систем жидкость — жидкость экстрагент играет ту же роль, что и тепло в процессах дистилляции двухкомпонентных систем.

Многоступенчатая экстракция в перекрестном токе

Этот метод экстракции показан на рис. VI-41. Требуется рассчитать число теоретических ступеней, необходимое для извлечения компонента A из исходной смеси F , содержащей компоненты A и B , путем последовательной обработки ее чистым экстрагентом S . В данном случае применима треугольная диаграмма типа 1, причем компоненты бинарных систем AB и BS полностью взаимно растворимы, в то время как компоненты A и S частично растворимы друг в друге. Общее количество Q экстрагента делится на части Q_0, Q_1, \dots, Q_{n-1} , которые известны заранее. Кроме того, известна концентрация конечного рафината, выходящего с последней ступени экстракционного каскада.

На рис. VI-41 показана фазовая диаграмма процесса, причем на верхнем графике нанесены хорды равновесия для требуемых точек, построенные путем проектирования с нижнего графика. Материальные балансы n -й ступени каскада могут быть выполнены для суммы компонентов $A+B$, для экстрагента и только для компонента B .

Для суммы компонентов $A+B$:

$$R_{n-1} = R_n + E_n \quad (\text{VI-105})$$

где R — массовая скорость фазы рафината; E — массовая скорость фазы экстракта.

Для экстрагента:

$$R_{n-1}S_{n-1} + Q_{n-1} = R_nS_n + E_nS_n \quad (\text{VI-106})$$

Из последнего выражения, с учетом уравнения (VI-105), получаем:

$$J_{n-1} = s_{n-1} + \frac{Q_{n-1}}{R_{n-1}} = \frac{R_n}{R_{n-1}} s_n + \frac{E_n}{R_{n-1}} S_n \quad (\text{VI-107})$$

Символ J выражает отношение общего количества экстрагента, подаваемого на n -ю ступень, к количеству рафината (не содержащего экстрагента), поступающего

на ту же ступень. При аналогичном физическом смысле величины J_{n-1} :

$$S_n - J_{n-1} = \frac{R_n}{R_{n-1}} (S_n - s_n) \quad (\text{VI-108})$$

Для компонента B :

$$R_{n-1}X_{n-1} = R_nX_n + E_nY_n \quad (\text{VI-109})$$

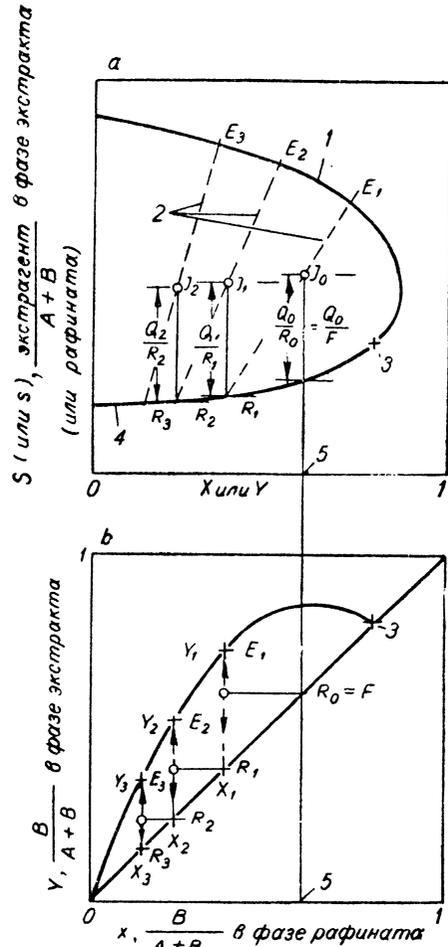


Рис. VI-41. Графический расчет многоступенчатой экстракции в перекрестном токе: *a* — в координатах Енеке; *b* — в координатах Тиле.

1 — фаза экстракта, $S = f(Y)$; 2 — хорды равновесия; 3 — критическая точка; 4 — фаза рафината, $s = f(X)$; 5 — исходный раствор X_0 .

Это уравнение, после подстановки в него выражения (VI-105), принимает вид:

$$Y_n - X_{n-1} = \frac{R_n}{R_{n-1}} (Y_n - X_n) \quad (\text{VI-110})$$

Комбинирование уравнений (VI-108) и (VI-110) дает:

$$\frac{S_n - J_{n-1}}{Y_n - X_{n-1}} = \frac{S_n - s_n}{Y_n - X_n} \quad (\text{VI-111})$$

Последнее уравнение показывает, что точки (S_n, Y_n) , (J_{n-1}, X_{n-1}) и (s_n, X_n) лежат на одной прямой (рис. 40, а). Далее, в соответствии с выражением (VI-107), J_{n-1} находится на расстоянии Q_{n-1}/R_{n-1} выше точки (s_{n-1}, X_{n-1}) .

На рис. VI-41 приведено построение указанной прямой, соответствующей последовательной экстракции свежим экстрагентом в трех равновесных ступенях. Слон

концентрация неэкстрагируемого компонента B в рафинате после N равновесных контактов в многоступенчатой аппаратуре с перекрестным током составляет:

$$x_N = \left(1 + \frac{KS}{H}\right)^{-N} x_0 \quad (VI-113)$$

Для фиксированного общего количества NS экстрагента концентрация x_N окажется наименьшей, если это общее количество будет распределяться поровну по ступеням согласно уравнению (VI-113).

Ундервудом¹ дано графическое решение этого уравнения в виде зависимости $1 + \frac{KS}{H}$ от $Z_N = x_N/x_0$ с величиной фактора истощения KS/H в качестве параметра (рис. VI-42). Если общее количество экстрагента фиксировано, может быть применено то же уравнение с использованием в качестве параметра $K(NS)/NH$ вместо KS/H .

Противоточная многоступенчатая экстракция

Общая схема этого процесса показана на рис. VI-25, е. Ниже будут рассмотрены: 1) процесс извлечения компонента B из смеси $A+B$ экстрагентом S ; 2) процесс, в котором осуществляется обогащение экстракта в укрепляющей колонне с флегмой; 3) процесс, в котором оба каскада соединены вместе и образуют многоступенчатый противоточный экстрактор с возвратом флегмы на обоих его концах.

Расчеты проводятся графически при использовании координат Енеке — Тиле или Малoney — Шуберта.

рафината становятся менее концентрированными по компоненту B и более концентрированными по компоненту A по мере того, как фаза переходит из одной ступени в другую. Для каждой ступени сравнение соответствующих вертикальных отрезков между равновесной кривой и диагональю графика позволяет определить в каком соотношении распределяется между фазами питание ступени, когда (при вводе экстрагента) на ней образуются два слоя.

После того как установлены количества экстрагента Q_n , может быть определено положение хорд равновесия на верхнем графике методом последовательных приближений (хорды равновесия должны проходить через точки J). Оптимальное распределение заданного общего количества экстрагента на доли (между ступенями) зависит от характеристик фазового равновесия данной системы. Для определения оптимального распределения в таких случаях могут быть использованы методы динамического программирования¹.

Если допустимо применение закона идеального распределения, согласно которому концентрации в обеих фазах (мольные или массовые доли, объемные доли, число молей или масса, приходящиеся на единицу объема) пропорциональны друг другу ($y_n = Kx_n$, где y — концентрация экстракта, а x — концентрация рафината) и экстрагент нерастворим в фазе рафината, то материальные балансы значительно упрощаются.

Для единичной равновесной ступени:

$$x_n = \frac{H}{H + KS} x_{n-1} \quad (VI-112)$$

где H — масса компонента A в поступающем рафинате (и в рафинате, уходящем со ступени); S — масса экстрагента в исходном растворе (и в экстракте, уходящем со ступени).

Для равных количеств свежего экстрагента, первоначально не содержащего распределяемого компонента,

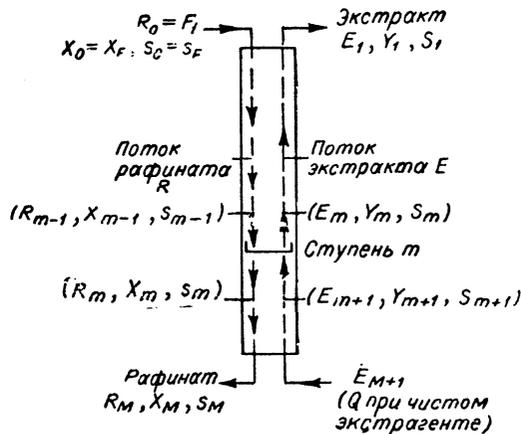


Рис. VI-43. Схема потоков в исчерпывающей экстракционной колонне.

Исчерпывающая колонна. На рис. VI-43 показано противоточное движение фаз. причем рафинат движется вниз, а экстракт — вверх. Направление движения фаз в колонне зависит от относительной величины их плотностей.

Материальные балансы по $A+B$ для нижнего конца каскада, необходимые для получения уравнения рабочей линии, имеют следующий вид:

$$R_{m-1} - E_{m+1} = R_m + E_m \quad (VI-114)$$

¹ Aris, Bellman, Kalaba, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 58, 95 (1960).

¹ Underwood, Ind. Chemist, 10, 129 (1934).

прямыми, и решение разностных уравнений, описывающих материальные балансы и равновесие, выражается формулой Кремсера¹:

$$Z_M = \frac{x_0 - y_1/K}{x_M - y_1/K} = \frac{U-1}{U^{M+1}-1} \quad (VI-123)$$

где $U = SK/H$; x_0 — концентрация компонента B в рафинате, поступающем в исчерпывающую колонну; y_1 — концентрация компонента B в конечном экстракте; x_M — концентрация компонента B в исчерпанном (конечном) рафинате с M -й ступени; S — скорость экстрагента, поступающего в колонну; H — скорость поступления компонента A в фазу, богатую этим компонентом. Величины S и K должны выражаться в тех же единицах измерения, в которых выражаются концентрации x и y в законе равновесного распределения.

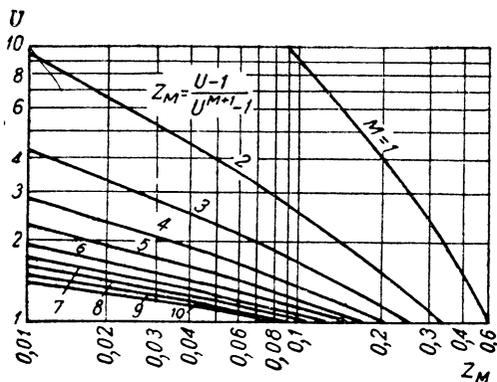


Рис. VI-45. График Ундервуда для решения уравнения (VI-123).

На рис. VI-45 представлено графическое решение уравнения (VI-123), данное Ундервудом.

Другая форма уравнения (VI-123), решенного относительно числа необходимых теоретических ступеней разделения, имеет вид²:

$$M = \frac{\lg \{ [(1-U)/UZ] + 1/U \}}{-\lg(1/U)} \quad (VI-124)$$

Обычно величина U для исчерпывающей колонны больше единицы.

Укрепляющая колонна. В зависимости от формы бинодальной кривой, для данной тройной системы можно достичь более глубокой очистки экстракта, поступающего из исчерпывающей колонны, при движении его противотоком к рафинату. Наиболее полно это можно осуществить для систем типа II, у которых двухфазная область широко распространяется вдоль шкалы составов фаз (без учета содержания экстрагента). Схема такого процесса приведена на рис. VI-46. По выходе из каскада экстрагент удаляется из конечного экстракта (например, посредством дистилляции), после чего часть потока, освобожденного от экстрагента, может быть использована в качестве флегмы.

Уравнения материального баланса, необходимые для построения рабочей линии процесса в этой колонне, аналогичны уравнениям для исчерпывающей колонны.

Для суммы компонентов $A+B$:

$$R_n + E_n = R_{n+1} + E_{n-1} \quad (VI-125)$$

$$E_{n-1} - R_n = E_n - R_{n+1} = J = P_E \quad (VI-126)$$

где P_E — восходящий поток компонентов $A+B$.

Для экстрагента:

$$R_n s_n + E_n S_n = R_{n+1} s_{n+1} + E_{n-1} s_{n-1} \quad (VI-127)$$

$$E_{n-1} s_{n-1} - R_n s_n = E_n s_n - R_{n+1} s_{n+1} = J S_J \quad (VI-128)$$

$$S = \frac{E_n s_n - R_{n+1} s_{n+1}}{E_n - R_{n+1}} = \frac{E_n}{P_E} S_n \quad (VI-129)$$

Уравнение (VI-129) применимо, если из конечного экстракта по выходе его из колонны удаляется весь экстрагент.

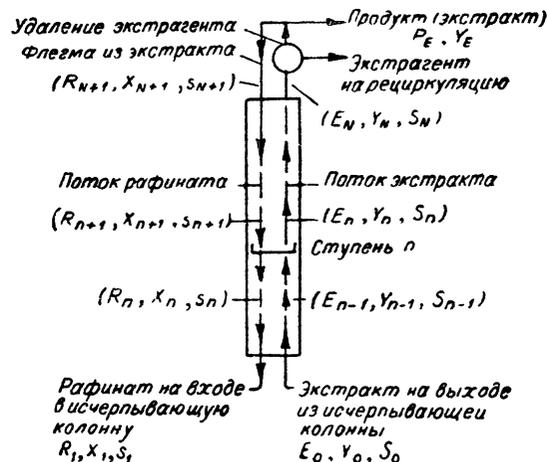


Рис. VI-46. Схема потоков в укрепляющей экстракционной колонне.

Для компонента B :

$$R_n X_n + E_n Y_n = R_{n+1} X_{n+1} + E_{n-1} Y_{n-1} \quad (VI-130)$$

$$E_{n-1} Y_{n-1} - R_n X_n = E_n Y_n - R_{n+1} X_{n+1} = J Y_J \quad (VI-131)$$

$$Y_J = \frac{E_n Y_n - R_{n+1} X_{n+1}}{E_n - R_{n+1}} = X_{n+1} = Y_n \quad (VI-132)$$

Последние два уравнения применимы только в том случае, если экстрагент, удаляемый из конечного экстракта (в отдельном аппарате), не содержит компонентов A или B . Эти разностные уравнения первой степени используются в графическом расчете для определения функциональной зависимости между Y_n и X_{n+1} в пределах концентраций, ограничивающих рабочую линию процесса.

Решая уравнения (VI-128) и (VI-131) относительно R_n/E_{n-1} с помощью выражения (VI-125), получаем:

$$\frac{R_n}{E_{n-1}} = \frac{X_J - Y_{n-1}}{X_J - X_n} = \frac{S_J - S_{n-1}}{S_J - s_n} \quad (VI-133)$$

Эта зависимость показывает, что точки (S_J, X_J) , (S_{n-1}, Y_{n-1}) и (s_n, X_n) лежат на одной прямой.

¹ Underwood, Ind. Chemist, 10, 129 (1934). — Hunter, Nash, J. Soc. Chem. Ind., 51, 285T (1932).

² Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 211 (1939).

Построение рабочей линии для укрепляющей колонны (рис. VI-47) проводят в следующей последовательности: а) определяют положение точки J ; если аппарат для удаления экстрагента из экстракта работает как идеальный сепаратор, то точка J лежит выше состава верх-

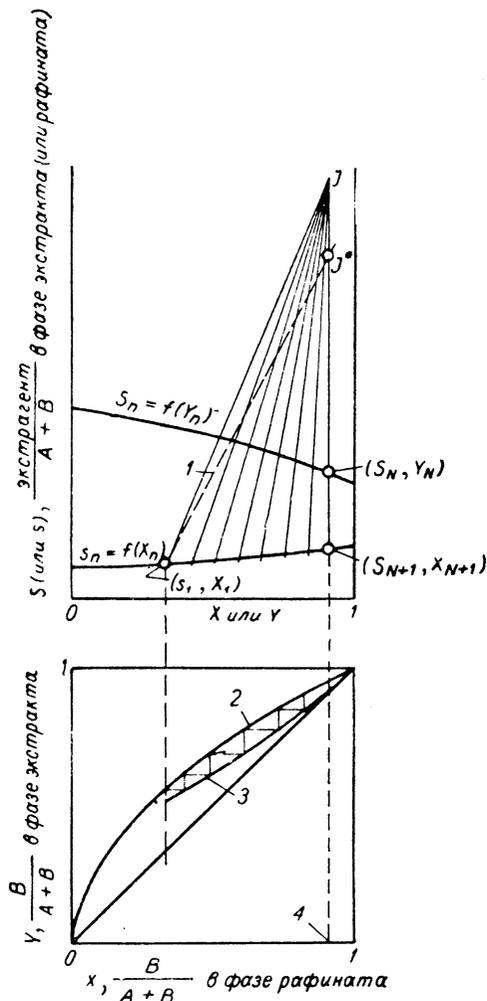


Рис. VI-47. Построение рабочей линии (укрепляющая колонна):

1 — хорда равновесия; 2 — линия равновесия; 3 — рабочая линия; 4 — продукт (экстракт) Y_E .

него продукта Y_N (без учета содержания в нем экстрагента) на расстоянии $(R_{N+1}/P_E)S_N$, причем основное влияние на положение этой точки оказывает величина внешнего флегмового числа; б) через точку J проводят в произвольных направлениях ряд прямых (лучей), пересекая ими бинодальные кривые на верхнем графике; точки пересечения верхней и нижней кривой отвечают концентрациям Y_{n-1} и X_n , что удовлетворяет уравнениям материального баланса по экстрагенту и по компонентам исходного раствора; в) переносят полученные составы (в которых не учитывается содержание экстра-

гента) на нижний график, определяя тем самым положение рабочей линии; г) в заключение находят графически число теоретических ступеней между равновесной и рабочей линиями на нижнем графике в пределах заданных концентраций экстракта и рафината, очищенных от экстрагента.

Минимальный расход флегмы для укрепляющей колонны можно определить, установив такое положение точки J^* , при котором один из проведенных от нее лучей будет совпадать с хордой равновесия. Обычно соответствующая критическая хорда равновесия расположена в левой части графика и соответствует нижнему концу рабочей линии.

Двойная колонна с отбором флегмы на обоих концах. Принципиальная схема процесса в такой колонне показана на рис. VI-48. Установка состоит из исчерпывающей и укрепляющей колонн и ступени питания между

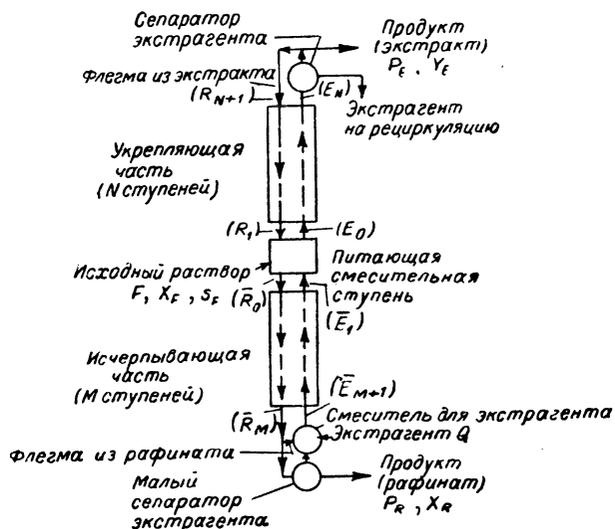


Рис. VI-48. Двойная экстракционная колонна с отбором флегмы на обоих концах.

ними. Общее число теоретических ступеней составляет $N+M+1$. Приведенные выше уравнения материальных балансов применимы для верхней и нижней частей колонны; эти уравнения связываются материальными балансами для ступени питания.

Баланс по $A+B$ (здесь и ниже черточка над соответствующим символом означает, что величина относится к исчерпывающей части колонны):

$$F + R_1 + \bar{E}_1 = E_0 + \bar{R}_0 \quad (\text{VI-134})$$

$$F = (E_0 - R_1) + (\bar{R}_0 - \bar{E}_1) = J + K \quad (\text{VI-135})$$

где F — скорость подачи исходного раствора (без учета содержания в нем экстрагента).

Баланс по экстрагенту:

$$F_{SF} = R_1 s_1 + \bar{E}_1 \bar{s}_1 = R_0 s_0 + \bar{E}_0 \bar{s}_0 \quad (\text{VI-136})$$

$$F_{SF} = (E_0 s_0 - R_1 s_1) + (\bar{R}_0 \bar{s}_0 - \bar{E}_1 \bar{s}_1) = JS_J + K \bar{s}_K = (J+K)_{SF} \quad (\text{VI-137})$$

Баланс по компоненту В:

$$FX_F + R_1X_1 + \bar{E}_1\bar{Y}_1 = R_0X_0 + \bar{E}_0\bar{Y}_0 \quad (VI-138)$$

$$FX_F = (\bar{R}_0\bar{X}_0 - \bar{E}_1\bar{Y}_1) + (E_0Y_0 - R_1X_1) = \\ = KX_K + JY_j = (J + K) X_F \quad (VI-139)$$

Решая уравнения (VI-137) и (VI-139) относительно J/K , получаем:

$$\frac{J}{K} = \frac{s_F - \bar{s}_K}{s_j - s_F} = \frac{X_F - \bar{X}_K}{Y_j - X_F} \quad (VI-140)$$

Из последней зависимости следует, что точки (\bar{s}_K, \bar{X}_K) , (s_F, X_F) и (s_j, Y_j) лежат на одной прямой. На рис. VI-49 эта зависимость показана графически.

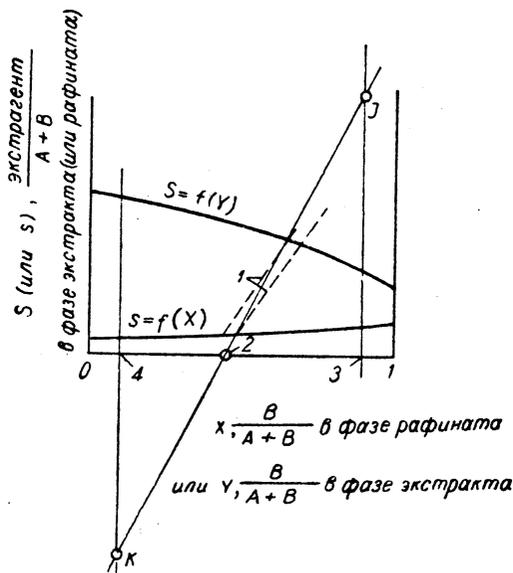


Рис. VI-49. Зависимость между фокусными точками для двойной экстракционной колонны с отбором флегмы на обоих ее концах:

1 — хорда равновесия; 2 — исходный раствор F; 3 — продукт (экстракт) Y_E ; 4 — продукт (рафинат) X_R .

Из графика видно, что достаточно знать положения каких-либо двух точек из трех (K, 2, и J), чтобы определить положение третьей. Например, если зафиксированы составы (без учета содержания экстрагента) исходного раствора, конечных рафината и экстракта, а также выбрано внешнее флегмовое число на выходе экстракта из каскада, то тем самым определено положение указанных выше трех точек и рабочих линий для обеих частей колонны. Минимальный расход флегмы определяется, как указывалось выше, положением точки, находящейся ниже J; луч, проведенный из этой точки, совпадает с хордой равновесия. Для действующей колонны наклон линии KJ должен быть больше, чем наклон хорды равновесия, проходящей через точку, отвечающую составу исходного раствора.

Рис. VI-50, VI-51 и VI-52¹ иллюстрируют ход процесса противоточной экстракции смеси гептана и метилциклогексана с анилином в качестве экстрагента

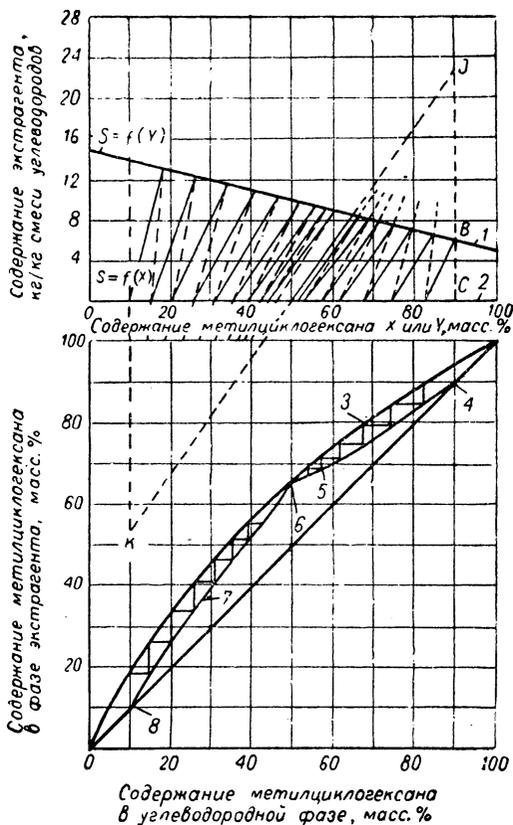


Рис. VI-50. Ход процесса в противоточной экстракционной колонне, работающей при минимальном флегмовом числе. Система гептан — метилциклогексан — анилин (метилциклогексана без учета содержания экстрагента: в исходном растворе 50 масс. %, в рафинате 10 масс. %, в экстракте 90 масс. %):

1 — фаза экстрагента; 2 — углеводородная фаза; 3 — кривая равновесия; 4 — продукт (экстракт); 5 — рабочая линия ниже точки ввода исходного раствора; 6 — исходный раствор; 7 — рабочая линия выше точки ввода исходного раствора; 8 — продукт (рафинат).

в условиях работы с минимальным флегмовым числом и с минимальным числом ступеней, а также в реальных условиях.

Дифференциальная противоточная экстракция

Расчеты процессов дифференциальной экстракции (так же, как и экстракции в насадочных колоннах)

¹ Maloney, Schubert, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 741 (1940).

формально аналогичны расчетам дифференциальной абсорбции и ректификации.¹ Простейший метод расчета заключается в определении общего числа единиц переноса.

Число единиц переноса по фазе рафината представляет собой интеграл:

$$N_{IOR} = \int_{x_N}^{x_0} \frac{dx}{x - x^*} \quad (\text{VI-141})$$

где x — концентрация компонента B в фазе рафината; x^* — концентрация компонента B в фазе экстракта,

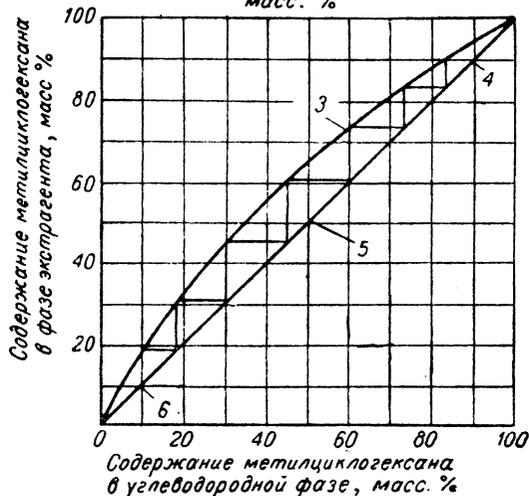
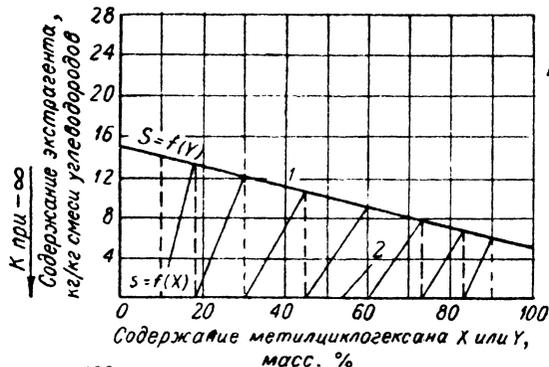


Рис. VI-51. Ход процесса в экстракционной колонне (рис. VI-50) при минимальном числе ступеней. Система гептан — метилциклогексан — анилин (метилциклогексан без учета содержания экстрагента: в исходном растворе 50 масс. %, в рафинате 10 масс. %, в экстракте 90 масс. %):

1 — фаза экстрагента; 2 — углеводородная фаза; 3 — кривая равновесия; 4 — продукт (экстракт); 5 — исходный раствор; 6 — продукт (рафинат).

равновесная с концентрацией y того же компонента в фазе экстракта. Концентрации могут выражаться в мольных или массовых долях, но должны быть идентичными для x и x^* .

Число единиц переноса, рассчитанное на основе концентраций фазы экстракта, выражается следующим образом:

$$N_{IOE} = \int_{y_N}^{y_0} \frac{dy}{y^* - y} \quad (\text{VI-142})$$

Каждая из этих величин связана с высотой насадки через общую высоту единицы переноса H_{OR} или H_{OE} .

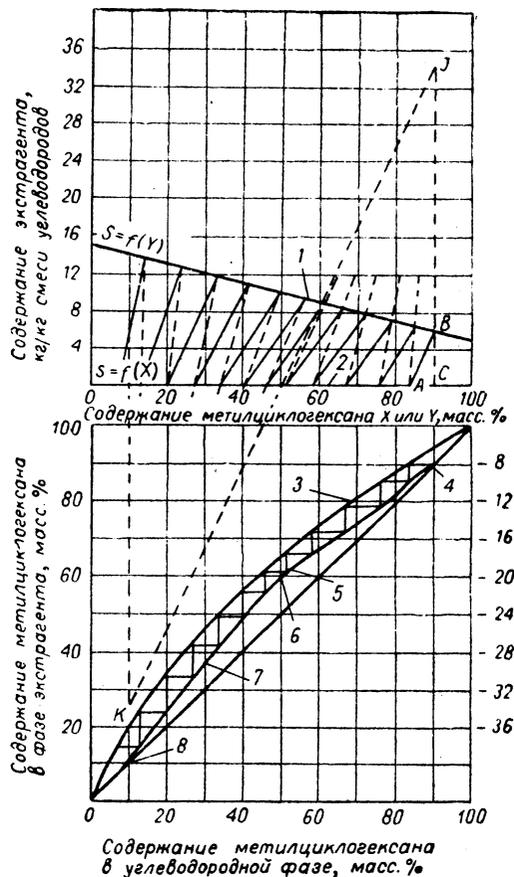


Рис. VI-52. Ход процесса в экстракционной колонне (рис. VI-50) при флегмовом числе $L_e/E=5$. Система гептан — метилциклогексан — анилин (метилциклогексан без учета содержания экстрагента: в исходном растворе 50 масс. %, в рафинате 10 масс. %, в экстракте 90 масс. %):

1 — фаза экстрагента; 2 — углеводородная фаза; 3 — кривая равновесия; 4 — продукт (экстракт); 5 — рабочая линия ниже точки ввода исходного раствора; 6 — исходный раствор; 7 — рабочая линия выше точки ввода исходного раствора; 8 — продукт (рафинат).

По общей высоте единицы переноса (ВЕП) определяется требуемая высота насадки экстрактора. Величины N могут быть рассчитаны графически, если известны рабочая и равновесная линии. Определение последних может быть произведено так, как было указано выше для многоступенчатых противоточных про-

¹ Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 211 (1939).

цессов. В некоторых случаях соответствующие интегралы могут быть решены аналитически (см. пример 8).

Пример 8. Требуется экстрагировать уксусную кислоту из ее 25% водного раствора изопропиловым эфиром при 20° С. Водная фаза, выходящая из аппарата (фаза рафината), должна содержать 0,01 масс. % кислоты. Расход экстрагента (эфира, не содержащего кислоты, который подается в исчерпывающую часть экстрактора) составляет 3,8 кг на 1 кг водного раствора кислоты. Определить необходимое общее число единиц переноса по фазе рафината.

Решение. Данные по равновесию для этой системы получены Николсом и др.¹ Составляя графическим методом материальные балансы по всем трем компонентам (подобно тому,

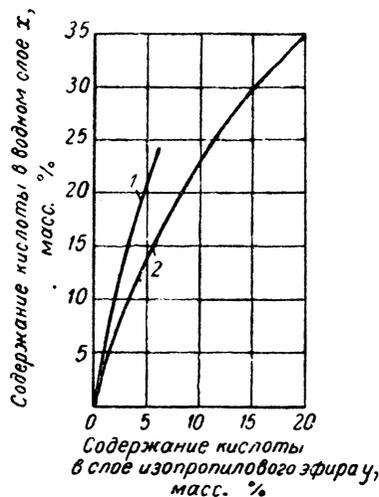


Рис. VI-53. Графическое решение примера 8:
1 — рабочая линия; 2 — равновесная линия.

как показано на рис. VI-44), находим положение рабочей линии (рис. VI-53). Значение интеграла, определяющего общее число единиц переноса по фазе рафината [выражение (VI-141)], может быть найдено по приближенному уравнению Кольборна¹:

$$N_{1OR} = \frac{1}{1 - mL_R/L_E} \ln \left[\left(1 - \frac{mL_R}{L_E} \right) \frac{x_1 - my_2}{x_2 - my_2} \cdot \frac{1 - mL_R/L_E}{1 - x_1^*/x_1} + \frac{mL_R}{L_E} \right] \quad (VI-143)$$

где m — наклон линии равновесия dx^*/dy в нижнем левом углу графика (рис. VI-53); L_R — общая скорость фазы рафината в точке, где она покидает колонну; L_E — общая скорость фазы экстракта в точке ее поступления в колонну, т. е. скорость потока экстрагента на входе в колонну; индексы 1 и 2 указывают, что величина относится к концу колонны, у которого вводится рафинат или экстрагент.

Из рис. VI-53 следует, что $L_E/L_R = 6,0$ для наибольших разбавлений кислоты и $m = 4,2$ при выражении концентраций в массовых долях. Далее $x_1 = 0,25$ масс. долей, $x_2 = 0,0001$ масс. долей, $x_1^* = 0,16$ масс. долей, $y_2 = 0$. Следовательно, $mL_R/L_E = 0,70$ и

$$N_{1OR} = \frac{1}{1 - 0,7} \ln \left[(1 - 0,7) \frac{0,25}{0,0001} \cdot \frac{1 - 0,7}{1 - 0,16 : 0,25} + 0,7 \right] = 21.$$

КИНЕТИКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Скорости массопередачи в экстракционных аппаратах зависят от большого числа переменных. Поэтому полу-

¹ Nickols et al., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 601, 609 (1940).

² Colburn, Ind. Eng. Chem., 33, 459 (1941).

чение обобщенных расчетных уравнений по массопередаче затруднительно. Ниже приводятся приближенные методы расчета для распространенных типов экстракторов; однако расчеты эти не столь надежны, чтобы можно было распространять их на условия, значительно отличающиеся от тех, для которых они были получены. По этой причине приводятся дополнительно сводки экспериментальных данных для экстракторов каждого типа, а также эмпирические уравнения, описывающие результаты проведенных опытов.

Массопередача к каплям

Механизм массопередачи при известных поверхности и времени фазового контакта исследуют в опытах с единичными каплями. Результаты некоторых исследований приведены в табл. VI-60.

ТАБЛИЦА VI-60

Кинетика экстракции для единичных капель

Распределяемое вещество	Дисперсная фаза	Сплошная фаза	Приближенное значение коэффициента распределения m^1	Литература
Ацетон	Бензол	Вода	0,94	4
	Бензойная кислота	Вода	10	1
Диэтиламин	Бензол	Вода	6	4
	Пропионовая кислота	Вода	6	2
Салициловая кислота	Бензол	Вода	0,1	4
	Уксусная кислота	Вода	—	3
Уксусная кислота	Бензол	Вода	2	4
	Нитробензол	Вода	0,016	3
Метилизобутилкетон	Бензол	Вода	0,03	4; 7; 8
	Тетрахлорэтилен	Вода	0,5	4; 7
Масло (Ondina 17)	Бензол	Вода	—	6
	Керосин	Вода	—	6
Вода	Бензол	Вода	0,001	4
	Вода	Изопропиловый эфир	0,0015	4
Вода	Бензол	Метилизобутилкетон	—	5
	Бензол	Этилацетат	2	4; 5; 6
Вода	Бензол	Вода	—	5
	Бензол	Вода	33	4
Вода	Бензол	Вода	2,7	4
	Вода	Бензол	0,37	4

1. Appel, Elgin, Ind. Eng. Chem., 29, 451 (1937).
2. Coulson, Skinner, Chem. Eng. Sci., 1, 197 (1952).
3. Garner, Skelland, Ind. Eng. Chem., 46, 1255 (1954).
4. Handlos, Baron, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 127 (1957).
5. Licht, Conway, Ind. Eng. Chem., 42, 1151 (1950).
6. Licht, Pansing, Ind. Eng. Chem., 45, 1885 (1953).
7. Sherwood, Evans, Longcor, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 597 (1939).
8. West et al., Ind. Eng. Chem., 43, 234 (1951); 44, 621 (1952).

Методика определения частных (фазовых) коэффициентов массопередачи, впервые разработанная Кольборном и Уэлшем², была применена во многих

¹ $m = c_d/c_c$, где c_d — концентрация распределяемого вещества в дисперсной фазе, равновесная с его концентрацией c_c в сплошной фазе.

² Colburn, Welsh, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 179 (1942).

работах¹. Эта методика заключается в контактировании слабо растворимых жидкостей (при отсутствии третьего — распределяемого — компонента) и определении скорости насыщения одной фазы другой.

Были получены данные, необходимые для определения коэффициентов массопередачи и поверхности контакта фаз в случае единичных капель. Коулсон и Скиппер показали, что скорости экстракции, определенные для единичных капель, могут быть использованы при расчете массопередачи в распылительных и ситчатых экстракторах. Таким образом, эффективность промышленных экстракторов этих типов может быть надежно установлена по данным подробного исследования массопередачи для единичных капель.

Общее количество вещества, экстрагируемого за все время контакта между сплошной и диспергируемой фазами, может быть разделено на три части: вещество, экстрагируемое в период образования капель, вещество, экстрагируемое в период подъема или падения капель и, наконец, вещество, экстрагируемое в период коалесценции капель. Скорости экстракции для каждого из указанных периодов будут рассмотрены ниже.

Экстракция в период образования капель. Массопередача в период образования капель изучалась многими исследователями, которые показали, что из одной фазы в другую может переходить до 20% от предельно возможного количества распределяемого компонента, соответствующего равновесному. Сходимость значений коэффициентов массопередачи, полученных различными исследователями, плохая, что объясняется отчасти трудностями в разработке техники эксперимента, а отчасти влиянием таких факторов, как смачиваемость торца сопла, форма сопла или диафрагмы.

По-видимому, наиболее надежным является уравнение для коэффициентов массоотдачи в сплошной фазе, полученное Митчелом и Пинфордом:

$$k_c = 4,6 \sqrt{\frac{D}{\pi t_k}} \quad (\text{VI-144})$$

где t_k — время образования капли; D — коэффициент молекулярной диффузии; k_c — среднее значение коэффициента массоотдачи, рассчитанного по конечной величине поверхности капли.

Уравнение (VI-144) аналогично по форме теоретическому уравнению для нестационарной диффузии, но модифицировано с учетом движения жидкости вблизи поверхности раздела. Величина константы (4,6) оказалась несколько больше значения константы (3,8), полученного Митчелом и Пинфордом теоретическим путем при допущении, что рост капли, находящейся на кончике сопла, происходит только в одном направлении, а также больше теоретического значения (3,43), полученного Хертвессом с сотрудниками, которые допускали, что капля равномерно увеличивается при ее образовании на кончике сопла. Уравнение (VI-144) пригодно для случая, когда образование капли происходит у сопла с острыми кромками, капилляра или отверстия, не смачиваемых жидкостью, образующей каплю. Уравнение это не учитывает ускорения массопередачи за счет осцилляций и разрушения капель.

Время образования капли может быть рассчитано по уравнению:

$$t_k = \frac{2d^3}{3U_d D_{\text{кол}}} \quad (\text{VI-145})$$

где d — диаметр капли (рис. VI-54); $D_{\text{кол}}$ — диаметр колонны; U_d — фиктивная скорость дисперсной фазы (т. е. скорость, рассчитанная на все сечение полой колонны).

Для единичных капель величина поверхности контакта фаз, используемая совместно с величиной k_c , может быть рассчитана по диаметру капли d .

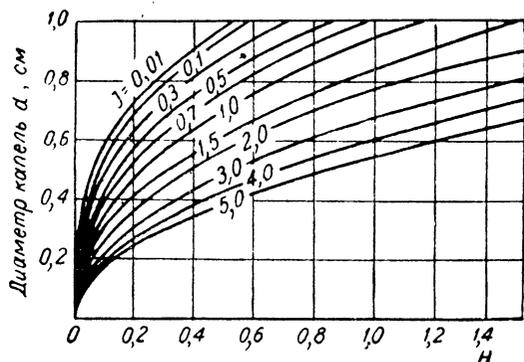


Рис. VI-54. Зависимость диаметра капель, выходящих из простой форсунки в несмешивающуюся с ними жидкостью, от комплексов I и H [Hayworth, Treubal, Ind. Eng. Chem., 42, 1180 (1950)]:

$$H = 0,0021 \rho_{\text{ф}} / \Delta \rho + 0,01069 (D_{\text{ф}}^{0,747} U_{\text{ф}}^{0,365} \mu_{\text{с}}^{0,186} / \Delta \rho)^{3/2}$$

$$I = 0,00411 \rho_{\text{д}} U_{\text{ф}}^2 / \Delta \rho$$

Здесь $D_{\text{ф}}$ — диаметр форсунки, см; $U_{\text{ф}}$ — скорость в форсунке, см/сек; $\rho_{\text{д}}$ — плотность дисперсной фазы, г/см³; $\Delta \rho$ — разность плотностей фаз, г/см³; σ — межфазное натяжение, дин/см; $\mu_{\text{с}}$ — вязкость сплошной фазы, пз.

Уравнение (VI-144) применимо для расчета массопередачи только снаружи капли. Во многих случаях величина коэффициента массоотдачи близка к величине коэффициента массопередачи K_d , так как внутренняя циркуляция, возникающая в капле в период ее образования, обуславливает высокие коэффициенты массоотдачи внутри капли. Однако, если присутствие растворенного вещества в сплошной фазе весьма благоприятно влияет на сдвиг равновесия в сторону этой фазы, то сопротивлением массопередаче внутри капель пренебрегать нельзя.

Заслуживает внимания тот факт, что для экстракции, например, уксусной кислоты из капель нитробензола, образующихся в воде (для этой системы коэффициент распределения $m=0,03$), Гарнером и Скелландом получены опытные данные по массопередаче, которые могут быть скоррелированы с помощью следующего выражения:

$$K_d = 0,017 t_k^{-0,53}$$

Это уравнение дает результат, близкий к результату, получаемому по уравнению (VI-144), в том случае, ко-

¹ Johnson, Hamielec, Am. Inst. Chem. Engrs J., 6, 145 (1960). — Heertjes, Helve. Talsma, Chem. Eng. Sci., 3, 122 (1954). — Laddha, Smith, Chem. Eng. Progr., 46, 195 (1950).

где коэффициент диффузии равен $1,4 \cdot 10^{-9}$ м²/сек, несмотря на низкое значение коэффициента распределения. Гарнер и Скелланд наблюдали слабое возрастание коэффициента массопередачи при уменьшении внутреннего диаметра капилляра (при постоянном его наружном диаметре). Это подтверждает, что внутренняя циркуляция повышает коэффициент массоотдачи внутри капли, который, однако, оказывает незначительное влияние на коэффициент массопередачи. К сожалению, для систем, у которых величина t заметно ниже 0,03, внутреннее сопротивление массопередаче имеет существенное значение, а надежных методов для его определения не существует. Нижнее предельное значение k_d может быть получено при использовании теории Хертвеса с сотрудниками, согласно которой коэффициент массоотдачи:

$$k_d = \frac{24}{7} \sqrt{\frac{D}{\pi \mu_c}} \quad (\text{VI-146})$$

Эта зависимость лишь в первом приближении была подтверждена Джонсоном и Хемилеком. Опытные данные Хертвеса с сотрудниками оказались, однако, в 2—4 раза ниже данных, рассчитанных по уравнению (VI-146).

Экстракция в период подъема или падения капель. Как и для экстракции в период образования капель, данные различных исследователей обнаруживают значительные расхождения. Коэффициенты массопередачи применимы только для той системы, для которой они были определены, и примерно для тех же рабочих условий (конкретные данные, полученные различными исследователями, см. в табл. VI-60).

Хандлос и Барон¹ сделали попытку разрешить вопрос на основе теоретических моделей массопередачи для каждой из фаз². Полученные уравнения были сравнены с различными опытными данными и показали удовлетворительную сходимость. Среднеквадратичное отклонение расчетных коэффициентов массопередачи от опытных составляло 30% при использовании активных для выражения движущих сил и более 30% при использовании для той же цели концентраций. Уравнение для коэффициента массоотдачи в жидкости, окружающей каплю, т. е. в сплошной фазе:

$$k_c = 2 \sqrt{\frac{DV}{\pi d}} \quad (\text{VI-147})$$

где V — относительная скорость подъема или падения капли, см/сек; d — диаметр капли, см; D — коэффициент молекулярной диффузии, см²/сек.

Выражение (VI-147) представляет собой видоизмененное уравнение Хигби, приведенное выше [см. уравнение (VI-22)]. Для использования этого уравнения необходимо знать диаметр капли, который может быть определен с помощью рис. VI-54. Должна быть также известна скорость движения капель. Для определения ее нужно учитывать является ли диаметр капли больше или меньше некоторой критической величины³.

Критический диаметр капли может быть рассчитан по уравнению:

$$d_{кр} = 0,33\rho_c^{-0,14} \Delta\rho^{-0,43} \mu_c^{0,30} \sigma^{0,24} \quad (\text{VI-148})$$

где ρ_c — плотность сплошной фазы, г/см³; $\Delta\rho$ — разность плотностей фаз, г/см³; μ_c — вязкость сплошной фазы, пз; σ — межфазное натяжение, дина/см.

При $d < d_{кр}$:

$$V_1 = 38,3\rho_c^{-0,45} \Delta\rho^{0,58} \mu_c^{-0,11} d^{0,70} \quad (\text{VI-149 a})$$

При $d > d_{кр}$:

$$V_2 = 17,6\rho_c^{-0,55} \Delta\rho^{0,28} \mu_c^{0,10} \sigma^{0,18} \quad (\text{VI-149 b})$$

Уравнения (VI-149) отличаются от уравнений для твердых сфер тем, что в них учитываются осцилляция капель и отклонения формы капель от шарообразной.

Для расчета коэффициента массоотдачи в диспергируемой фазе (по Хандлосу и Барону):

$$k_d = 0,00375 \frac{V}{1 + \mu_d/\mu_c} \quad (\text{VI-150})$$

Уравнение (VI-150) основано на модели, которая исходит из обновления поверхности капель, обусловленного внутренней циркуляцией жидкости в них. В этом уравнении не учитывается влияние межфазного натяжения на внутреннюю циркуляцию в капле, что является наиболее серьезным недостатком модели. Опытные величины коэффициентов массоотдачи и значения их, рассчитанные по уравнению (VI-150), по крайней мере на порядок выше значений, получаемых при допущении, что массообмен происходит за счет молекулярной диффузии в шарообразную каплю без внутренней циркуляции в период ее подъема или падения. Уравнения (VI-147) и (VI-150) дают, по-видимому, наилучшие результаты применительно к большим каплям, для которых силы межфазного натяжения пренебрежимо малы, и низким скоростям, при которых деформация капель не имеет существенного значения.

Экстракция в период коалесценции капель. Скорость процесса в этот период наименее изучена. Лихт и Коувей, изучавшие массопередачу при коалесценции капель на трех различных системах жидкость — жидкость, нашли, что количество вещества, переходящего из фазы в фазу в этот период, составляет 6—13% от предельного, отвечающего состоянию равновесия. При этом количества вещества, переходящие из фазы в фазу, оказались примерно одинаковыми в периоды образования и коалесценции капель. Джонсон и Хемилек предложили теоретическую модель процесса, применимую для тех случаев, когда основное сопротивление массопередаче при коалесценции сосредоточено в диспергируемой фазе. Им было сделано допущение, что капли при осажении мгновенно сливаются и образуют слой с равномерной первоначальной концентрацией вдоль сплошной поверхности, на которой происходит коалесценция. В этих условиях применимо уравнение Хигби

$$k_c = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{t_k}} \quad (\text{VI-151})$$

которое может быть использовано с учетом величины сплошной поверхности коалесценции.

Джонсон и Хемилек показали, что уравнение (VI-151) в первом приближении корректно, однако в их опытах коэффициенты массоотдачи в диспергируемой фазе измерялись только на системе вода — циклогексанол.

Уравнение (VI-151) следует применять с осторожностью, так как оно не учитывает сопротивления массопередаче в сплошной фазе, которое во многих случаях может быть определяющим. Действительно, если слой сплошной фазы, примыкающий к поверхности

¹ Handlos, Baron, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 127 (1957).

² См. также Kronig, Brink, Appl. Sci. Research, A2, 1942 (1950). — Licht, Pansing, Ind. Eng. Chem., 45, 1885 (1953).

³ Klee, Treybal, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 444 (1956).

Значения ВЕП выражены в м, значения Ka — в м/ч.

Распределяемое вещество	Дисперсная фаза	Сплошная фаза	Направление экстракции	U_c , м/ч	U_d , м/ч
Адипиновая кислота	Этиловый (диэтиловый) эфир	Вода	с → д	3,4—24,4	6,1—16,8
Бензойная кислота	Вода	Метилизобутилкетон	с → д	14,0	13,4—53,4
	Толуол	Вода	д → с	3,4—11,6	3,7—18,9
	Толуол	Вода	д → с	3,7—11,3	3,7—19,2
	Толуол	Вода	д → с	3,4—54,6	3,4—19,2
	Толуол	Вода	д → с	13,4—40,6	4,0—17,7
	Толуол	Вода	д → с	15,2—50,6	6,4—19,2
	Толуол	Вода	д → с	13,4—40,6	3,4—13,4
Вода	Метилэтилкетон	CaCl ₂ (раствор)	д → с	4,9—11,0	8,2—20,1
Муравьиная кислота	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	—	—
Пропионовая кислота	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	13,7	14,9—40,3
	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	11,6—12,2	6,1—14,9
	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	8,5—15,2	6,1—12,2
	Дихлорэтан	Вода	д → с	31,4—75,0	13,7—106,8
Уксусная кислота	Вода	Метилизобутилкетон	с → д	13,7	4,9—40,3
	Вода	Изопропиловый эфир	д → с	13,4—31,4	21,7—31,1
	Вода	Изопропиловый эфир	с → д	9,5—34,2	30,2—31,4
	Вода	Метилизобутилкетон	д → с	4,9—13,7	4,6—14,0
	Вода	Метилизобутилкетон	с → д	4,9—13,7	4,6—13,7
	Вода	Метилизобутилкетон	с → д	4,9—14,0	13,4—58,3
	Вода	Бензол	д → с	13,7	13,4—53,4
	Дихлорэтан	Вода	д → с	31,4—75,0	14,9—93,3
	Изопропиловый эфир	Вода	д → с	11,3—151,0	17,7—54,3
	Изопропиловый эфир	Вода	с → д	30,2—51,2	10,7—29,0
	Метилизобутилкетон	Вода	д → с	4,9—13,7	4,0—13,7
	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	13,4—60,1	13,4—72,3
	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	12,2—27,4	12,2
	Метилизобутилкетон	Вода	д → с	13,7—59,5	13,7—88,5
	Бензол	Вода	с → д	4,9—13,7	13,7—36,6
	Бензол	Вода	с → д	3,0—18,3	9,15
	Толуол	Вода	д → с	15,3—18,3	5,5—20,4
FeCl ₃	Изопропиловый эфир	HCl разб.	с → д	17,1—18,0	3,1—17,7
HCl	Смесь амиловых спиртов	Вода	с → д	—	—
CoCl ₂	Каприловый спирт	HCl разб.	с → д	6,7—14,9	13,7—45,8
CoCl ₂ —NiCl ₂	Каприловый спирт	HCl разб.	с → д	7,0—15,6	12,8—51,9

1. Appel, Elgin, Ind. Eng. Chem., 29, 451 (1937). — 2. Crittendon, Hixson, Ind. Eng. Chem., 46, 265 (1954). — 3. Elgin, Brown, Geankoplis, Hixson, Ind. Eng. Chem., 42, 1141 (1950). — 4. Geankoplis, Wells, Hawk, Ind. Eng. Chem., 43, 1848 (1951). — 5. Minard, Huang, Hansuld, McNamara, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 101 (1957). — 6. Kreager, Geankoplis, Ind. Eng. Chem., 36, 917 (1944). — 7. Row, Koffolt, Withrow, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 37, 559 (1941). — 8. Sherwood, Evans, Longcor, Ind. Eng. Chem., 31, 1144 (1939); Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 597 (1939). — 9. Vogt, Geankoplis, Ind.

ТАБЛИЦА VI-61

в распылительных колоннах

Колонна		Распределитель диспергируемой фазы	Скорость экстракции $K = BU_c^R U_d^S$				Литература
диаметр, м	высота, м		B	R	S	K	
0,152	1,52	113 отверстий $\varnothing 2,4$ мм	0,5	0	1	$K_{да}$	7
0,046	1,17	36 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,0067	0	1,0	$K_{са}$	8
0,222	1,75	Отверстия $\varnothing 2,4$ мм	52,5	1,0	1,0	ВЕП _{ос}	13
0,222	1,75	Отверстия $\varnothing 3,2$ мм	4,88	1,0	-1,0	ВЕП _{ос}	13
0,222	1,75	Отверстия $\varnothing 1,6$ мм	2,84	0,9	-0,9	ВЕП _{ос}	13
0,057	1,52	Форсунка (R-Filtros)	0,564	0,9	-0,9	ВЕП _{ос}	1
0,057	1,52	Форсунка (H-Filtros)	0,335	0,5	-0,5	ВЕП _{ос}	1
0,057	1,52	Форсунка (Sprayco 5B)	2,84	0,9	-0,9	ВЕП _{ос}	1
0,092	1,68	6 отверстий $\varnothing 3$ мм	0,4	0	1,0	$K_{да}$	12
Различные колонны		Различные форсунки	Не коррелируются при помощи данного выражения				15
0,046	1,17	36 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,281	0	1,0	$K_{да}$	8
0,036	0,762; 1,077; 1,37	4 отверстия $\varnothing 4$ мм	0,714	0,87	-0,87	ВЕП _{ос} · $1,59^{\frac{3,28}{Z}}$	10
Различные колонны		Различные форсунки	Не коррелируются при помощи данного выражения				15
0,102	2,44	Форсунка $\varnothing 76$ мм	3,05	-1	1	ВЕП _{од}	9
0,046	1,17	36 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,267	0	1,0	$K_{са}$	8
0,052	1,24	Форсунка $\varnothing 3,2$ мм	1,65	-0,54	0,54	ВЕП _{од}	3
0,052	1,24	Форсунка $\varnothing 3,2$ мм	1,8	-0,74	0,74	ВЕП _{од}	3
0,046	1,17	9 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	1,1	0,60	-0,60	ВЕП _{ос}	8
0,046	1,17	9 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,854	0,60	-0,60	ВЕП _{ос}	8
0,046	1,17	36 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,61	0,60	-0,60	ВЕП _{ос}	8
0,046	1,17	36 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,16	0	1,0	$K_{са}$	8
0,102	2,44	Форсунка $\varnothing 75$ мм	12,2	-1	1	ВЕП _{од}	9
0,052	1,24	Форсунка $\varnothing 3,2$ мм	3,3	0,9	-0,9	ВЕП _{ос}	3
0,052	1,24	Форсунка $\varnothing 3,2$ мм	1,8	0,8	-0,8	ВЕП _{ос}	3
0,046	1,17	9 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,79	-0,3	0,3	ВЕП _{од}	8
0,046	1,17	36 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,46	-0,2	0,2	ВЕП _{од}	8
0,09	1,52	6 отверстий $\varnothing 3$ мм	0,79	-1,4	1,4	ВЕП _{од}	14
0,051	0,739	21 и 56 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	Не коррелируются при помощи данного выражения				4
0,046	1,17	36 отверстий $\varnothing 2,5$ мм	0,16	0	1,0	$K_{да}$	8
0,09	1,52	6 отверстий $\varnothing 3$ мм	1,07	-0,13	0,13	ВЕП _{од}	14
0,095	1,83	Форсунка $\varnothing 74,7$ мм	Не коррелируются при помощи данного выражения				6
0,037	0,79	Форсунка $\varnothing 28,4$ мм	Зависит от концентрации FeCl ₃				5
0,037	0,79	Форсунка $\varnothing 28,4$ мм	Зависит от концентрации HCl				2
0,032	1,73	10 трубок $\varnothing 2,5$ мм	Не коррелируются при помощи данного выражения				11
0,032	1,73	10 трубок $\varnothing 2,5$ мм	Не коррелируются при помощи данного выражения				11

ning, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 31, 639 (1935); 32, 105 (1936). - 4. Fleming, Johnson, Chem. Eng. Progr., 49, 497 (1953). - Gier, Hougén, Ind. Eng. Chem., 45, 1362 (1953). - 8. Johnson, Bliss, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 331 (1946). - 9. Johnson, Eng. Chem., 45, 2155 (1953). 11. Kylander, Garwin, Chem. Eng. Progr., 47, 186 (1951). - 12. Meissner, Stokes, Hunter, Mor Eng. Chem., 48, 1763 (1954).

коалесценции, недостаточно хорошо перемешан, то сопротивление в этой фазе будет контролировать процесс массопередачи (исключение составляют системы с низким коэффициентом распределения $m = c_d/c_c$).

Распылительные колонны

Уравнения массопередачи для капель могут применяться с целью определения скоростей переноса в распылительных колоннах, если известны размеры капель и задержка диспергируемой фазы (удерживающая способность — УС). Необходимо отметить, что все приведенные выше методы основаны на идеализированных моделях, которые не всегда соответствуют реальным условиям. Колебания (осцилляция) капель, их деформация, влияние поверхностных загрязнений, влияние массопередачи на состояние поверхности раздела фаз, а также влияние многих других факторов обуславливают отклонения действительных скоростей массопередачи от рассчитанных на основе упрощенных моделей. Многие исследователи, чтобы лучше понять действительные механизмы переноса, изучали поведение капель и состояние поверхности раздела фаз¹.

Общий метод расчета скорости экстракции в распылительных колоннах будет рассмотрен во втором томе. Однако, учитывая ненадежность применения подобных общих методов при проектировании аппаратов, в табл. VI-61 приведена сводка опытных данных, полученных разными исследователями для распылительных колонн.

Формулы для расчета коэффициентов массопередачи даны в таблице без указания на то, каким выражением движущей силы (в концентрациях или активностях) пользовались исследователи при обработке опытных данных. Из таблицы видно, что характеристики распределения могут оказывать значительное влияние на величину коэффициентов массопередачи. В ряде случаев важное значение имеет направление массопередачи (из сплошной фазы в диспергируемую, или наоборот). Результаты многих исследований представлены в виде зависимости $K = BU_c U_d^S$, значения коэффициента B и показателей степеней приведены в таблице. Большинство опытных данных получено при комнатной температуре.

Тарельчатые колонны

В колонне с ситчатыми тарелками одна из фаз многократно редиспергируется с помощью установленных на определенном расстоянии друг от друга тарелок; поэтому такая колонна работает как ряд последовательно соединенных коротких распылительных колонн, у которых сплошная фаза в межтарелочном пространстве близка к полному (идеальному) перемешиванию. Коулсон и Скиннер² показали, что данные по массопередаче для единичных капель могут быть использованы с целью определения характеристик ситчатых колонн.

Общие методы расчета желательны по возможности уточнять с помощью экспериментальных данных о коэффициентах массоотдачи (в фазах), о величине поверхности контакта фаз и даже об общих коэффициентах массопередачи, так как некоторые факторы, не учитываемые этими методами, часто имеют большое значение. В табл. VI-62 приведена сводка экспериментальных данных для различных систем.

Морелло и Поффенбергер¹ исследовали работу промышленных ситчатых колонн в процессе очистки смазочных масел с помощью фенола.

Колонны с колпачковыми тарелками мало эффективны в качестве экстракторов и применяются редко. Иногда используют, однако, колонны с отверстиями в боковых стенках вертикально установленных и закрытых сверху стаканов, напоминающих барботажные колпачки (при этом несколько уменьшается эффективная высота аппарата). Подобные конструкции применяют для того, чтобы свести к минимуму возможность засорения отверстий в тарелках. При использовании барботажных колпачков обычной конструкции, например с вертикальными прорезями, затруднено получение мелких капель диспергируемой фазы (такие колпачки обычно не применяют).

Насадочные колонны

Насадка способствует возрастанию коэффициентов массопередачи, по сравнению с их значениями в распылительных колоннах, за счет увеличения поверхности контакта фаз и повышения турбулентности потоков. В этих колоннах протекание процесса зависит от тех же переменных, что и в распылительных колоннах, но влияние их может быть несколько отличным. Так, например, конструкция распределителя для диспергируемой фазы имеет менее важное значение, так как сама насадка регулирует задержку этой фазы и величину поверхности контакта фаз. Выбор той или иной фазы в качестве диспергируемой имеет большое значение, так как замена этой фазы другой (бывшей ранее сплошной) может привести к коренному изменению структуры потоков в аппарате. В некоторых случаях диспергируемая фаза хорошо смачивает насадку и движется через нее ручейками. Зато в других случаях диспергируемая фаза проходит через слой насадки в виде капель, продвижение которых при этом замедляется.

Различный характер поведения фаз делает весьма труднительным получение удовлетворительного общего метода проектирования насадочных колонн. Опытные данные по массопередаче в насадочных колоннах приведены в табл. VI-63.

В некоторых исследованиях были получены значения коэффициентов массоотдачи в фазах методом Кольборна и Уэлша². Результаты, полученные в этих исследованиях, приведены в табл. VI-64.

Пульсационные колонны

Применение пульсаций, сообщаемых сплошной фазе в экстракционной колонне, может существенно повысить скорость массопередачи³. В условиях, когда колонны без пульсаций работают с низкой эффективностью, применение их позволяет повысить эффективность аппарата примерно в пять раз (или в три раза по сравнению

¹ Klee, Treybal, Am. Inst. Chem. Engrs. J., 2, 444 (1956). — И. П. Шевяхова, Н. И. Смирнов, ЖПХ, 29, 183 (1956). — Christiansen, Hixson, Ind. Eng. Chem., 49, 1017 (1957). — Siemes, Kauffmann, Chem. Ing. Techn., 29, 32 (1957). — Vermeulen, Williams, Langlois, Chem. Eng. Progr., 51, 85 (1955). — Spells, Proc. Roy. Soc. B65, 541 (1952). — Buchanan, Austr. J. Appl. Sci., 3, 233 (1952). — Garner, Skelland, Trans. Inst. Chem. Engrs., 29, 315 (1951). — Hughes, Gilliland, Chem. Eng. Progr., 48, 497 (1952). — Hayworth, Treybal, Ind. Eng. Chem., 42, 1174 (1950).

² Coulson, Skinner, Chem. Eng. Sci., 1, 197 (1952).

¹ Morello, Poffenberger, Ind. Eng. Chem., 42, 1021 (1950).

² Colburn, Welsh, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 179 (1942).

³ С. М. Карпачева и др. Пульсирующие экстракторы, Атомиздат, 1964.

ТАБЛИЦА VI-62

Скорость экстракции в колоннах с ситчатыми тарелками

Значения ВЭТС и ВЕП выражены в м, скорости фаз U_c и U_d — в м/ч.

Распределяемое вещество	Дисперсная фаза	Сплошная фаза	Диаметр колонны, м	Доля свободного сечения тарелок, %	Расстояние между тарелками, м	Уравнение	Литература
Адипиновая кислота	Метилизобутилкетон	Вода	0,102	6,0	0,152	$H_{од} = 0,55 \div 2,56$	3
	Вода	Метилизобутилкетон	0,102	6,0	0,152	$H_{ос} = 0,43 \div 3,5$	3
Бензойная кислота	Керосин	Вода	0,091	13,6	0,119	$H_{ос} = 1,65 (U_c/U_d)^{0,94}$	1
	Толуол	Вода	0,091	13,6	0,122	$H_{ос} = 1,65 (U_c/U_d)^{0,94}$	1
	Толуол	Вода	0,091	4,7	0,076	$H_{ос} = 1,31 (U_c/U_d)^{0,91}$	8
	Толуол	Вода	0,091	4,7	0,152	$H_{ос} = 2,2 (U_c/U_d)^{0,91}$	8
	Толуол	Вода	0,091	4,7	0,229	$H_{ос} = 2,47 (U_c/U_d)^{0,91}$	8
	Толуол	Вода	0,224	9,5	0,152	$H_{ос} = 1,52 (U_c/U_d)^{1,03}$	7
	Толуол	Вода	0,224	5,4	0,152	$H_{ос} = 1,31 (U_c/U_d)^{1,32}$	7
	Толуол	Вода	0,051	—	0,203; 0,406; 0,610	$E_{од} = 3 \div 16\%$	4
Диэтиламин	Толуол	Вода	0,102	6,0	0,152	$H_{ос} = 0,61 \div 15,25$	2
	Толуол	Вода	0,102	6,0	0,152	$H_{ос} = 0,915 \div 10,1$	3
Метилэтилкетон	Бензин	Вода	0,097	3,0	0,076	$H_{ос} = 0,44 (U_c/U_d)^{0,71}$	5
	Бензин	Вода	0,097	3,0	0,152	$H_{ос} = 0,595 (U_c/U_d)^{0,72}$	5
Уксусная кислота	Этиловый (диэтиловый) эфир	Вода	0,218	3,3	0,117	$H_{од} = 0,534 (U_c/U_d)$	6
	Этилацетат	Вода	0,051	—	0,203; 0,406; 0,610	$E_{од} = 25 \div 100\%$	4

1. Allerton, Strom, Treybal, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 361 (1943). — 2. Garner, Ellis, Hill, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 185 (1955). — 3. Garner, Ellis, Hill, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), 34, 223 (1956). — 4. Mayfield, Church, Ind. Eng. Chem., 44, 2253 (1952). — 5. Moulton,

Wolkey, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 40, 695 (1944). — 6. Pyle, Colburn, Duffey, Ind. Eng. Chem., 42, 1042 (1950). — 7. Row, Koffolt, Withrow, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 37, 559 (1944). — 8. Treybal, Dumoulin, Ind. Eng. Chem., 34, 709 (1942).

нию с эффективностью в оптимальных условиях). Пульсации вызывают малое увеличение эффективности при работе колонны в режиме, близком к захлебыванию. Пульсации не дают преимуществ и могут даже оказаться вредными при экстракции в системах, образующих стойкие эмульсии. В качестве пульсационных экстракторов обычно применяют ситчатые и насадочные колонны, но для экстракции с сообщением пульсаций могут быть использованы также и распылительные колонны.

Вопросы проектирования пульсационных колонн будут рассмотрены во втором томе. Данные по некоторым системам жидкость — жидкость можно найти в источниках, приведенных в табл. VI-65.

Колонны других типов

В обычной пульсационной колонне пульсации сообщаются сплошной фазе с помощью бесклапанного насоса или пневматического сильфонного устройства. Однако можно сообщать возвратно-поступательное движение также и самим тарелкам. Основным достоинством экстракционных колонн с вибрирующими тарелками является их большая производительность.

Колонны с тарелками и перегородками обычно выполняются типа диск — кольцо (с чередующимися дис-

ками и кольцами) или сегментного типа (с чередующимися сегментами). Уравнений для определения скорости массопередачи в таких колоннах пока не существует.

Интенсификация процессов экстракции достигается в различных механических экстракторах, например, в многоступенчатых смесительных колоннах, роторно-дисковых колоннах и колоннах с цилиндрическим ротором.

Колонны со смоченными стенками применяются, главным образом, для проведения лабораторных исследований, так как в них легко определить поверхность контакта фаз. Эти колонны мало используются в промышленном масштабе вследствие их низкой эффективности и узких пределов изменения допустимых рабочих условий.

Другие экстракционные аппараты

Для систем с малой разностью плотностей фаз, а также для систем, требующих короткого времени пребывания в аппарате (вследствие чувствительности веществ к разложению), желательнее использовать центробежную силу с целью ускорения сепарации фаз. Это достигается в центробежном экстракторе Подбияляка, который работает при высоких скоростях вращения (3000—5000 об/мин).

Скорость экстракции в насадочных колоннах

Значения ВЕП и ВЭС выражены в м, значения K_a — в м/ч.

Распределяемое вещество	Дисперсная фаза	Сплошная фаза	Направление экстракции	Фаза, смачивающая насадку	U_c , м/ч	U_d , м/ч	Диаметр колонны, м	Насадка	Уравнение	Литература
Аммиак	Бутилен	Вода	д → с	—	5,8	1,22	0,305	Кольца 1"	ВЭС = 2,29	13
Ацетальдегид	Винилацетат	Вода	д → с	с	3,36—8,54	2,44—7,63	0,046	Кольца 10 мм	$ВЕП_{од} = 1,56 (U_d/U_c)^{0,25}$	14
Ацетон	Винилацетат	Вода	д → с	с	3,05—10,1	1,5—7,63	0,046	Кольца 10 мм	$ВЕП_{од} = 1,56 (U_d/U_c)^{0,35}$	14
	Вода	Винилацетат	с → д	д	2,44—6,7	2,44—7,93	0,046	Кольца 10 мм	$ВЕП_{ос} = 1,71 (U_c/U_d)^{0,82}$	14
Бензойная кислота	Бензол	Вода	д → с	с	1,5—10,1	7,32	0,048	Седла 1/2"	$ВЕП_{ос} = 1,59 \div 2,44$	6
	Керосин	Вода	д → с	с	7,93—30,2	10,37—32,3	0,091	Кольца 1/2"	$ВЕП_{ос} = 3,17 (U_c/U_d)^{0,82}$	1
	Толуол	Вода	д → с	с	3,66—26,2	3,66—14,3	0,224	Кольца 1/2"	$ВЕП_{ос} = 1,13 (U_c/U_d)^{0,76}$	15
	Толуол	Вода	д → с	с	3,05—31,6	3,66—17,4	0,224	Седла 1/2"	$ВЕП_{ос} = 1,22 (U_c/U_d)^{0,77}$	15
	Толуол	Вода	д → с	с	3,66—25,6	3,96—13,42	0,051	Седла 1/2"	$ВЕП_{ос} = 0,64 (U_c/U_d)^{1,13}$	2
	Толуол	Вода	д → с	с	3,05—54,3	3,66—19,5	0,224	Листовая насадка из медной сетки (подвешенная)	$ВЕП_{ос} = 3,05 (U_c/U_d)^{0,84}$	15
	Толуол	Вода	д → с	с	3,05—31,6	3,66—11,9	0,224	Насадка из медной сетки (нерегулярная)	$ВЕП_{ос} = 3,05 (U_c/U_d)^{0,84}$	15
	Толуол	Вода	д → с	с	3,36	2,44—3,66	0,224	Насадка из медной сетки (свернутая рулоном)	$ВЕП_{ос} = 0,793 (U_c/U_d)^{1,05}$	15
	Вода	Бензол	с → д	д	2,14—30,3	5,8—23,8	0,15	Седла 1/2"	$K_d a = 1,34 \div 3,87$	6
	Вода	Бензол	с → д	д	—	—	0,051	Кольца 1/4"	—	3
Вода	Вода	Толуол	с → д	д	6,71	3,96—13,42	0,051	Седла 1/2"	$K_d a = 1,83 + 0,18 U_d$	2
	Вода	Толуол	с → д	д	13,42	3,96—13,42	0,051	Седла 1/2"	$K_d a = 2,29 + 0,18 U_d$	2
	Метилэтилкетон	CaCl ₂ (раствор)	д → с	с	4,9—10,4	7,9—21,3	0,091	Седла и кольца 1/2"	$K_d a = 0,226 U_d$	11
	CaCl ₂ (раствор)	Метилэтилкетон	с → д	д	8,5—20,1	5,2	0,091	Седла 1/2"	$K_c a = 1,91 U_c^{0,42}$	11
Дитиоуксусная кислота	Вода	втор-Бутиловый спирт	д → с	—	4,0—7,3	0,3—8,8	0,102	Кольца 1/2"	$ВЕП_{од} = 1,2 \div 1,5$	5
	Водный раствор	Метилэтилкетон	д → с	—	—	—	0,102	Кольца 1/2"	ВЭС = 1,2 ÷ 1,8	13
Диэтиламин	Толуол	Вода	с → д	—	0,305—2,74	0,061—1,52	0,033	Шарики 4 мм	$ВЕП_{ос} = 0,397 (U_c/U_d)$	12
	Толуол	Вода	с → д	—	1,83—7,32	0,92—5,8	0,076; 0,102; 0,152	Кольца 1/4", 3/8", 1/2", 5/8", 3/4", 1"	Зависит от размеров колонны и насадки	10
Молочная кислота	Амилловый спирт	Ферментативный бульон	с → д	—	—	—	0,025; 0,102; 0,152	Кольца 1/2", 1"; седла 1/4", 3/8"	—	17

	Бутиловый спирт	Ферментативный бульон	с → д	—	—	—	0,025; 0,102; 0,152	Кольца 1/2", 1"; седла 1/4", 3/8"	—	17
	Ферментативный бульон	Бутиловый спирт	д → с	—	—	—	0,025; 0,102; 0,152	Кольца 1/2", 1"; седла 1/4", 3/8"	—	17
	Ферментативный бульон	Амиловый спирт	д → с	—	—	—	0,025; 0,102; 0,152	Кольца 1/2", 1"; седла 1/4", 3/8"	—	17
Никотин	Керосин	Вода	с → д	с	1,83—20,13	2,44—13,42	0,048	Кольца 3/8", 1/2"; седла 1/4", 1/2"	ВЕР _{OC} = 0,3 + 2,14	4
Уксусная кислота	Бензол	Вода	с → д	с	0,92—12,2	3,05—9,15	0,091	Кольца 1/2"	K _{дa} = 0,79 + 4,2	16
	Этилацетат	Вода	с → д	—	—	—	0,025	Седла 6 мм	K _{Ca} = 1,16 + 1,19	7
	Метилциклогексан	Вода	с → д	—	—	—	0,025	Седла 6 мм	K _{Ca} = 0,61	7
	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	с	3,05—24,4	9,15—21,35	0,091	Кольца 1/2"	ВЕР _{од} = 0,235 (U _д /U _с) ^{0,65}	16
	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	с	3,05—18,3	3,05	0,091	Кольца 1/2"	K _{дa} = 2,38 + 0,17U _с	16
	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	с	3,05—12,2	12,2	0,091	Седла 1/2"	K _{дa} = 2,13U _с	16
	Метилизобутилкетон	Вода	с → д	с	3,05—12,2	12,2	0,091	Кольца 1"	K _{дa} = 4,57 + 0,64U _с	16
	Изопропилацетат	Вода	с → д	—	—	—	0,025	Седла 6 мм	K _{Ca} = 0,885 + 1,49	7
	Вода	Бензол	д → с	д	1,5—18,3	2,14—5,19	0,048; 0,15; 0,19	Седла 1/2", 1"; кольца 1/2", 3/4", 1"	K _{Ca} = 0,98U _д ^{0,5} U _с ^{0,2}	6
	Вода	Бензол	д → с	д	3,05—12,2	9,15	0,091	Кольца 1/2"	K _{Ca} = 0,4 + 0,153U _с	16
	Вода	Циклогексан	д → с	—	—	—	0,025	Седла 6 мм	K _{дa} = 0,46 + 1,31	7
	Вода	Этилацетат	д → с	—	—	—	0,025	Седла 6 мм	K _{дa} = 1,43 + 1,98	7
	Вода	Метилциклогексан	д → с	—	—	—	0,025	Седла 6 мм	K _{дa} = 0,64 + 0,88	7
	Вода	Изопропилацетат	д → с	—	—	—	0,025	Седла 6 мм	K _{дa} = 1,25 + 1,62	7
Фенол	Бензол	Вода	с → д	—	6,4	3,66	2,0	Кольца 5/8"	ВЭТС = 2,3	13
	Бензол	HCl (15% раствор)	с → д	—	4,0	2,44	0,406	Кольца 1"	ВЭТС = 4,57 + 6,7	13
Фракция смазочного масла	Фурфурол	Смазочное масло	с → д	—	1,22—4,58	1,53—11,6	0,051	Кольца 1/4"	ВЭТС = 1,25	8
Фурфурол	Толуол	Вода	с → д	—	4,58—17,7	2,44—8,54	0,102	Седла 1/2"	ВЕР _{OC} = 1,01 (U _с /U _д) ^{0,95}	9
Этилендианидрин	Метилэтидикетон	NaCl (рассол)	с → д	—	3,58	5,19	0,508	Кольца 3/4"	ВЭТС = 1,77	13

I. Allerton, Strom, Treybal, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 361 (1943). — 2. Appel, Elgin, Ind. Eng. Chem., 29, 451 (1937). — 3. Chu, Taylor, Levy, Ind. Eng. Chem., 42, 1157 (1950). — 4. Glaffey, Badgett, Skalamera, Phillips, Ind. Eng. Chem., 42, 166 (1950); 49, 274 (1952). — 5. Clagg, Bearse, Ind. Eng. Chem., 42, 1222 (1950). — 6. Comings, Briggs, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 143 (1942). — 7. Eaglesfield, Kelly, Short, Ind. Chemist, 29, 243 (1953). — 8. Garwin, Barber, Petrol. Ref., 32 (1), 144 (1953). — 9. Knight, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 439 (1943). — 10. Leibson, Beckmann, Ind. Eng. Chem., 42, 1078 (1950).

II. Meissner, Stokes, Hunter, Morrow, Ind. Eng. Chem., 36, 917 (1944). — 12. Morello, Beckmann, Ind. Eng. Chem., 42, 1078 (1950). — 13. Morello, Poffenberger, Ind. Eng. Chem., 42, 1028 (1950). — 14. Pratt, Glover, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), 24, 54 (1946). — 15. Row, Koifolt, Withrow, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 37, 559 (1941). — 16. Sherwood, Evans, Longcor, Ind. Eng. Chem., 31, 1144 (1939); Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 597 (1939). — 17. Short, Eaglesfield, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 30, 109 (1952).

Коэффициенты массоотдачи в фазах для насадочных колонн

Значения $H_d = C_1$ и $H_c = C_2(U_c/U_d)^n$ выражены в м.

Дисперсная фаза	Сплошная фаза	U_c , м/ч	U_d , м/ч	Насадка	C_1	C_2	n	Литература
Вода	Изобутиловый спирт	—	—	Кольца 1/2"	0,195	0,671	0,61	1
	Изомасляный альдегид	3,66—12,2	3,36—11,6	Кольца 3/8"	0,763	—	—	3
	Изомасляный альдегид	3,66—12,2	3,36—11,6	Кольца 1/4"	0,763	—	—	3
	втор-Амиловый спирт	2,44—7,93	1,83—12,2	Кольца 1/4"	0,244	0,427	0,87	3
Изобутиловый спирт	втор-Амиловый спирт	2,44—7,93	1,83—12,2	Кольца 3/8"	0,244	0,488	0,87	3
	Вода	1,5—8,85	1,5—12,8	Кольца 1/2"	0,317	0,397	0,80	1
	Вода	2,14—5,8	3,36—10,4	Кольца 1/4"	—	0,671	0,58	3
Изомасляный альдегид	Вода	2,14—5,8	3,36—10,4	Кольца 3/8"	—	0,793	0,58	3
	Вода	—	—	Кольца 1/2"	0,336	0,250	0,63	4
Метилэтилкетон	Вода	3,66—16,2	0,92—10,1	Кольца 1/2"	0,439	0,275	0,78	4
Метилизобутилкарбинол	Вода	7,9—12,8	2,1—4,88	Кольца 3/8"	0,229	0,192	0,94	3
втор-Амиловый спирт	Вода	7,9—12,8	2,1—4,88	Кольца 1/4"	0,229	0,186	0,98	3
Этилацетат	Вода	3,05—30,5	3,05—21,4	Кольца 1/2"	0,247	0,519	0,54	2

1. Colburn, Welsch, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 179 (1942).—2. Gaylor, Pratt, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), 31, 78 (1953).—3. Laddha, Smith, Chem. Eng.

Progr., 46, 195 (1950).—4. Smith, Beckmann, Am. Inst. Chem. Engrs J., 4, 181 (1958).

Смесители-отстойники применяются, главным образом, для тех систем, которые требуют продолжительного времени контакта фаз. Разработаны различные конструкции

ТАБЛИЦА VI-65

Данные по массообмену в ситчатых пульсационных колоннах

Система жидкость — жидкость	Литература
Ацетон — бутилацетат — вода	7; 11
Ацетон — толуол — вода	7; 11
Бензойная кислота — толуол — вода	6
Уксусная кислота — метилизобутилкетон — вода	1; 2
Уранилнитрат — циклогексанон — вода	8
Уранилнитрат — дибутиловый эфир тетраэтил-ленгликоля (пентаэфир) — вода	5; 8
Уранилнитрат — трибутилфосфат — четырех-хлористый углерод — азотная кислота — вода	9
Уранилнитрат — трибутилфосфат — керосин — вода	3
Фенол — керосин — вода	10
Хлористый кобальт — хлористый никель — метилизобутилкетон — роданистый аммоний — вода	4

1. Belaga, Bigalow, US AEC Rept KT-133, 1952.—2. Chantry, von Berg, Wiegandt, Ind. Eng. Chem., 47, 1153 (1955).—3. Ellison, US AEC Rept ORNL-912, 1956.—4. Griffith, Jasny, Tupper, US AEC Rept KT-114, 1952.—5. Lane, US AEC Rept UCRL-2983, 1955.—6. Li, Newton, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 56 (1957).—7. Logsdail, Thornton, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), 35, 331 (1957).—8. Rubin, Lehman, US AEC Rept UCRL-718, 1950.—9. Sege, Woodfield, Chem. Eng. Progr., 50, 396 (1954).—10. Swisher, Diss. Abstr., 16, 1421 (1956).—11. Thornton, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), 35, 316 (1957).

аппаратов этого типа, но имеющиеся расчетные уравнения не носят обобщающего характера и не могут быть распространены на все разновидности смесительно-отстойных экстракторов.

Мэрфи и др.¹ изучали скорости экстракции в пяти системах жидкость — жидкость при противоточном движении в горизонтальном трубчатом аппарате и получили уравнения для коэффициентов массоотдачи в каждой из фаз. Дополнительные данные по экстракции в горизонтальных трубах опубликованы Бергелином и др.²

Порядок расчета и характеристики различных экстракционных аппаратов будут приведены во втором томе.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Treybal, Liquid Extraction, New York, 1963.³—Mass-Transfer Operations, New York, 1955.—Alders, Liquid-Liquid Extraction, New York, 1955.⁴—Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, New York, 1952.—Bird, Stewart, Lightfoot, Transport Phenomena, New York, 1960.—Coulson, Richardson, Chemical Engineering, vol. II, London, 1955.—Jantzen, Fractional Distillation and Extraction, Dechema Monograph, vol. 5, № 48, Berlin, 1932.—Kalichevsky, Modern Methods of Refining Lubricating Oils, New York, 1938.—Brown et al., Unit Operations, New York, 1950.—McCabe, Smith, Unit Operations of Chemical Engineering, New York, 1956.—Foust, Wenzel, Clump, Maus, Andersen, Principles of Unit Operations, New York, 1960.—Walker, Lewis, McAdams, Gilliland, Principles of Chemical Engineering, 3 ed., New York, 1937.—Larian, Fundamentals of Chemical Engineering Operations, New York, 1958.—Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 35, 211 (1939); Ind. Eng. Chem., 33, 459 (1941).—Elgin, Chem. Met. Eng., 49, 110 (1942).—Scheibel, Othmer, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 38, 339, 383 (1942).—Randall, Longtin, Ind. Eng. Chem., 30, 1063, 1188, 1311 (1938).

¹ Murphy, Lastovica, Skrzec, Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 451 (1956).

² Bergelin, Lockhart, Brown, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 39, 173 (1943).

³ Русский перевод: Р. Трейбал, Жидкостная экстракция, Изд. «Химия», 1966.

⁴ Русский перевод: Л. Альдерс, Жидкостная экстракция, ИЛ, 1957.

Глава седьмая

УВЛАЖНЕНИЕ И СУШКА

Э. Баньоли (E. Bagnoli), Ф. Фулер (F. H. Fuller),
Р. Норрис (R. W. Norris)

Перевод О. Н. КОЖЕВНИКОВОЙ и А. В. ПЛИССА

под редакцией П. Г. РОМАНКОВА

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Психрометрия	471
Терминология и основные зависимости	471
Соотношение между температурами мокрого термометра и адиабатического насыщения	472
Применение психрометрических диаграмм при атмосферном давлении	472
Применение психрометрических диаграмм при давлениях, отличных от атмосферного	478
Измерение влажности	478
Метод точки росы	478
Метод мокрого термометра	478
Психрометры и гигрометры	478
Весовой метод	479
<i>Литература</i>	479
Охлаждение путем испарения	479
Основные положения	479
Теория градирен	479
Башни с механической тягой	480
Атмосферная (открытая) градирня	482
Охладительные башни с естественной тягой	483
Охладительные бассейны с разбрызгиванием	485
Охладительные бассейны	486
<i>Литература</i>	488
Кондиционирование воздуха	488
Кондиционирование воздуха для создания комфорта	488
Регулирование климатических условий в производственных помещениях	489
Процесс кондиционирования воздуха	490
Вентиляция	490
Оборудование для кондиционирования воздуха	492
Расчет нагрузки	494
<i>Литература</i>	499
Сушка твердых материалов	499
Терминология	499
Теория сушки	500
Внутренние и внешние условия	501
Периоды сушки	502
Период постоянной скорости	502
Период падающей скорости	506
Приближенные уравнения для расчета общей продолжительности сушки	510
Анализ данных сушки	511
Классификация сушилок	513
Выбор сушильного оборудования	515
Предварительный выбор	515
Предварительное сравнение	520
Испытания	520
Окончательный выбор	520
<i>Литература</i>	520

ПСИХРОМЕТРИЯ

Психрометрия рассматривает методы расчета свойств паро-газовых смесей. На практике чаще всего встречается система воздух — водяной пар.

Принципы расчета одинаковы для всех систем, но для системы воздух — водяной пар психрометрическое отношение¹ можно считать равным единице², а для других систем, как правило, оно отличается от единицы. Для этих систем температура адиабатического насыщения отличается от показаний мокрого термометра. Поэтому для всех (кроме воздух — водяной пар) систем вопросы, связанные с психрометрией и сушкой, усложняются необходимостью систематического определения температуры поверхности испарения. Например, для системы воздух — вода температура поверхности испарения будет постоянной в течение всего периода сушки с постоянной скоростью, а для других систем она будет меняться.

ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОСНОВНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

Абсолютное влагосодержание x выражается в килограммах водяного пара, приходящегося на 1 кг сухого воздуха в смеси. Для идеального газа принимается:

$$x = \frac{M_v}{M_r} \cdot \frac{p}{P - p}$$

где M_v — молекулярная масса воды; M_r — молекулярная масса воздуха; p — парциальное давление водяного пара, н/м²; P — общее давление, н/м².

Когда парциальное давление p водяного пара в воздухе при данной температуре становится равным давлению водяного пара над водой $p_{нас}$ при той же температуре, т. е. воздух насыщен водяными парами, абсолютное влагосодержание его называется насыщенным влагосодержанием и обозначается $x_{нас}$.

Абсолютное влагосодержание определяется как отношение влагосодержания воздуха к влагосодержанию воздуха в насыщенном состоянии в процентах:

$$100 \frac{x}{x_{нас}} = 100 \frac{p(P - p_{нас})}{p_{нас}(P - p)}$$

¹ Отношение коэффициента теплоотдачи к произведению коэффициента массоотдачи на теплоемкость влажного газа $\alpha_{ж}/k'c_{вл}$.

² В единицах СИ психрометрическое отношение равно $\frac{c_{ж}}{k'c_{вл}} = \frac{5,6}{0,00135 \cdot 4,19} = 1000$. — Прим. ред.

Относительная влажность ϕ определяется как отношение парциального давления водяного пара в воздухе к давлению насыщенного пара при той же температуре и выражается обычно в процентах:

$$\phi = 100p/p_{нас}$$

Точка росы, или температура насыщения, — температура, при которой данная смесь воздуха с водяным паром становится насыщенной, т. е. температура, при которой становятся равными давление насыщенного пара над чистой водой и парциальное давление водяного пара в данной смеси.

Теплоемкость влажного воздуха $c_{вл}$ — теплоемкость смеси 1 кг сухого воздуха и x кг водяного пара. Для большинства инженерных расчетов $c_{вл} = 1,01 + 1,93x$ [где 1,01 и 1,93 теплоемкость в кДж/(кг·град) сухого воздуха и водяного пара, соответственно, и обе величины принимаются постоянными]¹.

Объем влажного воздуха — объем (в кубических метрах) 1 кг сухого воздуха с содержащимся в нем водяным паром.

Объем насыщенного воздуха — объем влажного воздуха, когда он насыщен водяным паром.

Температура мокрого термометра — температура динамического равновесия у поверхности воды, когда скорость теплоотдачи конвекцией к ее поверхности равна скорости массоотдачи от ее поверхности. При равновесии не принимаются во внимание незначительные изменения показаний сухого термометра и тепловой баланс на поверхности выражается уравнением:

$$k_{гр}(p_{нас} - p) = \alpha_{ж}(t - t_m) \quad (\text{VII-1})$$

где $k_{гр}$ — коэффициент массоотдачи, кг/(сек·м²(н/м²)); r — теплота испарения, Дж/кг; $p_{нас}$ — давление водяного пара при температуре мокрого термометра, н/м²; p — парциальное давление водяного пара в окружающем воздухе, н/м²; $\alpha_{ж}$ — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·град); t — температура смеси воздух — водяной пар (температура сухого термометра), °С; t_m — температура мокрого термометра, °С.

При обычных условиях парциальное давление и давление насыщенного пара невелики по сравнению с общим давлением, и уравнение мокрого термометра можно записать, оперируя разностью влагосодержаний:

$$x_{нас} - x = \frac{\alpha_{ж}}{rk'}(t - t_m) \quad (\text{VII-1 а})$$

¹ Для температур, близких к 100°С, теплоемкость водяного пара 1,97 кДж/(кг·град). — Прим. ред.

Энтальпия и влагосодержание влажного воздуха

Энтальпия i выражена в ккал/кг, влагосодержание $x \cdot 10^3$ — в кг/кг.

$t, ^\circ\text{C}$	$\varphi = 100\%$		$\varphi = 90\%$		$\varphi = 80\%$		$\varphi = 70\%$		$\varphi = 60\%$		$\varphi = 50\%$	
	i	$x \cdot 10^3$	i	$x \cdot 10^3$	i	$x \cdot 10^3$	i	$x \cdot 10^3$	i	$x \cdot 10^3$	i	$x \cdot 10^3$
-15	-2,98		-3,04		-3,10		-3,16		-3,23		-3,29	
-10	-1,43	1,04	-1,53	0,94	-1,63	0,83	-1,78	0,73	-1,82	0,62	-1,91	0,52
-5	0,30	1,63	0,15	1,47	0,00	1,30	-0,15	1,14	-0,30	0,98	-0,45	0,82
0	2,30	2,52	2,06	2,27	1,83	2,02	1,61	1,76	1,37	1,51	1,15	1,26
5	4,49	3,85	4,16	3,46	3,83	3,07	3,50	2,69	3,17	2,30	1,84	1,92
10	7,08	5,51	6,60	4,95	6,13	4,40	5,66	3,85	5,19	3,29	4,72	2,74
15	10,15	7,78	9,48	7,00	8,82	6,21	8,16	5,43	7,50	4,65	6,84	3,87
20	13,88	10,86	12,95	9,76	12,0	8,66	11,10	7,56	10,19	6,47	9,28	5,38
25	18,45	15,00	17,17	13,46	15,89	11,94	14,63	10,42	13,37	8,91	12,12	7,41
30	24,14	20,50	22,38	18,39	20,63	16,29	18,90	14,21	17,18	12,14	15,48	10,08
35	31,27	27,78	28,86	24,89	26,48	22,03	24,13	19,19	21,80	16,37	19,50	13,59
40	40,31	37,37	37,02	33,43	33,78	29,54	30,59	25,70	27,45	21,90	24,36	18,14
45	51,86	49,98	47,36	44,62	42,96	39,35	38,65	34,16	29,35	29,35	30,29	24,03
50	66,74	66,57	60,58	59,28	54,59	52,14	48,76	45,15	34,43	38,31	37,56	31,60
		88,42		78,47		68,79		59,38		50,21		41,29

где k' (на каждую единицу разности влагосодержаний) равен $(M_r/M_w)k_r = 1,6 \text{ кг кг} / (\text{сек} \cdot \text{м}^2)$.

Температура адиабатического насыщения или линии постоянной энтальпии. Если поток воздуха тесно смешан с некоторым количеством воды при температуре $t_{\text{нас}}$ в адиабатической системе, то температура воздуха будет падать, а его влажность — увеличиваться. Если $t_{\text{нас}}$ такова, что воздух, выходящий из системы, находится в равновесии с водой, то $t_{\text{нас}}$ будет температурой адиабатического насыщения и линия, устанавливающая отношение между температурой и влагосодержанием воздуха, является изоэнтальпой. Уравнение этой линии имеет вид:

$$x_{\text{нас}} - x = \frac{c_{\text{вл}}}{r} (t - t_{\text{нас}}) \quad (\text{VII-2})$$

СОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРАМИ МОКРОГО ТЕРМОМЕТРА И АДИАБАТИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ

Экспериментально было показано, что для систем воздух — вода психрометрическое отношение $\alpha_{\text{ж}}/k'c_{\text{вл}} \approx 1$ (или 10^3 в СИ). При этом показание мокрого термометра и температуру адиабатического насыщения можно считать равными и взаимозаменяемыми. С увеличением влагосодержания разница между ними увеличивается, но это не имеет значения для большинства технических расчетов.

Для других систем величина психрометрического отношения $\alpha_{\text{ж}}/k'c_{\text{вл}}$ может заметно отличаться от его значений для системы воздух — водяной пар и температуры мокрого термометра и адиабатического насыщения не будут равны. В таких случаях психрометрическое отношение может быть получено определением $\alpha_{\text{ж}}/k'$ из аналогии между процессами теплоотдачи и массоотдачи¹. Для низких влагосодержаний получим:

$$\frac{\alpha_{\text{ж}}}{k'} = c_{\text{вл}} \left(\frac{\mu \rho D}{c_{\text{вл}} \mu / \lambda} \right)^{2/3} \quad (\text{VII-3})$$

где $c_{\text{вл}}$ — теплоемкость влажного воздуха, $\text{дж} / (\text{кг} \cdot \text{град})$; μ — вязкость, $\text{кг} / (\text{м} \cdot \text{сек})$; ρ — плотность, $\text{кг} / \text{м}^3$; D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2 / \text{сек}$; λ — коэффициент теплопроводности, $\text{вт} / (\text{м} \cdot \text{град})$. Все свойства должны быть определены для паро-газовой смеси.

Для поперечного обтекания мокрого термометра потоком воздуха Беддингфилд и Дрю¹ скоррелировали свои данные по сублимации от тел цилиндрической формы в воздухе с данными других авторов по мокрым термометрам. Для мокрых термометров в воздухе они предложили зависимость:

$$\frac{\alpha_{\text{ж}}}{k'} = 1220 \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0,56} \quad (\text{VII-4})$$

Обозначения те же, что и в уравнении (VII-3). Для испарения в другие газы (не в воздух) уравнение (VII-3) применяется с показателем 0,56.

ПРИМЕНЕНИЕ ПСИХРОМЕТРИЧЕСКИХ ДИАГРАММ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Применение приведенных выше уравнений иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1. В системе воздух — вода под атмосферным давлением показания сухого и мокрого термометров равны соответственно 29 и 22° С. Определить абсолютное влагосодержание и сравнить показание мокрого термометра с температурой адиабатического насыщения. Отношение $\alpha_{\text{ж}}/k'$ определить по уравнению (VII-4).

Решение. Для относительно сухого воздуха критерий Шмидта равен 0,60, а по уравнению (VII-4) $\alpha_{\text{ж}}/k' = 1220 (0,60)^{0,56} = 915$. При 22° С давление водяного пара составляет 2,67 $\text{кн} / \text{м}^2$ и теплота испарения равна 2444 $\text{кдж} / \text{кг}$. По уравнению (VII-1а), $[2,67 \cdot 10^3 : (9,81 \cdot 10^4 - 2,67 \cdot 10^3)] \cdot (18 : 29) - x = (915 : 2444 \cdot 10^3) (29 - 22)$ или $x = 0,014 \text{ кг воды} / \text{кг сухого воздуха}$. Теплоемкость влажного воздуха $c_{\text{вл}} = 1,01 + 1,93 \cdot 0,014 = 1,01 + 0,03 = 1,04 \text{ кдж} / (\text{кг} \cdot \text{град})$. Температура адиабатического насыщения находится из уравнения (VII-2):

$$x_{\text{нас}} - 0,014 = \frac{1,040 \cdot 10^3}{2,444 \cdot 10^3} (29 - t_{\text{нас}})$$

Значения $x_{\text{нас}}$ и $t_{\text{нас}}$ находятся на кривой насыщения по диаграмме влажности (например, на рис. VII-2). Методом по-

¹ Beddingfield, Drew, Ind. Eng. Chem., 42, 1164 (1950).

¹ См., например, Chilton, Colburn, Ind. Eng. Chem., 26, 1183 (1934).

ТАБЛИЦА VII-1

при барометрическом давлении 745 мм рт. ст.

φ = 40%		φ = 30%		φ = 20%		φ = 10%		φ = 5%		φ = 0%		t, °C
i	x · 10 ³	i	x · 10 ³	i	x · 10 ³							
-3,35	0,42	-3,41	0,31	-3,47	0,21	-3,53	0,10	-3,56	0,05	-3,59	0,00	-15
-2,01	0,65	-2,11	0,49	-2,20	0,33	-2,30	0,16	-2,35	0,08	-2,39	0,00	-10
-0,60	1,01	-0,75	0,75	-0,90	0,50	-1,50	0,25	-1,12	0,13	-1,20	0,00	-5
0,91	1,53	-0,69	1,15	-0,46	0,77	0,23	0,38	0,11	0,19	0,00	0,00	0
2,51	2,19	2,18	1,64	1,85	1,09	1,53	0,55	1,36	0,27	1,20	0,00	5
4,25	3,09	3,78	2,31	3,32	1,54	2,86	0,77	2,62	0,38	2,39	0,00	10
6,19	4,30	5,54	3,22	4,88	2,14	4,24	1,07	3,91	0,53	3,59	0,00	15
8,37	5,91	7,47	4,42	6,57	2,94	5,68	1,47	5,23	0,73	4,79	0,00	20
10,88	8,04	9,64	6,01	8,42	3,99	7,20	1,99	6,59	0,99	5,99	0,00	25
13,79	10,82	12,12	8,08	10,46	5,36	8,82	2,67	8,00	1,33	7,19	0,00	30
17,23	14,43	14,98	10,76	12,76	7,13	10,65	3,55	9,47	1,77	8,39	0,00	35
21,31	19,07	18,32	14,20	15,37	9,40	12,45	4,66	11,01	2,32	9,58	0,00	40
26,23	25,03	22,25	18,58	18,36	12,27	14,53	6,07	12,65	3,02	10,78	0,00	45
32,18	32,60	26,93	24,13	21,82	15,88	16,84	7,84	14,40	3,90	11,98	0,00	50

следовательного приближения определяется $t_{нас} = 22^\circ \text{C}$, т. е. температура адиабатического насыщения совпадает с температурой мокрого термометра.

На рис. VII-1—VII-4 даны диаграммы Рамзина¹ для системы воздух—водяной пар, для низких, средних и высоких температур. Эти диаграммы составлены для атмосферного давления. Термодинамические свойства воздуха и воды даны в табл. VII-1—VII-3 соответственно.

В приводимых ниже примерах иллюстрирующих применение диаграммы $i-x$, использованы следующие обозначения: t и t_m —температура сухого и мокрого термометра, °C; t_p —точка росы, °C; x —влажность, кг воды/кг сухого воздуха; Δx —приращение или потеря влаги потоком воздуха, кг воды/кг сухого воздуха; ϕ —относительная влажность в долях или процентах; i' —энтальпия при насыщении, дж/кг сухого воздуха; i_v —энтальпия воды, прибавленной к системе или отнятой от нее, дж/кг сухого воздуха; q_+ —тепло, введенное в систему, дж/кг сухого воздуха; q_- —тепло, отнятое от системы, дж/кг сухого воздуха.

Индексы 1, 2, 3 и т. д. обозначают начальное и последующие состояния.

Пример 2. Определить свойства влажного воздуха при $t = 28^\circ \text{C}$ и $t_m = 20^\circ \text{C}$.

Решение. Отсчет ведется по диаграмме Рамзина (рис. VII-4). Схема проведения отсчета показана на рис. VII-5. Последовательность отсчета такова. Сначала находится точка пересечения изотермы 20°C с кривой насыщенного воздуха (относительная влажность $\phi = 100\%$). По вертикали, проходящей через эту точку, отсчитывается влагосодержание воздуха в точке насыщения $x = 0,015$ кг воды/кг сухого воздуха и давление водяного пара $p = 2,26$ кН/м² или 18 мм рт. ст. Затем через точку насыщения проводится линия постоянной энтальпии $i' = 58$ кДж/кг до пересечения с изотермой 28°C в точке А. Проходящая через точку А кривая показывает, что относительная влажность в точке А составляет $\phi = 47\%$. Вертикаль, проходящая через точку А, показывает влагосодержание 0,011 кг воды/кг сухого воздуха, давление пара 1,6 кН/м² и точку росы (на пересечении с кривой насыщения) 16°C .

¹ В расчетной практике пользуются также другими видами диаграмм для влажного воздуха: картой влажности Льюиса, диаграммами Молье, Гросвенора, Гарбера, Грабовского и др.—Прим. ред.

Пример 3. Воздух нагревается паровым змеевиком от $t = 0^\circ \text{C}$ по сухому термометру при $\phi = 80\%$. Определить относительную влажность, температуру t_m мокрого термометра, точку росы t_p нагретого воздуха, а также количество введенного тепла.

Решение. На диаграмме Рамзина (рис. VII-6) отмечается точка А пересечения изотермы 0°C с кривой относительной влажности $\phi = 80\%$. Энтальпия воздуха в точке А составляет 8,4 кДж/кг. Через точку А проводится вертикаль до пересечения с изотермой 30°C в точке В. По вертикали отсчитывается абсолютное влагосодержание воздуха $x = 0,003$ кг/кг, давление паров воды в нем 0,4 кН/м² и точка росы $t_p = -3^\circ \text{C}$. Точке В соответствует относительная влажность $\phi = 10\%$, температура мокрого термометра $t_m = 13^\circ \text{C}$, абсолютное влагосодержание воздуха $x = 0,009$ кг влаги/кг сухого воздуха и энтальпия 37,7 кДж/кг. По разности энтальпий в точках В и А определяется расход тепла на нагревание 1 кг воздуха: $\Delta i = 37,7 - 8,4 = 29,3 = \text{кДж/кг сухого воздуха}$. Графический ход решения показан на рис. VII-6.

Пример 4. Воздух при $t = 35^\circ \text{C}$ и $t_m = 21^\circ \text{C}$ приводится в соответствие с разбрызгиваемой водой, пока его относительная влажность не увеличится до 90%. Разбрызгиваемая вода циркулирует. В систему вода поступает при 21°C . Определить температуру воздуха на выходе по сухому и мокрому термометру и количество влаги, добавляемой на 1 кг сухого воздуха.

Решение. Ход решения показан на рис. VII-7. Так как поступающая вода имеет ту же температуру, что и мокрый термометр, и во время процесса тепло не отнимается и не прибавляется, то данный процесс протекает адиабатически и на диаграмме характеризуется линией постоянной энтальпии ($i = 58,7$ кДж/кг). Температура мокрого термометра остается по окончании процесса равной 21°C . Температура сухого термометра отсчитывается на пересечении линии постоянной энтальпии с кривой относительной влажности $\phi = 90\%$. Она составляет 22°C . Влагосодержание сухого воздуха по диаграмме при 35°C и относительной влажности $\phi = 27\%$ составляет $x_1 = 0,009$ кг/кг, а увлажненного воздуха при температуре $t = 22^\circ \text{C}$ и относительной влажности $\phi = 90\%$ составляет $x_2 = 0,015$ кг/кг. Таким образом, на каждый килограмм сухого воздуха добавляется $x_2 - x_1 = 0,015 - 0,009 = 0,006$ кг воды.

Пример 5. Найти охлаждающую нагрузку на килограмм сухого воздуха при $t = 27^\circ \text{C}$ и $t_m = 20^\circ \text{C}$ после пропускания через змеевиковый холодильник, в котором воздуху сообщается $i = -1^\circ \text{C}$ и $t_m = -2^\circ \text{C}$. В холодильнике влага замерзает на змеевике, температура которого поддерживается равной -6°C .

Решение. По диаграмме Рамзина в точке А (рис. VII-8) поступающий в холодильник воздух имеет относительную влажность $\phi_1 = 47\%$, абсолютное влагосодержание $x_1 = 0,0113$ кг воды/кг сухого воздуха и энтальпию $i_1 = 56,88$ кДж/кг. На выходе из холодильника относительная влажность воздуха составляет $\phi_2 = 90\%$, абсолютное влагосодержание $x_2 = 0,0033$ кг/кг, энтальпия $i_2 = 6,60$ кДж/кг. Таким образом, в холодильнике воздух теряет $x_1 - x_2 = 0,0113 - 0,0033 = 0,008$ кг воды/кг сухого воздуха. Охлаждающая нагрузка q_- определяется разностью энтальпий воздуха

ТАБЛИЦА VII-2

Давление насыщенного водяного пара над льдом и водой, мм рт. ст.

Градусы Цельсия	Десятые доли градуса									Градусы Цельсия	Десятые доли градуса																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Водяной пар над льдом											-24	0,66	0,66	0,65	0,65	0,64	0,63	0,63	0,62	0,62	0,61	-23	0,72	0,72	0,71	0,71	0,70	0,69	0,69	0,68	0,68	0,67	-22	0,79	0,78	0,78	0,77	0,76	0,76	0,75	0,74	0,74	0,73	-21	0,86	0,85	0,85	0,84	0,83	0,83	0,82	0,81	0,80	0,80	-20	0,94	0,93	0,92	0,91	0,90	0,90	0,89	0,88	0,88	0,87	-19	1,02	1,01	1,00	1,00	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95	0,95	-18	1,11	1,10	1,09	1,08	1,07	1,06	1,06	1,05	1,04	1,03	-17	1,21	1,20	1,19	1,18	1,17	1,16	1,15	1,14	1,13	1,12	-16	1,315	1,30	1,29	1,28	1,27	1,26	1,25	1,24	1,23	1,22	-15	1,429	1,417	1,406	1,394	1,383	1,371	1,360	1,349	1,337	1,326	-14	1,551	1,538	1,525	1,513	1,501	1,489	1,477	1,465	1,453	1,441	-13	1,684	1,670	1,657	1,643	1,630	1,616	1,603	1,590	1,577	1,564	-12	1,826	1,812	1,797	1,783	1,768	1,754	1,740	1,726	1,712	1,698	-11	1,979	1,963	1,948	1,932	1,917	1,901	1,886	1,871	1,856	1,841	-10	2,143	2,126	2,109	2,093	2,077	2,060	2,044	2,028	2,011	1,995	-09	2,320	2,302	2,284	2,266	2,248	2,230	2,212	2,195	2,177	2,160	-08	2,509	2,489	2,469	2,450	2,431	2,412	2,394	2,375	2,357	2,338	-07	2,712	2,691	2,670	2,650	2,629	2,609	2,589	2,569	2,549	2,529	-06	2,928	2,906	2,884	2,862	2,840	2,818	2,797	2,775	2,754	2,733	-05	3,158	3,134	3,110	3,086	3,063	3,040	3,017	2,994	2,972	2,950	-04	3,404	3,378	3,353	3,328	3,303	3,278	3,254	3,230	3,206	3,182	-03	3,669	3,642	3,615	3,588	3,561	3,534	3,508	3,481	3,455	3,429	-02	3,952	3,923	3,894	3,865	3,836	3,808	3,780	3,752	3,724	3,697	-01	4,256	4,224	4,193	4,162	4,131	4,101	4,071	4,041	4,011	3,981	00	4,579	4,546	4,513	4,480	4,447	4,414	4,382	4,350	4,318	4,287	01	4,926	4,892	4,858	4,824	4,789	4,754	4,719	4,684	4,648	4,612	02	5,294	5,322	5,370	5,408	5,447	5,486	5,525	5,565	5,605	5,645	03	5,685	5,725	5,766	5,807	5,848	5,889	5,931	5,973	6,015	6,058	04	6,101	6,144	6,187	6,230	6,274	6,318	6,363	6,408	6,453	6,498	05	6,543	6,589	6,635	6,681	6,728	6,775	6,822	6,869	6,917	6,965	06	7,013	7,062	7,111	7,160	7,209	7,259	7,309	7,360	7,411	7,462	07	7,513	7,565	7,617	7,669	7,722	7,775	7,829	7,882	7,936	7,990	08	8,045	8,100	8,155	8,211	8,267	8,323	8,380	8,437	8,494	8,551	09	8,609	8,668	8,727	8,786	8,845	8,905	8,965	9,025	9,086	9,147	10	9,209	9,271	9,333	9,395	9,458	9,521	9,585	9,649	9,714	9,779	11	9,844	9,910	9,976	10,042	10,109	10,176	10,244	10,312	10,380	10,449	12	10,518	10,588	10,658	10,728	10,799	10,870	10,941	11,013	11,085	11,158	13	11,231	11,305	11,379	11,453	11,528	11,604	11,680	11,756	11,833	11,910	14	11,987	12,065	12,144	12,223	12,302	12,382	12,462	12,543	12,624	12,706	15	12,788	12,870	12,958	13,037	13,121	13,205	13,290	13,375	13,461	13,547	16	13,634	13,721	13,809	13,898	13,987	14,076	14,166	14,256	14,347	14,438	17	14,530	14,622	14,715	14,809	14,903	14,997	15,092	15,188	15,284	15,380	18	15,477	15,575	15,673	15,772	15,871	15,971	16,071	16,172	16,272	16,374	19	16,477	16,581	16,685	16,789	16,894	16,999	17,105	17,212	17,319	17,427	20	17,533	17,644	17,753	17,863	17,974	18,085	18,197	18,309	18,422	18,536	21	18,650	18,765	18,880	18,996	19,113	19,231	19,349	19,468	19,587	19,707	22	19,827	19,948	20,070	20,193	20,316	20,440	20,565	20,690	20,815	20,941	23	21,068	21,196	21,324	21,453	21,583	21,714	21,845	21,977	22,110	22,243	24	22,377	22,512	22,648	22,785	22,922	23,060	23,198	23,337	23,476	23,616	25	23,756	23,897	24,039	24,182	24,326	24,471	24,617	24,764	24,912	25,060	26	25,209	25,359	25,509	25,660	25,812	25,964	26,117	26,271	26,426	26,582	27	26,739	26,897	27,055	27,214	27,374	27,535	27,696	27,858	28,021	28,185	28	28,349	28,514	28,680	28,847	29,015	29,184	29,354	29,525	29,697	29,870	29	30,043	30,217	30,392	30,568	30,745	30,923	31,102	31,281	31,461	31,642	30	31,824	32,007	32,191	32,376	32,561	32,747	32,934	33,122	33,312	33,503	31	33,695	33,888	34,082	34,276	34,471	34,667	34,864	35,062	35,261	35,462	32	35,663	35,865	36,068	36,272	36,477	36,683	36,891	37,099	37,308	37,518	33	37,729	37,942	38,155	38,369	38,584	38,801	39,018	39,237	39,457	39,677	34	39,898	40,121	40,344	40,569	40,796	41,023	41,251	41,480	41,710	41,942	35	42,175	42,409	42,644	42,880	43,117	43,355	43,595	43,836	44,078	44,320	36	44,563	44,808	45,054	45,301	45,549	45,799	46,050	46,302	46,566	46,811	37	47,067	47,324	47,582	47,841	48,102	48,364	48,627	48,891	49,157	49,424	38	49,692	49,961	50,231	50,502	50,774	51,048	51,323	51,600	51,877	52,155	39	52,442	52,725	53,009	53,294	53,580	53,867	54,156	54,446	54,737	55,030	40	55,324	55,610	55,910	56,210	56,510	56,810	57,110	57,410	57,720	58,020	41	58,340	58,650	58,960	59,270	59,580	59,900	60,220	60,540	60,860	61,180	42	61,500	61,820	62,140	62,470	62,800	63,130	63,460	63,790	64,120	64,450	43	64,800	65,140	65,480	65,820	66,160	66,510	66,860	67,210	67,560	67,910	44	68,260	68,610	68,970	69,330	69,690	70,050	70,410	70,770	71,140	71,510	45	71,880	72,250	72,620	72,990	73,360	73,740	74,120	74,500	74,880	75,260	46	75,650	76,040	76,430	76,820	77,210	77,600	78,000	78,400	78,800	79,200	47	79,600	80,000	80,410	80,820	81,230	81,640	82,050	82,460	82,870	83,290	48	83,710	84,130	84,560	84,990	85,420	85,850	86,280	86,710	87,140	87,580	49	88,020	88,460	88,900	89,340	89,790	90,240	90,690	91,140	91,590	92,050	50	92,510	92,970	93,430	93,890	94,360	94,820	95,290	95,760	96,240	96,720	51	97,200	97,680	98,160	98,640	99,130	99,620	100,110	100,600	101,100	101,590	52	102,09	102,59	103,10	103,60	104,11	104,62	105,13	105,64	106,16	106,68	53	107,20	107,72	108,24	108,76	109,29	109,82	110,35	110,83	111,43	111,97	54	112,51	113,05	113,59	114,14	114,69	115,24	115,80	116,36	116,92	117,48	55	118,01	118,60	119,16	119,73	120,21	120,89	121,47	122,03	122,63	123,21
Водяной пар над водой											35	0,24	0,26	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	34	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,26	0,26	33	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,29	32	0,35	0,34	0,34	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	31	0,38	0,38	0,37	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	30	0,42	0,42	0,41	0,41	0,40	0,40	0,39	0,39	0,38	0,38	29	0,46	0,46	0,45	0,45	0,44	0,44	0,44	0,43	0,43	0,42	28	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49	0,48	0,48	0,47	0,47	0,46	27	0,55	0,55	0,54	0,54	0,53	0,53	0,52	0,52	0,51	0,51	26	0,60	0,60	0,59	0,59	0,58	0,58	0,57	0,57	0,56	0,56																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		

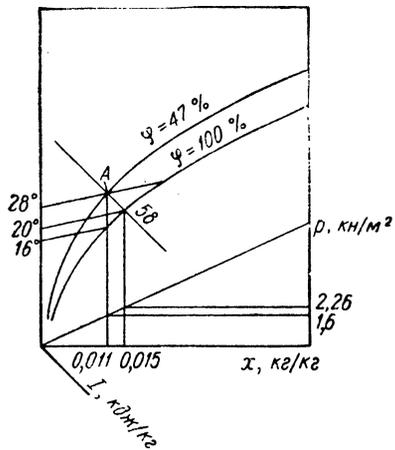


Рис. VII-5. Определение свойств влажного воздуха.

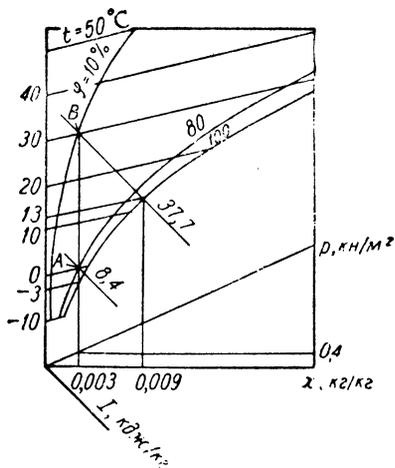


Рис. VII-6. Нагревание воздуха.

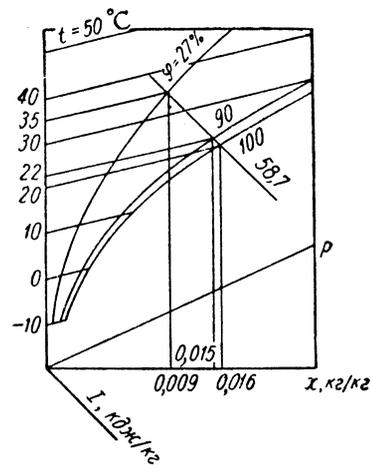


Рис. VII-7. Охлаждение воды испарением.

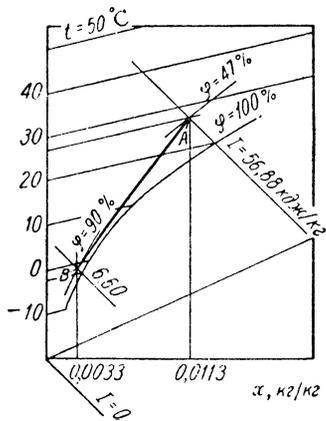


Рис. VII-8. Процесс охлаждения и вымораживания.

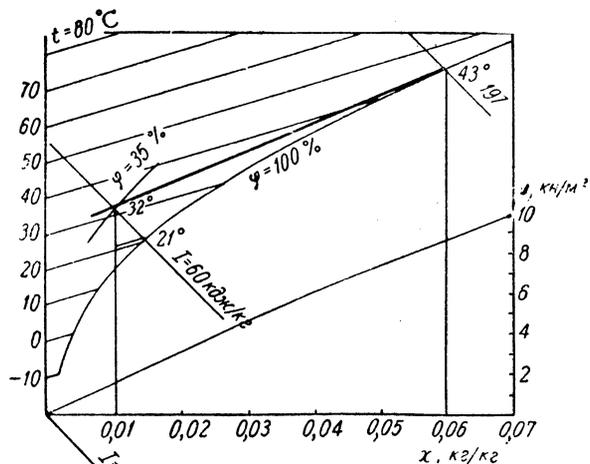


Рис. VII-9. Процесс в радиаторе.

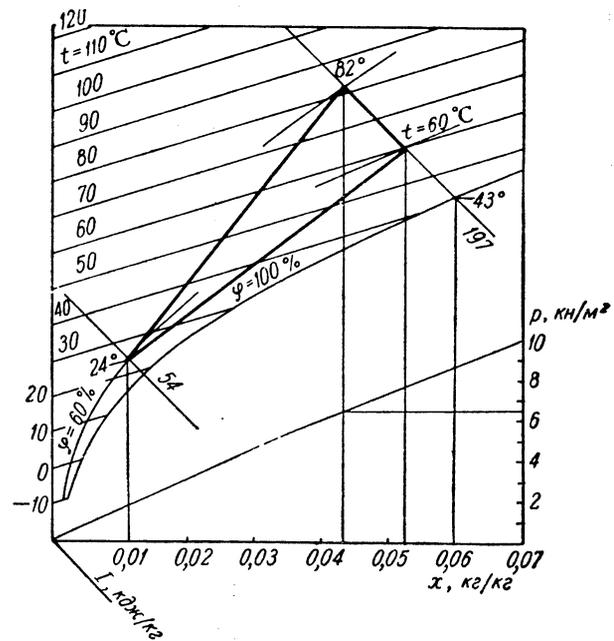


Рис. VII-10. Процесс осушки с рециркуляцией воздуха.

и энтальпией выделившейся из воздуха влаги (которая составляет около 0,05% охлаждающей нагрузки):

$$q_{\text{в}} = 56,88 - 6,60 + 0,008 \cdot 4,19 = 50,28 + 0,03 = 50,31 \text{ дж/кг сухого воздуха}$$

Пример 6. Определить расходы воды и тепла на 100 м³/мин воздуха, входящего при $t=32^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{м}}=21^{\circ}\text{C}$ и уходящего насыщенным при 43°C , если температура поступающей воды 24°C .

Решение. По диаграмме (рис. VII-9), влагосодержание поступающего воздуха $x_1=0,011 \text{ кг/кг}$, а насыщенного $x_{\text{нас}2}=0,06 \text{ кг/кг}$. Таким образом, 1 кг сухого воздуха получает $0,06 - 0,011 = 0,049 \text{ кг}$ воды. Масса 1 м³ сухого воздуха при 32°C составляет 1,161 кг. Давление водяного пара в поступающем воздухе (по диаграмме) $p_1=1,66 \text{ кн/м}^2$. Масса сухого воздуха в 100 м³ поступающего воздуха:

$$\frac{1,161 (101,3 - 1,66) 100}{101,3} = 114,2 \text{ кг}$$

Расход воздуха на 100 м³ воздуха $0,049 \cdot 114,2 = 5,6 \text{ кг}$.

Энтальпия уходящего воздуха $i_2=197 \text{ кДж/кг сухого воздуха}$, поступающего $i_1=60 \text{ кДж/кг сухого воздуха}$.

Энтальпия воды при 24°C , по табличным данным, составляет $100,59 - 0,049 = 4,93 \text{ кДж/кг сухого воздуха}$.

Расход тепла на 100 м³ поступающего воздуха $(197 - 60 - 4,93) 114,2 = 15082,39 \text{ кДж}$.

Пример 7. В сушилке из высушиваемого материала удаляется 50 кг воды в час. Поступающий в сушильную камеру воздух имеет температуру $t_1=82^{\circ}\text{C}$ по сухому и $t_{\text{м}1}=43^{\circ}\text{C}$ по мокрому термометру. Из сушилки воздух уходит с температурой $t_2=60^{\circ}\text{C}$. Часть этого воздуха возвращается в сушилку, смешиваясь со свежим воздухом, имеющим температуру $t_3=24^{\circ}\text{C}$ и относительную влажность $\phi=60\%$. Определить расход воздуха, количество воздуха, возвращаемого на рециркуляцию, и на-

грузку на подогреватель, приняв, что процесс идет адиабатически, а расходом тепла на подогревание поступающего материала и потерями тепла через стенки аппарата можно пренебречь.

Решение. Ход расчета показан на рис. VII-10. Влагосодержание свежего воздуха $x_2=0,0113 \text{ кг/кг}$, воздуха, поступающего в сушилку, $x_1=0,0433 \text{ кг/кг}$, воздуха, уходящего из сушилки, $x_3=0,0526 \text{ кг/кг}$.

Энтальпия свежего воздуха $i_1=54 \text{ кДж/кг}$, а воздуха, входящего в сушилку и выходящего из нее, $i_2=197 \text{ кДж/кг}$.

Расход воздуха (сухого) составляет $50 : (0,0526 - 0,0433) = 50 : 0,0093 = 5377 \text{ кг/ч}$.

Удельный объем воздуха, поступающего в сушилку:

$$\sigma = \frac{RT}{P - p_{\text{нас}}} = \frac{0,287 \cdot 355}{101,3 - 6,45} = \frac{0,287 \cdot 355}{94,85} = 1,074 \text{ м}^3/\text{кг сухого воздуха}$$

Здесь R — газовая постоянная воздуха, $0,287 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{град)}$; T — абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$; P — общее давление, кн/м^2 ; $p_{\text{нас}}$ — парциальное давление водяного пара в смеси (по диаграмме), кн/м^2 .

Объемный расход воздуха $(5377 \cdot 1,074) : 3600 = 16 \text{ м}^3/\text{сек}$.

Доля полностью отработанного воздуха:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_3 - x_2} = \frac{0,0526 - 0,0433}{0,0526 - 0,0113} = \frac{0,0093}{0,0413} = 0,225$$

Следовательно, в рециркуляции участвует $100(1 - 0,225) = 77,5\%$ воздуха.

Расход тепла в подогревателе получается из баланса по энтальпии: $5377 \cdot 197 - 5377 \cdot 0,225 \cdot 54 - 5377 \cdot 0,775 \cdot 197 = 173\,000 \text{ кДж}$ на 50 кг воды, удаленной из сушилки за час.

ТАБЛИЦА VII-3

Энтальпия и влагосодержание влажного воздуха при барометрическом давлении 760 мм рт. ст.

$t, ^{\circ}\text{C}$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$x \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$x \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$x \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$
-60	0,007	0,0059	-14,397	-27	0,383	0,3242	-06,291	05	6,540	5,5800	04,530
-59	0,008	0,0068	-14,156	-26	0,425	0,3596	-06,030	06	7,010	5,9800	05,010
-58	0,009	0,0076	-13,916	-25	0,471	0,3986	-05,767	07	7,510	6,4200	05,520
-57	0,011	0,0093	-13,675	-24	0,521	0,4409	-05,503	08	8,050	6,8800	06,040
-56	0,013	0,0110	-13,434	-23	0,576	0,4875	-05,236	09	8,610	7,3600	06,570
-55	0,015	0,0127	-13,193	-22	0,636	0,5383	-04,965	10	9,210	7,8800	07,130
-54	0,017	0,0144	-12,952	-21	0,701	0,5934	-04,692	11	9,840	8,4400	07,700
-53	0,019	0,0161	-12,711	-20	0,772	0,6540	-04,420	12	10,520	9,0200	08,300
-52	0,022	0,0186	-12,469	-19	0,850	0,7200	-04,140	13	11,230	9,6400	08,910
-51	0,025	0,0211	-12,228	-18	0,935	0,7920	-03,860	14	11,990	10,3000	09,560
-50	0,029	0,0245	-11,986	-17	1,027	0,8700	-03,570	15	12,780	11,00	10,20
-49	0,033	0,0279	-11,744	-16	1,128	0,9550	-03,280	16	13,63	11,74	10,90
-48	0,037	1,0313	-11,502	-15	1,238	1,0480	-02,980	17	14,53	12,54	11,60
-47	0,042	0,0355	-11,260	-14	1,357	1,1500	-02,680	18	15,48	13,37	12,40
-46	0,047	0,0398	-11,017	-13	1,486	1,2370	-02,780	19	16,48	14,25	13,20
-45	0,052	0,0440	-10,775	-12	1,633	1,3750	-02,060	20	17,53	15,19	14,00
-44	0,058	0,0479	-10,532	-11	1,780	1,5090	-01,750	21	18,65	16,18	14,80
-43	0,066	0,0558	-10,288	-10	1,946	1,6500	-01,430	22	19,83	17,24	15,70
-42	0,074	0,0626	-10,144	-09	2,125	1,8010	-01,100	23	21,07	18,33	16,60
-41	0,083	0,0702	-09,800	-08	2,321	1,9690	-00,760	24	22,38	19,51	17,60
-40	0,093	0,0787	-09,555	-07	2,532	2,1490	-00,410	25	23,76	20,77	18,60
-39	0,105	0,0888	-09,308	-06	2,761	2,3430	-00,050	26	25,21	22,09	19,60
-38	0,119	0,1005	-09,062	-05	3,008	2,5520	00,310	27	26,74	23,47	20,70
-36	0,150	0,1269	-08,567	-04	3,276	2,7810	00,690	28	28,35	24,93	21,90
-35	0,167	0,1413	-08,318	-03	3,566	3,0300	01,080	29	30,04	26,49	23,10
-34	0,185	0,1565	-08,069	-02	3,879	3,3000	01,480	30	31,82	28,14	24,30
-33	0,205	0,1734	-07,820	01	4,216	3,5900	01,890	31	33,70	29,88	25,60
-32	0,227	0,1920	-07,569	00	4,579	3,9000	02,320	32	35,66	31,69	27,00
-31	0,252	0,2132	-07,316	01	4,930	4,2000	02,740	33	37,73	33,64	28,40
-30	0,280	0,2369	-07,062	02	5,290	4,5100	03,170	34	39,90	35,69	29,90
-29	0,311	0,2631	-06,807	03	5,690	4,8500	03,610	35	42,18	37,90	31,50
-28	0,345	0,2919	-06,550	04	6,100	5,2000	04,060				

ПРИМЕНЕНИЕ ПСИХРОМЕТРИЧЕСКИХ ДИАГРАММ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ, ОТЛИЧНЫХ ОТ АТМОСФЕРНОГО

Психрометрические диаграммы (рис. VII-1—VII-4) и данные табл. VII-1 пригодны лишь для систем, находящихся под атмосферным давлением ($101,3 \text{ кн/м}^2$). Для систем под другим давлением эти данные должны быть скорректированы.

Удельный объем влажного газа (в $\text{м}^3/\text{кг}$ сухого воздуха) определяют, исходя из допущения, что свойства данного газа изменяются, как свойства идеального, по уравнению:

$$v = \frac{0,287T}{P} \left(1 + \frac{xM_{\Gamma}}{M_{\text{в}}} \right) \quad (\text{VII-5})$$

где v — удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$ сухого воздуха; $0,287$ — газовая постоянная воздуха, $\text{кдж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; T — абсолютная температура, $^{\circ}\text{К}$; P — общее давление, кн/м^2 ; x — абсолютное влагосодержание воздуха, кг влаги/ кг сухого воздуха; M_{Γ} — молекулярный вес сухого воздуха; $M_{\text{в}}$ — молекулярный вес водяного пара.

Когда общее давление равно атмосферному ($P = 101,3 \text{ кн/м}^2$), удобно пользоваться формулой, приведенной в примере 7.

Относительная влажность и точка росы для давлений, отличающихся от атмосферного, определяются исходя из парциального давления водяных паров в смеси и давления водяного пара. Парциальное давление водяного пара P рассчитывается в предположении, что газ ведет себя как идеальный:

$$p = \frac{xP}{M_{\text{в}}/M_{\Gamma} + x} \frac{\text{кн}}{\text{м}^2} \quad (\text{VII-6})$$

где x — абсолютное влагосодержание, $\text{кг}/\text{кг}$, с поправкой на действительное давление.

Точка росы находится непосредственно из таблицы давлений водяного пара и выражается температурой, соответствующей рассчитанному парциальному давлению.

Относительная влажность определяется путем деления рассчитанного парциального давления на давление насыщенного водяного пара при температуре сухого термометра и выражается в процентах:

$$\varphi = \frac{100p}{P_{\text{нас}}} \quad (\text{VII-7})$$

Здесь p — рассчитанное парциальное давление, кн/м^2 ; $P_{\text{нас}}$ — давление насыщенного водяного пара при температуре сухого термометра, кн/м^2 .

Хотя в приведенных выше уравнениях принято, что и воздух, и водяной пар ведут себя, как идеальные газы, они вполне пригодны для большинства технических расчетов. Если возникает необходимость снять это ограничение, то вместо отношения молекулярных весов в уравнениях (VII-5) и (VII-6) следует пользоваться отношением фактических плотностей.

Поскольку критерии Sc и Pr (причем $Sc \equiv Pr_{\Gamma}$), теплота испарения и теплоемкость влажного воздуха в сущности не зависят от давления, то линии температуры адиабатического насыщения и температуры мокрого термометра одни и те же для разных давлений.

ИЗМЕРЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Метод точки росы

По этому методу, точку росы для влажного воздуха определяют непосредственным измерением температуры, при которой начинают образовываться капельки росы на искусственно охлаждаемой полированной поверхности. Поверхность охлаждаают, испаряя низкокипящие растворители, например эфир, ожиженные газы, например двуокись углерода или жидкий воздух, а также пользуются потоком воды с регулируемой температурой. Хотя метод точки росы и считается основным техническим методом определения влажности, при его применении встречаются некоторые затруднения. Не всегда возможно точно измерить температуру полированной поверхности или исключить возникающие на ней градиенты температур. Трудно также точно установить момент появления или исчезновения тумана. Практически обычно считают точкой росы среднее значение температур первого появления тумана при охлаждении и исчезновения при нагревании.

Метод мокрого термометра

Для определения влажности газового потока чаще всего применяется измерение температуры сухим и мокрым термометром. Значение $t_{\text{м}}$ — показание помещенного в газовый поток термометра, шарик которого обернут фитилем, пропитанным водой. В условиях адиабатического процесса $t_{\text{м}}$ соответствует температуре насыщенного влагой газа. Когда известны температуры мокрого и сухого термометров, то влагосодержание воздуха легко определяется по диаграммам Рамзина. Чтобы получить надежные данные, надо заботиться о том, чтобы шарик термометра все время был смочен и приток тепла за счет лучеиспускания к нему был минимальным. Последнее достигается созданием высокой скорости газового потока относительно термометра (обычно достаточно 5 м/сек), а также экранированием шарика термометра для защиты от нагревания лучеиспусканием. Поддержание постоянной влажности фитиля — проблема чисто механическая и зависит в значительной степени от особенностей установки. Точно так же, как и для метода точки росы, главные затруднения связаны с ошибками измерения температуры.

Психрометры и гигрометры

Для измерения атмосферной влажности широко используются пращевые психрометры. Их действие основано на том, что конструкцию, на которой смонтированы оба термометра, вращают вручную, придавая газу желаемую скорость относительно шарика термометра.

В психрометре Ассмана тяга воздуха мимо термометра создается с помощью вентилятора с электродвигателем.

Кроме стеклянных ртутных термометров для психрометров пользуются также термометрами сопротивления, термомпарами, биметаллическими термометрами и термисторами.

В механических гигрометрах для непосредственного измерения влажности пользуются человеческим волосом, древесным волокном и некоторыми химическими волокнами. Метод основан на изменении размеров нити с изменением влажности.

Электрические гигрометры¹ действуют на основе изменения электрического сопротивления пленки из адсорбирующего влагу материала (из влажного газа). Используются многие чувствительные к влаге вещества.

Весовой метод

Весовой метод определения влажности газа считается наиболее точным. По этому методу, известное количество газа пропускается над поглощающим влагу хими-

ческим соединением (например, пятиокисью фосфора) и определяется приращение его веса.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Brown et al., Unit operations, New York, 1950.—Coulson, Richardson, Chemical Engineering, vol. 1, New York, 1955.—Penman, Humidity, Institute of Physics Monographs, London, 1955.—Sherwood, Pigford, Absorption and Extraction, 2 ed., New York, 1952.—Treybal, Mass-Transfer Operations, New York, 1955.—Walker, Lewis, McAdam's, Gilliland, Principles of Chemical Engineering, 3 ed., New York, 1937.—Wexler, Bombacher, NBS Circ. 512, September 1951.—Zimmermann, Lavine, Psychrometric Charts and Tables, Industrial Research Service, Dover, N. H., 1945.

ОХЛАЖДЕНИЕ ПУТЕМ ИСПАРЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В основе охлаждения испарением лежит взаимодействие воздуха с поверхностью жидкости, в частности воды.

Процесс теплообмена складывается из передачи теплоты испарения небольших порций воды (~80% тепла) и передачи тепла за счет разности температур воды и воздуха (~20% тепла).

Теоретически возможный перенос тепла на 1 кг воздуха, циркулирующего в охладительной башне, зависит от его температуры и содержания в нем влаги. Показателем содержания влаги в воздухе может служить его температура по мокрому термометру. Теоретически температура мокрого термометра является самой низкой температурой, до которой возможно охладить воду. Практически же температура холодной воды лишь приближается к температуре поступающего в башню воздуха по мокрому термометру, но никогда не равняется ей. Происходит это потому, что невозможно осуществить контакт всей воды со свежим воздухом при ее стекании по мокрым поверхностям в бассейн. Степень приближения к температуре мокрого термометра зависит от конструкции башни. При этом сильное влияние оказывают время контакта воды с воздухом, величина орошаемых поверхностей и степень разбрызгивания воды. Практически охладительные башни (градирни) редко конструируются для конечной разности температур меньше чем 3 град.

ТЕОРИЯ ГРАДИРЕН

Из теорий процесса теплопередачи в градирнях наиболее широко распространена разработанная Меркелем². Его анализ основывается на разности энтальпии как движущей силе.

Принимается, что каждая капля воды окружена пленкой воздуха и разность энтальпий этой пленки и окружающей массы воздуха обеспечивает движущую силу процесса охлаждения. Уравнение Меркеля в интегральной форме:

$$\frac{KaV}{L} = \int_{t_2}^{t_1} \frac{dt}{i' - i} \quad (\text{VII-8})$$

где K — коэффициент массопередачи, кг воды/(сек. · м²); a — удельная поверхность контакта, м²/м³ объема баш-

ни; V — действительный объем охлаждения, м³/м² поперечного сечения башни; L — массовая скорость воды, кг/сек; i' — энтальпия насыщенного воздуха при температуре воды, кДж/кг; i — энтальпия воздушного потока, кДж/кг; t_1 и t_2 — температура входящей и выходящей воды, °C.

Правая сторона уравнения (VII-8) включает только параметры свойств воздуха и воды и не зависит от размеров башни.

Рис. VII-11 иллюстрирует соотношения потоков воды и воздуха и движущую силу в башне, где параллельные потоки воды и воздуха идут противотоком. Диаграмма дает ясное представление о процессе, происходящем в градирне.

Кривая AB является рабочей линией для потока воды, причем точки A и B соответствуют температурам воды на входе в башню и на выходе из нее. Рабочая линия для воздуха начинается в точке C , расположенной на вертикали ниже точки B и соответствующей энтальпии воздуха при температуре мокрого термометра. Отрезок BC представляет начальную движущую силу процесса ($i' - i$). При охлаждении воды на 1 градус энтальпия воздуха (на 1 кг) возрастает на 4,19 кДж, умноженных на значение отношения L/G массовых потоков воды и воздуха. Последнее представляет наклон рабочей линии воздуха. Воздух, покидающий градирню, характеризует точка D . Пределы охлаждения определяются длиной проекции рабочей линии CD на ось температур. Степень приближения температуры охлажденной воды к теоретической величине находится по диаграмме в виде разности между температурами холодной воды (покидающей градирню) и наружного воздуха, окружающего башню, считая по мокрому термометру.

По отложенным на осях координат значениям температуры и энтальпии можно производить

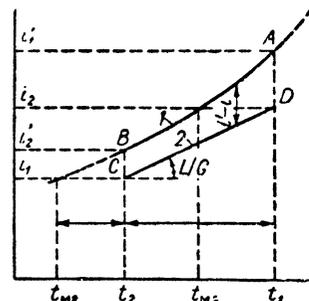


Рис. VII-11. Тепловой баланс процесса в охладительной башне:

1 — рабочая линия воды (кривая насыщения); 2 — рабочая линия воздуха; t_{m1} и t_{m2} — температура мокрого термометра на входе и выходе; t_1 и t_2 — температура горячей и холодной воды; i_1 и i_2 — энтальпия воздуха на входе и выходе; i'_1 и i'_2 — энтальпия горячей и холодной воды; $(t_1 - t_2)$ — предел охлаждения; $(t_2 - t_{m1})$ — приближение к температуре мокрого термометра.

¹ Подробнее см. Wexler, NBS Circ. 586, Sept. 3, 1957.

² Merkel, VDI, Forschungsarbeits № 275, Berlin, 1925.

непосредственные отсчеты этих величин только для любой точки рабочей линии потока воды, в то время как для точек рабочей линии воздуха можно производить только отсчеты энтальпии. Чтобы найти значение температуры мокрого термометра для любой точки рабочей линии воздуха, необходимо спроектировать эту точку (горизонтально) на кривую насыщения и из полученной проекции опустить перпендикуляр на ось температур. Интеграл уравнения (VII-8) равен площади $ABCD$ на диаграмме. Эту величину называют характеристикой градирни, она изменяется с изменением отношения L/G .

Например, при повышении температуры входящего воздуха по мокрому термометру начальная точка C

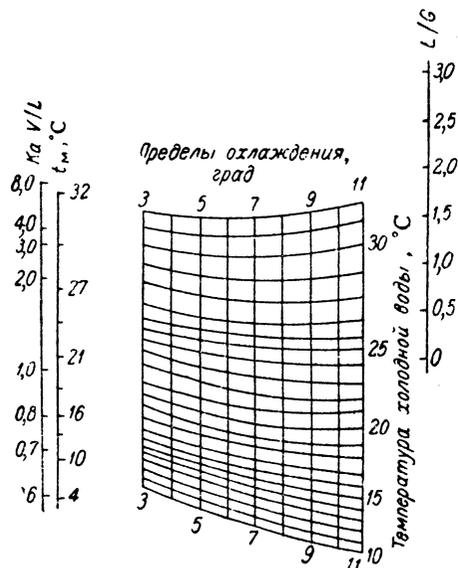


Рис. VII-12. Номограмма характеристик башен для воздушного охлаждения [Wood, Betts, Engineer, 189 (4912), 337 (1950)].

должна подняться вверх, но чтобы сохранить постоянным отношением KaV/L , линия CD должна сдвигаться направо. Если увеличиваются температурные пределы охлаждения, то линия CD удлиняется. При постоянной температуре мокрого термометра, чтобы сохранить постоянство величины KaV/L , равновесие устанавливается при перемещении линии CD вправо. Но при изменении отношения L/G изменяется наклон линии CD , и процесс в башне приходит в равновесие уже с новым значением KaV/L .

Для полной характеристики действующей башни в заданных условиях окружающей среды и воды необходимо интегрировать уравнение (VII-8), чего, однако, можно избежать, если воспользоваться номограммой (рис. VII-12).

Обычно оросительные башни для охлаждения воздуха (с искусственной тягой) проектируются для $L/G = 0,75 \div 1,50$, а величина KaV/L изменяется соответственно в пределах $0,50 \div 2,50$. Имея в виду эти пределы, на примере легко уяснить влияние изменений переменных величин.

Пример 8. Градирия работает с пределами охлаждения 12 град . Температура холодной воды $26,5^\circ \text{C}$, температура мокрого термометра 21°C . По этим данным на номограмму (рис. VII-12) наносится прямая линия. Если по расчету отно-

шение $L/G = 1,0$, то значение KaV/L определится, если провести прямую из точки 1,0 на шкале L/G параллельно первой прямой до пересечения со шкалой KaV/L . Характеристика башни в данном случае оказывается равной 1,5. Если температура мокрого термометра понизится до 10°C , а отношение KaV/L и L/G останутся прежними, то новая линия, проведенная из точки, соответствующей 10°C на шкале температур мокрого термометра параллельно первой, укажет, что в этом случае температура холодной воды должна быть равной 21°C .

Номограмма обеспечивает лишь приближенное решение; степень точности зависит от пределов охлаждения и от конструкции башни. После расчета теоретической характеристики башни путем интегрирования уравнения (VII-8) либо с помощью номограммы выбирают насадку и устройство для равномерного распределения воздуха. Причард¹ сделал это для башен с различными насадками.

БАШНИ С МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЯГОЙ

В настоящее время применяют два типа установок: нагнетательные и всасывающие. У башенных холодильников с нагнетанием вентилятор монтируется у основания башни, и воздух подается в ее нижнюю часть, а выходит с небольшой скоростью через верх. При таком расположении вентилятора и двигателя к нему доступны для наблюдения, обслуживания и ремонта и не подвергаются действию коррозии, так как отделены от горячих влажных поверхностей башни. Однако из-за низкой скорости выходящего воздуха в башнях с нагнетанием наблюдается чрезмерная рециркуляция выходящего влажного воздуха, который засасывается обратно вместе с наружным воздухом. Так как температура отработанного воздуха (по мокрому термометру) значительно выше температуры окружающего воздуха (также по мокрому термометру), то эффективность башни в этом случае снижается, доказательством чего служит увеличение температуры холодной (уходящей) воды.

Башни со всасыванием воздушного потока наиболее часто применяются в США. Используются две схемы: противоточная и перекрестного тока, в зависимости от относительного направления потоков воды и воздуха. Термодинамически противоточное устройство более эффективно, так как более холодная вода соприкасается с более холодным воздухом, чем достигается максимальная разность энтальпий. Чем больше пределы охлаждения, чем затрунительнее выравнивание температур, тем яснее становятся преимущества противотока. Например, при $L/G = 1$, температуре окружающего воздуха по мокрому термометру 26°C и температуре поступающей воды 35°C для противоточной башни $KaV/L = 1,75$ при конечной разности температур 3 град , в то время как для башни с перекрестным током при тех же условиях $KaV/L = 2,25$. Но если увеличить конечную разность температур до 4 град , для башен обоих типов характеристика должна быть приблизительно одинакова (в пределах 1%).

При конструировании башни с перекрестным током можно заметно снизить ее характеристику при очень малой конечной разности температур, увеличивая количество воздуха и уменьшая тем самым отношение L/G . При этом нет необходимости изменять скорость потока воздуха, можно увеличить высоту башни с целью увеличения ее перекрестного сечения.

¹ Counterflow Cooling Tower Performance, J. F. Pritchard Co, Kansas City, 1957.

См. также Baker, Mart, Techn. Bull. R-52-P-10. — Zivi, Brand, Refrig. Eng., 64, 8, 31—34, 90 (1956); Techn. Bull. R-54-P-5, R-58-P-5, Marley Co., Kansas City, 1957.

В конечном итоге выбор между противотоком и перекрестным током определяется расходом воздуха, особенностями конструкции и стоимостью постройки башни.

Работа воздушного башенного охладителя того или иного типа находится в зависимости от отношения массовых потоков воздуха и воды G/L , а также от продолжительности их контакта. В промышленной практике изменения G/L обычно достигают, варьируя плотность орошения (в $\text{м}^3/\text{сек}$ на 1 м^2 поперечного сечения башни) и сохраняя постоянной скорость воздуха ($\sim 1,8 \text{ м/сек}$, считая на свободное сечение башни). Однако можно изменять и скорость воздуха, приспосабливаясь к заданным условиям процесса охлаждения.

Продолжительность (время) контакта воды и воздуха в значительной степени определяется тем, сколько времени необходимо для того, чтобы вода прошла через всю башню. Время контакта, таким образом, для башни данного типа зависит от ее высоты. Если время контакта в данной башне недостаточно, то никаким увеличением отношения G/L нельзя добиться желаемого охлаждения. Поэтому необходимо выдерживать определенное минимуме высоты башни. В тех случаях, когда достаточно приближения к температуре мокрого термометра 8—10 град, пределов охлаждения 14—17 град, башня будет сравнительно невысокой (4,5—6,0 м, т. е. длина пути воды от распределительной системы до бассейна). При конечной разности температур в среднем 4—8 град и пределах охлаждения 14—20 град удовлетворительна башня, в которой вода проходит 7,5—9,0 м. Там, где требуется очень хорошее выравнивание температур (2—4 град) при прежних пределах охлаждения (14—20 град), потребуется башня, в которой вода проходит от 11 до 12,5 м. Незкономично для обычных случаев проектировать башню с конечной разностью температур меньше 3 град.

На рис. VII-13 приведена номограмма зависимости между температурами горячей воды, холодной воды, мокрого термометра и плотностью орошения¹. С помощью этой номограммы можно определить минимальное сечение башни, необходимое для заданного режима охлаждения воды в противоточной установке с нагнетанием потока воздуха. По номограмме (рис. VII-14) можно определить расход мощности вентилятора для данного режима. Она не может быть использована ни для параллельного, ни для перекрестного токов, потому что эти схемы не столь эффективны, как противоточная. Кривые также не подходят для режимов, при которых конечная разность температур между теплоносителями меньше 3 град.

Расчет с помощью рис. VII-13 и VII-14 следует рассматривать лишь как приближенный и пригодный только для предварительных подсчетов, так как многие факторы не включены в номограммы.

Режим охлаждения любой башни, имеющей данную высоту насадки, изменяется с изменением плотности орошения. Было найдено, что максимальный контакт и наиболее эффективный режим получают в башнях с плотностью орошения 1,6—2,5 $\text{л/сек} \cdot \text{м}^2$ сечения (считая по основанию башни). Таким образом, расчет размеров башни становится задачей определения необходимой плотности орошения. Когда эта величина установлена, сечение башни определяется путем деления

общего количества охлаждаемой воды в л/сек на плотность орошения в $\text{л/сек} \cdot \text{м}^2$. Таким образом, размеры поперечного сечения башни являются функцией: 1) пределов охлаждения (разности температур горячей и

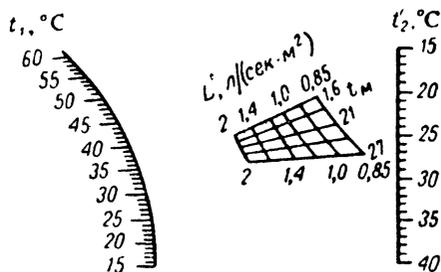


Рис. VII-13. Номограмма для определения площади сечения противоточной охладительной башни с искусственной тягой:

t_1 и t_2 — температура горячей и холодной воды; t_M — температура мокрого термометра; L' — плотность орошения.

холодной воды); 2) приближения к температуре мокрого термометра (разности температур холодной воды и мокрого термометра); 3) расхода охлаждаемой воды; 4) температуры мокрого термометра; 5) скорости движения воздуха в башне; 6) высоты башни.

Пример 9 Чтобы показать на примере, как пользоваться номограммами (рис VII-13 и VII-14), примем следующие условия

Температура горячей воды $t_1=40^\circ \text{C}$, холодной $t_2=26^\circ \text{C}$. Температура мокрого термометра $t_M=21^\circ \text{C}$. Расход воды 150 л/сек .

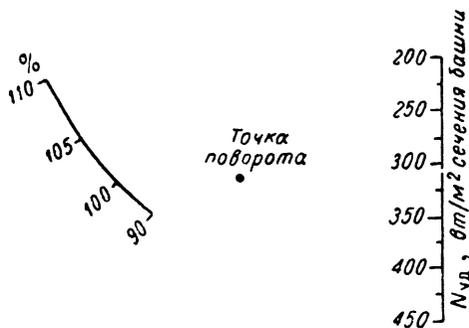


Рис. VII-14. Номограмма расхода мощности для противоточных охладительных башен с искусственной тягой.

На левой шкале отложены проценты от нормальной производительности башни; $N_{уд}$ — удельная мощность вентилятора.

На рис. VII-13 соединяем прямой линией точку, соответствующие температурам исходной воды и мокрого термометра. Эта прямая показывает, что необходимая плотность орошения воды составляет 1,6 $\text{л/сек} \cdot \text{м}^2$. Сечение башни $150/1,6=94 \text{ м}^2$.

Мощность вентилятора определяется по номограмме VII-14. Точка, соответствующая 100%-ной производительности (при нормальном режиме), соединяется с поворотной точкой, и прямая продолжается до пересечения со шкалой мощности. Точка пересечения показывает, что требуемая мощность составляет 320 Вт на квадратный метр рабочего сечения башни. Чтобы получить необходимое охлаждение, для башни с сечением 94 м^2 потребуется вентилятор мощностью $320 \cdot 94 \cdot 10^{-3}=30 \text{ кВт}$.

Если бы оказалось, что уже существующая промышленная башня для этих условий имеет сечение только 85 м^2 , то пришлось бы увеличить скорость воздуха, что повлечет за собой

¹ См. также London, Mason, Boelter, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 62, 41 (1940). — Lichtenstein, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 65, 779 (1943). — Simpson, Sherwood, I, Am. Soc. Refrig., 52, 535, 574 (1946). — Simons, Chem. Met. Eng., 49, (5), 138; (6), 83 (1942); 46, 208 (1939). — Hutchinson, Spivey, Trans. Inst. Chem. Engrs, 20, 14 (1942).

увеличение мощности вентилятора. Нагрузка башни составит 110% от нормальной; по номограмме VII-14, этот режим обеспечивает удельная мощность вентилятора 450 $вт/м^2$, откуда $N=450 \cdot 85 \cdot 10^{-3}=38,5$ *квт*.

С другой стороны, если для тех же условий сечение будет больше нормального, например 103 $м^2$, то охлаждение, эквивалентное охлаждению в нормальной башне с сечением 94 $м^2$, может быть достигнуто с меньшим количеством воздуха, т. е. вентилятором меньшей мощности. По номограмме VII-14, удельная мощность вентилятора для башни с нагрузкой в 90% от нормальной производительности составляет 240 $вт/м^2$, откуда $N=240 \cdot 103 \cdot 10^{-3}=24,7$ *квт*.

Этот пример указывает на высокую чувствительность мощности вентилятора даже к незначительным изменениям поперечного сечения башни. Необходимость небольшого запаса площади поперечного сечения башни (у ее основания) при проектировании и установке вентилятора несколько большей мощности становится очевидной.

Пример 10. При тех же пределах охлаждения и том же выравнивании температур, что и в предыдущем примере, задаются следующие условия для проектирования:

Расход воды	150 <i>л/сек</i>
Температурные пределы ($t_1 - t_2$)	14 <i>град</i>
Конечная температурная разность ($t_2 - t_M$)	5 <i>град</i>
Температура горячей воды t_1	34° <i>С</i>
Температура холодной воды t_2	20° <i>С</i>
Температура мокрого термометра t_M	15° <i>С</i>

По номограмме VII-13, для осуществления заданного охлаждения потребуется плотность орошения воды 1,4 $л/(сек \cdot м^2)$ и поперечное сечение башни $150 : 1,4 = 107$ $м^2$, в то время как при $t_M = 21^\circ \text{С}$ требовалось всего 94 $м^2$. Таким образом, понижение температуры мокрого термометра требует увеличения поперечного сечения башни и ухудшает условия охлаждения.

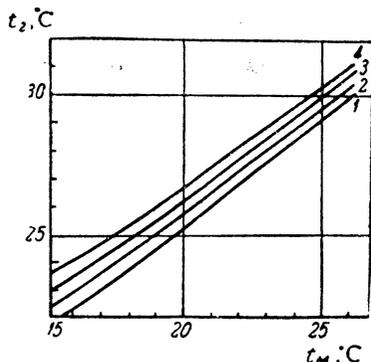


Рис. VII-15. Кривые режима охлаждающей башни при расходе воды 600 *л/сек*:

Кривая	$t_1 - t_2$, <i>град</i>
1	5
2	5,5
3	6
4	6,5

t_1 и t_2 — температура горячей и холодной воды; t_M — температура мокрого термометра.

На рис. VII-15 приведены характеристики охлаждающей башни. Кривые показывают изменение производительности (режима) с изменением температур мокрого термометра и горячей воды при постоянном количестве воды.

АТМОСФЕРНАЯ (ОТКРЫТАЯ) ГРАДИРНЯ

В атмосферных градирнях вода охлаждается прежде всего за счет естественной тяги воздуха, проходящего через башню. Данные для определения размеров и производительности атмосферных градирен приводятся на рис. VII-16—VII-20. Охлаждающая способность башни

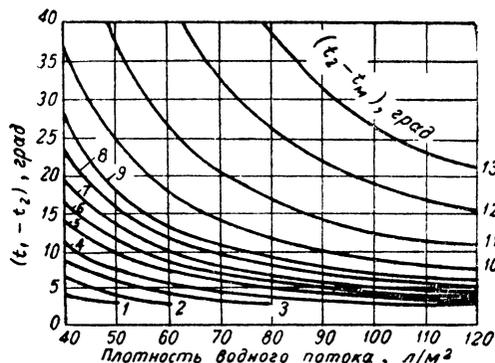


Рис. VII-16. Кривые зависимости плотности водного потока от температурных пределов ($t_1 - t_2$) для разных приближений ($t_2 - t_M$) к температуре мокрого термометра.

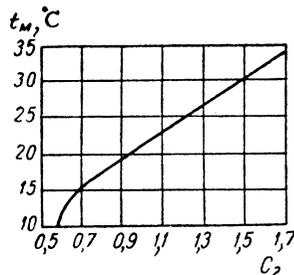


Рис. VII-17. Поправочный коэффициент к показаниям мокрого термометра.

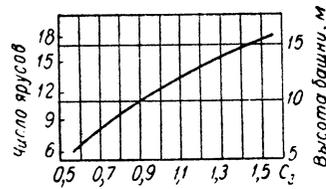


Рис. VII-18. Поправочный коэффициент к высоте башни.

при постоянных температуре мокрого термометра и скорости воздуха зависит от плотности орошения. Таким образом, расчет размеров башни сводится к определению необходимой плотности орошения башни с выбранной высотой, которая будет работать при определенной скорости воздуха и температуре мокрого термометра. Поперечное сечение можно рассчитать, разделив количество циркулирующей воды на плотность орошения.

Плотность орошения зависит прежде всего от следующих факторов: 1) температурных пределов $t_1 - t_2$; 2) приближения к температуре мокрого термометра ($t_2 - t_M$); 3) высоты башни; 4) скорости ветра; 5) температуры мокрого термометра t_M .

Из-за бесконечного числа возможных комбинаций этих величин плотность орошения не может быть представлена одной кривой. На диаграмме VII-16 приведены кривые зависимости плотности орошения от разности температур ($t_1 - t_2$) для разных приближений к температуре мокрого термометра. Эта диаграмма составлена для башни высотой 11 м при $t_M = 21^\circ \text{С}$ и ско-

рости воздуха 1,5 м/сек. При других значениях этих переменных пользуются поправочными коэффициентами, которые приводятся на диаграммах VII-17, VII-18 и VII-19.

Для расчета площади поперечного сечения башни с атмосферным охлаждением шириной 3,7 м можно воспользоваться общей формулой:

$$Z_6 = \frac{LC_1}{3,7CC_2C_3} \quad (VII-9)$$

где Z_6 — длина башни, м; L — расход воды, м³/сек; C_1 — поправочный коэффициент скорости воздуха; C — плотность орошения, м³/м² сечения башни; C_2 — поправочный коэффициент температуры мокрого термометра; C_3 — поправочный коэффициент высоты башни;

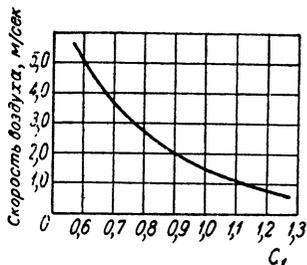


Рис. VII-19. Поправочный коэффициент к интенсивности ветра.



Рис VII-20. Изменение размеров башни в зависимости от приближения к температуре мокрого термометра.

t_1 и t_2 — температура воды на входе и выходе, °C; $t_1 - t_2$ — температурные пределы, град; t_m — температура мокрого термометра, °C; $t_2 - t_m$ — приближение к температуре мокрого термометра, град.

Пример 11. Определить длину башни высотой 11 м для охлаждения 0,112 м³/сек воды с 32 до 24° C при $t_m = 21° C$ и скорости воздуха 1,5 м/сек.

Для этих условий приближение к температуре мокрого термометра составляет $t_2 - t_m = 24 - 21 = 3$ град и температурные пределы охлаждения $t_1 - t_2 = 32 - 24 = 8$ град. По диаграмме VII-16 для этих условий плотность орошения $C = 1,0$ л/м² = 0,001 м³/м². Каждый из поправочных коэффициентов C_1 , C_2 и C_3 для данных условий равен единице, как это показывают кривые на соответствующих диаграммах. (Диаграмма VII-16 составлена для тех же условий, которые заданы в настоящем примере.) По уравнению (VII-9), длина башни составляет 30 м.

Пример 12. Для условий предыдущего примера определить эффект, который создаст увеличение скорости воздуха до 2,5 м/сек.

По диаграмме VII-19, для скорости воздуха 2,5 м/сек поправочный коэффициент $C_1 = 0,83$. Подставив его в уравнение (VII-9), найдем требуемую длину башни 24,9 м.

Пример 13. При условиях примера 11 высота башни увеличена до 15,5 м. Определить ее длину.

По диаграмме VII-18, для башни высотой 15,5 м поправка $C_3 = 1,53$. С учетом этой поправки, по уравнению (VII-9), длина башни составит 19,6 м.

Пример 14. Определить длину башни, приняв, что вода охлаждается с 29 до 21° C и $t_m = 18° C$. Остальные условия такие же, как в примере 12.

По диаграмме VII-17, для $t_m = 18° C$ поправочный коэффициент $C_2 = 0,86$. После подстановки этого коэффициента в уравнение (VII-9) получим длину башни 35 м.

Пример 15. Башня рассчитана для условий примера 11. Какой будет температура холодной воды, если $t_m = 15,5° C$, скорость воздуха 2,0 м/сек, пределы охлаждения 8 град, количество циркулирующей воды 0,15 м³/сек.

Поправочный коэффициент для мокрого термометра (по диаграмме VII-17) $C_2 = 0,71$. Поправочный коэффициент для ско-

рости воздуха (по диаграмме VII-19) $C_1 = 0,90$. Подставив эти величины в уравнение (VII-9) и решая его относительно плотности орошения, получим:

$$C = \frac{0,15 \cdot 0,90}{30 \cdot 3,7 \cdot 0,71 \cdot 1,0} = 0,0017 \text{ м}^3/\text{м}^2 = 1,7 \text{ л}/\text{м}^2$$

По диаграмме VII-16, при пределах охлаждения 8 град и плотности орошения 1,7 л/м² приближение к температуре мокрого термометра составляет 5,5 град. Таким образом, температура холодной воды будет равна 15,5 + 5,5 = 21° C.

Приведенные примеры только поясняют, какое влияние могут оказать наиболее важные факторы на размеры атмосферной башни для охлаждения. При промышленном проектировании необходимо учитывать эффект от избыточной или недостаточной плотности орошения, повышения относительной влажности, изменения направления ветра и других величин, влияющих на работу башни. Найденные размеры башен являются приближенными.

ОХЛАДИТЕЛЬНЫЕ БАШНИ С ЕСТЕСТВЕННОЙ ТЯГОЙ

Башни с естественной тягой (так называемого гиперболического типа) появились в Европе около 1916 г. и стали общепринятыми для охлаждения воды на британских электростанциях. Они пригодны, главным образом, для охлаждения очень больших количеств воды. Широко применяются железобетонные конструкции диаметром до 80 м и высотой до 100 м.

В башнях с естественной тягой воздушный поток непостоянен. Он движется главным образом благодаря разности плотностей холодного воздуха на входе в башню и теплого на выходе (воздух, выходящий из трубы, легче поступающего в нее внизу), таким образом устраняется надобность в механических вентиляторах. Мак Келвей и Брук¹ заметили, что башни с естественной тягой обычно работают с полной нагрузкой при разности давлений воздуха порядка 5 мм вод. ст. Средняя скорость воздуха над насадкой в башне обычно составляет 1,2—1,8 м/сек.

В отличие от башен с искусственной тягой, при естественной тяге охлаждение зависит и от температуры мокрого термометра, и от относительной влажности воздуха. В условиях высокой влажности тяга в башне возрастает благодаря увеличению разности статического давления — это способствует преодолению потоком воздуха внутренних сопротивлений системы. Таким образом, чем выше влажность воздуха при данной температуре мокрого термометра, тем холоднее выходящая вода. Эта основная зависимость хорошо используется в Англии, где относительная влажность воздуха обычно равна 75—80%. Поэтому важно при проектировании в дополнение к обычным данным — температурным пределам, приближению к температуре мокрого термометра и количеству охлаждаемой воды — правильно определить также плотность входящего и выходящего воздуха. Зависимость режима от условий влажности воздуха затрудняет точное регулирование температуры уходящей воды в подобных башнях.

Расчетные данные для определения размеров башен с естественной тягой были получены Чилтоном², а также Ришем и Стилом³. Чилтон показал, что коэффициент

¹ McKelvey, Brooke, The Industrial Cooling Tower, New York, 1959, p. 108.

² Chilton, Proc. Inst. Electr. Engrs, 99, 440 (1952).

³ Rish, Steel, ASCE, Symposium on Thermal Power Plants, October 1958.

¹ Hutchinson, Spivey, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 20, 14 (1942).

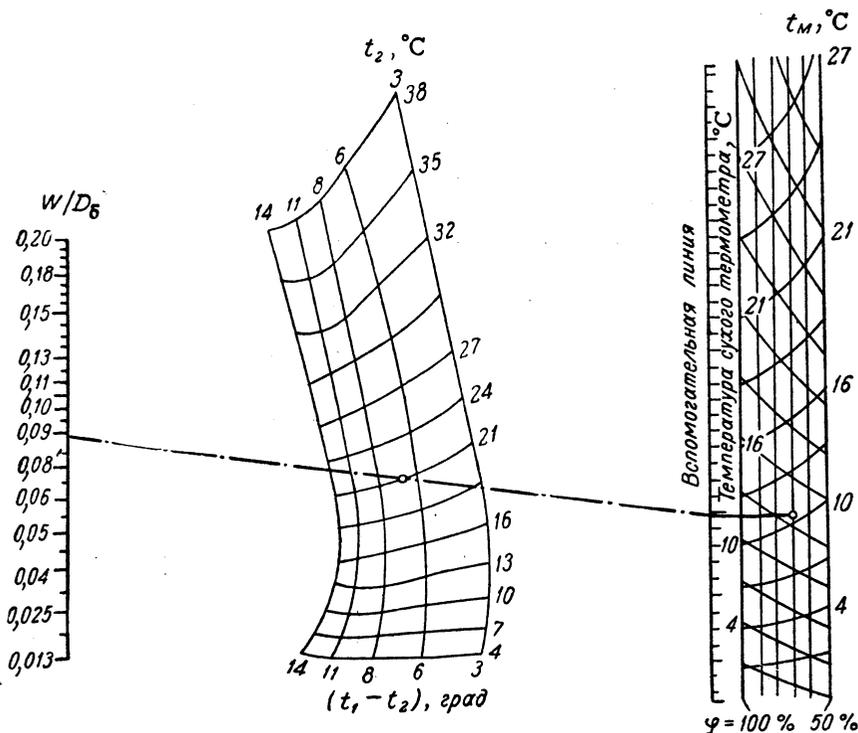


Рис. VII-21. Номограмма для расчета охладительных башен с естественной тягой (Rish, Steel, ASCE, Symposium on Thermal Power Plants, October 1958).

Прямая линия соответствует условиям примера 16.

производительности башни D_6 приблизительно постоянен в пределах нормальной работы башни и связан с размерами башни через фактор эффективности C_6 :

$$D_6 = \frac{19,5F \sqrt{H_6}}{C_6 \sqrt{C_6}} \quad (\text{VII-10})$$

Здесь F — площадь основания башни, м^2 , измеренная на уровне порога бассейна; H_6 — высота башни, м , над этим уровнем. О факторе эффективности см. пример 16. Коэффициент производительности D_6 можно определить по формуле:

$$\frac{W}{D_6} = 3,66 \cdot 10^{-6} \frac{\Delta i}{\Delta t_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\Delta t_{\text{возд}} + 7,5 \cdot 10^{-5} \Delta i} \quad (\text{VII-11})$$

где Δi — изменение энтальпии воздуха за время прохождения через башню, кДж/кг ; $\Delta t_{\text{H}_2\text{O}}$ — изменение температуры воды, проходящей через башню, град ; $\Delta t_{\text{возд}}$ — разность между температурой воздуха, покидающего насадку, и температурой воздуха на входе в башню по сухому термометру, град ; W — нагрузка башни по воде, кг/сек . Принимается, что воздух, покидающий насадку внутри башни, насыщен при средней температуре воды (средней между температурами входящей и выходящей воды). Некоторое расхождение между теорией и практикой в этом последнем допущении не влияет существенно на результат, так как движущая сила зависит от изме-

нения плотности и изменения энтальпии, а не только от изменения одной температуры.

Пример 16. Требуется определить коэффициент производительности для гиперболической башни. Температура воды на входе в башню $t_1 = 28^\circ \text{C}$, на выходе $t_2 = 21^\circ \text{C}$. Температурные пределы охлаждения $t_1 - t_2 = 7 \text{ град}$. Температура воздуха по сухому термометру на входе $t_{\text{возд}} = 14^\circ \text{C}$; по мокрому $t_M = 11^\circ \text{C}$. Нагрузка башни по воде $W = 4817 \text{ кг/сек}$.

Решение.

$$t_{\text{ср. H}_2\text{O}} = (28 + 21) : 2 = 24,5^\circ \text{C}$$

$$\Delta t = 24,5 - 14 = 10,5 \text{ град}$$

$$i_1 = 75,3 \text{ кДж/кг (по диаграмме Рамзина)}$$

$$i_2 = 31,0 \text{ кДж/кг}$$

$$\Delta i = 75,3 - 31,0 = 44,3 \text{ кДж/кг}$$

$$\frac{W}{D_6} = 3,66 \cdot 10^{-6} \frac{44 \cdot 300}{7} \sqrt{10,5 + 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 44 \cdot 300} = 0,085$$

$$D_6 = \frac{4817}{0,085} = 56 \cdot 670$$

Фактор эффективности обычно достигает величины 5,2 при плотности орошения свыше $1,02 \text{ кг/(сек} \cdot \text{м}^2)$, хотя при использовании некоторых типов насадки C_6 снижается. Если принять $C_6 = 5,0$ и высоту башни 100 м , то площадь сечения башни у основания на уровне порога бассейна: $F = 56670 \cdot 5 \sqrt{5} : 19,5 \sqrt{100} \approx 3241 \text{ м}^2$, а внутренний диаметр башни будет равен 64 м . Обычно отношение высоты башни к диаметру основания около 3:2.

Чтобы определить, как будет работать башня с естественной тягой при данном коэффициенте производительности, можно воспользоваться номограммой VII-21.

ОХЛАДИТЕЛЬНЫЕ БАССЕЙНЫ С РАЗБРЫЗГИВАНИЕМ

Площадь таких бассейнов значительно меньше, чем у открытых прудов без разбрызгивания (при одинаковых пределах охлаждения). Вода поступает через сопла для разбрызгивания, которые в большом количестве располагаются над зеркалом бассейна. После выхода из сопла вверх брызги воды вступают в контакт с окружающим воздухом. Хорошо сконструированные сопла не должны давать слишком мелких капель, которые могут быть унесены медленно движущимся воздухом.

ТАБЛИЦА VII-4

Данные для проектирования охладительных бассейнов с разбрызгиванием¹

Характеристика установки	Средние значения	Минимум	Максимум
Производительность сопла, л/мин	159—227	45	270
Число сопел на трубе длиной 3,7 м	5—6	4	8
Высота сопла над зеркалом бассейна, м	2—2,5	0,6	3
Давление в сопле, кн/м ²	34,5—48	27,5	69
Размер сопел, см	5	3	6
Расстояние между трубами для разбрызгивания, м	7,5	4	11,5
Расстояние от сопел до неогороженного берега бассейна, м	7,5—10,5	6	15
Расстояние от сопел до огороженного берега бассейна, м	3,6—5,5	3	7,5
Высота ограды (жалюзи), м	3,6	1,8	5,5
Глубина бассейна, м	1,2—1,5	0,6	2,1
Потери на трение на 100 м трубы, мм вод. ст.	25—75	. . .	150
Проектная скорость ветра, м/сек	2,5	1,5	5,0

¹ Spray Pond Bull. № SP-51, Marley Co, p. 3.

Данные для проектирования охладительных бассейнов приведены в табл. VII-4. Бассейн должен быть расположен своей длинной осью под прямым углом к направлению господствующих летом ветров. Длинный узкий бассейн гораздо эффективнее квадратного. Эффективность бассейна можно повысить также, уменьшая количество разбрызгиваемой воды на единицу поверхности бассейна, увеличивая высоту разбрызгивания, уменьшая (до известного предела) размеры капель, увеличивая высоту сопла над зеркалом бассейна.

Внешние сопла дождевальной системы должны располагаться на достаточном расстоянии от берегов бассейна, чтобы разбрызгиваемые ими капли не уносились ветром за пределы бассейна. Если это расстояние меньше 7,5—10 м, то бассейн обносят оградой из жалюзи, высота которой должна быть равна максимальной высоте струи. В холодную погоду над бассейнами с разбрызгиванием может образоваться туман, поэтому следует принять меры предосторожности против возможных в связи с этим происшествий на расположенных в непосредственной близости дорогах.

Конструкции и условия работы бассейнов с разбрызгиванием весьма разнообразны, и трудно разработать рекомендации для определения режима охлаждения в любых случаях. Однако на рис. VII-22 приведена характеристика режима охлаждения, который может быть обеспечен на правильно спроектированных охладительных бассейнах с разбрызгиванием при $t_m = 21^\circ \text{C}$ и скорости воздуха 2,5 м/сек. Диаграмма VII-22 показывает, что приближения к температуре мокрого термометра в 3 град можно достигнуть при температурных пределах охлаждения в 2 град, причем с увеличением последних возрастает и число градусов выравнивания. Если необходимо охладить воду в широких температурных пределах до умеренно близкого выравнивания, то бассейн с разбрызгиванием может справиться с этой задачей. По методу, который при этом применяется, после первоначального разбрызгивания вода собирается в

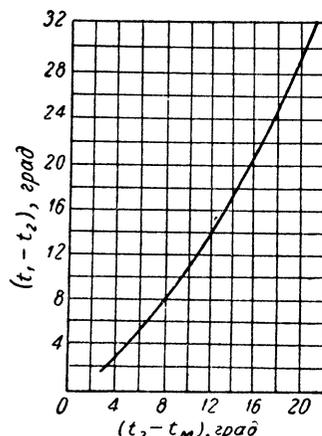


Рис. VII-22. Характеристика режима охлаждения в бассейне с разбрызгиванием ($t_m = 21^\circ \text{C}$, скорость воздуха 2,5 м/сек).

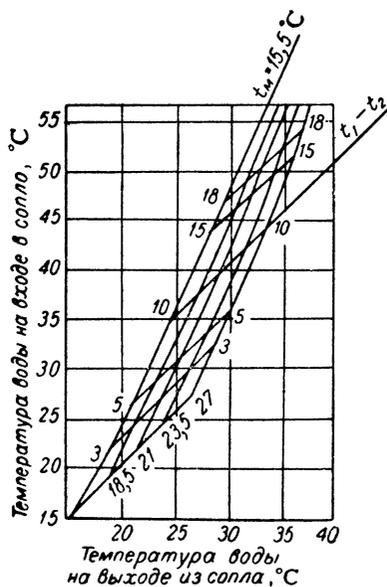


Рис. VII-23. Характеристики режима охлаждения (с конденсацией пара) в бассейне с разбрызгиванием.

другую часть разбитого на секции бассейна и вторично направляется на разбрызгивание.

На диаграмме VII-23 приведены характеристики режима для бассейнов с разбрызгиванием, применяемых

для обслуживания аппаратуры с конденсацией пара. Кривые составлены для разных значений t_m и $(t_1 - t_2)$. Режим установки можно рассчитать с достаточной точностью, исходя из температуры (по мокрому термометру) воздуха, проходящего через объем, занятый струями. Температура уходящего воздуха не может быть выше температуры теплой воды в пруде, а приближение к температуре мокрого термометра зависит от устройства бассейна. Объем, занимаемый струями, вычисляется по подъему сопла над зеркалом пруда плюс 0,1 м на каждые 2,3 $кн/м^2$ давления в соплах и по орошаемой площади бассейна; при расчете последней ширина увеличивается на 3 м по отношению к наружной линии сопел. За площадь прохода воздуха через бассейн принимается расчетная площадь вертикальной проекции объема, занятого распыленной жидкостью. Длинная ось бассейна проектируется перпендикулярно к направлению движения воздуха. Горизонтальным расстоянием, которое проходит воздух через объем, занятый струями, считается длина пути лобовой плоскости в направлении движения воздуха.

Пример 17. Требуется определить охлаждающую способность пруда с разбрызгиванием, работающего при следующих условиях:

Расход воды, $л/сек$	2900
Давление в соплах, $кн/м^2$	48,3
Расход воды через одно сопло, $л/сек$	2,7
Эффективная площадь (длина \times ширину), $м^2$	130 \times 30
Эффективная высота, м	2 + 2 (высота разбрызгивания)
Скорость воздуха, $м/сек$	2,25
Направление преобладающих ветров	Перпендикулярно длинной оси пруда
Температура окружающего воздуха по мокрому термометру, $^{\circ}C$	25,5
Температура поступающей воды, $^{\circ}C$	39
Расчетная площадь прохода воздуха, $м^2$	130 \times 4 = 520
Объемный расход воздуха, $м^3/сек$	520 \times 2,25 = 1170
Массовый расход воды L , $кг/сек$	2900
Массовый расход воздуха G , $кг/сек$	1380

$$\frac{L}{G} = \frac{2900}{1380} = 2,1$$

ТАБЛИЦА VII-5

Определение температуры уходящей воды в бассейнах с разбрызгиванием по температуре уходящего воздуха по мокрому термометру¹

Пределы охлаждения, $град$	Температура входящего воздуха по мокрому термометру ² , $^{\circ}C$	Поправка (в $град$) при длине пути воздуха через объем, занятый струями		
		30 м	15 м	7,5 м
6	27	-1,5	+1	+2
	21	-1	+1,5	+2,5
	15	-0,75	+2,0	+3
9	27	-3,0	+0,5	+2,5
	21	-2,5	+1,0	+3
	15	-2,0	+1,5	+3,5
12	27	-4	0	+3,5
	21	-3,5	+0,5	+4
	15	-3	+0,75	+4,5

¹ Heating, Ventilating, Air Conditioning Guide, 38 ed., American Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineers, New York, 1960, p. 598.

² Данные для воздуха, входящего в объем, занятый струями.

Энтальпия воздуха i'_1 при 25,5 $^{\circ}C$ по мокрому термометру составляет 79 $кдж/кг$ (по диаграмме Рамзина). Допустим, что температура уходящей воды 29 $^{\circ}C$. Тогда

$$\frac{L}{G} = \frac{i'_2 \text{ вых. возд.} - i'_1 \text{ вх. возд.}}{t_1 - t_2} = 2,1 = \frac{i'_2 - 79}{39 - 29}$$

$$i'_2 = 100,0 \text{ кдж/кг}$$

По диаграмме, температура воздуха, покидающего бассейн (по мокрому термометру), равна 30 $^{\circ}C$.

Возможное приближение к температуре уходящего воздуха по табл. VII-5 равно $\sim 1 град$. Температура воды, выходящей из пруда, должна быть равна 30 - 1 = 29 $^{\circ}C$. Поскольку это значение совпадает с допущением, можно утверждать, что охлаждаемый бассейн с разбрызгиванием способен охладить 2900 $л$ воды/сек от температуры 39 до 29 $^{\circ}C$ при температуре наружного воздуха по мокрому термометру 25,5 $^{\circ}C$ и скорости воздуха 2,25 $м/сек$. Всего в бассейне 1080 сопел при расходе 2,7 $л/сек$ на каждое при давлении в сопле 48,3 $кн/м^2$.

Температура охлажденной воды равна температуре уходящего воздуха по мокрому термометру плюс поправка по таблице.

ОХЛАДИТЕЛЬНЫЕ БАССЕЙНЫ

Охладительные бассейны используются там, где имеется обширная площадь. Бассейн может быть построен с относительно небольшими затратами путем сооружения земляной дамбы высотой 2—3 м. Необходимо, чтобы почва была достаточно водонепроницаемой, и желательно, чтобы местность была ровной. В бассейнах происходит четыре основных тепловых процесса. Тепло теряется за счет испарения, конвекции и радиации и поступает от солнечных лучей. Размеры бассейна зависят от Δt охлаждения воды и от количества тепла, теряемого единицей поверхности бассейна.

Лангхаар¹ утверждает, что при данных атмосферных условиях масса воды в конечном итоге приобретает такую температуру, при которой потеря тепла будет равна его притоку. Эту температуру называют равновесной. На рис. VII-24 она обозначена через E . На температуру равновесия большое влияние оказывает количество солнечных лучей, которое обычно точно неизвестно и меняется в течение дня. Если вода в бассейне выдерживается по крайней мере 24 ч, то можно взять для расчета условия средней дневной погоды. Для практических целей рекомендуется принимать температуру равновесия равной нормальной температуре речной или озерной воды для данных климатических условий.

Для того чтобы охладить горячую воду до температуры равновесия, потребовался бы бассейн бесконечных размеров. Выравнивание температуры до $\Delta t = 1,5 \div 2 град$ практически наименьшее, которое можно получить в бассейнах целесообразных размеров. В тех бассейнах, где вода выдерживается более 24 ч, температура отличается от средней на $\pm 1 град$ при 1,5 м глубины и на $\pm 1,5 град$ при 1 м глубины бассейна.

Площадь бассейна, необходимая для охлаждения данной нагрузки, почти не зависит от его глубины. Глубины 1 м уже достаточно, чтобы избежать течений воды, возникающих при неровностях дна и слишком больших колебаний температуры воды, уходящей днем и ночью.

Считается, что на режим работы бассейна влияют температура воздуха, его относительная влажность, скорость ветра и интенсивность солнечных лучей. По видимому, второстепенное влияние оказывают теплообмен между почвой и водой, изменения температуры и влажности воздуха при движении над водой и осадки (дождь, снег).

¹ L a n g h a a r, Chem. Eng., 60 (8), 194 (1953).

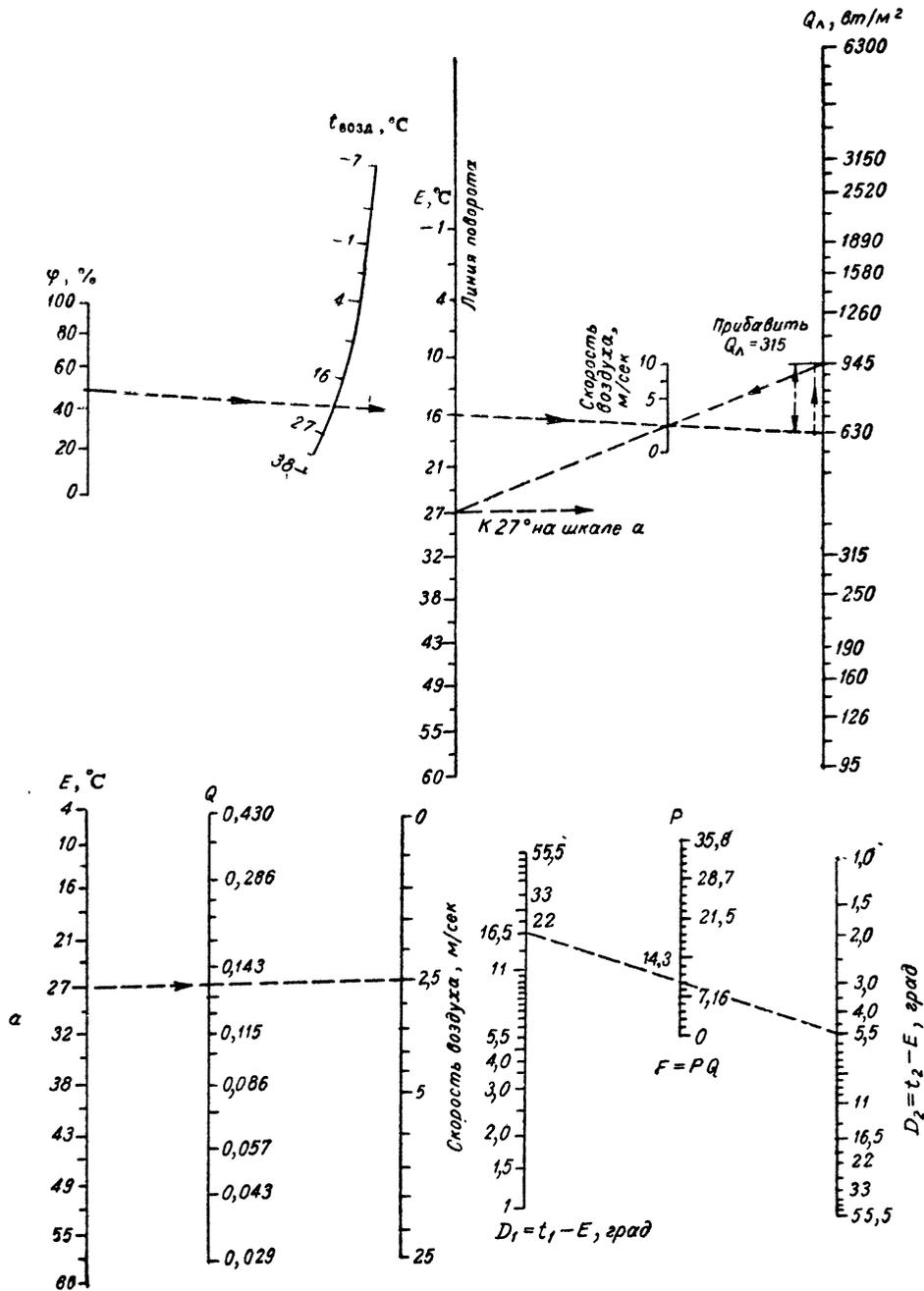


Рис. VII-24. Номограмма для определения режима работы охлаждающего бассейна и его размеров [L a n g h a a r, Chem. Eng., 60 (8), 194 (1953)]:

D_1 и D_2 — приближения к равновесной температуре для входящей и выходящей воды, град; произведение PQ — площадь поверхности бассейна, м^2 на 1 л воды, поступающей в бассейн в секунду; фактор P предполагает равномерное течение, без завихрений, и температуру воды выше температуры воздуха.

С помощью номограммы VII-24 можно быстро определить площадь бассейна, необходимую для охлаждения заданного количества воды.

Пример 18. Требуется определить размеры охладительного бассейна для следующих рабочих условий:

Относительная влажность воздуха, %	50
Скорость ветра, м/сек	2,5
Температура воздуха по сухому термометру, °C	30
Поглощение тепла солнечных лучей $Q_{\text{л}}$, вт/м ²	315
Расход воды, л/мин	45 400
Температура поступающей воды, °C	43
Температура выходящей воды, °C	32

По номограмме VII-24, $P = 9,75$ и $Q = 0,153$. Необходимая площадь бассейна $PQ = 1,49$ м² на 1 л/мин, а при расходе воды 45 400 л/мин потребуется площадь 67 650 м².

В табл. VII-6 приведены средние количества тепла, отдаваемого солнечными лучами горизонтальной поверхности на различных северных широтах. Эти величины относятся только к ясным, безоблачным дням. Они редко превышаются даже в самых засушливых районах. Величина солнечной радиации должна быть умножена на коэффициент поглощения для бассейна: по-видимому, этот коэффициент не превышает 0,95.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Heating, Ventilating, Air Conditioning Guide, 38 ed., American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, New York, 1960. — Refrigerating Data Book, Design vol.,

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ВОЗДУХА

При кондиционировании воздуха одновременно регулируются его температура, влажность, чистота и распределение. Кондиционирование применяется для создания условий (комфорта), требуемых человеческим организмом или необходимых для обработки и хранения материалов и оборудования. На промышленных предприятиях, где по экономическим или другим соображениям хотя и не могут быть созданы условия полного комфорта, кондиционированием пользуются в известных пределах для поддержания производительности, гигиены труда и безопасности работающих.

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ВОЗДУХА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМФОРТА

Наилучшие условия для человеческого организма зависят не только от температуры, влажности и скорости воздуха, но и от лучистого тепла, а также от одежды людей, напряженности их труда и, наконец, от индивидуальности человеческого организма. Таким образом, при данной температуре и влажности воздуха невозможно удовлетворить всех в одинаковой степени. На основании работ Американского инженерного общества по нагреванию, охлаждению и кондиционированию воздуха введено понятие эффективной температуры для среднего человека. Это понятие объединяет показания сухого и мокрого термометров со скоростью воздуха, причем имеются в виду условия, удобные для легкой работы в обычной комнатной одежде.

Эффективная температура является, таким образом, эмпирически определяемым показателем, который не может быть непосредственно измерен. На рис. VII-25 приведена диаграмма эффективной температуры при различных показаниях сухого и мокрого термометров и спокойном движении воздуха (4,5—7,5 м/мин).

ТАБЛИЦА VII-6

Максимальная теплоотдача солнечных лучей на различных северных широтах¹, вт/м²

Нормальные или действительные средние месячные величины составляют только 50—60% от табличных данных для большинства районов и 80—90% для засушливых районов.

Месяцы	Среднее за 24 ч				В полдень			
	30°	35°	40°	45°	30°	35°	40°	45°
Январь	204,75	157,5	126,0	94,5	756,0	645,75	535,5	425,25
Февраль	236,25	204,75	173,25	141,75	850,5	756,0	661,5	551,25
Март	283,5	252,0	236,25	204,75	960,75	897,75	803,25	724,5
Апрель	346,5	330,75	299,25	283,5	1071,0	1008,0	945,0	882,0
Май	378,0	378,0	378,0	362,25	1134,0	1102,5	1055,25	1008,0
Июнь	409,5	409,5	409,5	409,5	1149,75	1134,0	1086,75	1055,25
Июль	409,5	409,5	409,5	409,5	1149,75	1134,0	1102,5	1071,0
Август	393,75	393,75	393,75	378,0	1134,0	1102,5	1071,0	1023,75
Сентябрь	362,25	346,5	330,75	315,0	1102,5	1055,25	992,25	945,0
Октябрь	315,0	283,5	252,0	236,25	992,25	929,25	850,5	771,75
Ноябрь	252,0	220,5	189,0	157,5	850,5	771,75	677,25	582,75
Декабрь	204,75	173,25	141,75	110,25	756,0	661,5	551,25	441,0

¹ Langhaar, Chem. Eng., 60 (8), 194 (1953).

10 ed., American Society of Refrigerating Engineers, New York, 1957—1958. — Kelley, Swenson, Chem. Eng. Progr., 52, 263 (1956). — Lewis, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 44, 329 (1922). — Lichtenstein, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 65, 779 (1943). — London, Mason, Boelter, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 62, 41 (1940). — McAdams, Heat Transmission, 3 ed., New York, 1954, pp. 356—365.

Приведенная диаграмма не учитывает действия лучистой теплоты. Bedford¹ предложил вместо сухого термометра пользоваться шаром с целью внести поправку на действие лучистой теплоты (температура измеряется обычным стеклянным термометром, шарик которого помещается в центре полой медной сферы, выкрашенной в черный цвет).

Сочетания показаний мокрого t_m и сухого t термометров для всех точек вдоль одной и той же линии эффективной температуры дают одинаковые ощущения комфорта. Например, одинаковые ощущения комфорта наблюдаются при $t = 26,5^\circ\text{C}$ и $t_m = 13^\circ\text{C}$ и $t = 21^\circ\text{C}$ и $t_m = 21^\circ\text{C}$.

При высоких температурах по сухому термометру тело теряет меньше тепла путем излучения и конвекции, зато больше за счет испарения. Поскольку низкая влажность воздуха более способствует испарению, сочетание высокой температуры с низкой влажностью дает такое же ощущение комфорта, как и сочетание низкой температуры с высокой влажностью. Общая зона, в которой большинство людей испытывает ощущение комфорта, называется зоной комфорта. Для сидячей работы оптимальным условием (когда наибольшее число людей испытывают ощущение комфорта) является, как показывает диаграмма VII-25, эффективная температура 20°C летом и 22°C зимой. Разница между зимними и летними условиями возникает в связи со способностью человеческого тела легче привыкать к высоким температурам в летнее время, а также из-за различия между зимней и летней одеждой.

Обычно комнатные условия для лета составляют $26,5^\circ\text{C}$ по сухому термометру при 50% относительной

¹ Bedford, Environmental Warmth and Its Measurement, London, 1946, p. 24.

влажности воздуха и эквивалентны 23°С эффективной температуры. В США имеется тенденция к снижению этих условий, — температуры по сухому термометру до 24—25°С и относительной влажности до 45—50%. Зимой температура по сухому термометру внутри помещений составляет 19—20°С для складов, 20—22°С для

Этой кривой можно пользоваться только для ориентировки (см. табл. VII-12). Из диаграммы видно, что максимальные допустимые эффективные температуры всегда выше зоны комфорта. Хотя эти температуры не обуславливают комфорта, но они и не вызывают у человека болезненных явлений.

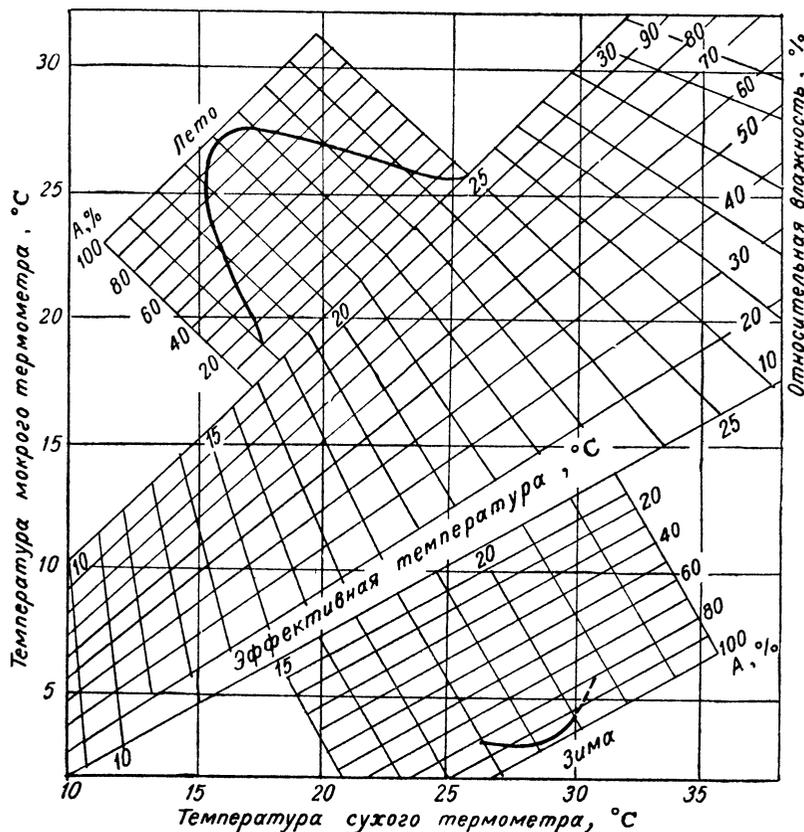


Рис. VII-25. Диаграмма эффективных температур, устанавливающая зону комфорта при спокойном (4,5—7,5 м/мин) воздухе [Heating, Ventilating, Air Conditioning Guide, 1960].

Примечания: 1. Пунктирная часть линии зимнего комфорта экстраполирована без экспериментальных данных.

2. На шкалах А указано количество лиц (в %), ощущающих комфорт в данных условиях.

общественных зданий и 15—18°С — для фабрик и заводов. При отсутствии регулирования влажности оптимальную температуру воздуха по сухому термометру несколько повышают против приведенных выше величин.

РЕГУЛИРОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЯХ

Мошер¹ построил кривую (рис. VII-26) максимально допустимого уровня эффективной температуры при различной физической работе на основе опытных данных².

¹ Mosher, Heating, Piping, Air Conditioning, 17, 385 (1945).

² Fleisher, Stacey, Houghten, Federber, Trans. Am. Soc. Heating, Ventilating Engrs, 45, 59 (1939).

Другим показателем, которым пользуются для оценки атмосферы промышленного предприятия, является показатель теплового напряжения. Показатель теплового напряжения связывает количество испаряющейся или выдыхаемой влаги при выполнении определенной работы в определенных температурных условиях окружающей среды с максимальной способностью испарения средним человеком. Из табл. VII-7 ясен физиологический смысл различных величин показателя теплового напряжения. Диаграммы VII-27 служат для определения показателей теплового напряжения. Метод определения иллюстрируется примером. Однако по некоторым данным¹, показатели теплового напряжения, найденные по

¹ Belding, Hertig, Riedesel, Am. Hyg. Assoc. J., 21 (1), 25 (1960).

рис. VII-27, оказываются выше полученных экспериментально в лабораториях. Это объяснялось уменьшением радиации, получаемой телом, защищенным одеждой. При использовании рис. VII-27 рекомендуется величины радиации и конвекции умножать на 0,60, когда работающие одеты в легкое платье (исключая случаи, когда наблюдается высокая скорость воздуха).

ТАБЛИЦА VII-7

Оценка показателя теплового напряжения (к рис. VII-27)

Показатель теплового напряжения	Влияние 8-часового пребывания в условиях различного теплового напряжения на психику и здоровье
От -20 до -10	Небольшое утомление от холода. Такие условия обычно создаются в помещениях для отдыха после пребывания на жаре
0	Никакого термического утомления
10-30	Слабое до умеренного утомление от жары. Если работа требует высокого умственного напряжения, внимания или быстроты действия, можно ожидать от слабого до существенного уменьшения работоспособности
40-60	Сильное переутомление от жары, угрожающее здоровью физически неприспособленного человека. Люди, ранее не акклиматизировавшиеся, нуждаются в периодических перерывах. При физическом труде следует ожидать некоторого снижения работоспособности. Желателен медицинский отбор работников, потому что эти условия непригодны для лиц, подверженных сердечно-сосудистым и легочным заболеваниям, а также страдающих хроническими кожными заболеваниями. Эти рабочие условия также непригодны для деятельности, требующей длительных умственных усилий
70-90	Очень сильное переутомление от жары. Можно ожидать, что только очень небольшой процент людей пригоден для работы в этих условиях. Персонал должен отбираться по данным медицинского обследования и испытания пригодности к этой работе (после акклиматизации). Должно быть обеспечено адекватное поступление воды и соли. Крайне желательно улучшение рабочих условий любыми средствами
100	Максимальное перенапряжение, которое могут выносить только акклиматизировавшиеся молодые люди

ПРОЦЕСС КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА

Процесс кондиционирования в промышленности применяется для регулирования влажности гигроскопических материалов; регулирования скорости химических реакций, кристаллизации, биохимических процессов и коррозии металлов; регулирования температур; для устранения статического электричества, а также в аналитических лабораториях.

Ориентировочные проектные температуры и влажности кондиционированного воздуха для различных производств приведены в табл. VII-8. Эти условия применяются наиболее часто, но могут изменяться от случая к случаю.

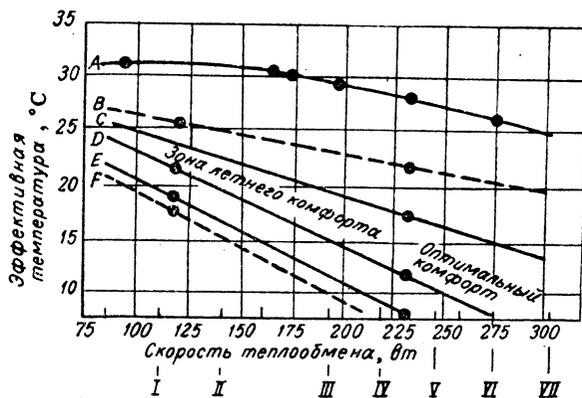


Рис. VII-26. Эффективная температура, требующаяся при различной физической работе.

Кривые: A — допустимый максимум эффективной температуры; B и F — отсутствие комфорта; C и E — ощущают комфорт 50% лиц; D — оптимальный комфорт (98% лиц); I — сидящий (в покое); II — конторская работа умеренной активности; III — быстрая машинопись; IV — подметание; V — ходьба, 3 км/ч; VI — плотницкая работа; VII — ходьба, 5 км/ч.

В табл. VII-9 приводится равновесное содержание влаги при различной относительной влажности воздуха в волокнах, бумаге и других материалах. На рис. VII-28 приведены кривые равновесного влагосодержания для некоторых синтетических волокон.

При обращении с взрывчатыми веществами важно поддерживать относительную влажность воздуха не ниже 55%. Когда имеют дело с легкими материалами, обладающими низкой электропроводностью, также рекомендуется поддерживать относительную влажность не ниже 55%, чтобы избежать возникновения статического электричества, вызывающего взаимное притяжение соседних частиц материала.

ВЕНТИЛЯЦИЯ

При проектировании установок для кондиционирования воздуха должно быть предусмотрено удаление различных запахов. Это достигается введением в помещение свежего или очищенного воздуха в количествах, достаточных для снижения запаха до допустимого уровня. Рекомендуется вводить следующие количества свежего воздуха: для государственных учреждений — 0,5 м³/мин на человека, для частных контор — 0,8 м³/мин, для

промышленных предприятий — 0,3 м³/мин. Минимум для промышленных предприятий обычно составляет 0,03 м³/(мин · м² площади пола).

В промышленных условиях часто приходится сталкиваться с вредными газами, парами, пылью и копотью.

навливают, если источники загрязнения сосредоточены в одном месте. Если же они широко рассеяны, то единственный применимый метод — приточная вентиляция. При проектировании приточных вентиляционных систем для газов и паров количество циркулирующего воздуха

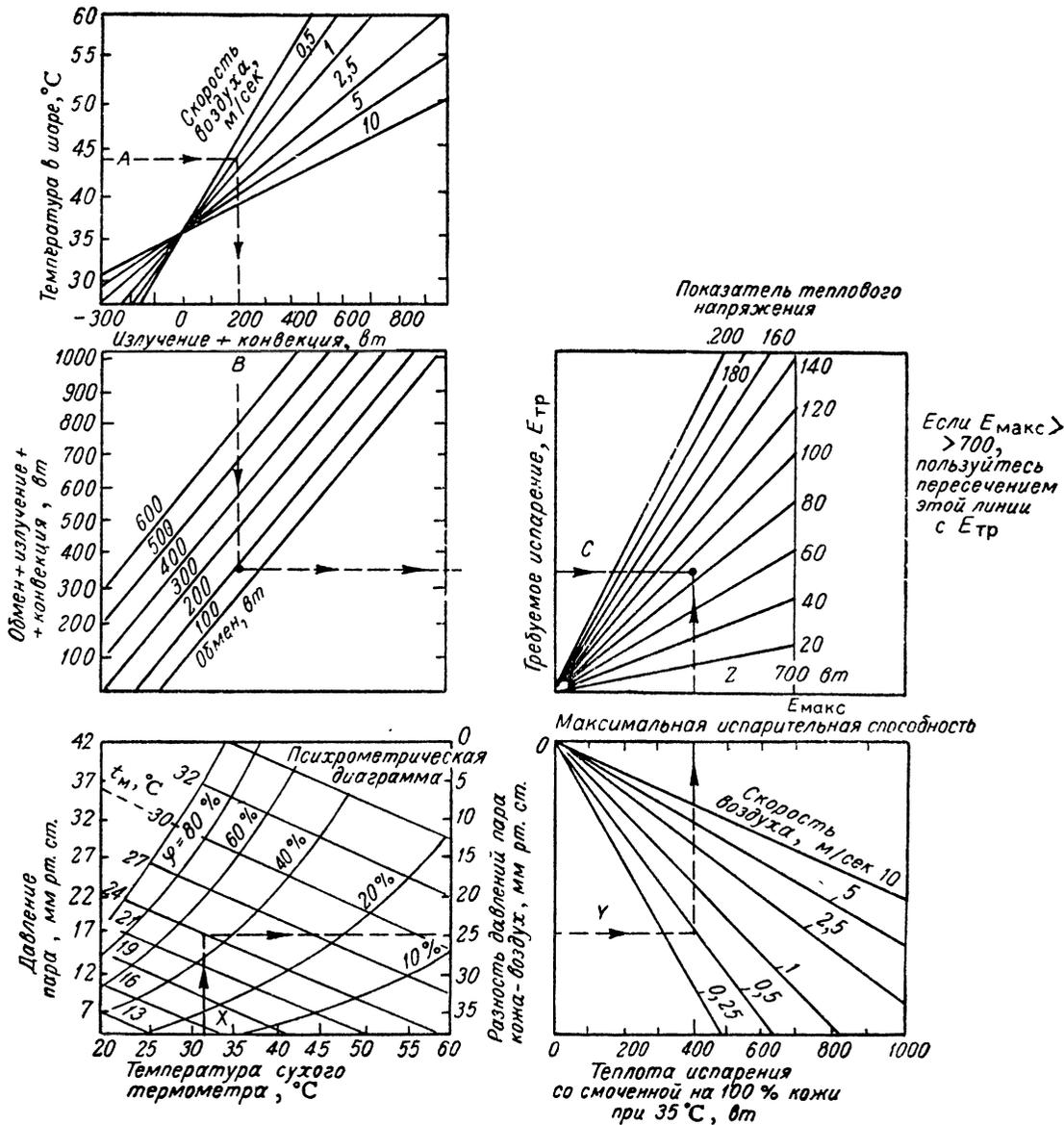


Рис. VII-27. Диаграмма для определения показателя теплового напряжения (Heating, Ventilating, Air Conditioning Guide, 1960).

Эти загрязнения должны либо удаляться с помощью отсасывающих систем, расположенных в местах выделения, либо разбавляться с помощью приточной вентиляции; иногда применяют комбинации обеих этих систем. При использовании отсасывающих систем необходимо вводить достаточно свежего воздуха взамен отсосанного. Обычно местные отсасывающие системы уста-

для получения приемлемой концентрации загрязнений можно рассчитать по уравнению:

$$Q_v = \frac{10^6 Q_z}{c_m \cdot d \cdot z - c_3} \quad (VII-12)$$

где Q_v — циркуляция воздуха, м³/сек; Q_z — количество загрязнений, м³/сек; $c_m \cdot d \cdot z$ — максимально допустимая

концентрация загрязнений, части (объемные) на миллион; c_3 — концентрация загрязнений в воздухе, части на миллион.

Количество загрязнений Q_3 парами для вышеприведенного уравнения может быть определено по следующей формуле:

$$Q_3 = \frac{W}{M_3} \cdot 22,1 \frac{t + 273}{273} \frac{\text{кг}}{\text{сек}} \quad (\text{VII-13})$$

где W — максимальная скорость образования жидкого загрязнения, кг/сек ; M_3 — молекулярный вес загрязнения; t — температура воздуха, $^{\circ}\text{C}$.

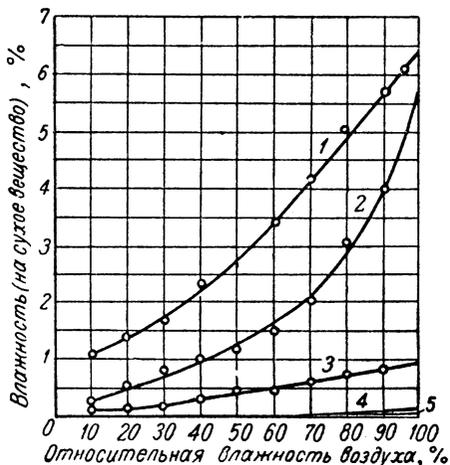


Рис. VII-28. Кривые равновесного влагосодержания для некоторых синтетических волокон (Miner, Seastone, Handbook of Engineering Materials, New York, 1955):

1 — нейлон при 24°C ; 2 — орлон; 3 — дакрон; 4 — саран; 5 — виньон.

Пример 19. Определить расход циркулирующего воздуха, необходимый для понижения концентрации сероуглерода до максимально допустимой — 20 частей на миллион. В процессе работы выделяется сероуглерода $0,5 \text{ кг/мин}$. Температура воздуха 30°C . Поступает воздух 100%-ной чистоты ($c_3 = 0$).

Решение. По формуле (VII-13), расход образующегося пара сероуглерода:

$$Q_3 = \frac{0,5}{76} \cdot 22,1 \cdot \frac{35 + 273}{273} = 0,164 \frac{\text{м}^3}{\text{мин}}$$

По уравнению (VII-12), скорость циркуляции воздуха:

$$Q_B = \frac{0,164 \cdot 10^6}{20 - 60} = 137 \frac{\text{м}^3}{\text{сек}}$$

Если бы источники образования загрязнений находились в одном месте, то можно было бы воспользоваться вытяжным коллаком, что снизило бы потребность в свежем воздухе.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА

Основным элементом системы для кондиционирования воздуха является вентиляционная установка, которая нагнетает смесь свежего наружного воздуха с комнатным через аппаратуру, предназначенную для очистки и изменения температуры и влажности. Изготавливаются три типа современной аппаратуры для кондиционирования воздуха: автономные установки, агрегаты и центральные системы.

Температура и влажность в промышленном кондиционировании воздуха¹

Применение в различных производствах	Температура по сухому термометру, $^{\circ}\text{C}$	Относительная влажность, %
Высушивание кожи		
растительного дубления	21	75
сырых шкур	32	. . .
хромового дубления	49	45
Керамика		
помещение для формовки	26,5	60
помещение для росписи	23,5—26,5	45—50
хранение глины	26,5 ²	35—65
Искусственный шелк (вискоза)		
вызревание	22	. . .
ксантогенирование	25,6	. . .
пряжение	21—23,5	85
сортировка и классификация	26,5	55
формование	21	60
Лаборатории		
испытание животных продуктов	23,5—26,5	40
обычная аналитическая (стандартные условия)	23	50
Пищевые продукты		
мука (размол)	Охлажденные испарением ³	60
пищевая сода (бикарбонат)	26,5 ⁴	50
Пластмассы терморезистивные, формование	26,5	25—30
Резины		
обработка	32	. . .
помещение для макания	23,5—26,5	25—30
помещение для склеивания	26,5	25—30
Спирт		
бродильное отделение	18—22	50—60
производство	15,5—23,5	45—65
хранение зерна	15,5	35—40
Фармацевтическая промышленность		
ампул изготовление	26,5	35
гормоны	21—26,5	5—20
капсулы желатиновые	25,5	40—50
коллоиды	21	30—50
микрoанализ	23,5—26,5	45—50
наполнение капсул	23,5—26,5	35—40
покрытие драже	23,5—26,5	35—40
прессование таблеток	21—26,5	35—40
приготовление порошков	23,5—26,5	15—35
растворяющиеся соли	23,5	30—35
сушка с гранулированием	54,5—71	20
сыворокки	23,3—25,6	45—50
Фотографирование		
печатание	22,5—23,5	65—70
проявление	21—23,5	60
резание	22—23,5	60—65
склад готовых материалов	15,5—26,5	45—50
Целлофан, производство	23,5—26,5	65

¹ Carrier, Cherne, Grant, Roberts, Modern Air Conditioning, Heating and Ventilating, 3 ed., New York, 1959.

² Данные для летнего периода; зимой $t = 15,5 + 23,5^{\circ}\text{C}$.

³ Зимой $t = 21^{\circ}\text{C}$.

⁴ Зимой $t = 15,5 + 21,0^{\circ}\text{C}$.

ТАБЛИЦА VII-9

Равновесное влагосодержание различных материалов¹

Влагосодержание выражено в процентах от массы сухого вещества при разной относительной влажности. Температура 24° С.

Материал	Характеристика материала	Относительная влажность, %									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Бумага											
газетная	Древесная целлюлоза, 24 % зола	2,1	3,2	4,0	4,7	5,3	6,1	7,2	8,7	10,6	
оберточная — крафт	Из древесной массы	3,2	4,6	5,7	6,6	7,6	8,9	10,5	12,6	14,9	
писчая	Древесная целлюлоза, 3 % зола	3,0	4,2	5,2	6,2	7,2	8,3	9,9	11,9	14,2	
Искусственный шелк											
ацетатный	0,8	1,1	1,4	1,9	2,4	3,0	3,6	4,3	5,3	
вискоза	Мотки	4,0	5,7	6,8	7,9	9,2	10,8	12,4	14,2	16,0	
Натуральное текстильное волокно											
лен	Полотно	1,9	2,9	3,6	4,3	5,1	6,1	7,0	8,4	10,2	
хлопок	Абсорбент	4,8	9,0	12,5	15,7	18,5	20,8	22,8	24,3	25,8	
шелк	Сырец, мотки	3,2	5,5	6,9	8,0	8,9	10,2	11,9	14,3	18,3	
шерсть	Мотки	4,7	7,0	8,9	10,8	12,8	14,9	17,2	19,9	23,4	
Неорганические материалы											
асбестовое волокно	Мелкое	0,16	0,24	0,26	0,32	0,41	0,51	0,62	0,73	0,84	
силикагель	5,7	9,8	12,7	15,2	17,2	18,8	20,2	21,5	22,6	
Органические материалы											
активированный древесный уголь	Активирован паром	7,1	14,3	22,8	26,2	28,3	29,2	30,0	31,1	32,7	
клей	Мездровый	3,4	4,8	5,8	6,6	7,6	9,0	10,7	11,8	13,5	
кожа	Подожвенная дубленая	5,0	8,5	11,2	13,6	16,0	18,3	20,6	24,0	29,2	
кокс	Для отопления	0,2	0,4	0,61	0,81	1,03	1,24	1,46	1,67	1,89	
мыло	Белое	1,9	3,8	5,7	7,6	10,0	12,9	16,1	19,8	23,8	
резина	Шинная	0,11	0,21	0,32	0,44	0,54	0,66	0,76	0,88	0,99	
табак	Сигареты	5,4	8,6	11,0	13,3	16,0	19,5	25,0	33,5	50,0	
Пищевые продукты											
желатина	0,7	1,6	2,8	3,8	4,9	6,1	7,6	9,3	11,4	
крахмал	2,2	3,8	5,2	6,4	7,4	8,3	9,2	10,6	12,7	
мука	2,6	4,1	5,3	6,5	8,0	9,9	12,4	15,4	19,1	

¹ Heating, Ventilating, Air Conditioning Guide, American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 1960

Автономные установки также бывают трех типов: малого (комнатная установка), среднего и большого (для промышленного предприятия) размера. Эти установки содержат полную охлаждающую систему в одном агрегате, состоящем из компрессора, испарителя, вентилятора, фильтра и контрольных приборов. Чтобы обеспечить увлажнение зимой, можно добавить греющий змеевик и увлажнитель. Конденсатор может охлаждаться либо воздухом, либо водой. Охлаждающая вода подводится к конденсатору и отводится по трубам. Она используется однократно или циркулирует в установке. В последнем случае вода подвергается охлаждению в градирне или в бассейне. Вместо системы конденса-

тор — градирня можно воспользоваться испаряющим конденсатором. Комнатные установки (от 0,5 до 2 тонн) с воздушным охлаждением монтируются на стене под подоконником на консолях или на полу. Комбинированные установки с охлаждением и нагреванием обогреваются нефтью или газом.

Промышленные установки требуют умеренного количества коммуникаций. Могут быть использованы и пар, и горячая вода, и нагревание электрическим током. Установкой такого типа можно воспользоваться и для одного помещения, но она требует отдельно установленных нагревателя и охладителя. Эти установки состоят из одного или нескольких центробежных вентиляторов

с электродвигателями, фильтра для очистки воздуха, водяного змеевика, увлажнителя воздуха и контрольных приборов.

Центральные системы могут обслуживать одно или несколько помещений, причем кондиционированный воздух к этим помещениям подводится по трубопроводам. Схема типичной центральной системы дана на рис. VII-29. При повышении температуры по мокрому термометру в комнате давление воздуха в его линии возрастает, обратно действующий предельный термостат T_1 постепенно открывает максимальный регулятор наружного

Необходим предварительный детальный анализ требований к предполагаемой установке для того, чтобы выбрать наиболее подходящее оборудование. Каждая из установок имеет свои преимущества и недостатки. В первую очередь при выборе установки надо принять во внимание требуемую степень регулирования температуры и влажности, капиталовложения, эксплуатационные расходы и занимаемую площадь. Необходимо также учесть особенности здания (строится ли оно заново или уже существует). Например, в уже существующем здании, где прокладка трубопроводов для воздуха может

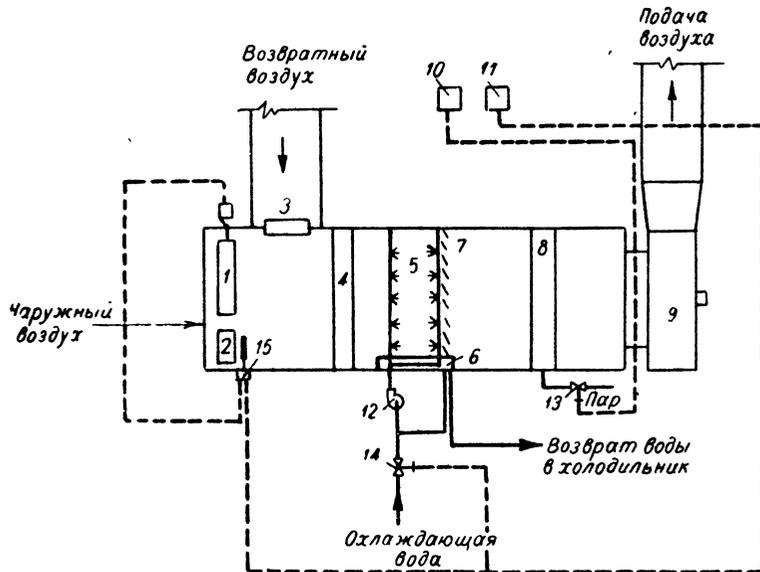


Рис. VII-29. Центральная система кондиционирования воздуха:

1 — максимальный регулятор D_1 (нормально закрытый); 2 — минимальный регулятор ручной (нормально открыт); 3 — регулятор возвратного воздуха D_2 (нормально открыт); 4 — фильтры; 5 — форсунки; 6 — поддон для капель; 7 — жалюзи; 8 — повторный нагреватель; 9 — вентилятор; 10 — сухой термометр; 11 — мокрый термометр или психрометр; 12 — насос; 13 — паровой вентиль V_2 (нормально открыт); 14 — вентиль охлаждающей воды V_1 (нормально закрыт); 15 — предельный термостат наружного воздуха T_1 .

воздуха D_1 и одновременно закрывает регулятор возвратного воздуха D_2 , затем постепенно открывает вентиль охлаждающей воды V_1 . При повышении температуры по сухому термометру в комнате давление воздуха в его линии постепенно повышается, закрывая паровой вентиль V_2 . Когда наружная температура по мокрому термометру превышает точку, установленную для предельного термостата наружного воздуха T_1 , которая устанавливается по температуре возвратного воздуха (по мокрому термометру), давление воздуха в линии термостата уменьшается и постепенно закрывается регулятор D_1 , а регулятор D_2 открывается. Во время сезона отопления последовательность обратная.

Воздух охлаждают водяными змеевиками или трубчатыми испарителями, а также непосредственным соприкосновением с холодной водой. Нагревают воздух змеевиками с паром или горячей водой, а для увлажнения пользуются водяными соплами и противнями, паровыми увлажнителями и дырчатыми змеевиками-промывателями. Очистка производится в фильтрах. Для центральных систем мощностью до $1500 \text{ м}^3/\text{мин}$ имеются готовые узлы, из которых они могут быть собраны.

оказаться нежелательной, автономная установка или отдельный агрегат для кондиционирования дают экономические преимущества. Для крупных промышленных производств, где требуется тщательный контроль температуры и влажности, пользуются обычно центральными системами.

РАСЧЕТ НАГРУЗКИ

Первым шагом при решении задачи кондиционирования воздуха является определение проектных температур. Как внешняя, так и внутренняя температуры оказывают большое влияние на размеры оборудования. В табл. VII-10 приводятся зимние и летние температуры для различных городов Советского Союза¹, исходя из которых следует рассчитывать условия комфорта. Однако далеко не всегда целесообразно проектировать, исходя из максимальных или минимальных внешних температурных условий.

¹ Вместо данных для различных городов США, приведенных в оригинале справочника. — Прим. ред.

ТАБЛИЦА VII-10

Средняя температура и относительная влажность атмосферного воздуха в различных районах СССР

Наименование пункта	Январь		Июль	
	t, °C	φ, %	t, °C	φ, %
Алма-Ата	-8,6	87	22,1	56
Архангельск	-13,3	88	15,3	79
Астрахань	-7,1	91	25,2	58
Ашхабад	-0,4	86	29,6	41
Баку	3,4	82	25,3	65
Благовещенск	-24,2	78	21,2	72
Брянск	-8,8	88	18,2	74
Владивосток	-13,7	74	20,6	77
Волгоград	-9,9	85	24,7	50
Вологда	-12,0	85	17,6	70
Воронеж	-9,8	90	20,6	62
Горький	-12,2	89	19,4	68
Грозный	-4,9	93	23,9	70
Днепропетровск	-6,0	88	22,3	60
Ереван	-5,8	89	25,0	50
Иваново	-12,0	90	18,8	71
Иркутск	-20,9	85	17,2	72
Казань	-13,6	86	19,9	63
Калуга	-9,7	89	18,4	68
Керчь	-1,3	88	23,4	68
Киев	-6,0	89	19,3	69
Киров	-15,1	86	18,1	71
Кировоград	-5,8	88	20,9	60
Кострома	-12,3	85	18,2	71
Красноводск	-2,4	78	28,6	46
Краснодар	-2,1	90	23,7	67
Красноярск	-18,2	81	19,3	72
Курск	-9,3	88	19,4	67
Кутаиси	-4,4	75	23,8	73
Ленинград	-7,7	87	17,5	69
Луганск	-7,0	84	22,2	59
Минск	-6,8	88	17,5	78
Москва	-10,8	88	18,0	70
Николаев	-4,0	88	23,1	63
Новгород	-8,4	88	17,6	78
Новороссийск	-2,0	75	23,6	68
Новосибирск	-19,3	83	18,7	59
Одесса	-3,1	88	22,6	61
Омск	-19,6	85	19,1	70
Орджоникидзе	-4,4	87	20,4	74
Орел	-9,5	92	18,6	77
Пенза	-12,5	85	20,0	66
Пермь	-16,0	84	18,0	72
Псков	-7,1	86	17,5	72
Ростов-на-Дону	-6,1	89	23,7	59
Саратов	-11,3	84	23,1	53
Свердловск	-16,2	84	17,2	70
Севастополь	2,0	83	23,3	68
Смоленск	-8,4	88	17,6	78
Тамбов	-11,1	88	20,0	68
Ташкент	-1,3	81	26,8	46
Тбилиси	-0,1	80	24,6	51
Томск	-19,4	82	18,8	76
Уральск	-14,0	85	23,5	47
Уфа	-15,0	86	19,4	67
Харьков	-7,7	88	20,3	65
Целиноград	-17,0	85	20,3	59
Чита	-27,4	82	18,7	65

Внутренние температурные условия комфорта и температурные условия для процесса кондиционирования рассмотрены выше (стр. 488—490).

После того как подобраны внешние и внутренние условия для проектирования, рассчитывается нагрузка охлаждения пространства, которая составляется из нагрузок от ощутимого тепла и так называемой скрытой теплоты.

Нагрузка от ощутимого тепла складывается из прихода тепла 1) через стены, крыши, полы, потолки и стекла окон помещения, 2) от солнечного излучения, 3) от проникающего в помещение наружного воздуха, 4) от находящихся в помещении людей, осветительных приборов, оборудования (включая и двигатель вентилятора) и 5) от вносимых в помещение материалов.

Нагрузка от скрытой теплоты состоит из тепла от влаги, выделяемой людьми, приборами и материалами, и от влаги из проникающего в помещение наружного воздуха¹.

Полная тепловая нагрузка пространства является суммой нагрузок пространства от ощутимого и скрытого тепла. Полная нагрузка охлаждения составляется из полной тепловой нагрузки пространства плюс ощутимая и скрытая теплота, выделяемая поступающим в установку для кондиционирования наружным воздухом.

При расчете нагрузки охлаждения пространства на практике обычно принимают во внимание эквивалентный коэффициент обхода (байпаса) $F_{об}$. Воздух, проходя через ребристый нагреватель или змеевик, не полностью вступает в контакт с ребрами или трубой, если только несколько витков змеевика не расположены вдоль направления движения воздуха. Эквивалентный коэффициент обхода определяется из зависимости:

$$F_{об} = \frac{t_2 - t_{ср}}{t_1 - t_{ср}}$$

где t_1 и t_2 — температуры воздуха по сухому термометру на входе и выходе, а $t_{ср}$ — средняя температура нагревателя. Величина коэффициента обхода (разность между единицей и коэффициентом отдачи) является функцией конструкции змеевика и лобовой скорости. Типичные величины $F_{об}$ для поверхности охлаждения следующие:

Число рядов труб или витков змеевика	Лобовая скорость	
	2,5 м/сек	3 м/сек
2	0,42	0,43
4	0,18	0,20
8	0,03	0,04

Поэтому, когда для приточной вентиляции берется наружный воздух (проходящий через оборудование для кондиционирования), к объемному расходу прибавляется доля, соответствующая коэффициенту обхода. Это, конечно, вызывает увеличение общего количества поступающего на кондиционирование воздуха. По балансу ($1 - F_{об}$), увеличивается нагрузка на оборудование для охлаждения, но остается без изменения требуемое количество поступающего воздуха. В хорошо сконструированных увлажнителях струйного типа, имеющих

¹ Эта влага находится в воздухе в виде пара, который при охлаждении конденсируется. — Прим. ред.

достаточные длину струйных камер и плотность струй, коэффициент обхода настолько низок, что им можно пренебречь. Для двухрядного промывателя обычно скорость воздуха 0,001—2,5 м/сек и давление в форсунках 240 кн/м².

Теплопередача через стены здания представляет собой сложное явление. Однако в большинстве случаев на практике вполне удовлетворительные результаты дает приближенный расчет. Для затененных стен и крыш приход тепла рассчитывается по разности между внутренней и внешней проектными температурами по сухому термометру. Для освещенных солнцем стен и крыш в США пользуются наружными температурами 49 и 60° С соответственно.

Приход тепла от теплопередачи определяется по формуле:

$$q_1 = KF(t_0 - t_{вн}) \quad (\text{VII-14})$$

где q_1 — тепловая нагрузка, вт; K — общий коэффициент теплопередачи, вт/(м²·град); F — площадь стены, м²; t_0 и $t_{вн}$ — наружная и внутренняя температура по сухому термометру, °С.

Приход тепла через внутренние стены, полы и потолки рассчитывается таким же образом. Наиболее характерны следующие величины коэффициента теплопередачи K (при скорости воздуха 7,5 м/сек):

	K , вт/(м ² ·град)
Литой бетон, 15 см	4,44
Кирпич, 20 см	2,81
Пустотелый кирпич, 25 см; наружная штукатурка	1,67

Обшивка изоляционной плитой толщиной 1,5 см снижает эти величины на 0,96—1,52, а гипсовая штукатурка по дражке толщиной 1,5 см и изоляция шерстью 2,5 см — на 0,67—0,90.

Для учета прихода лучистого тепла (от солнца), проникающего через остекленные проемы, предлагаются следующие величины (в вт/м² площади остекления):

Окна	
незатененные	315
со шторами	190
с тентом	80
Стеклянные крыши	
незатененные	50
затененные	250

При определении средней величины нагрузки от действия солнечных лучей в общем балансе следует учитывать только приход от солнечного тепла через крышу и другие площади, подвергающиеся наибольшему действию солнечных лучей.

ТАБЛИЦА VII-11
Часовой обмен воздуха¹

а. Подсос через окна с обычными переплетами

	Лето	Зима
	В помещении, открытом	
с 1 стороны	0,60	1,00
» 2 сторон	0,90	1,50
» 3 и 4 сторон	1,20	2,00

Примечания: 1. Для окон с ветрозащитными переплетами соответствующие цифры нужно умножить на 0,5.
2. Полный объем подсасываемого воздуха для всего здания равен ~50% от суммы объемов подсоса во все отдельные помещения.

б. Подсос через двери.

На каждого человека, проходящего через стандартную дверь, ведущую наружу или в помещение без кондиционирования, следует прибавить к объему воздуха, подсасываемого через окна в летнее время, следующее количество:

При редком пользовании дверью	0,028 м ³ /сек
» средним »	0,023 »
» частым »	0,018 »
Для двери шириной 90 см, открывающейся в любую сторону	0,047 »

Примечание. Эти цифры основаны на допущении, что отсутствует давление ветра (сквозняк) и дверь, открывающаяся в любую сторону, открыта только в одной стене, а все остальные такие же двери заперты.

¹ Air Conditioning and Refrigerating Institute Standarte, 530—56, p. 12.

ТАБЛИЦА VII-12

Приход тепла от работы людей, находящихся в помещении¹

Приведенные величины соответствуют температуре помещения по сухому термометру 27° С. Для 26° С приход общей теплоты остается тем же, но ощущаемая теплота должна быть увеличена на ~10%, а скрытая соответственно уменьшена.

Вид деятельности	Теплота, вт			
	общая (от взрослого мужчины) ²	общая средняя ²	ощущимая	скрытая
Покой	114	97	53	44
Очень легкая работа (сидя)	132	117	57	60
Конторская работа умеренной активности	139	132	59	73
Легкая работа стоя, медленная ходьба	161	132	59	73
Легкая работа у станка	234	220	64	156
Умеренно тяжелая работа	293	293	88	205
Тяжелая работа	440	425	136	289

¹ Air Conditioning and Refrigerating Institute Standarte, 530—56, p. 9.

² При определении средней общей теплоты исходят из того, что приход общей теплоты от взрослой женщины составляет 85% от прихода общей теплоты, создаваемого мужчиной.

Нормы вентиляции уже обсуждались выше. Как указывалось, доля наружного воздуха, предназначенного для приточной вентиляции, соответствующая коэффициенту обхода, должна войти в общую нагрузку, если установлен змеевик с высоким коэффициентом обхода, но ею можно пренебречь, если установлен хорошо спроектированный разбрызгивающий увлажнитель. Если учесть приток воздуха, то тепловая нагрузка рассчитывается по формуле:

$$q_2 = 1,22 Q_{\text{пр}} F_{\text{об}} (t_0 - t_{\text{вн}}) \quad (\text{VII-15})$$

где q_2 — количество ошутимого тепла, соответствующее доле наружного воздуха для приточной вентиляции, равной коэффициенту обхода, квт ; $Q_{\text{пр}}$ — расход наружного воздуха для приточной вентиляции, $\text{м}^3/\text{сек}$; $(t_0 - t_{\text{вн}})$ — проектная разность температур воздуха на входе и выходе по сухому термометру, град ; $F_{\text{об}}$ — коэффициент обхода змеевика.

Соответствующая пространственная нагрузка за счет скрытой теплоты определяется по формуле:

$$q_3 = 3040 Q_{\text{пр}} F_{\text{об}} (x_0 - x_{\text{вн}}) \text{квт} \quad (\text{VII-16})$$

где $(x_0 - x_{\text{вн}})$ — разность влагосодержаний воздуха на входе и выходе, $\text{кг воды/кг сухого воздуха}$.

Нагрузка от подсоса воздуха учитывается только в том случае, когда того количества свежего воздуха, которое вводится в установку для кондиционирования, недостаточно, чтобы поддерживать положительное давление в пространстве.

Количество ошутимого тепла в этом случае будет равно:

$$q_4 = 1,22 Q_{\text{п}} (t_0 - t_{\text{вн}}) \text{квт} \quad (\text{VII-17})$$

где $Q_{\text{п}}$ — объем засасываемого воздуха по табл. VIII-11, $\text{м}^3/\text{сек}$; $(t_0 - t_{\text{вн}})$ — проектная разность температур воздуха по сухому термометру на входе и выходе, град .

Пространственная нагрузка от скрытой теплоты подсосанного наружного воздуха равна:

$$q_5 = 3040 Q_{\text{п}} (x_0 - x_{\text{вн}}) \text{квт} \quad (\text{VII-18})$$

В табл. VII-12 приведены значения ошутимого и скрытого тепла, выделяемого людьми при различной работе.

Фактор ошутимой теплоты (ФОТ), представляющий собой отношение количества ошутимой теплоты в помещении к общему количеству тепла, будет определен ниже. Точкой росы аппарата (ТРА) называется температура насыщенного воздуха, при которой возможно удаление ошутимой и скрытой теплоты при точно таких же скоростях, которые имеют место, когда воздух нагнетается в надлежащем количестве. Это и есть эффективная температура поверхности змеевика (или водяных струй), над которой (или сквозь которые) пропускается воздух при процессах, связанных с конденсацией. Обычно для данной температуры пространства и данного пространственного фактора ошутимой теплоты имеется только одна точка росы, которая удовлетворяет данным условиям. Точка росы аппарата определяется по таблицам (например, табл. VII-13).

Следующей ступенью расчета является определение температуры поступающего воздуха, что позволяет включить в баланс приход ошутимого и скрытого тепла в пространстве. В промышленной аппаратуре полное насыщение никогда не достигается. Тем не менее практически при условии применения змеевика в восемь или более витков или струйного увлажнителя можно принять с достаточной степенью точности 100%-ное насыщение. В этом случае точкой росы аппарата становится температура поступающего воздуха. Для змеевиков с числом витков менее восьми температуру поступающего воздуха следует определять с помощью коэффициента обхода, как это показано ниже.

Пример 20. Определить температуру (по мокрому и сухому термометрам) воздуха, выходящего из греющего змеевика с $F_{\text{об}} = 0,20$. Входящий воздух имеет температуру по сухому термометру 30°C , по мокрому $20,5^\circ\text{C}$. Точка росы аппарата $12,8^\circ\text{C}$.

Решение. Коэффициент обхода $0,20 = (t_2 - 12,8) : (30 - 12,8)$. Отсюда температура входящего воздуха $t_2 = 16,1^\circ\text{C}$. Теперь на психрометрической диаграмме находим точку, соответствующую 30°C по сухому термометру и $20,5^\circ\text{C}$ по мокрому, а также точку росы аппарата $12,8^\circ\text{C}$ (по линии $x = \text{const}$). На этой линии находится точка, соответствующая температуре сухого термометра $16,1^\circ\text{C}$, и уже по ней легко найти температуру выходящего воздуха по мокрому термометру $14,4^\circ\text{C}$.

Необходимый объем поступающего воздуха определяется по формуле:

$$Q_{\text{возд}} = \frac{q_{\text{возд}}}{1220 (t_1 - t_2)} \frac{\text{м}^3}{\text{сек}} \quad (\text{VII-19})$$

где $q_{\text{возд}}$ — ошутимая тепловая нагрузка пространства, вт (если нагрузку выразить в квт , то коэффициент в знаменателе будет равен 1,22); t_1 — проектируемая температура пространства по сухому термометру, $^\circ\text{C}$; t_2 — проектируемая температура входящего воздуха по сухому термометру, $^\circ\text{C}$.

После определения объема поступающего воздуха и полной тепловой нагрузки пространства рассчитывают полную нагрузку охлаждения (чтобы определить размеры оборудования для охлаждения и увлажнения).

Зимняя тепловая нагрузка (обогрев) зависит по большей части от тех же самых факторов, что и летняя охлаждающая, однако зимние потери тепла могут быть частично или полностью возмещены теплоотдачей от освещения, электрического оборудования, солнечных лучей, людей и других источников тепла. Часто эта теплоотдача не принимается во внимание при определении размеров греющего змеевика для максимальных тепловых нагрузок.

Пример 21. Расчет процесса кондиционирования воздуха. Воздух в здании размером $60 \times 30 \times 6$ м кондиционируется круглый год до 26°C и 50% относительной влажности. Воздух промывается водой и выходит насыщенным. Стены здания открыты, кроме одной (длиной 30 м), которая примыкает к помещению с кондиционированным воздухом и температурой 26°C . Стены кирпичные, оштукатуренные, толщиной 30 см. Плоская крыша состоит из слоя бетона толщиной 10 см с 5-сантиметровой изоляцией. Общий коэффициент теплопередачи для крыши равен $0,78 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$, а для стен $1,96 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$. В здании нет окон. В помещении находятся 75 человек, занятых легкой работой. На освещение расходуется $32 \text{ вт}/\text{м}^2$. Измеренная нагрузка электродвигателей составляет 50 квт . Зимой постоянно включено все освещение и 75% электродвигателей.

Требуется определить количество воздуха для кондиционирующей установки, количество тепла при охлаждении и нагревании. При выборе змеевиков для нагревания тепловую нагрузку от электродвигателей можно в расчет не принимать. На рис. VII-29 дана схема установки и контроля. В змеевике для предварительного нагревания необходимость отпадает, так как поступающий свежий воздух смешивается с отработанным в такой пропорции, чтобы обеспечить точку росы, равную точке росы воздуха, выходящего из промывателя; температура смеси выше точки замерзания воды. Там, где допускается введение воздуха с температурой ниже 0°C , необходимо устанавливать змеевики для предварительного подогрева.

Проектные данные

	Лето		Зима	
	в помещении	снаружи	в помещении	снаружи
Температура, $^\circ\text{C}$				
по сухому термометру	26	35	26	-12
» мокрому	19	25,5	19	-12,5
эффективная	23	29	23	—
Относительная влажность, %	50	47,5	50	80
Точка росы, $^\circ\text{C}$	15,3	22,1	15,3	-14,5
Влагосодержание, $\text{кг}/\text{кг}$	0,011	0,0168	0,011	0,0014
Энтальпия, $\text{кДж}/\text{кг}$	72,8	96,3	72,8	8,1

	Площадь, м ²	Коэффициент теплопередачи, вт/(м ² ·град)	Разность температур, град	
			лето	зима
Стены				
северная (затененная)	360	1,96	35—26	от 26 до —12
восточная (внутренняя)	180	1,96	0	0
западная (затененная)	180	1,96	35—26	от 26 до —12
южная (солнечная)	360	1,96	49—26	от 26 до —12
Крыша	1800	0,78	60—26	от 26 до —12
Пол (на почве)	1800	—	—	—

Решение

Нагрузка, квт
летняя зимняя

1 Теплопередача стены			
северная	6,15	28,71	
западная	3,08	14,36	
южная	16,41	28,71	
крыша	49,22	57,43	
пол	Пренебрегается		
Всего	74,86 (приход)	129,21 (потеря)	

	Охлаждение, квт	
	летнее	зимнее
2 Внутренняя теплота (ощутимая)		
Люди, 75 чел. × 0,0645 квт/чел	4,84	—
Освещение 60×30×32×0,001 квт/(вт·м ²)	57,6	57,6
Электродвигатели 500×1,0 квт/квт	500,0	375,0 (75%)
3. Помещение, общая ощутимая теплота 637,3	637,3	303,39
4. Вентилятор (5%) + запас (5%)	63,7	Пренебрегается
5 Помещение, полная общая ощутимая теплота	701,0	303,39
6. Внутренняя теплота (скрытая)		
Люди, 75×0,155 квт/чел	11,63	
Запас (5%)	0,6	
7. Помещение, скрытая теплота, всего	12,23	
8 Помещение, общая теплота, всего	713,23	
9. Фактор ощутимой теплоты и точка росы аппаратуры:		

$$\text{ФОТ} = \frac{701,0}{713,23} = 0,983$$

$$\text{ТРА} = 15,2^\circ \text{ (по табл. VII-14)}$$

10. Расход воздуха, поступающего в помещение по уравнению (VII-19):

$$Q_{\text{возд}} = \frac{701,0}{1,22(26 - 15,3)} = 53,7 \frac{\text{м}^3}{\text{сек}}$$

11. Теплота наружного воздуха. Расход наружного воздуха:

$$a) 75 \text{ чел.} \times 0,28 \frac{\text{м}^3}{(\text{мин} \cdot \text{чел})} = 21 \frac{\text{м}^3}{\text{мин}}$$

$$b) 60 \times 30 \times 0,03 \frac{\text{м}^3}{(\text{мин} \cdot \text{м}^2)} = 54 \frac{\text{м}^3}{\text{мин}} = 0,9 \frac{\text{м}^3}{\text{сек}}$$

Для практических целей примем 2,5 м³/сек (или приблизительно 5%), так как 0,9 м³/сек может оказаться недостаточным, чтобы предотвратить подсос наружного воздуха через двери. Нагрузка от осушителя тепла [по формуле (VII-17)].

$$2,5(35 - 26) 1,22 = 27,45 \text{ квт}$$

Скрытая теплота [по формуле (VII-16)]:

$$2,5(0,0168 - 0,011) 3040 = 44,08 \text{ квт}$$

Общая нагрузка
27,45 + 44,08 = 71,53 квт

12. Мощность насоса для форсунок (3%) 23,44 квт
Потери в увлажнителе и трубах (2%) 15,53 квт
13. Помещение, полная теплота, летом (сумма) 823,73 квт
14. Для охлаждения 1 т воды требуется энергия 3,52 квт. Следовательно, емкость охлаждающей установки (по воде) 232 т.
15. Зимнее максимальное нагревание равно летней охлаждающей нагрузке осушителя тепла помещения минус зимняя охлаждающая нагрузка осушителя тепла (см. п. 3):

$$701,0 - 303,39 = 397,61 \text{ квт}$$

16 Температура смеси рассчитанного количества наружного воздуха на один зимний день с возвращаемым воздухом помещения.

Температура по сухому термометру

$$\frac{51,2 \cdot 26 + 2,5(-12)}{53,7} = 24,2^\circ \text{С}$$

Энтальпия

$$\frac{51,2 \cdot 72,8 + 2,5 \cdot 8,1}{53,7} = 70,0 \frac{\text{кдж}}{\text{кг сухого воздуха}}$$

По психрометрической диаграмме определяется температура по мокрому термометру 18,3°С. Поэтому путем открытия регуляторов тяги наружного воздуха обеспечивается температура 15,3°С по мокрому термометру на входе его в промыватель. Промыватель насыщает воздух адиабатически, что обеспечивает требуемую точку росы 15,3°С. Ни предварительного нагревания воздуха, ни нагревания разбрызгиваемой воды для промывателя не требуется.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

A. R. I. Standart 530, Application Standart for Air Conditioning, Air Conditioning and Refrigeration Institute, Washington, 1956. — ASRE Data Book — Refrigeration Applications, vol. 1, American Society of Refrigerating Engineers, New York, 1959. — Heating, Ventilating, Air Conditioning Guide, 38 ed., American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, New York, 1960. — Carrier, Chertne, Grant, Roberts, Modern Air Conditioning, Heating and Ventilating, 3 ed., New York, 1959. — Jordan, Priestler, Refrigeration and Air Conditioning, New York, 1948. — Miner, Seastone, Handbook of Engineering Materials, New York, 1955. — Raber, Hutchinson, Refrigeration and Air Conditioning Engineering, New York, 1945. — Strock, Handbook of Air Conditioning, Heating and Ventilating, New York, 1959. — Fan Engineering, 5 ed., Buffalo, 1949.

СУШКА ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

ТЕРМИНОЛОГИЯ

Сушкой обычно называют процесс удаления жидкости из твердого материала путем испарения, причем необходимое тепло подводится путем теплопроводности, конвекции или лучеиспускания. Механические методы отделения жидкости от твердого тела вообще не считаются сушкой, хотя они часто ей предшествуют.

Здесь рассматриваются основные понятия и теория сушки твердых материалов. Описание оборудования, работа сушилок и рекомендации для проектирования помещены в гл. IV настоящего тома и в гл. III второго тома. О сушке газов см. гл. VIII настоящего тома.

Обычно принятые определения, относящиеся к процессу сушки, приводятся ниже (см. также стр. 471).

Материал, содержащий преимущественно связанную влагу, называется гигроскопическим. Материал,

содержащий только несвязанную влагу, называется негигроскопическим¹.

Несвязанная влага, содержащаяся в гигроскопическом материале, представляет собой избыточную влагу (сверх равновесного влагосодержания, соответствующего насыщению).

Связанная влага создает над поверхностью твердого материала давление пара, меньшее, чем над чистой жидкостью при той же температуре. Жидкость становится связанной при удержании ее в мелких капиллярах, при растворении в стенках клеток или волокон, при гомогенном растворении во всем объеме

¹ Гигроскопической называется влага, при наличии которой парциальное давление над высушиваемым твердым материалом становится меньше давления насыщенного пара при той же температуре. — Прим. ред.

твердого тела и при химической или физической адсорбции на поверхности твердого вещества. Связанная влага может быть удалена только при определенной влажности окружающей среды.

Влагосодержание (влажность) твердого материала обычно выражается количеством влаги, содержащимся в единице массы или объема сухого или влажного вещества (обычно расчет ведется на единицу массы).

Влагосодержание может быть выражено в процентах от общей массы высушиваемого материала. Если принять за основу не общую массу, а только массу сухого вещества, то будут наблюдаться одинаковые процентные изменения влаги на всех уровнях процесса сушки. В случае же расчета на общую массу 2—3% изменения влагосодержания при высоком содержании влаги (выше 70%) в действительности представляют изменение нагрузки испарения на 15—20%. Такие изменения подвергают чрезмерным напряжениям работу сушилки. На

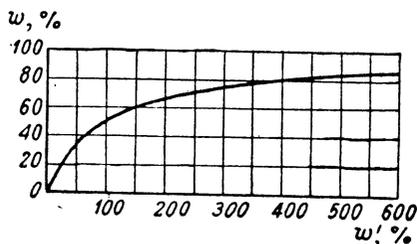


Рис. VII-30. Зависимость между влажностью, рассчитанной на общую массу и на абсолютно сухое вещество.

рис. VII-30 представлена диаграмма соотношения между влагосодержанием, рассчитанным на общую массу и на массу абсолютно сухого вещества.

Пересчет влагосодержаний производится по формулам:

$$w = \frac{w'}{1 + w'}; \quad w' = \frac{w}{1 - w}$$

где w — влагосодержание, рассчитанное на общую массу влажного материала, кг влаги/кг влажного в-ва; w' — влагосодержание, рассчитанное на абсолютно сухое вещество, кг влаги/кг сух. в-ва.

Влагосодержание часто рассчитывается в процентах от массы сухого вещества в высушиваемом материале. Этот метод имеет преимущество: количество удаленной влаги определяется простым вычитанием: из величины влагосодержания до высушивания вычитают величину влагосодержания после высушивания.

Влагосодержание в процентах от промышленно сухого материала рассчитывается на общую массу материала, выходящего из сушилки.

Градиент влаги указывает на распределение влаги в каждый данный момент процесса сушки, его величина зависит от природы твердого материала и от времени, прошедшего от начала процесса.

Период постоянной скорости представляет собой первый (I) период процесса сушки, в течение которого скорость удаления воды с единицы высушиваемой поверхности остается постоянной.

Критическое влагосодержание — среднее влагосодержание материала в момент, когда заканчивается период постоянной скорости сушки.

Период падающей скорости — второй (II) период сушки, когда мгновенная скорость высушивания начинает непрерывно уменьшаться.

Равновесное влагосодержание — предел, до которого может быть высушен материал при данных условиях температуры и относительной влажности воздуха (дальнейшее рассмотрение ниже).

Свободная влага — влага, которая может быть удалена при данных температуре и давлении. Сюда включаются и связанная и несвязанная влага.

Первоначальное распределение влаги показывает распределение влаги по всему твердому материалу перед началом сушки.

Незавершенный цикл влаги представляет собой отношение свободной влаги, содержащейся в материале в любой данный момент, к ее первоначальному содержанию.

Внутренняя диффузия при сушке может быть определена как движение жидкости или пара в порах твердого вещества под действием разности концентраций.

Капиллярный поток — поток жидкости через промежутки в твердом веществе и по его поверхности, вызванный молекулярным притяжением «жидкость — твердое вещество».

Точка насыщения волокна — это содержание влаги в клеточном материале (например, древесине), когда стенки клеток насыщены, а полости свободны от влаги. Ее можно определить так же, как равновесное влагосодержание волокна, когда окружающая атмосфера близка к насыщению.

Состояние всасывания — такое состояние пористого тела во время сушки, когда капиллярное всасывание приводит к всасыванию воздуха в поры. Состояние жидкости, при котором невозможно капиллярное течение, наблюдается в порах твердого материала, когда уже исчезла сплошная пленка жидкости вокруг и между отдельными частицами, так что за счет капиллярных сил движение влаги уже не может осуществляться. Это состояние следует за состоянием всасывания (капиллярного подъема).

Коэффициент полезного действия сушилки определяется из отношения количества тепла, пошедшего на испарение воды, к количеству подведенного тепла. Термин «общий коэффициент полезного действия» указывает на эффективность всей системы в отличие от «коэффициента полезного действия сушильного пространства».

ТЕОРИЯ СУШКИ

При высушивании твердого вещества одновременно происходят два основных процесса: передача тепла для испарения жидкости и перенос массы внутри твердого тела и с его поверхности. Факторы, влияющие на скорость этих процессов, определяют и скорость высушивания.

В процессах промышленной сушки передача тепла осуществляется путем конвекции, теплопроводности или лучеиспускания. Промышленные сушилки различаются в основном по применяемому методу теплопередачи (см. раздел «Классификация сушилок», стр. 513). Однако независимо от метода теплопередачи поток тепла должен прийти в соприкосновение с внешней поверхностью, а затем проникнуть внутрь твердого материала. Исключение составляет сушка токами высокой частоты, когда тепло генерируется внутри твердого материала и создает там более высокую температуру,

чем на его поверхности. В этом случае поток тепла идет изнутри материала к его поверхности.

Во время сушки масса передается внутри твердого материала как в виде жидкости, так и в виде пара, и только в виде пара уходит с его нагреваемой поверхности. Движение внутри твердого материала происходит под влиянием градиента концентраций, который зависит от характерных свойств высушиваемого вещества.

Внутренние и внешние условия

При изучении процесса высушивания можно исходить либо из внутреннего механизма движения потока жидкости, либо из воздействия внешних условий — температуры, влажности, потока воздуха, степени дробления и т. д. — на скорость сушки твердых материалов. Первое направление требует фундаментального изучения внутренних условий. Второе не так основательно, но применяется шире, так как результатами его можно надежно пользоваться для расчета и проектирования оборудования.

Внутренний механизм потока жидкости. Механизмов внутреннего потока жидкости при высушивании может быть несколько, в зависимости от структуры твердого материала. Вот некоторые из этих механизмов: 1) диффузия в непрерывном гомогенном твердом теле, 2) капиллярный поток в зернистых и пористых твердых материалах; 3) поток, вызванный градиентами уменьшения объема и давления, 4) поток, вызванный силой тяжести, и 5) поток, вызванный последовательной сменой процессов испарения — конденсации.

В процессе сушки в каждый данный момент преобладает один из способов движения потока, причем в разные периоды процесса эти способы могут быть разными.

Механизм, преобладающий в данном процессе сушки, может быть определен путем изучения внутренних градиентов влагосодержания. Экспериментально определить надежные данные для расчета градиентов влагосодержания крайне трудно. Применяемый в технике метод заключается в разрезании на сегменты специально подготовленных образцов, которые сушились разные промежутки времени, и определении влажности этих сегментов. Недостаток метода заключается в нарушении градиента во время разрезания, так как может уменьшиться влагосодержание по краям образца, — следовательно, так можно испытывать только жесткие или полужесткие образцы. Применение меченых атомов упрощает аналитическое определение влаги, но метод не лишается описанных недостатков.

Кривые градиентов влагосодержаний определялись экспериментально многими исследователями¹.

Хоуген и др.² рассматривали условия, при которых можно наблюдать капиллярный или диффузионный поток влаги при сушке твердых материалов, и анализировали опубликованные экспериментальные данные по градиентам влагосодержаний для этих двух случаев. Получено, что для капиллярного потока характерна кривая градиента влагосодержания двойной кривизны с точкой перегиба (рис. VII-31, кривая 1), а для диффузионного —

плавная кривая 2, направленная выпуклостью вверх, как это и следует из уравнения диффузии. Коэффициент диффузии жидкости обычно является функцией влагосодержания, уменьшаясь с уменьшением количества влаги. Влияние разных коэффициентов диффузии видно из сравнения хода кривых 2 и 3. Кривая 2 представляет экспериментальное значение коэффициента диффузии в зависимости от влажности материала, а кривая 3 построена для постоянного коэффициента диффузии. Таким образом, интегральные уравнения диффузии, в которых коэффициент диффузии принимается за постоянную величину, лишь приблизительно описывают действительный режим сушки при диффундировании влаги в высушиваемом материале.

Эти авторы классифицируют твердые материалы, приняв за основу капиллярный и диффузионный потоки.

Капиллярный поток. Влага, которая содержится в промежутках твердого вещества, то есть жидкость на поверхности или свободная влага в полостях клеток, движется под действием сил тяжести и капиллярных при условии, что в материале имеются проходы для непрерывного потока. Поток влаги, возникающим под действием капиллярных сил, во время сушки захватывается жидкостью, не входящая в растворы, и вся влага сверх точки насыщения волокон (текстиль, бумага и кожа), а также вся влага сверх равновесного с насыщенной атмосферой влагосодержания у тонких порошков и зернистых материалов, таких как пигменты, минералы, глины, почвы и песок.

Диффузия пара. Движение влаги через твердое тело может осуществляться также и за счет диффузии пара, если путем нагревания обеспечить температурный градиент, который создаст градиент давления пара. Испарение и диффузия могут происходить в твердом теле, когда одна его поверхность нагревается, на другой идет высушивание, а влага находится между частицами твердого тела.

Диффузия жидкости. Движение жидкости в твердом веществе путем диффузии ограничено равновесным влагосодержанием в пределах насыщения и происходит только в системах, в которых влага и твердое вещество взаимно растворимы. К первому типу относятся последние стадии высушивания глин, крахмала, муки, текстиля и древесины; ко второму — сушка мыла, клея, желатины и паст.

Внешние условия сушки. Изучение влияния внешних переменных на процесс сушки — наиболее общепринятый метод, которым пользуются для исследования высушивания твердых материалов, так как результаты, полученные таким образом, могут быть непосредственно использованы для проектирования и эксплуатации сушилок.

Основными внешними переменными, связанными с любым процессом высушивания, являются температура, влажность, скорость воздуха, степень дробления твердого материала, перемешивание его, расположение твердого материала при сушке и метод контакта между горячими поверхностями и влажным материалом. Однако не все эти переменные встречаются совместно в сушильных установках.

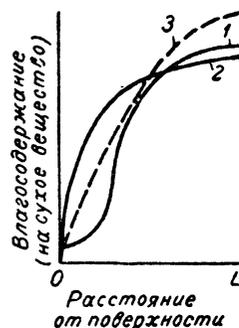


Рис. VII-31. Кривые изменения внутреннего градиента влажности при сушке твердых тел.

¹ McCready, McCabe, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 29, 131 (1933). — Dreshfield, Chem. Eng. Progr., 53, 174 (1957). — Ceaglske, Hougén, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 33, 283 (1937). — Oliver, Newill, Trans. Inst. Chem. Engrs, 27, 9 (1949). — Bateman, Hohf, Stamm, Ind. Eng. Chem., 31, 1150 (1939). — Stamm, US Dept. Agr. Techn. Bull., 929, 1946. — Perry, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, 66, 447 (1944).

² Hougén, McCauley, Marschall, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 183 (1940).

Периоды сушки

При экспериментальной сушке твердых материалов обычно определяют влагосодержание в различные моменты времени. Эти данные в виде диаграммы влагосодержание (на сухое вещество) w — время τ изображены на рис. VII-32, *a*, откуда видно, что сначала испаряется влага со всей поверхности насыщенного ею сырого материала, затем влажный участок начинает сокращаться, а к концу процесса испарение происходит уже изнутри твердого вещества.

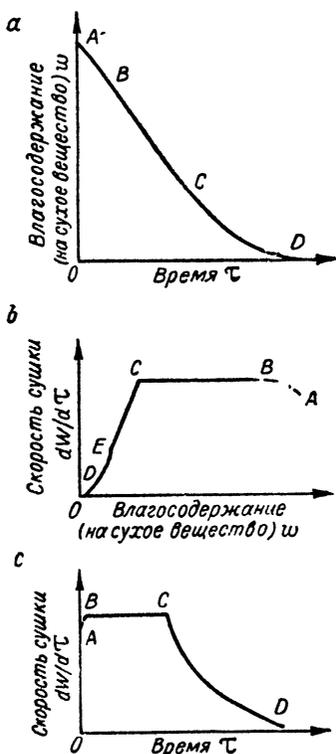


Рис. VII-32. Периоды сушки.

Хотя экспериментальная кривая на рис. VII-32, *a* и показывает, что скорость сушки зависит от времени или влагосодержания, но изменения скорости сушки лучше иллюстрируются графически зависимостями $dW/d\tau$ от w и $dW/d\tau$ от τ (рис. VII-32, *b* и VII-32, *c*). Эти кривые показывают, что сушка не протекает плавно на протяжении всего процесса и механизм его меняется. Кривая на диаграмме VII-32, *c* показывает относительную продолжительность отдельных периодов процесса.

Отрезок *BC* на всех кривых представляет период постоянной скорости. На диаграмме VII-32, *a* он имеет наклон $dW/d\tau$, а на рис. VII-32, *b* и VII-32, *c* — лежит горизонтально.

Отрезок *CD* представляет период падающей скорости, для которого характерно непрерывное изменение скорости сушки до самого конца процесса. В точке *E* (рис. VII-32, *b*) нагреваемая поверхность материала становится полностью ненасыщенной и начинается та стадия процесса сушки, когда его скорость зависит только от скорости движения влаги внутри твердого тела. Точку *C*, которая обозначает конец периода постоянной

скорости и начало периода падающей скорости, называют критической, а влагосодержание материала в этой точке — критическим влагосодержанием материала.

Отрезок *AB* представляет период нагревания, который может оказать некоторое влияние на весь процесс.

Период постоянной скорости

В период постоянной скорости высушивание происходит путем диффузии пара с насыщенной влагой поверхности материала через инертную пленку воздуха в окружающую среду. Внутри твердого тела влага движется настолько быстро, что на поверхности материала непрерывно поддерживается состояние насыщения, и скорость сушки зависит только от скорости подведения тепла к поверхности испарения. Скорость массопередачи находится в равновесии со скоростью теплопередачи, и температура насыщенной поверхности остается постоянной. Механизм удаления влаги аналогичен процессу выпаривания жидкости из твердого тела и по существу не зависит от природы последнего.

Хотя температура насыщенной поверхности высушиваемого материала остается постоянной, ее уровень зависит от способа теплопередачи. Она близка к температуре мокрого термометра, если теплопередача осуществляется исключительно путем конвекции, и колеблется между температурой мокрого термометра и температурой кипения жидкости, если теплопередача осуществляется путем лучеиспускания, теплопроводности и их комбинаций с конвекцией. При этих условиях увеличивается скорость теплопередачи, а в результате — и скорость сушки.

Если теплопередача к влажному твердому материалу осуществляется путем теплопроводности через горячую поверхность, а конвекция при этом ничтожно мала, температура поверхности твердого вещества будет ближе к точке кипения жидкости, чем к температуре мокрого термометра. В этом случае скорость сушки значительно выше, чем при конвективной сушке горячим воздухом, имеющим ту же температуру, что и греющая поверхность. Этим методом пользуются в сушилках прямого действия (стр. 514), где материал соприкасается с горячей поверхностью, часто при энергичном перемешивании.

Лучеиспускание увеличивает постоянную скорость сушки, увеличивая теплопередачу конвекцией и поднимая температуру поверхности выше температуры мокрого термометра. Для большинства методов сушки лучеиспускание имеет второстепенное значение, хотя в некоторых случаях, например при сушке инфракрасными лучами, оно является основным механизмом теплопередачи.

Когда тепло для испарения влаги в постоянном периоде сушки поступает от горячего газа, наступает динамическое равновесие между скоростью теплопередачи к материалу и скоростью удаления пара от поверхности (стр. 471—472). Равновесие между скоростями тепло- и массообмена может быть представлено в виде уравнения:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\alpha_{\text{общ}} F \Delta t}{r} = k_r F \Delta p \quad (\text{VII-20})$$

где $dW/d\tau$ — скорость сушки, кг/сек, кг/ч; $\alpha_{\text{общ}}$ — общий коэффициент теплоотдачи, $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; F — поверхность теплопередачи и испарения, м^2 ; r — теплота испарения при $t'_{\text{нас}}$, $\text{дж}/\text{кг}$; k_r — коэффициент массоотдачи воздуха, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{м}^3})$; $\Delta t = t - t'_{\text{нас}}$; t — температура газа

по сухому термометру, °C; $t'_{\text{нас}}$ — температура поверхности испарения, °C; $\Delta p = p_{\text{нас}} - p$; $p_{\text{нас}}$ — давление водяного пара над поверхностью с температурой $t'_{\text{нас}}$, н/м²; p — парциальное давление водяного пара в газе, н/м².

Когда $\alpha_{\text{общ}}$ является коэффициентом теплоотдачи только путем конвекции, тогда $t'_{\text{нас}}$, при условии равновесия, равно температуре воздуха по мокрому термометру, а $p_{\text{нас}}$ — давлению пара при этой температуре. Если тепло поступает еще и за счет лучеиспускания, то $\alpha_{\text{общ}}$ становится суммой $\alpha_k + \alpha_l$, где α_k — коэффициент теплоотдачи путем конвекции, а α_l — путем лучеиспускания, и $t'_{\text{нас}}$ становится выше температуры мокрого термометра. Подобный же результат достигается, когда тепло подводится к поверхности испарения путем конвекции и теплопроводности совместно.

Из уравнения (VII-20) следует, что величина постоянной скорости зависит от коэффициентов тепло- и массообмена, открытой поверхности, на которую действует высушивающая среда, и разности температур или влажности газового потока и мокрой поверхности твердого вещества. Все три фактора являются внешними переменными. Внутренний механизм движения жидкости не оказывает влияния на постоянную скорость процесса сушки.

Определение коэффициентов тепло- и массоотдачи. В условиях конвекции коэффициент теплоотдачи зависит от геометрической формы системы, от скорости газа относительно поверхности испарения, а также от физических свойств газа-теплоносителя. При определении скорости сушки предпочитают пользоваться коэффициентами теплоотдачи, потому что обычно они надежнее коэффициентов массоотдачи. При расчете коэффициентов массоотдачи по экспериментальным данным парциальное давление над поверхностью испарения обычно определяется по измерениям или расчетам температуры поверхности. Незначительная ошибка при определении температуры, влиянием которой на коэффициент теплоотдачи можно пренебречь, приводит к относительно большим ошибкам при определении парциального давления и, следовательно, коэффициента массоотдачи¹.

Для многих случаев сушки коэффициент теплоотдачи может быть выражен формулой:

$$\alpha_k = \frac{AG^n}{D^m} \quad (\text{VII-21})$$

где α_k — коэффициент теплоотдачи конвекцией, $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; G — массовая скорость газа-теплоносителя, $\text{кг}/(\text{сек} \cdot \text{м}^2)$; D — характерный для системы линейный размер, м; A , n и m — эмпирические постоянные. Когда влияние лучеиспускания и теплопроводности ничтожно, постоянная скорость сушки с поверхности может быть выражена с помощью коэффициента теплоотдачи по уравнениям (VII-20) и (VII-21):

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{AG^n F}{rD^m} (t - t'_{\text{нас}}) \quad (\text{VII-22})$$

Когда испаряется вода, а газом-теплоносителем служит воздух, $t'_{\text{нас}}$ равна температуре мокрого термометра.

Для того чтобы определить скорость сушки по уравнению (VII-22), необходимо знать величины эмпирических постоянных для каждого данного случая и рассчитываемых геометрических форм. Для потока, па-

раллельного горизонтальным пластинкам, показатель степени n колеблется в пределах 0,35—0,8¹. Различие в показателях степени можно объяснить различными режимами движения потока в пространстве над поверхностью испарения. При отсутствии необходимых точных данных коэффициент теплоотдачи для случая параллельного потока может быть принят (для ориентировочной оценки) равным:

$$\alpha_k = \frac{8,7G^n}{D^{0,2}} \frac{\text{вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}} \quad (\text{VII-23})$$

где по экспериментальным данным принято $n=0,8$ в соответствии с обычным коэффициентом j Кольборна при средних значениях свойств воздуха для 95°С.

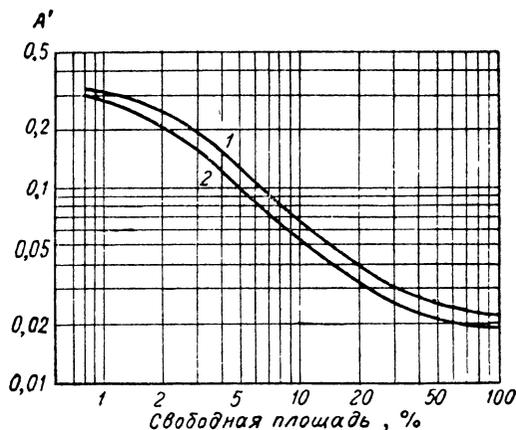


Рис. VII-33. Значения коэффициента A' для уравнения (VII-24) (Friedman, Mueller, Proceedings of the General Discussion of Heat Transfer New York, 1951).

Расстояния между пластинками: 1 — 57 мм; 2 — 108 мм.

При сравнении экспериментальных данных по сушке плоских поверхностей использовали эквивалентный диаметр сечения потока или длину поверхности испарения в качестве характерного размера в критерии Рейнольдса. Однако сходимость данных не была установлена. В действительности эквивалентный диаметр, вероятно, зависит по крайней мере от геометрических форм системы, шероховатости поверхности и условий движения потока вверх (от поверхности испарения). Для расчета большей части полочных сушилок следует пользоваться эквивалентным диаметром (площадь поперечного сечения, умноженная на четыре и деленная на омываемый периметр русла потока).

Для потока воздуха, выходящего из прорезей, форсунок и перфорированных пластинок и направленного перпендикулярно к поверхности, коэффициент теплоотдачи может быть получен из данных Фридмана и Мюллера². Эти исследователи предложили формулу:

$$\alpha_k = A' G^{0,78} \quad (\text{VII-24})$$

где массовая скорость G определяется по поверхности теплопередачи, а A' — по диаграмме VII-33. Расстояние

¹ Chu, Lane, Conklin, Ind. Eng. Chem., 45, 1586 (1953). — Wenzel, White, Ind. Eng. Chem., 43, 1829 (1951). — Chu et al., Ind. Eng. Chem., 51, 275 (1958).

² Friedman, Mueller, Proceedings of the General Discussion on Heat Transfer, стр. 138—142, Inst. Mech. Engrs (London) and Am. Soc. Mech. Engrs, New York, 1951.

¹ Shepherd, Brewster, Handlock, Ind. Eng. Chem., 30, 388 (1938).

между пластинками, указанное на диаграмме VII-33, соответствует расстоянию между прорезями, форсунками или перфорированными пластинками и поверхностью испарения, а свободная площадь равна процентному отношению площади сечения струи воздуха к площади поверхности испарения. Мольтстед и др.¹ установили, что для воздуха, выходящего из трубы перпендикулярно к поверхности испарения, коэффициент теплоотдачи определяется по уравнению:

$$\alpha_k = 23,9G^{0,37} \quad (\text{VII-25})$$

Уравнения (VII-24) и (VII-25) можно применять только к определенным геометрическим формам.

Для скорости циркуляционной сушки (где газ-теплоноситель двигается вверх или вниз через проникаемый слой влажного зернистого материала), по литературным данным², применимы зависимости для определения скоростей адиабатического испарения воды из слоев пористого твердого вещества:

$$\frac{\alpha_k}{c_p G} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{2/3} = 1,064 \left(\frac{D_q G}{\mu} \right)^{-0,41} \quad \text{для} \quad \frac{D_q G}{\mu} > 350 \quad (\text{VII-26a})$$

$$\frac{\alpha_k}{c_p G} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{2/3} = 1,95 \left(\frac{D_q G}{\mu} \right)^{-0,51} \quad \text{для} \quad \frac{D_q G}{\mu} < 350 \quad (\text{VII-27a})$$

где c_p — теплоемкость воздуха, $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; μ — вязкость газа, $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{сек})$; λ — удельная теплопроводность газа, $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$; D_q — диаметр эквивалентной сферы, имеющей ту же поверхность, что и частица высушиваемого материала, м; остальные обозначения см. в уравнении (VII-21). Подставляя средние численные величины свойств газа-теплоносителя, получим:

$$\alpha_k = 18,5 \frac{G^{0,59}}{D_q^{0,41}} \quad \text{для} \quad \frac{D_q G}{\mu} > 350 \quad (\text{VII-26b})$$

$$\alpha_k = 11,5 \frac{G^{0,49}}{D_q^{0,51}} \quad \text{для} \quad \frac{D_q G}{\mu} < 350 \quad (\text{VII-27b})$$

Определение температуры поверхности испарения. Когда лучеиспускание и теплопроводность ничтожно малы, температура поверхности испарения приближается к температуре мокрого термометра и легко определяется по относительной влажности газа-теплоносителя и температуре сухого термометра. Часто, однако, из-за лучеиспускания и теплопроводности температура поверхности испарения выше температуры мокрого термометра. В таких случаях для того, чтобы определить постоянную скорость сушки, необходимо определить истинную температуру поверхности.

В условиях установившегося режима температура поверхности испарения будет увеличиваться до тех пор, пока не наступит равновесие между скоростью теплопередачи к поверхности и скоростью теплоотдачи поверхностью на испарение. Рассчитать эту температуру удобнее всего путем преобразования уравнения (VII-20), заменив в нем разность парциальных давлений на

разность влагосодержаний, пользуясь тем, что

$$k_r (p_{\text{нас}} - p) = k' (x_{\text{нас}} - x) \quad (\text{VII-28})$$

и выражение $k' = P k_r (M_B / M_A)$ является удовлетворительным приближением при низких влагосодержаниях;

Здесь k' — коэффициент массоотдачи, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{кг}})$;

k_r — коэффициент массоотдачи, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{м}^3})$; M_B —

молекулярная масса воздуха; M_A — молекулярная масса диффундирующего пара; $p_{\text{нас}}$ — давление пара жидкости при температуре поверхности испарения, $\text{н}/\text{м}^2$; p — парциальное давление пара в воздухе, $\text{н}/\text{м}^2$; $x_{\text{нас}}$ — влагосодержание воздуха в условиях насыщения при температуре поверхности сушки, $\text{кг}/\text{кг}$ *сухого воздуха*; x — влагосодержание воздуха-теплоносителя, $\text{кг}/\text{кг}$ *сухого воздуха*; P — общее давление, $\text{н}/\text{м}^2$. Для смеси воздух — вода при атмосферном давлении $k' \approx 1,6 k_r$.

При наличии лучеиспускания скорости испарения и теплоотдачи балансируются следующим образом:

$$r k' F (x_{\text{нас}} - x) = \alpha_k F (t - t'_{\text{нас}}) + \alpha_L \varepsilon F (t_L - t'_{\text{нас}}) \quad (\text{VII-29a})$$

где r — теплота испарения, $\text{дж}/\text{кг}$, при температуре $t'_{\text{нас}}$; F — поверхность тепло- и массоотдачи, м^2 ; α_k — коэффициент теплоотдачи путем конвекции, $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; α_L — коэффициент теплоотдачи путем лучеиспускания, $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$, — см. рис. III-10; t — температура газа-теплоносителя, $^{\circ}\text{C}$; $t'_{\text{нас}}$ — температура влажной поверхности, $^{\circ}\text{C}$; t_L — температура источника лучистой теплоты, идущей на влажную поверхность, $^{\circ}\text{C}$; ε — коэффициент черноты.

Уравнение (VII-29a) можно преобразовать для системы воздух — водяной пар с помощью психрометрического отношения $\alpha_k / k' = c_{\text{нас}}$, где $c_{\text{нас}}$ — теплоемкость влажного воздуха, $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$ — см. стр. 471. Тогда оно примет вид:

$$\frac{r}{c_{\text{нас}}} (x_{\text{нас}} - x) = (t - t'_{\text{нас}}) + \frac{\alpha_L \varepsilon}{\alpha_k} (t_L - t'_{\text{нас}}) \quad (\text{VII-29b})$$

Чтобы определить истинные величины $x_{\text{нас}}$ и $t'_{\text{нас}}$, а следовательно, и истинную скорость испарения, следует решить уравнение (VII-29b) методом последовательного приближения или графически, как показано в примере 22. Величины r и α_L зависят от величины $t'_{\text{нас}}$, но их можно считать постоянными в пределах температур, обычно встречающихся при сушке воздухом.

Пример 22. Влажный материал сушится в туннельной сушилке горячим воздухом, имеющим температуру 150°C и влагосодержание $0,2 \text{ кг}/\text{кг}$. Скорость воздуха $2,2 \text{ м}/\text{сек}$, а эквивалентный диаметр сечения потока $0,3 \text{ м}$. Определить истинную температуру поверхности сушки: 1) когда эффект лучеиспускания ничтожно мал и 2) с учетом лучеиспускания.

Решение. Если лучеиспусканием можно пренебречь, то температура поверхности испарения определяется как температура мокрого термометра по температуре сухого термометра и влагосодержанию. По диаграмме Рамзина (рис. VII-4), она равна 45°C и соответственно влагосодержание $x_{\text{нас}} = 0,064 \text{ кг}/\text{кг}$. Если температура металлических стенок канала достигнет 150°C , то $t'_{\text{нас}}$ будет выше 45°C . Допустим, что в данном примере $\varepsilon = 0,9$, а по уравнению (VII-23) $\alpha_k = 18,5 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}) = 16,1 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$. По диаграмме на рис. III-10, $\alpha_L = 8,4 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}) = 7,3 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$. Теплота испарения $r \approx 2372,52 \text{ кдж}/\text{кг} \approx 1020 \text{ ккал}/\text{кг}$ и $c_{\text{нас}} = 1,05 \text{ кдж}/(\text{кг} \cdot \text{град}) = 0,25 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$. Подставляя эти данные (с учетом равенства $t = t_L$) в уравнение (VII-29b), получим:

$$\frac{2372,52}{1,05} (x_{\text{нас}} - 0,02) = \left(1 + \frac{8,4 \cdot 0,9}{18,5} \right) (150 - t'_{\text{нас}})$$

$$x_{\text{нас}} - 0,02 = 0,00063 (150 - t'_{\text{нас}})$$

¹ Molstad, Farewaag, Farrell, Ind. Eng. Chem., 30, 1131 (1938).

² Gamson, Thodos, Hougen, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 39, 1 (1943). — Wilke, Hougen, там же, 41, 441 (1945).

Решая последнее уравнение методом последовательного приближения, получим значения $x_{\text{нас}} = 0,082$ и $t'_{\text{нас}} = 49,1^\circ\text{C}$. Графически эти величины могут быть получены, если на диаграмме Рамзина через точку с координатами $x=0,02$ и $t=150^\circ\text{C}$ провести прямую с наклоном $0,00063$ до пересечения с кривой насыщения. Точка пересечения определяет $x_{\text{нас}} = 0,082$ и $t'_{\text{нас}} = 49^\circ\text{C}$, что вполне совпадает с решением по методу последовательного приближения. Графический метод решения настоящего примера

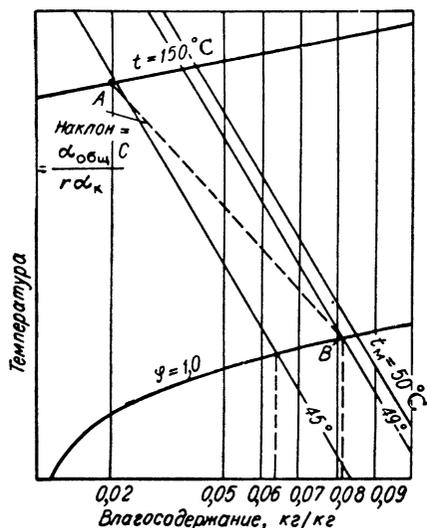


Рис. VII-34. Графический метод определения температуры поверхности в периоде сушки с постоянной скоростью.

В точке A $x = 0,02$ кг/кг и $t = 150^\circ\text{C}$; в точке B $x_{\text{нас}} = 0,082$ кг/кг, $t'_{\text{нас}} = 49^\circ\text{C}$.

по диаграмме Рамзина показан на рис. VII-34. Эффект лучеиспускания увеличивает движущую силу сушки в $(0,082 - 0,02) \cdot (0,064 - 0,02) = 1,41$ раза, т. е. на 41%.

Часто, особенно при сушке на противнях, тепло поступает к поверхности испарения от стенок противня через влажный материал. Для этого случая, когда имеют значение и лучеиспускание и теплопроводность, для общего коэффициента теплоотдачи предложена формула¹:

$$\alpha_{\text{общ}} = (\alpha_k + \alpha_n) \left[1 + \frac{F'}{1 + d(\alpha_k + \alpha_n)/\lambda} \right] \quad (\text{VII-30})$$

где $\alpha_{\text{общ}}$ — общий коэффициент теплопередачи, $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; F' — отношение площади внешней неувлажненной поверхности к площади поверхности испарения; d — толщина слоя материала в противне, м; λ — теплопроводность влажного материала, $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$. Отметим, что коэффициент α_n должен быть скорректирован по излучательной способности поверхности. Для изолированных противней следует пользоваться средним арифметическим внутренней и внешней неувлажненной поверхности. В уравнении (VII-30) принято, что температура всех источников тепла одинакова и коэффициенты конвекции к поверхности испарения и к неувлажненным частям материала на противне равны. Когда имеет

место излучение от поверхности с другой температурой, коэффициент лучеиспускания может быть скорректирован по отношению к температуре поверхности первого источника путем умножения на отношение

$$(t - t'_{\text{нас}})/(t_l - t'_{\text{нас}}), \text{ где } t, t'_{\text{нас}} \text{ и } t_l \text{ — соответственно температуры газа-теплоносителя, поверхности испарения и излучающей поверхности.}$$

Для определения температуры поверхности испарения $t'_{\text{нас}}$ служит следующее отношение, выведенное из уравнения (VII-30) для определения $\alpha_{\text{общ}}$:

$$(x_{\text{нас}} - x) = \frac{\alpha_{\text{общ}} c_{\text{нас}}}{r \alpha_k} (t - t'_{\text{нас}}) \quad (\text{VII-31})$$

Уравнение (VII-31) может быть решено как аналитически, так и графически. На рис. VII-34 показано, как определяются $x_{\text{нас}}$ и $t'_{\text{нас}}$ на диаграмме Рамзина путем определения точки пересечения кривой насыщения ($\varphi=1,0$) с прямой, имеющей наклон $\alpha_{\text{общ}} c_{\text{нас}}/r \alpha_k$ и проходящей через точку с координатами (x, t) .

Определение постоянной скорости. Для расчета скорости сушки удобнее выразить уравнение (VII-20) через уменьшение содержания влаги, а не количества испаренной воды. Для испарения с поверхности влажного материала, лежащего на противне (если принять, что объем его не изменяется), уравнение (VII-20) примет вид:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\alpha_{\text{общ}}}{r_{\text{ТВ}} r d} (t - t'_{\text{нас}}) \quad (\text{VII-32})$$

где $dW/d\tau$ — скорость сушки, кг воды/(сек · кг сухого вещества); $\alpha_{\text{общ}}$ — общий коэффициент теплоотдачи, $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; $r_{\text{ТВ}}$ — насыпная плотность сухого материала, кг/м³; d — толщина слоя материала, м; r — теплота испарения, дж/кг, t — температура горячего воздуха, °C; $t'_{\text{нас}}$ — температура поверхности испарения, °C.

Заметим, что величина $dW/d\tau$ по своей природе имеет отрицательное значение.

Аналогичное уравнение можно написать и для непрерывного процесса:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\alpha_{\text{общ}} a}{r_{\text{ТВ}} r} (t - t'_{\text{нас}}) \quad (\text{VII-33})$$

где a — удельная поверхность теплоотдачи, м²/м³ слоя или м⁻¹; остальные обозначения см. в уравнении (VII-32).

Чтобы пользоваться уравнениями (VII-32) и (VII-33), надо знать величины $r_{\text{ТВ}}$ и (или) a .

Значение a трудно определить без экспериментальных данных. Если известна доля пустот¹, то иногда для сферических частиц a можно рассчитать по следующей зависимости:

$$a = \frac{6(1 - \epsilon')}{(D_{\text{ср}})_{\text{ср}}} \quad (\text{VII-34})$$

для одинаковых цилиндрических частиц:

$$a = \frac{4(0,5D_0 + Z)(1 - \epsilon')}{D_0 Z} \quad (\text{VII-35})$$

где ϵ' — доля пустот; $(D_{\text{ср}})_{\text{ср}}$ — средний диаметр сферических частиц, м; D_0 — диаметр цилиндрика, м; Z — высота цилиндрика, м.

¹ Shepherd, Brewer, Hadlock, Ind. Eng. Chem., 30, 388 (1938).

¹ В отечественной литературе это понятие обозначается термином «порозность слоя». — Прим. ред.

Для цилиндрических частиц, длина которых значительно превышает диаметр, членом $0,5 D_0$ в уравнении (VII-35) можно пренебречь.

Применение приведенных уравнений иллюстрируется следующим примером.

Пример 23. Неорганический пигмент с насыпной плотностью $640,6 \text{ кг/м}^3$ сушится в туннельной сушилке, состоящей из двух ярусов, в каждом по 44 противня из нержавеющей стали глубиной 32 мм, промежутки между ними по 38 мм. Площадь противня $0,0168 \text{ м}^2$, эквивалентный диаметр канала для потока воздуха $0,072 \text{ м}$. Скорость входящего воздуха $1,52 \text{ м/сек}$, что соответствует массовой скорости $1,36 \text{ кг/(сек} \cdot \text{м}^2)$. Температура входящего воздуха 121°С и его влагосодержание $0,072 \text{ кг/кг}$, что соответствует температуре мокрого термометра 53°С . Рассчитать начальную и среднюю скорость сушки в периоде постоянной скорости.

Решение. Коэффициент теплоотдачи путем конвекции рассчитывается по уравнению (VII-23):

$$\alpha_{\text{к}} = \frac{8,7 (1,36)^{0,8}}{(0,072)^{0,2}} = 18,7 \frac{\text{вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}}$$

Эту величину надо еще скорректировать на лучеиспускание и теплопроводность в соответствии с уравнением (VII-30). Для противней указанных размеров $F'=1,2$ и $d=0,032 \text{ м}$; $\alpha_{\text{л}}$ можно принять равным 8,4 (если $t'_{\text{нас}}$ рассчитана, то эту величину можно проверить и повторить расчет, если это окажется необходимым). Значение λ (теплопроводность) обычно трудно определять. Пусть для данного случая $\lambda=1,38 \text{ вт/(м} \cdot \text{град)}$.

Тогда

$$\alpha_{\text{общ}} = (18,7 + 8,4) \left[1 + \frac{1,2}{1 + (0,032)(18,7 + 8,4) : 1,38} \right] = 46,9 \frac{\text{вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}}$$

Теперь рассчитывается температура поверхности испарения по уравнению (VII-31):

$$(x_{\text{нас}} - 0,072) = \frac{46,9 \cdot 1121}{2,36 \cdot 10^6 \cdot 18,7} (121 - t'_{\text{нас}})$$

По методу последовательного приближения, получается $t'_{\text{нас}} = 59^\circ \text{С}$ и $x'_{\text{нас}} = 0,146 \text{ кг/кг}$.

Начальная скорость сушки определяется по уравнению (VII-32):

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{46,9(121 - 59)}{640 \cdot 0,032 \cdot 2,36 \cdot 10^6} = 0,061 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг воды}}{\text{сек} \cdot \text{кг сух. в-ва}}$$

При прохождении воздуха вдоль противней его температура падает. Если потери тепла незначительны, то температура воздуха, прошедшего над противнем, определяется путем интегрирования дифференциального баланса тепла вдоль длины противня:

$$t_2 = t'_{\text{нас}} + (t_1 - t'_{\text{нас}}) \exp \frac{-\alpha_{\text{общ}} L}{Gbc_{\text{нас}}} \quad (\text{VII-36})$$

где t_1 , t_2 , $t'_{\text{нас}}$ — соответственно температуры входящего и выходящего воздуха и поверхности испарения, $^\circ \text{С}$; L — длина противня, м; b — расстояние между противнями, м; $c_{\text{нас}}$ — теплоемкость воздуха при $t'_{\text{нас}}$.

Таким образом:

$$t_2 = 59 + (121 - 59) \exp \frac{-46,9 \cdot 0,66}{1,356 \cdot 0,038 \cdot 1121} = 59 + 62e^{-0,53} = 59 + 62 \cdot 0,6 = 95^\circ \text{С}$$

Среднее логарифмическое значение разности температур равно 30 град , а средняя скорость сушки, вычисленная по уравнению (VII-32), составляет $0,48 \cdot 10^{-4} \text{ кг воды/(сек} \cdot \text{кг сухого вещества)}$.

Период падающей скорости

Вслед за периодом постоянной скорости испарения наступает период с непрерывно уменьшающейся скоростью сушки (стр. 502), так называемый период падающей скорости¹. Он начинается с момента достиже-

ния критического влагосодержания. Если конечное влагосодержание выше критического (для особых условий сушки), то весь процесс проходит в условиях постоянной скорости. С другой стороны, если начальное влагосодержание ниже критического, то весь процесс будет проходить в периоде падающей скорости. В этом периоде различают 1) сушку с ненасыщенной поверхностью и 2) сушку, контролируемую внутренним движением влаги.

В первом случае движение влаги внутри твердого вещества уже больше не может поддерживать состояние насыщения на всей поверхности сушки. Скорость сушки на ненасыщенной части поверхности уменьшается и, следовательно, уменьшается по всей поверхности высушиваемого материала. В некоторых случаях скорость сушки является линейной функцией влагосодержания твердого материала (см. отрезок CE на рис. VII-32). Обычно, однако, скорость сушки зависит от скорости диффузии влаги с поверхности испарения в воздух и от переноса влаги внутри твердого вещества.

Когда скорость сушки регулируется внутренним переносом влаги, влияние внешних переменных уменьшается. При высушивании до низкого содержания влаги этот процесс доминирует.

Изучение внутреннего переноса влаги указывает на возможность существования нескольких контролируемых механизмов процесса, наиболее важными из которых считают диффузию, капиллярные силы и градиенты давления, вызванные усадкой. Внутренний перенос влаги путем диффузии исследуется наиболее широко; капиллярный поток, поток, вызываемый усадкой, и градиенты давления изучены сравнительно мало.

Диффузия жидкости. В тех случаях, когда период падающей скорости контролирует диффузия, для описания скорости переноса жидкости можно воспользоваться уравнением, аналогичным уравнению теплопроводности Фурье. Шервуд¹ решил уравнение диффузии в плите для периода падающей скорости, предполагая, что ее поверхность суха или содержит равновесное количество влаги (при условии, что первоначальное распределение влаги было равномерным).

Для этого случая получено следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{\omega - \omega_{\text{равн}}}{\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}} &= \\ &= \frac{8}{\pi^2} \left[e^{-D_{\text{ж}} \tau (\pi/2d)^2} + \frac{1}{9} e^{-9D_{\text{ж}} \tau (\pi/2d)^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{25} e^{-25D_{\text{ж}} \tau (\pi/2d)^2} + \dots \right] \quad (\text{VII-37}) \end{aligned}$$

где ω , $\omega_{\text{кр}}$, $\omega_{\text{равн}}$ — среднее содержание влаги (в расчете на сухое вещество) в момент времени τ , в начале периода падающей скорости и при равновесии с окружающей средой соответственно, кг/кг ; $D_{\text{ж}}$ — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{сек}$; τ — время от начала периода падающей скорости, сек ; d — половина толщины твердого слоя, через который происходит диффузия, м.

Уравнение (VII-37) было выведено для испарения с обеих сторон плиты. Если испарение происходит только с одной стороны плиты, тогда d принимается равным всей толщине плиты, м.

В уравнении (VII-37) $D_{\text{ж}}$ принимается постоянной величиной. Как было уже отмечено, $D_{\text{ж}}$ обычно изменяется в зависимости от влагосодержания, температуры и

¹ Часто период постоянной скорости сушки называют первым (I), а период падающей скорости — вторым (II). — Прим. ред.

¹ Sherwood, Ind. Eng. Chem., 21, 12 (1929).

влажности воздуха¹. Ван Арсдель² разработал графический метод для учета изменений $D_{ж}$ в зависимости от влагосодержания при сушке гидрофильных твердых веществ с целью понизить конечное влагосодержание. Для продолжительного высушивания уравнение (VII-37) упрощается:

$$\frac{\omega - \omega_{равн}}{\omega_{кр} - \omega_{равн}} = \frac{8}{\pi^2} e^{-D_{ж}\tau (\pi/2d)^2} \quad (\text{VII-38})$$

Уравнение (VII-38) можно дифференцировать, тогда скорость сушки:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{-\pi^2 D_{ж}}{4d^2} (\omega - \omega_{равн}) \quad (\text{VII-39})$$

где $dW/d\tau$ — скорость сушки, кг воды/(сек. · кг сух. в-ва). Из уравнения (VII-39) следует, что при удалении влаги из материала главным образом за счет внутренней диффузии скорость сушки прямо пропорциональна содержанию свободной влаги ($\omega - \omega_{равн}$) и коэффициенту диффузии $D_{ж}$, а время сушки изменяется пропорционально квадрату толщины материала. Если уравнение (VII-37) выразить в полулогарифмических координатах, то для величин $\frac{\omega - \omega_{равн}}{\omega_{кр} - \omega_{равн}} < 0,6$ получается

прямая линия, для которой применимо уравнение (VII-39).

Уравнения (VII-37) — (VII-39) пригодны только для твердых материалов, имеющих форму плиты, толщина которой незначительна по сравнению с остальными двумя размерами. Для других геометрических форм надо обратиться к работам Ньюмена³ или Крэнка⁴.

Капиллярная теория. В приведенных выше рассуждениях принималось, что перенос влаги вызван градиентом концентраций и что капиллярные и гравитационные силы ничтожны. При соответствующих размерах пор (или каналов) в высушиваемом материале влага может двигаться из области с высокой ее концентрацией в область с низкой скоростью вследствие сил капиллярности, чем диффузии. Сигльске и Хоуген⁵, чтобы объяснить этот механизм переноса влаги в слое зернистого материала при сушке с поверхности, предложили «капиллярную теорию», которая была развита Невиттом и др.⁶

Капиллярная теория принимает, что в слое, состоящем из сплошных (непористых) сферических частиц, окружающее частицы пространство состоит из каналов. Эти каналы соединяются переходами различного размера, самые узкие называются перехватами. Так как влага постоянно удаляется из слоя, то кривизна в каналах между сферическими частицами вверх слоя увеличивается и поэтому возникает давление всасывания. Так как удаление воды из слоя продолжается, то давление всасывания достигает такой величины, при которой воздух втягивается в пространство между следующими друг за другом слоями сферических частиц.

Потенциал всасывания является мерой равнодействующей сил, вызывающих движение влаги по направлению изнутри слоя к его поверхности. Для каналов,

образовавшихся при правильной упаковке непористых сфер, потенциал всасывания $P_{вс}$ выражается формулой:

$$P_{вс} = \frac{X\sigma}{gr\rho} \text{ см. вод. ст.} \quad (\text{VII-40})$$

где σ — поверхностное натяжение, дин/см; ρ — плотность воды, г/см³; r — радиус сферы, см; X — коэффициент упаковки, равный 12,9 при ромбоэдрической и 4,8 при кубической; $g = 981$ см/сек².

По мере того как идет процесс сушки, влага с поверхности испаряется и мениски отступают от поверхности до тех пор, пока потенциал всасывания не достигнет величины, определяемой уравнением (VII-40). В этой точке каналы, выходящие на поверхность, открываются, воздух входит внутрь, влага перераспределяется с некоторым понижением потенциала всасывания. При дальнейшем ходе процесса испарения потенциал всасывания снова начинает расти, пока не достигнет величины несколько большей, чем начальная, тогда произойдет следующее перераспределение влаги.

Кривую скорости сушки (рис. VII-32, б) можно проанализировать с точки зрения капиллярной теории. На отрезке BC происходит потеря влаги с постепенным увеличением всасывания и удалением влаги из основной части крупных каналов. На отрезке CE всасывание увеличивается по мере уменьшения влагосодержания и открываются более мелкие каналы. Отрезок ED характеризует условия, в которых влага удаляется путем диффузии пара изнутри слоя, хотя в слое еще имеется достаточно влаги, чтобы привести в действие капиллярные силы.

Если принять, что все движение жидкости происходит в мелких каналах между частицами слоя, состоящего из одинаковых сферических непористых частиц, то напор жидкости, требующийся на преодоление сопротивления, можно определить с помощью видоизмененного уравнения Пуазейля для ламинарного потока.

$$H = \frac{K_2 \mu v \rho_{тв}^2 S^2 (1 - \epsilon')^2 d}{gr (\epsilon')^3} \text{ см вод. ст.} \quad (\text{VII-41})$$

где K_2 — постоянная Козени, для сферических частиц $K_2 = 5$; ρ — плотность воды, г/см³; v — скорость потока, см/сек; μ — вязкость воды, пз; S — поверхность частиц, см²; $\rho_{тв}$ — плотность частиц, г/см³; ϵ' — порозность слоя, величина безразмерная; d — толщина слоя, см; g — ускорение свободного падения, равное 981 см/сек².

Если поток влаги к поверхности высушиваемого твердого материала необходимо поддерживать, то $P_1 = P_2 + d_2 + H$, где P_1 и P_2 — потенциалы всасывания на поверхности и на глубине d_2 см соответственно, а H — напор, затраченный на преодоление сопротивления трения слоя на расстоянии d .

Если подставить в уравнение (VII-41) для ромбоэдрической упаковки сфер значения $\frac{(1 - \epsilon')^2}{(\epsilon')^3} = 3,15$ и

$\rho_{тв}^2 S^2 = \frac{9}{r^2}$, где r радиус сферы, то получим:

$$\frac{P_1 - P_2 - d}{d} = 141,7 \frac{\mu v}{gr^2} \quad (\text{VII-42})$$

Для другой упаковки и другой формы частиц следует пользоваться соответствующими значениями постоянных.

Отношение между скоростью сушки и скоростью потока жидкости выражается следующим образом:

$$v = \frac{1}{y} \cdot \frac{dW}{d\tau} \cdot 10^{-3}$$

¹ Hougén, McCauley, Marshall, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 36, 183 (1950). — Baferman, Hoff, Stamm, Ind. Eng. Chem., 31, 1150 (1939).

² Van Arsdell, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 43, 13 (1947).

³ Newman, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 27, 310 (1931).

⁴ Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, London, 1956.

⁵ Seaglske, Hougén, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 33, 283 (1937).

⁶ Newitt et al., Trans. Inst. Chem. Engrs. 27, 1 (1949); 33, 52 (1955).

где $dW/d\tau$ — скорость сушки, $кг/(м^2 \cdot сек)$; y — доля площади пор на поверхности. Окончательно получим:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{yr^2}{3,25 \cdot 10^{-10} d} [10^{-4} (P_1 - P_2) - d] \quad (VII-43)$$

Таким образом, если известны P_1 , P_2 и y , можно вычислить скорость сушки. Для слоев силикатной муки и стеклянных шариков Невитт нашел хорошее соотношение между экспериментальными значениями скорости сушки и значениями, рассчитанными по измерениям потенциалов всасывания. Позднее Невитт дал объяснение кривым сушки с точки зрения капиллярной теории.

Приближенные уравнения для периода падающей скорости. Часто скорость сушки во II периоде может быть выражена с удовлетворительной точностью в требуемых пределах влагосодержания уравнением, подобным уравнению (VII-39):

$$\left(\frac{dW}{d\tau}\right)_{II} = -K_1 (w - w_{равн}) \quad (VII-44)$$

где K_1 — функция постоянной скорости:

$$K_1 = -\frac{(dW/d\tau)_{II}}{w_{кр} - w_{равн}} \quad (VII-45)$$

($dW/d\tau_{II}$ — постоянная скорость сушки, $кг\ воды/(сек \cdot кг\ сух. в-ва)$; $w_{кр}$ и $w_{равн}$ — критическое и равновесное влагосодержание соответственно, $кг/кг$. Подставляя выражение для $(dW/d\tau)_{II}$ по уравнению (VII-32), получим:

$$K_1 = \frac{-\alpha_{общ} (t - t'_{нас})}{\rho_{тв} r d (w_{кр} - w_{равн})} \quad (VII-46)$$

Отсюда величину падающей скорости сушки можно выразить уравнением:

$$\left(\frac{dW}{d\tau}\right)_{II} = -\frac{\alpha_{общ} (t - t'_{нас}) (w - w_{равн})}{\rho_{тв} r d (w_{кр} - w_{равн})} \quad (VII-47)$$

Для материалов, подчиняющихся уравнению (VII-47), продолжительность сушки изменяется обратно пропорционально толщине слоя. Когда температура поверхности в период постоянной скорости сушки равна температуре мокрого термометра, можно вместо $t'_{нас}$ подставить t_m и из соответствующей формы уравнения (VII-21) получить величину $\alpha_{общ}$. Для сушки с рециркуляцией воздуха идентичное уравнение получается путем замены в уравнении (VII-47) члена $1/d$ величиной a . Интегрируя уравнения (VII-39) и (VII-47), можно определить продолжительность сушки для различных условий периода падающей скорости.

1. Для материалов, в которых перенос влаги контролируется внутренней диффузией:

$$\tau_{II} = \frac{4d^2}{D_{ж}\pi^2} \ln \frac{w_{кр} - w_{равн}}{w - w_{равн}} \quad (VII-48)$$

2. Для материалов, в которых перенос влаги контролируется капиллярным потоком:

$$\tau_{II} = \frac{\rho_{тв} dr (w - w_{равн})}{\alpha_{общ} (t - t'_{нас})} \ln \frac{w_{кр} - w_{равн}}{w - w_{равн}} \quad (VII-49)$$

Уравнение (VII-48) справедливо для следующих материалов:

1) однородные твердые системы (мыло, желатина, клей);

Приближенные значения критического влагосодержания, полученные при сушке воздухом разных материалов

Высушиваемый материал	Толщина слоя, мм	Критическое влагосодержание, % (на сух. в-во)
Белила свинцовые	11
Берлинская лазурь	40
Бисульфат натрия мелкий (на противне)	> 16
Бумага		
белая	0,2	41
газетная	60—70
окрашенная	0,1	34
тонкая книжная	0,1	33
Глина кирпичная	16	14
Древесина тополевая	4	120
Желатина (начальная влажность 400%)	3—5	300
Каолин	25	14—16
Карбонат меди (на противне)	25—40	60
Кожа		
подошвенная	6	> 90
хромовая	1	125
Литоль красный	25	50
Литопон, фильтрпрессные лепешки (на противне)	6	6,4
	13	8,0
	18	12,0
	25	16,0
Мел	6—40	6,9
Нитрат бария кристаллический (на противне)	25	7
Песок		
0,3—0,1 мм	50	5
0,075—0,045 мм	50	10
мельче 0,045 мм	50	21
морской (на противне)	6	3
	13	4,7
	18	5,5
	25	5,9
	50	6,0
Пигмент угольный	25	40
Подпочва, глинистая фракция 55,4% глины	21
с большим содержанием глины	35
Пульпа свинцовая (начальная влажность 140%)	< 15
Смесь формовочная для кирпича		
динасового	50	8
огнеупорного	50	13
с пластичной глиной	50	19
Соль каменная (на противне)	26	7
Тетрахлорид олова (шлам)	25	180
Целлотекс	11	160
Целлюлоза		
сульфитная (в массе)	6—18	60—80
листовая	1	110
Шерсть		
неокрашенная саржа	8
пряжа, изделия	31

ТАБЛИЦА VII-15

Постоянная влажность над насыщенными растворами солей*

Соли расположены в порядке возрастания влажности.

Твердая фаза	Максимальная температура, °C	Относительная влажность воздуха, %	Твердая фаза	Максимальная температура, °C	Относительная влажность воздуха, %	Твердая фаза	Максимальная температура, °C	Относительная влажность воздуха, %
H ₃ PO ₄ · 1/2 H ₂ O	24,5	9	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	24,5	51	NH ₄ Cl	25	79,3
ZnCl ₂ · 1/2 H ₂ O	20	10	NaHSO ₄ · H ₂ O	20	52		30	79,5
KC ₂ H ₃ O ₂	168	13	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	24,5	52	KBr	20	84
	20	20	NaClO ₃	100	54	Tl ₂ SO ₄	104,7	84,8
LiCl · H ₂ O	20	15	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	18,5	56	KHSO ₄	20	86
KF	100	22,9	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	18,5	56	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	24,5	87
NaBr	100	22,9	NaBr · 2H ₂ O	20	58	K ₂ CrO ₄	20	88
CaCl ₂ · 6H ₂ O	24,5	31	Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 4H ₂ O	20	65	NaBrO ₃	20	92
	20	32,3	NaNO ₂	20	66	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	18,5	92
	18,5	35	(NH ₄) ₂ SO ₄	108,2	75	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	20	93
CrO ₃	20	35	(NH ₄) ₂ SO ₄	20	81	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	20	95
CaCl ₂ · 6H ₂ O	10	38	NaC ₂ H ₃ O ₂ · 3H ₂ O	20	76	NaF	100	96,6
	5	39,8	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	20	78	Pb(NO ₃) ₂	20	98
K ₂ CO ₃ · 2H ₂ O	24,5	43	NH ₄ Cl	20	79,2	TiNO ₃	100,3	98,7
	18,5	44				TiCl	100,1	99,7

* Подробнее см. International Critical Tables, vol. I, pp. 67—88.

2) древесина и подобные ей твердые материалы ниже точки насыщения волокон;

3) крахмал, текстиль, бумага, глина, гидрофильные твердые вещества и другие гигроскопичные материалы на последних стадиях сушки.

Уравнение (VII-49) справедливо в следующих случаях:

1) для грубых зернистых твердых веществ (песок, пигменты, минералы);

2) для материалов, в которых перенос влаги возникает из-за концентрации ниже равновесного влагосодержания при атмосферном насыщении или ниже точки насыщения волокон.

Критическое влагосодержание. Чтобы воспользоваться приведенными выше уравнениями для определения продолжительности сушки, необходимо знать критическое влагосодержание $w_{кр}$. Так как эту величину трудно определить без экспериментальной сушки, при которой, конечно, одновременно устанавливается и продолжительность сушки, то отпадает необходимость решать соответствующие уравнения. Однако в тех случаях, когда экспериментальная сушка неосуществима, можно сделать некоторую оценку влагосодержания. Браунтон¹ скоррелировал критическое влагосодержание для сушки каолина и глины при перекрестной циркуляции воздуха. Эти корреляции, однако, относятся только к таким твердым веществам, у которых внутренний механизм переноса влаги контролируется диффузией жидкости.

Значения критического влагосодержания для некоторых материалов даны в табл. VII-14. Табличные данные лишь приближительны, так как критическое влагосодержание зависит от условий процесса сушки.

Величина критического влагосодержания для общего объема высушиваемого материала зависит от скорости сушки, толщины материала, факторов, влияющих на перенос влаги и возникающих в результате их действия градиентов внутри твердого вещества. Конечное значение

критического влагосодержания увеличивается с увеличением скорости сушки и уменьшением толщины материала.

Равновесное влагосодержание. При сушке гигроскопические материалы, находясь в контакте с воздухом определенной температуры и влажности, достигают определенного влагосодержания. Это влагосодержание называют равновесным для данных условий. Равновесная влага либо адсорбирована поверхностной пленкой, либо находится в тонких капиллярах твердого вещества при пониженном давлении, а ее количество изменяется в зависимости от температуры и относительной влажности окружающего воздуха. При невысоких температурах (17—40°С) кривая зависимости влагосодержания материала от влажности воздуха не связана существенно с температурой. Типичные данные для ряда материалов приведены в табл. VII-9 и на рис. VII-28.

Однако при данной влажности воздуха равновесное влагосодержание все же зависит от температуры. При повышении температуры при данной относительной влажности равновесное влагосодержание уменьшается. При нулевой влажности воздуха равновесное влагосодержание всех материалов равно нулю.

Равновесное влагосодержание в значительной степени зависит от природы высушиваемого твердого материала. Для непористых, т. е. негигроскопических, материалов равновесное влагосодержание по существу равно нулю при любой температуре и влажности. У материалов органического происхождения (древесина, бумага, мыло) равновесное влагосодержание изменяется в широких пределах температуры и влажности. В случае обезвоживания водных неорганических солей (сульфата меди, сульфата натрия или хлорида бария) для получения желаемой степени удаления влаги очень важен контроль температуры и влажности, а надлежащие условия должны определяться по содержанию гидратной или кристаллизационной воды в зависимости от температуры и влажности воздуха.

¹ Broughton, Ind. Eng. Chem., 37, 1184 (1945).

Равновесное влагосодержание твердого вещества представляет собой предельную величину для данных условий. Если влагосодержание материала ниже равновесного для атмосферных условий и при хранении не будут приняты специальные меры предосторожности, то оно достигнет равновесного. Следовательно, пересушивать материалы нецелесообразно.

Определение равновесного влагосодержания. При всех способах определения равновесного влагосодержания гигроскопических материалов должно соблюдаться одно условие — необходим источник воздуха с постоянной температурой и влажностью. Определение можно производить как при статических, так и при динамических условиях (последние предпочтительнее, если полученные данные должны быть использованы для расчета процесса сушки). В условиях простого статического метода пробы помещают в ряд обычных лабораторных эксикаторов, в которых с помощью растворов серной кислоты известной концентрации создается атмосфера с определенной относительной влажностью. Пробы периодически взвешивают, до тех пор пока вес не станет постоянным. Содержание влаги в материале к этому моменту является равновесным при данных условиях.

Для многих материалов значение равновесного влагосодержания зависит от направления переноса влаги, при котором материал приближается к равновесию. Когда материал теряет влагу путем десорбции и когда сухой материал приобретает ее путем адсорбции, получаются разные значения равновесного влагосодержания. Для расчета сушки предпочтительны данные, полученные при десорбции. В большинстве случаев равновесное влагосодержание, полученное путем потери влаги, выше полученного путем адсорбции.

Равновесное влагосодержание может быть измерено и динамически, для чего проба материала помещается в U-образную трубку, через которую пропускается воздух определенной влажности. Проба периодически взвешивается до достижения постоянного веса. Воздух строго определенной влажности может быть получен путем барботирования через большой объем раствора соли. При этом необходима уверенность в том, что воздух действительно достиг требуемой влажности. Над насыщенным раствором соли (находящимся в контакте со своей твердой фазой) в закрытом пространстве при определенной температуре поддерживается постоянная влажность. В табл. VII-15 приведены значения влажности воздуха, которая возникает и поддерживается над насыщенными растворами разных солей.

Приближенные уравнения для расчета общей продолжительности сушки

Для того чтобы определить общую продолжительность данного процесса сушки, надо знать продолжительность периодов постоянной и падающей скорости. Приближенное уравнение общей продолжительности процесса для материалов с капиллярным переносом влаги имеет вид:

$$\tau_{\text{общ}} = \tau_I + \tau_{II} = \frac{(\omega_0 - \omega_{\text{кр}}) \rho_{\text{ТВ}} rd}{\alpha_{\text{общ}} (t - t'_{\text{ТВ}})_{\text{ср}}} + \frac{(\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}) \rho_{\text{ТВ}} rd}{\alpha_{\text{общ}} (t - t'_{\text{ТВ}})_{\text{ср}}} \ln \frac{\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}}{\omega - \omega_{\text{равн}}} \quad (\text{VII-50})$$

или

$$\tau_{\text{общ}} = B \left(\frac{\omega_0 - \omega_{\text{кр}}}{\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}} + \ln \frac{\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}}{\omega - \omega_{\text{равн}}} \right) \quad (\text{VII-51a})$$

где

$$B = \frac{(\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}) \rho_{\text{ТВ}} rd}{\alpha_{\text{общ}} (t - t'_{\text{ТВ}})_{\text{ср}}} = \frac{1}{K_I}$$

$\tau_{\text{общ}}$ — общая продолжительность процесса сушки, сек;
 τ_I и τ_{II} — продолжительность периода постоянной скорости и падающей скорости, сек;
 ω_0 — начальное влагосодержание материала, кг воды/кг сух. в-ва;
 $\omega_{\text{кр}}$ — среднее критическое влагосодержание материала, кг/кг;
 $\omega_{\text{равн}}$ — среднее равновесное влагосодержание, кг/кг;
 ω — среднее влагосодержание материала в момент времени от начала процесса, кг/кг;
 $\alpha_{\text{общ}}$ — общий коэффициент теплоотдачи, рассчитанный по уравнению (VII-30), $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$;
 $(t - t'_{\text{ТВ}})_{\text{ср}}$ — средняя логарифмическая разность температур, причем

$$(t - t'_{\text{ТВ}})_{\text{ср}} = \frac{(t_1 - t'_{\text{ТВ}}) - (t_2 - t'_{\text{ТВ}})}{\ln \frac{t_1 - t'_{\text{ТВ}}}{t_2 - t'_{\text{ТВ}}}}$$

$t_1, t_2, t'_{\text{ТВ}}$ — температуры входящего и выходящего воздуха и материала, °C;
 d — толщина слоя материала на противне, м;
 r — теплота испарения при температуре $t'_{\text{нас}}$, дж/кг, причем $t_{\text{нас}} = t'_{\text{ТВ}}$; $\rho_{\text{ТВ}}$ — плотность материала, кг/м³.

Для адиабатических систем температура уходящего воздуха, которую определяют путем интегрирования дифференциального теплового баланса по длине противня, получается из выражения: $t_2 - t'_{\text{нас}} + (t_1 - t'_{\text{нас}}) \times [\exp(-\alpha_{\text{общ}} L / Gbc_{\text{нас}})]$, где L — длина противня, м; G — массовая скорость воздуха, кг/(сек · м²); b — расстояние между противнями, м; $c_{\text{нас}}$ — теплоемкость влажного газа, дж/(кг · град).

При этом режиме движущая сила при средней температуре может быть выражена через начальную разность температур и тогда величина B в уравнении (VII-51a) становится равной:

$$B = \frac{(\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}) \rho_{\text{ТВ}} rd L}{Gc_{\text{нас}} b (t_1 - t'_{\text{нас}}) [1 - \exp(-\alpha_{\text{общ}} L / Gbc_{\text{нас}})]} \quad (\text{VII-51b})$$

Уравнение (VII-51b) применимо к сушке с перекрестной циркуляцией. Оно применимо также и к прямой сушке, но в этом случае B равно:

$$B = \frac{(\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}) \rho_{\text{ТВ}} r}{\alpha_{\text{общ}} a (t - t'_{\text{нас}})_{\text{ср}}} \quad (\text{VII-51c})$$

где $\alpha_{\text{общ}}$ — общий коэффициент теплоотдачи, определяемый по уравнениям (VII-26b), (VII-27b) и (VII-30); a — удельная поверхность теплопередачи, м²/м³ объема канала.

Для адиабатических систем B выражается через первоначальную разность температур:

$$B = \frac{(\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}}) \rho_{\text{ТВ}} rd}{Gc_{\text{нас}} (t_1 - t'_{\text{нас}}) [1 - \exp(-\alpha_{\text{общ}} ad / Gc_{\text{нас}})]} \quad (\text{VII-51d})$$

где d — глубина канала, м.

Уравнение (VII-51a) применяется только к материалам, для которых продолжительность сушки пропорциональна толщине их слоя, когда они высушиваются

не до очень низкого содержания влаги. Как уже было указано, критическое влагосодержание определяется опытным путем. Отсутствие значений $\omega_{кр}$ уменьшает пределы применения уравнения (VII-51a).

Пример 24. Паста, отформованная на прессе, высушивается на ситчатом конвейере от влагосодержания 1 кг/кг до 0,1 кг/кг. Пресс выдавливает цилиндрики диаметром 6 мм, длиной ~100 мм. Слой материала на ленте конвейера имеет толщину 60 мм. Насыпная плотность сухого твердого продукта 648 кг/м³, истинная плотность 1602 кг/м³. Температура входящего в сушилку воздуха 120°С, влагосодержание 0,04 кг/кг. Скорость газа над материалом принята равной 0,762 м/сек. Предполагается, что применимо уравнение (VII-51a); критическое влагосодержание равно 0,5 кг/кг, а равновесное — 0,1 кг/кг. Определить продолжительность процесса сушки.

Решение. Удельная поверхность теплопередачи определяется по уравнению (VII-35)

$$a = \frac{4(0,5 - 0,006 + 0,1) [1 - (1602 - 64) : 1602]}{0,006 \cdot 0,1} = \frac{4 \cdot 0,103 \cdot 0,4}{0,0006} = 275 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

Для указанных условий критерий Рейнольдса $Re > 350$ и коэффициент теплоотдачи конвекцией определяется по формуле (VII-26b).

$$a_k = 18,5 \frac{G^{0,59}}{D_q^{0,41}} = 18,5 \frac{(0,762 \cdot 0,87)^{0,59}}{0,026^{0,41}} = 66,6 \frac{\text{вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}}$$

где D_q — диаметр сферы, имеющей ту же поверхность, что и цилиндрическая частица материала ($D_q = 0,026 \text{ м}$). Если пренебречь теплопередачей путем лучеиспускания и теплопроводности, то температура материала получится равной температуре мокрого термометра. По диаграмме VII-4, она равна 47°С. Величина B рассчитывается по уравнению (VII-51d)

$$B = \frac{(0,5 - 0,01) 648 \cdot 238,0 \cdot 104 \cdot 0,05}{0,762 \cdot 0,87 \cdot 1089 (120 - 47) \left[1 - \exp \frac{(-66,6) \cdot 274,8 \cdot 0,05}{0,762 \cdot 0,87 \cdot 1089} \right]} = 1014$$

Общая продолжительность сушки, по уравнению (VII-51a):

$$\tau_{\text{общ}} = 1014 \left(\frac{1,0 - 0,5}{0,5 - 0,01} + \ln \frac{0,5 - 0,01}{0,1 - 0,01} \right) = 2740 \text{ сек} = 0,76 \text{ ч}$$

АНАЛИЗ ДАННЫХ СУШКИ

Опытную сушку обычно необходимо проводить для выбора наиболее подходящей конструкции сушилки, получения надежных данных для проектирования, определения действительной производительности, исследования влияния изменений режима эксплуатации на качество и количество продукции, а также для изучения механизма процесса сушки.

При проведении опытов с целью выбора наиболее подходящей конструкции сушилки и получения проектных данных изучают влияние различных внешних переменных. Эти опыты должны проводиться на модели с материалом, наиболее точно представляющим конечную продукцию. Необходимо также обеспечить соответствующий тепловой режим.

Данные, выражающие зависимость влагосодержания от времени, наносятся на диаграмму (рис. VII-35). Кривая *A* типична для случая, когда влагосодержание рассчитывается на сухое вещество, а кривая *B* вычерчена по данным расчета влагосодержания на общий вес (на влажный материал). Выше уже говорилось, что первый метод предпочтительнее, и в дальнейшем изложении будет использоваться расчет влагосодержания только на сухое вещество.

Для анализа процесса кривая влагосодержание — время разбивается на участки и полученные по участкам скорости сушки наносятся на диаграмму, по которой можно определить характер и продолжительность отдельных периодов сушки в общем цикле. Обычно вы-

черчивается диаграмма скорость сушки — влагосодержание (рис. VII-32, б). Однако здесь отсутствуют данные о продолжительности периодов сушки. Эти данные можно получить из диаграмм типа рис. VII-32, г, на которые скорость сушки наносится как функция времени в простых или логарифмических координатах. При низком влагосодержании материала или продолжительной сушке легче пользоваться логарифмическими координатами.

Для того чтобы определить, существуют ли простые зависимости для периода падающей скорости, наносят на полулогарифмическую диаграмму изменения симплекса влагосодержаний (незавершенности процесса) в виде отношения количества свободной влаги в твердом материале в момент времени τ ко всей свободной влаге, находившейся в материале в начале периода падающей скорости $(\omega - \omega_{\text{равн}}) / (\omega_{\text{кр}} - \omega_{\text{равн}})$, как функцию времени. Если линия *B* (верхняя шкала абсцисс) на рис. VII-36 прямая, то можно воспользо-

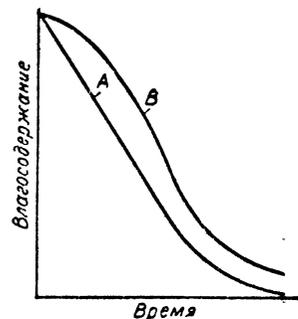


Рис. VII-35. Кривые влагосодержание — время. Влагосодержание: *A* — на сухое вещество; *B* — на общую массу.

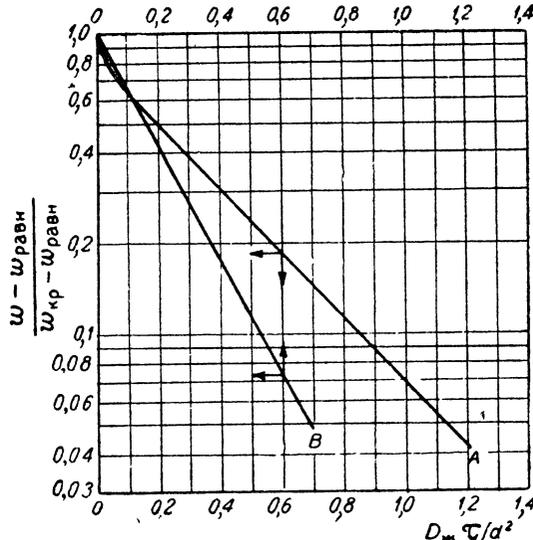


Рис. VII-36. Анализ результатов сушки.

ваться либо уравнением (VII-48) для материалов, движение влаги в которых подчиняется законам диффузии, либо уравнением (VII-44) для материалов, влага в которых движется под действием капиллярных сил. В последнем случае K_1 — наклон кривой сушки в периоде падающей скорости — связан с постоянной скоростью и рассчитывается по уравнению (VII-45), тогда полученное значение скорости сушки сравнимо с измеренной величиной. Если наклоны линии совпадают, влага движется по принципу капиллярного потока. В случае, когда наклоны расчетной и экспериментальной линий не совпадают,

движение влаги подчиняется законам диффузии (наклон будет равен $\pi^2 D_{ж}/4d^2$).

Зависимость скорости сушки от толщины слоя материала должна определяться экспериментально. Если установлено влияние толщины материала, то можно рассчитать коэффициент диффузии жидкости $D_{ж}$. Для этого расчета потребуются следующие величины, характерные для бесконечной плиты:

$D_{ж} \tau / d^2$	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,50	1,0
$\frac{\omega - \omega_{равн}}{\omega_{кр} - \omega_{равн}}$	0,84	0,75	0,642	0,563	0,496	0,387	0,236	0,069

По этим величинам на диаграмме VII-36 вычерчена кривая *A*. Если линия *B* (представляющая экспериментальные данные) — прямая и если было установлено, что продолжительность сушки изменяется обратно пропорционально квадрату толщины, то средний коэффициент диффузии может быть получен таким образом.

Для данной величины $(\omega - \omega_{равн})/(\omega_{кр} - \omega_{равн})$ по кривой *A* отсчитывается соответствующее значение $D_{ж} \tau / d^2$ [уравнение (VII-38), рис. VII-36]. Для той же величины $(\omega - \omega_{равн})/(\omega_{кр} - \omega_{равн})$ по линии *B* отсчитывается соответствующая экспериментальная величина τ (верхняя шкала абсцисс). Тогда:

$$D_{ж. ср} = \frac{(D_{ж} \tau / d^2)_{теор}}{(\tau / d^2)_{экс}} \quad (VII-52)$$

Здесь $D_{ж. ср}$ — среднее экспериментальное значение коэффициента диффузии жидкости, $м^2/сек$. Значение коэффициента диффузии, рассчитанное по уравнению (VII-52), надо признать средним для всей области изменений влагосодержаний от $\frac{\omega - \omega_{равн}}{\omega_{кр} - \omega_{равн}} = 1$ до того

значения $(\omega - \omega_{равн})/(\omega_{кр} - \omega_{равн})$, при котором было вычислено τ/d^2 . Уравнение (VII-52) соответствует предположению, что теоретическая кривая представляет практически прямую линию для всех значений времени. Это неверно в пределах изменения значений $(\omega - \omega_{равн})/(\omega_{кр} - \omega_{равн})$ от 0,6 до 1,0.

Более точное значение $D_{ж. ср}$ можно получить с помощью отношения наклонов кривых на диаграмме VII-36. Отношение наклона экспериментальной кривой «изменение незавершенности процесса — время сушки» на полулогарифмической диаграмме [уравнение (VII-39)] к наклону аналогичной теоретической кривой равно $D_{ж}/d^2$.

Если известна толщина слоя высушиваемого материала d , то можно вычислить $D_{ж}$.

Пример 25. Примем, что для высушиваемого материала зависимость изменения незавершенности процесса от времени сушки соответствует кривой *B* на рис. VII-36. Примем далее, что толщина этого материала составляет 0,06 м и материал высыхает с обеих сторон. Определить коэффициент диффузии для значений симплекса влагосодержаний 0,8, 0,2 и 0,07 по уравнению (VII-52) и по отношению наклонов кривых.

Решение. Для рассчитываемого по уравнению (VII-52) среднего коэффициента диффузии $d = 0,06 : 2 = 0,03$ м. Для значений изменений незавершенности процесса 0,8, 0,2 и 0,07 значения $D_{ж} \tau / d^2$ по теоретической кривой *A* (диаграмма VII-36) соответственно равны 0,03, 0,57 и 0,99. Для этих же изменений симплекса влагосодержаний по экспериментальной кривой *B* время сушки равно 0,055, 0,36 и 0,61 ч (верхняя шкала на диаграмме VII-36).

Для значения симплекса влагосодержаний 0,8 $D_{ж. ср} = 0,03 \times 0,03^2 : 0,055 = 0,0005$ $м^2/ч = 0,139 \cdot 10^{-6}$ $м^2/сек$.

Для значения симплекса влагосодержаний 0,2 $D_{ж. ср} = 0,57 \times 0,03^2 : 0,36 = 0,00142$ $м^2/ч = 0,394 \cdot 10^{-6}$ $м^2/сек$.

Для значения симплекса влагосодержаний 0,07 $D_{ж. ср} = 0,99 \times 0,03^2 : 0,61 = 0,00146$ $м^2/ч = 0,405 \cdot 10^{-6}$ $м^2/сек$.

Значение $D_{ж. ср} = 0,139 \cdot 10^{-6}$ $м^2/сек$ неверно, потому что в

этом случае изменение незавершенности процесса выше 0,6, а линия *A* на диаграмме выше этого значения перестает быть прямой и дает неправильные результаты.

Более точные значения коэффициента диффузии можно получить по методу измерения наклонов. Для значений изменения незавершенности процесса 0,8, 0,2 и 0,07 наклоны кривой *A* на диаграмме VII-36 соответственно равны $-1,74$, $-1,07$ и $1,07$, а наклон кривой *B* равен $-1,90$ (для всех трех значений). Таким образом, $D_{ж. ср} = -1,90 \cdot 0,03^2 : (-1,74) = 0,00098$ $м^2/ч = 0,273 \cdot 10^{-6}$ $м^2/сек$ для значения изменения незавершенности процесса 0,8, а для значений 0,2 и 0,07 $D_{ж. ср} = 1,90 \cdot 0,03^2 : (-1,07) = 0,0016$ $м^2/ч = 0,444 \cdot 10^{-6}$ $м^2/сек$. Как и следовало ожидать, значение коэффициента диффузии остается постоянным при значениях изменений незавершенности процесса ниже 0,6. Значение $D_{ж. ср} = 0,273 \cdot 10^{-6}$ $м^2/сек$ неточно из-за кривизны теоретической линии.

Испытания заводских сушилок обычно производятся для того, чтобы получить надежные данные для проектирования и выбрать наиболее подходящий тип сушилки для данного материала или чтобы проверить работу действующей сушилки с целью определения ее производственных возможностей. Полученные во время таких испытаний характеристики используются для составления материального и теплового балансов, определения продолжительности процесса сушки и коэффициентов теплоотдачи.

Для расчета действующей сушилки необходим следующий минимум данных:

- 1) влагосодержание материала на входе и выходе сушилки;
- 2) температура газа на входе и выходе;
- 3) температура материала на входе и выходе;
- 4) скорость подачи материала;
- 5) скорость газа;
- 6) влагосодержание газа на входе и выходе;
- 7) продолжительность пребывания материала в сушилке или время прохождения через нее (время сушки);
- 8) расход топлива.

Влагосодержание и температура измеряются в различных точках сушилки.

На рис. VII-37 приведены типичные результаты испытания адиабатической конвективной сушилки непрерывного действия. Обычно в получении таких полных данных нет необходимости, кроме случаев, когда исследование проводится для выявления эффективности изменений в режиме работы сушилки.

Результаты испытаний сушилки могут быть эмпирически скорректированы в отношении общего коэффициента теплопередачи или длины единицы переноса¹ как функции рабочих переменных. Первый вариант обычно применяется ко всем типам сушилок, второй — только к непрерывнодействующим. Зависимость между этими величинами следующая.

Число единиц переноса для любой сушилки прямого действия равно:

$$N_t = \frac{t_1 - t_2}{\Delta t_{ср}} \quad (VII-53)$$

где t_1 — температура входящего газа; t_2 — температура выходящего газа для эквивалентной адиабатической сушилки, °C; $\Delta t_{ср}$ — средняя разность температур газа и твердого материала по длине сушилки, град.

¹ Понятие длины единицы переноса введено по аналогии с высотой единицы переноса (ВЕП) в ступенчатых процессах. — Прим. ред.

Объемный коэффициент теплопередачи.

$$K_V = \frac{Q}{V \Delta t_{cp}} = \frac{W c_{нас} (t_2 - t_1)}{FL \Delta t_{cp}} \quad (VII-54)$$

где K_V — объемный коэффициент теплопередачи, $вт/(м^3 \cdot град)$; Q — количество тепла, расходуемого на сушку, $вт$; V — объем сушилки, $м^3$; W — расход воздуха-теплоносителя, $кг/сек$; $c_{нас}$ — теплоемкость воздуха, $дж/(кг \cdot град)$; F — площадь поперечного сечения сушилки, $м^2$; L — длина сушилки, $м$. После подстановки уравнения (VII-53) в уравнение (VII-54) из последнего

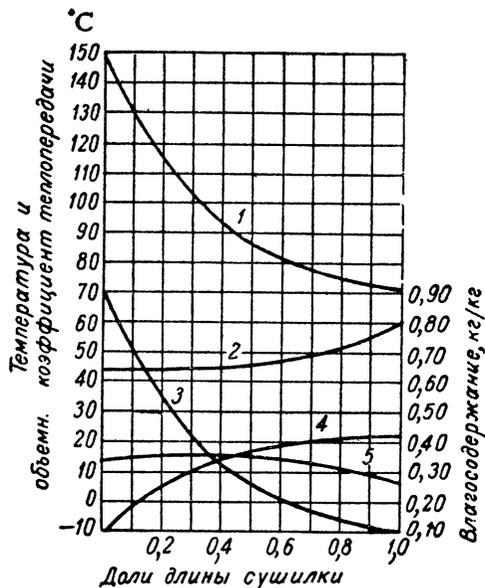


Рис. VII-37. Типичные результаты испытаний работы сушилки.

1 — температура воздуха; 2 — температура материала; 3 — влажность материала; 4 — влажность воздуха (увеличена в 10 раз); 5 — объемный коэффициент теплопередачи.

выводится отношение между объемным коэффициентом теплопередачи и длиной единицы переноса:

$$\frac{L}{N_t} = L' = \frac{G c_{нас}}{K_V} \quad (VII-55)$$

где L' — длина единицы переноса, $м$; G — массовая скорость воздуха, $кг/(сек \cdot м^2)$.

Пример 26. Испытания, проведенные на воздушной ленточной сушилке длиной 15,25 $м$ и поперечным сечением 0,014 $м^2$ дали результаты, совпадающие с приведенными на диаграмме VII-37 для расхода воздуха-теплоносителя 0,126 $кг/сек$ и подачи материала 0,005 $кг/сек$. Определить объемный коэффициент теплопередачи, число единиц переноса и длину единицы переноса.

Решение. По уравнению (VII-53), число единиц переноса $N_t = (149 - 71) / \Delta t_{cp}$. В данном случае

$$\Delta t_{cp} = \frac{(149 - 44) - (71 - 60)}{\ln(105 : 11)} = \frac{94}{\ln 9,5} = \frac{94}{2,25} = 42 \text{ град}$$

Таким образом, $N_t = 78 : 42 = 1,85$, а длина единицы переноса $15,25 : 1,85 = 8,24 \text{ м}$. Средний объемный коэффициент теплопередачи рассчитывается по уравнению (VII-54).

$$K_V = \frac{0,126 \cdot 1005,6 \cdot 78}{0,014 \cdot 15,25 \cdot 42} = \frac{9882,6}{8,97} = 1102 \frac{вт}{м^3 \cdot град}$$

По уравнению (VII-55), длина единицы переноса равна:

$$L' = \frac{0,126}{0,014} \cdot \frac{1005,6}{1002} = \frac{9 \cdot 1005,6}{1002} = 9,03 \text{ м}$$

В этом примере принято, что процесс в сушилке адиабатический, следовательно, температура воздуха-теплоносителя может служить мерой использования тепла. Когда имеются потери тепла, средняя разность температур в уравнении (VII-53) тоже основывается на конечных условиях, но числитель, выражающий количество использованного тепла, делится на произведение расхода воздуха-теплоносителя на теплоемкость.

Объемный коэффициент теплопередачи вдоль сушилки ниже на разгрузочном конце (рис. VII-37) вследствие внутреннего сопротивления движению влаги на последней стадии сушки. Экстраполируя данные для определенного процесса на другие условия, следует проявлять осторожность, в особенности при других материалах и влажности продукта. Очевидно, эту проблему можно решить, лишь проведя эксперимент, при котором конечная влажность продукта ниже проектной.

При любых испытаниях заводской сушилки по производительности надо исследовать влияние следующих переменных.

1. Повышение температуры часто является простейшим путем увеличения производительности. В большинстве случаев заводские сушилки могут работать при температурах выше проектных.

2. Увеличение конечного влагосодержания тоже может оказаться источником повышения производительности (если происходит пересушивание материала). Вообще высушивание материала ниже влагосодержания, равновесного с атмосферным воздухом, неэкономично. Вследствие заметного увеличения требуемой производительности сушики при высушивании до низкого влагосодержания, всегда надо устанавливать допустимый максимум конечного влагосодержания.

3. Увеличение скорости воздуха-теплоносителя часто необходимо чтобы обеспечить повышенную потребность в тепле.

4. Равномерность потока воздуха-теплоносителя очень важна, так как неравномерный поток воздуха может значительно понизить производительность и к.п.д. сушилки.

5. Рециркуляция воздуха также может оказаться полезной, и это необходимо учесть.

КЛАССИФИКАЦИЯ СУШИЛОК

Оборудование для сушки чаще всего классифицируют по способу передачи тепла к влажному материалу и по характеру обработки влажного материала и его физическим свойствам.

По способам теплопередачи сушилки делят на две основные группы: прямого и непрямого действия (с подгруппами непрерывной и периодической работы); в третью группу входят сушилки таких типов, как радиационные и др.

В сушилках прямого действия горячий газ-теплоноситель отдает принесенное тепло при непосредственном контакте с влажным материалом и уносит испаренную влагу; основным способом теплопередачи в этом случае (за исключением высоких температур) является конвекция. В сушилках непрямого действия необходима для сушки теплота передается теплоносителем влажному материалу через разделяющую их стенку. Здесь основной способ теплопередачи — теплопроводность, а испаренная влага уносится потоком газа или испаряется в вакуумное пространство.

Сушилки прямого действия

Основные рабочие характеристики сушилок прямого действия следующие.

1. Процесс сушки находится в прямой зависимости от передачи тепла влажному материалу теплоносителем, причём последний уносит испаренную влагу.

2. Теплоносителем может служить нагретый водяным паром воздух, топочные газы, инертный газ или перегретый пар.

3. Температура сушки может достигать до 760°С — предельной температуры для обычных металлических конструкций. Следует учесть, что при более высоких температурах основным способом теплопередачи становится лучеиспускание.

4. Если температура газа-теплоносителя ниже точки кипения удаляемой из материала жидкости, то пар, содержащийся в газе, влияет на скорость сушки и конечное влагосодержание материала. Когда температура по всему объёму газа-теплоносителя выше точки кипения, то содержащийся в нем пар оказывает лишь незначительное замедляющее влияние на скорость сушки и конечное влагосодержание. Таким образом, перегретый пар, полученный из удаляемой жидкости, может быть использован для целей сушки.

5. Если теплоносителем является очень влажный воздух, то для сушки при низких температурах из него предварительно должна быть удалена влага.

6. Сушилки прямого действия расходуют больше топлива на килограмм испаренной воды, конечное влагосодержание материала у них ниже; заметно выше капиталовложения.

7. С увеличением температуры входящего газа увеличивается производительность сушилки, если температура выходящего газа остается постоянной.

Производительность непрерывных сушилок прямого действия обычно находится в пределах 25—450 кг сухого продукта в час, и в значительной степени зависит от начального влагосодержания.

Общий термический к.п.д. непрерывных сушилок прямого действия без повторного подогрева воздуха между входом и выходом:

$$\eta = \frac{100q_{\text{суш}}}{q_{\text{возд}}} = \frac{100(t_1 - t_2)}{t_1 - t_{\text{возд}}} \quad (\text{VII-56})$$

где η — общий термический к.п.д., %; $q_{\text{суш}}$ — количество тепла, фактически расходуемого на процесс сушки, вт; $q_{\text{возд}}$ — количество тепла, подаваемого на сушку, вт; t_1 — температура газа-теплоносителя на входе в сушилку, °С; t_2 — температура газа-теплоносителя на выходе (для теоретической адиабатической сушилки), °С; $t_{\text{возд}}$ — температура воздуха, поступающего в калорифер, °С.

Коэффициент испарения (или испарительный к.п.д.) для непрерывных сушилок прямого действия без промежуточного подогрева воздуха (теплоносителя):

$$\eta_{\text{исп}} = \frac{100(t_1 - t_2)}{t_1 - t_{\text{нас}}} \quad (\text{VII-57})$$

где $\eta_{\text{исп}}$ — коэффициент испарения, %; $t_{\text{нас}}$ — температура адиабатного насыщения входящего газа, °С.

В этом выражении сравнивается фактическое испарение с теоретически возможным. Следует отметить, что здесь не учтены небольшие изменения удельной энтальпии влажного газа.

Из уравнений (VII-56) и (VII-57) можно сделать следующие выводы.

1. С увеличением t_1 при постоянной t_2 увеличивается к.п.д. и уменьшается расход воздуха-теплоносителя.

2. Если увеличить $t_{\text{возд}}$ или $t_{\text{нас}}$ посредством, например, рециркуляции уходящего газа, то возрастет и к.п.д., однако это потребует увеличения размеров сушилки.

Общие производственные расходы у непрерывных сушилок прямого действия, рассчитанные на 1 кг продукта, обычно ниже, чем у периодических сушилок прямого действия, благодаря меньшей стоимости рабочей силы и топлива и более высокой производительности.

Типы непрерывных сушилок прямого действия: 1) полочные, ленточные, с колеблющимися полками, вертикальные турбо-сушилки, работающие на горячем газе; 2) петлевые (непрерывный листовый и ленточный материал проходит через сушилку в виде фестонов, петель, либо туго натянутым шпильками на раму); 3) пневматические (здесь сушка часто совмещается с измельчением; материал с большой скоростью перемещается горячим газом по трубе-сушилке в циклон); 4) барабанные (материал передвигается, рассыпаясь внутри вращающегося цилиндра, через который проходит горячий газ); 5) распылительные (подающийся распыленному материалу подается через центробежные диски или сопла форсунок в камеру, через которую проходит горячий газ); 6) со сквозной циркуляцией (материал лежит на непрерывно движущейся сетке, через которую продувается горячий газ); 7) туннельные (материал передвигается через туннель на вагонетке и контактирует с горячим газом).

Периодические сушилки прямого действия применяются для малотоннажных производств или (в специальных случаях) для сушки дорогостоящих продуктов. Они характеризуются большой продолжительностью процесса сушки (6—40 ч) и нестационарным состоянием температуры и влагосодержания воздуха, температуры материала и его влагосодержания (в зависимости от времени и местоположения в сушилке). Если они не имеют равномерного расположения противней и равномерного распределения потока воздуха, то высушивание неравномерно.

Высокая стоимость топлива и рабочей силы приводит к высоким эксплуатационным расходам на килограмм готовой продукции. Расход топлива, выраженный через расход пара, в некоторых случаях достигает до 6—8 кг на 1 кг испаренной воды. Эта цифра редко бывает ниже 2,5 и увеличивается с уменьшением конечного влагосодержания материала.

Периодически могут работать сушилки 1) со сквозной циркуляцией (материал лежит на ситчатых противнях, сквозь которые снизу подается горячий газ) и 2) камерные и полочные.

Сушилки непрямого действия

Основные характеристики сушилок непрямого действия следующие.

1. Тепло к влажному материалу поступает через стенку (обычно металлическую). Теплоносителями могут служить конденсирующийся водяной пар, горячая вода, топочные газы, расплавленные соли, горячее масло, электрический ток и т. д.

2. Температура сушки имеет очень широкие пределы — от температур ниже точки замерзания в случаях вымораживания до температур значительно выше 500°С в случае нагрева топочными газами.

3. Возможна сушка под вакуумом и в атмосфере инертного газа. Сушилки этого типа позволяют также регенерировать растворитель и предупреждать образование взрывчатых смесей или окисление легко разлагающихся материалов.

4. Сушилки, в которых теплоноситель конденсируется, экономичны с точки зрения расхода тепла, так как в них поступает столько тепла, сколько нужно его для сушки материала. К. п. д. таких сушилок понижается при повышении конечного влагосодержания.

5. Обработка пылящих материалов происходит гораздо удовлетворительнее и с меньшими потерями в сушилках непрямого действия.

6. Можно использовать перемешивание для усреднения влажности материала и увеличения скорости сушки.

7. Непрерывно работающие сушилки непрямого действия в эксплуатации обычно экономичнее сушилок прямого действия.

Непрерывные сушилки непрямого действия иногда работают под давлением ниже атмосферного. При хорошей герметизации загрузочного и разгрузочного отверстий можно поддерживать во время работы разрежение в 680—710 мм рт. ст. Это особенно важно при сушке чувствительных к теплу материалов или в тех случаях, когда необходима регенерация растворителя.

К непрерывным сушилкам непрямого действия относятся следующие: 1) вальцевые (обогреваемые паром или водой); 2) цилиндрические вращающиеся с паровым обогревом (для сушки длинных полотнищ: бумаги, целлофана, текстиля и др.) и трубчатые вращающиеся с паровым или водяным обогревом (могут работать под вакуумом; возможна регенерация растворителя); 3) шнековые (также могут работать под вакуумом; возможна регенерация растворителя); 4) с колеблющимися полками (обогрев паром или горячей водой), специальные (например, высушиваемый материал лежит на непрерывной тканевой ленте, движущейся в контакте с нагреваемой паром пластиной).

Периодические сушилки непрямого действия пригодны для испарения или сушки растворов или суспензий, паст и зернистых материалов и для сушки в высоком вакууме. В некоторых из них высушиваемый материал остается неподвижным в течение всего цикла, а в других перемешивается.

К первой группе относятся вакуум-полочные сушилки, ко второй — сушильные сковороды с мешалкой (могут работать также и под вакуумом).

Периодически работают и сублимационные сушилки (перед сушкой материал замораживается), действующие в условиях очень высокого вакуума. Во вращающихся горизонтальных барабанных вакуум-сушилках для перемешивания материала можно использовать греющий пар.

Эксплуатационные расходы для периодических сушилок непрямого действия больше, чем для непрерывных, из-за дополнительных затрат рабочей силы на загрузку, разгрузку и очистку. Расход пара составляет от 1,5—3,0 кг на 1 кг испаренной воды в зависимости от требуемой степени высушивания. Стоимость энергии зависит от требуемой степени перемешивания, природы материала и, если применяются вакуумом, то от степени разрежения.

Сушилки других типов

Инфракрасные сушилки испаряют влагу за счет чистой энергии. Лучистую энергию для сушки получают от электрических инфракрасных ламп, электрических элементов сопротивления или раскаленных огнеупорных

плиток, нагреваемых газом. Последний метод имеет дополнительное преимущество — возникает конвективное нагревание. Инфракрасные сушилки не получили широкого распространения в химической промышленности для удаления влаги. В основном они применяются для горячего отверждения или сушки пигментных пленок (лакокрасочных покрытий), для нагревания тонких слоев материала. Стоимость энергии для инфракрасной сушки в 2—4 раза выше стоимости топлива при обычной сушке.

Диэлектрические сушилки не нашли пока широкого применения. Их основной особенностью является генерирование тепла внутри твердого тела, что позволяет высушивать массивные объекты, например древесину, губчатую резину, керамику. Стоимость энергии в ~10 раз выше, чем стоимость топлива при обычной сушке.

ВЫБОР СУШИЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Для окончательного выбора подходящего для данных условий типа сушилки необходимо тщательно рассмотреть многие факторы. Выбор усложняется наличием разнообразных типов сушилок. Выпускаемые промышленностью аппараты не регулируются в таких пределах, чтобы можно было уравновесить неточности проекта или трудности обработки материала, и тем самым теряют свои преимущества.

Рекомендуется следующий порядок выбора наиболее подходящей сушилки: 1) предварительный выбор; 2) предварительное сравнение; 3) испытания; 4) окончательный выбор.

Предварительный выбор

Выбираются такие сушилки, которые кажутся наиболее подходящими для влажного материала и сухого продукта по продолжительности процесса в целом и дадут возможность получить продукт с желаемыми физическими свойствами.

Наиболее важные факторы, подлежащие обсуждению на этом этапе, следующие.

1. Свойства высушиваемого материала:
 - a) физические характеристики влажного материала;
 - b) физические характеристики сухого продукта;
 - c) агрессивность;
 - d) токсичность;
 - e) воспламеняемость;
 - f) размер частиц;
 - g) абразивные свойства.
2. Сушильные характеристики материала:
 - a) тип влаги (связанная, несвязанная, то и другое);
 - b) начальное влагосодержание;
 - c) конечное влагосодержание (максимум);
 - d) допускаемая температура сушки;
 - e) вероятная продолжительность сушки для различных сушилок.
3. Подача материала в сушилку и выгрузка из нее:
 - a) часовая производительность;
 - b) непрерывный или периодический процесс;
 - c) процесс, предшествующий сушке;
 - d) процесс, следующий за сушкой.
4. Качество продукта:
 - a) усадка;
 - b) загрязнение;
 - c) равномерность распределения остающейся влаги;
 - d) разложение продукта;
 - e) пересушивание;

Классификация промышленных сушилок по обрабатываемым материалам

Тип сушилки	Высушиваемый материал							
	жидкости: истинные и коллоидные растворы, эмульсии (растворы неорганических солей, экстракты, молоко, кровь, отработанные щелока, каучуковый латекс)	шламы и суспензии, перекачиваемые насосом (красящие вещества, мыло и моющие средства, карбонат кальция, глина, свинцовый концентрат)	пасты и шламы (фильтр-прессные осадки, осадки после седиментации, центрифугированные осадки, крахмал)	порошки до 0,15 мм, относительно свободно текущие в мокром состоянии и пыльные в сухом (центрифугированные осадки, пигменты, глина, цемент)	зернистые, кристаллические и волокнистые вещества крупнее 0,15 мм (влажный шелк, кристаллы солей, песок, руда, картофельная стружка, СК)	твердые вещества, крупные изделия особого вида и формы (гончарные изделия, кирпич, осадок вискозы, мотки пряжи, пиломатериалы)	непрерывные листы (бумага, пропитанные ткани, сукно, целлофан, пластмассовые листы)	отдельные листы (однослойная фанера, сухая штукатурка, фотоотпечатки, кожа, листы губчатой резины)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Периодические прямого действия								
Полочная и камерная сушилки	Не применяются	Пригодны для очень малых нагрузок и лабораторной суши	При больших нагрузках высоки производственные расходы. Время сушки большое	Пыль может вызывать затруднения в работе			Не применяется	См. гр. 4—7
Сушилка со сквозной циркуляцией	Не применяется	Не применяется	Пригодна только для брикетированного материала. Время сушки короче, чем у полочных сушилок	Не применяется	Непригодна для материала тоньше 0,6 мм. Пригодна для малых нагрузок	Применяется в основном для небольших изделий	Не применяется	Не применяется
Непрерывные прямого действия								
Туннельная полочная сушилка	Не применяется	Не применяется	Пригодна как для и для крупного	небольшого, так производства Применяются турбошахтные сушилки	Пригодна полупрерывная сушилка большого масштаба	Широко применяется для изделий разных видов и форм	Не применяется	Пригодна для сушки кожи, сухой штукатурки, однослойной фанеры
Сушилки со сквозной циркуляцией, в частности Рото-Лувр (Р.-Л.)	Не применяется	Пригодна только для сушки отфильтрованных кристаллических осадков	Пригодна для сушки брикетированного материала. Работает с большими нагрузками. Р.-Л. не всегда пригодна	Обычно не применяется, за исключением Р.-Л. в некоторых случаях	Непригодна для материалов тоньше 0,6 мм, а также для комкующихся. Для этих материалов пригодны Р.-Л., работающие при высоких температурах	Пригодна для мелких изделий, которые можно ставить друг на друга. Используется для перемещения материала через нагретые зоны. Р.-Л. непригодна	Не применяется	Требуются специальные проекты. Пригодна для однослойной фанеры. Р.-Л. не применяется

Сушильный барабан	Не применяется	Не применяется	Пригоден только для сушки не прилипающих к стенкам и непылящих продуктов. Рециркуляция продукта может предотвратить прилипание	Пригоден для большинства материалов и нагрузок, если только они не слишком сильно льют	Пригоден для большинства материалов и нагрузок. Пыль и истирание кристаллов ограничивают применение	Не применяется	Не применяется	Не применяется
Пневматическая сушилка	Не применяется	Требуется рециркуляция материала	Пригодна при высокой производительности. Требуется измельчение и рециркуляция материала	Пригоден для материалов, легко образующих суспензию в потоке газа		Не применяется	Не применяется	Не применяется
Распылительная сушилка	Пригодна при высокой производительности. Допускает высокие температуры для чувствительных к теплу материалов. Продукт обычно порошкообразный, сферический, часто свободно текущий; может иметь низкую насыпную плотность	Выпускное отверстие форсунки подвергается эрозии	Допускает высокие температуры для чувствительных к теплу материалов. Требуется специальное нагревательное оборудование для питания форсунок	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется
Каландровая сушилка	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Применяется для сушки различных материалов без соприкосновения с горячими поверхностями	Не применяется
Периодические непрямого действия								
Полочная вакуум-сушилка	Не применяется	Не применяется	Пригодна для сушки термочувствительных и легко окисляющихся материалов при малых нагрузках. Растворители регенерируются				Не применяется	См. гр. 4-7
Вакуум-сушилка ¹ , работающая при температуре ниже 0°С	Применяется только для сушки фармацевтических препаратов (пенициллин, плазма крови). Пригодна для сушки термочувствительных и легко окисляющихся материалов. Дорога				Применяется для сушки фармацевтических и родственных им материалов, которые нельзя успешно высушить в сушилках других типов, а также для тонких химикатов. Дорога		Применяется для специальных целей, например для сушки пленки, покрытой эмульсией	См. гр. 6 и 7

¹ Эта сушилка может работать и непрерывно.

Тип сушилки	Высушиваемый материал							
	жидкости: истинные и коллоидные растворы, эмульсии (растворы неорганических солей, экстракты, молоко, кровь, отработанные щелока, каучуковый латекс)	шламы и суспензии, перекачиваемые насосом (красящие вещества, мыло и моющие средства, карбонат кальция, глина, свинцовый концентрат)	пасты и шламы (фильтр-прессные осадки, осадки после седиментации, центрифугированные осадки, крахмал)	порошки до 0,15 мм, относительно свободно текущие в мокром состоянии и пыльные в сухом (центрифугированные осадки, пигменты, глина, цемент)	зернистые, кристаллические и волокнистые вещества крупнее 0,15 мм (влажный искусственный шелк, кристаллы солей, песок, руда, картофельная стружка, СК)	твердые вещества, крупные изделия особого вида и формы (гончарные изделия, кирпич, осадок вискозы, мотки пряжи, пиломатериалы)	непрерывные листы (бумага, пропитанные ткани, сукно, целлофан, пластмассовые листы)	отдельные листы (однослойная фанера, сухая штукатурка, фотоотпечатки, кожа, листы губчатой резины)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сушильная скоророда	Работает под вакуумом или под атмосферным давлением. непригодна для коротких периодов. Легко очищается. Растворители регенерируются. Материал во время сушки перемешивается				Пригодна для малых нагрузок. Легко очищается. Материал во время сушки перемешивается	Не применяется	Не применяется	Не применяется
Вращающийся вакуум-сушильный барабан	Не применяется	Применяется в специальных случаях	Применимость под сомнением: материал обычно затвердевает на стенках барабана и мешалке. Растворитель регенерируется	Пригоден для термочувствительных материалов при большом периоде сушки. Растворитель регенерируется	Продукт легко размельчается. Требуется коллектор для пыли	Не применяется	Не применяется	Не применяется
Непрерывные прямого действия								
Вращающийся сушильный барабан	Не применяется	Не применяется	Обычно требуется рециркуляция высушенного продукта. Обрабатывается небольшое количество пыли	Небольшая потеря материала в виде пыли. Пригоден для разных нагрузок и материалов, особенно требующих высушивания при температуре пара	Недорог почти для всех мощностей. Материал должен быть нелипким и нечувствительным к нагреву	Не применяется	Не применяется	Не применяется
Шнековая сушилка	Не применяется	Не применяется	Применяется только для не твердеющих и	Применяется для материалов с низким содержанием влаги. Может быть использована как конвейер		Не применяется	Не применяется	Не применяется

		нелипких ма- териалов	Пригодна только для липких материалов	Используется в качестве вспомогатель- ной сушилки				
Сушилка с колеблющимися полками	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Пригодна для неплящущих материалов. Работает при температуре пара (а с более крупным материалом — при более высоких)	Не применяется	Не применяется	Не применяется	
Вальцовая сушилка	Работает под вакуумом или атмосферным давлением. Продукт хлопьевидный, пылящий. Эксплуатационные расходы высоки	Применяются как одно-, так и двухвальцовые	Широко применяются двухвальцовые	Применяется лишь тогда, когда паста или пульпа может течь	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется
Цилиндрическая сушилка	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Применяется для тонких или непрочных полотнищ, высушиваемых при контакте с горячей поверхностью	Пригодна для материалов, не нуждающихся в плоской сушилке и не боящихся контакта с горячей поверхностью
Прочие								
Сушилка с инфракрасным облучением ²	Были сообщения в печати только об экспериментах. Очень дорогá			Дорогá. Использовалась для сушки дорогих продуктов. Опасна в отношении перегрева	Пригодна для высушивания поверхностной влаги; непригодна для сушки толстых слоев материала. Дорогá	Пригодна для высушивания и отверждения лакокрасочных покрытий и эмалей	Применяется в сочетании с другими методами. Пригодна в случае ограниченного пространства	Пригодна для лабораторных работ или в сочетании с другими методами
Диэлектрическая сушилка ¹	Весьма дорогá. В промышленности применяется только для пенициллина			Весьма дорогá. Данных по промышленному применению нет	Весьма дорогá. Сообщений о промышленном применении нет	Пригодна для сушки крупных изделий. Стоимость сушки очень высока	Применение не развито	Успешно применяется для губчатой резины. Не применяется для других материалов

¹ Порошки с размером частиц до 0,15 мм не должны быть липкими.

² Может работать как периодически, так и непрерывно.

- f) степень измельчения (при сушке);
- g) температура продукта;
- h) насыпная плотность.

5. Проблемы регенерации:

- a) пыли;
- b) растворителя.

6. Условия на месте предполагаемой установки аппарата:

- a) занимаемое пространство;
- b) температура, влажность и чистота воздуха;
- c) наличие топлива;
- d) электрическая мощность;
- e) допустимые шум, вибрация, пыль, потери тепла;
- f) способ подачи влажного материала;
- g) выброс отходящих газов.

Главным вопросом при обсуждении должны быть физические свойства высушиваемых материалов. В табл. VII-16 охарактеризованы основные типы сушилок, наиболее пригодных для обработки самых различных материалов, и условия для предварительного выбора группы сушилок, наиболее пригодных с точки зрения обработки материала.

Предварительное сравнение

Вслед за предварительным выбором подходящих типов сушилок тщательной оценкой их размеров и стоимости нужно исключить те, которые явно неэкономичны. Сведения берутся из материалов, полученных в процессе первоначального обсуждения различных типов сушилок (см. также т. II, гл. III). Если данных недостаточно, то предварительные сведения о стоимости и рабочие характеристики обычно получают от заводов-изготовителей. Возможности исключения или упрощения стадий обработки, которые предшествуют сушке или следуют за ней (например, фильтрование, измельчение или транспортирование), должны быть тщательно обсуждены. Основное и непосредственное влияние на выбор сушилки на этой стадии оказывают физические свойства продукта.

Испытания

После критического сравнения для дальнейшего рассмотрения останется три — четыре типа сушилок. Окончательная оценка этих сушилок требует проведения испытаний на экспериментальных установках. Эти испытания должны установить: оптимальные условия работы, способность сушилки обрабатывать материал, качество и характеристики продукта, размеры и стоимость оборудования. Основные заводы сушильного оборудования обычно подготовлены к проведению подобных испытаний. Иногда простые лабораторные опыты могут служить основанием для уменьшения числа рассматриваемых сушилок.

Поскольку стоимость сушилки заводского масштаба достаточно велика, обширные предварительные испыта-

ния оправдываются тем, что с их помощью устанавливается нужный тип сушилки и оптимальные условия работы. Когда установлена сушилка данного типа и размеров, то характеристики продукта и скорость сушки можно изменять только в относительно узких пределах. Поэтому гораздо экономичнее и удобнее экспериментировать на установках малого масштаба, чем на спроектированных и установленных сушилках.

Окончательный выбор

Располагая полученными при испытаниях размерами и рабочими характеристиками сушилок, надо установить на заводе-изготовителе их стоимость и объем гарантий. Стоимость оборудования, стоимость его установки, производственные расходы, качество продукта, рабочие данные и диапазон регулируемости сушилок являются необходимыми данными для оценки и окончательного выбора.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Brown et al., Unit Operations, New York, 1950. — Coulson, Richardson, Chemical Engineering, vol. II, New York, 1955. — Hirsch, Die Trockentechnik, Berlin, 1932. — Krischer, Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Berlin, 1956. — Lapple, Clark, Chem. Eng., 62 (10), 191 (1955). — Lapple, Clark, Dybdal, Chem. Eng., 62 (11), 177 (1955). — Symposium on Drying, Ind. Eng. Chem., 30, 384—397, 506—514, 993—1010, 1115—1158 (1938). — Treybal, Mass-transfer Operations, New York, 1955. — Walker, Lewis, McAdams, Gilliland, Principles of Chemical Engineering, 3 ed., New York, 1937. — Zimmetman, Lavine, Psychrometric Charts and Table, Industrial Research Service, Dover, 1945.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К СЕДЬМОЙ ГЛАВЕ

Н. В. Дегтярев и др., Кондиционирование воздуха, Гостройздат, 1953. — Р. М. Ладженский, Кондиционирование воздуха, 3-е изд., Госторгиздат, 1962. — П. В. Учаскин, В. Н. Тетеревинок, Типовые агрегаты ЛЮТ для централизованных систем искусственного климата, Профиздат, 1952. — И. И. Чернобыльский и др., Теплоиспользующие установки для кондиционирования воздуха, АН УССР, 1958. — А. А. Пеклов, Кондиционирование воздуха в промышленных и общественных зданиях, 2-е изд., Киев, «Будивельник», 1967. — О. Я. Кокорин, Испарительное охлаждение для целей кондиционирования воздуха, Стройиздат, 1965. — А. В. Нестеренко, Основы термодинамических расчетов вентиляции и кондиционирования воздуха, 2-е изд., Изд. «Высшая школа», 1965. — Г. В. Архипов, Автоматическое регулирование кондиционирования воздуха, Профиздат, 1962. — А. В. Лыков, Тепло- и массообмен в процессах сушки, Госэнергоиздат, 1956. — М. Ю. Лурье, Сушильное дело, 3 изд.; Госэнергоиздат, 1948. — П. Д. Лебедев, Сушка инфракрасными лучами, Госэнергоиздат, 1955. — П. Д. Лебедев, Расчет и проектирование сушильных установок, Госэнергоиздат, 1963. — А. С. Гинзбург, Сушка пищевых продуктов, Пищепромиздат, 1960. — О. Кришер, Научные основы техники сушки, перев. с нем., ИЛ, 1961. — И. М. Федоров, Теория и расчет процесса сушки во взвешенном состоянии, Госэнергоиздат, 1955. — О. А. Кремнев, В. Р. Боровский, А. А. Долгинский, Скоростная сушка, Киев, Гостехиздат УССР, 1963. — Г. К. Филоненко, П. Д. Лебедев, Сушильные установки, Госэнергоиздат, 1952. — П. Г. Романков, Н. Б. Рашковская, Сушка во взвешенном состоянии, Изд. «Химия», 1968. — М. В. Лыков, Б. И. Леончик, Распылительные сушилки, Изд. «Машиностроение», 1966.

Глава восьмая

АДСОРБЦИЯ И ИОНООБМЕН

Н. Хайстер (N. K. Hiester), Т. Вермелен (T. Vermeulen),
Г. Клейн (G. Klein)

Перевод и редакция М. И. КУРОЧКИНОЙ

СОДЕРЖАНИЕ

Теория сорбции	523
<i>Статика сорбционных процессов</i>	523
Природа сорбентов	523
Физические свойства сорбентов	525
Межфазовое равновесие	535
Эмпирические уравнения сорбции	536
Равновесие многокомпонентных смесей	540
<i>Кинетика сорбционных процессов</i>	541
Диффузия в твердой фазе	541
Влияние жидкой (газовой) фазы	542
Эквивалентный коэффициент массопередачи в жидкой фазе	543
Определение скорости реакции	543
<i>Сорбционные процессы</i>	546
Периодические процессы	546
Неподвижный слой	548
Непрерывные противоточные процессы	551
<i>Методы расчета адсорбции</i>	554
Периодические процессы	554
Непрерывный противоточный движущийся слой	557
Процессы с неподвижным слоем	561
Циклические процессы	572
Применение вычислительной техники	573
<i>Литература</i>	574

ТЕОРИЯ СОРБЦИИ

СТАТИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИРОДА СОРБЕНТОВ

Твердые сорбенты для поглощения различных веществ используются в гранулах или тонкоизмельченными. В обоих случаях наружная поверхность частиц по сравнению с внутренней обычно имеет пренебрежимо малую сорбционную емкость. Как показано Моне¹, почти во всех сорбентах микропоры составляют от 5 до 60% общего объема пор. Если средний диаметр микропор больше 150 Å, то сорбент называется микрокристаллическим или пористым, если меньше 5 Å — смолистым (ионитом). Межмолекулярное притяжение между твердыми частицами сорбента и отдельными частицами растворенного вещества — сорбтива (частицы эти проникли в микропоры из газа или жидкости) — может быть причиной того, что такие растворенные частицы удерживаются на сорбенте избирательно и таким образом отделяются от несущей фазы.

В табл. VIII-1 дана классификация известных сорбционных процессов в зависимости от агрегатного состояния сорбируемого вещества и структуры сорбента.

ТАБЛИЦА VIII-1

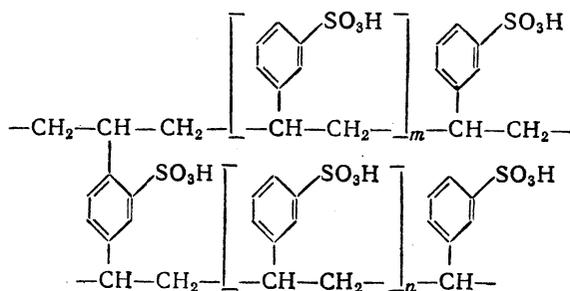
Классификация сорбционных процессов

Субстрат (движущаяся фаза)	Сорбент (твердая фаза)		
	Пустоты заполняются субстратом		Пустоты заполняются несмешивающейся или медленно испаряющейся жидкостью
	смола (растворение)	микрокристаллический сорбент (пенетрация)	
Жидкость	Ионообмен	Адсорбция (на поверхности или в решетках)	Дробная экстракция
	Экстрагирование	Диализ	
Газ	Абсорбция	Адсорбция	Дробная абсорбция

Ионообмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойством обменивать ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе.

В качестве ионитов прежде использовались природные соединения типа неорганических полимеров силикатов микрокристаллической структуры — алюмосиликаты, называемые цеолитами («зеленые пески»). Однако применение их было ограничено такими недостатками, как нестойкость в сильных кислотах и щелочах, а также плохая воспроизводимость явлений. Они были заменены окисированными (карбоксилированными) или сульфированными углями (рис. VIII-1). В настоящее время большинство наиболее часто используемых ионитов получено из синтетических смол — обычно из полистирола, полимеризованного с дивинилбензолом (чтобы обеспечить необходимое количество сшивок¹). Эти иониты проницаемы только для молекул, размеры которых меньше диаметра пор.

Приводим структурную формулу катионита (сульфированного полистирола):

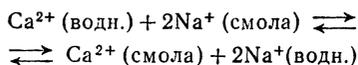


Катионообменные смолы (катиониты) обычно содержат связанные сульфогруппы —SO_3^- , реже карбоксильные —CO_2^- , фосфорнокислые —PO_3^{2-} , фосфиновые >PO_2^- и т. д. Анионообменные смолы (аниониты) включают в себя четвертичные аммониевые группы (сильноосновные) NR_3^+ или другие амины (слабосильные), например, $\text{—NR}_2\text{H}^+$ и т. д.

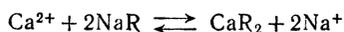
Ионообмен можно характеризовать как обратимую реакцию между химически эквивалентными количествами.

¹ Обычно иониты (сульфосмолы и четвертичные аммониевые основания) изготавливаются из сополимера стирола и дивинилбензола. Активные группы присоединяются к ним хлорметилированием, аминированием и сульфированием. На удлиненных полимерных цепях, образованных стиролом, введение дивинилбензола вызывает появление разветвлений и мостиков между цепями. Процентное содержание дивинилбензола в таком трехмерном сополимере называют процентом сшивки или мостишкообразования. — Прим. ред.

Например, для катионообмена:



или



где R — одновалентный анион в полиэлектролитной решетке обменной фазы. Как почти во всех сорбционных процессах, твердый сорбент (ионит) должен сохранять свои свойства в течение всего времени его использования (с помощью регенерации — обработки раствором,

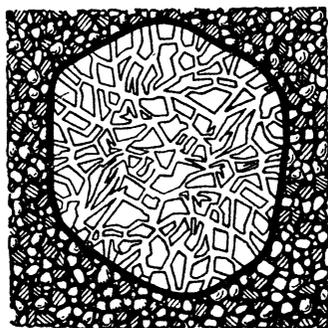


Рис. VIII-1. Гранула активированного угля.
Средний диаметр пор $5 \cdot 10^{-6}$ м.

содержащим ион, первоначально присутствующий в твердой основе). При постоянном избытке этого иона во время регенерации равновесие реакции смещается влево, восстанавливая смолу в первоначальное состояние.

Ионообмен между сильными электролитами обычно идет до тех пор, пока не используется стехиометрическая емкость ионита; полная сорбционная емкость практически постоянна, не зависит от состава обрабатываемого раствора. Исключение наблюдается только, когда слабая кислота или основание вводится в смолу или в раствор (или в обе фазы); тогда действительная емкость смолы может быть намного меньше, чем стехиометрическая. Пример этого явления — неполное удаление кремневой кислоты H_2SiO_3 в анионной ступени при деминерализации воды в ионообменной установке. Синтезированные хелатные ионообменные смолы показали необычно высокую селективность отдельных катионов; некоторые такие смолы имеют промышленное значение и применение их выгодно. Обзор исследований в этой области сделан Хейлом¹. Ниже приведены следующие характерные типы таких соединений:

1. Полистирольная матрица (сетка), содержащая амидоацетатные группы, которые проявляют особенно сильную селективность к меди, никелю, кобальту и трехвалентному железу².

2. Феноло-формальдегидная матрица с фенолом, замещенным частично или полностью на 8-хинолин³.

3. Феноло-формальдегидная матрица с фенолом, замещенным на *m*-фенилендиглицин или *o*-аминофенол⁴.

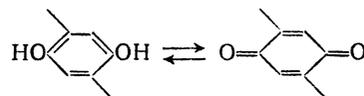
4. Полистирольная матрица, пропитанная раствором трибутилфосфата в перхлорэтилене⁵.

5. Полиакрилатная матрица с низким процентным содержанием дивинилбензола, в котором карбоксильные группы превращаются в способные к енолизу дикетоны⁶.

6. Полимеры, содержащие связанные группы порфирина⁴.

7. Полистирольная матрица, восстановленная и нитрированная для получения структуры, аналогичной гексаниродифениламинату, который обладает избирательностью к калию в присутствии натрия (по данным Скогсеяда, цитируется по Кунину⁵).

Были проведены исследования по изготовлению гранулированных ионитов для электрохимических⁶ процессов (приведения ионных или восстановительных реакций). Смолы для этих целей синтезировали Кассиди с сотрудниками⁷, Маннеке⁸, а также Соловей и Шварц⁹. Они включали группы гидрохинона в структуру полимера с осуществлением следующей реакции:



Грегор с сотрудниками¹⁰ применили полнитолиролы для тех же самых целей:



Смолы этих двух типов могут увеличить или понизить валентность некоторых наиболее чувствительных ионов металлов, не влияя на другие свойства обрабатываемого раствора. Они также пригодны для удаления растворенного кислорода из воды, предназначенной для питания котлов. Промышленное применение таких ионитов вполне осуществимо.

Адсорбция. В процессе адсорбции используются в качестве поглощающих веществ естественные или синтетические материалы микрокристаллической структуры.

Твердое (сорбент) и растворенное (сорбтив) вещества селективно взаимодействуют на поверхностях пор по всей структуре твердой фазы; причем площадь поверхности пор достигает $100 \text{ м}^2/\text{см}^3$ (для цилиндрической поры диаметром меньше 200 \AA или $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$). При повышенных температурах (обычно выше 200°C) адсорбция может осуществляться с помощью химической реакции (или за счет химических связей), — это так называемая хемосорбция. Разделение обычно идет при усло-

¹ Gregor, Taifer, Citarel, Becker, Ind. Eng. Chem., 44, 2834 (1954).

² Small, Dow Chemical Co. частное сообщение.

³ McBurney, US Pat. 2613200.

⁴ Lautsch et al., J. Polymer Sci., 8, 191 (1952).

⁵ Kunin, Ion Exchange Resins, Wiley, 1958, p. 103.

⁶ Хотя примененные ионообменные смол в электрохимических процессах еще не получили широкого распространения, однако для разделения веществ можно использовать так называемую электромиграцию (движение ионов под действием электрического поля в среде, образуемой влажной смолой) и электролиз (диффузия через ионообменную мембрану). Ионообменные мембраны обычно изготовляют из сульфополистирола (катионообменные) или полистиролчетвертичного аммониевого основания (анионообменные). — Прим. ред.

⁷ Cassidi et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 1610, 1615 (1953).

⁸ Manecke, Angew. Chemie, 71, 646 (1959).

⁹ Soloway, Schwartz, Sci., 121, 73 (1955).

¹⁰ Gregor et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 3675 (1955).

¹ Hale, Research (London), 9, 104 (1956).

² Hale, Thomas, Pepper, Brit. Pat. 767821, Morris, US Pat. 2888441.

³ Pennington, Williams, Ind. Eng. Chem., 51, 759 (1959).

виях, когда силы притяжения слабее и менее определены, чем химические связи; в этом случае имеет место физическая адсорбция.

Существует аналогия между процессом адсорбции и процессом конденсации молекул газа или кристаллизации из жидкости. Селективное действие адсорбции наиболее четко выражено в мономолекулярном слое сорбтива, находящемся у твердой поверхности сорбента, однако селективность может существовать и при высоте слоя в три или четыре молекулы.

Адсорбционная емкость сорбента по растворенному веществу склонна к увеличению с ростом концентрации растворенного вещества в жидкой фазе.

В качестве адсорбентов большей частью используют активированный уголь, силикагель, алюмогель, фуллерову землю и другие глины.

Молекулярные сита представляют собой класс синтетических адсорбентов, получаемых из алумосиликатов, подвергнутых нагреванию для удаления гидратационной воды. Они обладают высокой пористостью; поры (фактически вакансии в кристаллической решетке) одинакового размера, близкого к размерам молекул.

Молекулярные сита избирательно адсорбируют только небольшие молекулы определенной формы и обладают специфическим средством к ненасыщенным и полярным молекулам. Вакансия решетки может иметь диаметр, равный 4 или 5 Å, в зависимости от того, находится исходный алумосиликат в натриевой или кальциевой форме. Молекулярные сита первоначально применялись при обработке газов, но они также эффективны для сушки органических жидкостей¹⁻³.

Диализ представляет собой также один из способов разделения веществ, основанный на различии размеров молекул, находящихся в исходном растворе. Способ заключается в использовании гранул проницаемого и сильно сольватированного материала (какие, в частности, используются при мембранном диализе), как, например, целлюлоза⁴. Гранула поглощает «кристаллоидные» частицы растворенного вещества (ионы или молекулы) диаметром 10—15 Å, но полностью отталкивает частицы «коллоидных» материалов, более крупных по размеру. Регенерация твердой фазы заключается в промывке потоком свободной от растворенного вещества жидкости и дает возможность освободиться от частиц кристаллоида и перевести их в раствор, подготовив таким образом гранулы сорбента к новому циклу.

Адсорбционный и экстракционный методы разделения. В основе этих методов, проводимых с использованием твердых сорбентов, лежит различие в растворимости. Фазовое состояние молекул растворенного вещества изменяется — каждая молекула растворенного вещества окружается плотным слоем молекул сорбента. При этом сохраняются характерные особенности процессов сорбции и экстракции: в первом случае несущая растворенное вещество фаза (субстрат) — газ, во втором — жидкость. Основой этого процесса является пропитывание аморфных полимерных материалов, причем молекулярный перенос идет быстрее в случае применения мембран или пленок. Примерами служат разделение сжиженных газов или легких органических гомологов (CH₄, CH₃Br) с помощью поливинилхлорида, этилцеллюлозы или силиконового каучука.

Особым случаем сорбционной экстракции является процесс ионного извлечения (или электролитического

извлечения), который осуществляется с применением обычных ионитов¹. Ионобменная смола пересыщается такими же подвижными ионами (катионами или анионами — в зависимости от типа смолы), какие находятся в растворе. Таким образом экстрагируются нейтральные неводные вещества — спирты, карбоновые кислоты и кетоны с относительно низким молекулярным весом.

Другим случаем сорбционной экстракции является так называемое ионное торможение. Для этой цели катионный мономер полимеризуется внутри сетчатой структуры (матрицы) предварительно полученной ионнообменной смолы, или наоборот, полученная структура иногда называется *snake in cage* — полиэлектролитом. В регенерированном виде эта матрица может содержать катионные группы в водородной форме или анионные группы в гидроксильной. При введении сильного электролита вытесняются ионы H⁺ и OH⁻ и происходит нейтрализация; смола таким образом становится насыщенной ионами, содержащимися в обрабатываемом растворе. Регенерация производится водой. При гидролизе групп смолы в субстрат выделяются освобожденные ионы.

Другим способом сорбции с фазовым превращением, широко используемым для химического анализа, но имеющим потенциальные возможности и для промышленного применения, является распределительная хроматография. Сорбент представляет собой истинную жидкость, нерастворимую или нелетучую по отношению к субстрату, содержащемуся в порах твердого гранулированного несущего материала, который обычно относительно инертен. Так как такие сорбенты могут быть также использованы и для процессов насыщения, то разделение, в зависимости от движущей силы, называется распределительной абсорбцией или распределительной экстракцией. В большинстве случаев такой раствор жидкости может быть разделен в стандартном оборудовании типа противоточной колонны.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ

Данные о промышленных материалах для двух важнейших типов сорбции приведены в табл. VIII-2 и VIII-3. Табл. VIII-2 содержит данные об адсорбентах, а табл. VIII-3 — катионо- и анионообменниках и других подобных материалах. Цель этих таблиц двойная: 1) помочь инженеру выбрать материалы, пригодные для определенной цели; 2) дать значения основных физических свойств (и литературный источник для дополнительных сведений) сорбентов, описанных в технической литературе и известных под определенным торговым названием (в таблицы входят также некоторые материалы, производство которых уже прекращено или которые имеют теперь другое название или марку). Приведенные значения плотностей и пористостей носят ориентировочный характер. В общем, данные, полученные в промышленных условиях, следует использовать с осторожностью.

Для адсорбентов обычно приводятся значения плотности, которую называют насыпной плотностью $\rho_{нас}$ (масса сухого материала на единицу насыпного объема).

Плотность сухих частиц ρ_c связана с $\rho_{нас}$ и порозностью (долей свободного объема) плотного слоя следующим образом:

$$\rho_c (1 - \varepsilon) = \rho_{нас} \quad (\text{VIII-1})$$

¹ Milton, US Pat. 2882243-4.

² Breck, Reed et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 5963, 5972 (1956).

³ Griesmer, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 55, (24), 45 (1959).

⁴ Monet, US Pat. 2773028.

⁵ Simpson, Wheaton, Chem. Eng. Progr., 50, 45 (1954).

Физические свойства адсорбентов

Материал и его основное назначение	Форма частиц ¹	Размеры частиц, мм	Внутренняя пористость x , %	Порозность ϵ , %	Насыпная плотность, кг/м ³	Средний диаметр пор, А	Площадь адсорбирующей поверхности, м ² /г	Адсорбционная емкость, г/г сухого адсорбента	Торговое название
<i>Оксид алюминия</i>									
Активная окись алюминия (переходная) Применение: сушка газов и жидкостей; катализатор; основа катализатора; обесфторивание алкилатов; нейтрализация смазочных масел	Г	6—2,4 и т. д.	875	...	210	0,14 ²	Алкоа F-1, F-3, F-7
	Г	0,85—0,25	750	...	310	...	Фильтрол 95
	Г	Различные	25	49	795	34	250	0,14 ²	Рейнольдс R-2101 = RA-1, R-2102 = RA-3
	Ц	4,6	...	40	690	...	310	...	Фильтрол 86
	Т	25×16	60	...	1360	...	0,5	0,14 ²	Пористая таблетированная окись алюминия T-71
	Ш	4,75—2,4 и т. д.	40	39	835	20—80	350	...	Активная окись алюминия А, RA, S
	Ш	6—2,4 и т. д.	...	45	720	64	360	0,20 ²	Активная окись алюминия фирмы Кайзер KA-101
	Ш	0,1—0,04	...	35	770	...	400; 310	...	Фильтрол 90, 106
	Ш	6—3,4	880	...	350	0,21 ²	Алкоа-гель, тип H-151
	Т	25—3,2 ³	30; 47	42	815	136; 99	90; 190	...	Харшо Al-0104T, Al-1404T
Осушитель (прямое назначение), пропитанный CaCl ₂	Г	6—2,4 и т. д.	960	0,21 ²	Алкоа F-5
	Ш	6—2,4	880	~ 50	~ 250	...	Алкоа F-10; активная окись алюминия CR
Каталитическая окись алюминия (с низким содержанием соды)	Ш	6—2,4	880	~ 50	~ 250	...	Алкоа F-10; активная окись алюминия CR
Активированный боксит	Ц, Г	2,4—0,85 и т. д.	35	40	~ 850	~ 50	...	0,04—0,2 ⁴	Флорайт; осушитель флорайт; активированный боксит
Хроматографическая окись алюминия	Г	2,4—0,075	1080	...	210; 150	...	Оксид алюминия Алкоа гамма F-20, XF-21
	Ш, П	0,6—0,1; П	~ 880	20—80	160	...	Хроматографическая окись алюминия
кислая (pH = 4)	Г	0,125—0,075 ³	865	Кислая Al ₂ O ₃ фирмы Воулм; Био-рад AG-4
нейтральная (pH = 7)	Г	0,125—0,075 ³	865	Нейтральная Al ₂ O ₃ фирмы Воулм; био-рад AG-7
щелочная (pH = 10)	Г	0,125—0,075 ⁵	865	Основная Al ₂ O ₃ фирмы Воулм; био-рад AG-10
<i>Силикатные адсорбенты</i>									
Алюмосиликаты Применение: селективная адсорбция (по размерам и форме молекул); сушка; основа катализатора	Ц, Ш, П	1,6 или 3,2	45—55	36	~ 705	...	770	...	Молекулярные сита Линде 4А, 5А, 13Х
	П	Различные	...	34	~ 660	0,22 ⁶	Микротрапс
	Ц	0,075	800	0,65 ⁷	Волклей
	Ц	1,6 или 3,2	30	30	705	...	550	...	Силипорайт K-10 ⁸ , K-20 ⁹

Глина, обработанная кислотой Применение: очистка нефтяных фракций, растительных масел, соков, основа катализаторов	П	480-720	225-300	Кларсил PC, LC, LE; Филт-рол 1,4 Филтрол 110, 120
	Ц, Ш	3,8	40	850	100	
Силикагель с окисью магния	Г	Различные	33	25	~ 480	300	Флорисил; магнезол
	Г	»	~ 54	40	480-640	130-250	
Фуллерова земля Применение: такое же, как и у глины	П	610	250	Флорекс (правильный, прокаленный); кларсил PCS-G, секасайт Кларсил PCS
	Ц	Различные	75-80	50	270-480	1,2-20	
Инфузорная земля (диатомит)	П	144	25-50	Селайт; кларсел; хромосорб; дикалайт Таммс 680 мультисел; селайт; кларсел; дикалайт
	Г, П	Различные	~ 70	35-43	~ 400	140	~ 320	1,0 ⁶	
Силикагель Применение: осушка газов, разделение углеводородов, основа катализаторов	Г	»	35-40	30-40	640-770	25-50	500-900	0,4-0,5 ⁶	Дэвисон силикагель ¹³ Секагель V, B; сорбсил, UCC, CG-60M; Дэвисон; Игл Мобиль сорбид R, W
	Ш	3,2 и т. д.	34	36	800	21	650	0,4	
	П	480	20	700	
<i>Угли</i>									
Из скорлупы орехов Применение (для всех углей): обработка водой, газоочистка, восстановление и очистка растворов; обесцвечивание натуральных продуктов	Г	Различные	~ 50	~ 37	430-515	20	800-1100	45 ¹⁰	Актикарбон NC-35, NC-45; Барнеби-Чени AC, KR, G, PC, PL; кокранекс FCB; Колумбия L ¹⁴ ; Гедлер G-32 ¹⁵ ; Питсбург PCB Барнеби-Чени YF-6, JF-6; JU-6 (высокая емкость)
	П	60-80	45	320-350	30	1200	
Древесные	Г	Различные	55-75	~ 40	160-560	20-40	625-1400	6-9 ¹¹	Актикарбон (различные сорта); кокранекс FCN; норит (различные сорта); нучар С Дарко KB; норит (различные сорта); нучар Аква, WA, B, C Дарко G-60 Карбораффин Норит (различные сорта); сорборит III
	П	160-560	600-1200	
Торфяные	П	350-450	700-800	Суперсорбон IV; сольворбон Дарко гранулар Кокранекс FCP; Питсбург (различные сорта) Барнеби-Чени MN-3 Регесолв
	П, Г,	43	40	305	32	800	
Каменные	Ц, Г,	2,4 и т. д.	~ 55	40	240-515	30-40	500-1600	Дарко DC, S-51, BG; гидро-дарко В
	П	
Каменные	Ц	4,0-2,85	40-50	37	~ 340	~ 22	1300	Дарко гранулар Кокранекс FCP; Питсбург (различные сорта) Барнеби-Чени MN-3 Регесолв
	Г	Различные	65-75	45-50	320-480	20-38	500-1200	~ 0,40 ¹²	
Каменные	Г	1,7-0,6	40	~ 480	60-65	800-1100	Актикарбон (различные сорта); бензокарб Дарко DC, S-51, BG; гидро-дарко В
	Г	80	40	450	22	1100	50 ¹⁰	
Каменные	Ц	0,3	45	40	480	1500	Актикарбон (различные сорта); бензокарб Дарко DC, S-51, BG; гидро-дарко В
	Ц	3-5	70-75	30	400-560	~ 25	~ 1400	
Каменные	П	400-480	600-700	Дарко DC, S-51, BG; гидро-дарко В
	П	

Материал и его основное назначение	Форма частиц	Размеры частиц, мм	Внутренняя пористость x , %	Порозность e , %	Насыпная плотность, kg/m^3	Средний диаметр пор, Å	Площадь адсорбирующей поверхности, m^2/g	Адсорбционная емкость, g/g сухого адсорбента	Торговое название
Нефтяные	П	Различные	70—85	26—34	450—540	18—22	800—1100	0,6—0,7 ¹⁶	Колумбия (различные сорта)
Костные или подобные	Ц	Различные	~ 65	32	530	18—22	1000	0,65 ¹⁶	Колумбия
Другие неорганические материалы	П	»	50—55	18	640	100	115	Костный уголь
	Г	»	50—55	15	640	200	95	Синтэд
Ангидрит $CaSO_4$ (осушитель)	Г	Различные	38	45	960	0,12 ¹⁷	Драйерайт
Окись железа (адсорбент)	Г	4,75—3,35	22	37	1440	20	0,5 ¹⁸	Гёдлер G-42
Окись магния	Ц	70—80	45	400	2	
Органические материалы									
Пористые смолы (обесцвечивание)	Г	1,0—0,3	Асмит 224; деколорайт; вофатит Е; пермутит DR; дуолайт S-35 ¹⁴
Смолы на основе фенолов (обесцвечивание)	Г	1,7—0,3	35	~ 350	3	Дуолайт S-30
Смолы на основе ароматических аминов	Г	1,0—0,3	~ 65	640—800	Вофатит EW, EZ; асмит 173, 173 NP
Смолы на основе четвертичных аммониевых оснований (Cl ⁻ -форма)	Г	1,0—0,3	~ 65	640—720	Асмит 259 N, 261
Медноаминовые смолы (удаление O_2)	Г, Ш	1,7—0,3	35	480	0,12 ¹⁹	Дуолайт S-10

¹ Г — гранулы; Ц — цилиндрики; Т — таблетки; Ш — шарики; П — порошок.

² По воде; относительная влажность $\phi = 60\%$.

³ Допускаются различные размеры.

⁴ По воде; условия испытаний точно не установлены.

⁵ Незначительные отклонения для каждого изготовителя.

⁶ По воде; относительная влажность $\phi = 100\%$.

⁷ Окрашенные вещества; условия испытаний точно не установлены.

⁸ Диаметр отверстий 4 Å.

⁹ Диаметр отверстий 5 Å.

¹⁰ Ускоренные испытания по хлорпикрину.

¹¹ По фенолу.

¹² По бензолу; температура 20° С и парциальное давление 7,5 мм. рт. ст.

¹³ Сорт «промежуточной» плотности.

¹⁴ Производство прекращено.

¹⁵ Пропитано окисью железа.

¹⁶ По четыреххлористому углероду; условия испытаний точно не установлены.

¹⁷ По воде; условия испытаний точно не установлены.

¹⁸ По сере.

¹⁹ По кислороду.

Физические свойства ионообменных материалов

Материалы	Форма частиц ¹	Насыпная плотность (сухой смоль), кг/м ³	Содержание влаги (на сухую массу), масс. %	Ожидаемое набухание при обмене, масс. %	Максимальная рабочая температура, ² °С	Рабочая концентрация водородных ионов (пределы рН)	Обменная емкость ионита		Торговое название
							сухого, г-экв/г	влажного, г-экв/мл	
<i>Сильнокислотные</i>	(Формы Na ⁺ , 16—50 меш, ε = 40%; исключения отмечены)
Сульфированный полистирол	Ш	См. ³	~120	1—13			
1% сшивок	...	705	91	5,8	0,35	Амберлит ⁴ IR-120, XE-176 W; диаион SK-1; дауэкс ⁵ 50, 50-W ⁶ , пермутит Q = ионак C-240 ⁷
2% »	...	720	82	5,5	0,7	Диаион SK-1; дауэкс ⁵ 50, 50-W; пермутит Q = ионак C-240 ⁷
4% »	...	750—815	68	35	5,3	1,3	Диаион SK-1; дауэкс ⁵ 50, 50-W; дуолайт C-20; имак C-22 ⁷ ; кастелл C-300, C-300P ⁸ ; пермутит Q = ионак C-240 ⁷ ; цеокарб 225 = церолит 225; цеоллекс SA-LX
5—5,5% »	...	770—785	58—65	~5,1	1,4—1,6	Амберлит ⁹ IR-112 ¹⁰ , IR-120 ⁴ , XE-100; дауэкс 50 ⁵ , 50-W; дуолайт C-20, C-21 ¹¹ , C-25 ⁸
8—8,3% »	...	785—850	44—53	7—10	4,8—5,1	1,9—2,2	Алласион GS ⁷ ; амберлит ^{5,9} IR-120; XE-77 (H ⁺), XE-163 (Li ⁺); XE-169 (NH ₄ ⁺), XE-218 (Li ⁺); амберлит 15 ⁸ ; кокранекс CRB, CRJ, CRZ-W; диаион SK-1; дауэкс ⁴ 50, 50-W = = налсит ⁷ HGR, HGR-W; дуолайт C-20 = чемпро C-20 ¹¹ ; дуолайт C-27; имак C8P ⁸ ; ион-X ¹² ; леватит S-100, S-115 ¹³ ; пермутит Q = ионак C-240 ⁷ ; кастелл C-300; вофатит KPS-200; цеокарб 225 = церолит 225 ⁷ ; цеоллекс SA-MX
количество сшивок не определялось	...	800—895	48—50	4,5—5,2	1,9—2,2	Амберлит ⁹ IR-112 ¹¹ , 200; катион G-300; кокранекс CRV; пермутит RS, 50, C-50-D; пермутит QPHF = = ионак C-244; резекс P; катионитная смола ¹¹ ; вофатит KPS ¹²
9% сшивок	...	~815	~48	5,1	~2,2	Алласион CM ⁷ ; дуолайт C-27
10% »	...	800—860	40—50	5	4,3—5,1	1,9—2,2	Амберлит ⁹ IR-120, IR-122; аминек M-5 ¹⁴ ; кокранекс-CRC, CRC-X; дауэкс ⁴ 50 ⁷ , 50-W = налсит HGR, HGR-W; дуолайт C-20; имак C-12 ^{7,8} , C-26 ^{11,15} ; пермутит QB = ионак C-250

Материалы	Форма частиц	Насыпная плотность (сухой смолы), кг/м ³	Содержание влаги (на сухую массу), масс. %	Ожидаемое набухание при обмене, масс. %	Максимальная рабочая температура, °С	Рабочая концентрация водородных ионов (пределы pH)	Обменная емкость		Торговое название
							сухого, г-экв/г	влажного, г-экв/мл	
Сульфированный полистирол (прод.) 12% сшивок	Ш	895	40-48	4,9-5,1	2,0-2,2	Амберлит ⁹ IR-120, IR-124 ¹³ ; дианон SK-1; дауэкс ^{4,7} 50, 50-W = налсит ⁷ HDR, HDR-W; дуолайт C-20 = чемпро ¹¹ C-20; имак C12P ⁸ ; кастел C300 AGQ; пермутит Q = ионак C-255
14% >	Ш	1000	40-48	4,5	2,5-3,0	Аллацион SM ⁷
16% >	Ш	38-48	Дианон SK-1; дауэкс ⁵ 50, 50-W; имак C16P ⁸ ; пермутит QD = ионак C-260 ⁷ ; цеоллекс SA-HX
Сульфированная фенольная смола	Г	705-800	44-52	7	~70	См. ¹⁶	1,9-2,9	0,6-1,2	Амберлит IR-1 ¹⁰ ; дианон BK; дауэкс 30 ¹⁵ = налсит MX ¹⁵ ; имак C-11; ионак C-200; леватит KS, KSN ¹⁵ ; резекс; вофатит D, F, K, KS; цеокарб 215 = церолит 215; цеорекс
Смола на основе фенол-метилсульфокислоты	...	690-770	50	~9	~75	См. ¹⁶	1,9-2,9	0,6-0,9	Акуолит C-131; амберлит IR-100 ¹¹ , IR-105 ¹¹ ; био-рекс 40 ⁷ ; дуолайт ⁷ C-3, C-10; леватит PN; вофатит P; цеокарб 315
Алкилсульфированная целлюлоза	В	~320	См. ¹⁶	4-10	~0,2	0,05	Целлекс SE; селектацел SM
Сульфуголь (смесь ионов сильных и слабых кислот)	Г	800	50	~55	2-12	1,7	0,7	Аллацион С, СР; кокранекс ССА; дусарит S (Na ⁺ , H ⁺); ионак C-150 = цеокарб; конвертат; пермутит S-53 (Ca ²⁺); пермутит C30-N, C40-P; соукол; цеокарб Na, HI
<i>Слабокислотные</i>									
(карбоксильные — исключения отмечены)	~82				(H ⁺ -форма; 16-50 меш; ε = 40%; исключения отмечены)
Акриловые или метакриловые	Ш	~82				
количество сшивок не определялось	...	720	57	100	5-14	11,0	3,5	Амберлит IRC-50 ^{4,9}
5% сшивок	...	720	~52	5-14	10,0	3,5	Кокранекс CRI; пермутит H-70 = ионак C-270

средняя сетчатая структура	...	~ 800	~ 52	5-14	9,5	3,7	Алласион СС; имак 25; кастел С-100; пермутит С; вофатит CP ¹² (Na ⁺); цеокарб 226 = церолит 226
10% сшивок	См. ¹⁴	720	44	5-14	9,0	3,5	Био-рекс 70; дуолит CS-101; пермутит Н-70 = ионак С-270
Фенольные и побочные продукты	Г	~ 800	~ 50	< 10	~ 40	7-12	1,9	0,8	Дуолайт CS-100
							2,5	1,1	Вофатит CN (Na ⁺); цеокарб 216 = = церолит 216 (Na ⁺)
							4,0	~ 1,6	Имак С-19; леватит СНО
							5,0	1,9	Пермутит Н = ионак С-265
							См. ¹⁶	См. ¹⁶	Имак С-25; леватит С; вофатит С
Фенолфосфоновая кислота	3,3	1,4	Дуолайт ES-65
Полистиролфосфоновая кислота	Ш	740	40	...	~ 95	4-12	6,6	3,0	Био-рекс 63 (Na ⁺) ¹⁴ ; дуолайт С-61 ¹¹ , С-63; налсит X-219
Полистиролфосфоневая кислота	Ш	740	40	...	~ 115	4-12	6,0	2,7	Био-рекс 62 (Na ⁺) ¹⁴ ; дуолайт С-60 ¹¹ , С-62
Поливинилсерная кислота	Бэггенхейм CFB-P
Полистироламинодидецилкарбоновая кислота	Ш	...	71-76	4-14	1,1	0,33	Челекс 100; дауэкс А-1
Неорганические материалы	Г
сырой песок (Na ⁺)	...	1350	2	Не набухает	60	6-8	~ 0,14	~ 0,18	Кокранекс CGH; ионак С-50; цеодур; церолит
алюмосиликат	Г	560-960	...	То же	32	7-8	...	0,4-0,6	Кокранекс CSL; декалсо (H ⁺ , Na ⁺); декалсо F, Y; дусил (Na ⁺); налсолит; пермутит F, T (K ⁺) = ионак С-101, С-102 (K ⁺); церват; цонолит оге (Mg ²⁺)
алюмосиликагель (Na ⁺)	...	835	~ 55	» »	40	7-8	1,4	0,53	Декалсо = ионак С-100
фосфат циркония	...	900	1,8	Био-рад ZP-1 ¹⁴
вольфрамат циркония	...	1600	0,8	Био-рад ZT-1 ¹⁴
молибдат циркония	...	800	0,5	Био-рад ZM-1 ¹⁴
фосфомолибдат (NH ₄ ⁺)	0,2	Био-рад AMP-1 ¹⁴
Фосфоновая целлюлоза низкой емкости	В	~ 320	4-10	(Минус 100 меш)
	...	~ 320	~ 1,0	...	Целлекс Р (Na ⁺); селектацел Р (H ⁺ , NH ₄ ⁺); ватман Р-10
средней емкости	4	...	Ватман Р-40
высокой емкости	7	...	Ватман Р-70
Карбоксиметилцеллюлоза	~ 0,7	...	Целлекс СМ; селектацел СМ; ватман СМ-70

Материалы	Форма частиц ¹	Насыпная плотность (сухой смолы), кг/м ³	Содержание влаги (на сухую массу), масс. %	Ожидаемое набухание при обмене, масс. %	Максимальная рабочая температура, ² °С	Рабочая концентрация водородных ионов (пределы pH)	Обменная емкость		Торговое название
							сухого, г-экв/г	влажного, г-экв/мл	
<i>Сильноосновные</i>	(Cl ⁻ -форма, 16—50 меш; ε = 40 ⁰ /о; исключения отмечены)
Полистирольная матрица (типа триметилбензиламмоний ¹⁷)	Ш	См. ²⁷	...	1—13	
1—2 ⁰ /о сшивок	3,2	0,25	Дауэкс ⁴ 1 ⁶
4 ⁰ /о »	...	670	60	...	40 ¹⁹	...	3,45	0,90	Амберлит ⁵ IRA-401 ⁸ , IRA-401S, XE-75 ¹⁰ ; дауэкс ⁴ 1; цеоллекс SBI-LX
6 ⁰ /о »	...	690	~58	...	40 ¹⁹	...	~4,0	1,1	Амберлит IRA-402; кастел А500; цеоллекс SBI-MX
8 ⁰ /о »	...	720	56	15—20	50 ¹⁹	...	4,3	1,3	Амберлит ²⁰ IRA-400, XE-78 ²¹ ; кокранекс AL-AT; де-ацитит ²² FF = цеоллит ²² FF; дауэкс ⁴ 1 = налсит SAR
количество сшивок не определялось	...	640—720	42—56	3—20	50 ¹⁹	...	4,1	1,3	Алласнон AQ-17; амберлит IRA-405, IRA-425; диаион SA-100; дуолайт А-42; имак S5-30 ¹¹ , S5-40, S5-50, леватит М-500; пермутит ESB; пермутит S1 = ионак А-540; резанекс НВ; вофатит SBW, SBI, SBU
то же самое пористой структуры ⁸	...	~640	52—62	2—10	50	...	~4,0	1,0	Кокранекс AM-AY; диаион SA-101; дуолайт А-101, А101D; леватит MP-500; дауэкс 21K = налсит SBR-M, SBR-P; вофатит SBW
10—16 ⁰ /о сшивок	...	690	1,4—1,5	Дауэкс ⁴ 1; цеоллекс SBI-HX
Полистирольная матрица (типа диметилгидроксиэтилбензиламмоний)									
1—4 ⁰ /о сшивок	...	705	50 ¹⁸	3,2	0,8 ¹⁸	Дауэкс ⁴ 2; цеоллекс SBII-LX (4 ⁰ /о)
6 ⁰ /о »	...	720	1,2	Кастел А300; цеоллекс SBII-MX
8 ⁰ /о »	...	720	42	5—15	40 ¹⁹	...	3,4	1,4	Амберлит IRA-410; кокранекс AP-AQ дауэкс ⁴ 2 = налсит SAR
количество сшивок не определялось	...	~705	~42	...	40 ¹⁹	...	3,5—4,5	1,2—1,5	Алласнон AQ-27; амберлит IRA-411, XE-98 ¹⁰ ; диаион SA-200; дуолайт А-40, А-102; имак S 5-52; леватит М-11, М-600; пермутит ES; пермутит S2 = ионак А-550; пермутит А-300D

то же самое пористой структуры ⁸	...	~ 705	~ 42	...	40 ¹⁹	...	3,4	0,8-1,2	Аллассион DC-22; дианон SA-201; дуолайт A-102D; кастел A-500P; леватит MP-600
10-12% сшивок	...	720	1,2-1,5	Дауэкс ⁴ 2; цеоллекс SBII-HX
Продукты конденсации (фенольная матрица)	Г	720	40	...	2,3	0,8	Имак S-3; леватит MN; вофатит L-165
Продукт присоединения пиридиновых групп	50	10	40	...	4,3	1,4	Пермутит SK; SKB = ионак A-570, A-580, A-590
Триметиламиноэтилцеллюлоза	В	См. ¹⁶	...	4-10	0,6	...	Целлекс Т; селектацел TEAE
<i>Слабоосновные</i>	(ОН ⁻ -форма; 16-50 меш; ε = 40%; исключения отмечены)
Аминополстирол	Г, Ш	690	45	5-25	80	0-8	5,3-6,0	2,0-2,5	Аллассион AS, ADM; амберлит IR-45; кокранекс АН (Cl ⁻), де-ацидит F, H; дауэкс 3 = налсит WBR; дуолайт A-14 ¹¹ , A-114 ¹¹ ; имак A-20, A-21 ²³ ; Какен-Когаку КК-12; кастел A-200; леватит ²⁴ M, M-2, M-1, M-14; MII-59, MP-60 ⁸ ; мерк II; пермутит E, A240-A; вофатит M, NMD; церолит B ¹¹ = де-ацидит B ¹¹
	Г, Ш	400	52	5-20	90	0-8	~ 6,0	~ 1,1	Имак A-19, A-20 ²⁵ ; полиаминостирол
	Ш	670	50	~ 10	40 ¹⁹	0-10	4,5	1,5	Имак A-21 ²³ ; пермутит W = ионак A-315 ²⁵ (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻)
	Ш	670	50	...	90	0-6	3,5	1,3	Де-ацидит G = церолит G ²³ (Cl ⁻)
Аминоакриловые полимеры (или другие алифатические)	Г, Ш	720	60	~ 10	40 ¹⁹	0-10	6,0-7,0	1,5-2,0	Де-ацидит = ионак A-260 (SO ₄ ²⁻) ²⁴ ; де-ацидит 735 ²⁴ ; амберлит XE-168 ²³
	Г	640	50	~ 10	60	0-6	9,2	2,9	Био-рекс ²⁴ ; де-ацидит E = церолит E; Резанекс
Аминофенольные продукты конденсации	Г	515	45-50	15	40	0-8	9-10	2,5	Амберлит IR-4B; дуолайт A-7 ²⁴ (SO ₄ ²⁻); имак A-33, A-34 ¹³ ; пермутит A-230, A 230-A
	Г	480	45	~ 15	60	0-10	7-8	1,9-2,1	Дуолайт A4 (SO ₄ ²⁻) ²³ , A6 (SO ₄ ²⁻) ²³ ; пермутит CCG = ионак A-330 (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻)
Эпоксиполиамины	...	690	~ 55	...	80	...	9,1	2,9	Дуолайт A-30T ²³ ; имак A-13T ²³ , A-17, A-27
Оксид циркония (гель)	Г В	800 ~ 320	0,8	Био-рад H-20-1
Аминоэтилцеллюлоза	1,0	...	Ватман AE-50
Диэтиламиноэтилцеллюлоза	~ 0,8	...	Целлекс D; селектацел DEAE; ватман DE-50; машерли-нагель DEAE
трет-Аминоцеллюлоза	0,3	...	Целлекс E; селектацел-эктеола; машерли-нагель эктеола

Материалы	Форма частиц	Насыпная плотность (сухой смолы), кг/м ³	Содержание влаги (на сухую массу), масс. %	Ожидаемое набухание при обмене, масс. %	Максимальная рабочая температура ² , °С	Рабочая концентрация водородных ионов (пределы pH)	Обменная емкость		Торговое название
							сухого, г-экв/г	влажного, г-экв/мл	
<i>n</i> -Аминобензилцеллюлоза	0,4	...	Целлекс РАВ
Декстрен-полимер, диглиаминоэтил	DEAE-сефадекс
<i>Среднеосновные</i>									
Эпоксиполиамины (и родственные структуры)	Ш	690	55	3	80	...	8,8	2,7	Аллассион АW, АW-3; дуолайт А-30, А-30В (25%) ²⁶ , А-70 ¹¹ ; кастел А-100
	Ш	655	~ 55	8,0	2,5	Кокранекс АV; дуолайт А-41, А-43 (30%) ²⁶ ; пермутит А=ионак А-300 (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻)
	Ш	610	~ 55	7,5	1,8	Дуолайт А-37 (35%) ²⁶
Аминопластиролы	...	~ 640	~ 40	8—10	3,0	Имак А-13, А-17, А-19 (более низкая емкость); вофатит L-150 (Cl ⁻); L-165 (Cl ⁻)
Аминофенольные	...	~ 640	~ 45	~ 5	1,7	Кокранекс АN (Cl ⁻); дуолайт А-2 ²⁴ , А-3 ¹¹ , А-4 ²³ , А-6 ²³ , А-7 ²⁴ (все SO ₄ ²⁻)

¹ Форма частиц: В — волокна; Г — гранулы; П — порошок; Ш — шарики (сферические тела).

² Более длительная работоспособность наблюдалась при более низких температурах.

³ Приведены выходы для Н⁺-формы, превращенной в Na⁺-форму.

⁴ Годны сорта СР малых размеров, а также аналитические сорта смол различных размеров.

⁵ Пригодны сорта СР малых размеров Н⁺-формы или обычные.

⁶ Пригодны аналитические сорта смол дауэкс различных размеров.

⁷ Пригодна Н⁺-форма или обычная

⁸ Пористая структура с внутренней пористостью от 15 до 25%.

⁹ Тонкодисперсные сорта обозначаются ХЕ или СГ.

¹⁰ Использование прекращено

¹¹ Производство прекращено.

¹² Пригодны также сорта с другой сетчатой структурой.

²³ Устойчив к окислителям.

¹⁴ Применяется в виде очень тонкого порошка.

¹⁵ Гранулы.

¹⁶ Надежных данных нет.

¹⁷ Может быть неустойчивым к восстановителям, содержащим серу.

¹⁸ 4% сшивок.

¹⁹ ОН-форма; Cl⁻-форма устойчива до ~ 100° С.

²⁰ Пригодны сорта СР.

²¹ Обычно применяется ОН⁻-форма.

²² Амины неустойчивы.

²³ Третичные амины надежны

²⁴ Вторичные и третичные амины надежны.

²⁵ Первичные и вторичные амины надежны.

²⁶ Содержание сильного основания (%) по отношению к полной емкости.

²⁷ Приведены выходы для ОН⁻-формы, превращенной в Cl⁻-форму.

Кристаллическая плотность твердого материала $\rho_{тв}$ обычно приводится в таблицах свойств чистых химических соединений и связана с плотностью сухих частиц $\rho_{ч}$ и внутренней пористостью x частиц:

$$\rho_{тв}(1-x) = \rho_{ч} \quad (\text{VIII-2})$$

Аналогично плотность влажной частицы $\rho_{вл}$ связана с упомянутыми факторами и плотностью жидкости $\rho_{ж}$:

$$\rho_{вл} = \rho_{ч} + \rho_{ж}x \quad (\text{VIII-3})$$

Менее точная зависимость между площадью поверхности пор на единицу массы сухого твердого материала σ и средним радиусом поры \bar{r} может быть записана так:

$$\sigma = \frac{\text{const} \cdot x}{\bar{r}^2} \quad (\text{VIII-4})$$

Значение константы в этом уравнении изменяется в зависимости от типа сорбента, но обычно близко к 3,0.

Обычно приводятся значения плотности $\rho_{вл}$ ионов во влажном (по воде) состоянии.

Ионообменные материалы неорганического или «минерального» (например, сульфуголь) происхождения, а также смолы, не имеющие обычной структуры с внутренними порами (т. е. непрерывными каналами со средним диаметром не менее 30 Å) на отдельной стадии синтеза, не считаются пористыми. Вообще ионообменные смолы можно идентифицировать по внутренней пористости x , которая измеряется по поглощению смолы воды¹ или другой жидкости и в некоторой степени может изменяться в зависимости от удерживаемого иона. Следует отметить, что каждое набухшее зерно ионита в приближении можно рассматривать как истинный раствор, в связи с чем величину поверхности или диаметр пор в нем определить нельзя.

В табл. VIII-3² не приводятся подробные данные по набуханию, происходящему при увлажнении сухой смолы, а также по набуханию или сжатию, вызванному обменом одного иона на другой³. В литературе рекомендуются самые различные данные (полученные в различных условиях) для одних и тех же марок смол, что исключает возможность практического использования этих данных.

МЕЖФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Характеристика твердого сорбирующего агента при обработке жидкости или газа определяется четырьмя факторами: стехиометрической емкостью твердого ма-

териала (которая может быть всегда непосредственно измерена); режимом равновесия, который определяется использованием полной стехиометрической емкости; скоростью процесса, которая часто ограничивает характеристику системы, а также механизмом процесса с выведением уравнения материального баланса. Иногда (например, для ионообмена, адсорбции из жидкой фазы и почти необратимой адсорбции из газовой фазы) могущая быть реализованной адсорбционная емкость имеет почти постоянное значение. В других случаях эффективная адсорбционная емкость зависит от концентрации растворенного вещества (сорбтива) в исходной смеси и, таким образом, должна определяться из условий равновесия.

Для систем, включающих только два жидкофазных компонента — растворитель, или носитель, и растворенное вещество, — зависимость концентрации растворимого вещества в твердой фазе от его концентрации (или парциального давления) в жидкой фазе можно выразить графически. Каждая такая кривая обычно вычерчена только для определенной температуры и поэтому известна как изотерма. Концентрация в твердой фазе q может быть выражена в молях на единицу массы, а концентрация в газовой или жидкой фазе c — в молях на единицу объема. Если поток — газ, то по оси абсцисс часто откладывается парциальное давление растворенного вещества, следовательно, в дальнейшем X представляет собой обобщенную концентрацию жидкой (газовой) фазы, которая выражена через s или p .

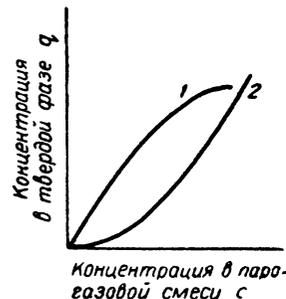


Рис. VIII-2. Простейшие формы изотермы адсорбции:

- 1 — выпуклая изотерма.
2 — вогнутая изотерма.

Интенсивность разделения зависит от кривизны изотермы; причем кривая, обращенная выпуклостью вверх (рис. VIII-2, 1), называется выпуклой изотермой (положительной) и кривая, обращенная выпуклостью вниз (рис. VIII-2, 2), — вогнутой изотермой (отрицательной)⁴. Прямолинейные изотермы являются промежуточными. Сложные изотермы включают оба участка — с положительной и отрицательной кривизной.

Для расчетных целей изотермы можно получить одним из трех способов: 1) чисто графической регистрацией измеренных экспериментально данных (точность этого метода, конечно, определяется процедурами графического расчета); 2) нанесением на эмпирическую (в алгебраической форме) зависимость данных, обычно выбранных для обобщения и упрощения последующих расчетов; 3) по уравнению, которое правильно отражает молекулярно-статистические характеристики, вызывающие взаимодействие поверхности частиц с растворенным веществом (хотя строгость такой зависимости не всегда возможна, но модели процесса, основанные на молекулярной теории, можно в действительности использовать для проверки опытных данных).

Значения концентрации обычно применяются в безразмерной форме. При этом используются в качестве верхнего предела для паро-газовой фазы равновесная концентрация X_0 , а для твердой фазы — равновесная концентрация q_0 .

¹ J. Am. Chem. Soc., 65, 532 (1943).

¹ Ионообменные смолы в воде практически нерастворимы, однако вода, проникая в ячейки пористой макромолекулярной сетки, впитывается и вызывает значительное набухание зерен. Количество воды, поглощаемое смолой, а также связанное с этим изменение объема гранул, зависит в первую очередь от количества швиков (от «пористости») и от природы функциональных групп. Так, слабосшитые смолы набухают в 5—10 раз сильнее (при 0,5—0,2% дивинилбензола), чем сильносшитые (при 15—20% дивинилбензола); однако при одинаковом процентном содержании швиков набухание тем больше, чем более гидратированы ионы. При этом следует учитывать также и заряд ионов. Кроме того, набухание прямо пропорционально зависит от емкости смолы. — Прим. ред.

² В табл. VIII-3 даны характеристики ионообменников, выпускаемых в США (дауэкс, амберлит, пермутит, дуолайт и др.), Англии (шеокарб, деацитит), ФРГ (леватит), ГДР (вофатит), Голландии (имак). В СССР выпускаются смолы КУ, АВ, АН, МН, Н и др. — Прим. ред.

³ Изменение объема ионообменной смолы обуславливается не только обменом ионов, но и осмотическим передвижением молекул воды, сопровождающим этот обмен (так называемый донансовский эффект). — Прим. ред.

При адсорбции твердым адсорбентом (еще не содержащим адсорбтива) концентрация поступающей парогазовой смеси соответствует ее высшему предельному значению. Безразмерная концентрация парогазовой фазы

$$X = \frac{X}{X_0} \quad (\text{VIII-5})$$

и твердой фазы:

$$Y = \frac{q}{q_0} \quad (\text{VIII-6})$$

При ионообмене на современных промышленных сорбентах, которые всегда содержат определенное количество функциональных групп, емкость¹ твердой фазы (в грамм-эквивалентах на единицу массы) обычно остается постоянной, пока продолжается обмен. Обменная емкость смолы представляет собой фиксированное значение Q . Общая «эквивалентная» концентрация ионов в жидкости также постоянна и обозначается C_0 . Безразмерная концентрация в жидкости:

$$x = \frac{c}{C_0} \quad (\text{VIII-7})$$

Безразмерная концентрация в твердой фазе:

$$y = \frac{q}{Q} \quad (\text{VIII-8})$$

Эти безразмерные концентрации могут изменяться в пределах от 0 до 1.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОРБЦИИ

Уравнения адсорбции. Табл. VIII-4 содержит 7 характерных эмпирических уравнений изотермы адсорбции. Во второй колонке таблицы приведены уравнения

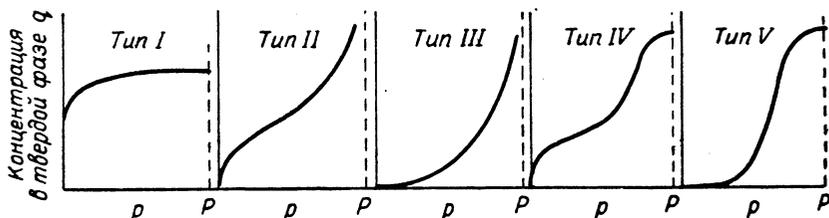


Рис. VIII-3. Характерные типы экспериментальных изотерм физической адсорбции.

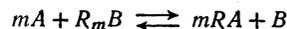
изотермы в безразмерной форме (без упоминания о численном верхнем пределе). В третьей колонке находятся значения X как функция Y^* , а в четвертой — значения Y в зависимости от X^* . Пятая колонка содержит производные dY^*/dX , которые используются в расчетах (описанных ниже) типовых кривых насыщения. Системы с однородными поверхностями и незначительными силами взаимодействия между адсорбированными молекулами описываются уравнением Лангмюра. Дру-

гие уравнения представляют различные типы отклонений от условий Лангмюра.

Изотермы, рассчитанные с помощью уравнений, приведенных в табл. VIII-4, соответствуют типам кривых, показанных на рис. VIII-3, исключая тип IV, который имеет две точки перегиба. Классификация типов изотерм, приведенная на рис. VIII-3, принадлежит Брунауэру, Демингу, Демингу и Теллеру¹, которые предложили уравнение, пригодное для кривых типа IV. Константы уравнения в табл. VIII-4 должны уменьшаться, как показано в табл. VIII-5, чтобы соответствовать указанным изотермам.

Уравнения ионообмена. Общее описание ионообменного равновесия сделано Доннаном², Грегором³, Райсом и Харрисом⁴.

Если обменная реакция описывается в общем виде уравнением



то практически равновесие обычно можно выразить формулой:

$$K_{AB} = \left(\frac{q_A}{c_A}\right)^n \left(\frac{c_B}{q_B}\right) = \left(\frac{y_A}{x_A}\right)^n \left(\frac{x_B}{y_B}\right) \left(\frac{Q}{C_0}\right)^{n-1} \quad (\text{VIII-9})$$

где значение n находится в пределах между m и 1 (при $n=m$ справедлива форма закона действующих масс); концентрации c и q чаще выражены в грамм-эквивалентах, чем в молях; для бинарных систем $x_A + x_B = 1$ и $y_A + y_B = 1$ [ср. уравнения (VIII-7) и (VIII-8)].

Уравнения фактора разделения. Постоянный фактор разделения (или, иначе, параметр равновесия) вводится для характеристики нелинейной адсорбции или ионообмена по аналогии с относительной летучестью, используемой в процессе дистилляции бинарных систем. В случае адсорбции фактор разделения R может быть определен как постоянная величина, если для процесса

справедливо уравнение изотермы Лангмюра:

$$R = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)} = \frac{1}{1 + K_L X_0} \quad (\text{VIII-10})$$

Очевидно, что величина R не инвариантна для данной адсорбционной системы, но увеличивается, когда концентрация X_0 уменьшается.

Для ионообмена фактор разделения следующий:

$$r_{AB} = \frac{x_A y_B}{y_A x_B} = \frac{x_A(1-y_A)}{y_A(1-x_A)} \quad (\text{VIII-11})$$

¹ Ионообменная емкость может быть выражена:

1) концентрацией (в г-эка/л или г-эка/кг).

2) молярностью (в г-эка/л влажной смолы).

3) молярностью (в г-эка/кг влажной смолы).

Обычно обменную емкость выражают числом грамм-эквивалентов на килограмм сухой смолы. — Прим. ред.

¹ Deming, Teller, J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).

² Donnan, Chem. Revs., 1, 73 (1924).

³ Gregor, J. Colloid Sci., 6, 20 (1951).

⁴ Rice, Harris, J. Chem. Phys., 24, 1258 (1956).

Адсорбционное равновесие

Обозначения: K_B, K_C, K_F, K_J, K_L — константы равновесия в соответствующих типах уравнений; $\alpha_C, \alpha_F, \alpha_S$ — постоянные показатели степени; $\alpha_1, \alpha_2, \bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2$ — константы трехчленного уравнения адсорбции; a_0 — отношения парциального давления адсорбтива в исходной паро-газовой смеси к давлению насыщенного пара, p_0/P ; p — парциальное давление в паро-газовой фазе; P — давление насыщенного пара адсорбтива в паро-газовой фазе; $X = X/X_0$; $Y = q/q_0^*$; $X^* = X^*/X_0$; $Y^* = -q^*/q_0^*$; см. также уравнения (VIII-5) и (VIII-6).

Тип уравнения	$q^*/q_{\text{пред}}$	Y^*	X^*	dY^*/dX	Литература
Уравнение Лангмюра ¹	$\frac{K_L X}{1 + K_L X}$	$\frac{(1 + K_L X_0) X}{1 + K_L X_0 X}$	$\frac{Y}{1 + K_L X_0 (1 - Y)}$	$\frac{1 + K_L X_0}{(1 + K_L X_0 X)^2}$	1
Уравнение Сипса ¹	$\left(\frac{K_S X}{1 + K_S X}\right)^{\alpha_S}$	$\left[\frac{(1 + K_S X_0) X}{1 + K_S X_0 X}\right]^{\alpha_S}$	$\frac{Y^{1/\alpha_S}}{1 + K_S X_0 (1 - Y^{1/\alpha_S})}$	$\frac{\alpha_S (1 + K_S X_0)^{\alpha_S} X^{\alpha_S - 1}}{(1 + K_S X_0 X)^{\alpha_S + 1}}$	2
Уравнение Коубла — Корригана ¹	$\frac{K_C X^{\alpha_C}}{1 + K_C X^{\alpha_C}}$	$\frac{(1 + K_C X_0^{\alpha_C}) X^{\alpha_C}}{1 + K_C X_0^{\alpha_C} X^{\alpha_C}}$	$\left[\frac{Y}{1 + K_C X_0^{\alpha_C} (1 - Y)}\right]^{1/\alpha_C}$	$\frac{\alpha_C (1 + K_C X_0^{\alpha_C}) X^{\alpha_C - 1}}{(1 + K_C X_0^{\alpha_C} X^{\alpha_C})^2}$	3
Уравнение Фрейндлиха ²	$K_F X^{\alpha_F}$	X^{α_F}	Y^{1/α_F}	$\alpha_F X^{\alpha_F - 1}$	4
Трехчленное уравнение	См. ³	$X(1 - \alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_1 X + \alpha_2 X^2)$	$Y(1 - \bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2 + \bar{\alpha}_1 Y + \bar{\alpha}_2 Y^2)$ — см. ⁴	$1 - \alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_1 X + 3\alpha_2 X^2$	5
Уравнение Джура — Харкинса ^{2, 5}	$\left[\frac{-\ln p}{P}\right]^{-1/K_J}$	$\left(\frac{-\ln a_0}{-\ln a_0 X}\right)^{1/K_J}$	$a_0^{Y - K_J - 1}$	$\frac{(-\ln a_0)^{1/K_J}}{K_J X (-\ln a_0 X)^{1 + 1/K_J}}$	6
Уравнение Брунауэра — Эмметта — Теллера ^{2, 6}	$\frac{(1 + K_B) p}{P} \left[1 + \frac{K_B P}{p}\right] \left(1 - \frac{p}{P}\right)$	$\frac{X(1 + K_B a_0)(1 - a_0)}{(1 + K_B a_0 X)(1 - a_0 X)}$	См. ⁷	$\frac{(1 + K_B a_0)(1 - a_0)(1 + K_B a_0^2 X^2)}{(1 + K_B a_0 X)^2 (1 - a_0 X)^2}$	7

¹ Для условий равновесия в газовой фазе значение K пропорционально общему давлению; $q_{\text{пред}}$ соответствует $p \rightarrow \infty$.

² Во второй колонке приведены значения $q^*/q_{\text{эталь}}$.

³ Форма уравнения несравнима с приведенными в таблице.

⁴ Устанавливается соотношение между α_1 и $\bar{\alpha}_1$ и α_2 и $\bar{\alpha}_2$.

⁵ Обычно K_J может быть равно 2 или 3 (или находится в пределах между 2 и 3); $q_{\text{пред}}$ соответствует $p = P/2,718$.

⁶ Значение $q_{\text{пред}}$ измеряется при $p = (P/K_B) [(1 + K_B)^{0,5} - 1]$.

⁷ Находится из зависимости для Y , представляющей собой квадратное уравнение.

Литература

1. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916). — 2. Sips, J. Chem. Phys., 18, 1024 (1950). — 3. Koble, Corrigan, Ing. Eng. Chem., 44, 383 (1952). — 4. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, New York, 1926. — 5. Chem. Eng., 2, 157 (1958). — 6. Jura, Harkins, J. Chem. Phys., 11, 430 (1943). — 7. Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).

Значения констант уравнений, приведенных в табл. VIII-4

Уравнения	Типы изотерм на рис. VIII-3			
	Тип I	Тип II	Тип III	Тип V
Уравнение Лангмюра	$K_L > 0$	—	$0 > K_L X_0 > -1$	—
Уравнение Сипса	$0 < \alpha_S < 1$ $\alpha_S < 2K_S X_0 + 1$ $K_S X_0 > -1$	$0 < \alpha_S < 1$ $\alpha_S > 2K_S X_0 + 1$ $K_S X_0 > -1$	$\alpha_S > 1$ $\alpha_S > 2K_S X_0 + 1$ $K_S X_0 > -1$	$\alpha_S > 1$ $\alpha_S < 2K_S X_0 + 1$ $K_S X_0 > -1$
Уравнение Коубла — Корригана	$0 < \alpha_C < 1$ $\alpha_C < \frac{1 + K_C X_0}{1 - K_C X_0}$	$0 < \alpha_C < 1$ $\alpha_C > \frac{1 + K_C X_0}{1 - K_C X_0} > -1$	$\alpha_C > 1$ $\alpha_C > \frac{1 + K_C X_0}{1 - K_C X_0}$	$\alpha_C > 1$ $\alpha_C < \frac{1 + K_C X_0}{1 - K_C X_0}$ $K_C X_0 > -1$
Уравнение Фрейндлиха	$0 < \alpha_F < 1$ $K_F > 0$	—	$\alpha_F > 1$ $K_F > 0$	—
Трехчленное уравнение	$\alpha_1 < +3\alpha_2$ $\alpha_1 < 0$ $\alpha_1 + \alpha_2 < 1$	$\alpha_1 > +3\alpha_2$ $\alpha_1 < 0$ $\alpha_1 + \alpha_2 < 1$	$\alpha_1 > +3\alpha_2$ $0 < \alpha_1 < 3$ $\alpha_1 + \alpha_2 < 1$	$\alpha_1 < +3\alpha_2$ $0 < \alpha_1$ $\alpha_1 + \alpha_2 < 1$
Уравнение Джюра — Харкинса	—	$K_J > 0$	—	—
Уравнение Брунауэра — Эмметта — Теллера	$K_B a_0 > 1$ $0 > (3 + K_B a_0^2) a_0 < 1 - 1/K_B$	$K_B a_0 > 0$ $(3 + K_B a_0^2) a_0 > 1 - 1/K_B$	$1 > K_B a_0 > 0$	—

Правые части уравнений (VIII-9) и (VIII-11) идентичны при $n=1$ (например, при обмене ионов одинаковой валентности), откуда:

$$r = \frac{1}{K_{n-1}} \quad (\text{VIII-12})$$

Уравнения (VIII-12), а также (VIII-7)—(VIII-9) и (VIII-11) применимы только к ионообменной адсорбции¹, когда жидкая фаза состоит из двух способных адсорбироваться компонентов, причем последние вместе полностью насыщают поверхность адсорбента так, что $q_1 + q_2 = Q$ и $c_1 + c_2 = C_0$.

Когда $n \neq 1$, соответствующее среднее значение r можно получить с помощью изотермы в точке, где $y = 1 - x$. В этом случае:

$$r = \left[\frac{1}{K} \left(\frac{Q}{C_0} \right)^{n-1} \right]^{\frac{2}{n+1}} \quad (\text{VIII-13})$$

Эта зависимость иллюстрируется рис. VIII-4¹ для данных Васишта и Дэвида² в случае, когда $m = n = 1/2$.

На основе уравнения (VIII-11) можно получить уравнения для безразмерных концентраций:

$$y^* = \frac{x}{r + (1-r)x} \quad (\text{VIII-14})$$

$$x^* = \frac{ry}{1 + (r-1)y} \quad (\text{VIII-15})$$

а также

$$\frac{dy^*}{dx} = \frac{r}{[(1-r)x + r]^2} \quad (\text{VIII-16})$$

Подобные зависимости существуют и между Y , X и R .

Изменения форм изотерм для ряда значений r показаны на рис. VIII-5 в линейных координатах, а на рис. VIII-6 — в логарифмических координатах³. На

¹ Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 55, 25, 113 (1959).

² Vasishth, David, Am. Inst. Chem. Engrs J., 5, 391 (1959).

³ J. Chem. Phys., 22, 100 (1954).

этих графиках x , y^* и r могут быть заменены значениями X , Y^* и K . Такие кривые часто используются для подбора значений r к экспериментальным данным. Из рис. VIII-5 и VIII-6 следует, что значения $r < 1$ соответствуют выпуклым кривым, а значения $r > 1$ — вогнутым кривым.

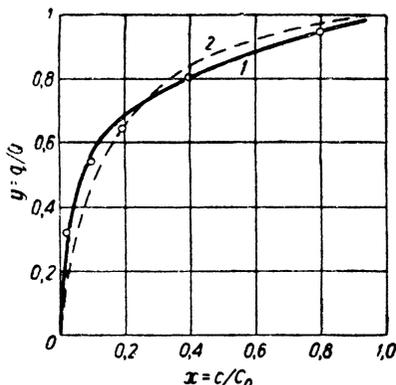


Рис. VIII-4. Приближение к экспериментальному равновесию с помощью кривой фактора разделения r .

Опытные данные для Fe^{3+} , замещенного H^+ на смоле дауэкс-50:
 $1 - K^3 (Q/C_0)^2 = 52,3$; $2 - 1/r = 7,2$.

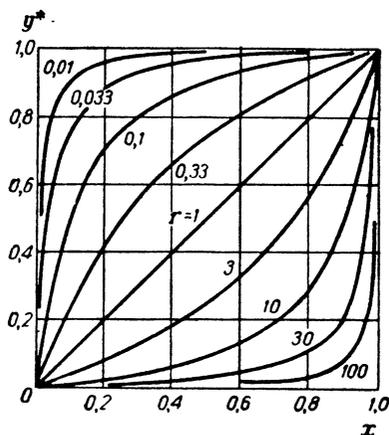


Рис. VIII-5. Изотермы адсорбции (для безразмерных концентраций) в зависимости от фактора разделения r (в линейных координатах).

Простейший случай адсорбционного равновесия почти для всех типов изотерм, очень важный, но не часто встречающийся, — это линейная изотерма закона Генри $Y^* = X$, или для ионообменной адсорбции (когда $K(C_0/Q)^{n-1} = 1$) $y^* = x$.

Легкость расчета в этом случае делает его ценным для сравнительной оценки других случаев. Линейная изотерма соответствует значению $r = 1$.

Ионообмен смесей. При ионообмене бинарной смеси, содержащей компоненты A и B , исходный раствор с

концентрацией $(c_A)_0$ (меньшей C_0) может обрабатываться смолой, предварительно насыщенной только одним компонентом [т. е. $(q_A)_0 = 0$]. В этом случае вместо замены c_A на C_0 и q_A на Q можно построить новую изотерму, отнеся значение c_A к исходной концентрации, а q_A — к равновесной с ней концентрации в сорбенте, получив уравнения, аналогичные уравнениям для адсорбции:

$$X = \frac{c_A}{(c_A)_0} = \frac{x_A}{(x_A)_0} \quad (VIII-17)$$

и

$$Y = \frac{q_A}{(q_A)_0^*} = \frac{y_A}{(y_A)_0^*} \quad (VIII-18)$$

где $(y_A)_0^*$ находится из уравнения (VIII-14) при значениях $(x_A)_0$.

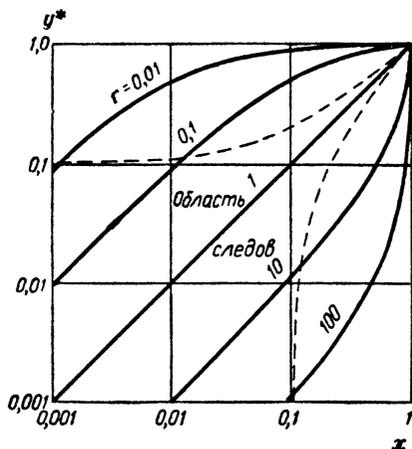


Рис. VIII-6. Изотермы адсорбции (для безразмерных концентраций) в зависимости от фактора разделения r (в логарифмических координатах) r

Полученные значения X и Y могут быть использованы в уравнении (VIII-11) с целью определения нового фактора разделения R для ионообмена. Величина R связана с r следующим уравнением:

$$R = \frac{1}{1 + (x_A)_0 \left(\frac{1}{r_{AB}} - 1 \right)} \quad (VIII-19)$$

Следует отметить подобие уравнений (VIII-19) и (VIII-10).

Более общий случай, соответствующий исходной смеси, обрабатываемой однородной предварительно частично насыщенной смолой $[(q_A)_0$ находится в пределах между 0 и Q], описан Вермеленом и Хайстером¹. Наименьшие значения $(x_A)_0$ [или наименьшие значения $(c_A)_0$ по отношению к C_0] имеют место, когда значение R наиболее близко к 1. Так, например, хроматография незначительных количеств (следов) компонентов часто происходит в режиме работы, соответствующем линейной изотерме. Этот режим наступает при

¹ Vermeulen, Hiester, J. Chem. Phys., 22, 96 (1954).

абсолютных значениях величины $(x_A)_0[1/r] - 1] < 1$. Это соотношение известно как «критерий следов». Область следов показана на рис. VIII-6 между пунктирными линиями. При адсорбции одного из растворенных компонентов изотерма также приближается к линейной, при этом и концентрация сорбируемого вещества в исходной смеси понижается в соответствии с уравнением (VIII-10). Системы «следов» обладают, кроме того, следующим свойством: если в смеси находится несколько компонентов с низкой концентрацией, то каждый из них ведет себя так, как будто другие отсутствуют.

Примеры. 1. Томас¹ вывел следующую изотерму Лангмюра для адсорбции антрацена из циклогексана на алюмогеле

$$q^* = \frac{22X}{1 + 375X}$$

где q^* — миллимоли антрацена на грамм; X — миллимоли антрацена на кубический сантиметр

Найти значения K_L и $q_{\text{пред}}$ (в соответствии с табл. VIII-4).

Решение:

$$K_L = 375 \text{ см}^3/\text{ммоль антрацена}$$

$$q_{\text{пред}} = \frac{22}{K_L} = 5,87 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль антрацена/г}$$

2. Для вышеупомянутой изотермы при исходной концентрации $X_0 = 8,11 \cdot 10^{-4}$ ммоль/см³ определить значение R .

Решение:

$$R = \frac{1}{1 + K_L \cdot 8,11 \cdot 10^{-4}} = 0,766$$

3. Для вышеупомянутой изотермы определить исходную концентрацию X_0 , если значение $R > 0,9$ [в соответствии с уравнением (VIII-10)].

Решение:

$$R = \frac{1}{1 + 375X_0} > 0,9$$

$$X_0 < \frac{0,111}{375} \leq 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль антрацена/см}^3$$

4. Константа равновесия K для ионообмена $A^+ + B^-$ равна 3,16. Определить молярную долю A^+ в исходном катионите при условии, что $R > 0,9$ [в соответствии с уравнением (VIII-19)].

Решение:

$$r_{AB} = \frac{1}{K_{AB}} = 0,316$$

$$R = \frac{1}{1 + (x_A)_0 \left(\frac{1}{0,316} - 1 \right)} > 0,9$$

$$(x_A)_0 < \frac{0,111}{2,16} \leq 0,0515$$

Фактор разделения обратного процесса. Математически обратный процесс имеет место в случае, когда x_B заменяет x_A , а y_B заменяет y_A . Обратный процесс обозначается здесь знаком ". Из уравнения (VIII-11) следует, что параметр разделения:

$$r'' = \frac{1}{r} \quad (\text{VIII-20})$$

Это соотношение справедливо также для X , Y и R . Физически такое положение соответствует десорбции в фазу-носитель предварительно адсорбированного компонента или бинарному ионообмену, идущему в направлении, обратном ионообмену, для которого определялось значение r .

РАВНОВЕСИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Равновесие при адсорбции. Если принять фактор разделения постоянным для каждого компонента, то можно вывести уравнения равновесия, применимые для большего числа компонентов. Такие соотношения выведены ниже для одного дополнительного компонента; причем вполне возможно их дальнейшее распространение. (Следует отметить, что, несмотря на формальное подобие процессов однокомпонентной адсорбции и двухкомпонентного ионообмена, по-видимому, для многокомпонентной адсорбции и многокомпонентного ионообмена желательнее использовать различные зависимости).

Порядок расчета изотермы следующий. Для двух поглощаемых компонентов 1 и 2 определяются соответствующие значения концентраций в паро-газовой фазе $(X_1)_0$ и $(X_2)_0$, а также значения равновесных концентраций в твердой фазе $(q_1)_0^*$ и $(q_2)_0^*$. Затем рассчитываются факторы разделения R_1 и R_2 для каждого компонента независимо один от другого. Если в потоке присутствуют совместно оба компонента, то уравнение Лангмюра принимает вид:

$$\frac{q_1^*}{q_{\text{пред}}} = \frac{K_1 X_1}{1 + K_1 X_1 + K_2 X_2} \quad (\text{VIII-21})$$

Подставляем $X_1 = (X_1)_0 X_1$; $(q_1)_0/q_{\text{пред}} = 1 - R_1$; $K_1(X_1)_0 = (1 - R_1)/R_1$, а также подобные зависимости для компонента 2. После подстановки в уравнение (VIII-21) получим:

$$Y_1^* = \frac{q_1^*}{(q_1)_0^*} = \frac{X_1}{R_1 + (1 - R_1) X_1 + \frac{R_1}{R_2} (1 - R_2) X_2} \quad (\text{VIII-22})$$

Равновесие при ионообмене. Для таких систем общие концентрации C_0 и Q являются характеристиками чистой системы, а концентрации отдельных компонентов выражаются относительно этих величин. Пусть в смеси находятся три компонента A , B и C . Безразмерные концентрации компонента A :

$$x_A = \frac{c_A}{\sum c_i} = \frac{c_A}{C_0} \quad (\text{VIII-23})$$

$$y_A = \frac{q_A}{\sum q_i} = \frac{q_A}{Q} \quad (\text{VIII-24})$$

Подобные зависимости применимы и для компонентов B и C . Таким образом, для каждой пары компонентов по аналогии с уравнением (VIII-11) можно определить фактор разделения:

$$r_{AB} = \frac{x_A y_B}{y_A x_B} \quad (\text{VIII-25})$$

Соответственно могут быть записаны уравнения для r_{AC} и r_{BC} . При использовании зависимости $\sum y_i = 1$ получим.

$$y_A^* = \frac{x_A}{x_A + r_{AB} x_B + r_{AC} x_C} \quad (\text{VIII-26})$$

Следует отметить, что уравнения (VIII-22) и (VIII-26) приводятся к виду уравнения (VIII-14), когда компонент 2 (или C) отсутствует. Аналогично зависимость для x можно привести к уравнению (VIII-15).

¹ Thomas, Ann. N. Y. Acad. Sci., 49, 161 (1948).

Коэффициент распределения. В каждом случае условия равновесия процесса могут быть выражены другим способом — с помощью безразмерного коэффициента распределения D . Для адсорбции коэффициент распределения рассчитывается из относительных количеств каждой фазы, находящейся в равновесии¹:

$$D_i = \frac{(q_i)_0^* W}{(X_i)_0 v\varepsilon} \quad (\text{VIII-27})$$

где $W/v\varepsilon$ — отношение массы твердой фазы к объему жидкости (газа) $v\varepsilon$ в системе (v — объем слоя сорбента, ε — порозность).

Для простого бинарного ионообмена

$$D_\Sigma = \frac{QW}{C_0 v\varepsilon} \quad (\text{VIII-28})$$

КИНЕТИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Действительная скорость адсорбции или ионообмена определяется различными стадиями процесса диффузии.

В этой главе стадии процесса диффузии описаны математически для одиночной частицы сорбента. Характеристика оборудования, содержащего большое число отдельных частиц, очевидно, зависит не только от поведения одиночной частицы, но также и от типа и размера аппарата и от общего хода процесса.

Отдельные стадии механизма переноса, любая из которых может быть определяющей в ходе процесса, следующие:

1. Диффузия в твердой фазе (или для адсорбента — диффузия в поверхностном адсорбционном слое).

2. Реакция в пограничной фазе. (Хотя обычно процесс на межфазной поверхности идет очень быстро, однако в некоторых способах массопередачи часто выражен с помощью кажущейся скорости реакции с целью математического упрощения. Этот вопрос обсуждается при рассмотрении всех механизмов диффузии).

3. Поровая диффузия в жидкой фазе внутри частиц (для большинства адсорбентов, неорганических цеолитов и некоторых ионообменных смол).

4. Массопередача из движущейся фазы к наружной поверхности частиц сорбента.

5. Перемешивание (или отсутствие перемешивания) в результате конструктивных особенностей контактирующего оборудования. Например, в колонне, работающей с низкими скоростями потока, выходные кривые могут быть расширены за счет вихревой дисперсии или молекулярной диффузии в осевом направлении на тарелке.

Существенное различие между 1-й и 3-й стадиями заключается в том, что они имеют место в различных фазах. Скорости первых трех стадий не зависят от режима процесса для данного сорбента при постоянной движущей силе. В противоположность этому интенсивность 4-й и 5-й стадий зависит главным образом от типа аппарата; ниже приведены значения скорости для этих стадий применительно к колонному аппарату с неподвижным слоем адсорбента.

Некоторые уравнения, выведенные для определенных условий внутри аппарата (как, например, при допущении применимости средней концентрации и для одиноч-

причем наивысшей концентраций в твердой фазе, которая может быть достигнута в равновесии с $(c_i)_0$ (равной в этом случае C_0), будет Q — т. е. предельная емкость смолы. Из уравнений (VIII-14), а также (VIII-19) можно видеть, что $(q_A)_0 / (c_A)_0$ приближается к $Q/r_{AB}C_0$. В этом случае:

$$D_A \approx \frac{QW}{r_{AB}C_0 v\varepsilon} = \frac{D_\Sigma}{r_{AB}} \quad (\text{VIII-29})$$

Коэффициент распределения D можно сравнить с коэффициентом $K_d (= Q/C_0)$, применяемым Бойдом¹, Майером и Томпкинсом², Глюкауфом³ и другими при рассмотрении ионообменной хроматографии.

ной частицы сорбента), носят локальный характер, т. е. относятся к определенному месту потока и имеют очень сложную форму. Чтобы привести эти уравнения в сокращенной алгебраической форме, их выражают в безразмерных концентрациях y и x , предпочтительнее чем в q и X ; причем повсюду y , x , r и D_Σ (для ионообмена) могут быть заменены соответственно Y , X , R и D (для адсорбции).

ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Диффузия, которая происходит вследствие градиента концентраций внутри частиц данного сорбента после того, как определенное растворенное вещество (сорбтив) извлечено из несущей фазы, называется диффузией в фазе частиц, в твердой фазе, в фазе сорбента или внутренней. Этот способ переноса включает диффузию через однородную, проницаемую адсорбирующую твердую фазу (такую, как, например, ионообменная смола) или в подвижном адсорбционном слое, покрывающем поверхности внутренних пор пористого твердого материала, или в абсорбирующей жидкости, которая применяется для пропитки пористых твердых частиц. В условиях точной сферической симметрии скорость диффузии:

$$D_{ТВ} \left(\frac{\partial^2 y_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial y_r}{\partial r} \right) = \frac{\partial y_r}{\partial \tau} \quad (\text{VIII-30})$$

где $D_{ТВ}$ — коэффициент диффузии в твердой фазе; y_r — безразмерная концентрация в твердой фазе на расстоянии некоторого внутреннего радиуса r ; τ — продолжительность реакции.

Это уравнение часто преобразуется с помощью выражения линейной движущей силы по Глюкауфу и Коутсу⁴:

$$\left(\frac{dy}{d\tau} \right)_{ТВ} = \frac{k_{ТВ} F_{ТВ}^a}{D_\Sigma \varepsilon} (y^* - y) \quad (\text{VIII-31})$$

где y — безразмерная концентрация в долях растворенного вещества, распределенного в объеме частицы; y^* — безразмерная концентрация, равновесная с мгновенным

¹ Сорбтив распределяется в несущей фазе и в сорбенте пропорционально концентрациям (или растворимостям) первого в каждой из фаз в соответствии с законом действующих масс. Коэффициенты распределения определяются обычно статическим или динамическим методами. — *Прим. ред.*

¹ Boyd, J. Am. Chem. Soc., 69, 2818 (1947).

² Mayer, Tompkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 2866 (1947).

³ Glueckauf, Trans. Farad. Soc., 51, 34 (1955).

⁴ Glueckauf, Coates, J. Chem. Soc., 1315 (1947); Trans. Farad. Soc., 51, 1540 (1955).

значением концентрации в потоке жидкой или газовой фазы снаружи частицы; $k_{ТВ, F}$ — коэффициент массоотдачи (в единицах длины на единицу времени) от твердой к жидкой фазе; $D_{\Sigma \epsilon}$ — коэффициент распределения; $a_{ТВ}$ — наружная (межфазная) поверхность частицы сорбента на единицу объема контактирующей системы. Произведение $k_{ТВ, F} a_{ТВ}$ связано с коэффициентом диффузии и эквивалентным диаметром частицы d_a уравнением:

$$k_{ТВ, F} a_{ТВ} = \frac{60 D_{ТВ} D_{\Sigma \epsilon}}{d_a^2} \quad (\text{VIII-32})$$

Лучшим приближением к режиму, описываемому уравнением (VIII-30), является уравнение, в котором используется выражение движущей силы в форме средней квадратичной величины¹:

$$\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{ТВ} = \frac{k_{ТВ, F} a_{ТВ}}{D_{\Sigma \epsilon}} \psi \left(\frac{y^* - y^2}{2y - y_0}\right) \quad (\text{VIII-33})$$

где y_0 — безразмерная концентрация в твердой фазе в начале процесса (часто равна 0 или 1) и

$$\psi = \frac{1}{r + 15(1-r)/\pi^2} \quad (\text{VIII-34})$$

Коэффициенты диффузии в твердой фазе для использования в уравнениях (VIII-30) или (VIII-32) приводятся в справочной литературе обычно только для некоторых марок ионообменных смол. $D_{ТВ}$ при эквимоллярной противоточной диффузии будет иметь в качестве верхнего предела значения коэффициента диффузии в жидкой (газовой) фазе $D_{ж}$. Однако отношение $D_{ТВ}/D_{ж}$ обычно находится в пределах от 10^{-1} до 10^{-4} и в значительной мере зависит от природы обменивающихся ионов. Так, например, обмен водорода с другими катионами на слабокислых катионитах идет очень медленно. Многовалентные ионы показывают заметно более низкую подвижность в обменивающейся фазе, чем одновалентные ионы, и эта зависимость тем интенсивнее, чем больше валентность.

В табл. VIII-6 и VIII-7 приведены значения коэффициентов диффузии в твердой фазе для катионо- и анионообменных смол соответственно.

Наблюдаемые различия следует объяснить влиянием заряда иона, различными размерами гидратированных ионов (Cs^+ и Na^+) и неодинаковым стремлением к образованию ковалентности (высоким в случае Ag^+ , I^- , а также H^+).

Значения коэффициентов самодиффузии, приведенные в табл. VIII-6 и VIII-7, были измерены в смеси обычных и радиоактивных изотопов. Для смесей равнозначных ионов значения коэффициентов диффузии должны быть промежуточными. Например, при 16% сшивки и малом количестве Na^+ в смоле, содержащей преимущественно Zn^{2+} , получено значение $D_{ТВ} = 0,22 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, а при малом количестве Zn^{2+} в смоле, содержащей преимущественно Na^+ , значение $D_{ТВ} = 0,85 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 25°C . При 8% сшивки для смолы главным образом в Na^+ -форме (содержащей H^+) $D_{ТВ} = 8,82$, а для смолы главным образом в Cs^+ -форме (содержащей Na^+) $D_{ТВ} = 9,80$ в тех же самых единицах². Хотя коэффициент диффузии в твердой фазе склонен к изменению в зависимости от состава, для алгебраических методов расчета, основанных на уравнениях (VIII-30) — (VIII-33), необходимо выбрать одно среднее значение.

ТАБЛИЦА VIII-6

Коэффициенты самодиффузии в катионообменной смоле дауэкс-50¹

Температура, °C	Сшивки (% дивинилбензола)	Коэффициент диффузии · 10 ⁷ , см ² /сек				
		Cs ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	La ³⁺
0,3	4	...	6,7	0,30
	8	6,6	3,4	2,62	0,21	0,03
	12	...	1,15
25,0	16	1,11	0,66	1,00	0,03	0,002
	4	...	14,1	0,69
	8	13,7	9,44	6,42	0,63	0,092
	12	0,29	...
	16	3,10	2,40	2,75	0,14	0,005

¹ Boyd, Soldano, J. Am. Chem. Soc., 74, 6091 (1953).

ТАБЛИЦА VIII-7

Коэффициенты самодиффузии в анионообменной смоле дауэкс-2¹

Ион	Сшивки (% дивинилбензола)	Коэффициент диффузии · 10 ⁷ , см ² /сек	
		при 0,3° C	при 25,0° C
Br ⁻	1	4,35	9,12
	2	2,98	6,40
	3	2,03	4,52
	6	1,50	3,87
	8	0,68	2,04
	16	0,06	0,26
BrO ₃ ⁻	6	1,76	4,55
Cl ⁻	...	1,25	3,54
WO ₄ ²⁻	...	0,60	1,80
I ⁻	...	0,35	1,33
PO ₄ ³⁻	...	0,16	0,57

¹ Soldano, Boyd, J. Am. Chem. Soc., 75, 6099 (1953).

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОЙ (ГАЗОВОЙ) ФАЗЫ

Диффузия в порах. В случае, когда количество вещества, содержащееся в порах, незначительно по сравнению с количеством вещества, содержащегося в твердой фазе, скорость диффузии выражается зависимостью, аналогичной уравнению (VIII-30):

$$\frac{\partial y_r}{\partial \tau} = \frac{D_{II}(1-\epsilon)}{D_{\Sigma \epsilon}} \left(\frac{\partial^2 x_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial x_r}{\partial r} \right) \quad (\text{VIII-35})$$

Это уравнение можно решить аналитически только для нескольких случаев. По Уилеру¹, коэффициент диффузии в порах D_{II} может быть выражен уравнением:

$$D_{II} = \frac{D_{жx}}{2} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{4r}{3D_{ж}} \left(\frac{8RT}{M} \right)^{0,5} \right] \right\} \quad (\text{VIII-36})$$

¹ Vermeulen, Ind. Eng. Chem., 45, 1664 (1953).

² Soldano, Boyd, J. Am. Chem. Soc., 75, 6107 (1953).

¹ Wheeler, Advances in Catalysis, 3, 250—327 (1951).

где x — внутренняя пористость частиц; \bar{r} — средний радиус пор; $(8RT/M)^{0.5}$ — соотношение, характеризующее молекулярную скорость, выраженное через газовую постоянную, абсолютную температуру и молекулярную массу газа. Для жидкостей показатель степени уменьшен.

Если используется линейная движущая сила (с большой степенью приближения), то уравнение для скорости диффузии в отдельных частицах сорбента:

$$\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{\text{ТВ}} = \frac{k_{\text{п}}, F^{\alpha_{\text{ТВ}}}(x - x^*)}{D_{\Sigma} \epsilon} \quad (\text{VIII-37})$$

где

$$k_{\text{п}}, F^{\alpha_{\text{ТВ}}} = \frac{60D_{\text{п}}}{d_3^2} (1 - \epsilon) \quad (\text{VIII-38})$$

Внешний перенос. Скорость переноса сорбтива между массой жидкой (газовой) фазы и наружными поверхностями гранул сорбента регулируется молекулярной или ионной диффузией, а также — в турбулентном потоке — вихревой диффузией, которая контролируется эффективной толщиной пограничного слоя.

Здесь скорость массопереноса сорбтива приведена в классической форме, включая движущую силу между массой жидкой (газовой) фазы и поверхностью гранулы.

$$\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{\text{ТВ}} = \frac{k_{\text{ж}}, F^{\alpha_{\text{ТВ}}}(x - x^*)}{D_{\Sigma} \epsilon} \quad (\text{VIII-39})$$

где $k_{\text{ж}}, F$ — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе; x^* — безразмерная концентрация жидкой фазы в равновесии с концентрацией на внешней поверхности твердой фазы. Другие обозначения приведены выше.

Для процессов, идущих в плотном слое, для оценки величины коэффициента массоотдачи по Вилке и Хоугену¹ используется выражение:

$$k_{\text{ж}}, F^{\alpha_{\text{ТВ}}} = \frac{10,9F(1 - \epsilon)}{d_3 \eta} \left[\frac{D_{\text{ж}}}{d_3 (F/S)} \right]^{0,51} \left(\frac{D_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}}}{\mu} \right)^{0,16} \quad (\text{VIII-40})$$

где η — среднее логарифмическое $(1 - y)$, а y — мольная доля диффундирующего компонента в сплошной фазе (обычно η близко к 1); F/S — удельная (поверхностная) скорость — объемный расход жидкой (газовой) фазы F на единицу площади S поперечного сечения аппарата; $D_{\text{ж}}$ — коэффициент диффузии жидкой (газовой) фазы; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность; μ — вязкость.

Уравнение (VIII-40), написанное для ламинарного режима системы газ—твердое, должно дать пренебрежимо низкие результаты для системы жидкость—твердое. В последнем случае численные значения, обсуждаемые ниже, получены эмпирически, уменьшением показателя степени у безразмерной группы (критерия Шмидта), стоящей в правой части уравнения (VIII-40), с 0,16 до 0,12. Для водных растворов при 20°С уравнение (VIII-40) будет иметь вид:

$$k_{\text{ж}}, F^{\alpha_{\text{ТВ}}} = \frac{2,62 (D_{\text{ж}} F/S)^{0,5}}{d_3^{1,5}} \quad (\text{VIII-41})$$

Для точных расчетов скорости внешнего переноса должно быть учтено влияние градиента концентрации ионов (т. е. электрического заряда) вдоль пути переноса. Это влияние исследовали Шлогл и Хельферих².

¹ Wilke, Hougen, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 41, 445 (1945)

² Schlogl, Helfferich, J. Chem. Phys., 26, 5 (1957).

Осевая дисперсия и диффузия в плотных слоях. В процессах со стационарным (неподвижным) слоем влияние продольной дисперсии и молекулярной диффузии может быть выражено эмпирически с помощью кажущейся проводимости $k_{l,r}$, которая является функцией фактора разделения r [см. уравнение (VIII-11)]:

$$k_{l,r} F^{\alpha_{\text{ТВ}}} = \frac{F \bar{g}}{Sl} \quad (\text{VIII-42})$$

где l — осевая «длина пути перемешивания»; \bar{g} — поправочный коэффициент [см. уравнение (VIII-60)], учитывающий отличие данной проводимости при изменении r от полной проводимости. Когда $r \gg 1$, $g=1$. Осевая длина пути перемешивания определяется по уравнению:

$$l = \frac{d_3}{\text{Pe}} + \frac{D_{\text{ж}}}{\sqrt{2} (F/S)} \quad (\text{VIII-43})$$

где Pe — критерий Пекле для насадки в случае осевого перемешивания, приблизительно равный 0,7 для жидкостей, движущихся в ламинарном режиме (когда $\text{Re} = d_3 \rho_{\text{ж}} F/S \mu$ — критерий Рейнольдса, в котором определяющим линейным размером является диаметр частицы меньше 200), 1,8 для жидкостей, движущихся в турбулентном режиме, и 1,8 для газов в обоих режимах¹.

Теорию осевой дисперсии разработали Лapidус и Амундсон², Лайтфут³, Акривос⁴ и другие, однако расчетные методы, основанные непосредственно на этой теории, были опубликованы только в 1961 г.

ЭКВИВАЛЕНТНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ МАССОПЕРЕДАЧИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Если учитывается только сопротивление жидкой фазы, то эквивалентный коэффициент массопередачи в жидкой фазе $k_{c,r}$ можно определить, суммируя сопротивления:

$$\frac{1}{k_{c,r} F^{\alpha_{\text{ТВ}}}} = \frac{1}{k_{\text{ж}}, F^{\alpha_{\text{ТВ}}}} + \frac{1}{k_{\text{п}}, F^{\alpha_{\text{ТВ}}}} + \frac{1}{k_{l,r} F^{\alpha_{\text{ТВ}}}} \quad (\text{VIII-44})$$

Суммарный коэффициент $k_{c,r} F^{\alpha_{\text{ТВ}}}$ можно использовать для выражения скорости процесса с помощью уравнения типа (VIII-39). Установлено, что линейаризация диффузии в порах и осевая дисперсия «проводимостей» дают только приближенное решение. Однако уравнение (VIII-44) следует более тщательно проверить в тех случаях, когда сопротивление внешнего переноса относительно велико.

В случае, когда сопротивление твердой фазы (сорбента) также поддается оценке, общее сопротивление нельзя рассчитывать непосредственно суммированием. Этот вопрос рассматривается в следующей главе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Для процесса адсорбции одного компонента, характеризующегося изотермой Лангмюра, скорость может

¹ McHenry, Wilhelm, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 83 (1957). — Ebach, White, Am. Inst. Chem. Engrs J., 4, 161 (1958). — Carberry, Bretton, Am. Inst. Chem. Engrs J., 4, 367 (1958).

² Lapidus, Amundson, J. Phys. Chem., 56, 984 (1952).

³ Lightfoot, J. Phys. Chem., 61, 1686 (1957).

⁴ Acrivos, Chem. Eng. Sci., 13, 1 (1960).

быть определена по уравнению (для частиц сорбента):

$$\left(\frac{dq}{d\tau}\right)_{\text{ТВ}} = k \left[X(q_{\text{пред}} - q) - \frac{1}{K_L} q \right] \quad (\text{VIII-45})$$

Подстановка с использованием табл. VIII-4 и уравнений (VIII-5), (VIII-6) и (VIII-10) дает:

$$\left(\frac{dY}{dt}\right)_{\text{ТВ}} = X(1-Y) - RY(1-X) \quad (\text{VIII-46a})$$

где

$$t_R = \frac{k_F \tau}{D_e} \quad (\text{VIII-46b})$$

и

$$k_F = \frac{kX_0 D_e}{1-R} \quad (\text{VIII-46c})$$

Индекс F у коэффициента k показывает, что этот коэффициент, аналогично приведенным выше коэффициентам массоотдачи, относится к паро-газовой фазе. Этим объясняется необходимость введения D_e в выражения (VIII-46b) и (VIII-46c).

Для процессов ионообмена или обменной адсорбции между двумя компонентами скорость реакции:

$$\left(\frac{dq}{d\tau}\right)_{\text{ТВ}} = k_{\Sigma} [c(Q-q) - r q(C_0 - c)] \quad (\text{VIII-47})$$

или

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{ТВ}} = x(1-y) - ry(1-x) \quad (\text{VIII-48a})$$

где t_R определяется по формуле (VIII-46b):

и

$$k_F = k_{\Sigma} C_0 D_{\Sigma} e \quad (\text{VIII-48b})$$

Суммарное влияние сопротивлений паро-газовой (жидкой) и твердой фаз. Когда существует ощутимое сопротивление по обе стороны границы фаз, достаточно точные уравнения могут быть применены для неподвижных слоев только в двух предельных случаях: если значение параметра разделения $r=1$, по Розену¹, или $r=0$, например, по Вермелену².

При $r=1$ с довольно высокой степенью точности общий коэффициент массопередачи для паро-газовой фазы определяется по уравнению:

$$\frac{1}{k_F} = \frac{1}{k_{ж, F^{a_{\text{ТВ}}}}} + \frac{1}{k_{l, F^{a_{\text{ТВ}}}}} + \frac{1}{k_{п, F^{a_{\text{ТВ}}}} + k_{\text{ТВ}, F^{a_{\text{ТВ}}}}} \quad (\text{VIII-49})$$

В общем приближении могут быть использованы описанные методы химической кинетики.

При введении равновесных соотношений [уравнения (VIII-14) и (VIII-15) соответственно] линейные уравнения для движущей силы (VIII-31) и (VIII-39) также можно преобразовать в уравнения (VIII-46) или (VIII-48). В обоих случаях

$$k_F = b k_{F^{a_{\text{ТВ}}}} \quad (\text{VIII-50})$$

где k_F символизирует или $k_{ж, F}$ или $k_{\text{ТВ}, F}$; поправочный коэффициент b не является постоянным (исключая случай, когда $r=1$, — тогда b также равно 1). В общем случае используют среднее значение (найденное при $X=0,50$), приближенно считая его постоянным.

Если процесс определяется диффузией в твердой фазе:

$$b_{\text{ТВ}} = \frac{1}{r + (1-r)x} \approx \frac{2}{1+r} \quad (\text{VIII-51})$$

Если процесс определяется массопередачей в паро-газовой фазе:

$$b_{ж} = \frac{1}{1 + (r-1)y} \quad (\text{VIII-52a})$$

При $r < 1$ приближенно:

$$b_{ж} = \frac{1}{1 + (r-1)x} \approx \frac{2}{1+r} \quad (\text{VIII-52b})$$

При $r > 1$ приближенно:

$$b_{ж} = 1 - \left(1 - \frac{1}{r}\right)x \approx \frac{r+1}{2r} \quad (\text{VIII-52c})$$

(Эти зависимости получены из предельного режима неподвижного слоя при условии равновесия, как описано ниже).

В случае, когда сопротивления в паро-газовой и твердой фаз влияют на режим скорости процесса, коэффициент b можно определять как функцию $k_{\text{ТВ}, F}$ или $k_{с, F}$; последняя величина вычисляется как $k_{с, F}$, но исключая $k_{п, F}$. Из уравнений (VIII-32) и (VIII-44) может быть рассчитан параметр механизма адсорбции ζ . Таким образом:

$$\zeta = \frac{k_{\text{ТВ}, F}}{k_{с, F}} \quad (\text{VIII-53})$$

Значения коэффициента b даны Хайстером¹ как функция r и ζ (рис. VIII-7).

Экспериментальные сопротивления в неподвижном слое ионообменника. Коэффициент b может быть использован для общего сложения сопротивлений:

$$\frac{b}{k_F} = \frac{1}{k_{ж, F^{a_{\text{ТВ}}}}} + \frac{1}{k_{l, F^{a_{\text{ТВ}}}}} + \frac{1}{k_{п, F^{a_{\text{ТВ}}}} + k_{\text{ТВ}, F^{a_{\text{ТВ}}}}} \quad (\text{VIII-54a})$$

В принципе этот тип уравнения может применяться без учета влияния механизма частичного процесса. На практике обычно значения $k_{ж, F}$ и $k_{l, F}$ известны только для плотных слоев.

В дополнение к описанию суммарного сопротивления с помощью кажущегося кинетического коэффициента k_F следует отметить, что иногда удобно (при $r \ll 1$) применять кажущийся суммарный коэффициент для паро-газовой фазы $k_{0, ж, F}$ (в случае, когда сопротивление в паро-газовой фазе является преобладающим), или суммарный коэффициент в твердой фазе $k_{0, \text{ТВ}, F}$ (когда преобладающим является сопротивление в твердой фазе). Эти суммарные коэффициенты связаны с k_F и, следовательно, с частными коэффициентами, следующим образом:

$$\frac{b}{k_F} = \left(\frac{b}{b_{ж}}\right) \left(\frac{1}{k_{0, ж, F^{a_{\text{ТВ}}}}}\right) \text{ или } \left(\frac{b}{b_{\text{ТВ}}}\right) \left(\frac{1}{k_{0, \text{ТВ}, F^{a_{\text{ТВ}}}}}\right) \quad (\text{VIII-54b})$$

где $b_{ж}$ и $b_{\text{ТВ}}$, соответственно, — коэффициенты, определяемые по уравнениям (VIII-51) и (VIII-52a).

В случае, когда не имеют места ни продольная дисперсия, ни диффузия в порах (т. е. в ионообменных си-

¹ Rosen, Ind. Eng. Chem., 46, 1590 (1954).

² Vermeulen, Ind. Eng. Chem., 45, 1664 (1953).

¹ Hiester et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 404 (1956).

стемах при умеренных скоростях потока), применимость уравнения (VIII-54a) к экспериментальным данным для неподвижных слоев показана на рис. VIII-8. Этот рисунок представляет экспериментальные данные [уравнение (VIII-41)] и является подтверждением надежности

и

$$g_2 = \frac{0,06}{6(1-\epsilon)} \quad (\text{VIII-55d})$$

h — высота или длина слоя; N_R — число единиц реакции. При $\epsilon=0,40$ $g_1=0,382$ и $g_2=0,0167$.

Данные и их интерпретация приведены Хайстером¹. Общая корреляция для неподвижных слоев. Как показано ниже (стр. 561), адсорберы колонного типа можно характеризовать общим числом единиц переноса $N_{0,F}$ (т. е. $N_{0,ж,F}$ или $N_{0,тв,F}$) или числом единиц реакции N_R .

Каждый из этих безразмерных параметров пропорционален высоте колонны и суммарному коэффициенту скорости процесса; $N_{0,F}$ и N_R также обратно пропорциональны скорости паро-газовой (жидкой) фазы и,

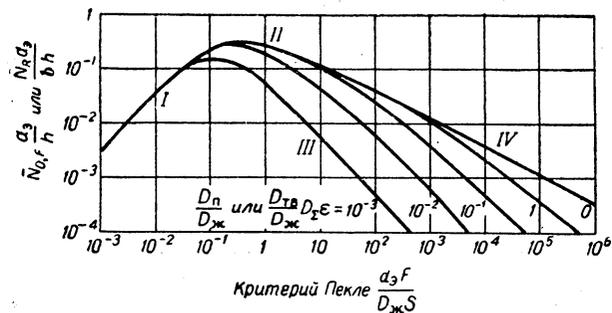


Рис. VIII-9. Влияние критерия Пекле, отношения распределения и отношения диффузионности на высоту единицы переноса или единицы реакции.

Области, контролируемые: I — осевой молекулярной диффузией, II — осевой дисперсией, III — дисперсией в порах или частицах сорбента, IV — внешним переносом.

следовательно, пропорциональны кажущемуся времени пребывания потока в аппарате.

Значение N_R определяется следующим образом:

$$N_R = \frac{k_F v}{F} = \frac{k_F h}{F/S} \quad (\text{VIII-56a})$$

где v — объем колонны; F — объемная скорость потока. Значения $N_{0,F}$ определяются по уравнениям:

$$N_{0,ж,F} = \frac{k_{0,ж,F} a_{ТВ}^{\alpha} v}{F} = \frac{k_{0,ж,F} a_{ТВ}^{\alpha} h}{F/S} \quad (\text{VIII-56b})$$

$$N_{0,тв,F} = \frac{k_{0,тв,F} a_{ТВ}^{\alpha} v}{F} = \frac{k_{0,тв,F} a_{ТВ}^{\alpha} h}{F/S} \quad (\text{VIII-56c})$$

Эти соотношения также служат для определения высоты единицы переноса $H_{0,F}$ или высоты единицы реакции H_R :

$$H_R = \frac{h}{N_R} = \frac{F/S}{k_F} \quad (\text{VIII-57a})$$

$$H_{0,ж,F} = \frac{h}{N_{0,ж,F}} = \frac{F/S}{k_{0,ж,F} a_{ТВ}^{\alpha}} \quad (\text{VIII-57b})$$

$$H_{0,тв,F} = \frac{h}{N_{0,тв,F}} = \frac{F/S}{k_{0,тв,F} a_{ТВ}^{\alpha}} \quad (\text{VIII-57c})$$

¹ Hiester et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 404 (1956).

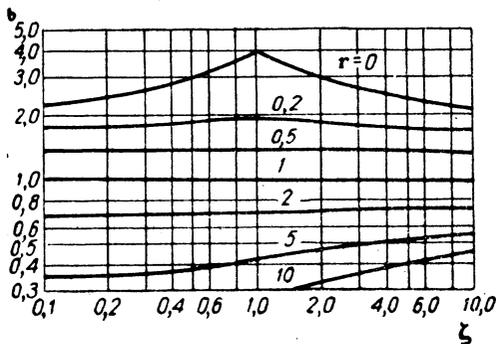


Рис. VIII-7. Поправочный коэффициент для суммирования диффузионных сопротивлений.

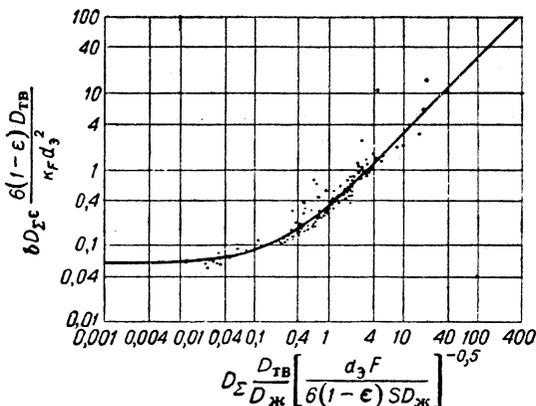


Рис. VIII-8. Корреляция данных по скорости ионообмена в неподвижном слое.

уравнения (VIII-32). График соответствует безразмерному соотношению:

$$\frac{b}{k_F} = \frac{d_3^2}{6(1-\epsilon)\epsilon} \left\{ \frac{0,29}{D_{ж}} \left[\frac{d_3 F}{6(1-\epsilon) S D_{ж}} \right]^{-0,5} + \frac{0,06}{D_{\Sigma} D_{ТВ}} \right\} \quad (\text{VIII-55a})$$

Здесь первый член в фигурных скобках правой части характеризует долю внешнего переноса, а второй — диффузии в частицах.

Другая форма этого уравнения:

$$\frac{b}{k_F} \frac{F}{S} = g_1 \left(\frac{d_3 F}{D_{ж} S} \right)^{0,5} + g_2 \frac{d_3 F}{D_{\Sigma} \epsilon} \frac{D_{ТВ}}{D_{ж}} = \frac{b h}{N_R d_3} \quad (\text{VIII-55b})$$

где

$$g_1 = \frac{0,29}{[6(1-\epsilon)]^{0,5} \epsilon} \quad (\text{VIII-55c})$$

Зависимость для k_F , выражающего внешний перенос и диффузию в твердых частицах [рис. VIII-8 и уравнение (VIII-55a)], позволяет рассчитать для всех действующих сопротивлений, описанных выше, осевую молекулярную диффузию; осевую вихревую дисперсию; внешнюю массоотдачу и диффузию паро-газовой (жидкой) фазы в порах, диффузию в твердой фазе или сумму этих двух видов диффузии. Соотношение этих сопротивлений и их влияние на безразмерные группы $\bar{N}_0, F d_a/h$ или $\bar{N}_{Rd_a/bh}$ приведено на рис. VIII-9 как функция критерия Пекле для потока ($Pe = d_a F / D_{ж} S$).

С помощью этой корреляции значения N находятся из \bar{N} , которые равны, когда влияние продольной дисперсии незначительно. Если этим влиянием пренебречь нельзя, а также когда $r < 1$, вводится поправочный коэффициент g , учитывающий неаддитивность действующего сопротивления и обуславливающий влияние осевой дисперсии или диффузии:

$$N_R = g \bar{N}_R \quad (\text{VIII-58})$$

Аналогичная зависимость существует и для $\bar{N}_0, ж. F$ или $\bar{N}_0, тв. F$.

В этих уравнениях g можно определить из выражения:

$$\lg g = - \frac{1-r}{2} \cdot \frac{1 \bar{N}_R}{hb} \lg \frac{\bar{N}_R}{b} \quad (\text{VIII-59})$$

причем $g \leq 1$.

В случае, когда осевая диффузия определяет ход процесса, коэффициент g равен \bar{g} в уравнении (VIII-42):

$$\lg \bar{g} = - \frac{1-r}{2} \lg \frac{\bar{N}_R}{b} \quad (\text{VIII-60})$$

На рис. VIII-9 режим жидкой фазы использован для определения доли участия внешнего переноса [уравнение (VIII-41)] и осевой вихревой дисперсии в скорости процесса. В этих областях можно ожидать, что значения \bar{N} для систем с газовой фазой до некоторой степени будут низкими, однако коэффициент пропорциональности находится в пределах 2. Точность расчетов для жидкофазных систем находится в пределах $\pm 20\%$. График составлен для порозности $\varepsilon = 0,40$ и будет менее точным, если пределы изменения ε будут значительно отличаться от этой величины.

СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Применяются три важнейших типа адсорбционных установок: 1) периодические; 2) полунепрерывные, включая адсорберы с неподвижным слоем сорбента; 3) непрерывнодействующие с прямоточным или противоточным движением сорбента или паро-газового потока.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Наиболее выгодно применять оборудование периодического действия для систем сорбент — жидкость; значительно реже его используют при обработке газов. Периодические процессы удобны в лабораторной практике, широко применяются они в некоторых специальных случаях.

Лабораторные методы. При очистке продуктов органического синтеза часто используются обесцвечивающие угли и глины в качестве контактных адсорбентов (т. е. они размешиваются непосредственно с жидкой фазой, образуя суспензию или раствор, а затем отделяются фильтрованием).

Предварительно часто проводят периодические испытания или измерения с небольшими порциями сорбента или ионообменного материала, предназначенного для широкого использования. Например, этим путем можно определять равновесную концентрацию сорбтива в твердой фазе или предельную сорбционную емкость. Твердая фаза предварительно насыщается раствором, в котором содержится растворенное вещество с точно определенной концентрацией, или приводится в равновесное состояние с двумя растворенными веществами, конечные концентрации которых в растворе определяются раздельно. Твердая фаза затем может быть полностью дренирована или отделена центрифугированием или промывкой от начального раствора. После этого проба адсорбента суспендируется в некотором количестве другой жидкости или раствора для титрования или для анализа каким-либо другим способом.

Принимаются меры по стандартизации методов определения различных свойств сорбентов¹.

Контактное фильтрование смазочных масел. Этот процесс используется для удаления из сырого смазочного масла окрашенных, углеродсодержащих веществ, а также следов соединений, образующихся при обработке масла серной кислотой. В некоторых случаях вакуумный дистиллят или остаточные фракции сырой нефти обрабатываются кислотой или глиной для получения стандартного продукта. В отдельных случаях средством дальнейшей обработки после очистки кислотой и глиной может служить жидкостная экстракция.

На рис. VIII-10 показана схема процесса контактного фильтрования, используемого для очистки смазочных масел с точкой воспламенения в пределах 225—235°С и вязкостью $\nu = 0,174—0,185 \text{ см}^2/\text{сек}$ при 100°С¹. Сырое масло сначала обрабатывается серной кислотой из расчета 115—130 кг 98% кислоты (с плотностью 1840 кг/м³) на 1 м³ масла при 60—65°С. После этой обработки шлам осаждается на дно аппарата с мешалкой и отводится. Масло с добавкой небольшого количества глины фильтруется для удаления эмульгированной кислоты. Отфильтрованное масло смешивается с ~60 кг глины на 1 м³ в аппарате с мешалкой и перекачивается в трубчатую печь или другой нагреватель, где доводится до температуры ~230°С. Масло выдерживается при этой температуре в течение нескольких минут, затем охлаждается до 150°С и фильтруется.

Обычно применяется глина с размером частиц от 0,18 до 0,15 мм (80—100 меш), т. е. тоньше, чем можно использовать при полунепрерывном методе (при обработке настаиванием) в неподвижных слоях. Диатомит применяется в качестве подложки на фильтре или смешивается со шламом, чтобы улучшить его фильтрующие свойства. Осадок глины перед снятием с фильтра обычно промывается керосином и продувается инертным газом; отработанную глину можно регенерировать нагреванием в воздухе при температуре 540—760°С.

Обзор работ в этой области был выполнен Калишевски и Коубом². Скорости фильтрования шламов гли-

¹ Water Works Manual, 16, 39 (1952).

¹ Kaufmann, Chem. a. Met. Eng., 34, 155 (1927).

² Kalichewsky, Kobs, Petrol. Ref., 32 (9), 215 (1933).

частиц слива в гранулах сорбента. Если частицы слива крупнее частиц сорбента, то сорбент может включаться в слив. После достаточно продолжительного контактирования очищаемую жидкость (например, масло) отделяют центрифугированием или фильтрованием. Затем сорбент возвращается обратно в производство после гидравлической классификации или мокрого грохочения. Такой метод используется для выделения пектина из корок грейпфрута¹. Для утилизации относительно крупных частиц анионообменной смолы был предложен метод «слива в пухле», используемый при извлечении тонкоизмельченной урановой руды из насыщенного кислотного раствора. Аппарат для извлечения описан Холлисом и Мак-Артуром² (см. также гл. II второго тома).

Видоизменением процесса такого типа является процесс с полунепрерывной подачей жидкости в сосуд с мешалкой; поток в этом случае вытекает через сито, на котором удерживается смола³.

НЕПОДВИЖНЫЙ СЛОЙ

Наиболее часто процесс адсорбции в системе жидкость — твердое осуществляется в колонных аппаратах, где твердые частицы сорбента насыпаны плотным слоем и находятся в относительно неподвижном состоянии. Размеры частиц сорбента, которые используются в таком оборудовании, обычно лежат в довольно узких пределах: от 4,5 до 0,06 мм. Перепад давлений часто принимается за определяющий фактор в характеристике крупности частиц; с другой стороны, характеристика адсорбционных колонн часто значительно улучшается с уменьшением размера частиц сорбента. В жидкофазных процессах общая стоимость ступени адсорбции может быть уменьшена, если принять при проектировании общее гидравлическое сопротивление в пределах $7 \div 3,5$ ат.

Расчет гидравлического сопротивления насыпных слоев описан в гл. II.

Верхний предел характеристики колонны задается стехиометрическим соотношением между твердым сорбентом и количеством сорбтива, вводимого в аппарат с исходной смесью.

Иногда для повышения эффективности приходится заменять адсорбент на другой, имеющий большую стехиометрическую емкость. Таким образом, важно знать, чем определяется характеристика процесса: стехиометрии или равновесием, т. е. факторами, подчиненными преимущественно химическому влиянию, или скоростью насыщения, которая часто контролируется изменениями физических свойств.

Полнота извлечения сорбтива из смеси в колонне с неподвижным слоем с помощью процессов адсорбции или ионообмена характеризуется градиентом концентрации (профилем или фронтом изменения концентрации) по высоте колонны в направлении потока исходной смеси. Этот профиль называют адсорбционной волной или зоной (а также зоной ионообмена). Как только в некоторой части колонны достигается полное насыщение сорбента, он становится практически инертным и эта инактивация сопровождается поступательным продвижением адсорбционной волны в направлении движения потока. Концентрация в потоке, направляющемся к вы-

ходу из колонны, откладывается на так называемой проскоковой, или выходной, кривой.

На рис. VIII-12 показано неустановившееся движение адсорбционной волны через колонну с соответствующими изменениями концентрации в вытекающем потоке. Трейбал¹ описывает этот процесс следующим образом.

При непрерывном течении раствора адсорбционная зона передвигается вниз как волна со скоростью, обычно значительно меньшей линейной скорости потока, движущегося через слой. Через некоторый промежуток времени, как показано на рис. VIII-12, b, примерно половина слоя насыщается извлекаемым из раствора веществом, однако концентрация C_b на выходе из слоя все

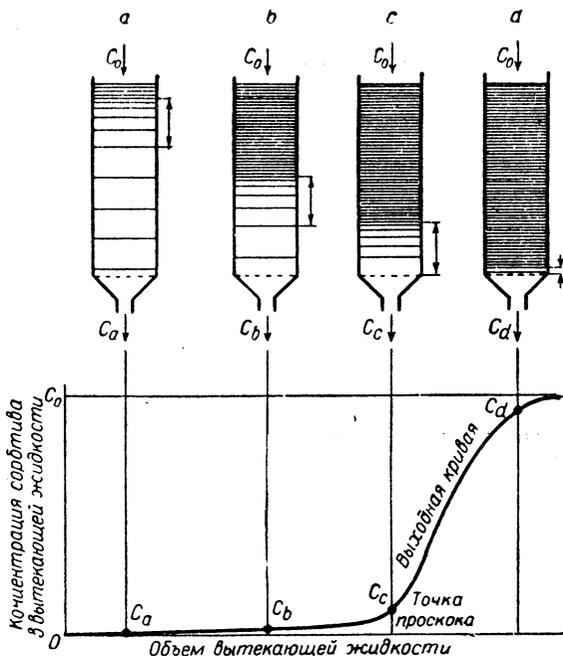


Рис. VIII-12. Движение адсорбционной волны через неподвижный слой сорбента:

C_0 — концентрация исходной смеси; C_a , C_b , C_c и C_d — концентрация на выходе. Часть колонны, ограниченная стрелками, является адсорбционной зоной.

еще близка к нулю. На рис. VIII-12, c нижняя часть адсорбционной зоны достигла нижнего основания слоя и концентрация в вытекающей из слоя жидкости внезапно поднялась до заметной величины C_c . При этом считают, что система достигла точки проскока. Концентрация извлекаемого вещества в вытекающем из слоя растворе быстро увеличивается как только адсорбционная зона проходит через нижнюю часть слоя и, как показано на рис. VIII-12, d, становится приблизительно равной первоначальному значению C_0 .

Если адсорбционный процесс происходит мгновенно, выходная кривая (при выпуклой изотерме) представляет собой вертикальную прямую линию. Действительная скорость и механизм адсорбции, природа адсорбционного равновесия, скорость потока, исходная концентрация сорбтива, высота (длина) слоя адсорбента — все эти факторы определяют наклон выходной кривой.

¹ Myers, Rouse, US Pat. 2323483; Boehner, Mindler, Ind. Eng. Chem., 41, 448 (1949).

² Hollis, McArthur, Proc. International Conference Peaceful Uses Atomic Energy, vol. 8, 1955, p. 54.

³ Davis, Ward, Klinger, Inter-American Congress on Chemical Engineering, Puerto Rico, 1961.

¹ Treybal, Mass-transfer Operations, New York, 1955, p. 498.

Когда концентрация в потоке на выходе из слоя увеличивается до точки проскока (или проходит ее) и достигает допустимого предела, питание колонны должно быть прекращено. Необходимо провести регенерацию (или промывание) адсорбента, который обычно для этого удаляется из колонны. В зависимости от действительной природы адсорбции и конструкции оборудования применяют прямой или обратный ток регенерирующего раствора; в обоих случаях регенерация вызывает движение десорбционной волны через колонну.

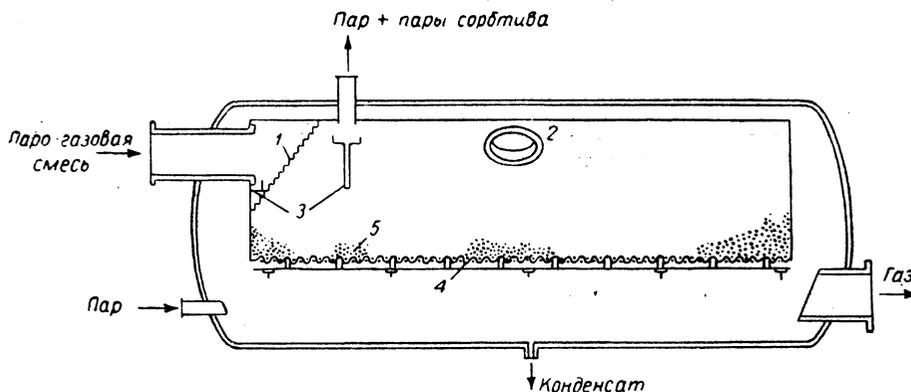


Рис. VIII-13. Однополочный адсорбер, снабженный паровым обогревом: 1 — экран; 2 — лаз; 3 — коллектор капель; 4 — поддерживающая решетка; 5 — слой адсорбента.

Для некоторых адсорбентов (например, для активированного угля, используемого при обесцвечивании сахарного сиропа) может оказаться необходимым или выгодным выгружать его из колонны и регенерировать вне аппарата (для угля регенерация производится прокаливанием в токе воздуха), тем временем с целью подготовки к колонну загружается другая порция адсорбента.

При регенерировании адсорбента обычно желательно изменение условий равновесия, для того чтобы удалить извлеченное вещество наиболее быстро и полно. Изменение равновесия можно вызвать изменением температуры или несущего потока или, как правило, того и другого.

Когда регенерирование адсорбента производится паром или другим нагретым газом, способным растворять сорбтив, отходящий газ пропускается через конденсатор, где растворитель конденсируется; остаточный газ обычно не освобождается полностью от растворителя, поэтому прежде чем выпустить в атмосферу, его пропускают через адсорберы. Часто нежелательно смешивать насыщающий и регенерирующий потоки; в таких случаях колонна очищается подходящим инертным потоком между регенерацией и следующей ступенью насыщения (или между каждой ступенью насыщения и последующей регенерацией).

На рис. VIII-13 показана схема однополочного адсорбера для извлечения паров растворителя из воздуха¹. Аппарат имеет большое поперечное сечение и загружен относительно тонким слоем адсорбента, чтобы гидравлическое сопротивление было минимальным². Скорость газа через такой слой обычно составляет 0,3—0,6 м/сек. Слой довольно крупных частиц адсорбента поддерживается с помощью укрепленной перфорированной ре-

шетки; кожух приспособлен для подачи пара низкого давления с целью регенерации. Пар служит также для внешнего подогрева адсорбента.

Автоматизированная установка для умягчения воды с помощью ионообмена показана на рис. VIII-14¹. Контактный счетчик за определенное время пропускает через себя некоторый объем воды; когда ток воды прерывается, наступает регенерация; оба процесса осуществляются в строгой последовательности. Сначала смола промывается (потоком, направленным снизу вверх)



Рис. VIII-14. Однослойный ионообменник:

1 — расходомер; 2 — многоходовой клапан; 3 — ионообменник; 4 — поддерживающий слой; 5 — коллектор промывочной воды; 6 — эжектор; 7 — сборник регенерирующей жидкости.

ная концентрация солей достигает уровня концентрации в питательной воде; после этого колонна опять готова к работе.

Совместное использование двух адсорбентов. Если дорогостоящий адсорбент необходимо подвергнуть тщательной очистке, то иногда можно восстановить его

¹ В кн. Treybal, Mass-transfer Operations, New York, 1955.
² Logan, US Pat. 2180712.

¹ Calmon, Kingsbury в кн. Nachod, Schubert, Ion Exchange Technology, New York, 1956, p. 243.

свойства, комбинируя его с менее ценным материалом. Например:

1. Суспендированные коллоидные материалы в водном растворе наносить на гравий или на дешевый адсорбент предпочтительнее, чем допускать загрязнение части дорогостоящей ионообменной смолы.

2. В случае богатой растворителем паро-воздушной смеси, которая также содержит большое количество паров воды, может оказаться выгоднее осушать воздух селективным адсорбентом (например, силикагелем или окисью алюминия) до проведения обычной адсорбции растворителя.

3. Часто больше 90% общего желаемого извлечения можно закончить с менее селективным адсорбентом в аппарате с одним слоем или в циклически действующем каскаде слоев, как описано ниже. В этом случае окончательная очистка проводится с помощью более дорогого материала в относительно небольшом слое.

Смешанные слои. При ионообменной обработке воды катионо- и анионообменные смолы можно комбинировать в пропорциях, близких к эквивалентным. Полное извлечение растворенных в воде минеральных солей осуществляется в этом случае с несколько лучшим использованием смолы и с меньшими капитальными затратами на оборудование, чем в результате применения двух раздельных слоев. Когда достигается точка проскока, медленной промывкой (противоточной) отделяют более легкую катионообменную смолу от более плотной анионообменной, причем каждую очищают и регенерируют в отдельной части колонны. После этого при более энергичной противоточной промывке с воздушным перемешиванием вновь готовят однородную смесь для последующей стадии насыщения.

Циклические процессы. Часто два адсорбера или ионообменника с неподвижным слоем сорбента устанавливают таким образом, что пока через один из них проходит поток разделяемой смеси, в другом осуществляется стадия регенерации. Если выходная кривая имеет совсем незначительную глубину и таким образом при достижении проскоковой точки большая часть адсорбционной емкости остается неиспользованной, желательнее использовать совместно два или более слоев, устанавливая новый слой по ходу потока и каждый раз выводя полностью отработанный слой адсорбента из установки. При правильной последовательности насыщающего и регенерирующего потоков в каждом слое, установка, состоящая из отдельных неподвижных слоев, может полностью заменить противоточную систему.

На рис. VIII-15 показана последовательность работы трехступенчатой каскадной адсорбционной установки («карусель»)¹. Первый адсорбер на какой-то стадии действия в общей схеме имеет часть нагрузки, которую содержал второй адсорбер на предыдущей стадии, тогда как второй адсорбер на предыдущей стадии регенерировался. Тем временем третий адсорбер в данный момент подвергается регенерации (и охлаждению, если это необходимо). При этом методе в каждом аппарате проходят последовательно все три ступени: регенерация, первая и вторая стадии адсорбции. Несмотря на то, что рассмотренная иллюстрация относится только к парофазной (газовой) адсорбции, осуществляемой в трехступенчатом каскаде, эти принципы могут быть в такой же мере распространены на другие процессы, проводимые в неподвижном слое материала, а также на каскады с большим количеством ступеней.

Хроматографическое разделение. Термин «хроматография» первоначально употреблялся в технике дифферен-

циального вымывания при разделении окрашенных растительных экстрактов¹. В короткой ступени парциального насыщения небольшое количество растворимого вещества из разделяемой смеси отстаивается у входного конца колонны. Вымывание (или регенерация) производится жидкостью (эфлюэнтотом), не содержащей растворенного вещества (элюэнта или элюента). Для различных растворенных веществ обычно наблюдаются различные равновесные распределения (различные коэффициенты распределения) между жидкой и твердой фазами, причем те вещества, которые слабее удерживаются твердой фазой, будут быстрее продвигаться через слой при вымывании (элюировании).

Более длинная колонна позволяет резче выделиться индивидуальным полосам или зонам, соответствующим

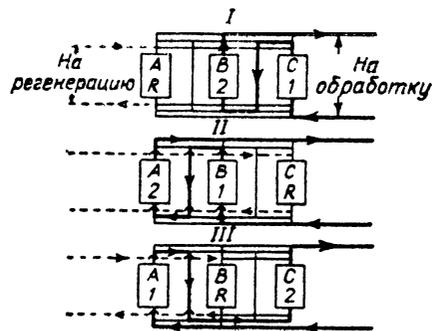


Рис. VIII-15. Схема потоков трехступенчатого каскада неподвижных слоев адсорбционной установки.

отдельным веществам, и, таким образом, изолировать их в отдельных порциях или фракциях вытекающего раствора.

Движение полосы или зоны растворенного вещества подчиняется следующему механизму: поток на входе в зону не насыщен по отношению к этому растворенному веществу и последнее переходит в раствор; достигнув и проходя максимум зоны, поток пересыщается сравнительно с адсорбентом, вступает в контакт с ним и затем осаждает растворенное вещество на твердое. Теорию и расчет хроматографического разделения см. у Вермелена².

Фронтальный анализ. Различие коэффициентов распределения у различных растворимых веществ используется в основном для химического анализа. Если смесь двух или более растворимых веществ подается в относительно короткую колонну для насыщения, то выходная кривая сначала показывает появление наименее сильно удерживаемого компонента, а затем выравнивается, образуя площадку при значениях концентрации, равных или выше его концентрации в исходном

¹ Хроматографический метод разделения был открыт в 1903 г. русским ботаником М. С. Цветом, который предсказал также значение и перспективы развития этого метода. М. С. Цвет впервые сформулировал закон адсорбционного замещения. «Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С ... выражающий относительное адсорбционное средство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным средством, чем последующий, вытесняет его из соединения и сам в свою очередь вытесняется предыдущим». — *Прим. ред.*

² Vermeulen, *Advances in Chemical Engineering*, vol. 2, New York, 1958.

растворе. Появление другого компонента отмечается по ходу кривой аналогично, до тех пор, пока не будет достигнуто полное насыщение.

Анализ вытеснением. Этот метод анализа подобен хроматографическому вымыванию, но при этом используется вымывающий поток с равномерно увеличивающейся концентрацией вытесняющего агента; результирующая площадка проскока на выходной кривой имеет сходство с площадкой, получающейся при фронтальном анализе¹.

НЕПРЕРЫВНЫЕ ПРОТИВОТОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Для сорбционных процессов в газовой и жидкой фазах, а также для транспорта твердых частиц используются установки непрерывного действия. Хотя опера-

3) ограничение области размеров частиц для того, чтобы избежать классификации или избыточного гидравлического сопротивления;

4) каналообразование (неоднородность потока) потока паро-воздушной смеси или твердой фазы;

5) забивание рабочих секций оборудования, обусловленное пористой структурой твердой фазы.

Анализ некоторых технических и экономических факторов показывает, что вообще нет достаточных оснований для того, чтобы предпочесть противоточную систему установке с неподвижным слоем — см. данные Хайстера с сотрудниками¹.

Гиперсорбция. Этот процесс с движущимся слоем адсорбента был применен при получении этилена из метана и других газов с более низким молекулярным весом^{2,3}. При гиперсорбции адсорбент (обычно активированный уголь) движется в башне сверху вниз, через

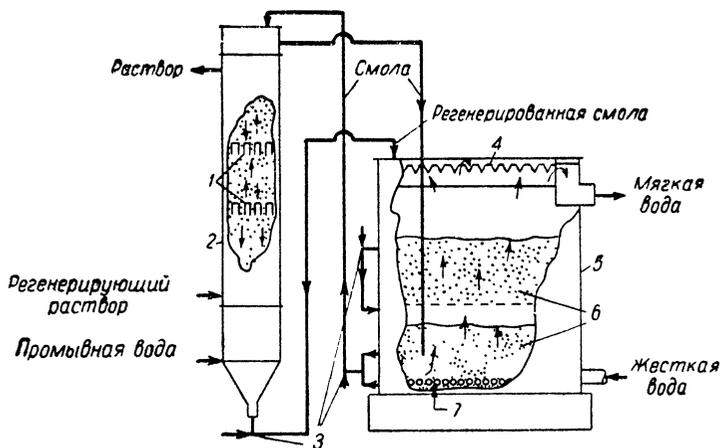


Рис. VIII-16. Схема умягчения и регенерации в гидроумягчителе Дорра — Оливера:

1 — сужающие пластины; 2 — регенерирующая ячейка; 3 — эжекторы; 4 — рельефный порог; 5 — умягчающая ячейка; 6 — слой смолы; 7 — устройство для равномерного распределения исходного раствора.

тивность отдельных известных способов наглядно показана, однако их относительная экономичность (сравнительно с процессами, осуществляемыми в неподвижном слое адсорбента) достаточно точно не установлена. Главные проблемы, которые необходимо разрешить при организации непрерывного противоточного сорбционного процесса, следующие:

- 1) сложность оборудования;
- 2) постепенное истирание твердого адсорбента;

¹ А. Тизелнус и С. Классон (независимо от О. М. Тодеса) предложили расчетные формулы для определения концентраций веществ в зонах первичной (или фронтальной) хроматограммы, получаемой при фильтровании исходной смеси веществ через колонку с сорбентом. Разработанный на этой основе экспериментальный метод хроматографического анализа смеси веществ и получил название фронтального анализа. С. Классон и А. Тизелнус разработали также теорию вытеснительной хроматографии (в условиях равновесной динамики сорбции) на основе получения вытеснительной хроматограммы при фильтровании через колонку (после получения первичной хроматограммы) раствора вытеснителя (какого-либо вещества, сорбируемого лучше, чем компоненты исходной смеси). И. Вильсоном развита теория равновесной хроматографии и предложено решение задачи разделения смесей двух веществ промыванием колонки сорбента потоком чистого растворителя (после получения первичной хроматограммы). В результате получается так называемая элютивная хроматограмма. — Прим. ред.

холодильник, секции ректификационную, флегмы и отгонки легких фракций и далез через разгрузочный механизм и гидравлический затвор. Затем газлифт возвращает адсорбент на верх башни, где он поступает в безударный сепаратор, из которого через питатель подается обратно в колонну. В секцию отгонки легких фракций подается пар, и смесь пара и десорбированного нижнего продукта выходит из слоя на полке, расположенной как раз под секцией флегмы. Поток свободного от пара нижнего продукта вводится в секцию флегмы для того, чтобы вытеснить некоторые более высококипящие компоненты, которые могли быть предварительно адсорбированы.

Выше тарелки питания поток газов подвергается противоточному контакту с основным слоем адсорбента. Большая часть этого потока высвобождается ниже холодильника, тогда как меньшая служит для дегидратации отработанного угля и затем добавляется к циркулирующему потоку, используемому для транспортирования

¹ Hiester et al., Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 50 (14), 23 (1954).

² Berg, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 665 (1946).

³ Kehde, Fairfield, Frank, Zahnstecker, Chem. Eng. Progr., 44, 575 (1948).

адсорбента. Небольшая доля циркулирующего потока просачивается с угольной пылью в верхнюю часть установки. Поверхностная реактивация при повышенной температуре может происходить непрерывно на малой части загруженной твердой фазы.

Адсорбция во взвешенном слое. Использование силикагеля при непрерывном процессе осушки газов во взвешенном слое описал Эрменк¹. Адсорбер имел высоту

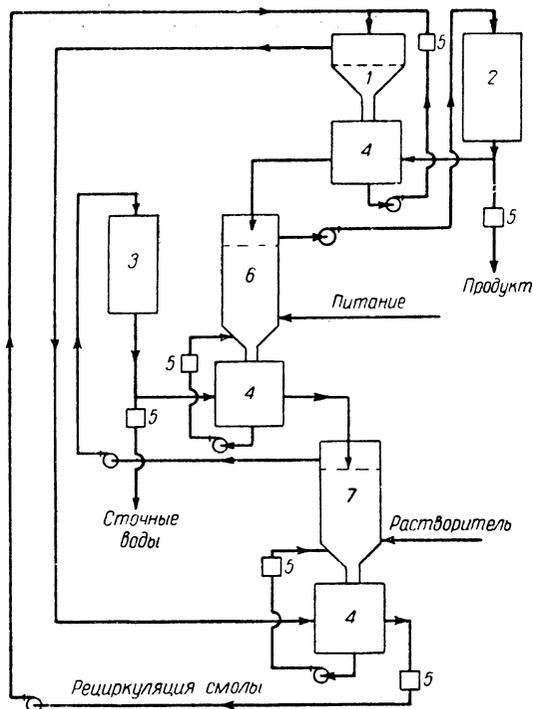


Рис. VIII-17. Схема процесса адсорбции с движущимся (снизу вверх) слоем сорбента:

1 — сборник смолы; 2 — сборник продукта; 3 — сборник растворителя; 4 — клапаны для пропускания смолы; 5 — подъемники; 6 — колонна насыщения; 7 — колонна вымывания.

приблизительно 21,4 м и диаметр 3 м. Секция адсорбции содержала 1 колпачковую входную полку и 7 перфорированных полок, 5 из которых были рассчитаны как адсорбционные тарелки, а 2 служили теплопередающими поверхностями. Последние охлаждали поступающий горячий силикагель, который имел температуру 120° С.

Силикагель (новый) с размерами частиц от 3,4 до 1,4 мм движется сверху вниз с массовой скоростью 0,6 кг/сек. Линейная скорость газа составляет 1,4 м/сек. Десорбционная секция состоит из 4 перфорированных и 1 входной колпачковой тарелок. Тарелки загружены силикагелем из расчета 30 кг/м². Однако только 50—60% отработанного газа используется в адсорбционной секции. В этой действующей установке часть горячего высушенного газа используется сначала в качестве десорбирующего агента и затем проходит в конденсационный холодильник между адсорбционной и десорбционной секциями аппарата. Остаток горячего газа проходит мимо тарелок десорбера непосредственно в холодильник.

Умягчение воды. Непрерывный ионообмен дает возможность уменьшить затраты смолы, химикатов для ее регенерации, промывной воды, а также применить более компактное оборудование по сравнению с периодическим ионообменом или с методом неподвижного слоя. Так как насыщение и регенерация производятся в отдельных секциях, то размеры каждой из них могут быть рассчитаны отдельно, с целью обеспечить наиболее эффективное действие. На рис. VIII-16 показана схема гидроумягчителя Дорра — Оливера¹, полностью непрерывнодействующего противоточного аппарата. В гидроумягчителе жесткая вода пропускается через два отдельных слоя смолы во взвешенном состоянии в большом из двух баков. Смولا непрерывно переводится из умягчительной ячейки в регенерационную с помощью

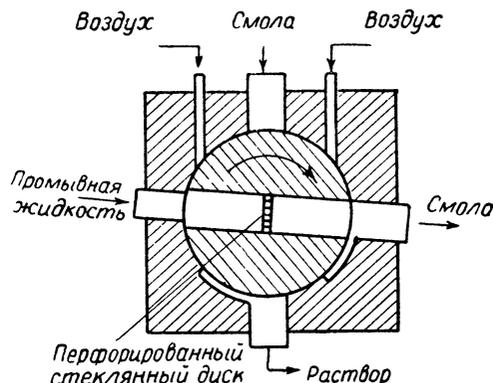


Рис. VIII-18. Схема клапана для замера и обезвоживания смолы.

эжектора. Подача регенерирующего раствора производится со значительно меньшей скоростью. Регенерационная часть установки имеет меньший диаметр. В ней отработанная смола промывается, освобождаясь от солей, прежде чем возвратится в умягчительную ячейку.

Некоторые особенности оформления процесса. Во многих ионообменниках непрерывного действия поток обрабатываемой жидкости направлен снизу вверх. Такое направление обуславливает некоторые конструктивные особенности аппаратуры. Так, Стэнтон² предложил установить на дне колонны для выгрузки смолы вращающийся пробковый кран. В аппарате Стэнтона насыщение и регенерация осуществляются в отдельных зонах одной колонны; причем в зоне регенерации контакт жидкой и твердой фаз проводится на ситчатых тарелках.

Селке и Блисс³ использовали вращающийся дисковый питатель для ввода катионообменной смолы в Н⁺-форме (с относительно низкой плотностью) в верхнюю часть взвешенного слоя смолы. Противоток достигался увеличением плотности смолы, которая осаждается на дно как только переводится в лекометаллическую форму. На регенерацию смолы также направлялась сверху вниз, но в условиях плотного слоя. Колонна с плотным слоем, в которой поток смолы, как поршень, опускается между двумя клапанами, снабженными моторчиками, действовала в Стэнфордском исследовательском институте. На рис. VIII-17 показана схема ионо-

¹ Wilcox, Roberts, Fitch, US Pat. 2528099.

² Stanton, M. S. Thesis Univ. of Washington, 1950.

³ Selke, Bliss, Chem. Eng. Progr., 47, 529 (1951).

¹ Ermenec, Chem. Eng., 68 (10), 87 (1961).

обменного процесса с такой колонной¹. Через верхний клапан смола непрерывно поступает в колонну, а через нижний с той же скоростью уходит из колонны. Устройство клапана показано на рис. VIII-18. Смола, поступающая в клапан, удерживается на перфорированном стеклянном диске, расположенном в средней части проsvерленного отверстия, причем чистый раствор протекает через диск. При вращении по часовой стрелке отверстие подходит к правому воздушному отверстию, где

Устойчивое вращение суспензии смолы, равномерно поступающей по всей высоте колонны, вызывается правильным выбором скорости потока и числа оборотов вала ротора. Эта колонна характеризуется относительно низким значением ВЕП при оптимальных рабочих условиях, а также относительно малым количеством загружаемой смолы.

Предложен также многоярусный промыватель промышленного типа для механической обработки руды,

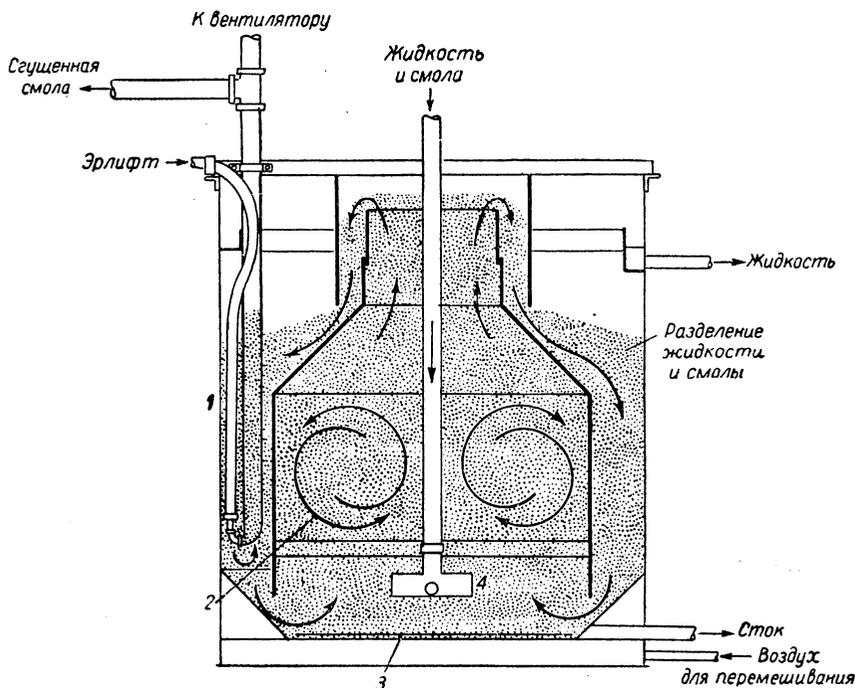


Рис. VIII-19. Схема непрерывнодействующего сгустителя ионообменной смолы:

1 — камера сгущения; 2 — камера контактирования; 3 — перфорированный лист; 4 — распределитель.

давление воздуха (передаваемое через эксцентриковый соленоидный клапан) обезвоживает смолу, продавливая жидкость сквозь отверстия в диске. Затем отверстие совмещается с выходным отверстием для смолы, и промывной раствор помогает разгрузить смолу. Оставшийся промывной раствор удаляется воздухом из левого воздушного отверстия. Затем цикл повторяется².

По-видимому, из-за большого влияния осевой дисперсии в описанных аппаратах получен меньший градиент для массообменной зоны (т. е. более высокое значение ВЕП), чем наблюдался в неподвижных слоях. Несмотря на этот недостаток, ионообменные смолы сравнительно редко используются в неподвижных слоях.

Вращающуюся колонну с противоточным потоком смолы в кольцеобразном промежутке между внутренним вращающимся цилиндром и неподвижной стеклянной трубой, изобрели Кениг, Олин, Бабб и Мак-Карти³.

работающий по принципу противоточного ионообмена. Пульсации диафрагмы в основании аппарата вызывают попеременные расширения и сжатия слоя смолы на каждом решетчатом ярусе. Хотя аппарат имеет низкий к. п. д., однако он прочен, легко регулируется и обслуживается⁴.

Непрерывное перемещение суспензии. Противоточное движение суспензии ионообменной смолы и раствора при их контактировании без применения передающих устройств (клапанов, кранов) производится в непрерывнодействующей установке, схема которой показана на рис. VIII-19. Из рисунка видно, что такая установка выполняет функции смесителя, промывателя и сгустителя, причем время обработки зависит от периода осаждения смолы в циркуляционной системе, т. е. от промежутка между временем входа и временем осаждения смолы в концентраторе. Перемешивание производится воздухом, барботирующим со дна аппарата. Сгущенная смола перемещается с помощью эрифта. Действующий цикл состоит из двух установок, используемых для

¹ Chem. Eng., 61 (10), 176 (1954).

² Hiester, Fields, Phillips, Radding, Chem. Eng. Progr., 50, 139 (1944).

³ Koenig, Olin, Babb, McCarthy, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 50 (14), 102 (1954).

⁴ McNeil, Swinton, Weiss, J. Metals, 7, 912 (1955).

основного процесса, и двух — для регенерации. Раствор перетекает самотеком из установки в установку, а све-

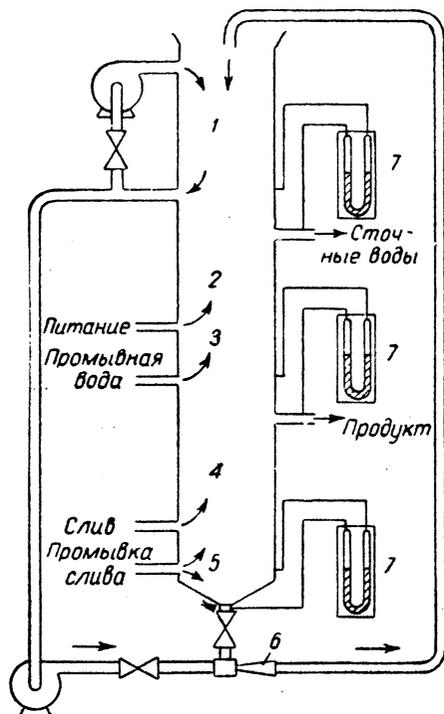


Рис. VIII-20. Непрерывнодействующий ионообменник с гидравлическим тараном:

1 — секция гидравлического тарана; 2 — рабочая секция; 3 — рабочая промывная секция; 4 — разгрузочная секция; 5 — разгрузочная промывная секция; 6 — эжектор; 7 — дифманометры.

жая смола из секции регенерации в рабочую секцию перемещается эрлифтом. Отработанная смола передается в секцию вымывания.

Процессы с гидравлическим тараном. Поток, направленный снизу вверх, но без приведения слоя во взвешенное состояние, может быть организован при оборудовании верха колонны так называемым «гидравлическим тараном». «Тараном» служит часть слоя твердой фазы, через который непрерывно сверху вниз движется жидкость и отводится в сторону так, чтобы оказывать сильное давление на нижележащие твердые частицы, которые таким образом превращаются в плотный слой. Оборудование, с помощью которого воплощается описанный принцип, схематически показано на рис. VIII-20¹.

Движение слоя сверху вниз осуществляется с помощью расположенного внизу эжектора, который направляет взвесь смолы обратно на верх колонны, создавая рециркуляцию.

При условии хорошо регулируемого баланса гидравлических сопротивлений внутри и между секциями колонны ниже гидравлического тарана различные секции последовательно используются для питания, обработки, регенерации или отпарки и промывки, почти без циркуляции потоков жидкости между смежными секциями. Подобно гидроумягчителю, этот аппарат может действовать совершенно непрерывно при устойчивом режиме, спокойном движении смолы и низких скоростях потока².

Процессы с пульсирующим слоем. В аппарате, разработанном Хиггинсом с сотрудниками, раствор течет сверху вниз; причем смола и раствор движутся противотоком. Движение (снизу вверх) осуществляется гидравлическими импульсами от основания колонны, длительностью каждый несколько секунд, после чего превращение раствора продолжается еще несколько минут. См. также гл. II (второй том).

Процессы с движущейся лентой. Катионообменная смола, заключенная в проницаемый кожух, может транспортироваться на конвейере через текущий противотоком раствор³. При этом используется фосфорилированная хлопчатобумажная бесконечная лента⁴ с проволочной сеткой, покрытой ионообменной смолой⁵.

¹ Chem. Eng. Progr., 52, 354 (1956).

² Archart, Breese, Haecher, Jury, Chem. Eng. Progr., 52, 353 (1956).

³ McCormack, Howard, Chem. Eng. Progr., 49, 404 (1953).

⁴ Guthrie, Ind. Eng. Chem., 44, 2187 (1952). — Muendel, Selke, Ind. Eng. Chem., 47, 374 (1955).

⁵ Mihara, Terasaki, Jap. Pat. 2223.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА АДСОРБЦИИ

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В настоящем разделе представлены математический анализ и методы расчета характерных процессов. Как и раньше, уравнения, включающие x , y , r и D_{Σ} , равноценны уравнениям, в которых эти величины заменены соответственно величинами X , Y , R и D .

Приближенное равновесие в единичной ступени. В одном из наиболее элементарных сорбционных процессов в системе жидкость — твердая фаза (обесцвечивание жидкости) адсорбент добавляется к раствору, смесь перемешивается, затем ей дают отстояться таким образом, чтобы осветленную жидкость можно было декантировать. Этот процесс описывается простым уравнением материального баланса:

$$\left. \begin{aligned} W(q)_{\text{нач}} + V(c)_{\text{нач}} &= W(q)_{\text{равн}} + V(c)_{\text{равн}} \\ &= Wq + Vc \\ &= WQy + VC_0x \end{aligned} \right\} \text{(VIII-61)}$$

где W — масса загрузки адсорбента; V — объем загруженной жидкости; q — концентрация адсорбированного вещества (сорбтива) в твердой фазе; c — концентрация сорбтива в жидкой или паро-газовой фазе; Q — общая концентрация сорбтива в твердой фазе; C_0 — общая концентрация сорбтива в жидкой или паро-газовой фазе; y — безразмерная концентрация (доля) сорбтива в твердой фазе (по отношению к общей концентрации Q); x — безразмерная концентрация (доля) сорбтива в жидкой или паро-газовой фазе (по отношению к общей концентрации C_0).

В дифференциальной форме:

$$D_{\Sigma} dy = - dx \quad \text{(VIII-62)}$$

где $D_{\Sigma} = WQ/VC_0$ — коэффициент распределения для бинарного ионообмена в соответствии с уравнением (VIII-28).

При бесконечном времени процесса две фазы приходят в равновесие друг с другом и их концентрации мож-

но найти, решив одновременно уравнение материального баланса и уравнение равновесия, например, уравнения (VIII-61) и (VIII-14):

$$D_{\Sigma} y_{\text{равн}} + x_{\text{равн}} = D_{\Sigma} y_{\text{нач}} + x_{\text{нач}} \quad (\text{VIII-63a})$$

$$y_{\text{равн}} = \frac{x_{\text{равн}}}{r + (1-r)x_{\text{равн}}} \quad (\text{VIII-63b})$$

где r — фактор разделения, определяемый по уравнению (VIII-11). Прямая материального баланса (рабочая линия) и равновесная кривая могут быть изображены на диаграмме $y-x$; как показано у Трейбала¹, найдены точки их пересечения. При определении времени для получения достаточно полного равновесия (скажем $x=0,99x_{\text{равн}}$) в системе жидкость — твердое, можно определить графическим методом число противоточных равновесий, требуемых для того, чтобы обеспечить желаемую обработку исходной смеси, как указано ниже при обсуждении многокомпонентных систем.

Реакционно-кинетическая форма. Уравнения (VIII-61) и (VIII-62) вместе с соответствующими уравнениями скорости (и, если необходимо, — равновесия) приводят к вычислению концентрации сорбтива в твердой и жидкой фазах в зависимости от времени. Например, по зависимости скорости реакции уравнение (VIII-48), которое имеет очень широкую применимость, результирующий интеграл аналогичен интегралу, приведенному Хоугеном и Ватсоном² для однородных обратимых реакций 2-го порядка.

Для фазы раствора (или газа)

$$t_R = \frac{1}{\omega} \ln \frac{(2gx + f - \omega)(2gx_{\text{нач}} + f + \omega)}{(2gx + f + \omega)(2gx_{\text{нач}} + f - \omega)} \quad (\text{VIII-64})$$

где

$$b = r(D_{\Sigma} y_{\text{нач}} + x_{\text{нач}})$$

$$f = (1-r)(D_{\Sigma} y_{\text{нач}} + x_{\text{нач}}) - D_{\Sigma} - r$$

$$g = r - 1$$

$$\omega = (f^2 - 4bg)^{0,5}$$

причем значения ω всегда положительны. Для нулевого значения решение интеграла здесь не приводится, так как оно тривиально.

Уравнение для фазы сорбента то же самое, исключая замену x на y . Значения b , f и g также будут другими:

$$b = D_{\Sigma} y_{\text{нач}} + x_{\text{нач}}$$

$$f = (r-1)(D_{\Sigma} y_{\text{нач}} + x_{\text{нач}}) - D_{\Sigma} - r$$

$$g = (1-r)D_{\Sigma}$$

Для $r=1$ или, в особенности, при $R=1$ уравнение (VIII-64) неопределимо. При введении этого ограничения до интегрирования для фазы раствора (газа) в результате можно получить:

$$t_R = -\frac{1}{D_{\Sigma} + 1} \ln \frac{x - x_{\text{равн}}}{x_{\text{нач}} - x_{\text{равн}}} \quad (\text{VIII-65})$$

При другом механизме определения скорости процесса интегральные формы для фазы сорбента могут быть получены таким же способом. Так как их определение,

исключая константы скорости, производится при фундаментальном изучении сорбционных процессов, то эти формы здесь не приводятся.

Многокомпонентные системы. Расчет процесса адсорбции, включая некоторые последовательные ступенчатые периодические равновесия, аналогичен расчету смешительно-отстойной системы, включая массопередачу между разнородными фазами. В этом случае D_{Σ} соответствует кажущейся относительной моляльной скорости двухфазного потока.

Трейбал¹ дает графическое решение для определения различных проточных и противоточных сорбционных процессов с помощью равновесных кривых, полученных аналитическим решением уравнений равновесных изотерм Фрейндлиха. Соответствие между двумя системами обозначений следующее:

Трейбал	Перри
Y	$cM/\rho_{\Sigma} = xC_0M/\rho_{\Sigma}$
X	$qM = yq^*M$
L_S/G_S	$W/V\rho_{\Sigma} = \rho_{\text{нас}}/e\rho_{\Sigma}$
n	$1/\alpha_F$
m	$M/[\rho_{\Sigma}(Mq_{\text{этал}}K_F)^{1/\alpha_F}]$

Здесь M — молекулярная масса сорбтива.

Ионообменное разделение. Если производится более чем одно насыщение и одно вымывание (как, например, при ионообмене, где два насыщающих компонента в различной степени вымываются третьим и таким образом разделяются), то для расчета используется ступенчатый метод проб и ошибок с числом ступеней, соответствующим числу компонентов. Этот метод сходен с методом расчета многокомпонентной перегонки по Льюису и Коупу².

Указанный расчет основан на предположении, что фактор разделения постоянен для каждой пары присутствующих компонентов, как указано в разделе о многокомпонентном равновесии (стр. 540). Таким образом, из уравнения (VIII-26) в отношении компонентов A , B и растворителя E , можно определить равновесный коэффициент вымывания β :

$$\beta = \frac{y_E^*}{x_E^*} = r_{AE} \frac{y_A^*}{x_A^*} = r_{BE} \frac{y_B^*}{x_B^*} = \frac{1 - y_A^* - y_B^*}{1 - x_A^* - x_B^*} \quad (\text{VIII-66})$$

где y и x определяются в зависимости от Q и C_0 .

Исключение из уравнения (VIII-66) x через его зависимость от r, β и y приводит к выражению:

$$\beta = 1 - (1 - r_{AE})y_A - (1 - r_{BE})y_B \quad (\text{VIII-67})$$

Эти равновесные зависимости применительно к какой-либо ступени, скажем к n -й, совместно с уравнением материального баланса, подобно уравнению (VIII-61), могут быть использованы для решения специальных задач. Рассматривая n -ю ступень, как показано на рис. VIII-21³, уравнения сохранения энергии можно записать в безразмерной форме для противоточной системы:

$$D_{\Sigma}(y_A)_{\text{нач}} + (x_A)_{n-1} = D_{\Sigma}(y_A)_n + (x_A)_{\text{кон}} \quad (\text{VIII-68})$$

¹ Treibal, Mass-transfer Operations, New York, 1955, p. 470.
² Hougen, Watson, Chemical Process Principles, Part III, Kinetics and Catalysts, New York, 1947, p. 825.

¹ Treibal, Mass-transfer Operations, New York, 1955, pp. 472-479.
² Lewis, Cope, Ind. Eng. Chem., 24, 498 (1932).
³ Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 50, 14, 52 (1954).

Пример. Ионообменная смола преимущественно в водородной форме ($y_E = y_H = 0,9952$; $x_A = x_{Li} = 0,0025$; $y_B = y_K = 0,0023$) используется для разделения кислотного раствора, содержащего приблизительно равные количества Li^+ и K^+ ($x_A = x_{Li} = 0,308$; $x_B = x_K = 0,302$; $x_E = x_H = 0,390$). D_{Σ} , полученное на основе относительных количеств двух разделяемых фаз и их ионных емкостей, равно 0,725. Тогда $r_{AE} = 1$ и $r_{BE} = 0,316$. Какова степень разделения Li^+ и K^+ в вытекающем растворе после двух контактов?

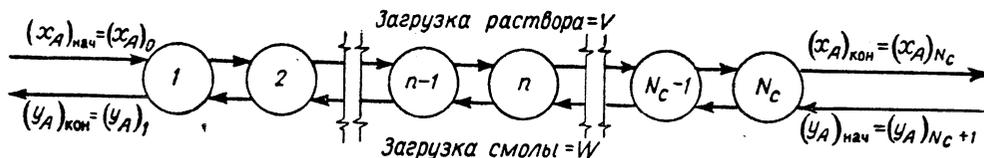


Рис. VIII-21. Схема потоков в многоступенчатом противоточном ионообменнике периодического действия.

Решение. а. Сначала примем значения концентраций вытекающего раствора для ступени N (в этом примере N = 2):

$$(x_A)_{\text{кон}} = 0,160; \quad (x_B)_{\text{кон}} = 0,052$$

б. Из уравнения материального баланса для всей системы рассчитаем концентрацию извлекаемого вещества в смоле, выходящей из ступени I:

$$(y_A)_{\text{кон}} = (y_A)_{\text{нач}} + \frac{1}{D_{\Sigma}} [(x_A)_{\text{нач}} - (x_A)_{\text{кон}}] = 0,207$$

$$(y_B)_{\text{кон}} = (y_B)_{\text{нач}} + \frac{1}{D_{\Sigma}} [(x_B)_{\text{нач}} - (x_B)_{\text{кон}}] = 0,347$$

в. Используя уравнение (VIII-67), рассчитаем β для ступени I:

$$\beta_1 = 1 - (1 - 1) \cdot 0,207 - (1 - 0,316) \cdot 0,347 = 0,763$$

г. Из равновесных зависимостей уравнения (VIII-66) рассчитаем концентрации вытекающего раствора из ступени I:

$$(x_A)_1 = \frac{r_{AE}}{\beta_1} (y_A)_{\text{кон}} = \frac{1}{0,763} \cdot 0,207 = 0,271$$

$$(x_B)_1 = \frac{r_{BE}}{\beta_1} (y_B)_{\text{кон}} = \frac{0,316}{0,763} \cdot 0,347 = 0,144$$

д. Уравнение материального баланса (VIII-68) теперь можно использовать для определения концентрации извлекаемого вещества в смоле, выходящей из ступени II:

$$(y_A)_2 = (y_A)_{\text{нач}} + \frac{1}{D_{\Sigma}} [(x_A)_1 - (x_A)_{\text{кон}}] = 0,156$$

$$(y_B)_2 = (y_B)_{\text{нач}} + \frac{1}{D_{\Sigma}} [(x_B)_1 - (x_B)_{\text{кон}}] = 0,129$$

е. Вычисления по пунктам в и г повторяем для ступени II и получим:

$$\beta_2 = 0,910$$

$$(x_A)_2 = 0,171 = (x_A)_{\text{кон}}$$

$$(x_B)_2 = 0,045 = (x_B)_{\text{кон}}$$

ж. Принятые в пункте а значения $(x_A)_{\text{кон}}$ и $(x_B)_{\text{кон}}$ не совпадают со значениями, вычисленными в пункте е. Примем новые средние значения:

$$(x_A)_{\text{кон}} = 0,165; \quad (x_B)_{\text{кон}} = 0,049.$$

и повторяем вычисления по пунктам от б до е.

з. Расчет по пункту ж повторяется до тех пор, пока принятые и вычисленные значения не совпадают:

$$(x_A)_{\text{кон}} = 0,163; \quad (x_B)_{\text{кон}} = 0,049$$

Таким образом, отношение Li^+/K^+ в вытекающем из ступени II растворе увеличивается до 3,33 (вместо 1,02 в исходном растворе).

Сравнение подобных расчетов с опытными данными дано Хайстером, Филлипсом и Коэном¹.

Линейная изотерма. Если равновесная линия прямая, то действительны хорошо известные аналитические ре-

шения. Например, для противоточного процесса применяется уравнение Крессера²:

$$\frac{(X_A)_{\text{нач}} - (X_A)_{\text{кон}}}{(X_A)_{\text{нач}} - (X_A)_{\text{кон}}^*} = \frac{D_A^{N_c+1} - D_A}{D_A^{N_c+1} - 1} = \gamma_A = \frac{D_A [(Y_A)_{\text{нач}} - (Y_A)_{\text{кон}}]}{(Y_A)_{\text{нач}} - (Y_A)_{\text{кон}}^*} \quad (\text{VIII-69})$$

Здесь $(X_A)_{\text{кон}}^* = (Y_A)_{\text{кон}}$. Отношение γ_A представляет собой степень приближения к равновесию в конце многоступенчатой системы, куда входит твердая фаза. Степень приближения к равновесию на конце входа жидкости равна γ_A/D_A , где $(Y_A)_{\text{кон}}^*$ находится в равновесии и соответствует $(X_A)_{\text{нач}}$.

Уравнение для расчета числа тарелок:

$$N_c = \frac{1}{\ln D_A} \ln \frac{D_A - \gamma_A}{D_A (1 - \gamma_A)} \quad (\text{VIII-70})$$

Графическое решение этого уравнения приведено Трейбалом³.

Соотношение между обозначениями:

Трейбал	Перри
y	$Xx_0 = x$
x	$Yy_0^* = y$
m	r

$$\frac{y_2 - mx_2}{y_1 - mx_2} = \frac{(x)_{\text{кон}} - (x)_{\text{нач}}^*}{(x)_{\text{нач}} - (x)_{\text{кон}}^*} = 1 - \gamma$$

A	D
N_p	N_c

Использование этих зависимостей при расчете двухсекционного аппарата для разделения различных ионов,

¹ Hiester, Phillips, Cohen, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 50 (14), 51 (1954).

² Kremser, Natl. Petrol. News, 22 (21), 42 (1930).

³ Treybal, Mass-transfer Operations, New York, 1955, p. 220.

Следовательно, некоторые уравнения для одной системы применимы для другой (если сохраняются такие же равновесие и кинетика) при введении изменений, показанных выше. Обе формы, однако, как легко определить, не эквивалентны.

В периодической системе концентрации сорбтива во входящем потоке и загруженной твердой фазе известны заранее, и константа скорости k может быть рассчитана из концентрации раствора в какое-то время процесса.

Для противоточной системы, если концентрации в жидкой и твердой фазах, покидающих колонну, неизвестны, то они могут быть определены экспериментально или заданы для расчетных целей. В первом случае константа скорости может быть определена, во втором — задана, или задано отношение мольных потоков E_{Σ} , а высота колонны может быть найдена. Наиболее трудным является третий случай, когда константа скорости, высота колонны и относительная мольная скорость потоков неизвестны и выходные концентрации в жидкой и твердой фазах должны быть предсказаны на основе концентраций на входе. С помощью таких зависимостей, как уравнение (VIII-74), этот случай нельзя решить сразу: сначала следует задаваться значением $x_{\text{кон}}$ и затем рассчитать $x_{\text{нач}}$. Если рассчитанное значение не подходит к известному значению, то следует повторять расчет до тех пор, пока не будет получен идентичный результат.

Форма внешнего переноса. В том случае, когда общая скорость процесса в адсорбционной ступени определяется внешним переносом жидкой (паро-газовой) фазы к частице, совместное решение уравнений скорости массопереноса (VIII-39) и материального баланса (VIII-72) приводит (с учетом граничных условий, показанных на рис. VIII-22) к следующему результату:

$$\int_{x_{\text{кон}}}^{x_{\text{нач}}} \frac{dx}{x-x^*} = k_{0, ж, F} a_{ТВ} \frac{EhS\rho_{ТВ}(1-\varepsilon)}{D_{\Sigma}\varepsilon F_{ТВ}} =$$

$$= \frac{k_{ж, F} a_{ТВ} h}{F_{ж}/S} = N_{0, ж, F} \quad (\text{VIII-76a})$$

где

$$D_{\Sigma} = \frac{Q\rho_{ТВ}(1-\varepsilon)}{C_0\varepsilon} \quad (\text{VIII-76b})$$

$k_{0, ж, F}$ — общий коэффициент массопереноса для жидкой фазы; $k_{ж, F}$ — коэффициент массоотдачи со стороны жидкой фазы; $N_{0, ж, F}$ — общее число единиц переноса для жидкой фазы; $a_{ТВ}$ — наружная поверхность раздела частиц адсорбента на единицу объема контактирующей фазы; h — высота или длина аппарата; S — площадь поперечного сечения аппарата; $\rho_{ТВ}$ — плотность сухих частиц адсорбента; $F_{ТВ}$ — массовый расход адсорбента; $F_{ж}$ — объемный расход жидкой фазы; ε — порозность слоя адсорбента (обозначения других величин приводились ранее).

Это хорошо известное уравнение Чилтона — Кольборна¹ зависимости эффективности процесса адсорбции в противоточном аппарате от числа единиц переноса. Однако его аналитическое решение в неявном виде возможно для данного уравнения изотермы адсорбции и зависимости материального баланса между y и x значительно более просто при использовании диаграммы Мак-Кэба и Тиле, чтобы получить значения $(x-x^*)$ и затем интегрировать уравнение (VIII-76a) графически, как показано на рис. VIII-23.

Если число единиц переноса известно и требуется определить концентрации на выходе, то рабочая линия с наклоном E_{Σ} может двигаться (на ее концах находятся значения $y_{\text{нач}}$ и $x_{\text{нач}}$) до тех пор, пока графически определенное число единиц переноса не будет соответствовать желаемому значению. Изменение положения рабочей линии методом проб и ошибок дает возможность определить значения $x_{\text{кон}}$ и $y_{\text{кон}}$ на ее концах. Возможно также и непараллельное перемещение рабочей линии, эквивалентное изменению относительных скоростей потоков двух противоточных фаз.

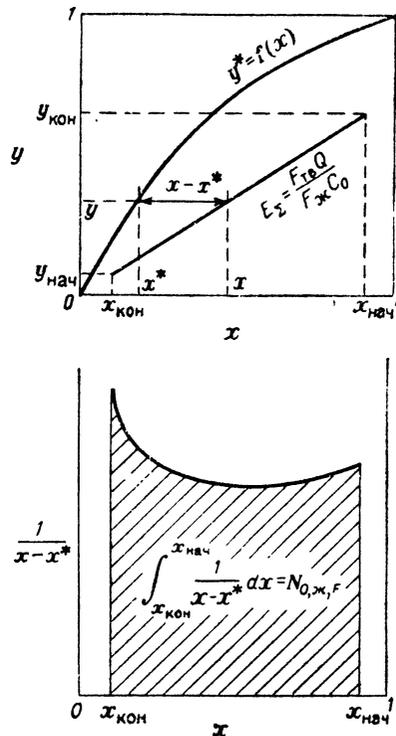


Рис. VIII-23. Графическое определение числа единиц переноса.

Форма линейной изотермы. Линейная изотерма адсорбционного равновесия допускает подробное аналитическое решение по уравнению (VIII-76a). Это хорошо известное уравнение Кольборна¹. В приближении к равновесию в верхней части колонны:

$$\left. \begin{aligned} y_A &= \frac{(X_A)_{\text{нач}} - (X_A)_{\text{кон}}}{(X_A)_{\text{нач}} - (X_A)^*_{\text{кон}}} \\ y_A &= \frac{E_A (e^m - 1)}{e^m - E_A} \\ y_A &= E_A \frac{(Y_A)_{\text{нач}} - (Y_A)_{\text{кон}}}{(Y_A)_{\text{нач}} - (Y_A)^*_{\text{кон}}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII-77})$$

где $m = (1 - E_A) N_{0, ж, F} / E_A$ и степень приближения к равновесию на дне аппарата равна y_A / E_A .

¹ Chilton, Colburn, Ind Eng. Chem., 27, 255 (1935).

¹ Colburn, Trans. Am. Inst. Chem Engrs, 85, 211 (1939).

Кроме того $(X_A)_{\text{кон}}^* = (Y_A)_{\text{нач}}$ и $(Y_A)_{\text{кон}}^*$ находится в равновесии и соответствует $(X_A)_{\text{нач}}$.

Для числа единиц переноса получим зависимость:

$$(N_{A,0})_{\text{ж},F} = \frac{E_A}{E_A - 1} \ln \frac{E_A - \gamma_A}{E_A(1 - \gamma_A)} \quad (\text{VIII-78})$$

Эти уравнения решены графически у Трейбала на рис. VIII.22¹. Соотношение систем обозначений такое же, как для уравнений (VIII-69) и (VIII-70), кроме того, у Трейбала $N_{0, \text{ж}, F}$ обозначено как $N_1, \text{о}, \text{г}$.

Высота единицы переноса (БЕП) легко определяется из значения $N_{0, \text{ж}, F}$

$$H_{0, \text{ж}, F} = \frac{h}{N_{0, \text{ж}, F}} = \frac{F_{\text{ж}}/S}{k_{0, \text{ж}, F} a_{\text{ТВ}}} \quad (\text{VIII-79})$$

и, как отмечено ранее, может быть использована для расчетных целей, если характер изменения коэффициента массопередачи $k_{0, \text{ж}, F}$ известен для различных условий движения потока. Такое исследование проведено для линейной и нелинейной изотерм адсорбции Хайстером с сотрудниками². Как отмечено Моне и Вермеленом³, сопротивления массопередаче могут также зависеть от константы скорости реакции через коэффициент b уравнений (VIII-50) и (VIII-54).

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), хотя и не обоснована так фундаментально, тем не менее также используется. Эта величина может быть получена из высоты колонны и числа ступеней изменения концентрации N_c , как это описано в методе расчета многоступенчатых систем (стр. 556).

Для линейных изотерм зависимость между высотой единицы переноса и высотой, эквивалентной теоретической тарелке, можно получить при исключении γ_A из уравнений (VIII-70) и (VIII-78), так как DA и EA характеризуют относительные молярные скорости потоков обеих фаз:

$$\frac{N_{0, \text{ж}, F}}{N_c} = \frac{E_A \ln E_A}{E_A - 1} \quad (\text{VIII-80})$$

Предельная эффективность адсорбции для регенерированного движущегося слоя. Для каждой установки с определенными рабочими условиями и для каждой адсорбционной системы имеется предельная степень извлечения или возможного разделения. Такие пределы достижимы на бесконечно длинной колонне и зависят от изотерм равновесия сорбтива, а также от мольного отношения потоков двух фаз. Для установки, состоящей из двух секций (см. рис. VIII-22) с заданными постоянными факторами разделения, определенными по уравнению (VIII-76а), теоретические пределы можно найти аналитически.

Максимальное извлечение для потока чистого продукта. Так же как при равновесии многоступенчатой системы, описанном выше, здесь рассматривается процесс ионообмена, включая два насыщающих компонента, которые с различной скоростью вымываются третьим компонентом. Секция десорбции (или вымывания) служит для получения регенерированной смолы, которая подается в верхнюю часть адсорбционной секции (секции насыщения). Оптимальная производительность десорбционной установки наблюдается, когда выходящая

смола имела бесконечное число контактов с вымывающим раствором и находится в равновесном состоянии с ним. Таким образом, когда компонент A или B отсутствует в вымывающем растворе, или $(x_A)_{\text{нач}}^* = (x_B)_{\text{нач}}^* = 0$, то его не будет и в смоле, т. е. $(y_A)_{\text{кон}}^* = (y_B)_{\text{кон}}^* = 0$.

Так как эта смола подается в секцию насыщения, то $(y_A)_{\text{нач}} = (y_B)_{\text{нач}} = 0$.

Материальный баланс последней секции при этих условиях даст

$$x_{\text{нач}} - x_{\text{кон}} = E_{\Sigma} (y_{\text{кон}} - 0) \quad (\text{VIII-81})$$

или (так как извлечение \bar{R}_U в верхний продукт составляет $x_{\text{кон}}/x_{\text{нач}}$)

$$1 - \bar{R}_U = E_{\Sigma} \frac{y_{\text{кон}}}{x_{\text{нач}}} \quad (\text{VIII-82})$$

Большое число единиц переноса в насыщающей колонне наиболее выгодно (способствует наибольшей степени извлечения), если соответствует равновесию (в нижней части секции) между концентрацией входящего раствора $x_{\text{нач}}$ и отходящей смолы $y_{\text{кон}}^*$. В предельном случае отношение $y_{\text{кон}}/x_{\text{нач}}$ можно заменить величиной β/r , используя уравнение (VIII-66); тогда получим:

$$1 - \bar{R}_U = E_{\Sigma} \frac{\beta}{r} \quad (\text{VIII-83})$$

Равновесный коэффициент вымывания β основан на значении $y_{\text{кон}}$ согласно уравнению (VIII-67). Если $y_{\text{кон}}$ не дано, то уравнения (VIII-66) и (VIII-67) обеспечивают зависимость:

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{1 - r_{AE}}{r_{AE}} (x_A)_{\text{нач}} + \frac{1 - r_{BE}}{r_{BE}} (x_B)_{\text{нач}}} \quad (\text{VIII-84a})$$

Согласно уравнению (VIII-19) эта зависимость идентична

$$\beta = \frac{1}{\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} - 1} \quad (\text{VIII-84b})$$

так что β приближается к 1 (в области «следов»). Отношение r_{AE} к r_{BE} представляет собой фактор r_{AB} для этих двух компонентов; и когда его величина больше 1, то ион B более прочно удерживается смолой, чем ион A .

Таким образом:

$$1 - (\bar{R}_B)_U = E_{\Sigma} \frac{\beta}{r_{BE}} = r_{AB} E_{\Sigma} \frac{\beta}{r_{AE}} = r_{AB} [1 - (\bar{R}_A)_U] \quad (\text{VIII-85})$$

Степень извлечения можно записать другим способом — в системе отношений ионов для каждого потока:

$$\frac{(x_A)_{\text{кон}} (x_B)_{\text{нач}}}{(x_A)_{\text{нач}} (x_B)_{\text{кон}}} = \frac{(\bar{R}_A)_U}{(\bar{R}_B)_U} = \frac{(x_A)_{\text{кон}} / (x_B)_{\text{кон}}}{(x_A)_{\text{нач}} / (x_B)_{\text{нач}}} \quad (\text{VIII-86a})$$

Из уравнения (VIII-85) следует:

$$1 - \frac{(\bar{R}_A)_U}{(\Phi_{AB})_{\text{кон}} / (\Phi_{AB})_{\text{нач}}} = r_{AB} [1 - (\bar{R}_A)_U] \quad (\text{VIII-86b})$$

где $\Phi_{AB} = x_A/x_B$.

¹ Treybal, Mass-transfer Operations, New York, 1955, p. 233.
² Hiesteg, et al., Chem. Eng. Progr., 50, 139 (1954); Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 50 (14), 63 (1954).
³ Monet, Vermeulen, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 53 (25), 109 (1959).

Зависимость между извлечением и чистотой \bar{p}_A

$$(\bar{R}_A)_U = \frac{r_{AB} - 1}{r_{AB} - \{(\Phi_{AB})_{\text{нач}} [1 - (\bar{p}_A)_U] / (\bar{p}_A)_U\}} \quad (\text{VIII-87})$$

так как:

$$(\bar{p}_A)_U = \frac{(\Phi_{AB})_{\text{кон}}}{1 + (\Phi_{AB})_{\text{кон}}} \quad (\text{VIII-88})$$

Таким образом, если необходим чистый поток иона A $[(\bar{p}_A)_U = 1]$, то:

$$(\bar{R}_A)_U = \frac{r_{AB} - 1}{r_{AB}} \quad (\text{VIII-89})$$

Материальный баланс всей системы показывает, что в колонне вымывания:

$$(\bar{p}_B)_L = \frac{(x'_B)_{\text{кон}}}{(x'_B)_{\text{кон}} + (x'_A)_{\text{кон}}} = \frac{r_{AB}}{r_{AB} + 1} \quad (\text{VIII-90})$$

и

$$(\bar{R}_B)_L = \frac{(x'_B)_{\text{кон}}}{(x'_B)_{\text{нач}}} = 1 \quad (\text{VIII-91})$$

В предельном случае, который мы рассматриваем, ион B полностью извлекается из раствора в насыщающей колонне, и таким образом вытекающий раствор находится в равновесии с полностью отмытой смолой, которая поступает в насыщающую колонну.

Из уравнения (VIII-85) следует, что этот случай происходит, когда:

$$E_{\Sigma} \frac{\beta}{r_{BE}} = 1 \quad \text{или} \quad \frac{1}{E_{\Sigma}} = \frac{\beta}{r_{BE}} = \frac{F_{\text{ж}} C_0}{F_{\text{ТВ}} Q} \quad (\text{VIII-92})$$

Зависимость между извлечением и чистотой дана в уравнении (VIII-87) и имеет силу, когда:

$$\frac{1}{E_{\Sigma}} > \frac{\beta}{r_{BE}} \quad (\text{VIII-93})$$

Рабочие условия различных зависимостей извлечения и чистоты. Подобные обсуждения показывают, что в колонне вымывания смола будет полностью регенерироваться, как требуется, — до максимальной чистоты, если обеспечить бесконечное число единиц переноса и:

$$\frac{E'_{\Sigma}}{r_{BE}} = \frac{F_{\text{ТВ}} Q}{r_{BE} F'_{\text{ж}} C'_0} \quad (\text{VIII-94})$$

Для бесконечного числа единиц переноса в колонне насыщения влияние относительных мольных скоростей потоков двух фаз на полноту извлечения и чистоты приведено в табл. VIII-8.

В двухсекционной установке обогащение ионом B в нижнем продукте $(\Phi_{BA})_L / (\Phi_{BA})_{\text{нач}}$ никогда не может превысить значение r_{BA} . Таким образом, если r_{BA} не превышает 1, то такая установка не обеспечивает удовлетворительного разделения. Однако дальнейшее обогащение ионом B можно получить при использовании этого потока нижнего продукта для питания другой двухсекционной установки, где больше иона A будет извлекаться в верхний продукт и новый нижний продукт будет более чистым от иона B . Действие каскада таких установок обсуждается дальше¹.

Приведенные зависимости также применимы к некоторым другим противоточным системам (таким как

¹ Hiester et al., Ind. Eng. Chem., 45, 2402 (1953).

ТАБЛИЦА VIII-8

Полнота извлечения и чистота извлеченного продукта для двухсекционной непрерывной противоточной ионообменной установки в условиях бесконечно длинной колонны насыщения

Обозначения: E_{Σ} — относительное равновесное мольное отношение потоков для бинарного ионообмена; \bar{p} — чистота растворенного вещества (сорбтива) в данной фракции или потоке жидкости; \bar{R} — извлечение растворенного вещества (сорбтива) в данной фракции или потоке жидкости; r — фактор разделения, определяемый по уравнению (VIII-11); β — равновесный коэффициент извлечения, определяемый по уравнению (VIII-66); Φ — отношение концентраций растворенного вещества (сорбтива) в потоке жидкости (x_A/x_B) .

Мольное отношение потоков E_{Σ}	Извлечение $(\bar{R}_A)_U$	Чистота (\bar{p}_A)
$E_{\Sigma} < \frac{r_{BE}}{\beta}$	$= \frac{r_{AB} - E_{\Sigma} \beta / r_{BE}}{r_{AB}}$ $> \frac{r_{AB} - 1}{r_{AB}}$	$(\bar{p}_A)_U = \frac{(\Phi_{AB})_{\text{нач}} (1 - E_{\Sigma} \beta / r_{AE})}{1 - (E_{\Sigma} \beta / r_{BE}) + (\Phi_{AB})_{\text{нач}} (1 - E_{\Sigma} \beta / r_{AE})}$ < 1
$E_{\Sigma} = \frac{r_{BE}}{\beta}$	$= \frac{r_{AB} - 1}{r_{AB}}$	$(\bar{p}_A)_U = 1$
$\frac{r_{BE}}{\beta} \leq E_{\Sigma} \leq \frac{r_{AE}}{\beta}$	$= 1 - \frac{E_{\Sigma} \beta}{r_{AE}}$	$(\bar{p}_A)_U = 1$
$E_{\Sigma} = \frac{r_{AE}}{\beta}$	$= 0$	$(\bar{p}_A)_L = \frac{(\Phi_{AB})_{\text{нач}}}{(\Phi_{AB})_{\text{нач}} + 1}$
$E_{\Sigma} \geq \frac{r_{AE}}{\beta}$	$= 0$	$(\bar{p}_A)_L = \frac{(\Phi_{AB})_{\text{нач}}}{(\Phi_{AB})_{\text{нач}} + 1}$

дистилляция), в которых факторы разделения для носителя и растворенного вещества постоянны. Эти же зависимости применимы для многоступенчатых периодических систем, где твердая фаза проходит через ступени десорбции до рециркуляции. При этом в уравнении (VIII-94) и табл. VIII-8 следует заменить отношение потоков E на D .

Примеры. а. В питании двухсекционной ионообменной разделительной установки с движущимся слоем содержится:

$$(x_A)_{нач} = (x_{Li})_{нач} = 0,308 \text{ и } (x_B)_{нач} = (x_K)_{нач} = 0,302$$

Концентрация в носителе $(x_E)_{нач} = (x_H)_{нач} = 0,390$. Факторы разделения $r_{AE} = 1$ и $r_{BE} = 0,316$.

1. Чему равно максимально возможное извлечение чистого иона A в секции насыщения и какова относительная мольная скорость потоков твердой и жидкой фаз в этом случае?

$$r_{AB} = \frac{r_{AE}}{r_{BE}} = \frac{1}{0,316} = 3,16$$

$$(\bar{R}_A)U = \frac{r_{AB} - 1}{r_{AB}} = \frac{3,16 - 1}{3,16} = 0,684 \text{ или } 68,4\%$$

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{(1-r_{AE})(x_A)_{нач}}{r_{AE}} + \frac{(1-r_{BE})(x_B)_{нач}}{r_{BE}}} = \frac{1}{1 + \frac{(1-1) \cdot 0,308}{1} + \frac{(1-0,316) \cdot 0,302}{0,316}} = 0,605$$

$$E_{\Sigma} = \frac{r_{BE}}{\beta} = \frac{0,316}{0,605} = 0,522$$

2. Чему будет равно извлечение иона A , если чистота $(\bar{p}_A)U$ принята равной 98%, а также каково будет отношение мольных потоков?

$$(\bar{R}_A)U = \frac{r_{AB} - 1}{r_{AB} - \left[(\Phi_{AB})_{нач} \frac{1 - (\bar{p}_A)U}{(\bar{p}_A)U} \right]} = \frac{3,16 - 1}{3,16 - \left[\frac{0,308}{0,302} \cdot \frac{1 - 0,98}{0,98} \right]} = 0,689 \text{ или } 68,9\%$$

так как

$$(\Phi_{AB})_{нач} = \frac{(x_A)_{нач}}{(x_B)_{нач}} = \frac{0,308}{0,302}$$

Затем:

$$E_{\Sigma} = \frac{r_{AE}}{\beta} [1 - (\bar{R}_A)U] = \frac{1}{0,605} (1 - 0,689) = 0,514$$

3. При каком отношении мольных потоков весь компонент A будет извлечен из жидкой фазы, т. е. $(\bar{R}_A)U = 0$?

$$E_{\Sigma} = \frac{r_{AE}}{\beta} = \frac{1}{0,605} = 1,65$$

б. Концентрация питания в примере «а» изменена, в результате:

$$(x_A)_{нач} = (x_B)_{нач} = 0,01; \quad (x_E)_{нач} = 0,98$$

1. Чему будет равна относительная мольная скорость потоков при максимальном извлечении?

$$R_A = \frac{1}{1 + (X_A)_{нач} \left(\frac{1}{r_{AE}} - 1 \right)} = \frac{1}{1 + 0,01 \left(\frac{1}{1} - 1 \right)} = 1$$

$$R_B = \frac{1}{1 + (X_B)_{нач} \left(\frac{1}{r_{BE}} - 1 \right)} = \frac{1}{1 + 0,01 \left(\frac{1}{0,316} - 1 \right)} = 0,98$$

Так как критерий $R \approx 1$, то $\beta = 1$ и $E_{\Sigma} = \frac{r_{BE}}{\beta} = 0,316$

2. Какое число единиц переноса необходимо для приближения к равновесию компонента A (например, при $\gamma_A/E_A = 0,99$) в нижней части секции насыщения?

$$E_A \approx \frac{E_{\Sigma}}{r_{AE}} = \frac{0,316}{1} = 0,316$$

$$\gamma_A = 0,99 E_A = 0,313$$

$$(N_A)_{0, ж. F} = \frac{E_A}{E_A - 1} \ln \frac{E_A - \gamma_A}{E_A (1 - \gamma_A)} = \frac{0,316}{0,316 - 1} \ln \frac{0,316 - 0,313}{0,316 (1 - 0,313)} = 1,96$$

ПРОЦЕССЫ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ

В элементарных процессах с неподвижным слоем растворенное вещество подвергается адсорбции или, если идет ионообмен, непрерывно извлекается из потока носителя и накапливается в твердой фазе, как показано на рис. VIII-12. Такой перенос происходит до тех пор, пока концентрация растворенного вещества в твердой фазе не достигнет значения, соответствующего равновесию с концентрацией в исходной смеси. В этой точке поток жидкости (или паро-газовой смеси) должен проходить точно через тот слой твердой фазы, в котором достигается исходная концентрация; однако, пока последний слой сорбента не насытен полностью, колонна вымывания практически свободна от извлекаемого вещества. Такое изменение концентрации вымывающего агента во времени носит название выходной кривой или «истории концентрации». Математическое описание этой кривой, или ее интерпретация, является основной целью при создании математической модели процесса.

Материальный баланс. Так как концентрация сорбтива зависит одновременно от времени (прошедшего от начала пуска исходной смеси в колонну) и от положения потока в колонне, то расчет аппарата с неподвижным слоем сорбента гораздо сложнее, чем в случае периодического процесса (где время является основной независимой переменной) или в случае противотока (когда критической переменной является положение потока в колонне). Эта сложность отражается в дифференциальном уравнении материального баланса:

$$-\frac{\partial c}{\partial v} (V - v\varepsilon) = \rho_{нас} \left[\frac{\partial q}{\partial (V - v\varepsilon)} \right] v \quad \text{(VIII-95a)}$$

или

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_{Zv} = \left(\frac{\partial y}{\partial Zv} \right)_v \quad \text{(VIII-95b)}$$

где c — концентрация растворенного вещества (сорбтива) в жидкой фазе; v — объем слоя; V — объем жидкости (или паро-газовой смеси), входящей в аппарат; ε — порозность слоя; $\rho_{нас}$ — насыпная плотность твердых частиц адсорбента; q — концентрация растворенного вещества (сорбтива) в твердой фазе; x — относительная концентрация в жидкой фазе (по отношению к общей концентрации растворенного вещества в этой фазе); y — относительная концентрация в твердой фазе (по отношению к общей концентрации растворенного вещества в этой фазе); $(V - v\varepsilon)$ — количество жидкости (или паро-газовой смеси), протекающей через объем v .

Безразмерный параметр заполнения Z представляет собой отношение:

$$Z = \frac{C_0 (V - v\varepsilon)}{Q \rho_{нас} v} = \frac{V - v\varepsilon}{D_{\Sigma} \varepsilon v} = \frac{\tau}{D_{\Sigma} \varepsilon v / F} \quad \text{(VIII-96)}$$

где C_0 — общая концентрация растворенного вещества (сорбтива) в жидкой фазе; D_Σ — коэффициент распределения для бинарного ионообмена; τ — время; F — объемный расход жидкой фазы. Здесь отношение W/v , используемое в уравнении (VIII-28), равно насыпной плотности твердой фазы $\rho_{\text{нас}}$. Из предпоследнего отношения в уравнении (VIII-96) видно, что параметр Z представляет собой число свободных объемов, которое должно быть пропущено через колонну, деленное на коэффициент распределения.

Вогнутая изотерма сорбции¹. Случай соразмерной модели является классическим в теории хроматографии. В предположении, что равновесие поддерживается по всей колонне, получена зависимость²:

$$\frac{dy^*}{dx} = Z + \frac{\alpha}{v} \quad (\text{VIII-97})$$

где α — константа интегрирования.

Уравнение (VIII-97) действительно только в пределах допустимых значений Z , которые дает $0 \leq x \leq 1$. Константа α может быть оценена с помощью общепринятого интеграла материального баланса:

$$\int_0^{\infty} (C_0 - c) d(V - v\epsilon) = q_0^* \rho_{\text{нас}} v \quad (\text{VIII-98})$$

или в безразмерной форме:

$$\int_{Z=0}^{x=1} (1-x) dZ = 1 \quad (\text{VIII-99})$$

В случае, когда $x=0$ и $Z > 0$, интегрирование можно выполнить в две ступени:

$$Z \text{ при } x=0 \quad Z \text{ при } x=1 \\ \int_{Z=0} dZ + \int_{Z \text{ при } x=0}^{Z \text{ при } x=1} (1-x) dZ = 1 \quad (\text{VIII-100})$$

Для случая с постоянным фактором разделения r [см. уравнение (VIII-14)] уравнение (VIII-97) приводится к виду³:

$$\frac{dy^*}{dx} = \frac{r}{[(1-r)x+r]} = Z + \frac{\alpha}{v} \quad (\text{VIII-101})$$

Определение значений Z для $x=0$ и $x=1$ и решение уравнения (VIII-101) для $(1-x)$ позволяют провести интегрирование по уравнению (VIII-100). В этом случае найдено, что $\alpha=0$; уравнение (VIII-101) приводится к виду:

$$x = \frac{r - (rZ)^{0,5}}{r-1} \quad (\text{VIII-102})$$

Уравнение (VIII-102) действительно в пределах: от $x=0$ при $Z=1/r$ до $x=1$ при $Z=r$. Эта выходная кривая носит название кривой соразмерной модели проскока, потому что x зависит только от Z и относительная крутизна кривой не может быть увеличена за счет удлинения колонны.

Когда применяют другие изотермы, то используют тот же порядок расчета, т. е. производную из-ятого столбца табл. VIII-4 вводят в уравнение (VIII-97) и полученное значение $(1-x)$ вводят в уравнение (VIII-100) для того, чтобы оценить величину α . Следует отметить, что изотерма Фрейндлиха с $n=2$ в форме параболы $y = x^2$ приводит к выходной кривой с постоянным наклоном.

Если равновесие перестает описываться вогнутой изотермой сорбции (т. е. $r < 1$), то dx/dZ из уравнения (VIII-102) получает отрицательный наклон. Так как это не соответствует уравнению материального баланса, то выходная кривая в условиях «равновесия» должна изображаться непрерывной вертикалью при $Z=1$ во всех случаях, когда $r < 1$.

Выпуклая изотерма сорбции¹. В практике случается иногда, что выходные кривые сохраняют постоянный профиль вне зависимости от высоты колонны. Это свидетельствует о том, что все части массообменной зоны движутся вдоль по колонне с постоянной скоростью. Другими словами, в этом случае $(dZv/dv)_x = \text{const}$, так как из уравнения (VIII-95b) производная $(dy/dx)_v$ постоянна.

Однако, так как y и x имеют одинаковые пределы изменения

$$y = x \quad (\text{VIII-103})$$

и также

$$dy = dx \quad (\text{VIII-104})$$

при каждом данном положении в колонне. Обе предшествующие частные производные равны 1. Это условие непрерывности для случая постоянного моделирования. Приближение значений y к x возможно только при $r < 1$, потому что ограничения равновесия препятствуют приближению, если r равно или больше 1. Случай постоянного моделирования впервые описан² для кинетики необратимых реакций ($r=0$).

Диффузия в твердой фазе. Точное решение для необратимой выходной кривой получено из данных Вика³ и основано на зависимости, данной в уравнении (VIII-30):

$$x = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-u} \quad (\text{VIII-105})$$

причем

$$u = n^2 [\psi N_{\text{ТВ}, F} (Z-1) + 0,64]$$

и

$$N_{\text{ТВ}, F} = \frac{k_{\text{ТВ}, F} a_{\text{ТВ}} v}{F} = \frac{60 D_{\text{ТВ}} D_\Sigma \epsilon v}{d_p^2 F} \quad (\text{VIII-106})$$

где $N_{\text{ТВ}, F}$ — число единиц переноса для фазы адсорбента; $k_{\text{ТВ}, F}$ — коэффициент массоотдачи фазы адсорбента; $a_{\text{ТВ}}$ — наружная межфазная поверхность частиц адсорбента, приходящаяся на единицу объема контактирующей системы; v — объем слоя; F — объемный расход жидкой (паро-газовой) фазы; $D_{\text{ТВ}}$ — коэффициент диффузии в частицах адсорбента; D_Σ — коэффициент распределения концентраций растворенного вещества

¹ Вогнутость изотермы сорбции является фактором размывания фронта динамики сорбции, т. е. в этом случае точки размытого фронта с меньшей концентрацией будут перемещаться с большей скоростью, а точки с большей концентрацией — с меньшей скоростью. — *Прим. ред.*

² De Vault, J. Am. Chem. Soc., 65, 533 (1943).

³ Walter, J. Chem. Phys., 13, 229 (1945).

¹ Выпуклость изотермы представляет собой фактор сжатия и стабилизации фронта динамики сорбции, причем в этом случае скорость движения стационарного фронта (при заданной постоянной скорости потока) будет зависеть только от величины распределительного отношения (т. е. отношения концентрации компонента в движущейся жидкой фазе к концентрации этого компонента в сорбенте). — *Прим. ред.*

² Bohart, Adams, J. Am. Chem. Soc., 42, 523 (1920).

³ Wicke, Kolloid. Z., 167, 289 (1939).

(сорбтива) в твердой и жидкой фазах; ϵ — порозность слоя (отношение пустот в слое частиц к общему объему слоя); d_0 — эквивалентный диаметр частицы адсорбента; Z — параметр заполнения, определяемый по уравнению (VIII-96).

И так как $r=0$ [ср. уравнение (VIII-134)]:

$$\psi = \frac{\pi^2}{15} \quad (\text{VIII-107})$$

Глюкауф и Коутс¹ привели приближенное решение, приняв линейное изменение движущей силы [уравнение (VIII-31)], которое для необратимого случая имеет вид:

$$x = 1 - e^{-u} \quad (\text{VIII-103})$$

где $u = N_{тв, F}(Z - 1) + 1$.

Для установившегося равновесия и постоянного фактора разделения результат равен:

$$\frac{r}{1-r} \ln \frac{x_2(1-x_1)}{x_1(1-x_2)} + \ln \frac{1-x_1}{1-x_2} = N_{тв, F}(Z_2 - Z_1) \quad (\text{VIII-109a})$$

Это уравнение можно записать:

$$\frac{r}{1-r} \ln x - \frac{1}{1-r} \ln(1-x) = N_{тв, F}(Z - 1) + \alpha_{тв} \quad (\text{VIII-109b})$$

где значение $\alpha_{тв}$ определяется графическим интегрированием уравнения (VIII-100). Значения $\alpha_{тв}$ приведены в табл. VIII-9 в зависимости от r в случае нижних пределов $N_{тв}$ для постоянной установившейся зоны массообмена и, таким образом, для уравнения (VIII-109) они действительны в пределах $\pm 0,01$ от x .

ТАБЛИЦА VIII-9

Значения констант и пределы применимости уравнений (VIII-109b) и (VIII-115b)

r	$\alpha_{тв}$	$\alpha_{ж}$	$N_{мин}$	r	$\alpha_{тв}$	$\alpha_{ж}$	$N_{мин}$
0	1,00	-1,00	4	0,8	1,17	-0,69	75
0,2	1,05	-1,10	10	1	(1,19)	(-0,19)	∞
0,5	1,14	-1,17	25				

Приближенное решение по Вермелену для логарифмического изменения движущей силы процесса [уравнение (VIII-30)] также можно проинтегрировать для случая, полностью необратимого:

$$x = (1 - e^{-u})^{0,5} \quad (\text{VIII-110})$$

где $u = \psi N_{тв, F}(Z - 1) + 0,61$.

Интеграл решается в неявном виде относительно x и пригоден для других значений r .

Диффузия в порах. Эта задача решается для необратимого случая ($r=0$) при допущении, что концентрация жидкой (паро-газовой) фазы в порах незначительна по сравнению с концентрацией твердой фазы². Подробный результат приведен в виде эмпирической зависимости:

$$x = 0,557 [N_{п, F}(Z - 1) + 1,15] - 0,0774 [N_{п, F}(Z - 1) + 1,15]^2 \quad (\text{VIII-111})$$

где

$$N_{п, F} = \frac{k_{п, F} a_{тв} v}{F} = \frac{60 D_{п} v}{F d_0^2} \quad (\text{VIII-112})$$

При $r=0$ кривая внешнего переноса (как будет показано) имеет конечный предел при $x=1$, а кривая диффузии в твердую фазу имеет конечный предел при $x=0$; однако кривая диффузии в порах имеет два предела: при $x=0$ $Z = 1 - (1,15/N_{п, F})$ и при $x=1$ $Z = 1 + (2,43/N_{п, F})$.

Задача диффузии в порах не решается аналитически для других значений r между 0 и 1. Выходные кривые в этой области могут быть представлены графически с помощью метода, предложенного Вермеленом и Хайстером¹.

Внешний перенос. Для необратимой адсорбции ($r=0$) получена зависимость²:

$$x = e^{-u} \quad (\text{VIII-113})$$

где

$$u = N_{ж, F}(Z - 1) - 1$$

и

$$N_{ж, F} = \frac{k_{ж, F} a_{тв} v}{F} \quad (\text{VIII-114})$$

Когда Z приближается к 0, значение x мало, но не равно 0. При $Z = 1 + (1/N_{ж, F})$ значение x приближается к 1 и уравнение становится неприменимым.

Метод интегрирования уравнения (VIII-39) при использовании в расчете уравнения (VIII-104) и замещении x^* соответствующей функцией y (следовательно, x) согласно уравнению изотермы применяется к частично обратимой адсорбции ($0 < r < 1$). Этот метод использован³ при постоянном факторе разделения. В результате получено выражение.

$$\frac{1}{1-r} \ln \frac{x_2(1-x_1)}{x_1(1-x_2)} + \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} = N_{ж, F}(Z_2 - Z_1) \quad (\text{VIII-115a})$$

Как и зависимость Глюкауфа, это уравнение можно выразить следующим образом:

$$\frac{1}{1-r} \ln x - \frac{r}{1-r} \ln(1-x) = N_{ж, F}(Z - 1) + \alpha_{ж} \quad (\text{VIII-115b})$$

Константа $\alpha_{ж}$ определяется таким же способом.

В табл. VIII-9 также приведены значения $\alpha_{ж}$ для нижнего предела $N_{ж}$ по уравнению (VIII-115), действительно в пределах $\pm 0,01$ от x .

Скорости реакции. Замещение y на x в уравнении скорости реакции (VIII-48) позволяет интегрировать его до

$$\frac{1}{1-r} \ln \frac{x}{1-x} = N_R(Z - 1) \quad (\text{VIII-116a})$$

или

$$x = \frac{1}{1 + e^{-u}} \quad (\text{VIII-116b})$$

где $u = (1 - r) N_R(Z - 1)$

$$N_R = \frac{k_F v}{F} = \frac{t_R}{Z} \quad (\text{VIII-117})$$

¹ Vermeulen, Hiester, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 55 (24), 61 (1959).

² Drew, Spooner, Douglas, Klotz, Chem. Rev., 44, 1922 (1952).

³ Michaels, Ind. Eng. Chem., 44, 1922 (1952).

¹ Glueckauf, Coates, J. Chem. Soc., 1947, 1315.
² Acrivos, цит. по Vermeulen, Advances in Chemical Engineering, vol. 2, New York, 1958, p. 177.

Уравнение (VIII-116) впервые было приведено Силленом и Экедалом¹. Как было отмечено, эта зависимость может быть использована для области со смешанным механизмом процесса в случае установившегося равновесия ($r < 1$).

Безразмерная величина N_R также называется параметром емкости колонны, а t_R — параметром емкости раствора по Хайстеру и Вермелену²; эти величины соответствуют модулю сгущения и модулю времени по Хоугену и Маршаллу³.

Скорость ионообменной зоны. При условиях постоянного моделирования скорость перемещения зоны ионообмена допускает особенно простое решение. Отношение R_F этой скорости (измеренной при различных значениях x) к скорости потока жидкости всегда равно:

$$R_F = \left[\frac{\partial (v\epsilon/S)}{\partial (V/S)} \right]_x = \left[\frac{\partial (v\epsilon)}{\partial V} \right]_x \quad (\text{VIII-118})$$

После введения уравнения (VIII-96) в форме частной производной получим:

$$\left[\frac{\partial (Zv)}{\partial v} \right]_x = \frac{1}{D_\Sigma} \left\{ \left[\frac{\partial V}{\partial (v\epsilon)} \right]_x - 1 \right\} \quad (\text{VIII-119})$$

Так как в случае постоянного моделирования левая часть уравнения равна 1, то тогда:

$$R_F = \frac{1}{1 + D_\Sigma} \quad (\text{VIII-120})$$

Это только другая формулировка условий неразрывности; ее можно сравнить с подобной зависимостью, которая применяется к центру тяжести хроматографических зон.

Область линейного равновесия. Линейное равновесие включает условие постоянства фактора разделения при величине R близкой к 1. Условия, при которых это приближение имеет место, обсуждались применительно к уравнениям (VIII-10) и (VIII-19), а также уравнению (VIII-12), когда $K=1$. Как отмечалось ранее, когда r (или R) = 1, различные методы определения скорости объединяют, чтобы определить константу скорости жидкой фазы, которая выражается в реакционно-кинетической форме:

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = \frac{k_F}{D} (X - Y) \quad (\text{VIII-121})$$

Подстановка уравнений (VIII-96) и (VIII-117) в уравнение (VIII-95a) и (VIII-121) приводит к безразмерной форме:

$$-\left(\frac{\partial X}{\partial N_R} \right)_{ZN_R} = \left(\frac{\partial Y}{\partial ZN_R} \right)_{N_R} = X - Y \quad (\text{VIII-122})$$

При интегрировании^{4,5} этого уравнения для случая теплопередачи аналогично растворению вещества в потоке жидкости ($x=1$ при $N_R=0$), но не на сорбенте ($y=0$ при $Z=0$), можно получить:

$$X = J(N_R, ZN_R) \quad (\text{VIII-123a})$$

$$Y = 1 - J(ZN_R, N_R) \quad (\text{VIII-123b})$$

Функция J двух переменных s и t выражается так:

$$J(s, t) = 1 - \int_0^s e^{-t-\xi} I_0(2\sqrt{t\xi}) d\xi \quad (\text{VIII-124})$$

где I_0 — модифицированная функция Бесселя первого рода.

Она связана с функцией Бринкли g , которая может быть найдена из таблиц перфокарт¹, следующим образом:

$$J(s, t) = 1 - g(\sqrt{s}, \sqrt{t}) \quad (\text{VIII-125})$$

Приближенное решение уравнения (VIII-124), обусловленное Онзагером, описано Томасом²:

$$J(s, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{s} - \sqrt{t}) + \frac{e^{-(\sqrt{s}-\sqrt{t})^2}}{\pi(\sqrt{t} + \sqrt{st})} \right] \quad (\text{VIII-126})$$

Уравнение имеет точность в пределах 1%, если $\sqrt{st} \geq 6$, причем (для некоторого числа z)

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi \quad (\text{VIII-127})$$

как дано в стандартных таблицах вероятностных функций.

При $\sqrt{st} \geq 60$ последний член уравнения (VIII-126) может быть отброшен, как показано в упрощенном решении Клинкабергом³.

На рис. VIII-24 в логарифмическо-вероятностных координатах показано изменение J -функции. Выходные кривые изображены в зависимости от времени на линейных шкалах обычно как S-образные. Шкала вероятности для x в значительной степени уменьшает кривизну таких линий, а также делает возможным точно нанести их значения, которые или очень малы или очень близки к 1. Логарифмическая шкала для ZN_R дает возможность сравнить экспериментальные зависимости x от времени непосредственно с теоретическими кривыми; этот метод подгонки кривых был использован при аналогичных расчетах теплопередачи⁴ и ионообмена⁵. Функцию J также представили Хоуген и Маршалл⁶ в логарифмических координатах, Фурнас (loc. cit.) — в линейных координатах и Клинкабергом (loc. cit.) — в форме номограммы.

Математический ход J -функции дается Хайстером и Вермеленом⁷, Гольдштейном⁸ и Клинкабергом⁹.

Область постоянства фактора разделения. Наиболее общая зависимость, которая была разработана для режима проскока¹⁰, включает фактор разделения r как независимую переменную от числа единиц реакции N_R и параметра заполнения Z . Уравнения (VIII-48) и (VIII-95b)

¹ Sillen, Ekedahl, Arkiv. Kemi., Mineral., Geol., A22 (15, 16) (1946).

² Hiester, Vermeulen, Chem. Eng. Progr., 48, 505 (1952).

³ Hoogen, Marshall, Chem. Eng. Progr., 43, 197 (1947).

⁴ Anzelius, Z. Angew. Math. Mech., 6, 291 (1926).

⁵ Schumann, J. Franklin Inst., 208, 405 (1929).

¹ Math. Tables Aids Comp., vol. 6, 1952, p. 40.

² Thomas, Ann. N. Y. Acad. Sci., 40, 1970 (1948).

³ Klinckenberg, Ind. Eng. Chem., 40, 1970 (1948).

⁴ Furnas, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 24, 1942 (1930).

⁵ Beaton, Furnas, Ind. Eng. Chem., 33, 1500 (1941).

⁶ Hoogen, Marshall, Chem. Eng. Progr., 43, 197 (1947).

⁷ Hiester, Vermeulen, Chem. Eng. Progr., 48, 505 (1952).

⁸ Goldstein, Proc. Roy. Soc. (London), A219, 151, 171 (1953).

⁹ Klinckenberg, Ind. Eng. Chem., 46, 2285 (1954).

¹⁰ Thomas, J. Am. Chem. Soc., 66, 1664 (1944).

выражены в безразмерной форме:

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial N_R}\right)_{ZN_R} = \left(\frac{\partial y}{\partial ZN_R}\right)_{N_R} = x(1-y) - ry(1-x) \quad (\text{VIII-128a})$$

Эти зависимости интегрируются для тех же самых граничных условий, что и уравнение (VIII-123). В ре-

Выходные кривые. Ход зависимости $x = c/C_0$ от безразмерного времени (ZN_R или t_R) на линейной шкале показан (рис. VIII-25) как функция режима равновесия r . Графики, аналогичные рис. VIII-25, также выполнены Хайстером и Вермеленом¹ для широкого ряда значений N_R при $r = 0; 0,5$ и 1. Кроме того, на рис. VIII-26² приведены выходные кривые для трех более высоких значений r . На этом рисунке значения x нанесены

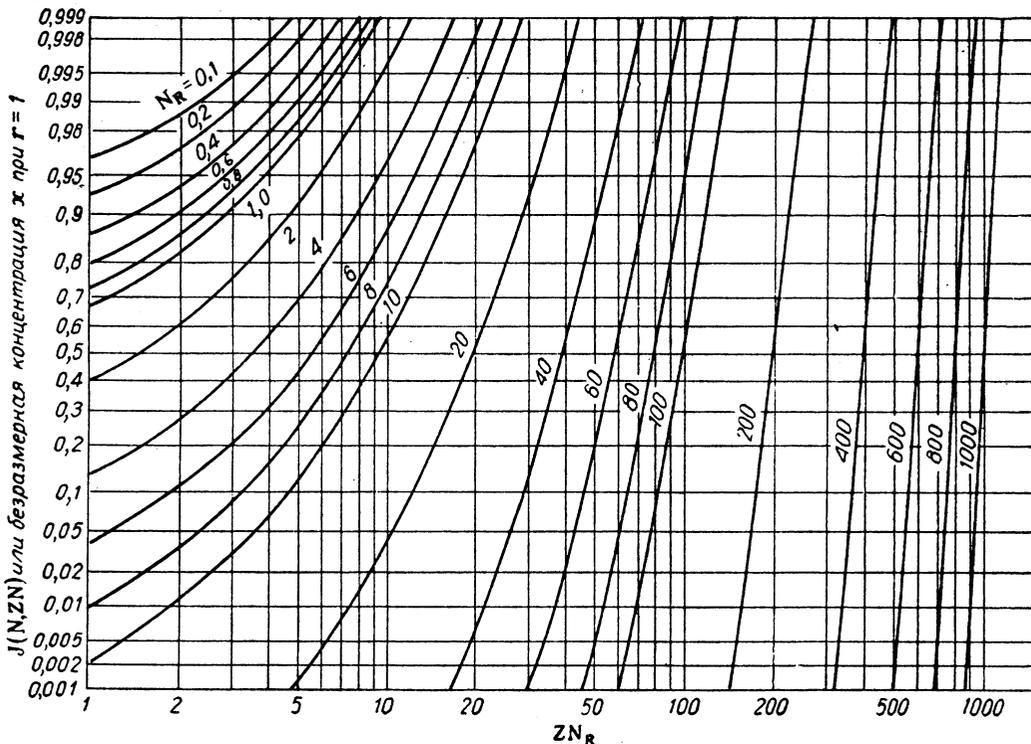


Рис. VIII-24. Зависимость J-функции от числа единиц переноса N и параметра заполнения Z .

зультате получим:

$$x = \frac{J(rN_R, ZN_R)}{J(rN_R, ZN_R) + e^u [1 - J(N_R, rZN_R)]} \quad (\text{VIII-128b})$$

и

$$y = \frac{1 - J(ZN_R, rN_R)}{J(rN_R, ZN_R) + e^u [1 - J(N_R, rZN_R)]} \quad (\text{VIII-128c})$$

где $u = (r - 1) N_R (Z - 1)$.

Очевидно, что уравнение (VIII-128a) содержит J-функцию как в предельном случае при $r = 1$. Это уравнение также приводится к случаю постоянного моделирования [уравнение (VIII-116a)] при $r \ll 1$ и к переменному моделированию [уравнение (VIII-102)] с $r \gg 1$ в работе Хайстера и Вермелена¹ и Гиллиленда и Балдура². Обширные численные значения решений уравнения (VIII-128a) собраны и сведены в таблицы Оплером и Хайстером³.

в зависимости от логарифма Z , отложенного по абсциссе.

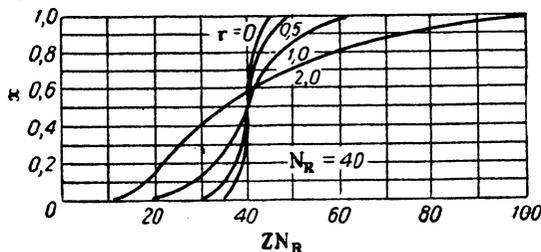


Рис. VIII-25. Влияние фактора равновесия r на ход выходных кривых.

Для промежуточных значений r и N_R на рис. VIII-27 ÷ VIII-31 проведены сечения, включающие всю рабочую область для значений r , применяемых

¹ Hiester, Vermeulen, Chem. Eng. Progr., 48, 505 (1952).
² Gilliland, Baddour, Ind. Eng. Chem., 45, 330 (1953).
³ Opfer, Hiester, Tables for predicting the Performance of fixed-bed Ion Exchange, Stanford Research Inst., Calif., 1954.

¹ Loc. cit.
² Chem. Eng. Progr., 48, 509 (1952).

в расчетной практике. На этих рисунках дана зависимость $1-Z$ или $Z-1$ от r при различных значениях x . Пяти значений x в зависимости от Z достаточно для того, чтобы получить полную картину изменения концентрации во время процесса; это построение, а также сравнение расчетных данных с экспериментальными показано на рис. VIII-35.

Если значения N_R или r изменяются в зависимости от x , то общее решение кинетики реакции можно все же использовать для получения выходных кривых в неко-

с твердой фазой, содержащей первоначально только один компонент, или к однокомпонентной адсорбции, включая твердый адсорбент, который первоначально совершенно свободен от абсорбированного материала. В дополнение Томас¹ показал, однако, что вымывание из полностью насыщенного слоя и насыщение полностью вымытого слоя являются взаимодополняющими процессами [см. также уравнение (VIII-20)].

Выходная кривая для этого случая ($x=0$ при $N_R=0$ и $y'=1$ при $Z=0$) описывается уравнением (обозначен-

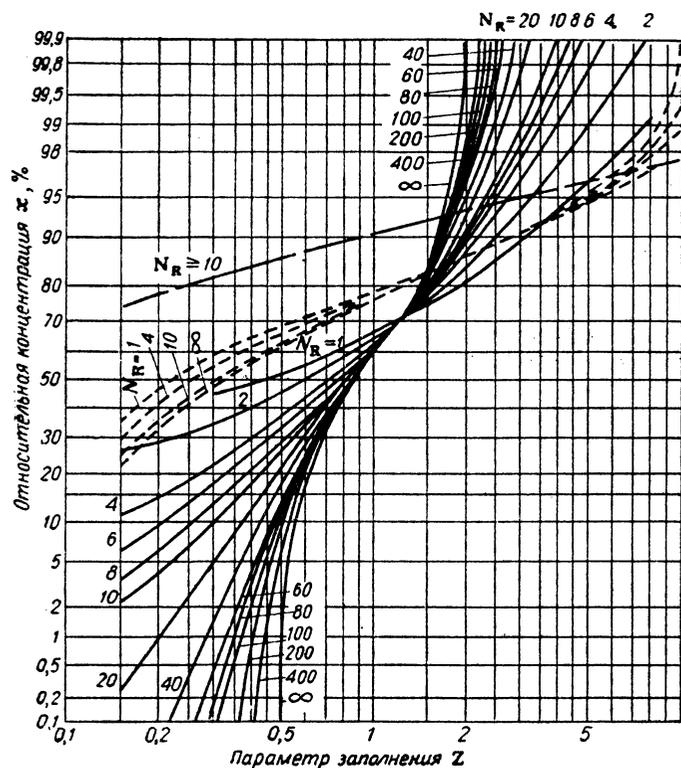


Рис. VIII-26. Выходные кривые для реакционно-кинетической области:

— x при $r=2$; - - - x при $r=10$; — — — x при $r=100$.

торых частных случаях. Расчетная кривая делится на различные области, каждая из которых мала, причем вводится поправочный множитель b , рассчитываемый по уравнению (VIII-51) или (VIII-52a) и по существу постоянный. При подгонке кривой эти области соответствуют различным участкам выходной кривой, описываемым уравнениями различных реакционно-кинетических кривых. Подробный пример применения этого метода дан Хайстером и Вермеленом¹. Семейства выходных кривых для диффузии в частицах адсорбента или для контролирования внешнего переноса, основанные на аналогичных построениях, приведены в их статье.

Режим вымывания. Зависимость, полученная Томасом, применяется главным образом к двухкомпонентным ионообменно-адсорбционным системам, в которых жидкость, содержащая один компонент, взаимодействует

ния приведены выше):

$$x' = \frac{1 - J(rN_R, ZN_R)}{1 - J(rN_R, ZN_R) + e^u J(N_R, rZN_R)} \quad (\text{VIII-129})$$

где $u = (r-1)N_R(Z-1)$. Взаимно дополняющая природа этой зависимости и уравнения (VIII-128b) может быть проверена заменой x' на $1-x''$, r на $1/r''$, Z на Z'' и N_R на $r''N_R''$. Как и раньше, x' соответствует величине x_A и x'' — величине x_B в течение процесса вымывания.

Более общая трактовка, включающая уравнения (VIII-123), (VIII-128a), (VIII-129) и все специальные случаи, приведена Вермеленом и Хайстером².

Обсуждение экспериментальных данных. Использование экспериментальных выходных кривых для того, что-

¹ Hiestler, Vermeulen, Chem. Eng. Progr., 48, 505 (1952).

¹ Thomas, Ann. N. Y. Acad. Sci., 49, 161 (1948).

² Vermeulen, Hiestler, J. Chem. Phys., 22, 96 (1954).

бы определить скорость процесса (или, наоборот, значения N_R) просто, если известны константы равновесия K или K_L и, следовательно, может быть рассчитан фактор разделения r . В этом случае экспериментальные

Более простой способ, основанный на определении наклона выходной кривой при $x=0,5$, предложен Томасом¹ и Гиллилендом и Баддуром².

В области переменного моделирования для реакционно-кинетической модели дифференцирование уравнений

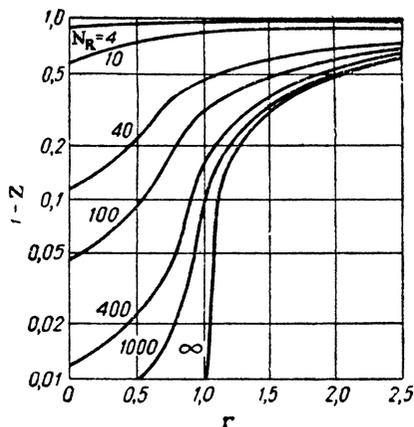


Рис. VIII-27. Зависимость параметра заполнения от фактора равновесия при $x=0,01$.

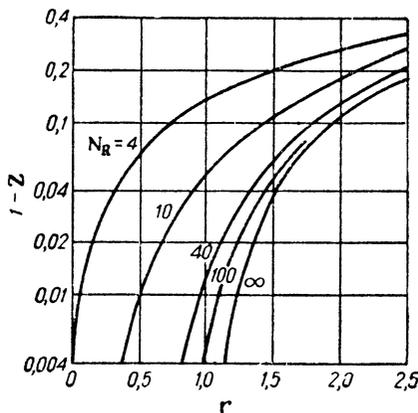


Рис. VIII-29. Зависимость параметра заполнения от фактора равновесия при $x=0,5$.

данные наносят на график, откладывая на вероятностной шкале ординаты значения x , а на логарифмической шкале абсциссы — время. Кривая может перемещаться горизонтально, пока она не совпадает с определенной

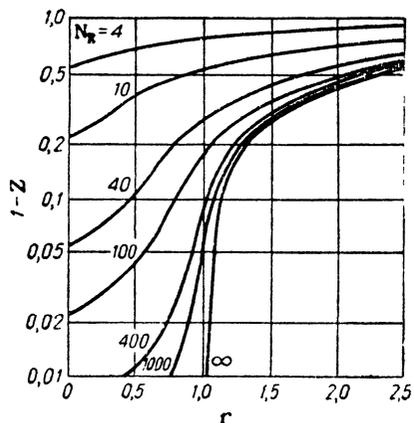


Рис. VIII-28. Зависимость параметра заполнения от фактора равновесия при $x=0,10$.

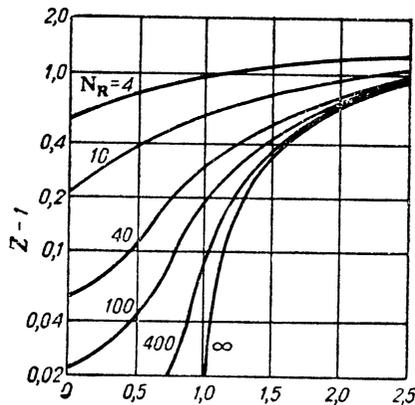


Рис. VIII-30. Зависимость параметра заполнения от фактора равновесия при $x=0,90$ [Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 55, 24, 64 (1959)].

(VIII-102) и (VIII-116a) приводит к выражению:

$$\left(\frac{\partial x_{0,5}}{\partial Z}\right)_{N_R} = \frac{(r+1)^3}{16r(r-1)} \quad (\text{VIII-130a})$$

Этот результат не зависит от N_R и хотя не дает возможности определить скорость процесса, но приводит к определению величины D_{Σ} . Однако в области постоянного моделирования:

$$\left(\frac{\partial x_{0,5}}{\partial Z}\right)_{N_R} = \frac{N_R(1-r)}{4} \quad (\text{VIII-130b})$$

кривой на теоретическом графике $x=f(Z)$ для различных значений N_R при подходящем значении r . Точно подобранная кривая дает возможность определить число единиц реакции N_R и значение Z при каком-нибудь одном значении x (например, при $x=0,5$), а также может быть использована для подбора времени (измеренного на выходе из колонны) при расчете D_{Σ} по уравнению (VIII-96).

¹ Thomas, Ann. N. Y. Acad. Sci., 49, 161 (1948).

² Gilliland, Baddour, Ind. Eng. Chem., 45, 330 (1953).

Также для $r = 1$:

$$\left(\frac{\partial x_{0,5}}{\partial Z}\right)_{N_R} = \frac{\sqrt{N_R}}{2\sqrt{\pi}} \quad (\text{VIII-130c})$$

Эти и другие значения наклона в средней точке приведены¹ на рис. VIII-32. Для значений r меньше 1

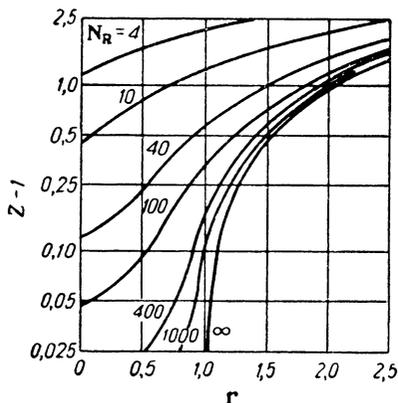


Рис. VIII-31. Зависимость параметра заполнения от фактора равновесия при $x = 0,99$.

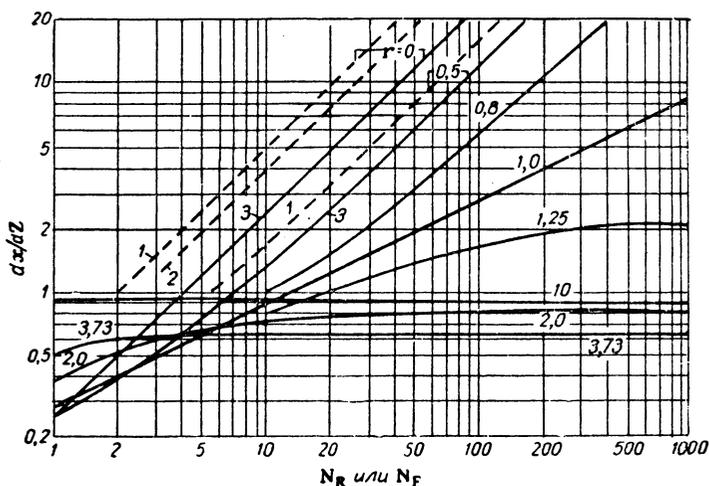


Рис. VIII-32. Безразмерный средний наклон выходной кривой как функция фактора равновесия и числа единиц реакции или числа единиц переноса:

1 — внешняя или внутренняя диффузия; 2 — диффузия в порах; 3 — реакционно-кинетическая область.

наклон, по-видимому, зависит от механизма определения скорости процесса.

Безразмерный средний наклон $\frac{dx_{0,5}}{dZ}$ связан с опытным значением наклона в средней точке выходной кривой, измеренным графически на линейной диаграмме «истории концентрации», следующим образом:

$$\frac{dx_{0,5}}{dZ} = D_{\Sigma} \varepsilon v \frac{dx_{0,5}}{d(V-v)} = D_{\Sigma} \frac{\varepsilon v}{F} \cdot \frac{dx_{0,5}}{d\tau} \quad (\text{VIII-131})$$

В случае постоянного равновесия, а также потому, что значение r неизвестно, взаимно дополняющая природа процессов насыщения и вымывания [упомянутая в связи с уравнением (VIII-129)] также доказывает преимущество следующего метода.

Насыщение доводится до конца ($x \approx 1$); затем колонна регенерируется раствором, содержащим ион, первоначально присутствующий в смоле, с тем же самым уровнем концентрации C_0 и с той же самой скоростью потока, которые использовались в ходе насыщения. Если данные насыщения соответствуют данным, нанесенным на стандартные кривые для определенного значения r , и данные вымывания подобным образом соответствуют диаграмме, связанной с r'' , то получаются истинные значения N_R и N_R'' . Эта процедура может быть повторена для другого значения r . Затем, если представить на графике отношение N_R''/N_R в зависимости от принятых значений r , то пересечение полученной кривой с линией $N_R''/N_R = r$ покажет правильное значение r .

Метод среднего наклона является даже более точным, когда применяется к таким данным. Так как «насыщение» и «вытеснение» относятся скорее к самостоятельным процессам, чем к специальной характеристике колонного аппарата, то удобно обозначать ионообмен при установившемся равновесии как ступень A ($r_A < 1$; $K_A > 1$), а обратный процесс — как ступень B (или A'').

Каждое значение r_A и $(N_R)_A$ тогда соответствует частному значению наклона $(\frac{dx}{dZ})_{0,5}$ для ступени A , как показано на рис. VIII-32 и частному значению $(\frac{dx}{dZ})_{0,5}$, выражаемому обратным наклоном — для ступени B . На рис. VIII-33 наклон и обратный наклон выражаются как ордината и абсцисса в логарифмических координатах, а величины r_A и $(N_R)_A$ представлены кривыми¹. При пользовании этими графиками не-

¹ Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 55, 24, 65 (1959).

¹ Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 406 (1956).

обходимо рассчитать безразмерные наклоны по опытным данным для обеих ступеней (А и В) по уравнению (VIII-131); отметить соответствующую точку на рис. VIII-33 и затем прочесть оба значения r_A и $(N_R)_A$.

Минимальный наклон, который может быть при $r = 3,73$, представляет двойной график на рис. VIII-33. Левая сторона соответствует значениям r_A между 0,268

то r больше 0,268; подобным образом если отношение меньше 0,52, то r меньше 0,268. В промежуточной области методом проб и ошибок между рис. VIII-33 и VIII-34 можно определить, какая комбинация r и N_R совпадает с обоими.

Подобные графики для контролирования процессов диффузии в твердых частицах и внешнего переноса даны Хайстером¹ с сотрудниками.

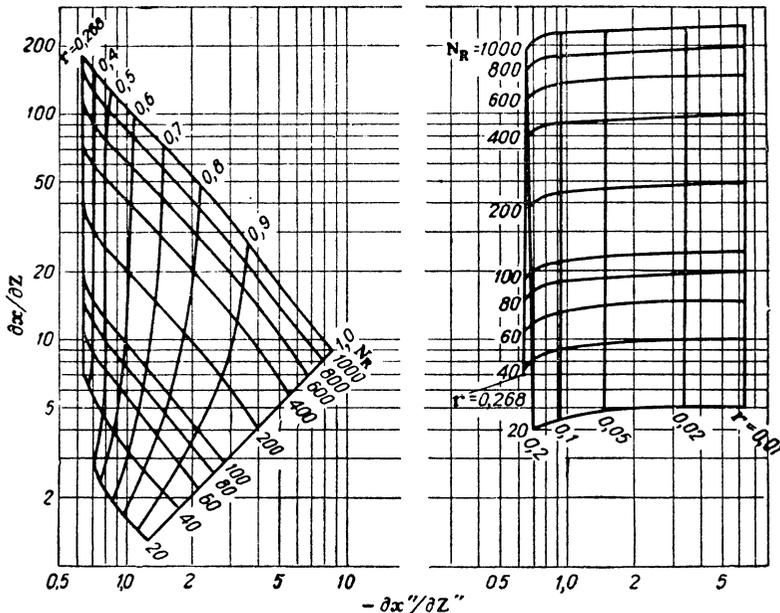


Рис. VIII-33. Зависимость между средним наклоном и его обратной величиной для реакционно-кинетической области.

(т. е. $\frac{1}{3,73}$) и 1, а правая — между 0 и 0,268. Выбор может быть произведен в этих двух пределах при нахождении отношения скорректированных экспериментальных

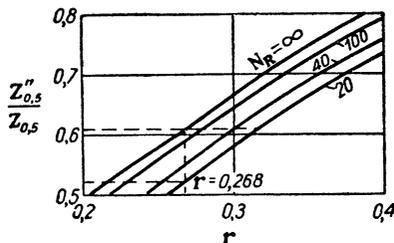


Рис. VIII-34. Отношение объемов заполнения в средней точке выходной кривой для процессов насыщения и вымывания.

объемов заполнения $[(V'' - v\epsilon)/(V - v\epsilon)]_{0,5}$ для двух ступеней. На рис. VIII-34 показано¹ это отношение (которое эквивалентно отношению $Z''_{0,5}/Z_{0,5}$) в зависимости от r и N_R . Если значение $Z''_{0,5}/Z_{0,5}$ больше 0,61,

Последовательность расчета. Сущность описанной теории заключается в том, что проскоковая концентрация x находится математически, как функция N и Z (для заданного постоянного значения r). Отдельно N связано с коэффициентами скорости и времени пребывания (hS/F или τ), а Z — с факторами емкости для твердой и жидкой фаз.

Как отмечено выше, экспериментальные данные должны быть сопоставлены с теоретическими кривыми или уравнениями, для того чтобы определить масштаб Z (следовательно, и D) и подходящее значение r (а таким образом, и коэффициент скорости k или k).

При проектировании порядка расчета, который следует принять, зависит от выбора переменных, характеризующих процесс. В табл. VIII-10 приведены три типовых последовательности расчета. Один из них проиллюстрирован примерами, приведенными ниже.

Примеры. а. Необходимо осветить $0,0283 \text{ м}^3/\text{мин}$ раствора сахара ($F \approx 1,7 \text{ м}^3/\text{ч}$) до 5% или меньше от начального содержания красящих частиц (которое составляет 1 г красящих частиц на 1 кг раствора).

Колонна высотой 6,1 м и диаметром 0,61 м загружена активированным углем. Процесс адсорбции описывается изотермой Лангмюра с $K_L = 1 \cdot 10^6 \text{ кг}$ раствора на 1 кг красящих частиц.

Другие свойства адсорбента: порозность $\epsilon = 0,40$, средний диаметр частиц $d_p = 0,82 \text{ мм}$; поглощается $Q_{\text{нас}} = 16 \text{ кг}$ красящих частиц на 1 м^3 насыпного слоя адсорбента; коэффициент

¹ Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 407 (1956).

¹ Hiester et al., Am. Inst. Chem. Engrs J., 2, 404 (1956).

ТАБЛИЦА VIII-10

Последовательность расчетов процесса ионообмена

Д а н о: скорость потока, точка проскока, параметр равновесия, диаметр частиц, коэффициент диффузии.

Основные переменные	Параметр заполнения Z	Число единиц переноса N	Истинное время контакта $hSIF$	Объем слоя v или hS	Масса слоя $hSQD_{нас}$	Масса жидкости $ZhSQD_{нас}$ или $(V-hSe)C_0$	Объем жидкости $V-hSe$	Продолжительность работы слоя V/F
(A). Степень использования смолы . .	1	2	3	4	5	6	7	8
(B). Продолжительность процесса	4 * (9)	8	7	6	5	3	2	1
(C). Объем колонны . .	4	3	2	1	5	6	7	8

* Принято.

ТАБЛИЦА VIII-11

Опытные данные по адсорбции CO_2 на активированном угле

Адсорбция		Адсорбция		Десорбция		Десорбция	
X	τ , сек	X	τ , сек	X'	τ' , сек	X'	τ' , сек
0,010	645	0,610	750	0,970	270	0,460	690
0,030	660	0,726	770	0,936	330	0,430	720
0,140	690	0,833	800	0,873	390	0,400	750
0,290	710	0,864	810	0,744	480	0,273	900
0,377	720	0,940	870	0,653	540	0,177	1080
0,464	730	0,974	960	0,610	570	0,103	1320
0,540	740			0,570	600	0,070	1500
				0,530	630	0,023	1920

ТАБЛИЦА VIII-12

Расчетные данные по адсорбции CO_2 на активированном угле

$R = 0,58; N_R = 50$				$R'' = 1,72; N''_R = 29$			
X	Z	$\tau - (ve/F)$, сек	τ , сек	Z''	$\tau' - (ve/F)$, сек	τ' , сек	X'
0,01	0,775	558	567	0,28	202	211	0,99
0,1	0,892	642	651	0,46	331	340	0,9
0,5	1	720 (725)	729	0,904	651 (655)	660	0,5
0,9	1,11	800	809	1,66	1195	1204	0,1
0,99	1,23	885	894	2,33	1680	1689	0,01

диффузии в порах адсорбента $D_{\text{п}} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Диффузия в порах обуславливает определяющее сопротивление скорости процесса. Плотность раствора 1120 кг/м³.

Чему равен промежуток времени между двумя следующими одна за другой регенерациями адсорбента?

Эта задача соответствует случаю (С) в табл. VIII-10 и последовательность ступеней расчета пронумерована в ней. Параметр равновесия R из уравнения (VIII-10) равен 0,0099, т. е. по существу, $R=0$.

1. Объем колонны:

$$v = 0,785 \cdot 0,61^2 \cdot 6,1 = 1,77 \text{ м}^3$$

2. Линейная скорость через слой:

$$\frac{F}{S} = \frac{1,7}{(0,785 \cdot 0,61^2)} = 5,78 \text{ м/ч} = 0,0016 \text{ м/сек}$$

Тогда истинное время контакта:

$$\frac{hS}{F} = \frac{6,1}{5,78} = 1,05 \text{ ч}$$

3. Число единиц переноса по уравнению (VIII-112):

$$N_{\text{п}} = \frac{60D_{\text{п}}}{d_s^2} \cdot \frac{v}{F} = \frac{60 \cdot 1,5 \cdot 10^{-10} \cdot 1,77 \cdot 3600}{(0,82 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,7} = 50,3$$

4. Параметр заполнения Z при $X=0,05$ получим из уравнения (VIII-111):

$$0,557 b - 0,0772 b^2 = 0,05$$

где $b=50,3(Z-1)+1,18$; $b=0,09$ или $7,13$.

Отсюда: $Z=0,978$ или $1,118$ (последнее значение, очевидно, не подходит, так как при $R=0, X>0,5$ для $Z>1$).

5. Содержание поглощаемого вещества в слое:

$$vQ_{\text{рас}} = 1,77 \cdot 16 = 28 \text{ кг окрашенных частиц}$$

6. Содержание сорбтива в жидкости:

$$ZvQ_{\text{рас}} = 0,978 \cdot 28 = 27,4 \text{ кг окрашенных частиц}$$

7. Объем жидкости:

$$\frac{27,4}{0,001 \cdot 1120} = 24,5 \text{ м}^3 = V - v\epsilon$$

Свободный объем колонны

$$v\epsilon = 1,77 \cdot 0,4 = 0,7 \text{ м}^3$$

Следовательно, общий объем смеси, поступающей в колонку до проскока:

$$V = 24,5 + 0,7 = 25,2 \text{ м}^3$$

8. Продолжительность одного цикла:

$$\frac{V}{F} = \frac{25,4}{1,7} = 15 \text{ ч}$$

6. Адсорбция двуокиси углерода на активированном угле изучалась Викке¹, который получил зависимость концентрации от времени, приведенную в табл. VIII-11.

Обе стадии процесса велись при входной скорости потока $F=1,85$ мл/сек при 0°С, начальной концентрации сорбтива $C_0=52$ мм рт. ст. и газа-носителя 528 мм рт. ст. Высота колонки составляла 72 см, а площадь ее поперечного сечения $S=0,39$ см². Свободный объем колонки $v\epsilon=16,6$ см³, так что действительное время заполнения ее составляло:

$$\frac{v\epsilon}{S} = \frac{16,6}{0,39} = 9,0 \text{ сек}$$

1. Допуская, что изотерма адсорбции описывается уравнением Лангмюра [уравнением (VIII-10)] и применяя для определения

проскока реакционно-кинетические зависимости, необходимо найти значения R и N_R для каждой выходной кривой.

Из графика каждой выходной кривой вблизи средней точки видно, что для адсорбции.

$$\frac{dX_{0,5}}{dt} = 0,00745 \text{ сек}^{-1} \text{ и } \tau_{0,5} = 734 \text{ сек}$$

Отсюда:

$$\tau_{0,5} - (v\epsilon/F) = 734 - 9 = 725 \text{ сек}$$

Для десорбции:

$$\frac{dX'_{0,5}}{dt'} = -0,00127 \text{ сек}^{-1} \text{ и } \tau'_{0,5} = 655 \text{ сек}$$

Отсюда:

$$\tau'_{0,5} - (v\epsilon/F) = 655 - 9 = 646 \text{ сек}$$

Фактор разделения $R < 1$, так как допущено, что этот адсорбционный процесс описывается изотермой Лангмюра. Из рис. VIII-29 видно, что $Z_{0,5} \approx 1$, если также допустить, что $N_R > 40$. На этом основании из уравнения (VIII-96) следует:

$$\frac{D\epsilon v}{F} = \frac{\tau - (v\epsilon/F)}{Z} \approx \tau_{0,5} - (v\epsilon/F) = 725 \text{ сек}$$

Из уравнения (VIII-131) имеем:

$$\frac{dX_{0,5}}{dZ} = 725 (0,00745) = 5,4$$

и

$$-\frac{dX'_{0,5}}{dZ'} = -725 (-0,00127) = 0,92$$

Тогда:

$$\frac{Z''_{0,5}}{Z_{0,5}} = \frac{\tau'_{0,5} - (v\epsilon/F)}{\tau_{0,5} - (v\epsilon/F)} = \frac{646}{725} = 0,892$$

По рис. VIII-34 устанавливаем, что R больше 0,268; из рис. VIII-33 для процесса адсорбции по координатам 0,92 и 5,4 находим:

$$R = 0,58 \text{ и } N_R = 50$$

Следовательно, для десорбции:

$$R' = 1/R = 1,72$$

и

$$N''_R = RN_R = 29$$

Допущение высокого значения для N_R и $R < 1$ для процесса адсорбции подтверждается проверкой того, что $Z_{0,5} = 1$.

Вышеупомянутые результаты можно было проверить подробнее, так как в области установившегося равновесия, к которой этот случай приближается (ср. табл. VIII-9), уравнение (VIII-130b) приводит к результату

$$\frac{dX_{0,5}}{dZ} = \frac{(1-R)N_R}{4} = \frac{0,42 \cdot 50}{4} = 5,25$$

который близок к измеренной величине 5,4.

2. Определить теоретические выходные кривые и сравнить их с опытными данными.

Можно использовать рис. VIII-27 + VIII-31, чтобы найти определенные значения X для каждой комбинации (R, N_R) .

Результаты представлены в табл. VIII-12. Следует отметить, что если $D\epsilon v/F$ принять равным 725 сек, т. е. $\tau_{0,5} - (v\epsilon/F) = 725$ сек, то $\tau'_{0,5} - (v\epsilon/F) = 655$ сек, как показано в скобках (см табл. VIII-12). Последнее значение на 9 сек больше, чем опыт-

¹ Wiscke, Kolloid Z., 86, 295 (1939).

ная величина. Следует взять среднюю величину между положением адсорбции и десорбции, т. е. $\tau'_{0,5} - (v\varepsilon/F) = 651 \text{ сек}$, а по отношению $Z''_{0,5}/Z_{0,5} = 0,904$ определить значение $\tau_{0,5} - (v\varepsilon/F) = 720 \text{ сек}$. Это последнее число наиболее близко к среднему значению $D\varepsilon v/F$, и оно используется для расчетов значе-

В соответствии с табл. VIII-4:

$$q_{\text{пред}}^{\text{нас}} = \frac{(q_0)^* \rho_{\text{нас}} (1 + K_L c_0)}{K_L c_0} = \frac{0,147 \cdot 1,72}{0,72} = 0,35 \text{ кмоль/м}^3$$

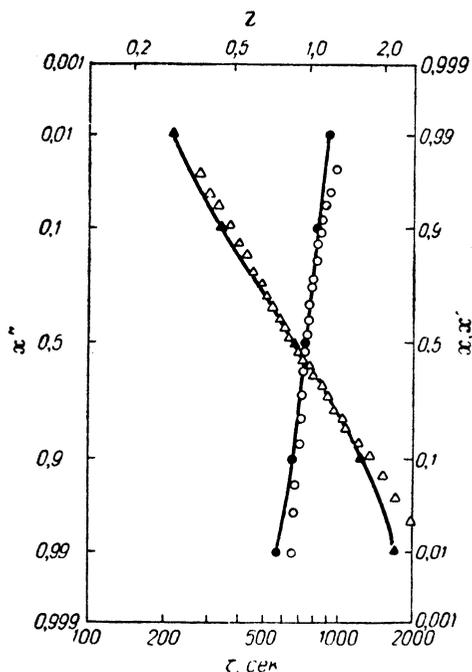


Рис. VIII-35. Сравнение теоретических выходных кривых с опытными данными Вике для адсорбции двуокиси углерода активированным углем.

Адсорбция (○): $r = 0,58$; $N_R = 50$.

Десорбция (△): $r'' = 1,72$; $N''_R = 29$.

ний $\tau - (v\varepsilon/F)$, приведенных в табл. VIII-12. На рис. VIII-35 видно хорошее соответствие опытных (светлые кружки и треугольники) и расчетных данных (черные кружки и треугольники).

3. Определить значения K_L , D и $q_{\text{пред}}^{\text{нас}}$.

По законам идеальных газов:

$$c_0 = \frac{52}{760 \cdot 22,4} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль CO}_2/\text{м}^3$$

Порозность:

$$\varepsilon = v\varepsilon/hS = \frac{16,6}{72 \cdot 0,39} = 0,591$$

Из уравнения (VIII-10) следует:

$$K_L = \frac{1}{c_0} \left(\frac{1}{R} - 1 \right) = \frac{1,72 - 1}{3,1 \cdot 10^{-3}} = 2,3 \cdot 10^2 \text{ м}^3/\text{кмоль}$$

Из уравнения (VIII-96) получаем:

$$D = \frac{[\tau_{0,5} - (v\varepsilon/F)] F}{v\varepsilon} = \frac{725 \cdot 1,85}{16,6} = 80,7$$

Из уравнения (VIII-27) находим:

$$(q_i)_0^{\text{нас}} = D c_0 \varepsilon = 80,7 \cdot 3,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,591 = 0,147 \text{ кмоль/м}^3$$

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Для более общих ионообменных реакций (таких, как умягчение воды) рабочие емкости обычно устанавливаются производителями смолы в зависимости от дозировки регенеранта, применяемой при точно определенных условиях его течения. Такие рабочие емкости могут использоваться непосредственно для эмпирических расчетов промышленных установок. Кунин¹ опубликовал графики, на которых представлены подобные данные для различных процессов с простым и смешанным слоем ионита.

Много усилий приложено к тому, чтобы скоррелировать имеющиеся данные и распространить их на широкий ряд возможных рабочих условий. Так, например, Миндик² исследовал рабочие емкости исходных смесей, содержащих два иона, способных к обмену и различающихся по способности к регенерации. В случае бинар-

¹ Kuning, Ion Exchange Resins, 2d. Ed., New York, 1958.

² Mindick, Ind. Eng. Chem., 47, 96 (1955).

ного ионообмена с одинаковой природой насыщения и регенерации (или вымывания) различные исследователи предлагали ввести безразмерные переменные и предпочтительно применять их для начального периода или цикла процесса, а не для установившегося режима работы в колонне (Хайстер и Филлипс¹, Фарнем²). Эти переменные следующие:

1) степень использования смолы U — отношение рабочей емкости (или количество иона в исходной смеси, обмениваемого в настоящее время) к предельной емкости, которая для данного иона характеризуется общим количеством смолы в колонне;

2) эффективность регенерирующего раствора G — количество ионов, извлеченных из смолы, отнесенное к общему количеству ионов регенерирующего раствора, поступившего в колонну;

3) средняя утечка L — количество исходного иона, который вытекает из колонны в период насыщения, отнесенное к общему количеству этого иона в исходной смеси;

4) потенциал питания $Z_{\text{нас}}$ — общее количество загруженного исходного иона, отнесенное к предельной емкости колонны;

5) потенциал регенеранта $Z_{\text{рег}}$ — количество ионов регенерирующего раствора, поступающего в колонну, отнесенное к предельной емкости колонны.

С помощью обычно применяемых символов эти переменные можно выразить следующими зависимостями:

$$L = \frac{1}{Z_{\text{нас}}} \int_0^{Z_{\text{нас}}} x \, dZ \quad (\text{VIII-132})$$

$$U = Z_{\text{нас}}(1 - L) = Z_{\text{нас}} - \int_0^{Z_{\text{нас}}} x \, dZ \quad (\text{VIII-133})$$

$$G = \frac{1}{Z_{\text{рег}}} \left[\int_0^{N_R} y_{Z_{\text{нас}}} \, dN_R - \int_0^{N_R} y_{Z_{\text{рег}}} \, dN_R \right] \quad (\text{VIII-134})$$

В идеальном циклическом процессе, когда следующие друг за другом ступени насыщения и регенерации идентичны, поле концентраций в колонне после периода первого насыщения будет грубо воспроизводить поле скоростей после периода второго насыщения. То же будет справедливо и для последующих ступеней регенерации. В следующем цикле, однако, эти поля концентраций будут приближаться к установившемуся состоянию, которое точно воспроизводится на соответствующих ступенях в каждом следующем цикле. Для этого установившегося состояния эффективность регенерирующего раствора выразится уравнением:

$$G = \frac{Z_{\text{нас}}(1 - L)}{Z_{\text{рег}}} \quad (\text{VIII-135})$$

Корнац и Хайстер³ показали, что функция F , впервые примененная Томасом⁴ и обозначенная им симво-

лом Φ , может быть использована при расчете L и, следовательно, U и G . В таком случае средняя утечка

$$L = \frac{1}{N_R Z_{\text{нас}}} F(N_R, Z_{\text{нас}}) - F''(N_R, Z_{\text{рег}}) + \Xi \quad (\text{VIII-136})$$

где для различных значений r значения F и F'' вычислены и сведены в таблицы для ряда значений N_R и Z , а также других функций, которые необходимы для оценки оставшейся необъясненной функции Ξ . Таким образом, решение, включающее два переменных времени $Z_{\text{нас}}$ и $Z_{\text{рег}}$, разделяется на стадии, в каждой из которых будет учитываться только одно переменное время ($Z_{\text{нас}}$, $Z_{\text{рег}}$ или $Z_{\text{рег}} + Z_{\text{нас}}$). Следует отметить, что такая обработка данных применяется только тогда, когда поток регенерирующего раствора совпадает по направлению с насыщающим потоком и в связи с этим смола не подвергается такому сильному перемешиванию, как в результате противоточной промывки. Несмотря на то, что результаты все еще не приведены в форму, которая позволит добиться их быстрого использования, основные принципы циклического процесса установлены и числовые характеристики для некоторых ионообменных циклов могут теперь быть рассчитаны.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Для описания сложного механизма процесса или режима равновесия числовое интегрирование уравнений скорости и материального баланса (с дополнительными уравнениями баланса энтальпии, если это необходимо) можно выполнять вручную или на простейшей счетной машине. Основы таких расчетов, называемых методом характеристик, подробно описаны Акривосом¹. Здесь для иллюстрации приводится только описание простейшего случая, включая приведение известных зависимостей к безразмерному и изотермическому виду.

Уравнения скорости процесса и материального баланса, по аналогии с уравнением (VIII-128а), могут быть записаны так:

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial N}\right)_{ZN} = \left(\frac{\partial y}{\partial ZN}\right)_N = U(x, y) \quad (\text{VIII-137})$$

где безразмерная скорость U является функцией только безразмерных концентраций x и y . Линии постоянных ZN и N называются «характеристиками». Характеристики I типа (постоянных ZN) используются для оценки изменений x . Характеристики II типа (для постоянных N) используются для оценки изменений y . Для простого насыщения граничные условия точно определяются при $N=0$ для всех значений ZN , $x=1$, а при $ZN=0$ для всех значений N , $y=0$.

Более сложные граничные условия также легко могут быть выражены. К такой характеристике применяется инкремент Δ , так что

$$ZN = i\Delta \quad (\text{VIII-138})$$

и

$$N = j\Delta \quad (\text{VIII-139})$$

где i и j — целые числа, которые могут быть использованы для отождествления каждой ступени расчета.

Так, в первом приближении зависимость при одном ряде значений $[i, j]$ может быть использована для вы-

¹ Hiestler, Phillips, Chem. Eng., 61 (10), 161 (1954).

² Farnham, M. S. Thesis in Chemical Engineering, Stanford Univ., 1955.

³ Неопубликованная работа.

⁴ Thomas, J. Am. Chem. Soc., 66, 1664 (1944).

¹ Acrivos, Ind. Eng. Chem., 48, 703 (1956).

числения смежной концентрации:

$$x_{(1)} [i, j+1] = x [i, j] + U [i, j] \Delta \quad (\text{VIII-140a})$$

$$y_{(1)} [i, j+1] = y [i-1, j+1] + U [i-1, j+1] \Delta \quad (\text{VIII-140b})$$

По этому методу расчета вторая итерация благоприятна и часто достаточна:

$$x_{(2)} [i, j+1] = x [i, j] + \frac{1}{2} U [i, j] \Delta + \frac{1}{2} U_{(1)} [i, j+1] \Delta \quad (\text{VIII-140c})$$

$$y_{(2)} [i, j+1] = y [i-1, j+1] + \frac{1}{2} U [i-1, j+1] \Delta + \frac{1}{2} U_{(1)} [i, j+1] \Delta \quad (\text{VIII-140d})$$

Чтобы достичь значения концентрации при пересечении характеристик $[i, j]$, концентрации должны быть

определены при всех лежащих ниже пересечениях, суммы $i \times j$ точек.

Акривос¹ обсуждал применение этого метода к более трудным задачам.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники. Госхимтехиздат, 1932. — Д. П. Тимофеев, Кинетика адсорбции. Изд. АН СССР, 1962. — Е. Н. Серпионова, Промышленная адсорбция газов и паров. Госхимиздат, 1956. — Сб. «Получение, структура и свойства сорбентов», под ред. П. Г. Романкова, Госхимиздат, 1959. — К. М. Николаевский, Проектирование рекуперации летучих растворителей с адсорберами периодического действия, Оборонгиз, 1961. — В. В. Рачинский, Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии, Изд. «Наука», 1964. — В. В. Рачинский в сб. «Теория и практика применения ионообменных материалов», Изд. АН СССР, 1955. — К. М. Салдадзе, Ионообменные смолы, Изд. АН СССР, 1959. — В. Л. Богатырев, Иониты в смешанном слое, 1968.

¹ Acrivos, Ind. Eng. Chem., 48, 703 (1956).

Глава девятая

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ДРУГИЕ ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

К. Кэммермейер (K. Kammermeier), К. Хикман (K. S. Hickman), К. Майор (C. J. Major),
Г. Моне (G. P. Monet), Дж. Осборн (J. O. Osburn), Дж. Пауэрс (J. E. Powers),
Дж. Ригл (J. W. Riggle), Л. Рутц (L. O. Rutz)

Перевод Н. Н. КУЛОВА

под редакцией В. А. МАЛЮСОВА

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Вышелачивание	577	Молекулярная дистилляция	607
Введение	577	Введение	607
Методы расчета	578	Некоторые вопросы теории и практики молекулярной дистилляции	607
Аналитические методы	578	Простой молекулярный куб	607
Графические методы	580	Средняя длина свободного пробега молекул	608
Кристаллизация	582	Слой перегоняемой жидкости	609
Введение	582	Промышленные аппараты	609
Кристаллы	582	Эффективность и скорость дистилляции	610
Типы кристаллов	582	Вспомогательное оборудование	611
Форма кристаллов. Закон Гюи	583	Использование молекулярных кубов в лаборатории и промышленности	612
Изоморфизм	583	Сравнительная оценка молекулярных кубов	613
Кристаллографические системы	583	Фракционирование	613
Равновесные соотношения	583	<i>Литература</i>	613
Общие сведения	583	Газовая диффузия	613
Энтальпийно-концентрационная диаграмма	585	Введение	613
Фракционированная кристаллизация	586	Явления переноса в разделительных перегородках	614
Образование кристаллов	586	Микропористые мембраны	614
Механизм образования кристаллов в растворах	587	Полимерные мембраны	614
Самопроизвольное образование центров кристаллизации	587	Расчет диффузионных каскадов	614
Образование центров кристаллизации за счет инородных веществ	588	Скорость массопереноса	614
Образование центров кристаллизации в растворах с затравкой	588	Условия равновесия	615
Образование центров кристаллизации за счет акустической энергии	589	Методы расчета	616
Геометрия и скорость роста кристаллов	589	Общие замечания по проектированию установок	619
Параллельное смещение граней	589	<i>Литература</i>	619
Габитус кристалла	589	Термодиффузия	619
Принцип перекрывания	589	Введение	619
Рост кристаллов	589	Аппаратура	620
Закон ΔL	590	Теоретические основы	621
Рост кристаллов и образование центров кристаллизации	590	Скорость потока	621
Методы кристаллизации	591	Расчетные уравнения	621
Зонная очистка	591	Проектирование установок	623
Экстрактивная кристаллизация	591	<i>Литература</i>	624
Гидротермальный рост кристаллов	591	Диализ	624
Аппаратура	591	Введение	624
Слеживание кристаллов	599	Теоретические основы	625
Критическая влажность	599	Расчет коэффициентов переноса	625
Предотвращение слеживания	599	Целесообразность применения диализа	627
<i>Литература</i>	600	Размеры аппаратов	627
Сублимация	600	Степень разделения	627
Введение	600	Аппаратура	627
Методы расчета	602	Электродиализ	628
Простая сублимация	602	Введение	628
Сублимация с носителем	603	Свойства ионных мембран	628
Аппаратура	603	Электропроводность	628
<i>Литература</i>	604	Избирательность	629
Сушка вымораживанием	604	Применение электродиализа	629
Введение	604	Электролиз	629
Теоретические основы	604	Обессоливание морской воды	629
Расчет вакуумной линии	606	Реакции обмена	630
<i>Литература</i>	607	Фракционирование ионных смесей	630
		Расчет электродиализаторов	631
		<i>Литература</i>	631

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Выщелачиванием называют процесс извлечения растворимого вещества из твердого материала с помощью жидкого растворителя¹. Иногда такой процесс называют селективным экстрагированием или просто экстрагированием (экстракцией). Этот термин применяют

для случая, когда в качестве исходного материала используют собой резервуар, в котором перемешивают твердые вещества и растворитель. Последующее разделение этой смеси может происходить в том же самом аппарате или другом резервуаре, представляющем собой самостоятельный отстойник. Кроме того, для выщелачивания применяют открытые резервуары с пористым или перфорированным дном, в которых растворитель мед-

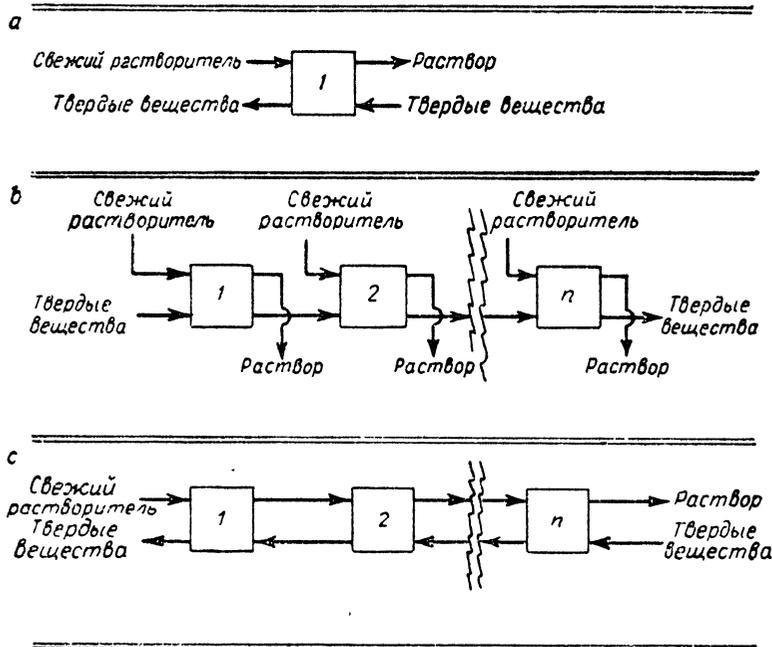


Рис. IX-1. Варианты схем выщелачивания:

a — одноступенчатый процесс; *b* — многоступенчатый прямоточный процесс; *c* — многоступенчатый противоточный процесс.

также к процессу разделения в системе жидкость — жидкость.

Для эффективного взаимодействия исходного твердого тела с растворителем и последующего отделения образующегося раствора применяют различную аппаратуру. Экстракционный аппарат простейшей формы представ-

ленно перколирует (просачивается) через слой твердых веществ под действием силы тяжести. При использовании летучих растворителей, а также в тех случаях, когда гравитационный поток слишком мал, применяют закрытые перколяционные сосуды, в которые растворитель подается насосом. При выщелачивании с перколяцией часто применяют фильтрпрессы.

Три основные схемы, принятые для проведения процесса выщелачивания, показаны на рис. IX-1.

Одноступенчатая схема (рис. IX-1, *a*) предусматривает взаимодействие поступающих на выщелачивание

¹ В нашей литературе этот процесс обычно называют экстрагированием в системе твердое тело — жидкость. В том случае, если растворителем (экстрагентом) является вода, процесс называют выщелачиванием. — *Прим. ред.*

твердых веществ со свежим растворителем и последующее механическое разделение жидкой и твердой фаз. В случае многоступенчатой проточной (параллельной) схемы (рис. IX-1, б) свежий растворитель и поступающие на выщелачивание твердые вещества перемешивают и разделяют на первой ступени. Нижний поток с первой ступени поступает на вторую, где к нему добавляют некоторое количество свежего растворителя. На всех последующих ступенях происходит повторение этого процесса. В случае многоступенчатой противоточной схемы (рис. IX-1, в) верхний и нижний потоки движутся навстречу друг другу.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Аналитические методы

Метод Бейкера¹, разработанный для расчета многоступенчатого противоточного процесса выщелачивания, основан на представлении об идеальной ступени. Предполагается, что раствор, находящийся на поверхности

извлекаемого вещества в нижнем потоке, поступающем на последнюю ступень; n — число идеальных ступеней.

Другие обозначения имеют следующий смысл (см. также рис. IX-2): $a = W_{n-1}/\omega_d$ — отношение массы раствора в верхнем потоке на выходе со ступени $(n-1)$ к массе раствора в нижнем потоке на выходе с первой ступени; $a' = W'_{n-1}/\omega'_d$ — отношение массы растворителя в верхнем потоке на выходе со ступени $(n-1)$ к массе растворителя в нижнем потоке на выходе с первой ступени; $a_n = W_d/\omega_n$ — отношение массы раствора в верхнем потоке на выходе с последней ступени к массе раствора в нижнем потоке на выходе с той же ступени; $a'_n = W'_d/\omega'_n$ — отношение массы растворителя в верхнем потоке на выходе с последней ступени к массе растворителя в нижнем потоке на выходе с той же ступени; w — масса раствора, который уносится поверхностью твердых веществ в нижнем потоке; w' — масса растворителя в нижнем потоке; w'' — масса растворенных веществ в нижнем потоке; W — масса растворителя в верхнем потоке; W'' — масса растворенных веществ в верхнем

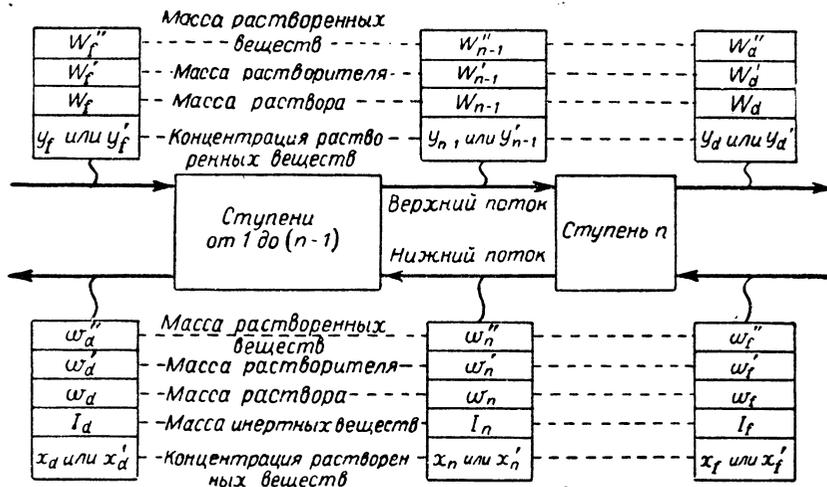


Рис. IX-2. Обозначения, используемые при аналитических методах расчета.

инертных твердых веществ нижнего потока данной ступени, имеет тот же состав, что и верхний поток этой ступени. Кроме того, предполагается, что между ступенями сохраняется постоянным отношение массы растворителя к массе инертных веществ и что скорость перемещения нижнего потока также постоянна.

Для установившегося нижнего потока уравнение Бейкера может быть записано в следующем виде:

$$\frac{1}{m} = 1 + a_n + a_n a + a_n a^2 + \dots + a_n a^{n-1} - \frac{W_f''}{\omega_d'} (1 + a_n + a_n a + a_n a^2 + \dots + a_n a^{n-2}) \quad (\text{IX-1})$$

где m — отношение массы извлекаемого вещества в нижнем потоке на выходе с первой ступени к массе

потоке; $x = w''/\omega$ — массовая доля растворенных веществ в нижнем потоке (по отношению к раствору); $x' = w''/\omega'$ — массовое отношение растворенного вещества и растворителя в нижнем потоке; $y = W''/W$ — массовая доля растворенных веществ в верхнем потоке; $y' = W''/W'$ — массовое отношение растворенного вещества и растворителя в верхнем потоке.

Индексы: d — выход из системы; f — питание; n — номер ступени (относится к потоку, уходящему с этой ступени).

Если свежий растворитель не содержит растворенного вещества ($W_f'' = 0$), то уравнение (IX-1) принимает вид:

$$\frac{1}{m} = 1 + a_n + a_n a + a_n a^2 + \dots + a_n a^{n-1} \quad (\text{IX-2})$$

При постоянном отношении массы растворителя к массе инертных веществ величины a и a_n в уравнениях (IX-1) и (IX-2) соответственно заменяют на a' и a_n' .

¹ Baker, Chem. Met. Eng., 42, 669 (1935).

Метод Бейкера пригоден для расчета концевых концентраций, если известно число идеальных ступеней. Он может быть также использован и для расчета числа идеальных ступеней, если заданы концевые концентрации.

Для случая переменного нижнего потока Гросбергом¹ разработан модифицированный метод Бейкера.

Метод Мак-Кэба и Смита² основан на тех же общих предпосылках, что и метод Бейкера. Однако он облегчает непосредственный расчет числа ступеней по известным концентрациям раствора.

Для постоянного нижнего потока (при постоянном массовом соотношении раствора и инертных веществ) уравнение Мак-Кэба и Смита имеет следующий вид:

$$n - 1 = \frac{\lg [(x_n - y_{n-1}) / (x_d - y_f)]}{\lg [(x_n - x_d) / (y_{n-1} - y_f)]} \quad (IX-3)$$

В случае постоянного массового соотношения растворителя и инертных веществ уравнение (IX-3) принимает вид:

$$n - 1 = \frac{\lg [(x'_n - y'_{n-1}) / (x'_d - y'_f)]}{\lg [(x'_n - x'_d) / (y'_{n-1} - y'_f)]} \quad (IX-4)$$

Пример 1. Метод Бейкера. Необходимо провести выщелачивание растворимых веществ из 100 т руды. Руда содержит 15 масс.% растворимых веществ и 5 масс.% влаги. Для выще-

в котором:

$$a = \frac{W_{n-1}}{w_d} = \frac{100}{24} = 4,167 \quad \begin{array}{l} \text{кг раствора в верхнем} \\ \text{потоке с 2-й ступени} \\ \hline \text{кг раствора в нижнем} \\ \text{потоке с 1-й ступени} \end{array}$$

$$a_n = \frac{W_d}{w_n} = \frac{96}{24} = 4,000 \quad \begin{array}{l} \text{кг раствора в верхнем} \\ \text{потоке с 3-й ступени} \\ \hline \text{кг раствора в нижнем} \\ \text{потоке с 3-й ступени} \end{array}$$

Для случая, когда $n=3$, уравнение (IX-2) принимает вид:

$$1/m = 1 + a_n + a_n a + a_n a^2$$

Таким образом:

$$1/m = 1 + 4,0 + 4,0 \cdot 4,167 + 4,0 \cdot 4,167^2 = 91,1; \quad m = 0,0110$$

Количество извлеченных растворимых веществ составляет $100(1 - 0,0110) = 98,90$ масс.%. Масса растворимых веществ, уносимых верхним потоком с последней ступени, равна $0,989 \cdot 15 = 14,84$ г, что составляет $14,84 \cdot 100 : 96 = 15,4$ масс.%. Содержание воды в верхнем потоке на выходе с последней ступени 84,6 масс. %.

Пример 2. Метод Мак-Кэба и Смита. Необходимо провести выщелачивание водой смеси с исходной массой 100 т. Эта смесь, состоящая из 20 т растворимых веществ, 2 т воды и 78 т инертных материалов, поступает снизу. В верхнем потоке на выходе с последней ступени должно содержаться 15 масс.% растворенных веществ. В нижнем потоке на выходе с каждой ступени на 1 кг инертных веществ приходится 0,5 кг раствора. Необходимо найти число идеальных ступеней при полноте извлечения 95%.

Решение. Исходим из того, что с нижним потоком на питание поступает смесь в количестве 100 т. Так как общая масса нижнего потока постоянна, можно применить уравнение (IX-3).

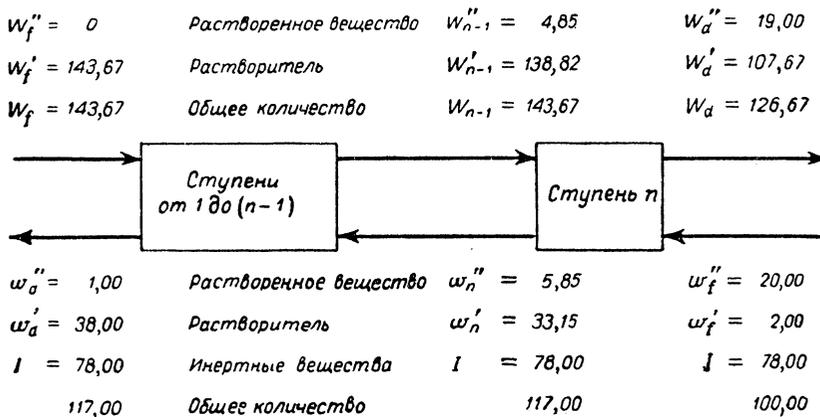


Рис. IX-3. Материальный баланс для примера 2 (единица измерения массы — тонна).

лачивания принята непрерывная противоточная схема, состоящая из трех идеальных ступеней. В нижнем потоке на выходе с каждой ступени содержится 0,3 кг раствора на 1 кг инертных веществ. Найти процентное содержание извлеченных растворимых веществ и состав верхнего потока, уходящего с последней ступени, если на выщелачивание расходуют 100 т воды.

Решение. Нижний поток, уходящий с каждой ступени, содержит 80 т инертных веществ и $0,3 \cdot 80 = 24$ т раствора. Масса всех веществ в нижнем потоке на выходе с каждой ступени составляет $80 + 24 = 104$ т. Согласно полному материальному балансу, масса раствора, уходящего с третьей ступени, составляет $100 + 100 - 104 = 96$ т. Из условия материального баланса следует, что в верхнем потоке на выходе с первой и второй ступеней содержится 100 т раствора. Так как в свежем растворителе растворенных веществ нет, можно применить уравнение (IX-2).

Из условия материального баланса по общему количеству растворенного вещества находим, что в верхнем потоке, уходящем с последней ступени, содержится $W_d'' = 0,95 \cdot 20 = 19$ т растворенного вещества. Концентрация растворенных веществ должна составлять 15 масс.%. Поэтому масса раствора в верхнем потоке на выходе с последней ступени $W_d' = 19 : 0,15 = 126,67$ т. Масса раствора, уносимого твердыми веществами в нижнем потоке на выходе с каждой ступени, составляет $0,5 \cdot 78 = 39$ т. Концентрация раствора в верхнем потоке на выходе с n -й ступени равна концентрации раствора, уносимого твердыми веществами с этой же ступени. Поэтому масса растворенных веществ в нижнем потоке на выходе с n -й ступени $w_n'' = 0,15 \cdot 39 = 5,85$ т. Из условия материального баланса по растворенному веществу для n -й ступени следует, что на эту ступень с верхним потоком поступает $W_{n-1}'' = 19 + 5,85 - 20 = 4,85$ т растворенного вещества.

В результате концентрации растворенного вещества распределяются следующим образом: в нижнем потоке на выходе с

¹ Grosberg, Ind. Eng. Chem., 42, 154 (1950).

² McCabe, Smith, Unit Operations of Chemical Engineering, New York, 1936, p. 760.

n -й ступени $x_n = 5,85 : 39 = 0,15$; в верхнем потоке на входе в n -ю ступень $y_{n-1} = 4,85 : 143,67 = 0,0338$; в нижнем потоке на выходе с первой ступени $x_d = 1 : 39 = 0,0256$; в растворителе на выходе его в первую ступень $x_f = 0$. Тогда по уравнению (IX-3):

$$n-1 = \frac{\lg [(0,15 - 0,0338)/0,0256]}{\lg [(0,15 - 0,0256)/0,0338]} = 1,16$$

откуда $n = 2,16$ идеальных ступеней.

Материальный баланс для этого примера показан на рис. IX-3.

Графические методы

Ниже будут обсуждены два графических метода, нашедших в настоящее время наибольшее применение¹.

Считая, что выщелачиваемая система состоит из трех компонентов (растворенного вещества, растворителя и инертных твердых веществ), можно представить состав различных потоков графически, например, в виде диаграмм, построенных с учетом взаимосвязи между тремя переменными. Две такие диаграммы показаны на рис. IX-4.

Рис. IX-4, *a* представляет собой прямоугольный треугольник, на котором массовая доля растворителя Y (в системе растворенное вещество — растворитель — инертные вещества) нанесена в зависимости от массовой доли растворенного вещества X (в той же системе). Было показано, что при данном построении диаграмма обладает такими же общими свойствами², как и равнобедренный треугольник для тройных систем³.

На рис. IX-4, *b* представлен график зависимости массового отношения инертных веществ к раствору Y' от массового отношения растворенного вещества к раствору X' . Этот способ можно рассматривать как модификацию метода Понсона — Савари, применяемого для расчета процесса дистилляции⁴.

Линия EF на рис. IX-4 представляет собой геометрическое место точек, отвечающих составам верхнего потока, не содержащего инертных твердых веществ. Линия $E'F'$ соответствует верхним потокам, содержащим некоторое количество инертного растворенного вещества, которое попало в раствор вследствие уноса или частичной растворимости. Линии GF , GL и GM отвечают составам нижнего потока для трех различных условий, указанных на диаграммах. На рис. IX-4, *a* линия GM , отвечающая постоянной массе нижнего потока, параллельна гипотенузе EF треугольника, тогда как линия GF проходит через правую его вершину, соответствующую 100%-му содержанию растворенного вещества. На рис. IX-4, *b* линия GM для нижнего потока параллельна оси абсцисс. Линия GF проходит через точку на оси абсцисс, характеризующую состав чистого раствора, уносимого инертными твердыми веществами.

Если все растворимое вещество находится в растворе и раствор, уносимый поверхностью твердых веществ, имеет тот же состав, что и раствор верхнего потока, то такие линии как AC и BD будут представлять собой хорды равновесия (конноды) для случая идеального равновесия. На рис. IX-4, *a* эти линии проходят через

начало координат, отвечающее 100%-му содержанию инертных веществ. На рис. IX-4, *b* хорды равновесия расположены вертикально. В неравновесных условиях или в условиях равновесия при наличии селективной адсорбции эти хорды были бы смещены, например, в положении AC' и BD' . Точка C' должна находиться справа от точки C , если концентрация растворенного вещества в растворе верхнего потока меньше концентрации этого вещества в растворе нижнего потока, уносимого твердыми веществами. Из неравенства концентраций этих двух растворов следует, что в данном случае время контактирования недостаточно для достижения равновесия,

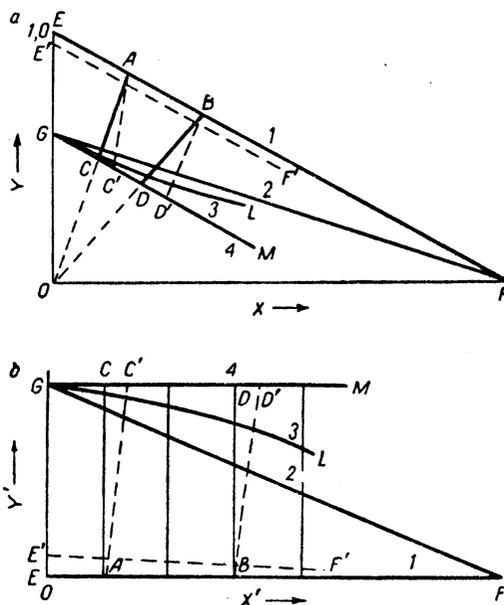


Рис. IX-4. Диаграммы для определения состава при расчете процесса выщелачивания:

a — диаграмма в виде прямоугольного треугольника; *b* — модифицированная диаграмма Понсона — Савари; X — доля растворенного вещества (отношение массы растворенного вещества к общей массе растворителя, растворенного вещества и инертных веществ); Y — доля растворителя (отношение массы растворителя к общей массе растворителя, растворенного вещества и инертных веществ); X' — относительная доля растворенного вещества (по отношению к общей массе растворителя и растворенного вещества); Y' — относительная доля инертных веществ (по отношению к общей массе растворителя и растворенного вещества);

1 — верхний поток; 2 — постоянное отношение масс растворителя и инертных веществ в нижнем потоке; 3 — переменный нижний поток; 4 — постоянный нижний поток.

причем на инертных твердых веществах имеет место преимущественная адсорбция одного из компонентов. Хорды равновесия, аналогичные AC' , можно рассматривать как практические линии, если данные по составам нижнего и верхнего потоков получены в условиях контакта, соответствующих реальному процессу (прежде всего в отношении времени контакта, условий перемешивания и размера частиц твердых веществ).

Одноступенчатый процесс выщелачивания. Одноступенчатый процесс показан на рис. IX-5. Точка A соответствует составу растворителя, подаваемого на данную ступень, а точка D — составу нижнего потока или загрузке твердых веществ. Прямая линия AD проходит

¹ О других методах графического расчета см. Armstrong, Kammermeyer, Ind. Eng. Chem., 34, 1228 (1942). — Blickele, Káldi, Chem. Techn., 12, 521 (1960). — Fitch, Chem. Eng. Progr., 47, 83 (1951). — George, Chem. Eng., 66 (3), 111 (1959). — Ravenscroft, Ind. Eng. Chem., 28, 851 (1936). — Scheibel, Chem. Eng. Progr., 49, 354 (1953). Комбинированный графо-аналитический метод см. Ruth, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 44, 71 (1948).

² Major, Extraction of Acetic Acid with Ethyl Ether in a Sieve-plate Column, New York, 1941.

³ Elgin, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 32, 457 (1936).

⁴ Maloney, Schubert, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 36, 741 (1940).

через точку M , отвечающую средней концентрации этих двух питающих потоков. Положение точки M на линии AD определяется соотношением:

$$\frac{AM}{MD} = \frac{\text{масса нижнего потока при входе в систему}}{\text{масса растворителя при входе в систему}}$$

Хорда равновесия, проведенная через точку M , имеет крайние точки B и C , лежащие соответственно на линиях верхнего и нижнего потоков. Если CB — практическая хорда равновесия, то конечные концентрации,

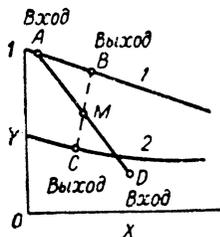


Рис. IX-5. Одноступенчатый процесс выщелачивания на треугольной диаграмме (прямоугольный треугольник):

1 — верхний поток;
2 — нижний поток.

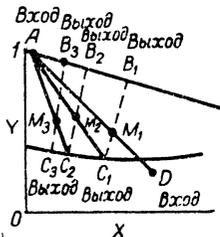


Рис. IX-6. Многоступенчатый противоточный процесс выщелачивания на треугольной диаграмме (прямоугольный треугольник):

определяемые точками C и B , будут соответствовать действительным, а не идеальным значениям.

Одноступенчатый процесс выщелачивания может быть также представлен модифицированной диаграммой Поншо — Савари, разновидность которой показана на рис. IX-4, *b*.

Многоступенчатый противоточный процесс выщелачивания. Этот процесс показан графически на треугольной диаграмме (рис. IX-6). Точка A соответствует составу растворителя, подаваемого в систему, а точка D — составу нижнего потока или загрузке твердых веществ. Точку M_1 находят методом, описанным при рассмотрении одноступенчатого процесса. Хорда равновесия, проходящая через точку M_1 , определяет составы верхнего B_1 и нижнего C_1 потоков на выходе из первой ступени. Точку C_1 соединяют с точкой A , поскольку нижний поток, уходящий с первой ступени, контактирует со свежим растворителем. Положение точки M_2 определяется массовым отношением верхнего и нижнего потоков. Соотношение потоков, поступающих на вторую ступень, не обязательно должно оставаться таким же, как и на первой ступени. Хорда равновесия, проходящая через точку M_2 , определяет положение точек B_2 и C_2 , отвечающих конечным составам на выходе из второй ступени. Такое графическое построение повторяют до тех пор, пока не будет получена необходимая величина конечной концентрации.

Аналогичную методику применяют для графического определения величин по диаграмме Поншо — Савари.

Многоступенчатый противоточный процесс выщелачивания. Расчет числа ступеней проводят аналогично графическому расчету процесса экстракции в системе жидкость — жидкость. Для этого задаются конечными концентрациями, фиксируя тем самым положение точек A , B , C и D (рис. IX-7 и IX-8). Проводя линии BD и AC , находят в точке их пересечения полюс Δ . Число ступеней определяют обычным способом по найденному полюсу Δ и хордам равновесия; построение ведут до тех пор, пока не будет достигнута необходимая конечная концентрация. На рис. IX-7 и IX-8 показаны три ступени. При нанесении на диаграмму опытных хорд равновесия можно получить необходимое число реальных ступеней. Аналогичным образом, пользуясь хордами для случая идеального равновесия, можно найти число идеальных ступеней. Если неизвестна одна из конечных концентраций, но известно число необходимых ступеней, расчет следует проводить методом последовательных приближений.

Линия CB пересекает линию AD в точке M , которая отвечает среднему массовому составу всех взаимодействующих потоков. При этом имеет место следующая пропорция:

$$\frac{AM}{MD} = \frac{\text{масса нижнего потока при входе в систему}}{\text{масса верхнего потока при входе в систему}}$$

$$\frac{CM}{MB} = \frac{\text{масса раствора в верхнем потоке при выходе из системы}}{\text{масса раствора в нижнем потоке при выходе из системы}}$$

Пример 3. Рассчитать число теоретических ступеней, необходимых для выщелачивания 420 т руды в день по противоточной схеме. Для выщелачивания используют 200 т промывной воды, содержащей 1 масс. % растворенного вещества. В составе руды 16,8 масс. % растворимых веществ и 16,5 масс. % воды (остальное — инертные вещества). Верхний поток, уходящий с последней ступени, содержит 33 масс. % растворенных веществ; из поступающего на выщелачивание нижнего потока должно быть удалено 88 масс. % растворимых веществ. Из опытных данных (табл. IX-1) следует, что нижний поток нельзя считать постоянным.

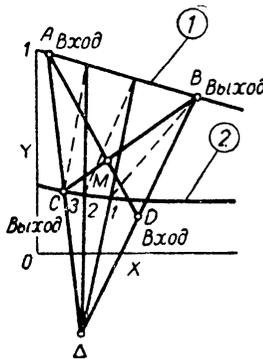


Рис. IX-7. Многоступенчатый противоточный процесс выщелачивания на треугольной диаграмме (прямоугольный треугольник):

1 — верхний поток; 2 — нижний поток.

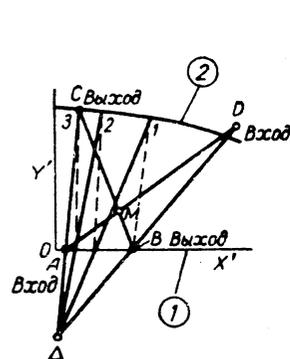


Рис. IX-8. Многоступенчатый противоточный процесс выщелачивания на треугольной диаграмме Поншо — Савари:

1 — верхний поток; 2 — нижний поток.

Решение. Состав нижнего потока определяют на основе опытных данных, приведенных в табл. IX-1. Данные двух последних столбцов этой таблицы используют для построения линии нижнего потока KL (рис. IX-9). Состав нижнего потока на выходе с последней ступени определяют следующим образом. Расчет проводят на 100 кг нижнего потока, подаваемого в систему:

Загрузка растворимых веществ в нижнем потоке	16,8 кг
Загрузка растворителя в нижнем потоке	16,5 кг
Загрузка веществ в нижнем потоке	66,7 кг
	100,0 кг

В нижнем потоке на выходе из системы содержится $0,12 \cdot 16,8 = 2,016$ кг растворимых веществ и 66,7 кг инертных веществ. Их отношение составляет $2,016 : 66,7 = 0,0302$.

чаются по характеру и прочности связи между атомами или ионами кристалла, а также по электрическим, магнитным и механическим его свойствам.

Металлы образуются из атомов электроположительных элементов. В сплавах определенные места в решетке могут быть заняты либо атомами отдельного компонента, либо различными видами атомов. Высокая электропроводность и теплопроводность металлов обусловлены движением свободных электронов через пространственную решетку.

Ионные кристаллы образуются комбинацией электроположительных и электроотрицательных элементов. В узлах пространственной решетки расположены ионы, а не атомы; такой кристалл при высокой температуре представляет собой хороший проводник электричества. Между ионами действуют кулоновские электростатические силы. Ионные кристаллы подчиняются правилам валентности.

Ковалентные кристаллы образуются путем соединения легких элементов средних групп периодической системы. Примерами их могут служить кристаллы алмаза и карбида кремния. Они очень твердые, плохо проводят электричество и обладают слабой слоистостью. Строение этих кристаллов согласуется с правилами валентности. Межатомные связи образуются посредством электронных пар.

Полупроводники (например, окись цинка) легко присоединяют примеси, которые изменяют свойства чистого кристалла и служат причиной отклонения от правил валентности. Чистые кристаллы этого типа имеют дефекты пространственной решетки.

Молекулярные кристаллы характеризуются слабыми связями, обусловленными в основном остаточными силами (типа сил Ван-дер-Ваальса). Эти кристаллы характерны для органических солей и элементов с заполненными электронными оболочками. Они относительно мягки, непрочны и имеют низкие точки плавления.

Классификация эта является условной — многие кристаллы занимают в ней промежуточное положение.

Форма кристаллов. Закон Гюи

Если кристаллообразование протекает без внешнего воздействия, то кристаллы растут в виде определенных многогранников различной симметрии, что является следствием пространственного расположения атомов в решетке. Хотя размеры разных граней двух кристаллов одного и того же вещества могут сильно отличаться, все углы, образуемые соответствующими гранями этих кристаллов, равны между собой и характерны именно для данного вещества. Это свойство кристаллов известно под названием закона Гюи.

Изоморфизм

Установлено, что в определенных группах химически однотипных веществ кристаллы обладают одной и той же геометрической формой. Пока были недоступны точные методы измерения углов кристаллов, полагали, что изоморфные вещества имеют кристаллы с одинаковыми углами между гранями. Однако впоследствии было доказано, что изоморфные вещества (вещества в изоморфических рядах) обладают малыми, но систематическими различиями в соответствующих углах между гранями. Эти различия столь же существенны, как и различия в других свойствах элементов одной и той же группы периодической системы.

Кристаллографические системы

Поскольку кристаллы данного вещества имеют одинаковые углы между гранями, классификацию форм кристаллов проводят, основываясь на величинах этих углов (без учета различия в величине самих граней). В качестве координатных плоскостей выбирают три главные плоскости. Оси кристалла параллельны линиям пересечения координатных плоскостей. В добавление к трем координатным плоскостям выбирают четвертую основную плоскость, пересекающую все три оси. Длины отрезков, отсекаемых этой плоскостью на осях, записывают в виде отношения, причем длину одного из них принимают равной единице.

Тип кристаллов, образующих гексагональное поперечное сечение с углами 60° между перпендикулярами, введенными к сторонам шестигранника, удобнее всего описывать четырьмя осями (вместо обычных трех). Три оси лежат в одной плоскости и расположены под углом 60° друг к другу, четвертая ось перпендикулярна к этой плоскости.

Различают семь кристаллографических систем (классов) с различными сочетаниями углов и длин осей:

- 1) триклинная система — три взаимно наклоненные неравные оси; все три угла не равны и отличаются на 90 , 60 или 30° ;
- 2) моноклинная система — три неравные оси, две из которых взаимно наклонены, а третья перпендикулярна к двум остальным;
- 3) ромбическая система — три неравные, взаимно перпендикулярные оси;
- 4) тетрагональная система — три взаимно перпендикулярные оси, две из которых равны и по длине отличаются от третьей;
- 5) тригональная система — три одинаково наклоненные равные оси;
- 6) гексагональная система — три оси равной длины, расположенные в одной плоскости и образующие между собой углы в 60° ; четвертая ось отличается по длине от трех остальных и перпендикулярна к ним;
- 7) кубическая система — три равные, взаимно перпендикулярные оси.

РАВНОВЕСНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Общие сведения

Фазовые диаграммы. Равновесные соотношения в процессе кристаллизации непосредственно связаны с данными по растворимости, на основании которых строят фазовые диаграммы. Эти данные приводят обычно в относительных массовых единицах, учитывающих отношение массы безводного вещества к массе растворителя. При наличии кристаллизационной воды указывают также состав кристалла.

На рис. IX-10 в качестве примера изображена фазовая диаграмма системы $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Из диаграммы следует, что при охлаждении растворов в области концентраций, меняющихся между точками p и a , выпадает лед. Между точками a и b кристалл имеет состав $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; такой состав можно получить также, испаряя воду при постоянной температуре в области, заключенной между этими двумя точками, например, при $-1,1^\circ\text{C}$. Между точками b и c состав кристалла отвечает формуле $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, между точками c и d — $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и между точками d и q — $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Литературные данные по растворимости следует использовать осторожно, так как они могут быть неточными в результате загрязнения или изменения pH исследуемого раствора. Растворимость данного вещества лучше всего определять экспериментально.

Выход кристаллов в процессе кристаллизации. Во многих случаях процесс кристаллизации протекает медленно. Маточный раствор в конце процесса находится в контакте со сравнительно большой поверхностью кристаллов. Это приводит к тому, что концентрация жидкости становится практически равной концентрации насыщенного раствора при конечной температуре процесса.

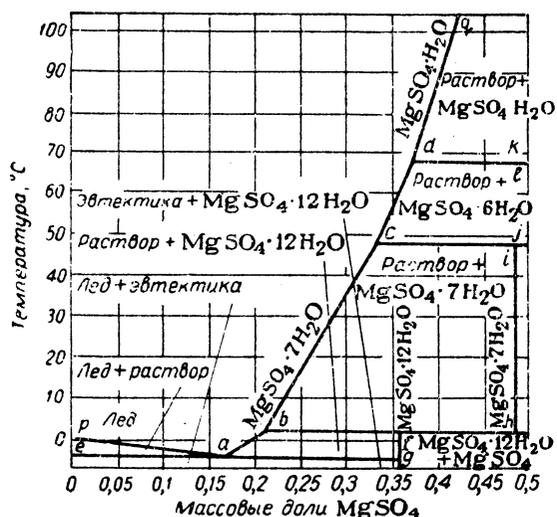


Рис. IX-10. Фазовая диаграмма системы $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

В таких случаях выход кристаллов определяют по составу исходного раствора и растворимости вещества при конечной температуре. Необходимо также учитывать и то, что кристаллизация может сопровождаться заметным испарением растворителя.

Для достижения равновесия, когда скорость роста кристаллов мала, может потребоваться значительное время. Это особенно заметно при кристаллизации высоковязких растворов, а также в тех случаях, когда кристаллы оседают на дно сосуда (в результате чего лишь незначительная часть их поверхности находится в контакте с пересыщенным раствором). В таких случаях конечный маточный раствор может остаться в значительной мере пересыщенным, а истинный выход кристаллов будет меньше расчетной величины, получаемой по кривой растворимости. При любой скорости процесса предположение о том, что маточный раствор насыщен, позволяет найти максимальное значение ожидаемого выхода кристаллов. Выгруженная из кристаллизатора кристаллическая масса обычно удерживает часть маточного раствора, что повышает ее вес.

При получении обезвоженного твердого продукта расчет выхода весьма прост, так как твердая фаза не содержит воды. Если же выпавшие кристаллы гидратированы, необходимо учитывать также кристаллизационную воду, поскольку эта вода удаляется из маточного

раствора и не может участвовать в процессе растворения.

Приведенную ниже формулу (IX-5) можно использовать для расчета теоретического выхода процесса кристаллизации. Эта формула применима как для гидратированных, так и для безводных кристаллов при единственном предположении, что маточный раствор является насыщенным при конечной температуре процесса. Последнее ограничение может быть снято, если S равно истинной концентрации вещества в маточном растворе в конце процесса. Формула (IX-5) дает возможность определить количество образовавшихся кристаллов:

$$C = R \frac{100W_0 - S(H_0 - E)}{100 - S(R - 1)} \quad (\text{IX-5})$$

где C — масса образовавшихся кристаллов; R — отношение молекулярных масс водной и безводной солей; S — растворимость вещества при конечной температуре процесса; W_0 — масса безводного вещества в исходном растворе; H_0 — общая масса растворителя в исходном растворе; E — масса растворителя, испарившегося в процессе кристаллизации.

Пример 1. 10 000 кг 30% раствора Na_2CO_3 медленно охлаждают до 20°C . При этом образуются кристаллы водной соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Растворимость Na_2CO_3 при 20°C составляет 21,5 г безводной соли на 100 г воды. Во время охлаждения 3% от массы начального раствора теряется за счет испарения. Определить массовое количество образовавшихся кристаллов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Так как молекулярная масса $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна 286,2 кг/кмоль, а молекулярная масса Na_2CO_3 равна 106 кг/кмоль, то $R = 286,2 : 106 = 2,70$. Величина $W_0 = 0,30 \cdot 10\,000 = 3000$ кг. Количество испарившегося растворителя составляет $0,03 \cdot 10\,000 = 300$ кг. Следовательно, $H_0 - E = 10\,000 - 3000 - 300 = 6700$ кг.

Массу образовавшихся кристаллов можно определить из уравнения (IX-5):

$$C = 2,70 \left[\frac{100 \cdot 3000 - 21,5 \cdot 6700}{100 - 21,5(2,70 - 1)} \right] = 6636 \text{ кг}$$

Чистота продукта. Кристаллы, образующиеся в процессе кристаллизации, получают довольно чистыми. Однако после выгрузки из кристаллизатора они удерживают некоторое количество маточного раствора, который захватывает с собой часть примесей. Если адсорбированный маточный раствор осушать непосредственно на кристаллах, это неизбежно приведет к загрязнению их.

На практике кристаллическую массу обычно центрифугируют или отфильтровывают. Количество остаточной маточной жидкости после центрифугирования составляет 2—5% от массы кристаллов. Однородные по форме большие кристаллы, выпадающие из маточных растворов с малой вязкостью, удерживают минимальное количество маточной жидкости, тогда как неоднородные маленькие кристаллы, выпадающие из вязких растворов, содержат значительно большее ее количество. То же самое можно сказать и относительно фильтрации кристаллов. Обычно кристаллы промывают свежим растворителем на центрифуге или фильтре. Использование многоступенчатой противоточной промывки может понизить потери, возникающие при растворении кристаллов в свежей воде. Чистота кристаллов может быть повышена также за счет перекристаллизации.

Тепловые эффекты в процессе кристаллизации. Тепловые эффекты рассчитывают на основании теплового баланса. Тепловой баланс может быть составлен двумя способами: 1) вычисляют отдельные тепловые эффекты (например, теплота нагрева, теплота кристаллизации) и объединяют их уравнением теплового баланса; 2) составляют энтальпийный баланс, в котором общая энтальпия всех потоков, покидающих аппарат (за выче-

том общей энтальпии всех потоков, поступающих в аппарат), равна количеству тепла, поглощенному из внешних источников.

Теплота кристаллизации. При составлении теплового баланса важную роль играет теплота кристаллизации. Теплота кристаллизации — это так называемая скрытая теплота, сопровождающая процесс выпадения кристаллов из насыщенного раствора. При кристаллизации большинства веществ тепло выделяется, причем его количество зависит от концентрации и температуры раствора. Теплота кристаллизации связана с теплотой растворения кристаллов и теплотой разбавления раствора.

Теплотой растворения называют количество тепла, выделяющееся при растворении единицы массы твердого тела в достаточно большом объеме воды. Теплоту кристаллизации обычно принимают равной теплоте растворения, взятой с обратным знаком, что равносильно пренебрежению теплотой разбавления. Это вполне оправдано, так как теплота разбавления, как правило, мала по сравнению с теплотой растворения.

Пример 2 Теплота, поглощаемая раствором в процессе изотермического растворения 1 кмоль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ при $18^\circ C$ в большом количестве воды, равна 3180 ккал. Определить теплоту кристаллизации 1 кг $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, если теплотой разбавления можно пренебречь.

Решение. Молекулярная масса $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ равна 246,5 кг/кмоль. Отсюда теплота кристаллизации $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ составит $3180 : 246,5 = 12,9$ ккал/кг.

Энтальпийно-концентрационная диаграмма

Расчет теплового баланса процесса кристаллизации облегчается при использовании энтальпийно-концентрационной диаграммы ($i-x$ диаграммы), на которой показаны области существования твердых фаз¹. Этот метод строго учитывает теплоты разбавления и весьма прост, если такая диаграмма уже построена.

Метод тепловых диаграмм имеет следующие недостатки: 1) для построения диаграмм требуется значительное количество данных, которые, к сожалению, не всегда можно получить; 2) первоначальное построение диаграмм требует много времени и не оправдано, если надо провести единичный расчет. Однако для веществ, часто подвергающихся кристаллизации, этот метод оказался достаточно удобным.

На рис. IX-11 показана энтальпийно-концентрационная диаграмма системы $MgSO_4-H_2O$. Методика использования такой диаграммы для расчета теплового баланса процесса кристаллизации из растворов описана в литературе².

Диаграмма, приведенная на рис. IX-11, может быть сопоставлена с обычной фазовой диаграммой, показанной на рис. IX-10. Линия pa представляет собой геометрическое место точек замерзания, отвечающее выпадению льда из раствора $MgSO_4$. Точка a носит название эвтектической точки, а линия $abcdq$ является кривой растворимости различных гидратов $MgSO_4$. Треугольник aer отвечает энтальпийным всем равновесным смесей льда и раствора $MgSO_4$. Изотермический ($-3,9^\circ C$) треугольник age соответствует энтальпийным всем комбинаций льда и частично отвердевшей эвтектики, а также $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ и частично отвердевшей эвтектики. Площадь $abfg$ соответствует смесям

$MgSO_4 \cdot 12H_2O$ с маточными растворами. Площадь bhf соответствует изотермическому ($2^\circ C$) переходу $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ и отвечает смесям насыщенного раствора, содержащего 21 масс. % $MgSO_4$, твердой фазы $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и твердой фазы $MgSO_4 \cdot 12H_2O$. Площадь $cibh$ соответствует смесям $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (горькая соль) с маточными растворами. Площадь cji при изотермических условиях ($48,2^\circ C$) отвечает смесям насыщенного раствора, содержащего 35 масс. % $MgSO_4$, твердой фазы $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и твердой фазы $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Площадь $dlij$ соответствует смесям

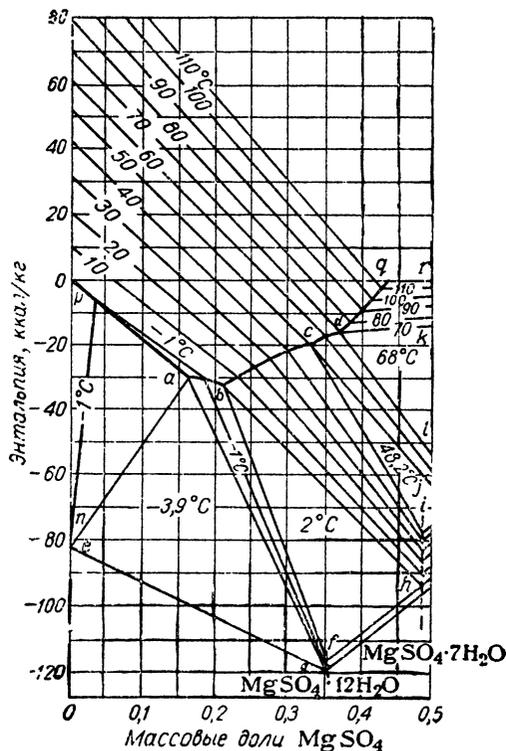


Рис. IX-11. Энтальпийно-концентрационная диаграмма системы $MgSO_4-H_2O$.

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ с маточными растворами. Изотермическая ($68^\circ C$) площадь dki отвечает смесям насыщенного раствора, содержащего 37 масс. % $MgSO_4$, твердой фазы $MgSO_4 \cdot H_2O$ и твердой фазы $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Площадь $qrkd$ является частью диаграммы, соответствующей насыщенным растворам, находящимся в равновесии с $MgSO_4 \cdot H_2O$.

За исключением изотерм в области жидких растворов, кривых растворимости и замерзания, все линии на диаграмме — прямые.

Пример 3 10 000 кг 32,5% раствора $MgSO_4$ охлаждают в кристаллизаторе без существенного испарения от 48,9 до $21,1^\circ C$. Определить количество тепла, которое следует отвести из раствора, и массу выпавших при этом кристаллов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Решение. Конечный состав и теплосодержание кристаллов и маточного раствора представлены на рис. IX-11 изотермой при $21,1^\circ C$, заключенной в пределах $cibh$. Исходный раствор находится в области пересыщения и отвечает точке, соответствующей концентрации $MgSO_4$, равной 0,325 масс. долей, и температуре $48,9^\circ C$. Смесь выпавших в результате охлаждения

¹ Bosnjakovic, Z. ges. Kälte-Ind., 39, 182 (1932).

² McCabe, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 31, 129 (1935).

кристаллов и маточного раствора при 21,1°С должна иметь ту же среднюю концентрацию. На основании рис. IX-11 находим:

	Температура, °С	Концентрация MgSO ₄ , массовые доли	Энтальпия, ккал/кг
Исходный раствор . .	48,9	0,325	-18,3
Кристаллы в конце процесса	21,1	0,488	-85,5
Маточный раствор . .	21,1	0,251	-26,2
Первоначально образовавшаяся смесь	21,1	0,325	-43,5

Количество тепла, удаленного из раствора:

$$10\ 000 (-18,3 + 43,5) = 252\ 000 \text{ ккал}$$

Выход кристаллов находим, применяя правило рычага, часто используемое в расчетах по диаграммам растворимости.

Масса кристаллов:

$$10\ 000 \frac{0,325 - 0,251}{0,488 - 0,251} = 2880 \text{ кг}$$

Фракционированная кристаллизация

Если в растворе находится одновременно несколько веществ, одно из них можно выкристаллизовать, оставляя остальные в растворе. Такая фракционированная кристаллизация основана на различной растворимости солей.

Растворимость данного вещества в растворе, содержащем другое вещество, в общем случае значительно

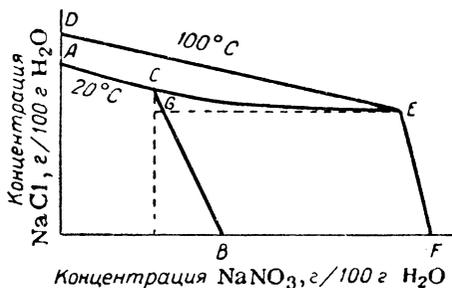


Рис. IX-12. Фракционированная кристаллизация NaCl и NaNO₃.

Координаты точек

Точка	NaCl, отн. %	NaNO ₃ , отн. %
A	36	0
B	0	88
C	25	59
D	40	0
E	17	160
F	0	176
G	17	68

отличается от его растворимости в чистом растворителе. Так, например, растворимость NaCl при 20°С в относительных единицах составляет 36% (36 г на 100 г H₂O), а растворимость NaNO₃ — 88% (88 г на 100 г H₂O); однако раствор, насыщенный при этой же температуре обеими солями, будет содержать только 25% NaCl и 59% NaNO₃.

Взаимные растворимости этих двух солей могут быть изображены графически (рис. IX-12). Линия DEF соот-

ветствует температуре 100°С, при которой растворимость NaCl составляет 40% (40 г на 100 г H₂O), а растворимость NaNO₃ — 176% (176 г на 100 г H₂O). Раствор, насыщенный обеими солями, при этой же температуре содержит 17% NaCl и 160% NaNO₃. При отсутствии более подробных сведений линии DE и EF изображают в виде прямых. Линия ACB соответствует кривой растворимости при 20°С. Линия EC показывает как меняется состав раствора, насыщенного обеими компонентами, с изменением температуры¹.

Если состав раствора при 100°С соответствует точкам на линии DE, то он является насыщенным по отношению к NaCl, но ненасыщенным по отношению к NaNO₃; если же состав раствора соответствует точкам на линии EF, то он является насыщенным по отношению к NaNO₃, но ненасыщенным по отношению к NaCl².

Пример 4. Для иллюстрации метода фракционированной кристаллизации рассмотрим выделение NaNO₃ и NaCl из раствора, насыщенного при 100°С обеими этими солями, т. е. отвечающего составу в точке E (рис. IX-12). Если расчет вести на 100 кг H₂O, то раствор будет содержать 17 кг NaCl и 160 кг NaNO₃. При охлаждении до 20°С раствор станет пересыщенным по отношению к NaNO₃ и начнется кристаллизация этой соли, причем состав раствора будет изменяться вдоль линии EG. С наступлением равновесия при 20°С состав будет соответствовать точке G. Абсцисса точки G может быть вычислена на основе подобия треугольников, если линию CB считать прямой. Тогда:

$$59 + \frac{(88 - 59)(25 - 17)}{25} = 68,3 \text{ кг NaNO}_3$$

При охлаждении раствора вдоль линии EG выделится 160 - 68,3 = 91,7 кг NaNO₃; при этом NaCl целиком останется в растворе. Если раствор испарять при 100°С до начальной концентрации NaNO₃, равной 160% (160 г соли на 100 г воды), то из него будет выделяться NaCl, который может быть удален из раствора. Концентрация раствора снова окажется соответствующей точке E, и цикл повторится. При каждом охлаждении будет выпадать в виде кристаллов 91,7 : 160 · 100 = 57,30% NaNO₃, находящегося в растворе, а при испарении будет осажаться такой же процент NaCl.

Фракционированная кристаллизация может быть проведена различными способами. Например, можно поддерживать постоянное количество воды в кристаллизаторе, и после каждого охлаждения вновь насыщать раствор введением NaNO₃ из твердой фазы при температуре 100°С. Горячий растворитель действует избирательно, так как он еще не насыщен NaNO₃, но является насыщенным по отношению к NaCl. Поэтому NaNO₃ может быть дополнительно растворен, причем NaCl будет выделен в виде кристаллов. Растворенный NaNO₃ снова выпадает при охлаждении.

Иногда применяют другой метод фракционированной кристаллизации, в основе которого лежит различие в скоростях процесса. Так, из раствора, насыщенного бурой и хлористым калием (при отсутствии зерен буры и быстром охлаждении), удается осадить хлористый калий. Хотя раствор продолжает оставаться пересыщенным по отношению к буре, кристаллы хлористого калия могут быть удалены из него до того, как начнется замедленная кристаллизация буры.

ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Процесс кристаллизации состоит из двух стадий: возникновения кристаллов и рост их до необходимого размера. При изучении теории процесса каждую из этих стадий рассматривают отдельно. В обоих случаях степень пересыщения раствора является движущей силой процесса.

Возникновение новых кристаллов связано с процессом образования зародышей (центров кристаллизации).

¹ Badger, Baker, Inorganic Chemical Technology, New York, 1928, p. 82.

² Blasdale, Equilibria in Saturated Salt Solutions, New York, 1927.

Однородность кристаллов, составляющих кристаллическую массу, зависит от соотношения процессов образования и роста кристаллов. Если процесс образования кристаллов протекает быстро и непрерывно, то в осадок выпадает большое число мелких кристаллов. Если же в начале процесса образуется небольшое число центров кристаллизации и в дальнейшем процесс протекает без дополнительного образования новых центров, то осадок будет состоять из крупных однородных кристаллов.

Механизм образования кристаллов в растворах

При любом способе проведения процесса образование центров кристаллизации должно находиться под контролем. При периодическом проведении процесса, если желательно получить однородные по величине кристаллы, целесообразно образовать как можно больше центров кристаллизации в начальный момент. При непрерывном процессе число центров кристаллизации, образующихся в единицу времени, должно быть постоянно и равно числу кристаллов, удаляемых из кристаллизатора за то же время. Здесь возможны два пути: 1) большинство центров кристаллизации должно образовываться в определенной узкой зоне аппарата, чтобы для всех зародышей время роста было одинаковым (как это имеет место, например, в кристаллизаторе Свенсона—Уокера); 2) кристаллизатор должен работать подобно классификатору, чтобы удерживать маленькие кристаллы в рабочей зоне аппарата, пока они не вырастут до соответствующих размеров (как это имеет место, например, в вакуум-кристаллизаторах непрерывного действия).

Иницирование процесса образования центров кристаллизации может быть достигнуто добавлением в кристаллизатор с насыщенным или пересыщенным раствором необходимого количества зародышей, чаще всего в виде раздробленных кристаллов. Зародыши могут образовываться также на месте, в ходе процесса.

Новые центры кристаллизации могут возникать различными путями.

1. Самопроизвольное образование центров кристаллизации в растворах, не содержащих затравки.

2. Образование центров кристаллизации в результате истирания кристаллов, находящихся в растворе. При сильном перемешивании кристаллизующейся жидкости от кристаллов могут отламываться небольшие куски; дробление кристаллов может также происходить в результате растрескивания под влиянием нагрева. Куски и обломки кристаллов быстро восстанавливают свою первоначальную форму, оказываясь таким образом центрами кристаллизации.

3. Образование центров кристаллизации в результате механического воздействия. Как было показано выше, механический толчок способствует возникновению в пересыщенном растворе центров кристаллизации¹. Энергичное перемешивание, соударения кристаллов в растворе друг с другом или со стенками кристаллизатора также могут вызвать образование новых центров. Образуются они и в результате механической ломки уже выросших кристаллов. Значение этого метода кристаллообразования для промышленности является спорным.

4. Образование центров кристаллизации в результате затравочного влияния кристаллов, уже находящихся в растворе. Этот метод кристаллообразования является, по-видимому, наиболее важным для практики.

5. Образование центров кристаллизации в ограниченных зонах раствора в результате локального изменения концентрации. Например, отвод тепла через стенки сосуда приводит к возникновению температурных градиентов вблизи них, что способствует пересыщению раствора; последнее, в свою очередь, ускоряет процесс образования зародышей. К сильному повышению концентрации вблизи поверхности раствора и образованию центров кристаллизации может привести и процесс испарения.

Перечисленные выше причины образования центров кристаллизации на практике переплетаются между собой и разделить их полностью обычно невозможно. Однако можно усилить или ослабить отдельные эффекты и тем самым облегчить контроль процесса.

Первый метод образования кристаллов контролю не поддается. В общем случае, если возможно, следует отдать предпочтение четвертому методу. Процесс образования кристаллов в результате истирания (второй метод) нужно по возможности подавлять. Кристаллообразование по этому механизму происходит за счет существования кристаллов и не поддается контролю.

Для практических целей, с точки зрения контроля процесса, методы третий и четвертый можно рассматривать как эквивалентные. Механическое воздействие перемешивающих устройств на кристаллы или кристаллов друг на друга составляет лишь малую долю от общего вклада в кристаллообразование и зависит от скорости перемешивания, числа и размера кристаллов, находящихся в данный момент в аппарате. Этими же переменными определяется другой, значительно более важный эффект — эффект затравки. Так, например, повышение скорости перемешивания способствует более однородному распределению кристаллов в растворе, что, в свою очередь, увеличивает их затравочное воздействие. Перемешивание повышает скорость образования центров кристаллизации больше, чем скорость роста кристаллов. Это позволяет объяснить известный факт, что перемешивание приводит к возникновению небольших кристаллов.

Образование центров кристаллизации по пятому методу зависит от конструкции кристаллизатора и скорости, при которой ведется процесс. Целесообразно подавлять возникновение кристаллов по этому механизму путем понижения локальных изменений температуры или концентрации раствора.

Самопроизвольное образование центров кристаллизации

При соответствующих условиях можно наблюдать образование центров кристаллизации в растворе без затравки, т. е. в растворе, который тщательно очищен от твердых частиц. Присутствие частиц пыли, маленьких кристаллов растворяемого вещества или кристаллов других веществ может привести в действие механизм образования кристаллов с затравкой.

Процесс кристаллизации без затравки обычно не применяют. Исключение представляют процессы, протекающие в закрытых кристаллизаторах периодического действия, в которые подают растворы, предварительно нагретые значительно выше температур насыщения. Вакуумные кристаллизаторы периодического действия и специальные типы кристаллизаторов (например, аппарата для кристаллизации сахара из кипящего раствора) также работают на растворах без затравки. Кристаллизаторы, в которых раствор подвержен воздействию заводской атмосферы, затравливаются пылью, которая несет с собой тончайшие кристаллы и частички различных веществ.

¹ Young, J. Am. Chem. Soc., 33, 148, 162 (1911).

В растворах, не содержащих затравочных кристаллов, например в вязких растворах с большой молекулярной массой, можно поддерживать сильно пересыщенное состояние неограниченно долгое время без образования центров кристаллизации. Для этого раствор должен быть тщательно подготовлен: полностью освобожден от частиц пыли или нагрет в герметичном резервуаре значительно выше температуры насыщения.

У подобных растворов существует область метастабильного состояния, в которой не происходит самопроизвольного образования центров кристаллизации, несмотря на пересыщение. Такое состояние раствора изображено графически на рис. IX-13. Линия AB соответствует кривой нормальной растворимости, линия CD — кривой пересыщения. В области, заключенной между этими двумя кривыми, не происходит самопроизвольного образования центров кристаллизации. Раствор, отвечающий по составу точке E , лежащей ниже кривой растворимости, является ненасыщенным. Раствор в точке F находится в метастабильном состоянии; он останется в этом состоянии, если не будут добавлены затравочные кристаллы. Если затравка внесена, то концентрация раствора снизится до точки H . Любой раствор, концентрация которого лежит выше линии CD ,

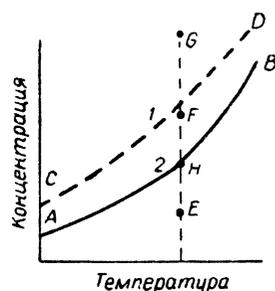


Рис. IX-13. Графическая интерпретация теории пересыщения:

1 — кривая пересыщения; 2 — кривая нормальной растворимости.

например в точке G , будет кристаллизоваться самопроизвольно, причем концентрация его будет снижаться до точки H .

Существуют разногласия по вопросу о том, будут ли растворы, находящиеся в метастабильном состоянии, когда-либо кристаллизоваться. Некоторые растворы годами оставались в пересыщенном состоянии без каких-либо признаков кристаллизации. С другой стороны, отдельные исследователи, наблюдая медленное образование центров кристаллизации в метастабильной области концентраций, рассматривают кривую пересыщения как геометрическое место точек, при достижении которого скорость кристаллообразования возрастает до некоторой произвольной величины (рис. IX-16). Было сделано предположение, что самопроизвольное образование центров кристаллизации при пересыщении вызвано энергией вибрации, обычно имеющей место в любой лаборатории.

Несмотря на разногласия относительно сущности явления, концепция кривой пересыщения оказалась полезной при анализе кристаллообразования из растворов, не содержащих затравки.

Образование центров кристаллизации за счет инородных веществ

Кристаллизация данного вещества может быть инициирована кристаллами других веществ, если они подобны кристаллам этого вещества по размерам и форме кристаллической решетки. Поэтому, если стремятся получить согласующиеся между собой данные по пересыщению растворов, необходимо прежде всего исключить пыль, которая содержит ряд кристаллических веществ.

Если подобие формы кристаллов затравки и кристаллизующегося вещества выдерживается только в одном или двух направлениях, то кристаллизация осуществляется путем усиленного направленного роста, называемого эпитаксией. По данным Телкеса¹, образование центров кристаллизации может происходить в том случае, когда кристаллографические характеристики затравки и соли, которая должна быть закристаллизована, согласуются в пределах 15%. Гарнбалл и Воннегат² описывают случай возникновения центров кристаллизации, когда различия достигали 50%.

С другой стороны, примеси в растворе могут препятствовать образованию новых зародышей. Характер влияния данной примеси не может быть предсказан заранее. Однако вещества с большой молекулярной массой являются, по-видимому, наиболее эффективными ингибиторами.

Образование центров кристаллизации в растворах с затравкой

В большинстве случаев промышленного ведения процессов кристаллизации для получения однородного продукта используют растворы с затравкой. Работы, выполненные с целью изучения степени пересыщения в растворах с затравкой, показали, что если охлаждать с определенной скоростью раствор, не имеющий затравки, и

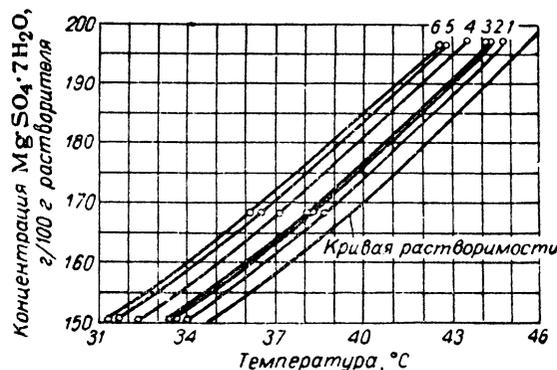


Рис. IX-14. Кривые пересыщения для растворов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ с затравкой:

1, 2 и 3 — кривые t_1 ; 4, 5 и 6 — кривые t_2 ; 1 и 4 — изменение температуры $0,2^\circ C$ за 5 мин; 2 и 5 — изменение температуры $0,3^\circ C$ за 5 мин; 3 и 6 — изменение температуры $0,5^\circ C$ за 5 мин.

в момент, когда концентрация достигнет насыщения, добавить в него определенное число затравочных кристаллов заданных размеров, то возникнет некоторое переохлаждение, соответствующее образованию новых зародышей.

Получены воспроизводимые кривые пересыщения при максимальной скорости образования кристаллов. Результаты экспериментов, проведенных с растворами $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, показаны на рис. IX-14³. Кривые t_1 отвечают первоначальной скорости, а кривые t_2 — максимальной скорости образования центров кристаллизации. Пересыщенные растворы KCl имеют те же самые свойства. Показанные на рисунке кривые легко воспроиз-

¹ Telkes, Ind. Eng. Chem., 44, 1308 (1952).

² Turnbull, Vonnegut, Ind. Eng. Chem., 44, 1292 (1952).

³ Ting, McCabe, Ind. Eng. Chem., 26, 1201 (1934).

вещи. Было обнаружено, что положение кривых t_1 и t_2 зависит от веса затравочных кристаллов, от величины отверстий сита, через которое они просеивались, и от скорости перемешивания. Пересыщение, достигаемое при кристаллизации из растворов с затравкой, меньше, чем при кристаллизации из растворов без затравки.

Образование центров кристаллизации за счет акустической энергии

В пересыщенных растворах воздействие звуковых и ультразвуковых колебаний способствует кристаллизации веществ, которые трудно закристиллизовать другим способом. Ван Хук и Фралла¹ сообщают некоторые сведения об опытах с растворами сахара. Так, низкие частоты (в опытах использовали частоту 8 кГц) оказались эффективнее более высоких. Обнаружен минимальный порог энергии порядка 10^9 вт/см². Звуковые колебания оказывают сильное влияние на процесс расклевывания образовавшихся кристаллов.

ГЕОМЕТРИЯ И СКОРОСТЬ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Параллельное смещение граней

Согласно геометрическим представлениям, кристалл можно рассматривать как твердое тело, ограниченное плоскостями. Форма и размер такого тела зависят от величины углов между гранями и линейных размеров этих граней. Вследствие постоянства указанных углов каждая грань растущего или растворяющегося кристалла, смещаясь по направлению к его центру или от него, всегда остается параллельной своему первоначальному положению. Этот факт известен как закон параллельного смещения граней. Скорость, с которой грань кристалла перемещается в направлении, перпендикулярном к ее первоначальному положению, называется скоростью переноса этой грани.

Габитус кристалла

Термин габитус применяют для обозначения относительного развития граней кристалла. В настоящее время еще не найден закон, на основании которого можно было бы контролировать габитус кристалла. Это свойство в большой мере зависит от самого процесса образования и роста кристалла. Очень трудно получить совершенные кристаллы, у которых все грани одной и той же формы были бы одинаково развиты. Небольшие количества посторонних примесей в растворе часто полностью изменяют габитус выделяющихся кристаллов. Избирательная адсорбция красителей различными гранями кристалла также может сильно изменить его габитус. Все это так осложняет процесс кристаллизации, что предсказать заранее габитус кристалла крайне затруднительно.

Принцип перекрывания

Поскольку относительные размеры отдельных граней кристалла колеблются в широких пределах, можно полагать, что различные поверхности должны иметь разные скорости переноса. Геометрический закон роста кристаллов, известный под названием принципа перекрывания, может быть сформулирован так: во время роста кристалла сохраняются только те грани, которые (по сравнению с прилегающими к ним соседними гранями) имеют низкие скорости переноса, при растворе-

нии же, наоборот, сохраняются только те грани, которые имеют высокие скорости переноса.

Для примера рассмотрим поперечные срезы растущего кристалла (рис. IX-15). Многоугольники, показанные на рисунке, выражают различные стадии роста кристалла. Поверхности, обозначенные буквой *A*, являются медленно растущими гранями (низкие скорости переноса), а поверхности, обозначенные буквой *B*, — быстро растущими гранями (высокие скорости переноса). Быстро растущие поверхности *B* стремятся исчезнуть, так как они «перекрываются» медленно растущими поверхностями *A*.

Если известны первоначальная форма кристалла и относительные скорости переноса граней, то с помощью принципа перекрывания и закона параллельного смещения граней можно предсказать конечную форму кристалла.

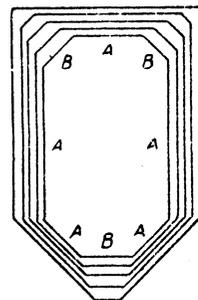


Рис. IX-15. Схема принципа перекрывания.

Рост кристаллов

После первичного внесения в раствор затравки, следует избегать дальнейшего образования центров кристаллизации в процессе роста кристаллов. Это дает возможность получать однородные по величине кристаллы.

Скорость осаждения кристаллического материала зависит от поверхности растущих кристаллов и от степени пересыщения раствора. Эта скорость должна соответствовать скорости охлаждения или удаления растворителя, чтобы степень пересыщения оставалась ниже точки интенсивного образования центров кристаллизации.

Скорость кристаллизации определяется двумя последовательно протекающими процессами: 1) диффузией вещества из раствора к поверхности кристалла; 2) образованием кристаллической структуры на поверхности раздела фаз. Общая скорость кристаллизации зависит от скорости каждого из этих процессов.

Если концентрацию насыщенного раствора обозначить через C_0 , концентрацию всего раствора — через C и концентрацию раствора, соприкасающегося с поверхностью кристалла, — через C' , то скорость осаждения вещества можно представить в виде формулы:

$$\frac{dW}{d\Theta} = k'S(C' - C_0) = kS(C - C') \quad (IX-6)$$

где W — масса выделившегося вещества; Θ — время; k' — константа скорости реакции, протекающей на поверхности; k — коэффициент массопередачи; S — площадь поверхности раздела фаз.

Если из уравнения (IX-6) исключить C' , можно получить:

$$\frac{dW}{d\Theta} = \frac{S(C - C_0)}{1/k' + 1/k} \quad (IX-7)$$

Коэффициент k не зависит от пересыщения раствора, тогда как константа k' зависит от него. В литературе по этому вопросу имеются различные данные, но все они сводятся к тому, что константа k' пропорциональна величине пересыщения, взятой в некоторой степени. Для различных систем предлагаются значения показателя степени от 2 до 4.

Относительное значение каждого из двух указанных процессов зависит от ряда факторов:

¹ Van Hook, Frulla, Ind. Eng. Chem., 44, 1305 (1952).

1) когда пересыщение раствора велико, процесс застройки поверхности протекает относительно быстро и скорость всего процесса определяется диффузией;

2) когда пересыщение раствора мало, контролирующим является процесс, протекающий на поверхности кристалла;

3) звуковые и ультразвуковые колебания увеличивают скорость диффузии, а следовательно, и процесса кристаллизации (если скорость последнего определяется скоростью диффузии);

4) малые количества примесей изменяют скорость роста поверхности кристалла.

Найдено, что красители, кислоты и различные другие ионы тормозят рост кристалла, поскольку они адсорбируются на его гранях и мешают нормальному течению процесса. Степень нарушения отдельных граней кристалла различна — поэтому габитус кристалла изменяется под воздействием примесей. Грань, на которой адсорбируется наибольшее количество примесей, будет обладать самой низкой скоростью переноса и, следовательно, ее размер будет увеличиваться по сравнению с размерами других граней.

Закон ΔL

Показано¹, что геометрически подобные кристаллы одного и того же вещества, суспендированные в одном и том же растворе, растут с одинаковой скоростью, если скорость роста всех этих кристаллов измерять через увеличение длины соответствующего характерного линейного размера. Если обозначить увеличение линейного размера какого-нибудь кристалла через ΔL , то эта же величина одновременно будет обозначать увеличение соответствующего размера для любого кристалла того же вещества. Следует отметить, что такое увеличение не зависит от первоначального размера кристалла (при условии, что все суспендированные кристаллы обработаны совершенно одинаково).

Закон ΔL позволяет проводить расчет данных ситового анализа продукта по аналогичным данным для затравочных кристаллов. Если Δ обозначает размер отверстия сита, через которое проходит данный кристалл, то D и L будут пропорциональны друг другу:

$$\alpha D = L \text{ и } \alpha \Delta D = \Delta L \quad (\text{IX-8})$$

где α — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всей массы осажденных кристаллов.

Было показано, что

$$W_{\Pi} = \int_0^{W_c} \left(1 + \frac{\Delta D}{D_c}\right)^3 dW_c \quad (\text{IX-9})$$

где W_{Π} — масса продукта, приходящегося на единицу массы затравочных кристаллов; D_c и W_c — координаты суммарной кривой, полученной при отсеивании (W_c — общая масса кристаллов, удерживаемых ситом с размером отверстия D_c).

Ситовой анализ продукта проводят путем графического интегрирования по заданной массе кристаллов затравки, массе продукта и размеру отверстий сита (этот размер определяют при отсеивании кристаллов затравки).

Задаваясь различными значениями ΔD , подбирают такое из них, которое удовлетворяет уравнению (IX-9). Затем находят размер кристаллов, добавляя ΔD к ка-

ждому значению размера отверстия сита D , характеризующему величину кристалла затравки¹.

Приведенный выше анализ непригоден во всех случаях, когда кристаллы подвергаются воздействию, эффект которого зависит от их размера. Если кристаллы большого размера перемещаются относительно раствора с более высокой скоростью, чем мелкие кристаллы, то первые будут расти быстрее, а последние медленнее, чем это следует из закона ΔL . Если аппарат является классификатором, т. е. малые кристаллы остаются в растворе дольше, чем большие, то закон ΔL неприменим. Этот закон пригоден лишь в том случае, когда все кристаллы, независимо от их размера, подвергаются строго одинаковой обработке в отношении условий и времени роста. Следует отметить, кроме того, что закон ΔL применим только к росту уже существующих кристаллов и не связан с образованием центров кристаллизации.

Рост кристаллов и образование центров кристаллизации

В большинстве промышленных кристаллизаторов рост кристаллов и образование центров кристаллизации происходят одновременно. Итог такого комбинированного процесса в отношении распределения кристаллов по

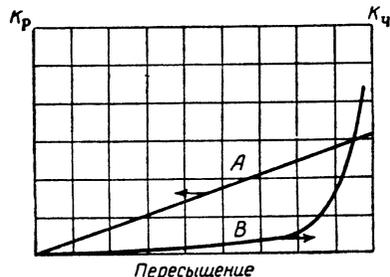


Рис. IX-16. Гипотетические кривые скорости роста кристаллов и образования центров кристаллизации.

размерам зависит от относительных скоростей образования и роста кристаллов. Экспериментальные данные по этим скоростям практически отсутствуют; пока они не будут получены, мы можем использовать только качественные представления. Однако эти представления могут оказаться полезными при анализе влияния факторов, определяющих процесс кристаллизации в промышленных условиях.

С этой точки зрения интересно рассмотреть гипотетические кривые, характеризующие зависимость скорости процесса от степени пересыщения раствора (рис. IX-16). Кривая A отвечает скорости роста кристаллов, выраженной через коэффициент K_p , показывающий увеличение характерного линейного размера кристалла в единицу времени. Кривая B отвечает скорости образования центров кристаллизации, выраженной через коэффициент K_c , определяемый как число новых кристаллов, образующихся в единицу времени и отнесенных к числу уже существующих кристаллов. Считая, что рост кристаллов протекает по реакции первого порядка, линию A можно представить в виде прямой. Кривая B при ма-

¹ McCabe, Ind. Eng. Chem., 21, 30, 112 (1949).

¹ Пример подобного расчета см. McCabe, Smith, Unit Operations of Chemical Engineering, New York, 1956, p. 819.

ных значениях пересыщения соответствует достаточно малым значениям $K_ч$ во всей области метастабильного состояния раствора. В определенной точке этой кривой должен наблюдаться резкий рост значений $K_ч$. Однако, как уже упоминалось выше, скорость образования центров кристаллизации не обязательно равна нулю при низких значениях пересыщения.

Из рис. IX-16 видно, что при малых степенях пересыщения раствора рост кристаллов будет происходить быстрее, чем образование зародышей, хотя скорости обоих процессов будут оставаться низкими. При значительных пересыщениях, особенно в области концентраций справа от точки излома на кривой *B*, процесс образования центров кристаллизации будет значительно интенсивнее, чем процесс роста кристаллов.

Расположение кривых, показанных на рис. IX-16, без сомнения будет в значительной мере зависеть от таких факторов, как скорость перемешивания, температура, концентрация, размер и число кристаллов, присутствующих в растворе, наличие примесей и образование центров кристаллизации на поверхностях раздела.

В случае периодической кристаллизации, когда пересыщение изменяется со временем, конечный результат процесса должен зависеть от общего интегрального соотношения скоростей при движении вдоль кривых *A* и *B* в заданном диапазоне пересыщения. Современные представления о процессе кристаллизации недостаточны для построения количественной основы такого расчета.

В кристаллизаторах непрерывного действия, где условия течения процесса постоянны в любой точке аппарата, скорости роста и образования кристаллов в этой точке также будут постоянны и будут соответствовать определенному значению абсциссы на рис. IX-16. Если необходимо получить большие кристаллы, следует использовать низкие степени пересыщения, иначе будет образовываться слишком много зародышей. Этот путь приводит к малым скоростям осаждения, при которых большие кристаллы могут быть получены только за счет низкой объемной производительности кристаллизатора.

Обычно стремятся обеспечить максимальную скорость роста кристаллов, совместимую с низкой скоростью образования центров кристаллизации. Такой процесс проводят при степенях пересыщения, близких к зоне резкого возрастания скорости образования центров кристаллизации, т. е. приблизительно там, где на кривой *B* нанесена стрелка (рис. IX-16). Однако не всегда выгодно работать при таких условиях, так как другие факторы могут оказаться более важными, чем фактор производительности. В некоторых случаях при степенях пересыщения, соответствующих быстрому возрастанию скорости образования зародышей, имеется тенденция к агломерации. Кроме того, установлено, что кристаллы азотнокислого аммония, полученные при максимальной производительности аппарата «Кристалл», значительно менее прочны по сравнению с кристаллами, полученными при производительности, отвечающей меньшей степени пересыщения¹.

МЕТОДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Зонная очистка

Зонная очистка представляет собой метод получения очень чистых материалов путем перекристаллизации.

Впервые этот метод был использован для получения кремния и германия высокой чистоты.

Очищаемый материал медленно протягивают через нагреваемые и охлаждаемые зоны (рис. IX-17). Часть материала, помещенная в нагреваемую зону, находится в жидком состоянии, другая часть, помещенная в охлаждаемую зону, — в твердом состоянии. Примеси собираются в жидкой фазе¹.

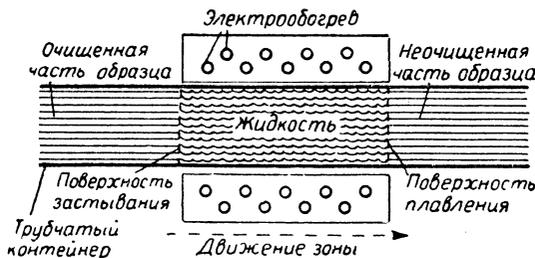


Рис. IX-17. Зонная очистка.

Для детального ознакомления с этим процессом рекомендуются работы Пфанна², Хессе и Шильдкнехта³.

Экстрактивная кристаллизация

Этот процесс основан на селективном воздействии мочевины и тиомочевины на углеводороды с нормальной цепью. Мочевина образует кристаллические комплексы с нормальными парафинами и таким образом может быть использована для отделения их от других составляющих нефтяных фракций⁴.

Гидротермальный рост кристаллов

Метод выращивания монокристаллов кварца основан на использовании щелочного раствора при повышенных температуре и давлении. В случае типового ведения процесса автоклав работает с различной температурой между верхней и нижней частями аппарата 50°С при давлении 1000 ат. Линейная скорость роста кристаллов составляет до 0,001 м/день⁵.

АППАРАТУРА

В основу классификации кристаллизационной аппаратуры можно положить способы, используемые для достижения пересыщения.

1. Пересыщение достигается путем охлаждения раствора без существенного испарения:

а) охлаждение за счет естественной конвекции при контакте с окружающим воздухом (например, кристаллизатор Вульфа — Бока);

¹ Место накопления примесей зависит от величины эффективного коэффициента распределения K ; если $K < 1$, примеси концентрируются в конце образца, если $K > 1$, примеси концентрируются в начале образца. — Прим. ред.

² P f a n n, Zone Melting, New York, 1958. Русский перевод: В. Дж. Пфанн, Зонная плавка. Металлургия, 1960.

³ H e s s e, Schildknecht, Angew. Chem., 68, 641 (1956).

⁴ Подробнее см.: Bailey et al., Ind. Eng. Chem., 43, 2125 (1951). — Kobe, Petrol. Refiner, 31 (3), 106; (5), 151 (1952). — S w e n n, Ind. Eng. Chem., 47, 216 (1955).

⁵ Подробнее см.: Walker, Buehler, Ind. Eng. Chem., 42, 1369 (1950). — Laudise, Sullivan, Chem. Eng. Progr., 55 (5), 55 (1959).

¹ Miller, Phillip, Saeman, Chem. Eng. Progr., 43, 667 (1947).

6) охлаждение с помощью жидкого хладагента, отводящего тепло через металлическую поверхность (например, кристаллизатор периодического действия с перемешиванием, кристаллизатор Говарда, двухтрубный кристаллизатор, кристаллизатор Свенсона — Уокера, кристаллизатор «Кристалл» с охлаждением).

2. Пересыщение достигается путем испарения без заметного охлаждения, причем тепло передается раствору через металлическую поверхность (например, испаритель-кристаллизатор, кристаллизатор «Кристалл» с испарением).

3. Пересыщение достигается путем адиабатического испарения и охлаждения (например, вакуум-кристаллизатор).

Кроме того, различают кристаллизаторы периодического и непрерывного действия, с перемешиванием и без перемешивания, с классификацией и без классификации.

Выбор оборудования обычно зависит от взаимосвязи между растворимостью и температурой веществ, которые должны быть закристаллизованы. Для веществ с малым положительным или отрицательным температурным коэффициентом растворимости необходимую степень пересыщения получают путем испарения. Если растворимое вещество имеет большой положительный коэффициент, применяют охлаждение без испарения. Кристаллизацию можно вызвать также путем добавления второго растворителя, понижающего растворимость (этот метод не нашел широкого применения).

Кристаллизатор-сборник. Для получения кристаллов готовят горячие, почти насыщенные растворы, которые охлаждают путем естественной конвекции в открытых сборниках. Иногда в сборниках подвешивают стержни или веревки, обеспечивая тем самым дополнительную поверхность, на которой могут расти кристаллы, и предохраняя хотя бы часть продукта от выпадения на дно. После достаточного охлаждения, продолжающегося обычно несколько дней, сливают маточный раствор и выгружают кристаллы вручную. Для проведения этого процесса необходимы большие производственные площади, большие затраты рабочей силы и материалов.

При кристаллизации в сборниках могут иметь место плохой контакт между кристаллами и раствором, низкая скорость охлаждения и относительно небольшая скорость образования центров кристаллизации. Поэтому процесс роста опережает процесс образования новых кристаллов. Кристаллы получаются большими и стремятся срастись. Это срастание может привести к окклюзии маточной жидкости и захвату примесей. Производительность такого кристаллизатора обычно бывает низкой из-за малой скорости теплопередачи, определяемой атмосферным охлаждением.

При эксплуатации кристаллизаторов-сборников с естественным охлаждением весьма ограничены возможности контроля процессов образования центров кристаллизации и роста кристаллов. Поэтому размеры сборника надо выбирать так, чтобы скорость отвода тепла соответствовала времени охлаждения, необходимому для получения кристаллов определенной величины.

Производство кристаллов при естественном испарении в принципе подобно кристаллизации в сборнике. Этот процесс широко осуществляют в местах с сухим климатом для добычи солей из морской воды или из других вод с высоким содержанием минералов. Сборники заменяют в этом случае водоемами, в которые вода, содержащая соли, поступает во время приливов или закачивается насосами.

Скорость испарения зависит от влажности воздуха, скорости ветра и количества поглощенной солнечной

энергии. Добавки небольших количеств красителя к раствору приводят к значительному увеличению степени поглощения солнечной энергии, в результате чего повышается производительность установки¹.

В большой установке, находящейся в Калифорнии², для концентрирования и кристаллизации используют отдельные водоемы. Чтобы обеспечить отток концентрированной жидкости от кристаллов и механическую выгрузку их, водоемам придают слабый уклон и прямоугольную форму. Для достижения непроницаемости водоемов требуется от 5 до 7 лет. Производительность составляет примерно 100 т соли на 1 га в год.

Кристаллизатор Вульфа — Бока. Кристаллизатор этого типа³ состоит из неглубокого корыта, установленного с небольшим уклоном на роликах таким образом, чтобы его можно было раскачивать из стороны в сторону. По длине корыта на небольшом расстоянии друг

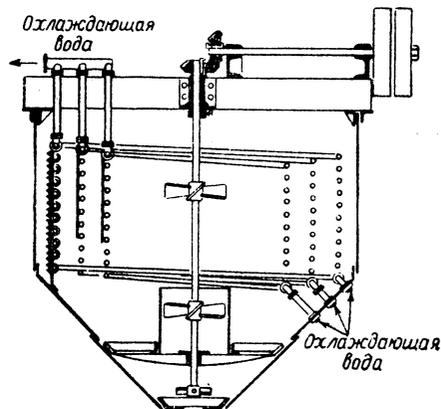


Рис. IX-18. Кристаллизатор периодического действия с перемешиванием.

от друга расположены перегородки, занимающие часть поперечного сечения аппарата, благодаря которым жидкость течет зигзагообразно. Охлаждение осуществляется за счет естественной конвекции. Кристаллизатор работает непрерывно.

Небольшая скорость охлаждения, характерная для кристаллизатора Вульфа — Бока, приводит к сравнительно низкой производительности. Однако этот аппарат позволяет получать однородные кристаллы необычно большого размера.

Периодически действующий кристаллизатор с перемешиванием. На рис. IX-18 изображен кристаллизатор периодического действия с перемешиванием раствора и охлаждением его с помощью воды, проходящей через змеевики. Раствор перемешивают при помощи лопастей, насаженных на центральный вал. Перемешивание обеспечивает: 1) увеличение скорости теплопередачи и поддержание равномерной температуры раствора; 2) удерживание мелких кристаллов в суспендированном состоянии и равномерный рост их. Кроме того, перемешивание приводит к образованию сравнительно большого числа центров кристаллизации. Продукт, полученный в таких условиях, является не только более однородным, но также и значительно более мелким по

¹ Bloch, Farkas, Spiegler, Ind. Eng. Chem., 43, 1544 (1951).

² Schrier, Chem. Eng., 59 (10), 138 (1952).

³ Griffiths, J. Soc. Chem. Ind., 44, 7T (1925).

сравнению с продуктом, полученным в обычных сборниках.

При использовании этих аппаратов возникают трудности, связанные с периодичностью процесса, а также с тем, что величина растворимости в неподвижной пленке на поверхности охлаждающих змеевиков оказывается наименьшей. Следовательно, в этих местах происходит наиболее быстрый рост кристаллов; при этом змеевики покрываются кристаллической массой, что существенно снижает скорость теплопередачи.

Процесс кристаллизации в периодически действующем аппарате с искусственным охлаждением можно контролировать в определенной степени путем изменения скорости охлаждения. Пока раствор еще недостаточно насыщен, его можно охлаждать настолько быстро, насколько это позволяют температура и скорость охлаждающей воды и величина поверхности охлаждения. Когда раствор становится пересыщенным, необходимо уменьшить скорость понижения температуры,

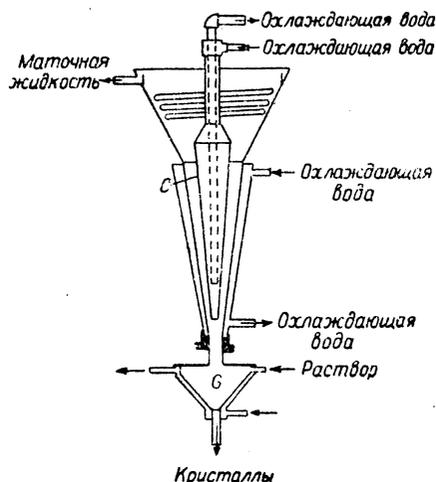


Рис. IX-19. Кристаллизатор Говарда.

чтобы не попасть в область метастабильного состояния. В этот момент рекомендуется вводить в раствор затравку, чтобы предотвратить неконтролируемое первоначальное образование центров кристаллизации. Если же существует достаточно большая кристаллическая поверхность, доступная для дальнейшего роста, то скорость отвода тепла должна возрастать (при условии, что змеевики не слишком сильно покрыты кристаллической массой). Скорость понижения температуры в период наиболее интенсивной кристаллизации может быть весьма малой, даже если скорость теплопередачи велика в связи с необходимостью отвода из раствора теплоты кристаллизации.

Кристаллизатор Говарда. Этот кристаллизатор (рис. IX-19) представляет собой вертикальный конус, через который снизу вверх движется раствор. Концентрически расположенная наружная коническая камера служит для пропуска охлаждающей воды. Кристаллы, суспендированные в потоке раствора, прежде чем они будут удалены из аппарата, должны вырасти до определенного размера. Этот размер должен быть таким, чтобы кристаллы могли осесть, проходя через вершину конуса (низ кристаллизатора), где поток имеет наибольшую скорость течения. Обычно размер кристал-

лов контролируют, изменяя скорость течения жидкости в нижней части кристаллизатора. Кроме того, поскольку поперечное сечение верхней части аппарата велико, скорость течения раствора здесь сравнительно низка; поэтому небольшие кристаллы не переходят через верх кристаллизатора. Аппарат работает одновременно как кристаллизатор и как гидравлический классификатор. Рабочую концентрацию извлекаемого компонента поддерживают за счет подачи раствора из питающего резервуара. Продукт непрерывно удаляют с потоком маточной жидкости.

Кристаллизатор Говарда является аппаратом непрерывного действия. По мере перемещения раствора вверх пересыщение его возрастает вследствие охлаждения, осуществляемого конусом С. Образование центров кристаллизации начинается в определенном месте кристаллизатора. Зародыши кристаллов под воздействием сил тяжести будут оседать в движущемся им навстречу растворе и тем самым непрерывно контактировать со свежим пересыщенным раствором. Поэтому будут расти кристаллы, которые осядут в емкость G, когда станут достаточно большими. Благодаря эффекту затравливания существующими кристаллами, образование центров кристаллизации может иметь место в той же самой зоне аппарата, где происходит рост кристаллов.

Двухтрубный кристаллизатор¹. Основной частью этого кристаллизатора является двухтрубный теплообменник, снабженный лентой, свернутой в спираль. Охлаждающую жидкость подают через зазор между трубами, а кристаллизующийся раствор прокачивают по внутренней трубе противотоком к охлаждающей жидкости. Свернутая в спираль лента действует как скребок, удерживая кристаллы от формирования на охлаждающей поверхности.

Этот кристаллизатор обычно используют при непрерывной работе. Его устанавливают последовательно с большим сборником, содержащим исходный раствор. Раствор прокачивают через двухтрубный аппарат со скоростью, достаточной для получения нужного коэффициента теплопередачи. Поскольку в таких аппаратах явления образования поверхности теплопередачи кристаллами обнаруживаются в небольшой мере, здесь можно использовать большие температурные градиенты при относительно малой поверхности теплопередачи. В них получены коэффициенты теплопередачи² от 146,5 до 733 ккал/(м² · ч · град) при перепаде температур порядка 17 град.

Кристаллизатор Вотейора. Этот кристаллизатор представляет собой аппарат с двумя барабанами. Внутренний барабан быстро вращается, раствор течет в кольцевом зазоре между барабанами. Наружный барабан охлаждается хладагентом, находящимся в специальной рубашке.

Такие аппараты работают при достаточно высоких коэффициентах теплопередачи, но отличаются невысокой производительностью.

Кристаллизатор Свенсона — Уокера. Распространенным кристаллизатором непрерывного действия, работающим с использованием жидкого хладагента, является кристаллизатор Свенсона — Уокера (рис. IX-20). Он состоит из открытого корыта шириной 0,61 м с полукруглым дном, водяной рубашки, приваренной к наружной стороне корыта, и медленно вращающейся ленточной мешалки с большим шагом, расположенной по возможности ближе к дну корыта, но не настолько, чтобы задевать его. Обычно эти аппараты

¹ Seavoy, Caldwell, Ind. Eng. Chem., 32, 628 (1940).

² Carret, Rosenbaum, Chem. Eng., 65 (16), 127 (1958).

имеют длину 3 м. Для увеличения производительности ряд таких аппаратов может быть соединен вместе. Максимальная длина агрегата, работающего на одном валу, обычно составляет 12 м. Если желательнее иметь агрегат большей длины, то, как правило, устанавливают несколько таких кристаллизаторов (один над другим). В этом случае раствор стекает из одного ряда аппаратов в другой.

Горячий концентрированный раствор, подлежащий кристаллизации, подают с одного конца корыта, а охлаждающую воду направляют по рубашке противотоком к раствору. Для регулирования размеров кристаллов желательно вводить в определенных местах агрегата дополнительное количество воды. При правильно выбранных условиях работы образование центров кристал-

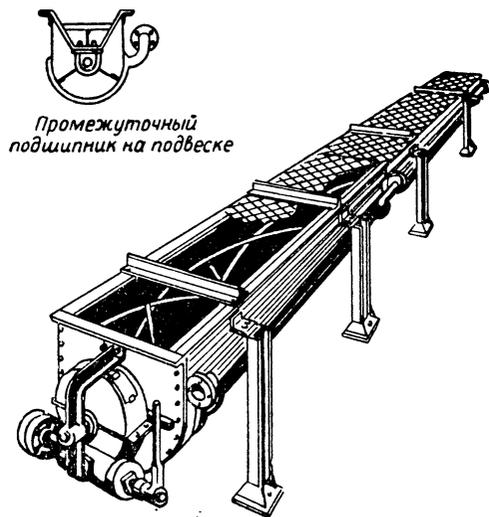


Рис. IX-20. Кристаллизатор Свенсона—Уокера.

лизации начинается недалеко от места ввода питания. Зародыши кристаллов растут равномерно по мере продвижения раствора вдоль кристаллизатора. Назначение спиральной мешалки: 1) перемешивание раствора и продвижение кристаллов; 2) предотвращение скопления кристаллов на охлаждающей поверхности; 3) поднятие уже сформировавшихся кристаллов и перемещение их вниз через раствор. Таким образом, кристаллы растут, находясь во взвешенном состоянии в жидкости, и поэтому получают хорошо сформированными, однородными по величине и свободными от примесей.

В конце кристаллизатора может находиться переливное устройство, через которое кристаллы и маточный раствор стекают на приемный стол или в сборник. Отсюда маточный раствор возвращают обратно в цикл, а влажные кристаллы подают на центрифугу. Иногда короткий наклонный шнек поднимает кристаллы из раствора и подает их на центрифугу, тогда как маточный раствор в соответствующем месте стекает вниз.

Чтобы достичь низких конечных температур раствора, охлаждение проводят с помощью холодильного раствора.

Пересыщение в аппаратах Свенсона—Уокера создается, главным образом, за счет охлаждения (испарение играет при этом второстепенную роль). Желательно, чтобы охлаждение было одинаковым, особенно в

том диапазоне температур, в котором происходит начальное образование центров кристаллизации. Раствор можно затравливать искусственно, но обычно происходит случайное затравливание его из атмосферы. Поскольку аппарат не работает в качестве классификатора, получить полностью однородный продукт не удается.

Производительность кристаллизатора определяется в значительной степени теплопередачей. Обычно коэффициент теплопередачи, рассчитанный по среднеарифметической движущей силе, лежит в пределах 48,83—122,3 ккал/(м²·ч·град), а эффективная теплопередающая поверхность составляет ~0,915 м² на 1 м длины кристаллизатора. Число секций, используемых параллельно, зависит от производительности аппарата.

Преимуществами этого типа кристаллизации, по сравнению с кристаллизацией в сборниках, являются высокая производительность, большая экономия площади, материалов и рабочей силы.

Пример 5. В кристаллизаторе Свенсона—Уокера нужно охладить 23% раствор Na₃PO₄ от 40 до 25°С. Во время охлаждения кристаллизуется соль Na₃PO₄·12H₂O. Требуется получить 500 кг/ч продукта. Растворимость Na₃PO₄ при 25°С составляет 15,5 отн. % (15,5 г безводной соли на 100 г воды). Удельную теплоемкость раствора можно принять равной 0,77 ккал/(кг·град). Теплота кристаллизации продукта 35 ккал/кг. Охлаждающая вода поступает в рубашку при 15,5°С и выходит отсюда при 20°С. Коэффициент теплопередачи K=122 ккал/(м²·ч·град). Определить длину кристаллизатора.

Решение. Молекулярная масса Na₃PO₄·12H₂O равна 380,2 кг/кмоль, молекулярная масса Na₃PO₄—164,0 кг/кмоль. Тогда R=380,2 : 164,0=2,32. Если расчет вести на 100 кг/ч исходного раствора, то W₀=23,0 кг/ч, S=15,5 кг/ч и H=100-23,0=77,0 кг/ч. Массовый расход продукта, получаемого из 100 кг/ч раствора, можно определить по уравнению (IX-5):

$$C = 2,32 \frac{100 \cdot 23,0 - 15,5 \cdot 77,0}{100 - 15,5(2,32 - 1,0)} = 32,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Для того чтобы выход продукта составил 500 кг/ч, на питание должно поступать 100 : 32,5 · 500 = 1550 кг/ч. Количество тепла, которое должно быть удалено из кристаллизующегося раствора в единицу времени, можно определить так:

Тепловая нагрузка на охлажда-	
емая раствора	1550 · 0,77 (40 - 25) = 17 900 ккал/ч
Тепловая нагрузка на кристал-	
лизацию	500 · 35 = 17 500 ккал/ч

Общая тепловая нагрузка . . . Q = 35 400 ккал/ч

Среднеарифметическая разность температур:

$$\Delta t_{cp} = \frac{(40 - 20) - (25 - 15,5)}{2,303 \lg [(40 - 20)/(25 - 15,5)]} = 14 \text{ град}$$

Длина кристаллизатора:

$$L = \frac{Q}{0,915K \Delta t_{cp}} = \frac{35 400}{0,915 \cdot 122 \cdot 14} = 22,6 \text{ м}$$

Следует использовать 8 кристаллизаторов длиной по 3 м каждый.

Кристаллизатор-испаритель. Вакуум-кристаллизатор. Пересыщенный раствор можно получить посредством испарения без существенного охлаждения в аппарате, который имеет характеристики испарителя. Такой аппарат рассчитывают, по существу, как испаритель, поскольку основная инженерная задача в обоих случаях определяется теплопередачей. При выпаривании раствора солей (например, при осаждении NaCl из рассола в производстве поваренной соли) кристаллизация обычно сопутствует испарению, но особого контроля за размерами получаемых кристаллов не проводят. Кристаллизацию же, например, сахара осуществляют в вакуум-выпарном аппарате, но при этом ведут контроль за образованием правильных кристаллов. В этом случае необходимо довести сироп до определенной плотности

и обеспечить определенное число зародышей кристаллов, выращивая их до нужных размеров без образования новых центров кристаллизации. Регулируют эти процессы путем изменения вакуума или расхода пара.

Специальный случай испарения с кристаллизацией имеет место в солевом грануляторе¹, где раствор поддерживают горячим, осуществляя пересыщение путем испарения, а не охлаждения. Центры кристаллизации образуются на поверхности рассола, а зародыши кристаллов удерживаются здесь за счет сил поверхностного натяжения; при этом образуются воронкообразные кристаллические агломераты, которые по мере роста их отделяются, падают на дно гранулятора и выгребаются медленно движущимися скребками.

В вакуум-кристаллизаторе подогретый насыщенный раствор подают в закрытый сосуд с рубашкой, в котором поддерживают вакуум. Раствор адиабати-

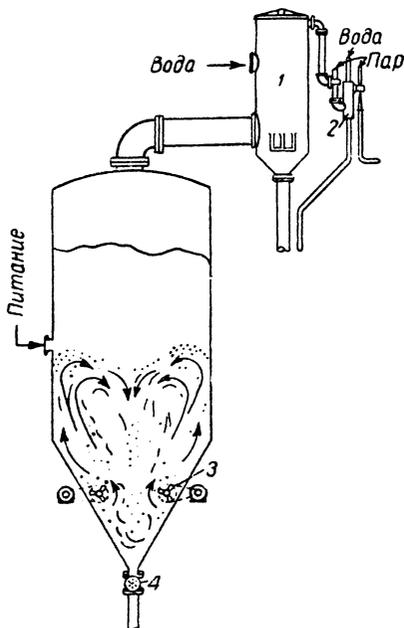


Рис. IX-21. Вакуум-кристаллизатор периодического действия:

1 — конденсатор; 2 — двухступенчатый пароструйный насос; 3 — пропеллерная мешалка; 4 — разгрузочный вентиль.

чески охлаждают до температуры кипения, соответствующей этому вакууму. Кристаллизация происходит как в результате охлаждения раствора, так и вследствие испарения растворителя.

На рис. IX-21—IX-24 показаны четыре типа вакуум-кристаллизаторов².

В простейшем кристаллизаторе периодического действия (рис. IX-21) для создания завихрений используют пропеллерные мешалки. Когда температура в кристаллизаторе становится достаточно высокой, пары, выходящие из него, поступают непосредственно в конденсатор. Однако в большинстве случаев вода, предназначенная для конденсации паров, оказывается слишком теплой

для данного процесса (пар покидает вакуум-кристаллизатор с температурой, при которой желательно вести процесс кристаллизации). В этом случае для сжатия паров до давления, при котором они могут быть сконденсированы охлаждающей водой, используют пароструйный насос. Воздух и прочие неконденсируемые газы из конденсатора обычно сбрасывают в атмосферу с помощью другого пароструйного насоса.

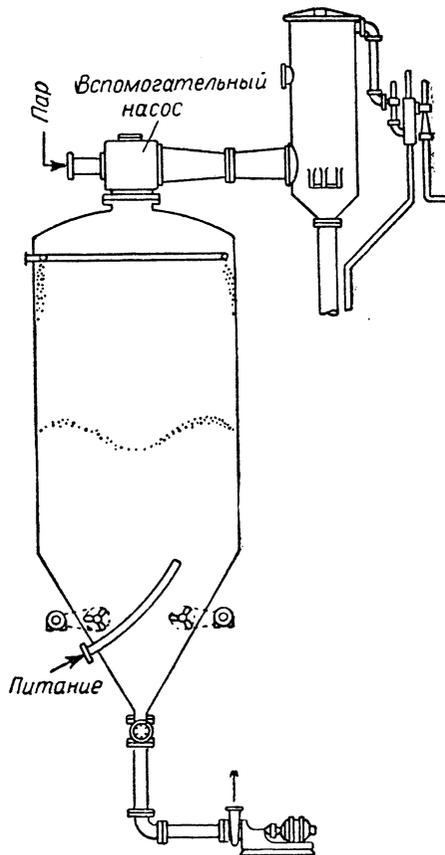


Рис. IX-22. Вакуум-кристаллизатор непрерывного действия с вспомогательным насосом.

Вакуум-кристаллизатор с вспомогательным насосом показан на рис. IX-22. Это аппарат непрерывного действия, имеющий трубу для подачи раствора. Труба расположена таким образом, чтобы раствор с силой выбрасывался к поверхности и быстро приходил в равновесие с окружающим паром. Для поддержания кристаллов в суспендированном состоянии и предотвращения «короткого замыкания» устанавливают пропеллерные мешалки.

Кристаллизаторы, показанные на рис. IX-23 и IX-24, могут работать как периодически, так и непрерывно. Вертикальная мешалка в комбинации с циркуляционной трубой (рис. IX-23) достаточно эффективно предотвращает «короткое замыкание» на линии питания. В аппарате, показанном на рис. IX-24, циркуляционный насос засасывает раствор с боковой стороны кристаллизатора и выбрасывает его тангенциально в коническую часть.

¹ Badger, Baker, Inorganic Chemical Technology, New York, 1941, p. 15.

² Seavoy, Caldwell, Ind. Eng. Chem., 32, 627 (1940).

Поэтому мешалки из таких аппаратов можно удалить. Исходный раствор подают в циркулирующий поток, расход которого должен быть таким, чтобы степень пересыщения смешанного потока была несколько меньше степени пересыщения раствора в лабильном состоянии.

Преимуществом периодического ведения процесса является сравнительно низкий расход пара при использовании пароструйного насоса. Расход пара, потребляемого пароструйным насосом для удаления из кристаллизатора 1 кг пара низкого давления, существенно возрастает с понижением давления в аппарате. В случае периодического охлаждения большую часть пара удаляют при относительно высоком давлении, так как в кристаллизаторе находится горячий раствор. Только в конце процесса требуется создание полной разности давлений в пароструйном насосе, т. е. необходим максимальный расход пара. Средняя величина расхода пара в этом случае будет значительно ниже, чем при непрерывной работе кристаллизатора.

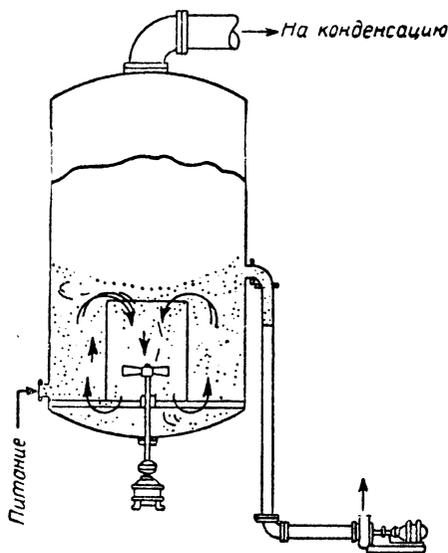


Рис. IX-23. Вакуум-кристаллизатор непрерывного действия с вертикальной мешалкой.

Преимущества кристаллизатора непрерывного действия являются: низкие капиталовложения на единицу объема, легкость управления процессом с вполне определенной производительностью по готовому продукту. Кроме того, в непрерывнодействующих кристаллизаторах легче поддерживать нужную степень пересыщения вдали от области лабильного состояния раствора.

Расчет производительности вакуум-кристаллизатора связан с расчетом теплового баланса. По существу, вакуум-кристаллизатор работает адиабатически. Тепло, выделяемое раствором при охлаждении до температуры равновесного состояния, и теплота кристаллизации идут на испарение воды из раствора; эти тепловые эффекты должны быть равны. Обычно расчет ведут по энтальпийно-концентрационной диаграмме. При этом следует отметить, что общая энтальпия кристаллической магмы и паров, покидающих кристаллизатор, должна быть равна общей энтальпии питающего раствора, поступающего в аппарат. Если расчет по этой диаграмме недо-

ступен, следует использовать метод, по которому каждую статью баланса можно рассчитать отдельно. В этом случае количество испарившегося вещества определяют с помощью следующего уравнения:

$$E = \frac{(W_0 + H_0) c \Delta t [100 - S(R - 1)] + q_k R (100W_0 - SH_0)}{L_p [100 - S(R - 1)] - q_k R S} \quad (\text{IX-10})$$

где W_0 — масса безводного растворенного вещества; H_0 — общая масса растворителя в исходном растворе; c — теплоемкость исходного раствора; Δt — разность температур при охлаждении раствора (от температуры исходной жидкости до температуры продукта на выходе); S — растворимость безводного вещества в относительных процентах (по отношению к общему коли-

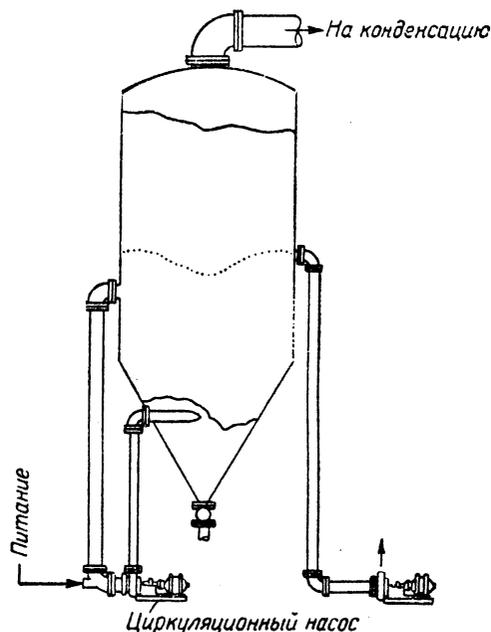


Рис. IX-24. Вакуум-кристаллизатор непрерывного действия с принудительной циркуляцией.

честву растворителя); R — отношение молекулярной массы кристаллов к молекулярной массе безводной соли; q_k — теплота кристаллизации, приходящаяся на единицу массы кристалла; L_p — теплота испарения растворителя из раствора.

Если величина E известна, выход рассчитывают по уравнению (IX-5). Вакуум-кристаллизаторы периодического действия можно рассчитывать по уравнению (IX-10). Для этого перепад температур в процессе охлаждения делят на несколько частей и применяют уравнение к каждой части.

При использовании энтальпийно-концентрационной диаграммы для расчета вакуум-кристаллизатора прибегают к так называемому базисному построению. Для адиабатического процесса через три точки, отвечающие на диаграмме исходному раствору, кристаллической массе и пару, должна проходить единственная прямая линия. Кроме того, точка, относящаяся к кристаллической массе, должна лежать на изотерме, соответствующей

щей температуре пара и магмы. В месте пересечения этих двух линий, как показано на рис. IX-25, и находится искомая точка. По этой точке, применяя правило рычага к двум отрезкам прямой на прямолинейной изотерме, определяют отношение числа кристаллов к количеству маточной жидкости в кристаллической массе.

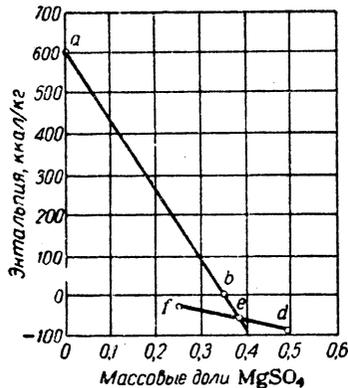


Рис. IX-25 (к примеру 6).

Пример 6. В кристаллизатор непрерывного действия подают 100 000 кг/ч 35% раствора MgSO₄ при 84° С. С помощью пароструйного насоса в кристаллизаторе поддерживают абсолютное давление 10,3 мм рт. ст. Температура кипения раствора превышает температуру кипения растворителя на 5,6° С.

Рассчитать для этого кристаллизатора выход MgSO₄ · 7H₂O и количество испаряющейся жидкости:

- 1) с помощью уравнений (IX-5) и (IX-10);
 - 2) с помощью рис. IX-11.
- Решение первое. В этом случае принимаем: $c=0,77$ ккал/(кг·град); $L_p=600$ ккал/кг; $q_k=12,8$ ккал/кг MgSO₄ · 7H₂O.

Температура кипения воды при абсолютном давлении 10,3 мм рт. ст. (0,0141 ат) равна 11,7° С, температура раствора в кристаллизаторе в условиях равновесия 11,7+5,6=17,3° С. Отношение молекулярной массы MgSO₄ · 7H₂O к молекулярной массе MgSO₄, $R=2,045$. Растворимость безводного MgSO₄ при 17,3° С $S=33,33$ г MgSO₄ на 100 г H₂O (рис. IX-10).

Численные значения остальных величин, которые должны быть подставлены в уравнения (IX-5) и (IX-10): $W_0=0,35 \cdot 100\,000=35\,000$ кг/ч; $\Delta t=84-17,3=66,7$ град; $H_0=100\,000-35\,000=65\,000$ кг/ч.

Тогда:

$$(W_0 + H_0) c \Delta t [100 - S(R - 1)] = 100\,000 \cdot 0,77 \cdot 66,7 [100 - 33,33(2,045 - 1)] = 3,36 \cdot 10^8 \text{ ккал/ч}$$

$$q_k R (100W_0 - SH_0) = 12,8 \cdot 2,045 (100 \cdot 35\,000 - 33,33 \cdot 65\,000) = 0,349 \cdot 10^8 \text{ ккал/ч}$$

$$L_p [100 - S(R - 1)] - q_k RS = 600 [100 - 33,33(2,045 - 1)] - 12,8 \cdot 2,045 \cdot 33,33 = 38\,200 \text{ ккал/кг}$$

По уравнению (IX-10) количество воды, испаряющейся в единицу времени:

$$E = \frac{3,36 \cdot 10^8 + 0,349 \cdot 10^8}{38\,200} = 9665 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

По уравнению (IX-5) находим выход MgSO₄ · 7H₂O:

$$C = 2,045 \frac{100 \cdot 35\,000 - 33,33(65\,000 - 9665)}{100 - 33,33(2,045 - 1)} = 51\,960 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Решение второе. На рис. IX-25 показано графическое решение задачи с использованием величин, полученных из энтальпийно-концентрационной ($i-x$) диаграммы (рис. IX-11). По таблицам для водяного пара находим, что энтальпия его при абсолютном давлении 10,3 мм рт. ст. и температуре 17,3° С $i=600$ ккал/кг. Координаты точки a : $i=600$, $x=0$. Энтальпия исходного раствора при концентрации 0,35 кг/кг и температуре 84° С $i=0$. Координаты точки b : $i=0$, $x=0,35$. Через эти точки можно провести прямую линию ab . Прямая fd — изотерма, лежащая в области $bcif$ (рис. IX-11) и соответствующая темпера-

туре 17,3° С. Координаты конечных точек линии fd : $i=-27,5$, $x=0,25$ (для точки f); $i=-87,5$, $x=0,488$ (для точки d). Линии fd и ab пересекаются в точке e , координаты которой: $i=-61,8$, $x=0,386$. Средняя концентрация кристаллической массы на выходе из аппарата составляет 38,6 масс. % MgSO₄. Общее количество кристаллической массы 100 000 · 0,35 : 0,386 = 90 673 кг/ч. Количество испарившейся воды 100 000(1 - 0,35 · 0,386) = 9327 кг/ч. Расхождение между этой величиной и ранее найденной (9665 кг/ч) вполне приемлемо.

Доля кристаллов в магне:

$$\frac{0,386 - 0,25}{0,488 - 0,25} = 0,571$$

Выход:

$$C = 0,571 \cdot 90\,673 = 51\,770 \text{ кг/ч}$$

Классифицирующий кристаллизатор «Кристалл». В этом аппарате (известном также под названием кристаллизатора Джеремиссена или Осло) пересыщение раствора происходит в циркулирующем потоке — оно достигается в одной части аппарата, а теряется в другой. Пересыщенный раствор течет вверх через слой кристаллов, классифицируя их по размерам.

На рис. IX-26 и IX-27 показаны три типа аппаратов «Кристалл», различающихся главным образом по способу достижения пересыщенного состояния¹.

В первом аппарате (рис. IX-26, a) пересыщение достигается путем нагревания циркулирующего потока, находящегося под достаточно большим статическим напором. Это, с одной стороны, препятствует испарению раствора в циркуляционных трубах, а, с другой стороны, способствует мгновенному испарению его в верхней части аппарата A . Образующийся при этом пар удаляют через трубу U . Раствор, пересыщенный относительно температуры кристаллизационной части аппарата E , покидает выпарную зону A , переходя по трубе B через фильтр в зону E , где контактирует с кристаллами, находящимися над фильтром. При взаимодействии с ними раствор теряет пересыщение (поток,

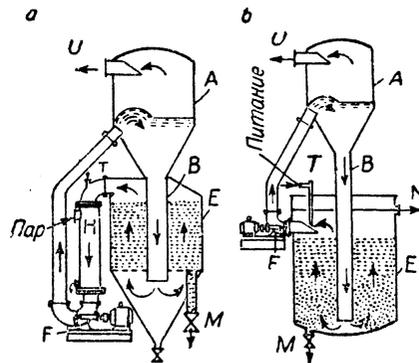


Рис. IX-26. Кристаллизаторы типа „Кристалл“:

a — кристаллизатор с испарением; b — вакуум-кристаллизатор.

движущийся из зоны A к нагревателю H , должен быть практически насыщенным). Этот раствор смешивается с исходным раствором в трубе T . Кристаллы из аппарата выводят непрерывно или периодически по трубе M . Циркуляцию раствора обеспечивают насосом F , приводимым в движение мотором. Для обогрева раствора в теплообменнике используется пар. Рассматриваемый тип кристаллизатора применяется в тех случаях, когда

¹ S v a n o e, Ind. Eng. Chem., 32, 636 (1940).

пересыщение необходимо получить путем испарения, а не охлаждения.

На рис. IX-26, *b* изображен вакуум-кристаллизатор, в котором состояние пересыщения достигается путем адиабатического понижения давления над горячим концентрированным раствором. Исходный раствор, поступающий в патрубок *T*, непосредственно включают в циркуляционный поток, который является далее смесью растворов. Эта смесь мгновенно испаряется в испарителе *A*. Пересыщенный раствор, проходя через трубу *B*, взаимодействует с растущими кристаллами в зоне *E*. Маточную жидкость отводят через патрубок *N*, а кристаллическую массу — через патрубок *M*. Образование центров кристаллизации в зоне *E* может происходить за счет существующих в растворе кристаллов или в результате столкновения кристаллов друг с другом и со стенками сосуда. При непрерывном проведении процесса скорость образования центров кристаллизации должна соответствовать числу кристаллов, удаляемых в виде продукта.

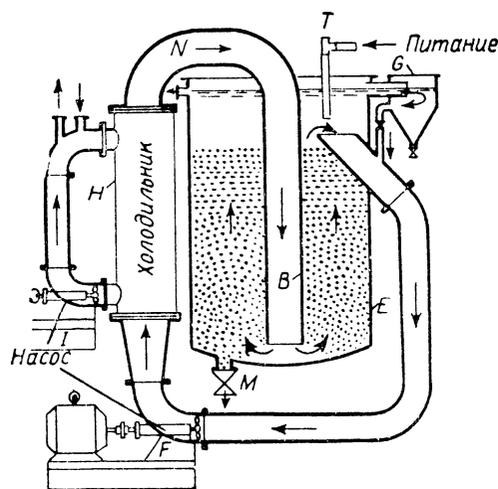


Рис. IX-27. Кристаллизатор с охлаждением.

В модифицированном аппарате (рис. IX-27) полное пересыщение наступает вследствие охлаждения жидкости. Исходная жидкость поступает в патрубок *T*, в то время как пересыщенный раствор через трубу *B* попадает на дно кристаллизатора (зона *E*). Исходная жидкость смешивается с потоком, циркулирующим через трубки холодильника *H*; в результате наступает пересыщение раствора. Разбавление большим количеством оборотной маточной жидкости раствора, поступающего извне, позволяет охладить его, минуя лабильную область, и тем самым осуществить процесс без образования центров кристаллизации до вступления раствора в контакт с кристаллами в зоне *E*. Сосуд *G* используют для удаления весьма малых зародышей кристаллов, достигающих верхних слоев жидкости в зоне *E*. Это позволяет увеличить средний размер кристаллов осадка. Сосуд *G* оказывает на процесс то же влияние, что и понижение скорости образования центров кристаллизации (рис. IX-16). При движении пересыщенного раствора снизу вверх через кристаллическую массу понижается скорость роста кристаллов. Средние величины пересыщения и скорости роста кристаллов наверху значительно ниже, чем внизу (на входе пересыщенного раствора).

Сравнение вакуум-кристаллизатора и кристаллизатора с охлаждением жидкости. Речь идет о сравнении аппаратов механического типа, охлаждаемых путем передачи тепла через металлическую стенку, и вакуумных аппаратов, не имеющих теплопередающей поверхности. При таком сравнении кристаллизатор Свенсона — Уокера можно рассматривать как аппарат механического типа, а кристаллизаторы, показанные на рис. IX-21—IX-24, как аппараты вакуумного типа¹.

Сравнивая аппараты этих двух типов, можно отметить ряд существенных преимуществ вакуум-кристаллизатора. Так, отсутствие больших поверхностей теплопередачи снижает первоначальную стоимость аппарата и позволяет использовать для его изготовления коррозионностойкие материалы. Кроме того, отсутствие поверхности охлаждения исключает рост кристаллов на металлической стенке.

Недостатки вакуум-кристаллизатора связаны с тем, что: 1) для получения низкой температуры процесса обычно требуется вспомогательный пароструйный насос, а следовательно, и дополнительный расход пара; 2) при существенном увеличении плотности магмы осложняется циркуляция в кристаллизаторе; 3) достижение желаемой конечной температуры не всегда возможно.

Первый недостаток, обусловленный высоким расходом пара, уже был обсужден выше. Говоря о втором недостатке, следует отметить, что плотность магмы ограничивает доступную область охлаждения раствора в связи с трудностью разгрузки и ослаблением интенсивности циркуляции в кристаллизаторе. Что касается третьего недостатка, то желаемую конечную температуру трудно получить из-за того, что пароструйный насос не может создать достаточно глубокого вакуума на линии всасывания. Промышленный предел абсолютного давления всасывания, достигнутый в таких аппаратах, составляет примерно 2,7 мм рт. ст. Эта величина соответствует точке кипения воды — 6,67°С. Если раствор кипит при более высокой температуре, чем вода, то в этих условиях существенно повышается температура процесса. Если разница в температурах кипения очень велика (например, при кристаллизации едкого натра), о вакуумной кристаллизации не может быть и речи.

Помимо этого, следует отметить еще два недостатка вакуум-кристаллизатора: 1) требуется помещение с большей высотой, чем в случае кристаллизатора механического типа; 2) гуммированная футеровка, обычно используемая для коррозионных растворов, оказывается неудовлетворительной в случае горячих растворов кислот.

К преимуществам кристаллизатора механического типа следует отнести то, что он не требует оборудования для получения вакуума и что его работа не зависит от давления паров раствора. Для работы такого аппарата не требуется также пар. В механическом кристаллизаторе можно работать с более густой кристаллической массой, чем в вакуум-кристаллизаторе, поскольку для первого не требуется свободная циркуляция раствора.

Создание механических кристаллизаторов часто осложняется выбором необходимых конструктивных материалов. Эти материалы должны быть достаточно теплопроводными, прочными и стойкими против эрозии (под воздействием кристаллов в условиях перемешивания). Стоимость механических кристаллизаторов большой производительности сравнительно высока даже в том случае, когда их изготовляют из стали. Возникают здесь также и эксплуатационные трудности, вызываемые от-

¹ Seavoy, Caldwell, Ind. Eng. Chem., 32, 631 (1940).

ложением солей на охлаждающей поверхности аппарата. Чистка таких поверхностей обычно весьма затруднительна.

Если для кристаллизации пригоден любой из рассмотренных аппаратов, то по соображениям стоимости следует отдать предпочтение вакуум-кристаллизатору.

Аппарат с погружным сжиганием. Гранулятор. Если удаление накипи с поверхности теплообмена является серьезной проблемой при кристаллизации солей, рекомендуется использовать погружное сжигание. Этот метод кристаллизации основан на том, что под поверхностью жидкости сжигают газообразное топливо. Горячие продукты сгорания барботируют сквозь массу жидкости, непосредственно передавая ей свое тепло.

Для погружного сжигания используют несложное оборудование, состоящее из чана и горелки (форсунки)¹. Во избежание взрывов предъявляют высокие требования к расчету горелки и контролю за ее работой. Горелки изготовляют с номинальной тепловой нагрузкой 7550—1260 000 ккал/ч. В одном чане может быть использовано несколько горелок.

При производстве нитрата аммония и мочевины широко используют комбинированный метод кристаллизации и сушки. Горячий концентрированный раствор нитрата аммония распыляют в башне, в которую снизу подают атмосферный воздух. Нитрат аммония кристаллизуют в виде агломератов или гранул, к которым добавляют необходимое количество кизельгура для уменьшения слеживаемости.

Удовлетворительные кристаллы нитрата аммония получены в аппаратах «Кристалл». В этих аппаратах можно получать продукт в виде отдельных кристаллов, а не кристаллических агрегатов².

СЛЕЖИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

При транспортировке кристаллических продуктов наблюдается склонность их к слеживанию или склеиванию. Это неприятное явление обнаруживается при хранении кристаллов в бочках, навалом и особенно в небольших пакетах. Степень слеживания кристаллов может быть различной (от непрочных агрегатов, которые разрушаются под давлением пальцев, до твердых кусков, которые могут быть раздроблены только с применением значительных усилий). Потребителю обычно нужен продукт, который мог бы свободно высыпаться из упаковок. Поэтому изучение условий, при которых можно предотвратить слеживание кристаллов, имеет большое значение для производства.

Критическая влажность

Известно, что давление водяных паров (так же, как и паров раствора любого вещества) определяется их температурой. Так, для водного раствора данного вещества эта величина несколько ниже давления паров воды при той же температуре. Если насыщенный раствор привести в соприкосновение с воздухом, в котором парциальное давление водяных паров меньше давления этих паров над раствором, то из него начнет испаряться вода. С другой стороны, если содержание влаги в воздухе превышает предельное количество, соответствующее условиям равновесия, то вода из воздуха будет поглощаться раствором до тех пор, пока давление его паров не сравняется с парциальным давлением влажного воздуха. Если кристалл растворимой

соли соприкасается с воздухом, влагосодержание которого меньше равновесной влажности, соответствующей насыщенному раствору, то кристалл будет оставаться сухим (даже если бы он был окружен тонким слоем раствора, и то из него в этих условиях должна была бы испаряться вода). Но если кристалл привести в соприкосновение с воздухом, влагосодержание которого больше, чем равновесная влажность в системе воздух — насыщенный раствор, то кристалл будет увлажняться. Влага из воздуха будет поглощаться до тех пор, пока не произойдет полное растворение кристалла и не установится равновесное состояние.

Давление паров над раствором можно представить в виде определенной доли (или процента) от давления этих паров над чистой жидкостью (растворителем) при той же температуре. Например, давление паров насыщенного раствора хлористого натрия составляет приблизительно 80% от давления водяных паров при той же температуре. Поэтому, если хлористый натрий привести в соприкосновение с воздухом, относительная влажность которого превышает 80%, то он будет поглощать влагу из воздуха, тогда как при соприкосновении с воздухом меньшей относительной влажности останется сухим. Отсюда вытекает понятие о критической влажности твердой соли: это та влажность, выше которой твердая соль всегда увлажняется и ниже которой всегда остается сухой.

Если кристалл покрыт примесями, попавшими в него из маточной жидкости, из которой он был осажден (в случае хлористого натрия такими примесями могут быть хлористые кальций и магний), то его критическая влажность будет отличаться от критической влажности чистой соли. Это отличие может быть большим или меньшим в зависимости от того, какое парциальное давление вызывают примеси раствора. Следовательно, критическая влажность технического кристаллического продукта может значительно отличаться от критической влажности чистого вещества.

Предотвращение слеживания

Предположим, что пробу хлористого натрия подвергают кратковременному воздействию атмосферного воздуха с влажностью, превышающей критическую влажность соли; затем пробу помещают в атмосферу с пониженной влажностью. В первом случае образец поглостит некоторое количество влаги, во втором — потеряет его. Если кристаллы настолько велики, что могут соприкасаться между собой в отдельных точках, между которыми имеется сравнительно большое свободное пространство, то срастание вследствие растворения и повторного испарения кристаллов будет незначительно (если время экспозиции не слишком велико). Если же кристаллы невелики, свободное пространство между ними мало, соприкосновение с влажным воздухом продолжается в течение длительного времени, то они могут поглотить такое количество влаги, которого достаточно для полного заполнения пустот насыщенным раствором. При последующем испарении раствора кристаллы срастутся в плотную массу.

Для предотвращения слеживания таких кристаллов желательно выполнять следующие условия: 1) создать возможно более высокую критическую влажность; 2) получить продукт, содержащий однородные по величине зерна с максимальным объемом пустот между ними и возможно меньшим числом точек соприкосновения; 3) покрыть продукт порошкообразным инертным материалом, способным поглощать значительные количества влаги.

¹ Lindsey, Chem. Eng., 60 (4), 227 (1953).

² Miller, Phillips, Saeman, Chem. Eng. Progr., 43, 667 (1947).

Максимальную критическую влажность можно получить путем удаления примесей. Бывает, что примеси имеют более низкую критическую влажность, чем продукт, хотя это явление носит случайный характер. Для увеличения доли пустот нет необходимости производить большие по размеру кристаллы: достаточно получить однородную смесь. Для данной кристаллической формы и совершенно однородных по размеру кристаллов доля пустот остается одной и той же (независимо от их размера). Однако при смешении частиц различной величины доля свободного объема снижается. С другой стороны, мелкокристаллический продукт, в отличие от крупнозернистого, имеет больше точек соприкосновения на единицу объема и, следовательно, большую склонность к слеживанию. Указанный выше третий способ, предотвращающий слеживание, не всегда применим. Его используют, например, при опылывании поваренной соли пылевидной окисью магния или трифосфорнокислым кальцием, а также при опылывании хлопьевидного хлористого кальция (25% H_2O) безводным пылеобразным хлористым кальцием.

Точка плавления некоторых солей (кристаллогидратов) близка к комнатной температуре. Эти соли хранятся иногда при условиях, в которых начинается плавление. В этом случае остаются в силе приведенные выше соображения. Так, если доля пустот велика при сравнительно небольшом числе точек соприкосновения между соседними кристаллами, то количество расплавленного вещества может быть недостаточным, чтобы соединить кристаллы при повторном затвердевании. Если же, благодаря чрезмерно малой величине кристал-

лов или различию их размеров, доля свободного объема слишком мала или число точек соприкосновения слишком велико, то кристаллы при повторном затвердевании могут превратиться в компактную массу. В этом случае спекание также может быть частично предотвращено путем покрытия кристаллов порошкообразным материалом. Для гидратированных солей этот порошкообразный материал можно получить из самой соли путем высушивания ее при таких условиях, когда обоживается лишь очень тонкий поверхностный слой.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Badger, Seavoy, Heat Transfer and Crystallization, Harvey, 1946. — Berthaud, J. chim. phys., 10, 625 (1912). — Buckley, Crystal Growth, New York, 1951. — Garrett, Rosenbaum, Chem. Eng., 65 (16), 127 (1958). — Griffiths, J. Soc. Chem. Ind., 44, 7T (1925). — McCabe, Ind. Eng. Chem., 21, 30, 112 (1929). — Miller, Phillips, Saeman, Chem. Eng. Progr., 43, 667 (1947). — Seavoy, Caldwell, Ind. Eng. Chem., 32, 633 (1940). — Svanoe, Ind. Eng. Chem., 32, 637 (1940); Chem. Eng. Progr., 55 (5), 47 (1959). — Symposium on Nucleation Phenomena, Ind. Eng. Chem., 44, 1269 (1952). — Van Hook, Ind. Eng. Chem., 36, 1042, 1048 (1944); 37, 782 (1945). — Van Hook, Frulla, Ind. Eng. Chem., 44, 1305 (1952). — Zachariassen, Theory of X-ray Diffraction in Crystals, New York, 1944.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, Изд. МГУ, 1960. — В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Гостехиздат, 1953. — Дж. Маллин, Кристаллизация, перев. с англ., Изд. «Металлургия», 1955. — С. Е. Федоров, Симметрия и структура кристаллов, Изд. АН СССР, 1949. — Л. Н. Матусевич, Кристаллизация из растворов в химической промышленности, Изд. «Химия», 1968.

СУБЛИМАЦИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Термин сублимация используют для описания одного из следующих процессов:

1) непосредственное испарение твердого тела без образования жидкой фазы (твердое тело → газ);

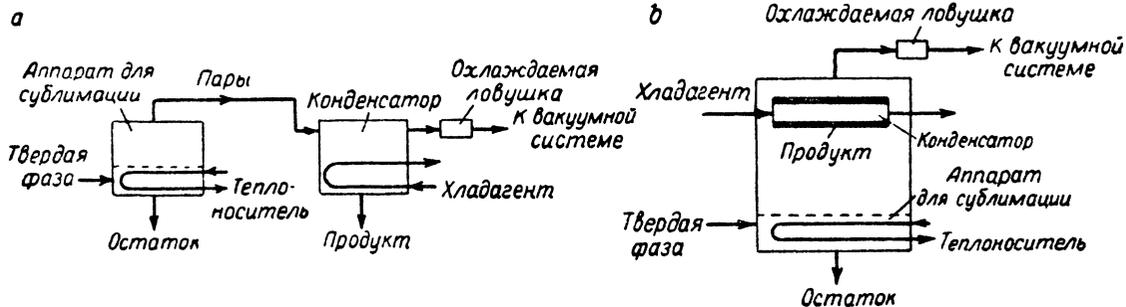


Рис. IX-28. Простая вакуумная сублимация:

а — сублимация и конденсация в различных аппаратах; б — сублимация и конденсация в одном и том же аппарате.

2) конденсация пара с непосредственным переходом его в твердое состояние без образования жидкой фазы; этот процесс называют также десублимацией (газ → твердое тело);

3) полный процесс испарения твердого тела, сопровождаемый конденсацией пара — непосредственным переходом в твердое состояние без образования жидкой фазы (твердое тело → газ → твердое тело).

Следует отметить также и другие термины, прямо или косвенно связанные с сублимацией.

Псевдосублимацией называют процесс испарения жидкости, за которым следует конденсация пара непосредственно в твердое состояние (жидкость → газ → твердое тело).

Так называемая простая сублимация представляет собой процесс, при котором паровая фаза состоит из возгоняемого компонента и очень небольшого количества других газообразных веществ. Если давление паров при испарении твердого тела ниже атмосферного, то сублимацию проводят под вакуумом. Два варианта проведения процесса простой вакуумной сублимации показаны на рис. IX-28.

Сублимация с добавлением летучего носителя имеет ту особенность, что над возгоняемым веществом или через него пропускают инертный газ, называемый переносчиком или носителем. Смесь носителя и испарившегося вещества охлаждают в кон-

ВД — равновесию в системе твердое тело — жидкость. Линия *BE* соответствует метастабильным состояниям равновесия, характерным для некоторых веществ. В этом случае жидкая фаза может существовать при давлении более низком, чем давление тройной точки.

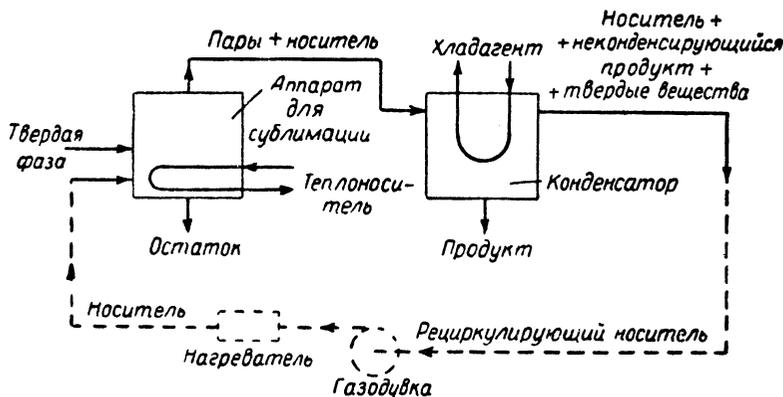


Рис. IX-29. Сублимация с носителем (с рециркуляцией или без нее).

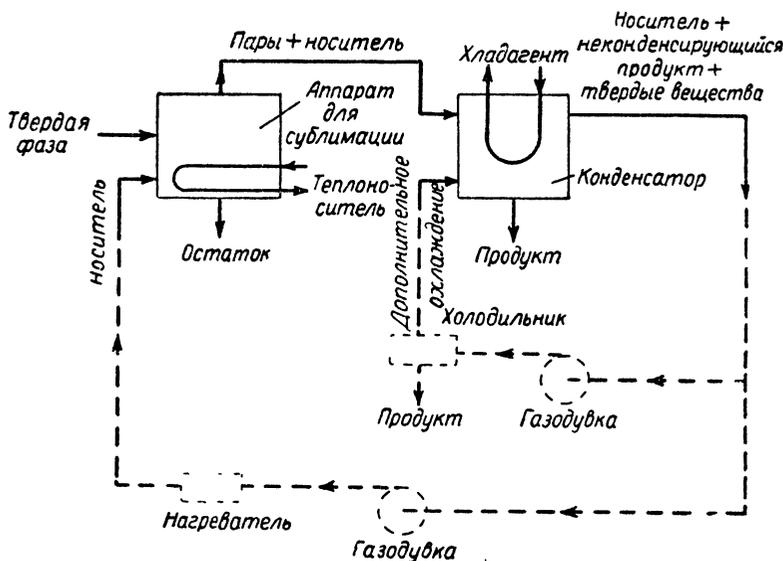


Рис. IX-30. Сублимация с носителем и дополнительным резким охлаждением (с рециркуляцией или без нее).

денсаторе, в котором и происходит извлечение твердого продукта. На рис. IX-29 показан один из способов проведения этого процесса. Сублимация с носителем, сопровождаемая дополнительным охлаждением, показана на рис. IX-30.

Тройная точка вещества на диаграмме состояния — это точка, в которой одновременно сосуществуют все три фазы (твердая, жидкая и парообразная), например, точка *B* на рис. IX-31. Линия *AB* является геометрическим местом точек, отвечающих таким величинам температуры и давления паров, при которых находятся в равновесии твердое тело и пар. Линия *BC* отвечает равновесию в системе жидкость — пар, линия

Точкой сублимации вещества называют температуру, при которой давление паров твердой фазы равно общему давлению газовой фазы, находящейся с ней в контакте (аналогично точке кипения жидкости).

Точкой инея газовой смеси называют температуру, при которой давление паров возгоняемого компонента равно истинному парциальному давлению паров этого компонента в газовой смеси (аналогично точке росы).

Термин сублиманд относят к исходному сублимирующему веществу до его испарения, а термин сублимат (возгон) — к веществу после его конденсации из паровой фазы. Последний термин иногда

используют также в качестве определения для компонента, который может сублимироваться. Например, пары сублимата — это пары компонента, способного сублимироваться.

Сублимацию используют как физический метод разделения смесей на составные части. В случае очистки смесей целевой компонент получают обычно в результате сублимации, тогда как основная часть примесей остается не сублимированной. В некоторых случаях примеси сублимируются более легко, чем целевой компонент, — тогда его получают в виде остатка. Сублимация оказывается полезной как способ удаления компонентов из реакционной смеси. Ее используют также как способ

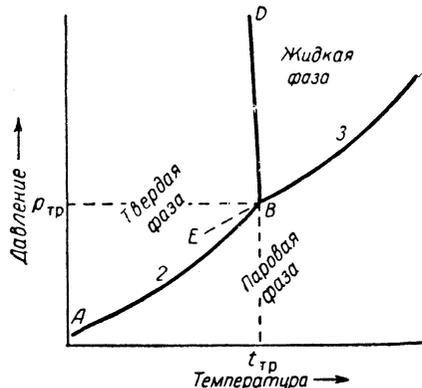


Рис. IX-31. Диаграмма состояния:

1 — кривая плавления; 2 — кривая сублимации; 3 — кривая испарения жидкости.

получения продуктов с особой кристаллической структурой (с определенной формой и размером зерен). Методом сублимации можно обеспечить контролируемое введение компонента в реакционную систему, например, путем испарения твердого тела в поток газа. Если процесс дистилляции сопровождается разложением продукта или коррозией, отдают предпочтение сублимационному методу очистки, поскольку в этом случае рабочие температуры значительно ниже, чем соответствующие температуры при дистилляции. Иногда сублимацию можно применить вместо процессов экстракции или кристаллизации, если использование имеющихся растворителей нежелательно по соображениям безопасности, удобства работы или чистоты продукта.

Скорость сублимации зависит от ряда факторов, лимитирующих кинетику процесса на различных его стадиях.

1. Скорость подвода тепла к материалу в сублимационном аппарате. При обычных условиях проведения процесса на сублимацию поступает вещество в твердом состоянии. В этом случае скорость подвода тепла сравнительно мала. Если отделяемое вещество находится в жидком состоянии (например, в процессе псевдосублимации), можно получить скорости теплопередачи более высокие, чем при простой сублимации. Обычно скорость теплопередачи увеличивают либо посредством перемешивания, либо путем пропускания предварительно нагретого носителя через сублимационный аппарат, в котором находится вещество (в твердом или жидком состоянии). Иногда для увеличения скорости переноса тепла к твердому веществу добавляют инертную жидкость с низким давлением пара.

2. Скорость перехода твердой фазы в газообразную при постоянной темпера-

туре. Процесс сублимации в целом не лимитируется скоростью фазового перехода из твердого состояния в парообразное. Теоретическое рассмотрение этого вопроса см. в работе Олти¹.

3. Скорость массопереноса от зоны парообразования к зоне конденсации. При простой сублимации эта скорость определяется диффузией паров возгоняемого вещества между двумя зонами. В свою очередь, скорость диффузии зависит от свойств молекул, находящихся в парообразном состоянии, и от длины пути, который им нужно пройти при перемещении из зоны сублимации в конденсатор. Движущей силой массопереноса является разность между парциальным давлением сублимируемого вещества в сублимационном аппарате и давлением паров этого вещества при температуре конденсатора. При сублимации с носителем кинетика массопереноса определяется прежде всего скоростью потока носителя из сублимационного аппарата в конденсатор.

4. Скорость фазового перехода из газообразного состояния в твердое. Эта скорость определяется интенсивностью отвода тепла из газовой фазы и из образующейся затем твердой фазы. При проведении сублимации без добавления в конденсатор холодного газа-носителя фактором, определяющим скорость процесса, является обычно коэффициент теплоотдачи от пара к поверхности конденсации. В этом случае величина общего коэффициента теплопередачи лежит в пределах 2,44—9,77 ккал/(м² · ч · град). Исключительно высокие скорости охлаждения могут быть получены при добавлении холодного газа-носителя непосредственно в пар или при дополнительном охлаждении потока пара путем прямого контакта с инертной жидкостью.

5. Скорость отвода тепла от твердого вещества. Эта скорость зависит от физических (тепловых) и геометрических (форма и размер частиц) свойств твердого тела.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Простая сублимация

При простой вакуумной сублимации, продуктом которой является возгоняемый компонент, некоторая часть паров этого компонента будет теряться вследствие уноса их с неконденсируемыми газами в вакуумную систему. Уносимую часть паров f_1 можно рассчитать по уравнению:

$$f_1 = \frac{N_T p_K / E_K}{E_C p_C (1 + N_T) - \Delta p - p_K / E_K} \quad (\text{IX-11})$$

где N_T — общее число молей проникающего в систему газа, которое приходится на 1 моль вещества, испаряемого в сублимационном аппарате; p_K — давление паров сублимата при температуре газа на выходе из конденсатора; p_C — давление паров сублимата при температуре сублимационного аппарата; E_K и E_C — величины относительного насыщения на выходе из конденсатора и сублимационного аппарата; Δp — перепад давления на участке между сублимационным аппаратом и конденсатором при движении газа и пара.

Величина $E_K = p_K / p'_K$, а $E_C = p'_C / p_C$, где p'_K и p'_C — истинные парциальные давления паров сублимата в потоке на выходе из конденсатора и сублимационного аппарата.

¹ Alt, Proc. Roy. Soc., A161, 68 (1937).

конденсаторов можно использовать теплообменные аппараты с рубашкой, барабанные сушилки или полочные сушилки, охлаждаемые воздухом. Более полные сведения см. в специальной литературе.

Пример 2. Требуется очистить вещество, используя сублимацию с подачей воздуха в качестве газа-носителя. Сублимационный аппарат работает при температуре 140°С и абсолютном давлении 760 мм рт. ст. Соответственно в конденсаторе температура 80°С, давление 740 мм рт. ст. Скорость испарения должна быть равна 2,27 кмоль/ч. Относительное насыщение в сублимационном аппарате составляет 0,75, а в конденсаторе 0,98.

Дополнительные данные о парах:

Температура, °С 140 80
Абсолютное давление паров, мм рт. ст. $p_c = 6,6$ $p_k = 0,06$

Рассчитать: а) степень извлечения продукта за 1 цикл прохождения его через конденсатор при условии, что в конденсатор не поступает холодный носитель; б) объемный расход циркуляционного воздуха.

Решение. Из уравнения (IX-15) можно найти:

$$N_c = \frac{p_c - E_c p_c}{E_c p_c} = \frac{750 - 0,75 \cdot 6,6}{0,75 \cdot 6,6} = 151 \frac{\text{кмоль воздуха}}{\text{кмоль испаренного продукта}}$$

Применив уравнение (IX-14), получим:

$$f_2 = \frac{p_k (N_k + N_c)}{E_k p_k - p_k} = \frac{0,06 (0 + 151)}{0,98 \cdot 740 - 0,06} = 0,012$$

Степень извлечения продукта за 1 цикл:

$$100 - 0,012 \cdot 100 = 98,8\%$$

Объемный расход циркуляционного воздуха (в пересчете на нормальные условия — 0°С, 760 мм рт. ст.) составляет:

$$\frac{151 \cdot 2,27 \cdot 22,4}{60} = 127,9 \frac{\text{м}^3}{\text{мин}}$$

Пример 3. Имеются следующие данные о парах возгоняемого соединения:

Температура, °С	30	99	111
		(тройная точка)	
Абсолютное давление паров, мм рт. ст.	0,17	20,0	30,0

Сублимационный аппарат работает при температуре 111°С и абсолютном давлении 740 мм рт. ст. Температура газового потока на выходе из конденсатора 30°С, абсолютное давление его 720 мм рт. ст. В качестве носителя используют азот. Истинное количество азота, вводимого в холодильник с целью допол-

нительного охлаждения продукта, в 2 раза превышает минимально требуемую расчетную величину. Скорость испарения продукта 2,27 кмоль/ч. Относительное насыщение в сублимационном аппарате составляет 0,90, а в конденсаторе 0,98.

Рассчитать: а) объемный расход азота, необходимый для дополнительного охлаждения продукта; б) общий расход циркулирующего азота; в) количество несконденсировавшегося продукта, приходящееся на 1 цикл прохождения его через конденсатор.

Решение. Определяем расход азота, необходимый для дополнительного охлаждения продукта. Из уравнения (IX-16) находим:

$$(N_k)_{\text{min}} = \frac{720}{20} - \frac{740}{0,90 \cdot 30} = 8,59 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль испаренного продукта}}$$

В действительности надо ввести азота в 2 раза больше, чем это получилось при расчете $(N_k)_{\text{min}}$. Следовательно, $N_k = 2 \cdot 8,59 = 17,2$ кмоль/кмоль испаренного продукта.

Объемный расход азота (при 0°С и 760 мм рт. ст.) составляет:

$$\frac{17,2 \cdot 2,27 \cdot 22,4}{60} = 14,57 \frac{\text{м}^3}{\text{мин}}$$

Определяем общий расход азота. Из уравнения (IX-15) находим:

$$N_c = \frac{740 - 0,90 \cdot 30}{0,90 \cdot 30} = 26,4 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль испаренного продукта}}$$

Объемный расход азота в сублимационном аппарате (при 0°С и 760 мм рт. ст.):

$$\frac{26,4 \cdot 2,27 \cdot 22,4}{60} = 22,36 \frac{\text{м}^3}{\text{мин}}$$

Общий расход потребляемого азота: $14,57 + 22,36 = 36,93$ м³/мин. Определяем количество несконденсировавшегося продукта, приходящееся на 1 цикл. Из уравнения (IX-14) находим:

$$f_2 = \frac{0,17 (17,2 + 26,4)}{0,98 \cdot 720 - 0,17} = 0,0105$$

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ind. Eng. Chem., 48 (3), 19A (1956). — Ваккен, Chem. Eng., 36, 345 (1929). — Вебб, Chem. Met. Eng., 41, 247 (1934). — Кремер, Chemical Engineering Practice, vol. 6, ch. 15, New York, 1958. — Норд, Chem. Eng., 58 (9), 157 (1951). — Веисбергер, Technique of Organic Chemistry, vol. 4, ch. VII, New York, 1951. — Вилке, Chem. Ind., 63, 34 (July 1948). — Brit. Pat. 142902, 173789, 447759, 644941, 700143. — Fr. Pat. 948039. — US Pat. 1324716, 1324717, 1464844, 1987301, 2214838, 2252052, 2310188, 2499255, 2583013, 2607440, 2608472, 2628892, 2676092, 2737439, 2740527, 2742342, 2743169.

СУШКА ВЫМОРАЖИВАНИЕМ¹

ВВЕДЕНИЕ

Сушка вымораживанием применяется в тех случаях, когда обычные методы удаления влаги из материала оказываются неудовлетворительными. Посредством вымораживания высушивают некоторые пищевые продукты (например, фруктовые и овощные соки, мясо, молоко, рыбу, чайный экстракт) и медицинские препараты (например, плазму и сыворотку крови, бактериальные и вирусные культуры и вакцины, антибиотики, гормоны, аминокислоты, витамины, гистологические и цитологические препараты).

Основные преимущества сушки вымораживанием заключаются в том, что этот процесс позволяет:

- 1) избежать химических изменений компонентов (в условиях низких температур);
- 2) свести к минимуму потери летучих компонентов;
- 3) высушить продукт без вспенивания;
- 4) сохранить дисперсность составных частей высушиваемого материала;

5) свести к минимуму коагулирование составных частей;

6) исключить агломерацию частиц;

7) поддерживать стерильность продукта;

8) свести к минимуму или исключить окисление продукта.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Сушка вымораживанием представляет собой особый случай процесса сублимации, когда вода, находящаяся в замороженном (твердом) состоянии, сублимируется и удаляется из материала непосредственно в виде пара. Поскольку давление насыщенного пара над поверхностью льда значительно ниже атмосферного, сушку вымораживанием необходимо проводить в условиях глубокого вакуума.

Если бы вода находилась в материале в чистом состоянии, то высушивать его вымораживанием можно было бы при температуре близкой к 0°С и давлении ~4,6 мм рт. ст. Однако обычно вода в материале находится либо в виде раствора (эвтектической смеси),

¹ Перевод А. В. Плисса под редакцией П. Г. Романкова.

либо в связанном состоянии. Поэтому, чтобы вода все время оставалась в твердой фазе, материал нужно охлаждать ниже 0°C . На практике в большинстве случаев поддерживают температуру от -10 до -40°C и остаточное давление от 2 до 0,1 мм рт. ст. (табл. IX-2).

ТАБЛИЦА IX-2

Давление насыщенного пара и теплота сублимации льда

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление пара		Теплота сублимации $q_{\text{суб}} \cdot 10^{-3}, \text{дж/кг}$
	мм рт. ст.	н/м ²	
0	4,579	610,38	2835
-10	1,950	259,94	2812
-20	0,776	103,44	2789
-30	0,286	38,12	2770
-40	0,097	12,93	2759

В процессе сушки можно выделить два основных периода: период постоянной скорости сушки и период падающей скорости (рис. IX-32). В первом периоде сушки лед сублимируется со скоростью, зависящей от количества поступающего тепла и тепла, поглощаемого в процессе сублимации.

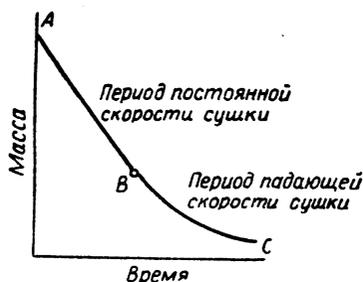


Рис. IX-32. Кривая сушки вымораживанием.

Скорость сублимации $dW/d\tau$ выражается следующим уравнением:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{Q}{r_0} = \frac{KF \Delta t}{r_0} \frac{\text{кг}}{\text{сек}} \quad (\text{IX-18})$$

где Q — тепловая нагрузка, вт ; r_0 — теплота сублимации, дж/кг ; K — общий коэффициент теплопередачи, $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; F — поверхность теплопередачи, м^2 ; Δt — разность температур между источником тепла и льдом, град .

Скорость поглощения тепла пропорциональна поверхности теплопередачи и разности температур между источником тепла и льдом. Величина K зависит от способа передачи тепла. Если в процессе сушки обеспечен хороший контакт между материалом и поверхностью теплопередачи, то кинетика переноса будет определяться механизмом теплопроводности. При плохом контакте передача тепла будет осуществляться, главным образом, радиацией. Этот способ переноса тепла является основным при применении специальных источников лучистой энергии. В тех случаях, когда в кинетике теплопередачи преобладает теплопроводность, коэффициент K колеблется в пределах $3-11 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$. При радиа-

ции величину K можно рассчитать, пользуясь значением комбинированного коэффициента излучения.

Поверхность теплопередачи зависит от конструкции аппарата.

Разность температур Δt берется между греющей средой и льдом. Максимальная температура греющей среды не должна быть выше предела, при котором начинается подтаивание льда в высушиваемом материале.

Замечено, что при мягких режимах сушки влажные материалы толщиной до 30 мм в периоде постоянной скорости (при температурах от -10 до -20°C) высушиваются на глубину около 1 мм за час¹. Тонкие слои такого материала обычно высушиваются быстрее в 2-4 раза. В трудно высушиваемых материалах интенсивность удаления влаги может доходить до 0,2 мм за час.

Для многих материалов на удаление 95% содержащейся в них влаги требуется всего 80% времени, необходимого для полной сушки (период постоянной скорости). На удаление остальных 5% влаги затрачивается ~20% общего времени сушки.

На рис. IX-33 показана схема процесса сушки вымораживанием. Ниже рассмотрены основные элементы этой схемы.

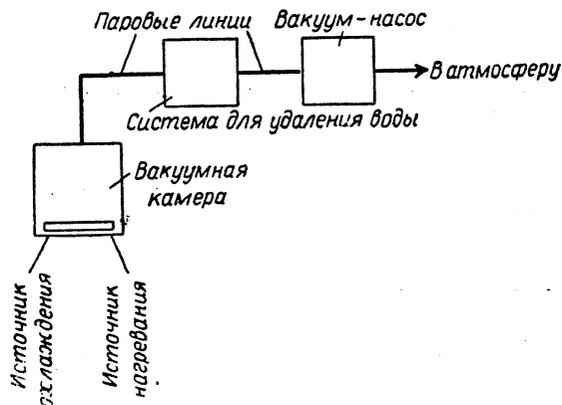


Рис. IX-33. Схема установки для сушки вымораживанием.

Источники охлаждения замораживаемого материала. Обычно используют наружное охлаждение и самозамораживание. В условиях глубокого вакуума имеет место самоохлаждение материала в результате интенсивного испарения воды. Если из материала тепла уходит больше, чем поступает в него из окружающей среды, то происходит самозамораживание. В противном случае необходимо предварительное замораживание материала путем специального охлаждения. Предварительное замораживание осуществляется в отдельном аппарате или в основной вакуумной камере с помощью хладагента, циркулирующего через рубашку или змеевик.

Источники тепла для сублимации. Для сублимации 1 кг льда требуется примерно 2790 кдж тепловой энергии (табл. IX-2). Для сушки небольших тел иногда бывает достаточно теплоты окружающей среды. В большинстве же случаев нагрев производится с помощью внешних источников тепла, к числу которых относятся: горячая вода, циркулирующая через змеевики и

¹ Flosdorf, Freeze-Drying, New York, 1949.

рубашки, электрические нагревательные элементы, инфракрасные нагреватели.

Вакуумная камера. Эта камера подобна сублиматору обычной сублимационной установки. При конструировании и изготовлении вакуумной камеры необходимо:

1) свести до минимума все неплотности, через которые может просочиться наружный воздух; 2) обеспечить постоянство режима сушки; 3) выбрать источник тепла для сублимации; 4) предусмотреть отверстия достаточно больших размеров, чтобы удалять водяные пары с минимальным понижением давления даже при максимальных нагрузках; 5) предусмотреть удобную загрузку и выгрузку продукта.

Форма вакуумной камеры зависит от количества и свойств высушиваемых материалов. Иногда в качестве камеры используют даже стеклянные бутылки, которые в дальнейшем служат тарой для продукта. Вакуумной камерой может быть, например, большая полочная сушилка, оборудованная змеевиками и рубашками для охлаждения и нагревания. Применяются также вращающиеся вакуум-сушилки и цилиндры со скребками. Чтобы обеспечить равномерный вакуум в непрерывных системах, часто пользуются затворами для воздуха при введении и удалении материала.

Паровые линии. Эти линии служат для отвода водяного пара и неконденсирующихся газов из вакуумной камеры. Удельный объем воздуха и водяного пара при глубоком вакууме весьма велик (табл. IX-3). Поэтому

ТАБЛИЦА IX-3

Удельный объем воздуха и водяного пара при глубоком вакууме

Абсолютное давление		Удельный объем (при $t = 0^\circ \text{C}$) $v \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{кг}$	
мм рт. ст.	$\text{н}/\text{м}^2$	воздух	водяной пар
1	133,3	0,58	0,93
0,5	66,7	1,16	1,87
0,1	13,3	5,84	9,36
0,05	6,7	11,65	18,72
0,01	1,3	58,40	93,62
0,005	0,7	116,56	187,24
0,001	0,1	584,04	936,20

паровые линии должны иметь существенно большие диаметры трубопроводов по сравнению с линиями для транспорта жидкостей.

Системы для удаления воды. Применяют три различных метода удаления воды: конденсацию, поглощение и откачивание насосом.

При конденсации поверхность теплообмена охлаждается хладагентом, причем водяной пар конденсируется на ней в виде тонкого слоя льда. Температура хладагента зависит от величины поверхности конденсации, количества водяного пара, толщины слоя льда, температуры замороженного материала и количества неконденсирующихся газов в системе. Лед удаляется при периодическом процессе плавлением (для этого используется горячая жидкость, циркулирующая через конденсатор), а при непрерывном процессе — с помощью скребков.

При низких температурах для непосредственного улавливания водяных паров могут быть использованы также гигроскопические жидкости. Жидкость стекает по системе поверхностей или впрыскивается в конденса-

ционную камеру, где поглощает водяной пар. Этот метод требует применения жидкостей с низким давлением насыщенного пара, низкой вязкостью и высоким средством с водой.

Химические поглотители удаляют воду в виде химических соединений. Так, например, пятиокись фосфора, реагируя с водой, образует метафосфорную кислоту; хлорид кальция, сульфат кальция и хлорид лития образуют гидраты. Такие поглотители обычно применяют на небольших производствах. Физические поглотители удаляют водяные пары путем адсорбции на активных поверхностях. Наиболее часто применяемые адсорбенты — силикагель, глинозем и цеолиты (молекулярные сита).

Водяной пар (вместе с неконденсирующимися газами) может быть удален с помощью насосов. С этой целью применяют ротационные насосы с масляным затвором или паровые эжекторы. Удаление конденсата из масла для ротационных насосов достигается путем рециркуляции его через центрифугу, поглотитель или соответствующий фильтр. Вода, удаляемая паровым эжектором, смешивается с холодной водой для конденсации пара.

Использование насосов для удаления водяных паров экономично только в случае относительно малых установок. Для больших установок применяют обычно конденсацию (или поглощение) с откачкой неконденсирующихся газов насосом.

Вакуум-насос. С помощью вакуум-насоса поддерживают низкое давление в той части вакуумной камеры, где происходит сублимация. Вакуум-насос должен сжимать газы и пар, находящиеся под низким давлением, до давления, необходимого для выпуска их в окружающую среду. Одноступенчатым ротационным насосом можно пользоваться для снижения давления до 0,1 мм рт. ст. С помощью четырехступенчатого эжектора можно достигнуть разрежения около 0,5 мм рт. ст., с помощью пятиступенчатого — 0,1 мм рт. ст.

РАСЧЕТ ВАКУУМНОЙ ЛИНИИ

Перепад давления Δp можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta p = f \frac{L}{D} \cdot \frac{\rho u^2}{2} \quad (\text{IX-19})$$

где f — коэффициент трения; L — длина линии; ρ — плотность пара при средних величинах температуры и давления; u — скорость потока; D — внутренний диаметр.

Уравнение (IX-19) можно преобразовать так:

$$\Delta p = \frac{31,8 V L Z}{D^4} = \frac{32,1 W L Z}{\rho D^4} \frac{\eta}{\text{м}^2} \quad (\text{IX-20})$$

где V — объемная производительность при средних температуре и давлении, $\text{м}^3/\text{сек}$; Z — вязкость пара при средней температуре в линии, $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{сек})$; D — внутренний диаметр, м ; W — массовый расход пара, $\text{кг}/\text{сек}$.

Для воздуха уравнение (IX-20) принимает вид:

$$\Delta p = \frac{0,0003 (1,81 + 0,0055t) V L}{D^4} = \frac{0,02 (1,81 + 0,0055t) W L}{60 \rho D^4} \quad (\text{IX-21})$$

где t — средняя температура воздуха, $^\circ\text{C}$.

Для водяного пара:

$$\Delta p = \frac{0,0003 (0,94 + 0,0037t) V L}{D^4} = \frac{0,02 (0,94 + 0,0037t) W L}{60 \rho D^4} \quad (\text{IX-22})$$

Уравнения (IX-21) и (IX-22) справедливы при температурах потока от -50 до $+50^\circ\text{C}$. Этими уравнениями можно пользоваться для расчета диаметра трубопроводов, когда известен перепад давления. Для проектных целей размеры трубопроводов можно оценить, исходя из предположения, что перепад давления составляет 10% абсолютного давления в системе.

Приблизительно диаметры трубопроводов можно определить с помощью следующих уравнений.

Для воздуха:

$$D = \left(\frac{5,4 \cdot 10^8 \rho V L}{p^2} \right)^{0,25} = \left(\frac{546 \cdot 10^6 W L}{p^2} \right)^{0,25} \quad (\text{IX-23})$$

Для водяного пара:

$$D = \left(\frac{4,5 \cdot 10^8 \rho V L}{p^2} \right)^{0,25} = \left(\frac{455 \cdot 10^6 W L}{p^2} \right)^{0,25} \quad (\text{IX-24})$$

где p — среднее давление в линии, н/м^2 .

Пример. Рассчитать перепад давления в вакуумной линии (внутренний диаметр трубопровода 0,203 м, длина 3,05 м) с пропускной способностью $11,11 \cdot 10^{-4}$ кг водяного пара в секунду при среднем давлении 40 н/м^2 (0,3 мм рт. ст.) и температуре -10°C .

Решение:

$$\rho = \frac{18}{22,4} \cdot \frac{40}{101300} \cdot \frac{273}{263} = 0,00033 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

По уравнению (IX-22) получаем:

$$\Delta p = \frac{0,02 [0,94 + 0,0037 (-10)] 11,11 \cdot 10^{-4} \cdot 3,05}{60 \cdot 0,00033 (0,203)^4} = 1,8 \frac{\text{н}}{\text{м}^2}$$

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Bradish, Brain, McFarlane, Nature, 159, 28 (1947). — Burton, Food Ind., 19, 107, 617 (1947). — Flosdorf, J. Chem. Educ., 22, 470 (1945). — Flosdorf, Freeze-Drying, New York, 1949 (приведен список патентов). — Flosdorf, Hull, Mudd, J. Immunol., 50, 21 (1945). — Flosdorf, Stokes, Mudd, J. Am. Med. Assoc., 115, 1095 (1940). — Friedman, Ind. Eng. Chem., 39, 20 (1947). — Harris, Biological Applications of Freezing and Drying, New York, 1954. — Heiss, Schachinger, Food Technol., 5, 211 (1951). — Ikan, Chem. Eng. Progr., 43, 348 (1947). — Sluder, Olsen, Kenyon, Food Technol., 1, 85 (1947).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, Изд. «Мир», 1964. — В. И. Матрозов, Исследования сублимационных и дистилляционных аппаратов, Изд. НИИХИМАШ, 1954. — К. П. Шумский, А. И. Мялкин, И. С. Максимова, Основы расчета вакуумной сублимационной аппаратуры, Изд. «Машиностроение», 1967.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Ниже будут рассмотрены процессы высоковакуумной дистилляции. Под высоким вакуумом здесь понимают такое разрежение газа, при котором дальнейшее понижение его остаточного давления не меняет рабочих характеристик аппарата.

Можно выделить три группы процессов высоковакуумной дистилляции (табл. IX-4): 1) дистилляция в обыч-

ТАБЛИЦА IX-4

Область изменения давлений (мм рт. ст.)
в высоковакуумных аппаратах

Вид аппарата	Лабораторные аппараты	Промышленные аппараты
Колонны для ректификации под вакуумом	0,01—0,1	0,1—5,0
Короткопробежные кубы	0,01—0,1	0,001—0,01
Молекулярные кубы	0,001	0,0001—0,001

ных аппаратах, работающих под высоким вакуумом (как правило, установка включает кипятильник, ректификационную колонну и конденсатор); 2) короткопробежная дистилляция¹; 3) молекулярная дистилляция (в этом случае молекулы пара перемещаются беспрепятственно; конденсатор отдален от испарителя на расстояние, меньшее, чем средняя длина свободного пробега испаряющихся молекул).

¹ При короткопробежной дистилляции расстояние между поверхностями испарения и конденсации несколько больше средней длины свободного пробега молекул. Деление аппаратов на молекулярные и короткопробежные вряд ли целесообразно, так как в реальных условиях для получения достаточно высоких скоростей испарения процесс проводят при таких температурах, при которых длина свободного пробега испаряющихся молекул обычно меньше, чем расстояние между испарителем и конденсатором. — Прим. ред.

Следует отметить, что молекулярную и короткопробежную дистилляцию обычно проводят при давлениях 0,001—0,007 мм рт. ст., хотя в лабораторных условиях легко получить давление значительно меньшее. В промышленности экономически выгодным оказалось давление порядка 0,003—0,03 мм рт. ст. Короткопробежную и молекулярную дистилляцию различают по размерам аппаратов или по условиям проведения процесса. Например, один и тот же участок аппарата, в зависимости от скорости дистилляции и давления остаточного газа, может работать либо как короткопробежный, либо как молекулярный куб.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Простой молекулярный куб

Такой куб представляет собой лоток с электрообогревом, расположенный в трубке, подключенной к вакуум-насосу (рис. IX-34). Эффективность испарения куба порядка 0,5. Это означает, что около 50% всех молекул в состоянии покинуть аппарат, в котором они находятся, при однократном испарении с последующей полной конденсацией (без возврата в куб).

На рис. IX-35 жирными линиями схематически изображен простой молекулярный куб, выполненный из стекла и наложенный на обычную перегонную колбу с конденсатором. Обогрев куба проводят снизу, а охлаждение — сверху (льдом или воздухом). Пары жидкости конденсируются на верхней части аппарата и в виде капель стекают в сборник.

Рассмотрим произвольный элемент поверхности жидкости s , с которого могут вылететь молекулы пара

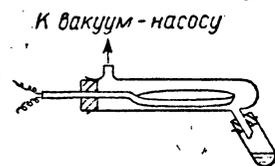


Рис. IX-34. Простой молекулярный куб.

в любом направлении (в пределах телесного угла 180°). Те молекулы, которые окажутся внутри широкого конуса msm' , сконденсируются на вершине аппарата и перейдут

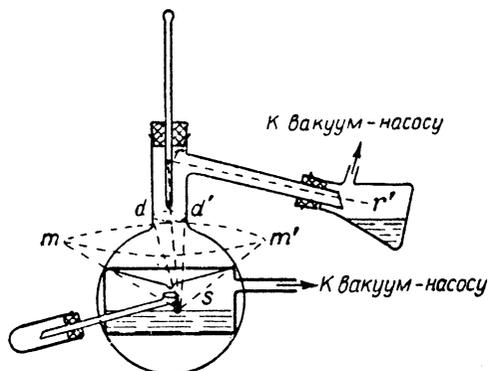


Рис. IX-35. Молекулярный куб, наложенный на обычную перегонную колбу с конденсатором.

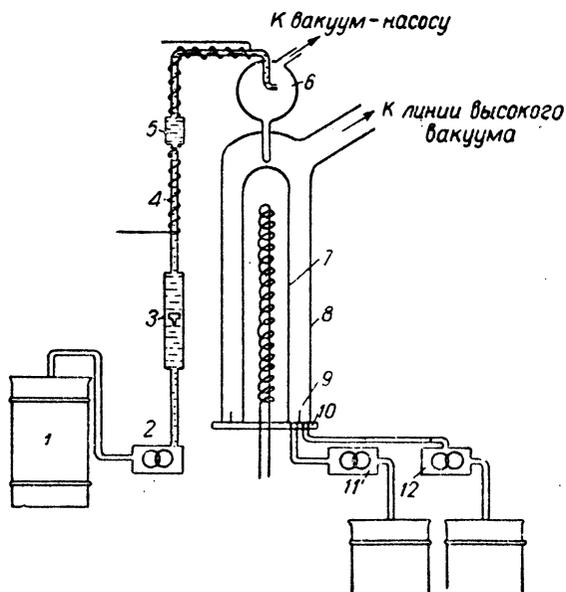


Рис. IX-36. Молекулярный куб с падающей пленкой:

1 — исходная смесь; 2 — дозирующий насос; 3 — расходомер для жидкости; 4 — подогреватель; 5 — стопорный клапан; 6 — дегазационная камера; 7 — обогреваемая перегонная колонна; 8 — цилиндрический стеклянный конденсатор; 9 — перегородка, разделяющая остаток и дистиллят; 10 — опорная плита; 11 — насос для отвода остатка; 12 — насос для отвода дистиллята.

в сборник; остальные (после конденсации на боковых стенках) возвратятся в куб. В обычном же перегонном кубе только те молекулы, которые находятся внутри узкого конуса dsd' , пройдут горловину сосуда, и лишь крайне малая доля их по линии srr' попадет в сборник.

Обычную лабораторную дистилляцию проводят при давлениях в пределах 1—10 мм рт. ст., чтобы ускорить перенос паров с поверхности испарения на поверхность

конденсации и завершить таким образом процесс за сравнительно небольшой промежуток времени. Эффективность переноса паров в молекулярном кубе, изображенном на рис. IX-36, равна 0,4—0,6, в обычном перегонном кубе 0,001—0,0001. Иными словами, испарившаяся молекула попадает в конденсатор молекулярного перегонного аппарата, вероятно, при однократном или двукратном испарении, в то время как она может тысячекратно возвращаться в кубовый остаток обычного вакуумного аппарата, прежде чем достигнет выхода. Следует отметить также, что температура дистилляции и опасность разложения уменьшаются пропорционально понижению давления в молекулярном перегонном аппарате.

Средняя длина свободного пробега молекул

Молекулярную дистилляцию определяют как процесс, протекающий на расстоянии средней длины свободного пробега молекул. Это означает, что продвижение молекул к конденсатору будет замедлено вплоть до полного возврата их в остаток, если молекулы испытывают соударения того или иного вида (например, с молекулами остаточного газа). Бэрч показал, как должна меняться вероятность возвращения молекулы в испаритель при однократном соударении в зависимости от расстояния, кратного длине свободного пробега. Кокс и Хикман, получив зависимость изменения скорости дистилляции от давления остаточного газа, нашли, что соударения оказывают меньшее влияние, чем предполагалось прежде.

Сравнение величин давления, длины свободного пробега молекул и скорости дистилляции дано в табл. IX-5.

ТАБЛИЦА IX-5

Сравнение величин давления, средней длины свободного пробега молекул и скорости дистилляции

Остаточное давление воздуха в зазоре шириной 2 см, мм рт. ст.	Величина, равная отношению ширины данного зазора к средней длине свободного пробега молекул	Относительная скорость дистилляции, %		Количество молекул, достигших конденсатора без соударений (по Бэрчу), %
		при давлении насыщенного пара 1 мм рт. ст.	при давлении насыщенного пара 10 мм рт. ст.	
0,3	0,2	100	100	80
4,0	3	77	89	0,005
7	5	63	81	
10	7	53	72	
25	17	35	42	
50	33	20	27	

Из этой таблицы следует, что скорость дистилляции уменьшается менее чем наполовину даже в том случае, когда не более чем одна из 20 000 молекул достигает конденсатора без соударений¹.

Существуют три основные формулы для расчета средней длины свободного пробега молекул L .

По Максвеллу:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 N} \quad (\text{IX-25})$$

¹ Расчет скорости дистилляции в зависимости от давления остаточных газов может быть проведен на основе уравнения Кармана [K a r m a n, Trans. Faraday Soc., 44, 308, 529 (1948)]. — Прим. ред.

По Клаузиусу:

$$L = \frac{1}{4/3\pi\sigma^2 N} \quad (\text{IX-26})$$

По Тэйтту:

$$L = \frac{0,677}{\pi N \sigma^2} \quad (\text{IX-27})$$

Здесь N — число молекул в единице объема; σ — диаметр молекулы.

Средняя длина свободного пробега L_{σ_2} больших молекул σ_2 , перегоняемых в остаточном газе со средним диаметром молекул σ , определяется уравнением Леба:

$$L_{\sigma_2} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N_2 \sigma_2^2 + \pi N_1 \sigma_1^2} \sqrt{\frac{\bar{C}_1^2 + \bar{C}_2^2}{\bar{C}_2^2}} \quad (\text{IX-28})$$

где \bar{C}_1 и \bar{C}_2 — средние скорости молекул остаточного газа и пара.

Измеренные величины средней длины свободного пробега тяжелых молекул при остаточном давлении воздуха 1 *мкм рт. ст.* и парциальном давлении пара над поверхностью жидкости 1 *мкм рт. ст.* составляют примерно 3 *см* для бутилфталата и 2 *см* для оливкового масла.

Слой перегоняемой жидкости

При обычной дистилляции полагают, что состав жидкости на поверхности испарения в любой момент времени идентичен составу во всем объеме ее и что скорость диффузии молекул легколетучего компонента к поверхности превышает скорость их испарения. Это условие очевидно невыполнимо в молекулярном кубе, где обычная конвекция, обусловленная энергичным кипением жидкости, отсутствует, а высокие вязкости и большие молекулярные массы компонентов перегоняемой смеси препятствуют диффузии.

Для эффективного проведения процесса молекулярной дистилляции требуется механическое обновление поверхностного слоя. Этого можно достигнуть тремя способами. 1) интенсивным перемешиванием всей массы жидкости путем использования перегонного куба с мешалкой; 2) гравитационным течением жидкости по каскаду ячеек или течением в виде вертикальной «падающей» пленки; 3) механическим размазыванием жидкости по поверхности испарителя в виде тонких пленок. Последнее достигается путем подачи исходной смеси к обогреваемому валу или подвижной ленте, а также путем использования центробежной силы для распределения смеси по вращающемуся диску, конусу или цилиндру. В настоящее время предпочтительными формами испарителя являются обогреваемый вращающийся конус или цилиндр, снабженный устройством для размазывания пленки.

Промышленные аппараты

Молекулярный куб с падающей пленкой. На практике нашли применение одноступенчатые и многоступенчатые аппараты с падающей пленкой диаметром до 50 *см*, высотой 2—10 *м* и производительностью по дистиллируемой жидкости 1—60 *л/ч*. Схема такого аппарата показана на рис. IX-36. Исходную смесь подают через дозирующее устройство в вакуумированное пространство, где ее дегазируют в одной или нескольких подготовительных камерах. После этого смесь поступает на стенки обогреваемого полирован-

ного цилиндра, выполненного из металла и установленного соосно внутри другого цилиндра, служащего конденсатором. В пространстве между этими двумя цилиндрами поддерживают высокий вакуум с помощью быстродействующих вакуум-насосов. В большинстве молекулярных кубов с падающей пленкой используют хромированные испарители, помещенные внутри высоких стеклянных цилиндров.

Молекулярный куб центробежного типа. Этот куб (рис. IX-37) состоит из ротора и опорной плиты, накрытых колпаком. Ротор укреплен на валу,

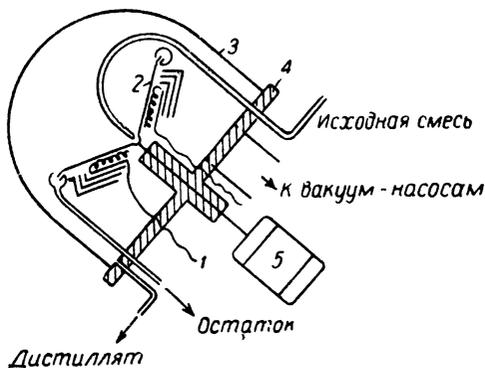


Рис. IX-37. Молекулярный куб центробежного типа:

1 — вводы электронагревателя; 2 — ротор; 3 — колпак; 4 — опорная плита; 5 — мотор.

который проходит через подшипники и сальниковое уплотнение, размещенные в опорной плите. Тепло к ротору подводится от электронагревателя, защищенного сзади и с боков экранами. Исходную смесь подают из дегазатора через питательную трубу к выемке в центре

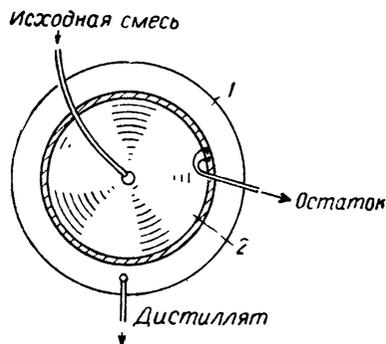


Рис. IX-38. Распределение потоков дистиллируемой жидкости в молекулярном кубе центробежного типа:

1 — колпак, 2 — ротор.

ротора, откуда под действием центробежной силы она движется к периферии в виде очень тонкого однородного слоя. На краю ротора дистиллируемая смесь, объединенная летучими компонентами в результате их испарения, захватывается ковшем или собирается в кольцевом желобе (рис. IX-38).

Поскольку перегоняемая жидкость удерживается на испарителе за счет центробежной силы, течение ее практически не зависит от сил гравитации, что дает возможность располагать ротор горизонтально, вертикально или даже вверх дном. Для небольших аппаратов (диаметром 0,3—0,9 м) удобным следует считать такой наклон, при котором испаритель повернут вверх под углом примерно 45°. В качестве роторов в крупных аппаратах используют вместо дисков конические барабаны, вращающиеся на вертикальных валах. Конденсатор

разбрызгиванием, между поверхностями конденсации и испарения помещают пористую отбойную перегородку¹, вращающуюся вместе с прикрепленными к ней скребками.

Эффективность и скорость дистилляции

Можно считать, что во всех короткопробежных и молекулярных кубах имеет место неравновесный процесс дистилляции. При обычной дистилляции содержание

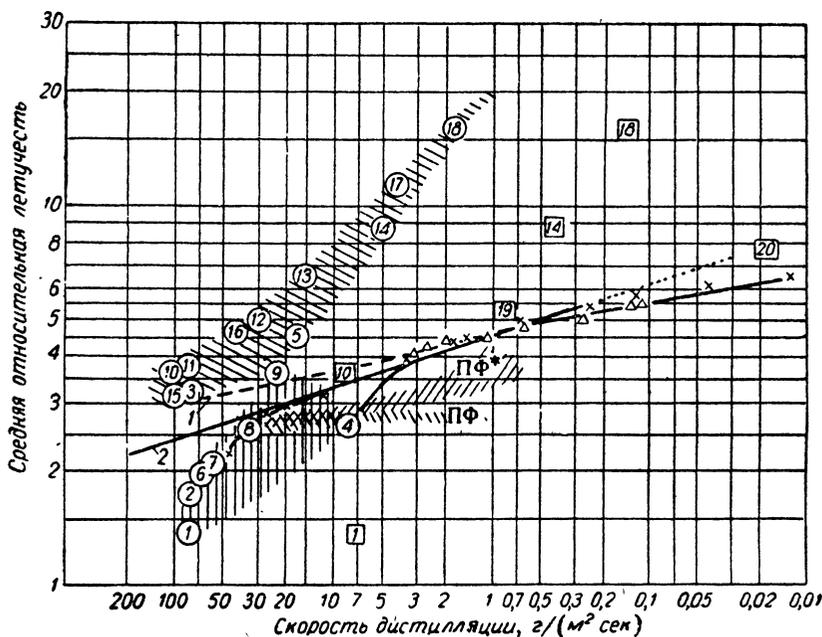


Рис. IX-39. Разделительная способность различных кубов как функция скорости дистилляции:

1 — линия равновесного испарения; 2 — линия неравновесного испарения;
 ○ — куб (скорость относительно площади горловины); □ — куб (скорость относительно площади поверхности жидкости); △ — аппарат с падающей пленкой; × — аппарат центробежного типа; ПФ — куб без перемешивания (данные Перри и Фуджитта); ПФ* — куб с мешалкой (данные Перри и Фуджитта).

укрепляют внутри корпуса, а устройство для отбора фракций конденсата, собранное отдельно из трех кольцевых зон, располагают на ободе ротора. Поверхность испарения такого куба составляет ~4,5 м², пропускная способность 200—700 л/ч исходной смеси, производительность 2—400 л/ч дистиллята (в зависимости от свойств исходной смеси), потребляемая мощность ~100 квт (60% мощности расходуется на нагрев куба, остальное — на насосы и вспомогательное оборудование).

За последние годы конструкция куба с падающей пленкой была значительно улучшена в результате применения устройств, размазывающих пленку по стенке испарителя, в роли которого выступает внутренняя поверхность вертикального кожуха. Поверхность соосной с испарителем трубы, расположенной внутри кожуха, используют для конденсации паров. Размазывающие устройства, выполненные из графита или тефлона и укрепленные в цилиндрической обойме, вращаются между испарителем и конденсатором, перемешивая поверхность жидкости со скоростью нескольких оборотов в секунду. Так как испарение сопровождается обычно

отгоняемых компонентов в дистилляте пропорционально их парциальным давлениям $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$, в то время как при молекулярной дистилляции оно пропорционально отношениям $p_1/\sqrt{M_1}, p_2/\sqrt{M_2}, \dots, p_n/\sqrt{M_n}$. Поскольку вещества с примерно одинаковым молекулярным весом перегоняются при близких температурах, как это имеет место, например, при разгонке природных смесей органических веществ, способ разделения с помощью молекулярной дистилляции в этом случае едва ли можно отличить от равновесной дистилляции. Однако в молекулярном кубе продолжительность нагрева разгоняемой смеси значительно меньше, чем в обычных вакуумных аппаратах.

Максимальная степень разделения, достигаемая при однократной дистилляции в короткопробежном кубе, равна одной теоретической молекулярной тарелке. Определению этой величины было посвящено много исследований, причем установлено, что она является перемен-

¹ Обычно в виде металлической сетки. = Прим. ред.

ной, зависящей от условий проведения процесса. Так, величина эта оказалась больше при низких скоростях испарения и ближе всего к теоретическому значению при сильном перемешивании жидкости.

Хикман и Тревой¹ составили корреляционный график (рис. IX-39), характеризующий поведение двух разделяемых жидкостей (2-этилгексилсебацната и 2-этилгексилфталата) в идеальных высоковакуумных кубах и обычных лабораторных установках². Аппараты центробежного типа, кубы с падающей пленкой и простой перегонный куб с мешалкой дают оптимальное разделение, определяемое как одна теоретическая тарелка, при абсолютных скоростях испарения, соответствующих давлению паров порядка 0,005 мм рт. ст. Только центробежный куб может работать в области, близкой к оптимальному разделению, при обычных скоростях испарения, соответствующих давлению паров 0,01—0,1 мм рт. ст., например, при производительности 5—50 кг/(ч · м²). Другие типы аппаратов дают меньшую, но все же удовлетворительную для практических нужд степень разделе-

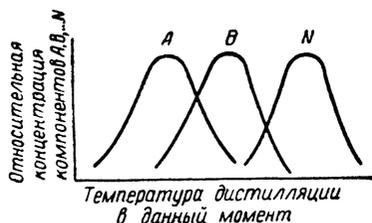


Рис. IX-40. Кривые извлечения для нескольких разрезов.

ния. Цифры на рис. IX-39, обведенные кружком, относятся к конструкциям кубов, рассмотренных в работе Хикмана и Тревоу.

Недостаточное разделение, наблюдающееся в случае однократной молекулярной дистилляции, означает, что при перегонке сложной смеси любой компонент будет иметь определенную концентрацию в той или иной фракции. Если фракции отбирают через равные промежутки времени при равномерном возрастании температуры, то изменение выхода компонента A в фракциях дистиллята следует кривой Гаусса. Это утверждение применимо также к компонентам B, C, ..., N. Кривые распределения концентраций каждого компонента перекрывают друг друга согласно схеме, показанной на рис. IX-40. Температура, соответствующая максимуму кривой, полученному в стандартных условиях, является характерной для молекулярной дистилляции величиной, заменяющей точку кипения. Эта величина может быть определена (и воспроизведена) с достаточной точностью ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Скорость дистилляции при неравновесных условиях испарения и полной конденсации всех молекул на поверхности конденсатора определяют как количество вещества, проходящего через воображаемое сечение в насыщенном паре, равное площади зеркала испарения³.

¹ Hickman, Trevo, Ind. Eng. Chem., 44, 1908 (1952).

² На рис. IX-39 линии равновесного и неравновесного испарения, полученные в идеальных кубах, нанесены неточно. В работе В. А. Малюсова и Н. А. Малафеева [ДАН СССР, 116, № 4, 660 (1957)] показано, что эти линии сливаются в одну при высоких температурах (большие скорости дистилляции), но расходятся в области низких температур. — Прим. ред.

³ Скорость дистилляции при повышенных температурах, когда длина свободного пробега испаряющихся молекул становится меньше расстояния между испарителем и конденсатором, может быть подсчитана по уравнению Барроуза [Barrow, Trans. Inst. Chem. Engrs (London), 32, 23 (1954)]. — Прим. ред.

Эту скорость можно вычислить по уравнению Кнудсена — Ленгмюра:

$$w = 0,0583p \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (\text{IX-29})$$

где w — скорость дистилляции, г/(м² · сек); p — давление насыщенного пара, мм рт. ст. (при температуре раствора T °K); M — молекулярная масса.

Для веществ, обычно загружаемых в молекулярные кубы, скорость испарения имеет величину порядка 0,5 г/(м² · сек). Хотя эта цифра и может показаться не большой, оказывается, что два молекулярных куба диаметром 1,5 м могут переработать цистерну нефти за 24 ч. В лабораторном кубе с падающей пленкой за 3—4 ч можно осуществить 15—20 разгонок образца объемом 200 см³.

Вспомогательное оборудование

Для работы молекулярных кубов требуются высоковакуумные насосы. Поскольку давление в кубе должно быть равно примерно одной миллионной доле атмосферы, а никакой насос не может практически обеспечить такого понижения давления на одной ступени, обычно используют два (или более) последовательно соединенных насоса; каждый насос рассчитывают отдельно в зависимости от его местоположения. Единственным исключением является лабораторный простой микрокуб, из которого можно обеспечить достаточно хорошую эвакуацию ротационным масляным насосом (8—12 мм рт. ст. в кубе).

Для получения максимального вакуума следует использовать диффузионно-конденсационный насос Ленгмюра. Так, для лабораторного куба с падающей пленкой, при нагрузке 1 л/ч исходной смеси, необходимо установить диффузионно-конденсационный насос производительностью 100 л/сек при остаточном давлении 0,001—0,002 мм рт. ст. Из этого насоса газ будет поступать на механический форвакуумный насос при давлении 0,1—0,2 мм рт. ст. Форвакуумный насос должен иметь эффективную объемную производительность по меньшей мере 1 л/сек. Если нежелательно применять такой большой насос, то между диффузионно-конденсационным и механическим насосами может быть поставлен промежуточный (бустерный) насос. Этот насос будет сжимать газ от 0,2 до 0,5 мм рт. ст. с соответственным уменьшением объема от 1 до 0,4 л. Далее газ можно откачать самым маленьким насосом. Промышленные центробежные кубы должны обслуживаться большими диффузионно-конденсационными насосами, установленными последовательно с ротационными масляными насосами производительностью 2,8—5,7 м³/мин.

Перегоняемые вещества почти всегда загрязнены примесями, которые становятся летучими при температурах и давлениях, соответствующих кубу, но конденсируются, попадая в механический насос. Герметизирующая жидкость быстро загрязняется, в результате чего примеси снова испаряются, попадая во всасывающее пространство (по мере всасывания), и снова конденсируются (при каждом такте сжатия). Объемная производительность насоса падает и становится значительно ниже оптимальной. К тому же примеси, особенно жирные кислоты, способствуют коррозии, вызывая заклинивание ротора после нескольких часов работы. Поэтому в промышленных аппаратах для первичной откачки применяют паровые эжекторные насосы, которые обладают тем преимуществом, что обеспечивают удаление легколетучих (пахучих) веществ через выхлопную трубу или дренажный канал.

Типовая система откачки, предназначенная для большого молекулярного куба, состоит из трехступенчатого парового эжекторного насоса, двух масляных вспомогательных насосов и диффузионно-конденсационного насоса производительностью 1000—5000 л/сек. Эти насосы размещают непосредственно после куба. Кроме того, требуются насосы для подачи жидкости, расходомеры для исходной смеси и насосы для отбора дистиллята. Все оборудование должно быть скомпоновано так, чтобы отсутствовали «паровые пробки» и «переливание» жидкости при переходе от атмосферного давления к вакууму.

Последнее и основное требование относится к подводу тепла. В современных установках обычно используют электрообогрев. Перегонку проводят при высоких температурах (200—300°С) и многократно повторяют ее для обеспечения надлежащего разделения. При этом в кубе имеют место тепловые потери на участке между горячим испарителем и холодным конденсатором. Если учесть эти факты, то окажется, что на собственно дистилляцию приходится менее 5% от подводимого тепла. Принимая во внимание энергетические затраты на работу паро-масляного насоса, получим, что термическая эффективность аппарата составляет около 2—3%. Однако производительность молекулярного куба все же достаточно высока по сравнению с обычным дистилляционным кубом (при равных эксплуатационных расходах).

Использование молекулярных кубов в лаборатории и промышленности

В лабораторных условиях используют небольшой разборный куб (рис. IX-41) в качестве промежуточной ступени при определении содержания витамина Е в пи-

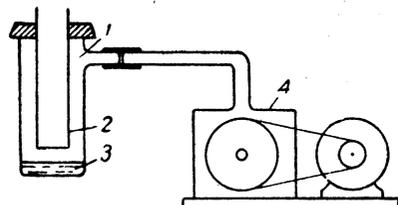


Рис. IX-41. Разборный вертикальный молекулярный куб:

1 — микромолекулярный куб; 2 — конденсатор; 3 — слой дистиллируемой жидкости; 4 — механический вакуум-насос.

щевых продуктах. Этот же аппарат пригоден для очистки малых количеств лекарственных препаратов, красителей, стерина и гормонов. Для исследования природных масел и парафинов в лаборатории обычно применяют куб с падающей пленкой и циркулирующей жидкости (рис. IX-42). Этот аппарат предусматривает многократное прохождение дистиллируемой жидкости с последовательным увеличением температуры каждый раз на одну и ту же величину. Исследователь может построить кривую извлечения для изучаемых веществ, что позволяет дать точный анализ состава смеси. Разработан также небольшой по размерам центробежный куб с циркулирующей жидкости, удобный для установки на лабораторном столе (рис. IX-43).

В промышленности молекулярные кубы с падающей пленкой повсеместно вытесняются аппаратами центро-

бежного типа. Эти аппараты имеют испарители, диаметр которых равен примерно 0,3, 0,9 или 1,5 м. Три — семь аппаратов объединяют в блоки, что позволяет проводить разделение путем многократной редистилляции.

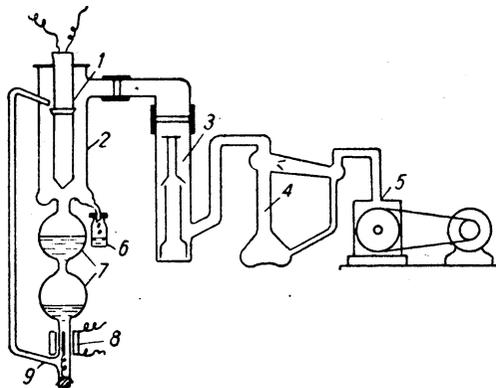


Рис. IX-42. Молекулярный куб с падающей пленкой и циркулирующей жидкости:

1 — испаритель; 2 — стеклянный конденсатор; 3 — масляный диффузионный насос; 4 — масляный вспомогательный насос; 5 — механический форвакуумный насос; 6 — сборник дистиллята; 7 — резервуары; 8 — магнитный циркуляционный насос; 9 — обогреваемая трубка.

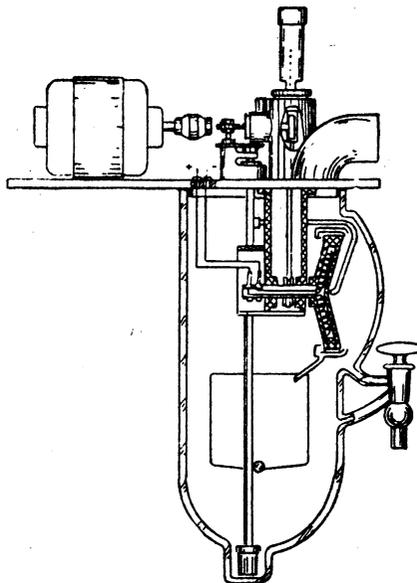


Рис. IX-43. Молекулярный куб центробежного типа с циркулирующей жидкости.

Аппараты такого типа используют в основном для дистилляции эфиров витамина А, промежуточных продуктов отгонки витаминов Е и ситостерина от растительных масел, а также для полной дистилляции высококипящих синтетических веществ, пластификаторов, димеров жирных кислот и т. п. В последнее время эти аппараты стали применять для разделения моно- и ди-

глицеридов, используемых с целью получения пищевых продуктов и восков для покрытия картонных коробок.

Сравнительная оценка молекулярных кубов

Полагают, что в современных высоковакуумных кубах дистилляция осуществляется при самых низких теоретически возможных температурах и за наиболее короткое время, которого можно достигнуть в дистилляционном оборудовании. Так, даже однократное испарение, проводимое в промышленных аппаратах при 10 мм рт. ст., требует времени пребывания перерабатываемого продукта при температуре дистилляции примерно в 300 000 раз большего, чем в случае молекулярного куба с высокоскоростным ротором. Этим преимуществам молекулярного куба может быть противопоставлена малая степень разделения единичного акта дистилляции.

Фракционирование ¹

Более эффективно, чем соответствующее одной молекулярной тарелке, разделение может быть получено путем ряда повторных перегонок, проводимых в каскаде, состоящем из отдельных молекулярных кубов. Если исходную бинарную смесь подать примерно в центр каскада и дистиллят, образующийся на данной ступени, смешать с остатком последующей ступени, а остаток

с рассматриваемой ступени — с дистиллятом предыдущей ступени, то очищенные компоненты можно получить

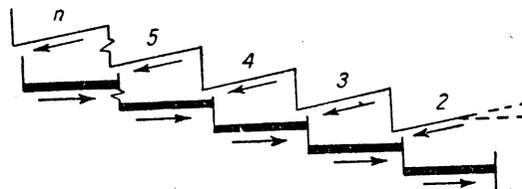


Рис. IX-44. Многоступенчатый молекулярный куб.

на обоих концах каскада. Для проведения такого процесса предложены два различных аппарата: лабораторный стеклянный куб Воллнера и стальной 10-ступенчатый куб Бревера и Мадорского (рис. IX-44).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Н. М. Жаворонков, В. А. Малюсов, Хим. пром., № 11, 29 (1950). — В. А. Малюсов, Н. А. Малафеев, Н. М. Жаворонков, Хим. пром., № 1, 31 (1958); № 8, 695 (1959). — В. И. Матрозов, Аппаратура для молекулярной дистилляции, Машгиз, 1954. — В. И. Матрозов, Исследования сублимационных и дистилляционных аппаратов, Изд. НИИХИМАШ, 1954. — Физическая химия разделения смесей, перев. с англ. под ред. Н. М. Жаворонкова, ИЛ, 1949. — Burgess, Molecular Distillation, Oxford University Press, 1960. — Watt, Molecular Stills, New York, 1963.

ГАЗОВАЯ ДИФфуЗИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Процесс разделения, основанный на использовании перегородок, получил промышленное применение в химической технике в связи с пуском завода в Окридж (США). Завод был спроектирован специально для получения 99%-ного $U^{235}F_6$ из парообразной смеси гексафторидов урана (природное сырье), содержащих 99,3%

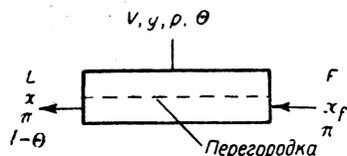


Рис. IX-45. Схема единичной ступени.

$U^{238}F_6$. Процесс разделения осуществлялся по многоступенчатой схеме с применением микропористых трубчатых перегородок, изготовленных из никеля. Механизм такого процесса определяется свободным молекулярным переносом вещества через поры или каналы, известным под названием течения Кнудсена, или молекулярной эффузии.

Рассматриваемый процесс разделения обычно связан с пропусканием бинарной газовой смеси под высоким давлением над так называемой разделительной перего-

родкой. Некоторая доля исходной смеси при этом диффундирует через перегородку в камеру низкого давления в виде газа, обогащенного легким компонентом с концентрацией y . Эта доля смеси $\theta = V/F$. Оставшаяся часть смеси L/F (равная $1 - \theta$) удаляется в виде обедненного газа под высоким давлением с концентрацией легкого компонента x (F , V и L — мольные расходы потоков в *кмоль/сек*). Распределение потоков на единичной ступени схематически показано на рис. IX-45.

Основное уравнение материального баланса для данного процесса в случае изотермического стационарного переноса массы имеет вид:

$$x_f = \theta y + (1 - \theta)x \quad (IX-30)$$

Соответствующее уравнение, учитывающее скорость переноса:

$$\theta y = \frac{D_i A_p}{RTFl} (\pi x - p y) \quad (IX-31)$$

Здесь x_f , y , x — мольные доли легкого компонента в питающем, продиффундировавшем и непродиффундировавшем потоках газа; D_i — коэффициент диффузии легкого компонента i , $m^2/сек$; A_p — площадь поперечного сечения перегородки, m^2 ; R — универсальная газовая постоянная, $дж/(кмоль \cdot град)$; T — абсолютная температура, $^{\circ}K$; l — толщина пористой перегородки, m ; π — давление на перегородку, $н/м^2$; p — противодавление в разделительной ячейке, $н/м^2$.

Структура разделительной перегородки позволяет отделять быстрые молекулы. Такой процесс разделения характеризуется определенным механизмом переноса. Например, в идеальной пористой перегородке происходит истинная диффузия свободных молекул внутри пор. Действие непористых полимерных перегородок основано на различной растворимости компонентов в полимере.

¹ Методы конструирования и расчета многоступенчатых молекулярных кубов см. в работах: В. А. Малюсов, Н. Н. Умник, Н. А. Малафеев, Проблемы физической химии, вып. 3, Госхимиздат, 1962; Н. А. Малафеев, В. А. Малюсов, Н. Н. Умник, И. В. Подгорная, Хим. и нефт. машиностр., № 7, 4 (1965). — Прим. ред.

Из современных методов разделения следует отметить струйный¹, центробежный², электромагнитный³ и диффузионный⁴, а также метод, применяемый при обогащении гелия через стеклянную перегородку⁵.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕГОРОДКАХ

Микропористые мембраны

Перенос газов через перегородку под действием градиента суммарного давления может быть осуществлен различными способами. Ниже рассмотрено несколько видов переноса массы, отличающихся друг от друга механизмом передачи. Так, для течения Пуазейля, зависящего от среднего давления, вязкости среды и структуры перегородки, характерно отсутствие явлений разделения. При кнудсеновской диффузии через пористую перегородку (в случае отсутствия межмолекулярных соударений) диффундирующие молекулы отражаются от стенок пор в соответствии с законом косинуса Ламберта. Этот вид переноса массы, являющийся чисто молекулярным течением, преобладает при так называемых числах Кнудсена $Kn > 100$, где $Kn = \lambda / \bar{d}_0$. Например, гелий, средняя длина свободного пробега которого $\lambda = 1740 \text{ \AA}$ (при 0°C и 760 мм рт. ст.), мог бы продиффундировать по механизму Кнудсена через пору диаметром $\bar{d}_0 = 17,4 \text{ \AA}$.

Течение Кнудсена, параметры которого рассчитаны по уравнению для «длинной» трубки, имеет место при $L_K / \bar{d}_0 > 100$, где L_K — длина капилляра. В случае, когда $L_K / \bar{d}_0 = 0$, легко получить уравнение истечения через отверстие (уравнение молекулярной эффузии). Однако следует иметь в виду, что проводимость микропористых сред ограничена, поскольку пути, по которым перемещаются молекулы, являются обычно короткими и извилистыми.

Переходный режим течения характеризуется появлением продольной компоненты скорости у стенки поры. Он представляет собой как бы смесь ламинарного и кнудсеновского течений. Этот режим можно оценить по эмпирическому уравнению Адзуми⁶. Адсорбционный поток в твердых микропористых средах возникает под действием градиентов концентрации, обусловленных главным образом адсорбцией медленных молекул внутри пор различного размера. При выделении этих молекул внутри пор имеет место частичное устранение эффекта Кнудсена.

Поскольку механизм процесса зависит от сорбционного эффекта, крайне осложняется определение полной скорости массопередачи, особенно в случае образования азеотропов адсорбата. Уравнения для определения скоростей переноса чистых газов и паров приведены Бэррером⁷, Карманом⁷, Манегольдом⁷ и Кэммермейером⁸.

Полимерные мембраны

Перенос жидких сред через полимерные перегородки осуществляется путем селективной диффузии компонен-

тов. Считают, что скорость этого переноса может лимитироваться следующими явлениями: 1) адсорбцией и растворением компонента в полимере; 2) диффузией растворенного вещества через перегородку под действием разности потенциалов; 3) десорбцией и испарением растворенного вещества с поверхности полимера. Скорость переноса компонента находят из приводимого ниже уравнения (IX-32), в котором величина D_i является суммарным коэффициентом диффузии. Это уравнение имеет силу при условии, что перенос массы определяется процессом диффузии через перегородку.

Согласно экспериментальным данным, величина D_i экспоненциально возрастает при линейном изменении температуры перегородки. В этом случае (характерном для процесса активированной диффузии растворенного вещества) величина D_i равна произведению коэффициента диффузии растворенного вещества D_s на его растворимость (концентрацию) S , выраженную в килограммах растворенного вещества на килограмм полимерной перегородки. Обнаружено, что для чистых газов произведение SD_s не зависит от средней величины давления вплоть до $P_{\text{атм}} = 4,08 \text{ ат}$. Опытных данных по переносу чистого пара в литературе почти нет.

Обзор количественных данных по массопередаче газов и паров в трубках, микропористых и полимерных перегородках можно найти в литературе¹.

РАСЧЕТ ДИФфуЗИОННЫХ КАСКАДОВ

Скорость массопереноса

Разделение быстрых и медленных молекул с помощью перегородки представляет собой процесс диффузионного переноса массы. Скорость диффузии молекул подчиняется закону Фика. Диффузионный поток Q_{PV_i} компонента i пропорционален градиенту его парциального давления p_i :

$$Q_{PV_i} = D_i A_{\text{п}} \frac{\partial p_i}{\partial x} \quad (\text{IX-32})$$

На практике суммарный коэффициент диффузии D_i заменяют эффективным коэффициентом диффузии перегородки $D_{e,i}$, который находят экспериментальным путем. Поскольку для многих веществ величины так называемой эффективной проницаемости приведены в литературе, следует использовать их для расчета величины $D_{e,i}$.

Перенос газовых смесей через микропористые среды под влиянием градиента полного давления происходит диффузионным путем вследствие неравенства частот соударения отдельных молекулярных частиц со стенками пор. Из кинетической теории газов следует, что величины средней кинетической энергии компонентов газовой смеси в изотермических условиях равны. Следовательно, в пределах перегородки должно произойти отделение быстрой легкой молекулы i от соседней с ней медленной тяжелой молекулы j . Средняя арифметическая скорость молекул компонента i в максвелловском газе $\bar{v}_i = \sqrt{8RT/\pi M_i}$. Аналогичную формулу можно написать для молекулы компонента j . Тогда:

$$\frac{\bar{v}_i}{\bar{v}_j} = \sqrt{\frac{T_i M_j}{T_j M_i}} = \frac{D_{K_i}}{D_{K_j}} = \beta_{ij} \quad (\text{IX-33})$$

¹ Каммермейер, Ind. Eng. Chem., 50, 697 (1958). — Rutz, Kammermeier, AECU-3921 (1958), AECU-4328 (1959), U. S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn.

¹ Becker, Chem. Ing. Techn., 29, 365 (1957).
² Beyerle, Groth, Proc. Symposium Isotope Separation, Amsterdam, 1957.

³ Becker, Kerntechnik, Teubner, Stuttgart, 1958.
⁴ Cichelli et al., Chem. Eng. Progr., 47, 63, 123 (1951). — Keyes, Pigford, Chem. Eng. Sci., 6, 215 (1957).

⁵ Norton, J. Am. Ceram. Soc., 36, 90 (1953). — Chem. Eng. News, 35, 7 (Sept. 9, 1957); 36, 42 (May 12, 1958).

⁶ Adzumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 304 (1937).
⁷ См. литературу (стр. 619).
⁸ Каммермейер, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 24, 55, 115 (1959).

где M_i и M_j — молекулярные массы компонентов i и j ; D_K — кнудсеновский коэффициент диффузии; β_{ij} — относительный коэффициент диффузии для случая истинного кнудсеновского течения.

В общем случае экспериментально определяемая скорость переноса (или разделения) является сложной функцией степени турбулизации газа в камерах пониженного давления, геометрической структуры перегородки и стенки адсорбции газа в ее порах, а также совокупности условий, влияющих на длину свободного пробега молекул. Общая скорость массопереноса зависит от интенсивности следующих процессов: 1) ламинарного или турбулентного течения газов в камерах высокого и низкого давления; 2) молекулярной диффузии через ламинарный пограничный слой в камере повышенного давления; 3) избирательной адсорбции на поверхностях соприкосновения перегородки с потоком газа в камере повышенного давления; 4) переноса адсорбата вдоль стенок пор под влиянием возникающего в результате адсорбции градиента концентрации; 5) переходного или кнудсеновского течения газа совместно с адсорбционным потоком; 6) избирательной адсорбции газа в камере низкого давления; 7) молекулярной диффузии через пограничный слой газа в камере пониженного давления; 8) турбулентного переноса в ядро потока в камере низкого давления.

Условия равновесия

Рассмотрим случаи разделения через микропористую перегородку. При данных температуре и давлении в каждой фазе будут иметь место определенные равновесные концентрации. Между концентрациями компонентов по обе стороны перегородки и средними арифметическими скоростями движения их молекул существует зависимость:

$$\frac{\bar{v}_i}{v_j} = \beta_{ij} = \frac{y_i}{x_i} \left(\frac{1-x_i}{1-y_i} \right) = \frac{Y}{X} \quad (\text{IX-34})$$

Здесь X и Y — относительные молярные концентрации компонентов в непродиффундировавшем и продиффундировавшем потоках, т. е. $X = x/(1-x)$ и $Y = y/(1-y)$. Для бинарной смеси $y_j = 1 - y_i$.

Если интенсивность адсорбции в порах перегородки превышает минимальный предел, необходимый для поддержания диффузионного или кнудсеновского потока, то адсорбционный поток, способствующий перемещению тяжелого компонента j , ухудшает разделение. Следовательно, относительный коэффициент диффузии легкого компонента i будет значительно меньше величины β_{ij} , полученной для чистого кнудсеновского потока. Здесь этот коэффициент будет равен экспериментальной величине β_{ij}^* , измеренной в условиях существования адсорбционного потока.

На основе общих соотношений пока не представляется возможным рассчитать конкретные системы при разделении газов с помощью перегородки. Поэтому рассмотрим частные случаи.

Случай I. Если в камерах высокого и низкого давления существуют условия турбулентности (отсутствуют продольные или поперечные градиенты концентраций) и если концентрации вещества в нисходящем потоке и в среде, перемещающейся через перегородку, равны, то относительный коэффициент диффузии α_{ij} можно найти из соотношения $\alpha_{ij} = Y/X$. Это соотношение имеет силу при некоторых значениях относительной (приведенной) величины давления $p_{пр} = p/\pi$. С помощью уравнения

(IX-31) можно найти выражение, из которого определяют α_{ij} :

$$\alpha_{ij} = \beta_{ij} - (\beta_{ij} - 1) \frac{y}{x} p_{пр} \quad (\text{IX-35})$$

где $\beta_{ij} = \sqrt{M_j/M_i}$ характерно для изотермического кнудсеновского потока.

В заключение следует отметить, что коэффициент α_{ij} становится равным α_{ij}^* , т. е. $D_{e, i}/D_{e, j}$, если адсорбционный поток играет заметную роль при данном распределении абсолютных давлений в перегородке.

Случай II. В условиях ламинарного течения в камерах, разделенных перегородкой, относительный коэффициент диффузии больше той величины, которая была бы получена в случае I.

Сопоставляя уравнение материального баланса, взятое в дифференциальной форме, с интегральным выражением баланса компонента по ступеням, можно получить уравнение Нейлора — Бэкера¹:

$$K_{i, n} = \frac{1-\theta}{\theta} \left[\left(\frac{x_{n+1}}{x_n} \right)^{\alpha/\varepsilon} - 1 \right] \quad (\text{IX-36})$$

Здесь $K_{i, n}$ — равновесное диффузионное отношение: $x_{n+1} = \theta y_n + (1-\theta)x_n$ при расчете ступеней вверх по каскаду; $\varepsilon = \alpha - 1$.

При использовании полимерных перегородок равновесное диффузионное отношение $K_i = y_i/x_i$. Величина K_i зависит от относительного коэффициента диффузии растворенного вещества α_{ij} , равного $D_{e, i}/D_{e, j}$.

Случай I. В условиях турбулентного течения основной массы вещества в камере высокого давления объемные расходы компонента j на входе в эту камеру ($V_{j, j}$) и на выходе из нее ($V_{j, o}$) равны [см. уравнение (IX-38)]. В этом случае уравнение Уэллера — Стейнера², справедливое для ламинарного течения, принимает вид:

$$\frac{y}{1-y} = \alpha_{ij} \left[\frac{x - p_{пр}y}{(1-x) - p_{пр}(1-y)} \right] = Y \quad (\text{IX-37})$$

Величину α_{ij} можно найти из уравнения (IX-35). Если принять такой метод расчета, то при определении числа теоретических ступеней можно получить некоторый запас по сравнению со случаем II.

Хакис и Кэммермейер³ экспериментально показали, что уравнение (IX-37) справедливо также и для микропористых перегородок, если величина α_{ij} равна отношению соответствующих проницаемостей или коэффициентов диффузии чистых газов, т. е. $D_{e, i}/D_{e, j}$. Эксперименты проводились при одинаковых величинах рабочей температуры и относительного давления над разделительной перегородкой. На основе экспериментальных данных (см. рис. IX-46) можно прийти к выводу, что в рассматриваемом случае преобладают условия турбулентного режима течения и что в уравнении (IX-37) α_{ij} равно $D_{e, i}/D_{e, j}$.

Случай II. При ламинарном течении внутри камер на поверхности перегородки существуют как продольные, так и поперечные градиенты концентраций. При таком движении ядра потока равновесную кривую

¹ Naylor, Backer, Am. Inst. Chem. Engrs J., 1, 95 (1955).

² Weller, Steiner, Chem. Eng. Progr., 46, 585 (1950).

³ Hucksins, Kammermeier, Chem. Eng. Progr., 49, 294 (1953).

Элементы сходства газовой диффузии и дистилляции (ректификации)

Общие элементы	Дистилляция (ректификация)	Диффузия газа (или растворенного вещества)	Общие элементы	Дистилляция (ректификация)	Диффузия газа (или растворенного вещества)
Поверхность, на которой происходит разделение	Поверхность раздела фаз	Поверхность перегородки	Соотношение потоков	—	Доля продиффундировавшего потока ($\theta = V/F$)
Элемент процесса разделения	Тарелка	Ступень	Минимальное число ступеней	Уравнение Фенске	Уравнение Фенске
Разделительное устройство	Колонна	Каскад	Конечное число ступеней ($\alpha \geq 2$)	Диаграмма Мак-Кэба — Тиле	Диаграмма Мак-Кэба — Тиле
Продукты разделения	Кубовый остаток и отгон	Фазы, богатые тяжелым и легким компонентом	Конечное число ступеней ($1 < \alpha < 2$)	Уравнение Смоукера или Кремзера 40—80%	Уравнение Смоукера или Кремзера 80—95%
Обогащенная фаза	Пар	Среда, продиффундировавшая в область низкого давления	Эффективность ступени	—	—
Обедненная фаза	Жидкость	Непродиффундировавшая среда, находящаяся в области высокого давления	Источник энергии	Кипятильник (теплота испарения)	Компрессор (механическая энергия)
Коэффициент разделения	Относительная летучесть (α)	Относительный коэффициент диффузии (α_{ij})	Поглотитель энергии	Конденсатор (теплота конденсации)	Промежуточный холодильный (тепловая энергия)
Константа равновесия	Равновесное испарение (K_D)	Равновесная диффузия (K_i)	Минимальная энергия разделения	—	$-RT \sum y_i \ln(V_i y_i)$, где V_i — коэффициент активности в паровой фазе
Силы, вызывающие течение фаз	Паровая фаза (давление); жидкая фаза (сила тяжести)	Газовая фаза (давление)	Термодинамическая эффективность	19% ($x_f = 0,05$)	Очень мала
Обратный поток	Флегмовое число	Коэффициент рециркуляции	Характеристика ступени	Площадь (по допустимой скорости пара)	Средняя площадь (по уравнению скорости)
			Оптимальный размер установок	Маленький или большой	Очень большой

рассчитывают по уравнению Уэллера — Стейнера:

$$\frac{V_{j,o}}{V_{j,f}} = \left(\frac{t_f - C/A}{t_o - C/A} \right)^E \left(\frac{t_f - \alpha_{ij} + B}{t_o - \alpha_{ij} + B} \right)^G \left(\frac{t_f - B}{t_o - B} \right)^H \quad (\text{IX-38})$$

где $A = (\alpha_{ij} - \varepsilon_{ij} p_{np})/2$; $B = (1 + \varepsilon_{ij} p_{np})/2$; $C = (\alpha_{ij}/2) - AB$; $E = [\varepsilon_{ij}(1 - p_{np})]^{-1}$; $G = [\alpha_{ij}(A - 1) + B]/(2A - 1)$; $H = B/(B - AB - C)$; $t = [(Az)^2 + 2Cz + B^2]^{1/2} - Az$; $z = V_{i,o}/V_{j,f}$.

Индексы f и o относятся к питающему и уходящему потокам в камере высокого давления на каждой ступени. Концентрацию компонента в обогащенном потоке y_i в нижней камере и степень деления потоков θ находят методом последовательных приближений по $V_{i,f}$, $V_{i,o}$, $V_{j,f}$ и $V_{j,o}$:

$$y_i = \frac{V_{i,f} - V_{i,o}}{(V_{i,f} - V_{i,o}) + (V_{j,f} - V_{j,o})} \quad (\text{IX-39})$$

$$\theta = \frac{(V_{i,f} - V_{i,o}) + (V_{j,f} - V_{j,o})}{V_{i,f} + V_{j,f}}$$

Методы расчета

Общая схема потоков для процесса разделения при использовании твердых перегородок показана на рис. IX-45. Эта схема пригодна в случае газовой диффузии через пористые перегородки или в случае диффузии паров с растворением через полимерные перегородки. Следует подчеркнуть, что указанные выше методы расчета предполагают выполнение условия $(\alpha - 1) \gg 1$. Когда $(\alpha - 1) \ll 1$, становятся оправданными дифференциальные методы, например, при расчете процесса разделения изотопов.

Методы расчета рассматриваемых процессов при заданной степени разделения идентичны методам расчета,

разработанным для процессов дистилляции, сорбции и экстракции (табл. IX-6).

Одноступенчатая и многоступенчатая диффузия. Для проведения одноступенчатых процессов газовой диффузии или диффузии паров с растворением используют простейшее оборудование. Как показано на рис. IX-46, для каждого потока на линии питания, находящейся под повышенным давлением, имеются компрессор и промежуточный холодильник. Установка может действо-

ТАБЛИЦА IX-7

Соотношения для построения равновесной кривой

Тип процесса	Характер потока	Структура перегородки	
		микропористая	полимерная
Одноступенчатый	Ламинарный	Уравнение (IX-36); α_{ij} по уравнению (IX-35)	Уравнения (IX-38), (IX-39)
	Турбулентный	Метод Хакинса — Кэммермейера	Уравнение (IX-37); опытные значения α_{ij}
Противоточный многоступенчатый	Ламинарный	Уравнение (IX-36); α_{ij} по уравнению (IX-35)	Уравнения (IX-38), (IX-39)
	Турбулентный	$\alpha_{ij} = Y/X$; α_{ij} по уравнению (IX-35)	Уравнение (IX-37); опытные значения α_{ij}
Истинный непрерывный	Ламинарный	Уравнение (IX-36); α_{ij} по уравнению (IX-35)	Уравнения (IX-38), (IX-39)
	Турбулентный	$\alpha_{ij} = Y/X$; α_{ij} по уравнению (IX-35)	$\alpha_{ij} = Y/X$; α_{ij} по уравнению (IX-35)

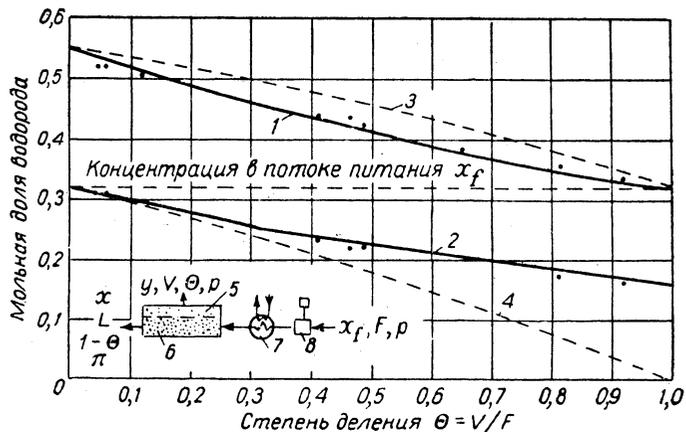


Рис. IX-46. Разделение газовых водородно-азотных смесей с помощью пористых перегородок из стекла Викор (одноступенчатая диффузия):

1 — y для турбулентного потока [уравнение (IX-37)]; 2 — x для турбулентного потока; 3 — y для ламинарного потока [уравнение (IX-35)]; 4 — x для ламинарного потока; 5 — перегородка; 6 — диффузионная ячейка; 7 — промежуточный холодильник; 8 — компрессор.

Точки соответствуют экспериментальным данным при 24° С.

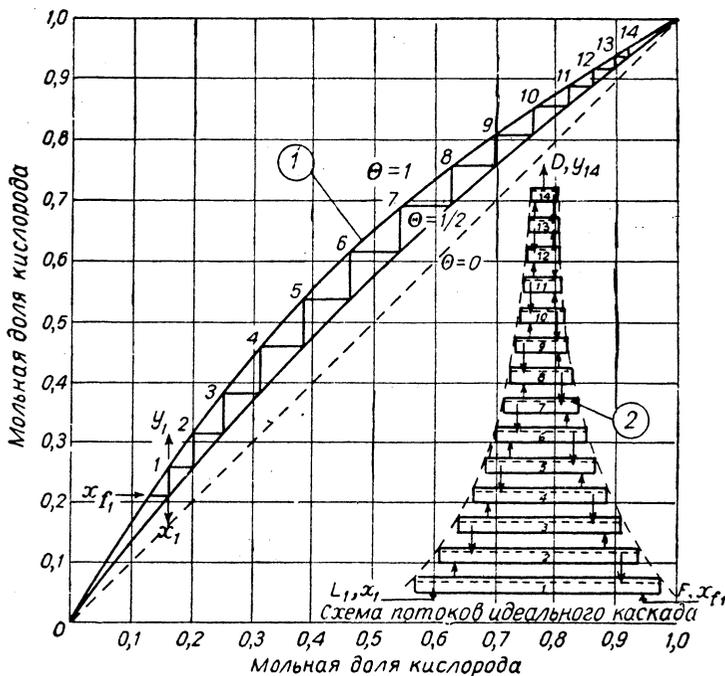


Рис. IX-47. Разделение воздуха с помощью полимерных перегородок (противоточная многоступенчатая диффузия):

1 — турбулентное течение [уравнение (IX-37)]; 2 — пористая или полимерная перегородка.

вать при любом соотношении давлений в системе и при любом разбавлении ее, обеспечивая соответствующую степень разделения.

В табл. IX-7 приведены равновесные соотношения применительно к ламинарному и турбулентному потокам. Аналоги этих соотношений применимы к равновесному кубу. При многоступенчатой диффузии отдельные установки соединяют последовательно без применения рециркуляции.

ляет непосредственно соединить друг с другом отдельные стандартные единичные ступени и получить постоянное соотношение внутренних потоков по каскаду. Хотя в случае такого прямоугольного каскада требуется компрессор, производительность которого выше минимальной производительности компрессора, применяемого в криволинейном (идеальном) каскаде, прямоугольный каскад оказывается экономически более выгодным с точки зрения общих затрат. Выбор метода расчета при

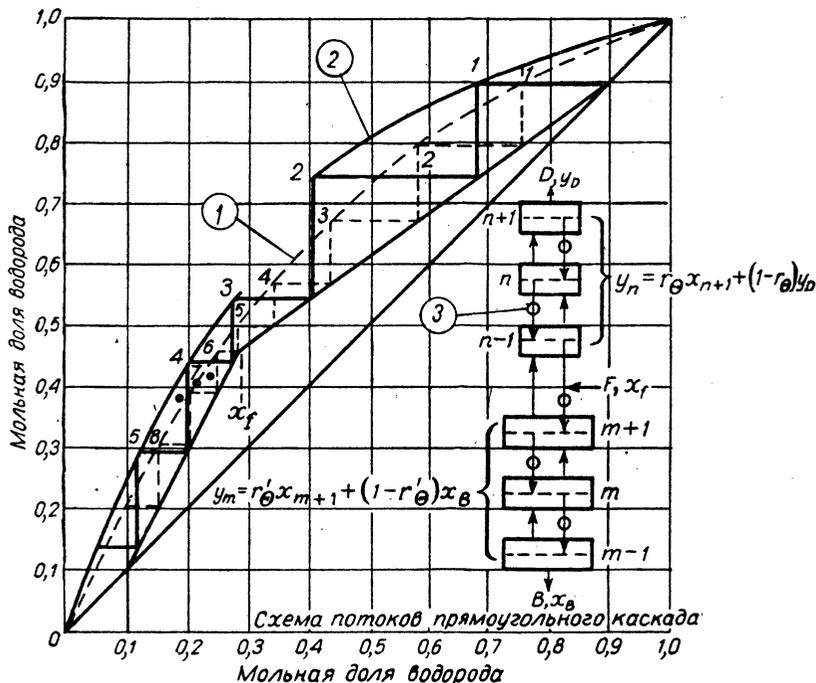


Рис. IX-48. Реальный процесс непрерывной многоступенчатой диффузии; вариант прямоугольного каскада с использованием пористых перегородок из стекла Викор (экспериментальные данные Хакисна и Кэммермейера): 1 — турбулентное течение [уравнение (IX-34)]; 2 — ламинарное течение [уравнение (IX-36)]; 3 — компрессор с промежуточным холодильником. Точки соответствуют экспериментальным данным.

Противоточная многоступенчатая диффузия. С целью повышения экономичности рассмотренного выше процесса разделения непродиффундировавший газ повторно подают на предыдущую ступень. В общем случае соотношение внутренних потоков по каскаду должно быть выбрано так, чтобы концентрация рециркулирующего газа, уходящего со ступени n , равнялась концентрации газа, поступающего на ступень $n-1$. При этом величина θ каждой ступени может меняться плавно или резко. Коэффициент рециркуляции обычно уменьшается при переходе от питающей ступени к последующим, для которых $(\alpha-1) > 1$, причем можно построить «гиперболическую контурную линию» (рис. IX-47) зависимости величины потока от площади перегородки для каждой ступени. Аналогичное распределение потоков наблюдают и в исчерпывающей секции. При построении равновесных кривых следует пользоваться табл. IX-7.

Реальный процесс непрерывной многоступенчатой диффузии. По экономическим соображениям в установках промышленного масштаба необходимо добиваться так называемого спрямления рабочей линии. Это позво-

использовании пористых или полимерных перегородок рекомендуется делать с помощью рис. IX-48 и табл. IX-6 и IX-7. По условию непрерывности процесса диффузии необходимо, чтобы выполнялись неравенства: в укрепляющей секции $\theta \geq 1/2$, в исчерпывающей секции $\theta \leq 1/2$.

Пример 1. Разделение изотопов урана. $U^{238}F_6$, встречающийся в природе совместно с $U^{235}F_6$, в концентрации 0,72%, обогащают методом газовой диффузии до концентрации 95% при постоянном относительном коэффициенте диффузии 1,004. Рассчитать минимальное число теоретических ступеней обогащения и число действительных ступеней, необходимых для непрерывного ведения процесса многоступенчатой диффузии, если эффективность ступени составляет 90%, а коэффициент рециркуляции в 1,10 раза превышает свое минимальное значение.

Решение. По равновесной кривой, рассчитанной для $\alpha=1,004$, с помощью y_f находим минимальное значение коэффициента рециркуляции 0,999970. По уравнению Смоукера можно получить, что в этом случае требуется 2879 ступеней. Это в 1,457 раза больше, чем в случае полной рециркуляции.

Пример 2. Разделение газов с помощью микропористых перегородок. Экспериментальные данные по разделению смесей водорода с азотом получены при использовании пористой перегородки из стекла Викор в одноступенчатой диффузионной ячейке. На питание поступает турбулентный поток газа при

абсолютном давлении $\pi=4,53$ ат с содержанием водорода 0,32 мольных доли. Определить влияние степени деления потоков θ на состав продифундировавшего газа при абсолютном давлении $p=1,01$ ат, если экспериментальное значение $\alpha_{ij}^* = 3,48$. Сравнить эти данные с результатами, получающимися в условиях ламинарного течения газа. Определить мощность компрессора, тепловую нагрузку промежуточного холодильника и площадь поверхности перегородки для разделения 0,454 кмоль/сек смеси водорода и азота при 23,89° С, если процесс осуществляют в одноступенчатой установке, используя перегородку толщиной 1,27 см, при степени деления 0,5. Для расчета принять, что стенка адиабатического сжатия и эффективность действия компрессора равны соответственно 0,75 и 0,85.

Решение (см. рис. IX-46). Применим метод Хакинса — Кэммермейера, поскольку по условию дано экспериментальное значение α_{ij}^* при турбулентном режиме течения газа. Из уравнения (IX-32) определим площадь A_p при ламинарном и турбулентном течении, исходя из средней величины градиента парциального давления ($D_{\text{водорода}} = 1,4 \cdot 10^{-7}$ м²/сек). Эта площадь равна соответственно 540 и 340 м². С помощью термодинамических соотношений находим, что мощность адиабатического одноступенчатого компрессора составляет 2468,3 квт, а тепловая нагрузка промежуточного холодильника 665,2 ккал/сек.

Производительность компрессора в условиях изотермического сжатия составила бы 80% от производительности его в условиях адиабатического сжатия. Все численные значения получены в расчете на коэффициент сжимаемости, равный единице для газовых смесей водорода и азота в указанном диапазоне изменения давлений и концентраций.

Пример 3. Разделение воздуха с помощью полимерных перегородок. Для спутников Земли необходим обогащенный воздух, минимальное содержание кислорода в котором составляет 95%. Сжатый воздух (21% О₂), находящийся при абсолютном давлении 8,06 ат, диффундирует через пластмассовую перегородку толщиной 0,254 мм. Диффузионная система представляет собой противоточный многоступенчатый каскад, работающий в условиях турбулентного режима. Путем сравнения концентрации рециркулирующей смеси с концентрацией потока, поступающего с предыдущей ступени, найти число теоретических ступеней и площадь перегородки первой ступени, если скорость получения обогащенного воздуха (95,5% О₂) при давлении 1,05 ат составляет 0,454 кмоль/день; при этом известно, что коэффициент $\alpha_{ij}^* = 2,1$ и эффективный коэффициент диффузии

$$D_{\text{кислорода}} = 1,76 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{сек}.$$

Решение. Равновесную кривую строим с помощью уравнения (IX-37) по экспериментальному значению α_{ij}^* . Полное графическое решение приведено на рис. (IX-47). Используя уравнение (IX-32) и исходя из среднего градиента парциального давления кислорода, находим, что общая площадь перегородки должна составить 63,174 м².

Пример 4. Разделение смеси водород — азот. Водород извлекают из смеси, содержащей 28,5% Н₂, в непрерывнодействующем многоступенчатом диффузионном каскаде путем пропускания газа над микропористой перегородкой. Принимая полный перепад давления между последовательными ступенями равным 3 ат, определить число ступеней обогащения и извлечения, если диффундирующий газ находится под давлением 1 ат и известно, что $\beta_{ij} = 3,74$. Коэффициент внешней рециркуляции принять равным 2,51 при условии, что смесь обогащается водородом до 90%. В то время как на выходе из исчерпывающей секции содержание водорода снижается до 10%. Расчет провести для ламинарного и турбулентного режимов.

Решение. Для нахождения величины α_{ij}^* при $p_{pp} = 0,25$ и некотором значении x используют уравнение (IX-35). Затем

по уравнению (IX-36) рассчитывают концентрацию y . Для определения числа теоретических ступеней вполне удовлетворительным является графический метод Мак-Кэба — Тиле.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПРОЕКТИРОВАНИЮ УСТАНОВОК

Газодиффузионные установки являются, как правило, уникальными, редко встречаются в смежных отраслях промышленности и, следовательно, не могут быть стандартизованы. Для полного экономического обоснования целесообразности применения данной установки или отдельного аппарата требуется провести расчет в масштабе завода. В этом случае даже дифференциальная стоимость отдельных ступеней установки представляется довольно высокой. Тем не менее диффузионный метод может быть экономически обоснован при промышленном разделении природных газов с целью получения двуокиси углерода, гелия и азота.

При выявлении оптимальных характеристик проектируемого завода необходимо тщательно рассмотреть некоторые особенности основного процесса и аппаратуры.

Так, при разделении паров следует учитывать их химическую стабильность, коррозионную активность, физические свойства, а также область, в которой происходит ожигание и сублимация.

При выборе перегородки необходимо принимать во внимание сопротивляемость коррозии, структуру химических активных продуктов и механическую прочность. Следует использовать такую конструкцию перегородки, которая является удобной при серийном производстве. Нужно также учитывать размеры пор и избирательную растворимость, чтобы обеспечить максимальную величину α_{ij}^* при разделении конкретной смеси паров в данных условиях.

При расчете ступени следует иметь в виду, что она должна работать при низком давлении, чтобы уменьшить адсорбционный поток. Давление в направленном вниз потоке должно быть меньше атмосферного, чтобы свести к минимуму обратную диффузию. Следует учитывать также число перегородок и их площадь, приходящуюся на одну ступень при оптимальных характеристиках процесса.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Barrett, Diffusion in and through Solids, Cambridge, London, 1941. — Benedict, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 43, 41 (1947). — Carman, Flow of Gases through Porous Media, New York, 1956. — Cohen, The Theory of Isotope Separation, New York, 1951. — Manegold, Kapillarsysteme, Bd. 1, Heidelberg, 1955.

ТЕРМОДИФФУЗИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Если два раствора различного состава, находящиеся при одной и той же температуре, вступают в диффузионное взаимодействие, то между ними возникает температурный градиент (эффект Дюфо). И наоборот, если к гомогенному раствору приложить температурный градиент, то в таком растворе обычно устанавливается градиент концентраций. Этот эффект называют термической диффузией (термодиффузией).

Явления термодиффузии используют для разделения веществ. Известны два основных метода термодиффузионного разделения.

По первому методу, называемому статическим, градиент температур устанавливают таким образом, чтобы исключались конвекционные потоки. Этот метод используют главным образом для определения термодиффузионной постоянной α .

По второму методу, называемому иногда методом обратного потока, осуществляют противоток нагретого и холодного вещества, в результате чего значительно увеличивается степень разделения. Обратный поток обычно возникает и поддерживается за счет градиента плотности,

обусловленного разностью температур. Этот метод положен в основу работы термогравитационных колонн, или колонн Клузиуса — Дикеля.

деленных полупроницаемой перегородкой (рис. IX-49,а)¹, а также параллельных горизонтальных пластин (рис. IX-49,с)² оказалось целесообразным в аппара-

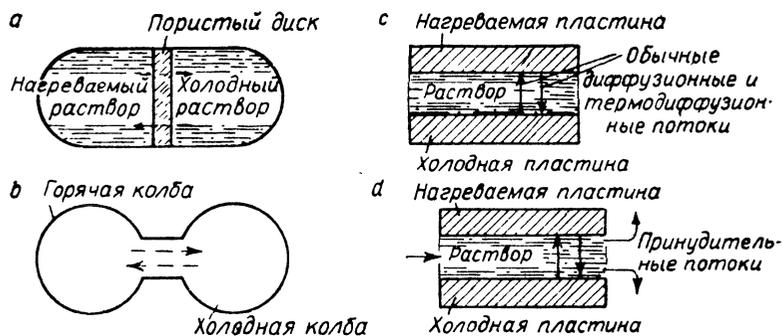


Рис. IX-49. Схемы термодиффузионных аппаратов, работающих по статическому методу:

а — ячейка с перемешиванием; б — устройство, состоящее из двух колб; с — горизонтальная плоско-пластинчатая ячейка без объемного потока; д — горизонтальная плоско-пластинчатая ячейка с объемным потоком.

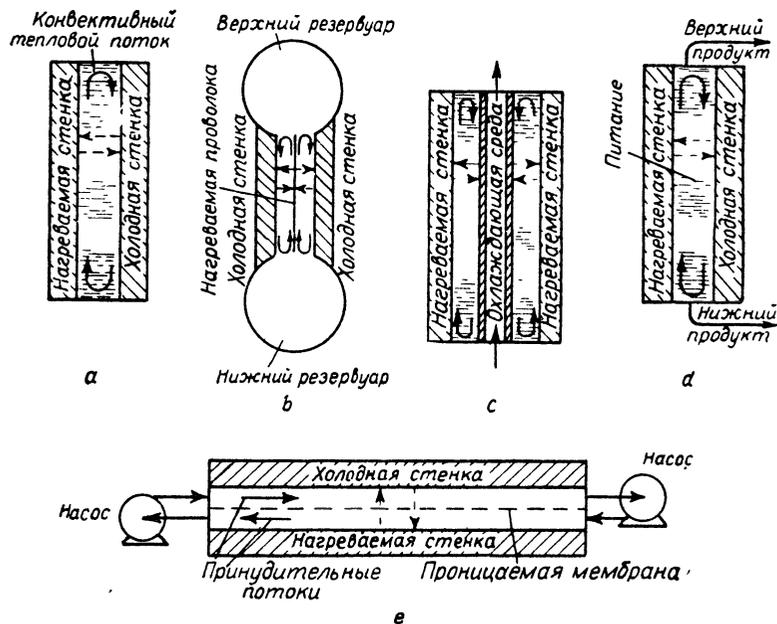


Рис. IX-50. Схемы противоточных термодиффузионных аппаратов:

а — пластинчатая термогравитационная колонна периодического действия; б — термогравитационная колонна периодического действия с нагреваемой проволокой; с — цилиндрическая термогравитационная колонна периодического действия; д — термогравитационная колонна непрерывного действия; е — горизонтальная колонна с принудительной циркуляцией.

АППАРАТУРА

Для термодиффузионного разделения веществ указанными выше методами применяют аппараты периодического и непрерывного действия.

На рис. IX-49 приведены схемы аппаратов, работающих по статическому методу. Применение двух ячеек, раз-

туре, предназначенной для исследования конденсированных систем. Модифицированный вариант этих аппаратов (рис. IX-49, б) используют для разделения газовых смесей³. Для непрерывного разделения веществ их

¹ Riehl, Z. Elektrochem., 49, 306 (1943).

² Tanner, Trans. Faraday Soc., 23, 75 (1927).

³ Chapman, Dootsen, Phil. Mag., 33, 248 (1917).

направляют между горизонтальными пластинами, одна из которых (верхняя) нагрета, а другая (нижняя) охлаждена (рис. IX-49, *d*)¹.

Обратный поток обычно возникает в результате естественной конвекции при вертикальном расположении нагреваемой и холодной стенок (рис. IX-50, *a*)². Первоначально такой аппарат, предназначенный для термодиффузионного разделения газов, представлял собой нагреваемую проволоку, расположенную в центре трубки (рис. IX-50, *b*)³. В настоящее время с этой целью используют концентрические трубки, одну из которых (внешнюю) нагревают электрическим током (рис. IX-50, *c*)⁴. Эти аппараты могут работать в условиях непрерывной подачи вещества (рис. IX-50, *d*)⁵. Обратный ток можно обеспечить также с помощью насосов (рис. IX-50, *e*)⁶. В этом случае горячую и холодную среды разделяют проницаемой мембраной, а нагреваемую стенку располагают снизу, обеспечивая турбулентное течение потока флегмы (обратного потока).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Скорость потока

Эту величину применительно к компоненту 1 (компоненту бинарного раствора с меньшей молекулярной массой) можно выразить с помощью термодиффузионной постоянной α :

$$J_{TD} = \alpha X_1 X_2 D \frac{d \ln T}{dx} \quad (\text{IX-40})$$

где J_{TD} — скорость потока, *м/сек*; X_1 и X_2 — мольные доли компонентов 1 и 2; D — коэффициент обычной диффузии, *м²/сек*; T — абсолютная температура, *°К*; x — пространственная координата в направлении потока, *м*.

Для анализа термодиффузионных явлений и оценки величины α были применены кинетическая теория газов и модель ячеечного строения жидкостей. Установлено, что при отсутствии какого-либо заметного различия в размерах частиц более тяжелые из них концентрируются в охлажденной области. При разделении веществ с одинаковой молекулярной массой в охлажденную область попадают молекулы большого размера. В общем случае разделение газовых смесей определяется различием молекулярных масс, а разделение жидкостей — различием в размерах молекул.

Кинетическая теория газов позволяет объяснить термодиффузионные явления в них как с качественной, так и с количественной стороны. Ячеечная модель строения жидкостей дает возможность только качественного анализа явления. Несмотря на это, в последнем случае удается получить несколько более ясную картину влияния основных факторов на термодиффузионные эффекты.

Ячеечная модель строения жидкостей предполагает, что каждая молекула временно удерживается в равновесном положении потенциальным полем окружающих молекул. При одной и той же температуре все молекулы имеют одинаковую кинетическую энергию — поэтому более тяжелые молекулы обладают большим количеством движения. Такие молекулы, получив импульс в направлении охлажденной области, проникнут в нее несколько дальше, чем молекулы с меньшей молеку-

лярной массой. Таким образом, более тяжелые молекулы будут концентрироваться в охлажденной области. В жидкостях основную роль играет стерический фактор, учитывающий размер частиц. Большая по размеру молекула, перемещающаяся в сторону более низких температур, проникает, несмотря на все препятствия, между молекулами и тоже задерживается в охлажденной области.

Величина α для газов. Термодиффузионная постоянная α может быть легко вычислена, если известна зависимость вязкости от температуры вида $\mu = kT^n$. Показатель степени из этого соотношения используют для расчета величины α :

$$\alpha \approx 1,5 \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} (1 - n) \quad (\text{IX-41})$$

Это уравнение получено для газовых смесей изотопов, но является достаточно точным и для других смесей. Иные расчетные соотношения, в том числе и уравнение, основанное на модели Сатерленда, можно найти в работе Джонса и Ферри¹.

Величина α для жидкостей. Достаточно результативные методы определения величины α для жидких систем основаны на молекулярной интерпретации переноса полного количества тепла². Ниже приведено уравнение³ для определения α в зависимости от величин энергии активации ΔU :

$$\alpha = \frac{M_1 V_2 + M_2 V_1}{2(M_1 X_1 + M_2 X_2) RT} \left(\frac{\Delta U_2}{V_2} - \frac{\Delta U_1}{V_1} \right) \quad (\text{IX-42})$$

$$\Delta U = R \left\{ \left[\frac{\partial \ln(\mu V)}{\partial (1/T)} \right]_P - PT \left[\frac{\partial \ln(\mu V)}{\partial P} \right]_T \right\} \quad (\text{IX-43})$$

Здесь V — молярный объем; R — универсальная газовая постоянная; ΔU — внутренняя энергия активации; μ — динамический коэффициент вязкости; P — давление. Индексы 1 и 2 относятся к легкому и тяжелому компонентам.

Аналогичный подход имеет место в теории Гильдебранда — Скетчарда, основанной на использовании энтропии по Флоури — Хаггинусу; эта теория позволяет оценить величину α для гомологических рядов пар с помощью измерений одного или двух членов ряда⁴.

Расчетные уравнения

Успешно разработанная в последнее время теория расчета термодиффузионной аппаратуры основана на совместном использовании уравнения скорости потока (IX-40), диффузионного закона Фика и соответствующих гидродинамических соотношений.

Статический метод. Ячейки статического типа (рис. IX-49) достигают равновесного состояния, когда скорость потока, обусловленного наличием обычной диффузии, становится равной скорости термодиффузионного потока. Из дифференциального уравнения, отвечающего равновесному состоянию этих потоков, можно найти следующую зависимость для определения величины α :

$$\alpha = \frac{\ln q_{ст}}{\ln (T_{гор}/T_{хол})} \quad (\text{IX-44})$$

Здесь $T_{гор}$ — абсолютная температура нагретой (горячей) зоны; $T_{хол}$ — абсолютная температура холодной

¹ Jones, US Pat. 2723033, Nov. 8, 1955.

² Korsching, Wirtz, Angew. Chem., 52, 499 (1939).

³ Clusius, Dickel, Naturwiss., 26, 546 (1938).

⁴ Bramley, Brewer, J. Chem. Phys., 7, 553 (1939).

⁵ Powers, Wilke, Am. Inst. Chem. Engrs J., 3, 213 (1957).

⁶ Jury, Von Halle, Chem. Eng. News, 34, 3606 (1956).

¹ Jones, Furry, Rev. Mod. Phys., 18, 151 (1946).

² Denbigh, Trans. Faraday Soc., 48, 1 (1952).

³ Dougherty, Drickamer, J. Phys. Chem., 59, 443 (1955).

⁴ Dougherty, Drickamer, J. Chem. Phys., 23, 295 (1955).

Типичные значения термодиффузионной постоянной α , полученные в статических ячейках

Компоненты системы		Агрегатное состояние	Содержание компонента 2, мол. %	ΔT , град	Среднеарифметическая температура, °C	α	Литература
1	2						
H ₂	D ₂	Газ	50	85	57,8	0,173	Grew, Ibbs, Thermal Diffusion in Gases, Cambridge, 1952
He	N ₂	»	50	86,1	57,2	0,36	
Ar	CO ₂	»	50	—	10	0,019	
C ₆ H ₆	C ₇ H ₁₆	Жидкость	50	12,2	38,9	-0,3 ¹	Huse, Trevo, Dric-kamer, Rev. Sci. Instrum., 21, 60 (1950)
H ₂ O	HCl	»	0,18	6,1	22,8	1,28	
CH ₃ CH ₂ OH	CCl ₄	»	50	2,8	35	3,69	Whitaker, Pigford, Ind. Eng. Chem., 50, 1026 (1958)

¹ Знак минус означает, что компонент 1 концентрируется в холодной области.

зоны; $q_{ст}$ — статический коэффициент разделения, определяемый по соотношению:

$$q_{ст} = \frac{X_{гор} (1 - X_{хол})}{(1 - X_{гор}) X_{хол}} \quad (IX-45)$$

где $X_{гор}$ и $X_{хол}$ — мольные доли компонента для горячей и холодной зон.

Типичные значения термодиффузионной постоянной α для шести различных систем приведены в табл. IX-8.

Метод обратного потока. Для описания процесса разделения в термогравитационных колоннах Клузиуса — Дикеля предложено несколько феноменологических теорий. Путем преобразования дифференциального уравнения в частных производных получено уравнение переноса, которое связывает полный поток τ компонента 1 в сечении колонны, перпендикулярном к ее стенкам, с концентрацией, размерами колонны и физическими свойствами системы (через параметры H и K)¹:

$$\tau = H X_1 X_2 - K \frac{\partial X_1}{\partial y} \quad (IX-46)$$

Предположения, необходимые для решения этого уравнения, подробно рассмотрены в работе Пауэрса².

Периодический процесс. Для стационарных условий полный коэффициент разделения q_T выражают через параметры H^0 , K^0 и длину колонны L :

$$\ln q_T \equiv \ln \frac{X_B (1 - X_H)}{(1 - X_B) X_H} = \frac{H^0 L}{K^0} \quad (IX-47)$$

Здесь:

$$H^0 = \frac{\alpha \beta_T \rho g (2\omega)^3 B (\Delta T)^2}{61 \mu T} \equiv a B (2\omega)^3 \quad (IX-48)$$

$$K^0 = \frac{\beta_T^2 \rho g^2 (2\omega)^7 B (\Delta T)^2}{91 D \mu^2} + 2\omega \rho D B \equiv a' B (2\omega)^7 + b' B 2\omega \quad (IX-49)$$

где $\beta_T = \partial \rho / \partial T$, кг/(м³·град); ρ — плотность, кг/м³; g — ускорение силы тяжести в направлении, параллельном пластинкам колонны, м/сек²; ω — половина расстояния между стенками термогравитационной колонны, м; B — ширина термогравитационной колонны, м; a , a' и b' —

размерные постоянные. Индексы «н» и «в» относятся к нижней и верхней частям колонны.

При выводе этих соотношений не учитывалось влияние концентрации на профиль плотностей. Кроме того, предполагалось, что физические свойства данной системы остаются неизменными и соответствуют среднеарифметической температуре¹.

Рассматриваемые уравнения применяют непосредственно к расчету колонн с плоскими пластинами (рис. IX-50, а, d). Для расчета аппаратов с нагреваемой проволокой и концентрическими цилиндрами (рис. IX-50, б, с) получены специальные соотношения. Для приближенного расчета большинства колонн с концентрическими цилиндрами можно использовать также уравнения (IX-47) — (IX-49).

Время, необходимое для достижения стационарного состояния, очень сильно зависит от размера колонны. Для колонны периодического действия, оба конца которой соединены с резервуарами (рис. IX-50, б), время релаксации t_p можно определить так (при условии $0,7 > X_1 > 0,3$):

$$t_p = \frac{m_B m_n L}{(m_B + m_n) K^0} \quad (IX-50)$$

где m_B и m_n — масса вещества в верхнем и нижнем резервуарах, кг; L — длина колонны, м; K^0 — параметр, определяемый по уравнению (IX-49).

Известны и другие выражения для определения времени приближения системы к состоянию равновесия².

Было установлено, что величины, рассчитанные с помощью рассмотренных выше теоретических соотношений, достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным, если параметры H^0 и K^0 , определяемые из уравнений (IX-48) и (IX-49), скорректированы эмпирическим путем. Указания о введении эмпирических поправок можно найти в работе Дрикеймера и др.³ применительно к газовым системам и в работе Пауэрса⁴ применительно к жидкостям.

Непрерывный процесс. Используя уравнение переноса (IX-46) для анализа аппаратов непрерывного действия,

¹ Emery, Ind. Eng. Chem., 51, 651 (1959).

² Powers, Proceedings of the Joint Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids, Institution of Mechanical Engineers, London, 1957, p. 198.

³ Drickamer, Mellor, Tung, J. Chem. Phys., 18, 945 (1950).

⁴ Powers, Univ. Calif. Radiation Lab. Rept, UCRL-2618 (August, 1954).

¹ Furry, Jones, Onsager, Phys. Rev., 55, 1083 (1939).

² Powers, Univ. Calif. Radiation Lab. Rept, UCRL-2618 (August, 1954).

можно получить достаточно точное общее уравнение, связывающее концентрацию компонентов на концах колонны с массовым расходом потока по колонне σ и физическими параметрами процесса. Общее решение этого уравнения имеет сравнительно сложный вид. Поэтому были получены частные решения, некоторые из которых приведены Джонсом и Ферри. Ниже будет рассмотрено лишь одно из этих решений.

Для колонн с одинаковыми размерами (H и K) и одной и той же скоростью потока в сечениях, расположенных выше и ниже ввода исходной смеси, справедливо выражение (при условии $0,7 > X_1 > 0,3$):

$$X'_B - X'_H = \frac{H}{2\sigma} \left(1 - \exp \frac{-\sigma L}{2K} \right) \quad (IX-51)$$

где X' — массовая доля.

При использовании этого уравнения обычно предполагают, что величины H и K не зависят от наложенного потока, и поэтому их можно соответственно приравнять к H^0 и K^0 . Характер зависимости величины потока от скорости, вытекающий из анализа последнего выраже-

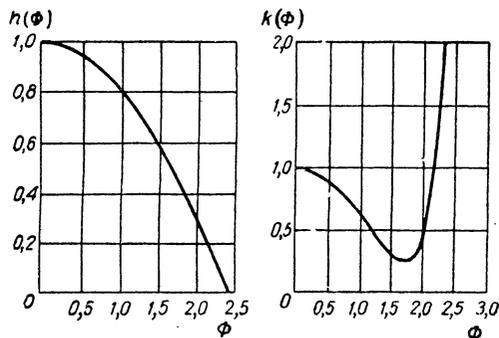


Рис. IX-51. Зависимость поправочных множителей $h(\Phi)$ и $k(\Phi)$, обусловленных наличием потока, от Φ .

ния, подтверждается экспериментальными данными, полученными для колонн непрерывного действия¹. Однако, чтобы получить количественное соответствие между расчетными и опытными данными, необходимо не только ввести поправки в теоретические значения H^0 и K^0 , как это было рекомендовано при рассмотрении периодического процесса, но учесть еще и влияющие скорости потока в колонне на величины H и K . Поскольку H^0 и K^0 представляют собой значения H и K , соответствующие нулевой скорости потока, постольку при наличии потока поправочные функции $h(\Phi)$ и $k(\Phi)$ определяются соотношениями $H = h(\Phi)H^0$ и $K = k(\Phi)K^0$. Функции $h(\Phi)$ и $k(\Phi)$, полученные полуэмпирическим путем, показаны на рис. IX-51. При этом величину Φ можно вычислить по формуле:

$$\Phi = - \frac{6! \mu \sigma}{2\beta_T \rho g (2\omega)^3 B \Delta T} \quad (IX-52)$$

При использовании процесса термодиффузии в условиях промышленного разделения веществ обычно требуются многоступенчатые установки. Этот вопрос подробно рассмотрен Джонсом и Ферри.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВОК

На основе теоретических уравнений, предложенных Джонсом и Ферри, в работе Красней — Эрджена¹ получены уравнения, позволяющие провести экономический расчет процесса термодиффузии применительно к случаю, когда по всей колонне $X_1 \ll 1$. Результаты этой работы распространены Пауэрсом и Вилке на случай, когда $0,7 > X_1 > 0,3$.

Считая затраты, приходящиеся на единицу площади S , строго определенными и принимая, что эксплуатационные расходы $\rho_p/2\omega$ не зависят от конструктивных особенностей колонны (расстояния между пластинами 2ω , ширины колонны B и длины ее L), можно вычислить минимальную величину суммарных расходов с помощью системы уравнений:

$$(2\omega)^7 - 5 \frac{b'}{a'} (2\omega) - 6 \frac{b'}{a'} \cdot \frac{\rho_p}{S} = 0 \quad (IX-53)$$

$$\frac{b'}{a'} = 9! \left(\frac{D\mu}{\beta_T g \Delta T} \right)^2 \quad (IX-54)$$

$$B = \frac{(2,78) 6! \mu \bar{T} \sigma (X_B - X_H)}{\alpha \beta_T \rho g (\Delta T)^2 (2\omega)^3} \quad (IX-55)$$

$$L = \frac{2,54 \rho D (2\omega) B}{\sigma} \left[\frac{a'}{b'} (2\omega)^6 + 1 \right] \quad (IX-56)$$

В работах Красней — Эрджена, Джонса и Ферри приведены численные примеры расчета термодиффузионной аппаратуры, предназначенной для концентрирования разбавленных смесей газообразных изотопов. Судя по данным этих авторов, уравнения (IX-53) — (IX-56) вполне можно использовать для расчета термодиффузионных газовых заводов. Предположение о независимости фиксированной величины расходов, приходящихся на единицу площади поверхности S , от расстояния между пластинами, по-видимому, неправильно при очень малых величинах ω ($2\omega < 0,127$ см). В связи с этим неслучайно при расчете термодиффузионных установок для разделения жидкостей получают несколько необычный результат (см. ниже).

Пример. Рассчитать термодиффузионную установку, предназначенную для переработки 119 240 л/день смеси гептан — бензол с концентрацией компонентов 50 мол. %. Следует отметить, что данный расчет не представляет непосредственного интереса для промышленности, поскольку смесь гептан — бензол легко разделяется дистилляцией; однако он имеет практическое значение в связи с разделением ароматических и алифатических углеводородов, при котором встречаются большие трудности (например, при разделении смазочных масел).

Использованные для расчета формулы основаны на уравнении (IX-51) и поэтому справедливы, если $0,7 > X_1 > 0,3$ и скорости потока в сечениях не меняются. Расход верхнего продукта составляет 59620 л/день при содержании гептана 70 мол. %. Расход нижнего продукта также составляет 59 620 л/день, но при содержании гептана 30 мол. %. Следовательно, $X_B - X_H = 0,40$. Для дальнейшего решения задачи принято, что $\Delta T = 117,8$ град и $T = 313,8^\circ \text{K}$.

Считают, что энергетические затраты ρ_p на нагревание и охлаждение среды превышают стоимость топлива приблизительно в два раза (исходя из расчета 1,19 долл. за 1 млн. ккал). Тогда для ρ_p получают величину, равную $7,44 \cdot 10^{-4}$ долл. $\cdot \text{м}^2 \cdot \text{день}$.

Предполагается, что затраты на оборудование не зависят от величины 2ω . Тогда стоимость 1 м² пластины составит 645 долл. Это значение в 10 раз превышает величину, которую можно получить при расчете по опубликованным ранее кривым стоимости теплообменной поверхности²; по-видимому, здесь учитываются затраты, связанные с использованием вспомогательного оборудования, проектированием, ростом индекса цен и т. д.

¹ Powers, Wilke, Am. Inst. Chem. Eng. J., 3, 213 (1957).

¹ Krasney, Ergen, Phys. Rev., 58, 1078 (1940).

² Chilton, Chem. Eng., 56, 97 (1949).

Отсюда для S получают величину, равную 3,92 долл/(м² · день). Эти данные, а также значения ряда параметров системы, взятые из литературы, использованы при решении уравнений (IX-53)–(IX-56). В результате получены оптимальные конструктивные размеры установки, указанные в табл. IX-9.

ТАБЛИЦА IX-9

Результаты расчета завода производительностью
119 240 л/день смеси гептан — бензол

Основные параметры	Оптимальные данные	Реальные данные
Расстояние между пластинами 2ω , см	0,0183	0,079
Ширина колонны B , м	$1,33 \cdot 10^5$	$1,60 \cdot 10^3$
Длина колонны L , м	0,0143	5,15
Общая площадь BL , м ²	$1,90 \cdot 10^3$	$8,25 \cdot 10^3$
Тепловая нагрузка, ккал/ч	$1,33 \cdot 10^8$	$1,33 \cdot 10^8$
Капитальные затраты, долл.	1 230 000	5 320 000
Суточные эксплуатационные затраты, долл.:		
топливо и охлаждающая вода	7 670	7 670
постоянные затраты	743	3 230
Затраты на переработку 100 л, долл.	7,06	9,16

Хотя колонна с расчетными величинами $L=1,43$ см и $B=133$ км при расстоянии между пластинами $2\omega=0,0183$ см может оказаться оптимальной, она не будет представлять практического интереса. Следует иметь в виду, что при увеличении расстояния между пластинами будет уменьшаться ширина колонны и возрастать ее высота. Затраты здесь будут тем больше, чем больше расстояние между пластинами. Величина расстояния между пластинами, равная 0,079 см (табл. IX-9, последняя графа), выбрана в известной мере произвольно, но с учетом максимального практического ее значения. Величины B и L рассчитаны по уравнениям (IX-55) и (IX-56). Результаты этих расчетов приведены в табл. IX-9 для сравнения с оптимальными данными.

Использованные для расчетов экономические данные являются весьма приблизительными, однако дают представление относительно порядка величины затрат. Из рассмотренного примера видно, что термическая диффузия представляет собой дорогостоящий процесс.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Jones, Fuggy, Rev. Mod. Phys., 18, 151 (1946)¹. — Grew, Ibbes, Thermal Diffusion in Gases, Cambridge, 1952². — De Groot, L'Effect Soret. Thesis, Amsterdam, 1945. — A. M. Розен, Теория разделения изотопов в колоннах, Атомиздат, 1960.

¹ Русский перевод: К. Джонс, В. Ферри, Разделение изотопов методом термодиффузии, ИЛ, 1947.

² Русский перевод: К. Э. Грю, Т. Л. Иббс, Термическая диффузия в газах, ИЛ, 1956.

ДИАЛИЗ

ВВЕДЕНИЕ

Диализом называют процесс разделения растворенных веществ, существенно отличающихся друг от друга по молекулярным массам, путем диффузии этих веществ

В последнее время диализ используют в металлургии для выделения минеральных кислот из водных растворов и в химико-фармацевтической промышленности для получения коллоидных органических веществ.

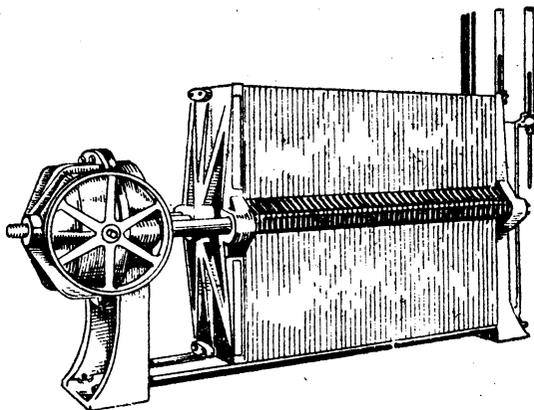


Рис. IX-52. Установка для диализа в собранном виде.

из раствора через полупроницаемые мембраны. В промышленности до 1955 г. диализ применяли для выделения каустической соды из смеси ее с гемицеллюлозой, а также для очистки свекловичного сахара. Сначала в качестве мембраны использовали пергаментную бумагу в специальных аппаратах, называемых диализаторами (рис. IX-52 и IX-53). Несколько позже стали применять микропористые поливинилхлоридные мембраны.

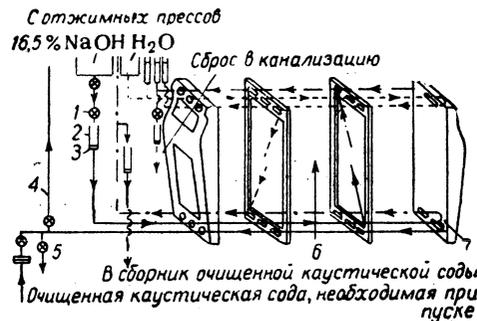


Рис. IX-53. Схематическое устройство диализатора:

1 — игольчатый вентиль; 2 — измерительная трубка; 3 — диафрагма; 4 — мерное стекло; 5 — дренажный вентиль; 6 — пергамент; 7 — трехходовой кран.
—•— очищенная каустическая сода; — каустическая сода, поступающая на очистку; - - - - отработанный раствор; - - - - вода.

Процесс диализа зависит от соотношения скоростей диффузии растворенных веществ. Наибольший эффект этот процесс дает при разделении низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ, находящихся в растворе. Полное разделение возможно только в том случае, если молекулы последних настолько велики, что не могут пройти через поры мембраны.

Степень разделения или степень извлечения низкомолекулярного растворенного вещества определяет производительность диализатора. В большинстве случаев эта производительность очень низка, поскольку скорость переноса в диалитических ячейках сравнительно мала. Например, промышленный диализатор с площадью мембраны 78,97 м² в состоянии переработать 136,27 л/ч каустической соды с концентрацией 15—20% (при степени извлечения ~90%).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Если между концентрированным водным раствором веществ с различными молекулярными массами и разбавленным раствором этих веществ поместить полупро-

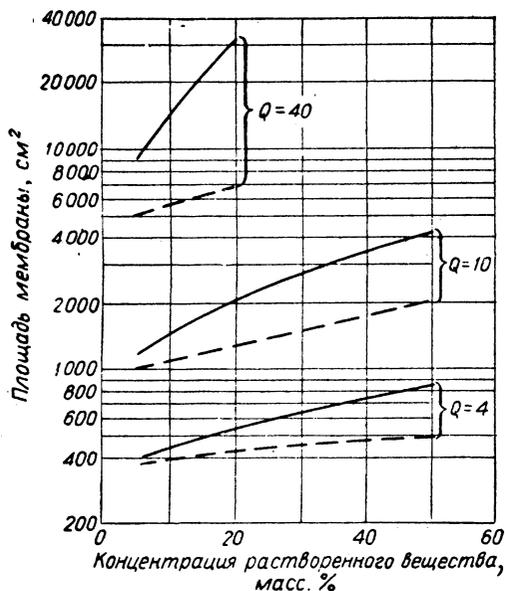


Рис. IX-54. График для определения площади мембраны при степени извлечения 90% и плотности потока 100 г/мин:

--- приближенный метод [уравнение (IX-58)];
— точный метод (Лейн и Ригл).

ницаемую мембрану (целлофан или пергаментная бумага), то между ними установится градиент концентраций. Под действием этого градиента растворенные вещества будут диффундировать через мембрану в сторону разбавленного раствора (с разными скоростями переноса). В то же время вода будет перемещаться через мембрану в направлении, противоположном движению растворенных веществ.

Скорость массопереноса через мембрану можно найти из уравнения Фика:

$$\frac{dN}{dt} = -DA \frac{dC}{dz} \quad (IX-57)$$

где N — число киломолей перенесенного вещества; t — время, сек; D — коэффициент диффузии, м²/сек; A — площадь мембраны, м²; C — концентрация, кмоль/м³; Z — расстояние в направлении диффузионного потока, м.

При стационарном процессе массопереноса через мембрану с помощью уравнения (IX-57) можно получить:

$$W = U_0 A \Delta C_{cp} \quad (IX-58)$$

где W — масса вещества, переносимая в единицу времени, кг/сек; U_0 — общий коэффициент скорости переноса при диализе, м/сек; A — площадь мембраны, м²; ΔC_{cp} — средняя логарифмическая разность концентраций, равная $(\Delta C_1 - \Delta C_2)/2,3 \lg(\Delta C_1/\Delta C_2)$, кг/м³ (ΔC_1 и ΔC_2 — разности концентраций на входе и выходе).

Это уравнение справедливо при непрерывном разделении разбавленных растворов. Его можно также применить для расчета периодического процесса диализа. В последнем случае ΔC_1 и ΔC_2 определяют начальную и конечную разности концентраций.

При диализе концентрированных растворов перенос растворенного вещества через мембрану сопровождается диффузией растворителя в обратном направлении. При этом диффузионный поток растворителя понижает скорость переноса растворенного вещества и тем самым вызывает необходимость в увеличении площади мембраны. На рис. IX-54 для сравнения приведены данные, полученные по уравнению (IX-58) для разбавленных растворов, и данные, вычисленные по уравнению для концентрированных растворов¹. По оси ординат отложены величины площади мембраны, рассчитанные приближенно по уравнению (IX-58) и точно по методу Лейна и Ригла при условии, что из питающего потока плотностью 100 г/мин извлекается 90% растворенного вещества. Параметр Q представляет собой отношение коэффициентов диффузии растворителя (воды) и растворенного вещества.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА

При использовании уравнения (IX-58) для расчета аппаратуры необходимо знать общий коэффициент скорости переноса в процессе диализа растворенного вещества. В случае отсутствия экспериментальных данных этот кинетический коэффициент можно оценить, зная величины коэффициентов диффузии веществ в растворе и свойства используемой мембраны. По аналогии с теплопередачей полное сопротивление переносу массы через мембрану можно выразить как сумму сопротивлений пленок жидкости с каждой стороны мембраны и сопротивления самой мембраны:

$$\frac{1}{U_0} = \frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_2} \quad (IX-59)$$

Суммарный коэффициент переноса в пленках U_1 находят опытным путем для растворов, вязкость которых по порядку величины такая же, как у воды в жидком состоянии. В этом случае используют соотношение:

$$U_1 = 1000D \quad (IX-60)$$

Коэффициент U_2 , характеризующий скорость процесса диализа через мембрану (пленку), можно найти по уравнению:

$$U_2 = \frac{60DFV'}{hz} \quad (IX-61)$$

где F — отношение скоростей обратной и прямой диффузии; V' — относительный объем мембраны, занятый

¹ Lane, Riggle, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 24, 53, 127 (1959).

порами; h — фактор извилистости пор, учитывающий отношение длины капилляров к толщине мембраны во влажном состоянии; z — толщина мембраны во влажном состоянии.

Для достижения наибольшей точности величины V' , h и z следует определять в каждом случае экспериментально, хотя для некоторых типов мембран их можно найти с помощью табл. IX-10. Дело в том, что толщина набухшей мембраны z , а следовательно и объем

ТАБЛИЦА IX-10

Свойства пленок промышленного изготовления¹

Типы пленок	Толщина в сухом состоянии, мкм	Толщина во влажном состоянии z , мкм	Относительный объем, занятый порами V'	Фактор извилистости пор h	Диаметр пор, Å
Целлофан фирмы «Дюпон»					
300P.D. ²	19,1	39,6	0,52	3,8	38
450P.D.	26,7	49,5	0,46	3,4	46
600P.D.	35,6	72,5	0,51	4,9	33
300P.U.D. ³	17,8	43,2	0,59	3,9	48
450P.U.D.	25,4	61,0	0,58	3,5	51
Целлофан фирмы «Эйвиско»					
300P.-1	25,4	50,7	0,50	4,1	31
450P.-1	39,4	78,6	0,50	3,8	32
600P.-1	99,0	178,0	0,44	2,4	29
Бесшовная трубка	19,1	35,6	0,46	4,3	33
Пергаментная бумага фирмы «Патерсон»					
30Ib	50,8	68,5	0,26	2,0	36
40Ib	59,7	85,0	0,30	3,4	30
60Ib	90,0	127,0	0,29	3,0	22
Денитрированная нитроцеллюлоза					
легкая	53,4	94,0	0,43	2,6	35
тяжелая	91,5	165,0	0,44	2,2	33

¹ Эти пленки не применяют для растворов каустической соды.

² Буквами P.D. обозначаются проклеенные материалы.

³ Буквами P.U.D. обозначаются непроклеенные материалы.

V' зависят от свойств молекулы, подвергаемой диализу. Фактор извилистости h меняется в зависимости от направления и формы капилляров мембраны. Совершенно не обязательно, чтобы этот фактор оставался одним и тем же у мембран, изготовленных из одинакового материала, если толщина их разная. Подвергаемая диализу молекула, например молекула каустической соды, влияет как на толщину мембраны в набухшем состоянии, так и на извилистость пор. При проведении опытов по определению требуемых свойств мембраны общий коэффициент переноса в пленках U_1 существенно уменьшают путем интенсивного перемешивания или принимают согласно уравнению (IX-60).

Коэффициент сопротивления Факсена F можно вычислить по следующему уравнению:

$$F = 1 - 2,104 \left(\frac{s}{S} \right) + 2,09 \left(\frac{s}{S} \right)^3 - 0,95 \left(\frac{s}{S} \right)^5 \quad (\text{IX-62})$$

где s — диаметр диффундирующей молекулы (частицы), Å; S — средний диаметр пор мембраны, Å.

Графическая зависимость, соответствующая уравнению (IX-62), показана на рис. IX-55.

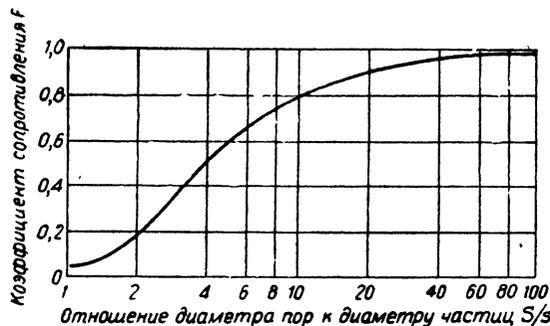


Рис. IX-55. График, построенный по уравнению Факсена.

Диаметр пор можно найти экспериментально с помощью уравнений (IX-60) — (IX-62). Для этого необходимо знать диаметр молекул, составляющий примерно 10—50% от диаметра пор, и свойства мембраны. Типичные величины диаметра молекул указаны в табл. IX-11.

ТАБЛИЦА IX-11

Коэффициенты диффузии неэлектролитов в зависимости от их молекулярной массы

Молекулярная масса	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$, см ² /сек	Диаметр молекулы, Å	Молекулярная масса	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$, см ² /сек	Диаметр молекулы, Å
10	2,20	2,9	10 000	0,11	28,5
100	0,70	6,2	100 000	0,05	62,0
1 000	0,25	13,2	1 000 000	0,025	132

Диаметр молекул, если в этом есть необходимость, можно определить следующим образом.

Для твердых веществ (таких как сахар и мочевины):

$$s = 1,465 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{IX-63})$$

Для жидкостей:

$$s = 10^{-8} V_m^{1/3} \quad (\text{IX-64})$$

Здесь M — молекулярная масса; ρ — плотность, г/см³; V_m — молярный объем при температуре кипения, см³.

Величину кинетического коэффициента U_1 , характерного для процесса диализа, можно определить по уравнению (IX-60) с помощью опытных значений коэффициентов диффузии D , ряд которых приведен в гл. VI. При отсутствии опытных данных коэффициенты диффузии можно рассчитать по соответствующим уравнениям, если известна молекулярная масса растворенного вещества. Здесь следует отметить лишь наиболее распространенные в расчетной практике уравнения: Сток-

са — Эйнштейна¹, Арнольда², Пауэлла, Роузверса и Эйринга³.

В общем случае коэффициенты диффузии D с достаточной степенью точности могут быть рассчитаны по данным, приведенным в табл. IX-11. Эти данные получены в результате построения зависимости коэффициентов диффузии от молекулярной массы. В таблице приведен также средний диаметр молекул растворенных веществ.

Следует отметить, что при диффузии электролитов эффективный диаметр молекулы зависит от степени гидратации электролита; поэтому здесь необходимо исходить из молекулярной массы гидратированной соли⁴.

ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ДИАЛИЗА

При рассмотрении вопроса о целесообразности применения процесса диализа в каждом данном случае определяющую роль играют два фактора: первый из

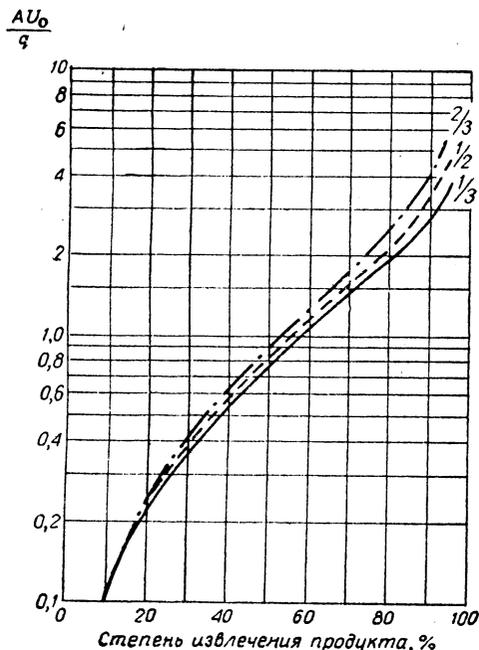


Рис. IX-56. Зависимость площади мембраны от степени извлечения продукта при диализе.

Числа на кривых выражают отношение скоростей питающего потока и воды.

них касается размеров необходимой аппаратуры, второй — степени разделения, которая может быть достигнута. Обычно при расчете диализатора вначале определяют размеры аппарата, а затем рассчитывают возможную степень разделения низко- и высокомолекулярных веществ, находящихся в растворе.

Размеры аппаратов

Расчет основных размеров аппаратов, необходимых для диализа, состоит из трех стадий: а) определение коэффициентов по уравнению (IX-61); б) расчет площади мембраны при различных степенях извлечения продукта и различном соотношении скоростей питающего потока и воды; в) определение оптимального размера аппарата путем сопоставления капитальных затрат и стоимости продукта, теряемого из-за неполноты извлечения его.

Для исследовательских целей площадь мембраны можно рассчитать приближенно по уравнению (IX-58). При точных расчетах следует пользоваться более полным уравнением, учитывающим обратную диффузию растворителя¹. На рис. IX-56 показана зависимость площади мембраны, рассчитанной по приближенному методу, от степени извлечения продукта (при различных соотношениях скоростей питающего потока и воды) в виде функции $AU_0/q=f(x)$, где A — площадь мембраны, $см^2$; U_0 — общий коэффициент скорости диализа, $см^3/мин$; q — объемный расход питающего раствора, $см^3/мин$; x — степень извлечения продукта, %.

Степень разделения

Кинетику процесса разделения двух растворенных веществ путем диализа можно описать уравнением (IX-58). Для данной площади мембраны справедливо равенство:

$$\left(\frac{W}{U_0 \Delta C_{cp}}\right)_{\text{Раств. в-во 1}} = \left(\frac{W}{U_0 \Delta C_{cp}}\right)_{\text{Раств. в-во 2}} \quad (\text{IX-65})$$

Расчетная степень разделения двух растворенных веществ зависит от коэффициента диффузии каждого вещества. Для смеси коэффициенты диффузии чистых веществ можно брать только в том случае, когда между растворенными веществами нет взаимодействия. Примером такого взаимодействия является общий ионный эффект, наблюдающийся в смеси хлористого натрия и соляной кислоты.

АППАРАТУРА

Диализ в промышленных условиях обычно ведут в непрерывных противоточных диализаторах, рассмотренных в свое время Волратом², Эйноном³ и Бассетом⁴. В общем случае они состоят из ряда соединенных параллельно ячеек, разделенных мембранами и заполненных соответственно водой и раствором. Конструкция диализатора аналогична рамному фильтрпрессу. Диализатор промышленных размеров, выпускаемый фирмой «Брозайтес машин компани» (по внешнему виду сходен с диализатором, показанным на рис. IX-52), имеет мембрану площадью $78,97 м^2$. В 1960 г. появились промышленные образцы установок с поливинилхлоридными мембранами, площадь которых составляет $92,90 м^2$. Фирма «Грейвер» выпускает лабораторные диализаторы с поливинилхлоридной мембраной площадью $0,335 м^2$.

¹ Von Wogan, Ber. deut. physik. Ges., 6, 542 (1908).

² Arnold, J. Am. Chem. Soc., 52, 3937 (1930).

³ Powell, Rosewears, Eyring, Ind. Eng. Chem., 33, 430 (1941).

⁴ Washburn, J. Am. Chem. Soc., 31, 322 (1909).

¹ Lane, Riggle, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 24, 55, 127 (1959).

² Wollrath, Chem. Met. Eng., 43, 303 (1936).

³ Eynon, J. Soc. Chem. Ind., 52, 173T (1933).

⁴ Bassett, Chem. Met. Eng., 45, 254 (1938).

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализом называют процесс разделения ионизированных веществ с помощью электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны разделяющей его перегородки. Хотя процесс этот известен давно, в промышленных масштабах его стали применять лишь с момента появления мембран (пористых перегородок), изготовленных из ионообменных материалов. Такие мембраны обладают низким электрическим сопротивлением и сравнительно высокой избирательностью в отношении переноса ионизированных веществ только одного заряда (положительного или отрицательного). Несмотря на большие потенциальные возможности электродиализа, применяют его, главным образом, для обессоливания воды с начальной концентрацией солей 0,1—0,5%.

Области использования мембран и их уникальные свойства были предсказаны биологами. Принцип, положенный в основу процесса обессоливания, описан Мейером¹. Первоначально мембраны изготовляли путем желатинирования ионных красителей в коллоиды². В 1949 г. Уайлли и Пэтнуод³ приготвили диски из гранулированных ионообменных смол, выпускаемых промышленностью; эти диски были заключены в полимерную матрицу. К этому же времени стали известны некоторые свойства ионообменных мембран, описанные сотрудниками фирмы «Ионикс». Затем эта фирма начала осуществление обширной программы по синтезу и применению мембран, а несколько позже стала разрабатывать оборудование, предназначенное для использования мембран.

СВОЙСТВА ИОННЫХ МЕМБРАН

У ионных мембран есть два уникальных свойства: электропроводность и избирательность в отношении переноса ионов. Характер проявления этих свойств определяется составом и концентрацией растворов, контактирующих с мембранами.

Электропроводность

Ионообменные смолы, из которых в основном (на 60—70%) состоят мембраны, представляют собой гидратированные сильные электролиты, находящиеся в твердом состоянии и обладающие свойствами серной кислоты или каустической соды. Мембраны можно изготовить также со свойствами слабых электролитов, таких как аммиак или уксусная кислота. Однако спрос на эти мембраны будет, видимо, ограничен, поскольку их свойства меняются в зависимости от величины рН.

Обычно применяемые смолы представляют собой полистирол, молекулы которого сшиты дивинилбензолом, что делает их нерастворимыми. Ионообменные смолы, пропускающие катионы, получают сульфированием полистирольной смолы, в результате чего к одному бензольному кольцу полимера присоединяется примерно одна сульфокислотная группа. Содержание кислоты в смоле составляет ~5 мг-экв/г. Смолы, пропускающие анионы, содержат четыре аммонийные группы, химически связанные с полистирольной смолой. Содержание

аммонийных групп в смоле составляет 1—3 мг-экв/г.

Электрическое сопротивление мембран можно измерить, погрузив их в определенный раствор при фиксированном расстоянии между электродами (рис. IX-57).

К электродам подключают постоянное напряжение, устанавливая необходимый ток плотностью, например, 100—1000 а/м². Через определенное время, скажем через 1 мин, измеряют падение потенциалов на электродах. Опыт повторяют после извлечения мембраны. Падение потенциала на мембране представляет собой разность между этими двумя перепадами потенциалов. Искомое электрическое сопротивление определяют как частное от деления разности потенциалов на силу тока. Сопротивление можно измерить также с помощью переменного тока частотой 1000 гц. Однако метод постоянного тока позволяет более точно моделировать реальные условия, при которых работает мембрана.

Типичные значения удельного электрического сопротивления мембран приведены в табл. IX-12.

Следует отметить, что в качестве единицы удельного сопротивления мембраны принят ом·м². Это означает, что сопротивление мембраны равно ее удельному сопротивлению, деленному на площадь поперечного сечения в направлении, перпендикулярном плотности электрического тока. Например, электрическое сопротивление мембраны площадью 0,46 м², имеющей удельное сопротивление 9,2·10⁻⁴ ом·м², составляет 0,002 ом.

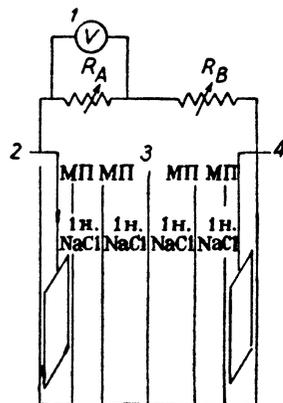


Рис. IX-57. Электрическое сопротивление ионных мембран:

1 — вольтметр со шкалой 0—1400 мв; 2 — катод; 3 — ионная мембрана; 4 — анод.
 $R_A = 1000 + 10000 \text{ ом}$; $R_B = 50000 + 100000 \text{ ом}$; МП — мембрана из пергаментной бумаги.

ТАБЛИЦА IX-12

Электрическое сопротивление мембран

Ионная мембрана	Ион, проходящий через мембрану	Удельное сопротивление $\rho \cdot 10^4, \text{ ом} \cdot \text{м}^2$
Анион	HCl	H ⁺ 1,86
	NaOH	Na ⁺ 8,36
	NaCl	Na ⁺ 13,94
Катион	HCl	Cl ⁻ 4,65
	NaOH	OH ⁻ 5,57
	NaCl	Cl ⁻ 12,08
	Na ₂ SO ₄	SO ₄ ⁻ 20,44

¹ Плотность тока 970 а/м².

¹ Meyer, Natural and Synthetic High Polymers, vol. 4, New York, 1950.

² Sollner, J. Electrochem. Soc., 97, 139C (1950).

³ Wyllie, Patnode, J. Phys. a. Colloid. Chem., 54, 204 (1950).

Избирательность

Идеальной ионной мембраной называется такая мембрана, которая способна пропускать ионы лишь одного заряда. Это свойство обусловлено эффектом равновесия Доннана между ионными группами, фиксированными в мембране, и ионами, находящимися в растворе.

ТАБЛИЦА IX-13

Избирательность мембран

Ионная мембрана	1 н. раствор	Ион, проходящий через мембрану	Ион утечки	Число переноса ионов утечки ¹
Анион	NaCl, NaOH	Na ⁺	OH ⁻	0,31
	Na ₂ SO ₄ , NaCl	Na ⁺	Cl ⁻	0,05
	NaCl, Na ₂ SO ₄	Na ⁺	SO ₄ ⁻	0,003
	MgSO ₄ , MgCl ₂	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	0,12
Катион	NaCl, HCl	Cl ⁻	H ⁺	0,52
	HCl, NaCl	Cl ⁻	Na ⁺	0,009
	NaCl, MgCl ₂	Cl ⁻	Mg ⁺⁺	0,0002

¹ Плотность тока 970 а/м².

Избирательность условно можно охарактеризовать числом переноса ионов, для которых мембрана считается непроницаемой. Число переноса равно доле этих ионов от общего количества ионов (положительных и отрицательных), проходящих через мембрану. Например, идеальная мембрана из сульфированного полистирола должна быть непроницаемой для отрицательных ионов. В этом случае число переноса для отрицательных ионов $t_- = 0$. Аналогично мембрана из смолы с четырьмя аммонийными группами, непроницаемая для положительных ионов, должна иметь в идеальном случае число переноса $t_+ = 0$. Если число переноса равно 0,3, то это означает, что 30% ионов, проходящих через мембрану (расчет ведут по законам Фарадея), относятся к ионам утечки, для которых мембрана предполагается непроницаемой.

Для измерения избирательности мембран используют специальную аппаратуру (рис IX-57). Ячейку заполняют по одну сторону от мембраны раствором данного состава, по другую сторону — раствором иного состава. После прохождения электрического тока растворы, соприкасающиеся с мембраной, сливают и анализируют. Число переноса ионов утечки равно отношению количества этих ионов, измеренного при анализе, к общему количеству перенесенных ионов, которое находят по закону Фарадея. Типичные значения чисел переноса ионов утечки приведены в табл. IX-13.

Совершенно очевидно, что в нейтральных растворах утечка является небольшой. Однако величина утечки водородных ионов через мембраны, препятствующие перемещению катионов (например, через мембраны, изготовленные из смол с четырьмя аммонийными группами), доходит иногда до 50%. Аналогичное утверждение справедливо в отношении мембран, препятствующих перемещению анионов (например, мембран, изготовленных из смол с сульфокислотой); утечка гидроксильных ионов в этом случае составляет примерно 30%. Утечка, по-видимому, будет высокой в том случае, когда на-

встречу потоку больших, медленно перемещающихся ионов (например, ионов натрия) идет поток малых, быстро перемещающихся ионов (например, гидроксильных). Электрическая утечка через мембраны существенно ограничивает их применение, поскольку в промышленности широко используют кислотные и щелочные растворы. Недавно фирма «Ионикс» сообщила, что можно приготовить мембраны с числами переноса для водородных и гидроксильных ионов не более 0,05. Такие мембраны, если их применение экономически оправдано, должны представлять значительный интерес для химической промышленности.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Электролиз

Ионные мембраны найдут, по-видимому, практическое применение для электролиза водного раствора хлористого натрия, поскольку в этом процессе можно получить свободную от солей каустическую соду, не требующую последующей очистки. Процесс, схематически показанный на рис. IX-58¹, пока не нашел широкого промышленного применения, главным образом, из-за того, что мембрана подвергается воздействию хлора; кроме того, здесь имеет место электрическая утечка гидроксильных ионов.

В рассматриваемом процессе ионы натрия движутся через мембрану, препятствующую прохождению анионов, к катоду, на котором происходит образование каустической соды. Свежий раствор хлористого натрия по-

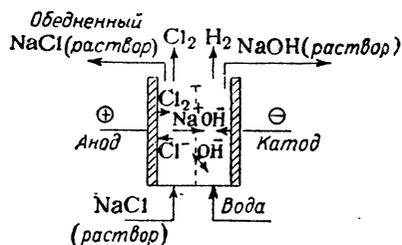
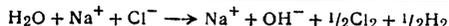
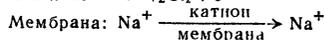
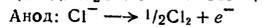
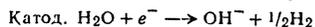


Рис. IX-58. Схема электродиализа водного раствора хлористого натрия.



дают в специальную секцию, где на аноде образуется газообразный хлор.

Обессоливание морской воды

Схематически процесс обессоливания морской воды показан на рис. IX-59¹. Применяемый с этой целью аппарат состоит из 300—600 секций, расположенных между электродами. Для снижения электрических потерь омического характера поперечный размер секций составляет всего лишь 1,016 мм. Как видно из рисунка,

¹ Mason, J. d. a., Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 24, 55, 156, 161 (1959).

мембраны, проницаемые для положительно заряженных ионов, чередуются с мембранами, проницаемыми для отрицательно заряженных ионов. Питающую воду подают в секции параллельно. Под действием э. д. с. постоянного тока ионы натрия перемещаются к катоду, а ионы хлора — к аноду. В каждой следующей секции

тока катионы A^+ и B^+ перемещаются к катоду, а анионы C^- и D^- — к аноду. Продукты AD и BC удерживаются в отдельных секциях в силу избирательного действия мембран.

Реакции этого типа пока не нашли промышленного применения.

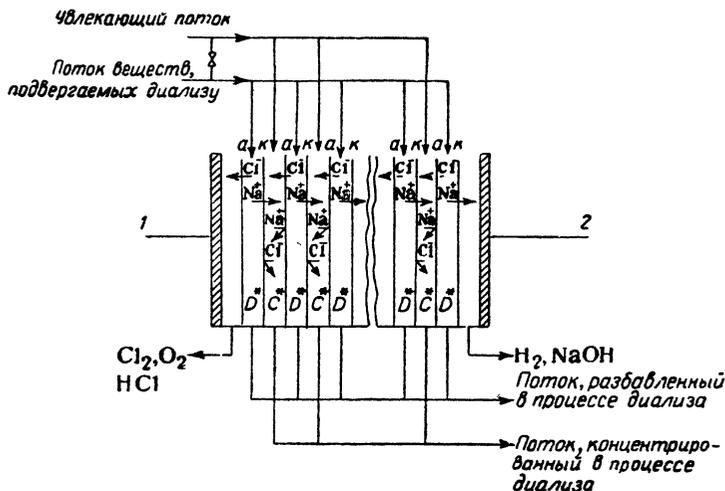


Рис. IX-59. Схема процесса обессоливания морской воды на установке с большим числом мембран:

1 — анод; 2 — катод; а — мембрана, пропускающая анионы; к — мембрана, пропускающая катионы; D* — ячейка разбавления; C* — ячейка концентрирования.

соль удаляется из питающей воды и удерживается в оставшихся секциях, так как мембраны являются непроницаемыми. В обычных условиях при обработке соленой воды с концентрацией соли $2 \cdot 10^{-1}\%$ получают продукт, содержащий $5 \cdot 10^{-2}\%$ соли, и концентрат, содержащий 1% соли. Расход электроэнергии составляет $1,3 \text{ квт} \cdot \text{ч}$ на 1000 л питающего раствора при плотности тока 160 а/м^2 .

Одним из неожиданных факторов, свойственных рассматриваемому процессу, является возможность достижения таких условий, при которых начинается разложение воды. Это происходит в том случае, когда число ионов, перенесенных электрическим током через мембрану, превышает число ионов, перенесенных из раствора к мембране в результате диффузии и конвекции.

Для оптимизации процесса обессоливания целесообразно применять многоступенчатый процесс¹.

Реакции обмена

К реакциям обмена относят реакции типа $A^+C^- + B^+D^- \rightarrow A^+D^- + B^+C^-$. В принципе такие реакции можно вести непрерывно в аппаратуре, предназначенной для обессоливания воды. Следует отметить, что при проведении реакций обмена многократно повторяющаяся ячейка состоит из четырех секций и четырех мембран, тогда как при обессоливании воды ячейка состоит из двух секций и двух мембран. Как видно из рис. IX-60, питающие растворы AC и BD поступают в первую и третью секции, а реагенты удаляются из второй и четвертой. Под действием э. д. с. постоянного

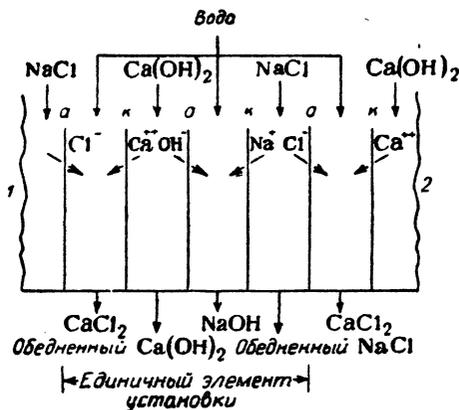


Рис. IX-60. Мембранная ячейка для получения каустической соды из известки и хлористого натрия по реакции обмена:
1 — катод; 2 — анод.

Фракционирование ионных смесей¹

Фракционирование катионов изображено схематически на рис. IX-61. Ячейка состоит из ряда секций, которые разделены мембранами, проницаемыми для катионов. В этом случае катионы стремятся пройти по-

¹ Mason, Kirkham, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 24, 55, 179 (1959).

¹ Mason, Juda, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 24, 55, 158 (1959).

следовательно через все мембраны при своем движении к катоду, но увлекаются обратно потоком раствора. Ионный поток через каждую мембрану пропорционален

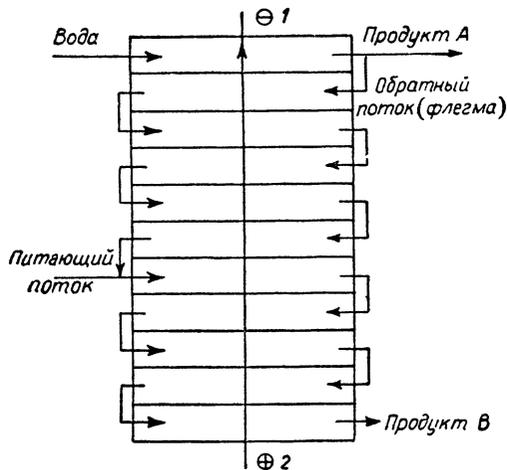


Рис. IX-61. Установка для ионного фракционирования:
1 — катод; 2 — анод.

произведению подвижности на концентрацию отрицательных ионов.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРОВ

Для электродиализатора, содержащего N единичных ячеек, причем N может быть больше 100, справедливы следующие простые уравнения, позволяющие определить:

производительность

$$Q = \frac{IAN}{26,456} \text{ г-экв/ч} \quad (IX-66)$$

общий перепад потенциалов

$$\Delta E = E_D + I(R_M + R_P)N \text{ в} \quad (IX-67)$$

потребляемую мощность

$$L = \frac{IA}{1000} E_D + I(R_M + R_P)N \text{ кВт} \quad (IX-68)$$

Удельная потребляемая мощность:

$$L_{уд} = 0,0265I(R_M + R_P) \text{ кВт/г-экв} \quad (IX-69)$$

Здесь I — плотность тока, а/см^2 ; A — поперечное сечение мембраны, см^2 ; N — число единичных ячеек; E_D — сумма потенциалов разложения и перенапряжения на электродах, в (предполагается малой по сравнению с перепадом напряжения на N ячейках); R_M — сопротивление мембраны, $\text{ом} \cdot \text{см}^2$; R_P — сопротивление раствора, $\text{ом} \cdot \text{см}^2$.

При проведении расчетов предполагают, что перепад потенциалов, необходимый для переноса ионов из области низкой концентрации в область высокой концентрации, мал по сравнению с перепадом потенциалов вдоль мембран.

Концентрационный перепад потенциалов E_C дается уравнением Нернста:

$$E_C = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \approx 0,059 \lg \frac{C_2}{C_1} \text{ в} \quad (IX-70)$$

где R — газовая постоянная; F — постоянная Фарадея; C — концентрация.

В литературе отсутствуют данные для сравнения этого термодинамического концентрационного потенциала с потенциалом, действующим вдоль мембраны в электродинамических условиях.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

О. И. Дмитренко, В. А. Каргин. Колл ж. 13, 259 (1951). — И. И. Жуков, Усп. хим. 12, 265 (1943). — В. А. Каргин, Т. А. Матвеева, ДАН СССР, 105, 294 (1955).

УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбер (ы)**
барботажный
к. п. д. тарелок (табл.) 424, 425
насадочный
скорость массопередачи (табл.) 420, 421
определение высоты рабочей части 412, 413
пленочные 427
распылительный
данные по абсорбции 426
с мешалкой 426, 427
холодильник 427
- Абсорбция**
двух реагирующих газов 400—401
сопровождаемая реакцией
первого порядка 399
второго порядка 400, 401
сопровождаемая химической реакцией 422
- Агент сорбирующий** 535
- Адсорбенты, физические свойства (табл.)** 526—528
- Адсорбер однослойный** 549
- Адсорбция**
во взвешенном слое 552
диффузия
в парах, скорость реакции 563, 564
в плотном слое 543
в твердой фазе 562, 563
скорость, уравнения 541, 542, 562, 563
паровая в жидкой фазе, уравнение 541—543, 563, 564
изотермы 535
коэффициент
диффузии 541, 542
распределения 541
линейная изотерма 556
линейное равновесие, уравнение 564
массопередача из движущейся фазы 541
методы расчета, уравнения 554 сл.
молекулярные сита 524, 525
неподвижного слоя корреляция, уравнение 545
осевая дисперсия 543
параметр механизма 544
равновесие (табл.) 537, 538
уравнение 540
реакция в пограничной зоне 541
с движущимся слоем сорбента 552, 557
скорость внешнего переноса, уравнение 543
скорость реакции, уравнение 544
с неподвижным слоем, материальный баланс 561
уравнения 536
фактор равновесия 567—569
фактор разделения, уравнения 564, 565
- Адсорбция**
CO₂ на активированном угле 570, 571
Аналогия Рейнольдса 408
- Анемометр (ы)**
крыльчатый 129
счетчик
водяной 129
с качающимся крылом 129
термоанемометр 129, 130
- Аппарат с погружным сжиганием** 599
- Аппараты**
выпарные 280 сл.
дисковые — каскадные 286
пленочные 286
с пароструйным компрессором 297
типы 282
для сублимации 603, 604
термодиффузионные 619—621
расчеты 621—623
- Барометр**
анероидный 127
ртутный 126
- Бассейны**
охладительные
с разбрызгиванием, проектирование, конструкции 485—487
режим работы, номограмма 487
- Башни**
охладительные 480
с естественной тягой 483, 484
с искусственной тягой 481, 482
тепловой баланс 479
- Вакуум-кристаллизатор** 594
непрерывного действия
с вертикальной мешалкой 596
с принудительной циркуляцией 596
периодического действия 595
- Вакуум-насосы** 606
- Вакуумная камера**
отвод водяного пара и неконденсирующихся газов 606
форма, конструкция 606
- Вакуумная проводимость системы** 149
- Вибротранспортеры** 309, 310
- Влагосодержание**
абсолютное 471
критическое 493 (табл.) 500, 509
равновесное 500, 509, 510

Влажность

в промышленном кондиционировании воздуха 492
относительная, атмосферного воздуха районов СССР
(табл.) 495, 496

Вода

растворимость неорганических соединений (табл.)
60—63

удельный объем (табл.) 32
чистая, давление паров (табл.) 58, 59

Водослив (расход)

прямоугольный 136, 137
треугольный 136, 137

Воздух, влажный, влагосодержание (табл.) 472, 473, 477**Выпаривание 280 сл.****Высота единицы переноса (ВЕП)**

уравнения 403, 413—417
эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) 403

Выщелачивание

многоступенчатое
противоточное 581
прямоточное 581
одноступенчатое 580, 581
расчет
аналитический 578
графический 580
треугольная диаграмма Понсона — Савари 581

Вязкость

воды (водяного пара) 110, 111

газа, зависимость
от давления 28, 29
от температуры 28, 29

газов 106, 107 (номограмма), 110
расчет 27—29

динамические коэффициенты 27—29

жидкостей 108, 109 (номограмма), 112
влияние температуры 26

определение по уравнению Томаса 26
уравнение Тамура и Курата 27

измерение см. Вискозиметр 138

коэффициент
динамический 137, 138
кинематический 138

суспензий, уравнение Кунитца 27
эмульсий, расчет 27

Газ идеальный 138**Гигрометры**

механические 478
электрические 479

Гидравлический удар, уравнение Жуковского 177, 178**Гидроумягчитель «Дорра — Оливера» 551****Гиперсорбция 551****Градирия**

производительность, размеры 482, 483
теплопередача, уравнение Меркеля 479, 480

Гранулятор 589**Давление, см. также Манометры**

датчики 127
динамическое 125
избыточное (манометрическое) 125
критическое, расчет 11, 12
насыщенного водяного пара (табл.) 475
насыщенных паров чистых веществ 25, 26
перепад
определение см. также Расходомеры 130—132
способ отсчета 135

Давление

напора у (расчет)
входа (сужение) 150
выхода (расширение) 151, 152
диафрагм 152
задвигжек 153—156
перегородок 156
решеток 155
фитингов 153—155
статическое (жидкости) 125, 127, 128

Движение, баланс количества, уравнения 140—142**Диаграмма**

теплового напряжения 491
 $I - x$ для влажного воздуха 474
Кара 29
Лидерсона 15
Лу 15
Тен-Брока 218—220
треугольная Понсона — Савари 581
фугитивности 330
эффективных температур 489, 490

Диализ 624—627

коэффициент переноса, расчет 625—627

Диализатор 624**Диафрагмы**

кольцевые 134
коэффициент расхода 132—133
сегментные 134
селективные 437—439
тройных систем 432, 433, 438, 439
эксцентрические 134

Дистилляция

высоковакуумная 607—613
молекулярная
обновление поверхностного слоя 609
свободный пробег молекул, расчет 608, 609
непрерывная, расчет 339
периодическая, уравнение материального баланса 338, 341

Диффузия

абсорбция, сопровождаемая реакцией, уравнения 399, 401

вихревая 543

в плотном слое 543

в потоке

ламинарном 397, 398
турбулентном 398, 399

газовая

многоступенчатая 616—618
одноступенчатая 616

уравнение материального баланса 613, 614

гомогенная, уравнение 395

движение по насадке 399

ионная 543

коэффициенты см. также Коэффициенты 15, 403, 411

неустановившаяся, уравнение 396

скорость

закон Фика 614

массопереноса 614, 615

сопротивление 545

установившаяся, уравнения 396

Жидкости

ньютоновские классы, уравнения 156—158

неньютоновские, коэффициент теплоотдачи, расчет 218

Жидкость

идеальная 137, 138

Закон

- Генри 383—384, 414
- Гюи 583
- Кирхгофа 228
- массопереноса 614, 615
- Ньютона 82, 83, 185
- Рауля 412
- смещения Вина 228
- Стефана — Больцмана 228
- Стокса 182, 185
- Фика 614, 621

Змеевики

- коэффициент теплопередачи 274, 278, 279
- определение, уравнения 216
- спиральные 274
- трубчатые 274

Зона комфорта, эффективная температура, диаграмма 488, 489

Излучательная способность поверхностей (табл.) 228—231

Излучение

- абсолютно черной поверхности, уравнение 233, 234
- аммиака 243
- водяного пара 240—241
- в топках паровых котлов, уравнение 247
- двуокси углерода 238—241
- газов 237—243
- геометрический фактор, уравнения 232—237
 - между двумя параллельными плоскостями 233
 - между двумя перпендикулярными прямоугольниками 234
 - между поверхностями твердых тел 232—237
- светящего пламени 243—245

Изотермы

- адсорбции 535, 539
- Лангмюра 536, 543
- линейная 556

Ионная проводимость 408

Ионообмен 523, 524

- аниониты 523
- катиониты 523, 524
- материалы, физические свойства (табл.) 529—534
- режим вымывания 566
- скорость в неподвижном слое 545
- смесей 539
- умягчение воды 552
- уравнение 536

Ионообменник

- однослойный 549
- с гидравлическим тараном 554
- с движущейся лентой 554
- с пульсирующим слоем 554

Ионный обмен, равновесие, уравнение 540

Кавитация, безразмерный комплекс (табл.) 179—181

Колонна (ы)

- абсорбционные, расчет 383
- для ректификации под вакуумом 607
- ионообменная см. Ионообменник
- насадочные см. также Насадки 464
 - коэффициенты массоотдачи (табл.) 468
 - скорость массопередачи, уравнение 413
- пульсационные 464, 465
- массообмен (табл.) 468
- распылительные 423
- скорость экстракции (табл.) 462—464

Колонна (ы)

- расчет
 - высоты 412—415, 417, 418
 - гидравлического сопротивления 412
 - диаметра 412
- роторно-дисковые 465
- смесительные, многоступенчатые 465
- со смоченными стенками 465
- с цилиндрическим ротором 465
- тарельчатые 423, 464 см. также Тарелки
- термогравитационные 622
- экстракционная
 - двойная 456, 457
 - исчерпывающая 453—455
 - укрепляющая 545, 546

Компенсатор

- из отбортованных колец 257
- линзовый 257
- плоские кольца 257
- сегментный 257
- типы 257
- торoidalный 257

Комплекс Стокса — Эйнштейна 408

Конвекция 191, 196

- Кольборна уравнение 200, 201
- Нуссельта уравнение 201, 209

Конденсатор(ы), коэффициент теплоотдачи 210—213

Конденсация паров, коэффициент теплоотдачи, расчет 210—213

Константа

- Генри 383
- Стефана — Больцмана 228

Коэффициент

- абсорбции CO₂ растворами (табл.) 422
- активности 433, 434, 436
- зависимость от концентрации 320
- зависимость от состава, уравнения 320, 321
- зависимость от температуры, уравнение 321, 323

вязкости

- динамический 27—29, 105—112 (табл.) 137, 138
- кинематический 138
- определение 12, 13

диффузии 15

- в газах 403—407
- в жидкости 405, 409, 410 (табл.)
- молекул 411

избирательности 435, 436

измерения 228

массоотдачи, расчет 402, 403

массопередачи

расчет 402, 403

эквивалентный 543

массопереноса 375, 376

обхода 495, 498

переноса 625

полезного действия (к. п. д.) сушилки 500

пропорциональности излучения 228

распределения 541

для водных систем 433, 434

расхода 132—134

расширения газа 131

самодиффузии 542

сжимаемости

критический, определение 12

(табл.) 71—74

определение по диаграмме Лидерсона 15

сопротивления

воздушных пузырей 183

- Коэффициент**
сопротивления
дисков 182, 183
капель 184
сферических частиц 183, 185
сферичности 183
теплоотдачи 196, 197
диаграмма Даклера 208
методы определения, уравнения 199, 200
определение, номограммы 221—227
теория Даклера, Нуссельта 206, 207
труб, уравнения 206, 207, 209, 210
теплопередачи 196—200
методы расчета 218—221
теплопроводности 191 сл.
азота 117, 118
аргона 117
воды (и тяжелой) 115
газов и паров (табл.) 115—120
газов, определение 23—25
динамический 105, 113—120
жидкостей, определение 22, 23, 114 (табл.)
зависимость от давления и температуры, уравнения 192
инертных газов 12
кислорода 118
металлов (табл.) 113
суспензий, определение 23
твердых тел, определение 21, 22
термической проводимости (отложений) 210, 211
термического расширения
газов (табл.) 64
объемный, расчет 10
трения (в трубах) 143, 144, 146, 169—171
для двухфазного потока 161
Шези 145
- Кристаллизатор**
Вульфа — Бока 592
Говарда 593
двухтрубный 593
Джеремиссена 597
испаритель 594
«Кристалл» классифицирующий 597
Осло 597
периодически действующий с перемешиванием 592
сборник 592
Свенсона — Уокера 593
с охлаждением 598
- Кристаллизация**
выход кристаллов 584
диаграммы
фазовые 583
энтальпийно-концентрационная система $MgSO_4-H_2O$ 585
закон Гюи 583
кривые пересыщения 588
 $NaCl$ и $NaNO_3$ фракционированная 586
скорость осаждения 589
тепловые эффекты 584
центры образования 587, 588, 589
чистота продукта 584
- Кристаллы**
ионные 583
ковалентные 583
молекулярные 583
скорость роста 590
типы 582
- Критерий**
Вебера 184
- Критерий**
Грасгофа 200
Нуссельта 200, 290
Пекле 545
Рейнольдса 127, 128, 160, 161, 175, 200, 206, 207
Фруда 127, 128
- Куб(ы)**
короткопробежные 607, 610
молекулярные 607—613
простой 607, 608
с падающей пленкой 608, 611, 612
центробежный 609, 612
- Лучеиспускание**
закон
Кирхгофа 228
Планка 228
смещения Вина 228
Стефана — Больцмана 228
коэффициент пропорциональности 228
- Манометр(ы)**
жидкостные 125—127
открытые 125
U-образные (открытые см. также Трубки) 125—127
механические 127
пружинный (Бурдона) 127
чашечные 126
- Массопередача**
коэффициент, уравнения 401, 402
скорость, уравнения 401—403
- Мембраны**
избирательность (табл.) 629
ионообменные 628
микропористые 614
полимерные 614
равновесные концентрации, уравнение 615, 616
полупроницаемые 624
- Металлы жидкие, коэффициент теплоотдачи, уравнение** 218
- Метод**
графический Мак-Кэба — Тиле для определения числа «идеальных» тарелок 341, 347, 366, 372
мокрого термометра 478
определения
минимального флегмового числа (Кольборна, Ан-дервуда) 358—360
точки росы 478
Хиршфельдера 27, 28
Молекулярные кубы см. Кубы 607—613
Мольный объем газов 404, 405
- Нагреватели, коэффициент теплоотдачи** 202
- Напор скоростной** 144
- Насос(ы)**
высоковакуумные 611
диффузионно-конденсационный (Ленгмюра) 611
форвакуумный 611
эжекторный паровой 611, 612
- Натяжение**
поверхностное
зависимость от температуры 21
номограмма 20
определение 20, 21
правило Вальдена 20
пограничное
правило Антонова 18

- Объем
 влажного воздуха 471
 насыщенного воздуха 471
- Отвердители 304—306
 барабаны вращающиеся 304
 вибрационные 304
 ленточный 304
 с вращающимися полками 306
 с погружной металлической лентой 304
- Относительная влажность 471
- Парахор, расчет 9
- Плотность
 водных растворов
 неорганических соединений (табл.) 34—46
 органических соединений (табл.) 46—57
 воды (таблицы) 31, 32
 газов (табл.) 33
 жидкости, определение
 по диаграмме Лу 13, 15
 по уравнению Бенсона 13
 паров, определение 15
 ртути (табл.) 32, 33
- Поверхностное увлечение, эффект, уравнение Никурадзе 177
- Подобие
 геометрическое 179
 механическое
 динамическое 179
 кинематическое 179
 статическое 179
 термическое 179
 химическое 179
- Подъемники газовые, расчет 160—161
- Показатель преломления,
 определение по уравнениям 19, 20
- Поток
 баланс, энергетический 139—142
 диафрагмы 132—134
 «дозвуковой» уравнение 132
 измерение скорости см. также Анеометры и Трубки 127—130
 ламинарный 148, 158
 жидких пленок, уравнения 176, 177
 падение давления, уравнения 171
 несжигаемый 143—146
 пульсация 135
 пульсирующий
 газовой фазы 178
 жидкой фазы 178, 179
 распределение скорости, расчет 142, 143
 распределение 166 см. также Распределители
 сжимаемый 146—150
 скользящий 148, 149
 стационарный, уравнение 143
 турбулентный (уравнение) 146, 158
 адиабатический 146
 изотермический 146
 падение давления, расчет 168—171
 сопла Лавалю 148
 стекающей пленки, уравнение 177
- Правило
 Антонова 18
 Вальдена 20
- Псевдосублимация 600
- Психрометры
 Ассмана 478
- Психрометры
 прашевые 478
- Пузырьки, скорость подъема, расчет 106
- Радиус гидравлический (табл.) 139
- Равновесие
 тройных систем (табл.) 440—448
 CO₂ над растворами этаноламинов 392, 393
- Разделение систем
 абсорбцией 525
 ректификацией 351 сл
 бинарных смесей 349—352
 многокомпонентных смесей 353 сл.
 экстракцией 525
- Распределители (потока)
 из перфорированной трубы 166
 направляющие лопасти 167
 перфорированные пластины 167
 слой твердого вещества 168
 щелевые 167
- Растворимость
 в воде 60—63 см. также Вода
 газов
 в воде (табл.) 384—389
 в водных растворах 390, 391
 в неводных жидкостях 389
 хлора 354
- Растворители неводные 389
- Расходомер(ы) 130 сл.
 обтекания, ротаметр 135, 136
 переменного перепада давления 130—133
 сопла, скорость истечения 131, 132
 с трубой Вентури, определение расхода 131, 132
 трубка колеччатая 134
- Расширение
 газов, термическое (табл.) 64
 жидкостей, объемное (табл.) 66—67
 простых веществ, линейное (табл.) 64—66
 твердых тел, объемное (табл.) 67
- Рефракция мольная 9, 20
- Ротаметры, уравнения расхода 136
- Ртуть, удельный объем (табл.) 33, 34
- Сгуститель ионообменной смолы 533
- Сжимаемость веществ (табл.) 70—74
- Сильфоны тороидальные 258
- Системы бинарные азеотропные (табл.) 324, 325
- Сита молекулярные 525
- Скрубберы циклонные 426
- Слои
 зернистых веществ 171,
 насадки 173
 пористых веществ 174
 псевдооживленные (взвешенные) 173, 174
 пограничный (турбулентный) 175, 176
 твердых веществ, падение давления, расчет 171 сл.
- Смеси
 бинарные
 азеотропные 324, 325
 коэффициент активности 320, 322
 равновесие между жидкостью и паром (табл.) 316—
 319
 идеальные, относительная летучесть (табл.) 316
 многокомпонентные 353 сл.

- Смола(ы)
 анионообменные 523
 коэффициент самодиффузии 542
 ионообменная, перемещение 553, 554
 катионообменные 523
 коэффициент самодиффузии 542
 хелатные 524
- Сопло
 коэффициент расхода 132
 Лавалья 148
- Сорбенты 526—534 см. также Адсорбенты
- Сорбция
 двумя адсорбентами 549, 550
 изотерма
 вогнутая 562
 выпуклая 562
 классификация процессов (табл.) 523
 контактное фильтрование смазочных масел 546, 547
 настаивание (перколяция) 547, 548
 хроматографическое разделение 550
- Сублиманд 601
- Сублимат 601, 602
- Сублимация
 аппаратура 603, 604
 источники тепла 605, 606
 льда (табл.) 605
 простая
 вакуумная, расчет, уравнения 600, 606, 607
 методы расчета, уравнения 600, 602, 603
 скорость
 массопереноса 602
 отвода тепла от твердого вещества 602
 перехода твердой фазы в газообразную 602
 подвода тепла к материалу 602
 фазового перехода 602
 с добавлением летучего носителя 600
 с носителем, расчет, уравнение 603
 точка инея 601
 точка тройная, диаграмма 601, 602
- Сушилка
 к. п. д. 500
 «Рото-Лувр» 516
 расчет действия 512, 513
- Сушилки
 промышленные, классификация (табл.) 516—518
- Сушка
 влага
 незавершенный цикл 500
 несвязанная 499
 первоначальное распределение 500
 свободная 500
 связанная 499
- влагосодержание 500
 влажность над насыщенными растворами солей (табл.) 509
 внешние условия 501
 вымораживанием
 в вакуумной камере 606
 источники охлаждения материала 605
 источники тепла для сублимации 605, 606
 преимущества 604
 удаление воды 606
 градиент влаги 500
 диффузия
 внутренняя 500
 жидкости, уравнение 501, 506, 507
 пара 501
 капиллярный поток 501, 507, 508
- Сушка
 коэффициент
 массоотдачи, определение, уравнения 503, 504
 теплоотдачи, определение, уравнения 503, 504
 период
 падающей скорости 500, 506, 507, 508
 постоянной скорости 500, 502, 503, 505, 506
 продолжительность, расчет, уравнения 510, 511
 равновесие между теплом и массообменом 502, 503
 скорость, определение, уравнения 505, 506
 состояние всасывания 500
 температура поверхности испарения 504, 505
- Тарелка (и)
 «идеальные», определение числа, метод Мак-Кэба — Тиле 341, 347
 к. п. д.
 зависимость от коэффициентов массопереноса 375, 376
 колонны 375
 Мэрфри 375
 расчет числа
 по методу Хентстебека 366
 уравнения 347, 348
 ситчатые 423
- Температура
 адиабатического насыщения 472
 в промышленном кондиционировании воздуха 492
 кипения, определение по уравнению Мейсснера 9
 критическая 10
 мокрого термометра 471, 472
 насыщения (точка росы) 471
 поверхности испарения 504, 505
 псевдокритическая 10
 средняя атмосферного воздуха районов СССР (табл.) 495, 496
 эффективная 488, 490
- Теория (и)
 Даклера 206
 капиллярная (сушки) 507, 508
 Нуссельта 206, 207
 осевой дисперсии 543
 соответственных состояний 25
- Тепловое напряжение атмосферы промышленных предприятий, диаграмма 489—491
- Теплоемкость
 влажного воздуха 471
 водных растворов 103—105
 воды (табл.) 94
 воздуха 102, 103
 газа (номограмма) 101, 102
 константы для газов и паров 17
 определение 15 сл.
 органических соединений (табл.) 95—100
 простых веществ и неорганических соединений (табл.) 87—93
 частоты связей 17
- Теплообменник (и)
 кожухотрубные 253—260
 многотрубный, коэффициент теплоотдачи 209—213
 многоходовые с перекрестным током 197—199
 пластинчатый 265
 разность температур, уравнение 197
 схемы 255
 тепловой расчет 220—221
 типа «труба в трубе» 260, 261, 266
 трубчатые, коэффициент теплопередачи 276, 277

- Теплообменник (и)
характеристика (табл.) 269, 270
цена 267—273
- Теплоотдача
коэффициент 196, 197
ламинарное течение 203
симплекс
вязкости 204
геометрический 203, 204
уравнение 196—197
- Теплопередача
в аппаратах
барабанах с полками 308
барабанах вращающихся 307, 308
ленточных 309
с неподвижным кожухом 307
с неподвижными трубками 307
трубчатых 308, 309
шнековых 309—311
коэффициент 196, 197
методы расчета 218—221
- Теплопроводность
зависимость от времени и пространственных координат 193—196
закон Фурье 191
кажущаяся 192
коэффициент, зависимость от температуры и давления 191—193
метод определения
Дасинберге 196
Ньюмена 196
Шмидта 196
многомерная 193
параллельно расположенных теплопроводников 193
через многослойную стенку 192, 193
- Теплота
испарения
органических соединений (табл.) 82—86
простых веществ и неорганических соединений (табл.) 75—78
парообразования
жидкости, расчет по уравнению Джикалоне 18
жидкости, расчет по уравнению Клапейрона 18
смесей жидкостей 18, 19
плавления
материалов (табл.) 86
определение 19
органических соединений (табл.) 79—81
простых веществ и неорганических соединений (табл.) 75—78
сублимации 19
- Термодиффузия, расчет процесса, уравнение 623
- Течение
волновое 159
дисперсное 159, 160
Кнудсена 614, 615
кольцевое 160
ламинарное, определение 139, 142
молекулярное, расчет 149, 150
плоское 159
поршневое 159, 160
пузырьковое 159, 160
турбулентное, расчет 142, 146
слоистое 159
- Точка росы аппаратуры (ТРА) 497 (табл.), 498
- Труба Вентури 131, 132, 134
- Трубка (и)
коленчатая (расходомер) 134
Пито 128, 129
- Трубка (и)
Пито—Вентури 129
Пито — Прандтля, расчет скорости потока 127—129
- U-образные
дифференциальные, расчет 126
закрытые 126
наклонные 126
открытые 125, 126
- Трубопровод (ы) см. также Трубы
падение давления, расчет 145
проводимость, расчет 143, 149
- Трубчатка, падение давления 168
- Трубы
биметаллические 263
гладкие 263
горизонтальные, скорость потока, расчет 163—165
кипения жидкостей, коэффициент теплоотдачи 213—215
оробренные 263
коэффициент теплоотдачи, уравнения 216—217
характеристика (табл.) 262, 263
- Турбокомпрессор (ы)
многоступенчатый 296
одноступенчатый 296
пароструйный (эжектор) 297
поршневые 296
ротационные 296
- Уравнение
Адзуми 614
адсорбции 536
Антуана 25
Арениуса 27
Арнольда 28
Барона 461
Бенсона 13, 14
Бернулли 128
Блэка 321
Бромлея 23
Брунауэра 537, 538
Бэйса — Дрю 216
Ван-Лаара 321
Вебера 22
Гатеса 10
Герцога 11
Гиббса — Дюгема (зависимость коэффициента активности от состава) 320, 321
Гузмана — Андраде 26, 27
Джикалоне 18
Гульдберга — Гюи 10
Жуковского (гидравлического удара) 177, 178
зависимости теплопроводности от температуры 192, 193
ионообмена 536
Кармана 608
Кистера 321
Клапейрона 18
Кольборна 64, 200, 204, 205, 206, 207
Коубла—Корригана 537, 538
коэффициента теплоотдачи труб 206, 207, 209, 210
Кремсера 556
Кунитуа 27
Кэя 10
Лангмюра 537, 538, 540
Мак-Адамса 216
Маргулиса 321, 328, 329
Мейсснера 9
Меркеля 479
Никурадзе (распределения скорости) 177

Уравнение

- Никуфлуза 177
 - Нокэя 10
 - Нуссельта 201, 209
 - Пальмера 22
 - Пуазейля 149, 151, 157
 - Рассела 22
 - Редлиха 321
 - Сипса 537, 538
 - Тамура и Курата 27
 - Тареева 23
 - Тейлора 27
 - Теллера 537, 538
 - теплоотдачи 196, 197, 201
 - Тодоса 10
 - Уэллера — Стейнера 616
 - Факсена (диализ) 626
 - фактора разделения 536
 - Филиппова и Новоселовой 23
 - Фрейндлиха 537, 538
 - Эдмистера 11
 - Эдулжи 10
 - Эйкена 23
 - Экхмана 19, 20
 - Эммета 537, 538
 - Шейбея 28
- Фактор**
- j Кольборна 200
 - ощутимой теплоты (ФОТ) (табл.) 497, 498
 - разделения
 - обратный процесс 540
 - уравнение 536
- Фильтрование контактное** 546, 547
- Флегмовое число** 343, 344, 349—351, 352, 358—361, 365
- расчет 352, 359—361
- Холодильник (и)**
- воздушные 267
 - коэффициент теплоотдачи 209, 210
 - оросительные 266
- Цеолиты** 524, 525 см. также Сита молекулярные
- Частицы**
- динамика, закон Стокса 182—185
 - коэффициент сопротивления 182
- Число**
- единиц переноса 348, 349, 545
 - Кнудсена 614
 - Прандтля, определение 19, 23
 - Рейнольдса 138, 139, 143, 146, 151, 158, 160, 171, 172, 175, 183
 - флегмовое 343, 344, 349—352, 358—361, 365
 - Шмидта 398

Эжектор тяговый 141

Экстрактор(ы)

- Подбильняка 465
 - распылительные, расположение поверхности раздела фаз 429
- Экстракция**
- в системе жидкость — жидкость
 - графический расчет 451, 452
 - с регенерацией экстрагента (схема) 428
 - выделение из смеси одного компонента 432
 - диаграммы
 - селективности 437—439
 - тройных систем 432, 433, 438, 439, 451
 - дифференциальная противоточная непрерывная, расчет 431, 458
 - единичных капель, кинетика (табл.) 459
 - жидкостная 427 сл.
 - капель в период
 - коалесценции, уравнение 461
 - образования, уравнения 460—461
 - подъема или падения, уравнения 461
 - колонна
 - двойная с отбором флегмы на обонх концах, уравнение материального баланса 456, 457
 - исчерпывающая, уравнение материального баланса 453—455
 - укрепляющая, уравнение материального баланса 455, 456
 - коэффициент активности компонента 433, 434
 - коэффициент избирательности 435, 436
 - коэффициент распределения (табл.) 433, 434, 437
 - методы (схема) 430
 - многоступенчатая в перекрестном токе 431
 - графический расчет 452, 453
 - многоступенчатая противоточная непрерывная 431, 453 сл.
 - многоступенчатая противоточная периодическая 432
 - одноступенчатая 431
 - равновесие
 - тройных неводных систем (табл.) 445—448
 - тройных систем — вода и два органических соединения (табл.) 440—445
 - скорость
 - в насадочных колоннах (табл.) 466, 467
 - в распылительных колоннах (табл.) 462, 463
 - в ситчатых колоннах (табл.) 465
 - с флегмой противоточная непрерывная 431, 432
- Эlevator спиральный** 311
- Электродиализ**
- обессоливание морской воды 630
 - водного раствора хлористого натрия 629
- Энтальпия влажного воздуха (табл.)** 472, 473, 477
- Эффективная точка кипения (ЭТК)** 334—336

ДЖОН Г. ПЕРРИ

СПРАВОЧНИК ИНЖЕНЕРА-ХИМИКА

ТОМ ПЕРВЫЙ

с. 640

Издательство „ХИМИЯ“, Ленинградское отделение
Невский пр., 28

Редакторы: *В. А. Коц, Ю. К. Кузнецов, Н. Р. Либерман,
С. Л. Томарченко*

Технический редактор *З. Е. Маркова*

Переплет художника *И. П. Кремлева*

Корректоры: *В. Б. Генгут, Л. А. Любович*

Сдано в набор 15/VII 1968 г. Подписано к печати 1/VIII 1969 г. Бумага
типогр. № 2, 84×108¹/₁₆. Печ. л. 40 + 1 вклейка. Усл. печ. л. 68,04 (в т. ч.
1 вкл.). Уч.-изд. л. 91,83. Заказ 1362. Тираж 40 000 экз. Цена 6 р. 64 к.

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР
Измайловский пр., 29