

В.В. Бочкарев

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Учебное пособие

Томск 2002

Бочкарев В.В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды. – Томск: изд. ТПУ, – 2002. – 96 с.

В учебном пособии рассмотрены теоретические основы наиболее распространенных технологических процессов охраны окружающей среды – абсорбции, адсорбции, гетерогенно-каталитических процессов, термического обезвреживания, основных методов пылеулавливания.

Пособие подготовлено на кафедре технологии основного органического синтеза Томского политехнического университета и предназначено для студентов специальности 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» Института дистанционного образования. Оно может быть полезно инженерно-техническим работникам химической, металлургической и других отраслей промышленности.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета Томского политехнического университета.

Рецензенты:

В.Г. Бондалетов – к.х.н., зам. директора по науке ООО "Полипак";

В.И. Берзин – к.х.н. директор АОЗТ "Пластполимер-Томск".

Темплан 2002

© Томский политехнический университет, 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие составлено по материалам лекционных и практических занятий по курсу “Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды”, читаемого в Томском политехническом университете для студентов специальности 320700 - “Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов”. При составлении данного пособия учитывалось, что студенты химико-технологического факультета прослушали курсы “Основы гидродинамики, теплообменных и массообменных процессов”, “Физическая химия”, “Общая экология”.

Многообразие процессов очистки промышленных выбросов является серьезным препятствием для написания исчерпывающего учебного пособия по теоретическим основам процессов охраны окружающей среды. Выпущенная у нас в России в 1981 г. отличная книга Страуса В. *“Промышленная очистка газов”* (перевод 2-го издания) написана с уклоном очистки газов прежде всего от пыли. В ней поверхностно рассмотрены вопросы, касающиеся изложения основ методов удаления газообразных загрязняющих компонентов. В то же время книги Данквертса П.В. *“Газожидкостные реакции”* (1973 г.) и Иоффе И.И., Письмена Л.М. *“Инженерная химия гетерогенного катализа”* (1965 г.) к настоящему времени устарели. Таким образом, очевидна необходимость издания современного учебного пособия по теоретическим основам основных технологических процессов, применяемых в целях охраны окружающей среды.

В настоящем учебном пособии рассматриваются теоретические основы наиболее важных процессов очистки газов от токсичных компонентов. Каждая глава, кроме теоретического материала содержит примеры, которые позволяют продемонстрировать как теоретические положения можно использовать на практике, и прежде всего для управления технологическими процессами. В конце глав приведены практические задания, позволяющие закрепить пройденный материал.

Полагаем, что это пособие будет полезным не только студентам, но и инженерно-техническим работникам, специализирующимся в области охраны окружающей среды.

Авторы с признательностью примут все пожелания и замечания читателей настоящего учебного пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Существуют две основные причины для очистки промышленных газов: экономическая выгода и защита окружающей среды в широком смысле слова. Так, прибыль может быть получена при использовании отходящих доменных газов для получения тепла и электрической энергии при условии, что из газов будут удалены пылевидные примеси для наиболее полного сгорания. С другой стороны, из отходящих газов можно извлекать оксид серы и восстанавливать его до серы экономически выгодным путем или, например, выделять германий из летучей золы некоторых углей.

Защита рабочих, занятых в промышленности, и населения вообще от воздействия вредных примесей, а также сохранение чистоты окружающей среды является другой причиной очистки газов. Например, отходящие газы, содержащие такие токсичные примеси как мышьяк или свинец, представляют серьезную опасность для здоровья работников предприятия и окружающего населения. Другие отходящие газы, содержащие, например, фтористые соединения или оксид серы(4+), могут уничтожать растительность, постепенно разрушать окружающие нас сооружения.

Степень очистки газов в промышленности определяется главным образом экономическими факторами: так, в некоторых случаях газоочистная установка снижает экономичность работы завода в целом или потребует его коренной реконструкции, в то время, как другая установка, хотя и не столь эффективная, позволит продолжать производство. Если улавливаемый материал является основным продуктом процесса, например, твердые частицы в процессе распылительной сушки, выбор оптимального типа сушилки будет зависеть от экономического соотношения между стоимостью теряемого продукта и стоимостью высокоэффективной сушилки.

Выбор того или иного метода очистки отходящих газов необходимо начинать с анализа параметров газового потока, содержания вредных веществ и пыли. Затем, с учетом имеющихся данных, производится выбор наиболее подходящего метода очистки или комплекса методов. Это самый ответственный этап при проектировании очистных установок. Правильный выбор метода очистки возможен только в том случае, если есть четкие представления о тех физических и физико-химических процессах, сопровождающих процесс очистки. Еще в большей степени эти знания необходимы для эффективной эксплуатации имеющихся очистных установок.

Целью курса “Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды” является формирование современных представлений о природе и закономерностях основных технологических процессов охраны окружающей среды, необходимых при изучении специальных дисциплин и дальнейшей практической деятельности.

Природа загрязняющих атмосферу веществ

Загрязнение воздуха может быть естественным или возникать в результате деятельности человека. Естественное загрязнение обусловлено морскими брызгами, эрозией почвы или извержениями вулканов. Хлорид натрия, содержащийся в морской воде, составляет значительную долю водорастворимой фракции наносных материалов, отобранных на расстоянии около 30 км от береговой линии, в то время как в более отдаленных местах содержатся другие природные соли, главным образом сульфат кальция.

Биологическое разложение, в частности жизнедеятельность почвенных бактерий, ведет к образованию больших количеств сероводорода, аммиака, углеводов, оксидов азота и углерода. Во всех этих случаях результаты деятельности природных источников намного превышают результаты «рукотворной» деятельности. Исключением в этой области являются выбросы оксида углерода, которые обусловлены практически полностью выхлопными газами и намного превосходят количества, созданные природными источниками, например, лесными пожарами.

Загрязнение атмосферы вследствие деятельности человека возникает либо при сжигании углеродсодержащих веществ - угля и продуктов его переработки, нефти и древесины, либо как отход производства химических веществ, металлургической и горнодобывающей промышленности, а также при сжигании бытовых отходов. На рис. 1 представлены главные источники и основные компоненты загрязнений воздушного бассейна.

Наиболее важными компонентами с количественной точки зрения являются как газообразные продукты сгорания CO, CO₂ и SO₂ и SO₃, так и пылевидные: летучая зола, состоящая в основном из неорганических веществ и несгоревший углерод. В табл. 1 представлено количественное распределение компонентов загрязнений для современной страны с высокоразвитым транспортом и промышленностью.

Таблица 1

Основные источники загрязнения воздуха в странах с высокоразвитым транспортом и промышленностью

Наименование отрасли	% от общих выбросов (вследствие деятельности человека)
Транспорт	64
Промышленность	16,5
Производство электроэнергии	11,3
Отопление	6
Сжигание отходов	2,2

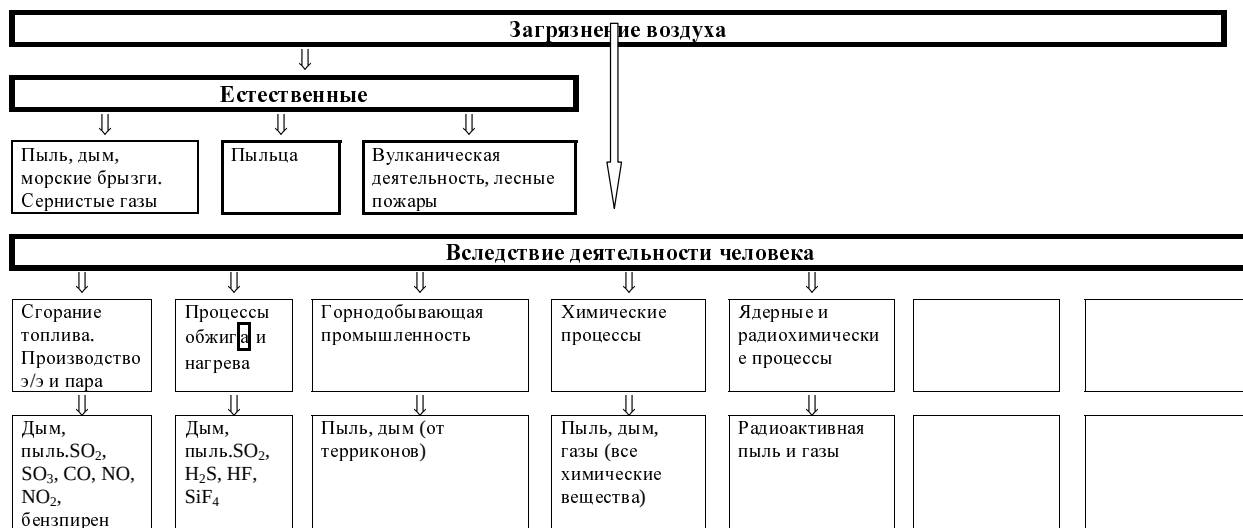


Рис. 1. Источники загрязнения воздуха

Наряду с газообразными загрязнениями большую проблему при очистке промышленных газов и охране воздушного бассейна представляют собой мелкие частицы твердых веществ и капельки тумана. Твердые частицы и жидкие капельки имеют различное название: зола, пыль, дым, копоть, туман, аэрозоль или смог.

Твердые частицы

Зола	более 76 мкм
Пыль	1 - 76 мкм
Дым	менее 1 мкм

Жидкость

Дождь	более 400 мкм
Изморозь (морось)	100 - 400 мкм
Дымка	50 - 100 мкм
Фог	10 - 50 мкм
Туман	менее 10 мкм

Способы возможной очистки газов

Выбор подходящего метода очистки отходящих газов зависит от природы улавливаемого материала.

Если удаляемое вещество газообразное, то возможны два альтернативных варианта: адсорбция или абсорбция примесей из газовой смеси либо дальнейшие химические превращения компонентов смеси.

Абсорбция газов широко применяется в тех случаях, когда очистке подвергаются большие газовые потоки, например отходящие газы химических производств содержащие пары HCl , аммиак, SO_2 и CO_2 . Адсорбция газов на твердых сорбентах более применима для поглощения незначительных или следовых количеств газов, например CO_2 известью или пары органических соединений активированным углем.

Под химическими превращениями газов с целью очистки подразумевают сжигание или каталитический процесс, в частности каталитическое окисление органических соединений.

Удаление твердых частиц малого диаметра и капель жидкости гораздо сложнее и строгая физическая классификация методов не представляется возможной, поскольку в действие могут вступать, а и зачастую вступают, различные комбинированные методы. К основным физическим операциям, используемым для этой цели, относятся гравитационное осаждение, центрифугирование, инерционный или прямой захват, броуновская или вихревая диффузия, осаждение (термическое, электростатическое или

магнитное), броуновская или акустическая агломерация и турбулентное разделение.

В большинстве пылеулавливающих устройств обычно несколько упомянутых выше процессов одновременно участвуют в очистке газового потока, хотя чаще всего только один из них является; основным при осаждении частиц определенного типа. Так, процесс фильтрации основан на инерционном и прямом захвате и броуновской диффузии. Однако броуновская диффузия играет доминирующую роль в удалении частиц субмикронных размеров; инерция и прямой захват являются основными механизмами улавливания частиц микронного размера. В этом процессе важную роль могут играть также электростатические силы, поскольку заряженные частицы могут индуцировать заряд на незаряженной фильтрующей среде.

1. ОСНОВЫ АБСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ

Абсорбционные методы основаны на различной растворимости компонентов газовой смеси в жидкостях. Применение абсорбционных методов, как правило, связано с использованием схем, включающих узлы абсорбции и десорбции. Десорбция растворенного газа (или регенерация растворителя) проводится обычно путем снижения общего давления или парциального давления примеси, повышения температуры, либо с использованием обоих приемов. В зависимости от конкретных условий десорбция может осуществляться при давлении, близком к атмосферному, или при пониженном давлении. Один из распространенных вариантов десорбции путем снижения давления заключается в отдувке примеси каким-либо газом или парами кипящей жидкости. При заданном давлении в аппарате наличие компонента, применяемого для отдувки, снижает парциальное давление десорбируемого компонента в газовой фазе и приводит к его десорбции из жидкости.

Абсорбционные методы можно условно разделить на две основные группы - физической абсорбции и абсорбции, сопровождающейся химической реакцией (хемосорбции). Промежуточной областью можно считать абсорбцию растворителями, способными к образованию водородной связи с растворяемым газом.

1.1. Физическая абсорбция

1.1.1. Равновесие при физической абсорбции

При физической абсорбции растворение газа не сопровождается химической реакцией (или, по крайней мере, эта реакция не оказывает заметного влияния на процесс). В данном случае над раствором существует более или менее значительное парциальное давление компонента и поглощение последнего происходит лишь до тех пор, пока его парциальное давление в газовой фазе выше равновесного давления над раствором. Полное извлечение компонента из газа при этом возможно только при противотоке и подаче в абсорбер чистого поглотителя, не содержащего поглощаемого компонента. Для физической абсорбции обычно применяются вода, органические растворители, не реагирующие с растворяемым газом, и их водные растворы.

Зависимость растворимости от давления при небольших концентрациях газа в растворе (точнее при $x \rightarrow 0$) и небольших парциальных давлениях описывается законом Генри:

$$P = K_x x, \quad \text{или} \quad P = H_x C_{x, ж}, \quad (1.1)$$

где $K_z (H_z)$ - коэффициент Генри; P - парциальное давление газа, x - мольная доля газа в растворе, $C_{z, \text{жс}}$ - концентрация газа в растворе.

Влияние повышенного давления на растворимость газа при малой концентрации его в жидкости передается уравнением Кричевского-Казарновского:

$$\ln \frac{f_z}{x_z} = \ln K_z + \frac{\bar{v}_z}{RT} (P - P_p^0), \quad (1.2)$$

где f_z - летучесть газа над раствором; $\bar{v}_z$ — парциальный мольный объем газа в бесконечно разбавленном растворе; P_p^0 - давление насыщенного пара чистого растворителя.

При значительной растворимости газа, а также при наличии в растворе других примесей - растворенных газов, воды, солей - необходимо учитывать влияние изменения состава раствора на растворимость. В общем случае зависимость растворимости газа от его концентрации в растворе и от концентрации третьего компонента в разбавленном растворе при малой величине P_z описывается уравнением Сеченова:

$$\ln K_\phi = \ln (P_z / x_z) = \ln K_z + ax_z + bx_z^2 + \dots, \quad (1.3)$$

где $K_\phi = P_z / x_z$ (при $x \neq 0$) - коэффициент физической растворимости. Коэффициенты a и b не зависят от состава раствора. Значения коэффициентов a и b и величины $\bar{v}_z$ обычно определяют из экспериментальных данных.

В тех случаях, когда известны значения коэффициентов Генри в бесконечно разбавленных растворах, приближенный расчет растворимости в более концентрированных растворах (где не соблюдается закон Генри) может быть сделан на основе теории регулярных растворов Гильдебранда, из которой, в частности, следует

$$\ln \gamma_{z, \text{жс}} = \ln \frac{P_z}{P_z^0 x_z}, \quad (1.4)$$

где $\gamma_{z, \text{жс}}$ - коэффициент активности газа в растворе (в бесконечно разбавленных растворах $\ln \gamma_{z, \text{жс}} = K_z / P_z^0$; P_z^0 - давление насыщенного пара чистого растворителя).

Зависимость растворимости от температуры описывается термодинамическим уравнением:

$$\ln K_{z, T} = A + \Delta H / RT, \quad (1.5)$$

$$\text{или} \quad \ln \frac{K_{z, 1}}{K_{z, 2}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (1.6)$$

где $K_{z, 1}$ и $K_{z, 2}$ - коэффициент Генри при температурах T_1 и T_2 , соответственно; ΔH - теплота растворения газа (точнее изменение энтальпии раствора при

растворении газа по сравнению с энтальпией исходных компонентов). В ограниченном интервале температур теплота растворения ΔH есть величина постоянная.

От теплоты растворения ΔH зависит знак и скорость изменения растворимости с температурой. При физической абсорбции не происходит сильного взаимодействия молекул газа с молекулами растворителя, теплота растворения невелика и составляет обычно не более 20 кДж/моль. Соответственно растворимость газа сравнительно мало зависит от температуры. В этом случае растворимость относительно мало зависит от температуры, поэтому десорбцию целесообразнее проводить в основном путем снижения давления, а не повышения температуры. В промышленных условиях регенерация физических абсорбентов осуществляется, как правило, снижением давления до атмосферного или до остаточного давления **0,02-0,03 МПа (0,2-0,3 ат)**, либо за счет отдувки газом.

1.1.2. Кинетика физической абсорбции

Кинетика физической абсорбции изучена относительно хорошо. Для описания процесса межфазного переноса веществ наиболее часто пользуются двухпленочной моделью, согласно которой с обеих сторон поверхности раздела фаз имеются пограничные пленки (рис. 1.1).

Перенос вещества в этих пленках осуществляется за счет молекулярной диффузии, а в объеме фаз - за счет быстрой конвективной или турбулентной диффузии. В результате диффузионное сопротивление сосредоточивается в этих двух пограничных пленках, причем принимается, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие согласно уравнению (1.1). Основное расчетное уравнение:

$$r_D = -(D/\delta)\Delta C = -\beta\Delta C, \quad (1.7)$$

где r_D – скорость диффузии газа через пограничную пленку, кмоль / (м²·с); D - коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; δ - толщина пограничной пленки, м; $\beta = D/\delta$ - коэффициент массоотдачи для каждой из фаз, м/с; ΔC – разность концентрации по обеим сторонам пограничной пленки, кмоль/м³, являющаяся движущейся силой диффузии.

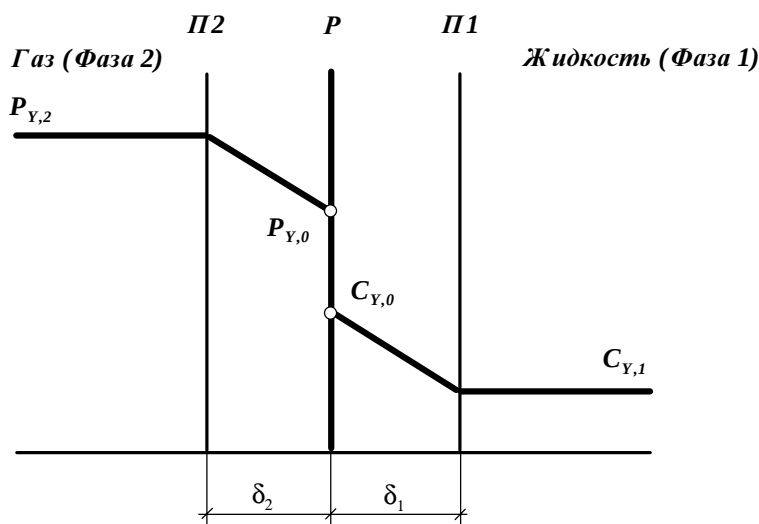


Рис. 1.1. Профиль концентраций у поверхности контакта фаз при переносе вещества Y из газовой фазы в жидкую.

Из уравнения равновесия и равенства диффузионных потоков через обе пленки получаем следующее уравнение массопередачи:

$$r_{d,i} = \frac{1}{1/\beta_{i,1} + 1/(H_i \cdot \beta_{i,2})} \cdot \left(\frac{P_{i,2}}{H_i} - C_{i,1} \right), \quad (1.8)$$

где $\beta_{i,1}$ и $\beta_{i,2}$ – коэффициенты массоотдачи в жидкой (индекс 1) и газовой (индекс 2) фазах, соответственно.

Движущая сила процесса определяется разностью $P_{i,2}/H_i - C_{i,1}$; коэффициент массопередачи обратно пропорционален сумме диффузионных сопротивлений в каждой из пограничных пленок. В некоторых случаях это сопротивление сосредоточивается в одной из пленок. Так, для газов, хорошо растворимых в жидкости (NH_3 или HCl в воде), H_i очень мало, и поэтому членом $1/\beta_{i,1}$ можно пренебречь по сравнению с $1/(H_i \cdot \beta_{i,2})$. В результате получим, что $r_d = H_i \cdot \beta_{i,2} \cdot (P_{i,2}/H_i - C_{i,1})$, т. е. диффузионное сопротивление определяется газовой пленкой. Напротив, для газов, плохо растворимых в жидкости (H_2 , O_2 , CO), величина H_i – большая величина, и поэтому членом $1/(H_i \cdot \beta_{i,2})$ можно пренебречь по сравнению с $1/\beta_{i,1}$. В этом случае получим что $r_d = \beta_{i,1} \cdot (P_{i,2}/H_i - C_{i,1})$, т. е. диффузионное сопротивление сосредоточивается в пограничной пленке жидкости.

Вышеприведенное уравнение относится к единице поверхности раздела фаз. Величина ее обычно неизвестна, и, как правило, пользуются

уравнением диффузионного потока, отнесенного к единице объема. Для этого введем параметр, называемый удельной поверхностью раздела фаз $f = S / V$. Если умножить на f обе части уравнения и обозначить $r_{D,v} = r_D \cdot f$ и $\beta_{i,v} = \beta_i \cdot f$, отнесенные к единице не поверхности, а объема, то вид уравнения не изменится.

Удельная поверхность контакта фаз существенно зависит от гидродинамического режима в аппарате, т. е. от интенсивности перемешивания. Так, в аппарате с мешалкой (если он снабжен так называемыми отражательными перегородками, препятствующими вращению жидкости в целом) поверхность контакта фаз при прочих равных условиях пропорциональна числу оборотов мешалки в третьей степени. В барботажных аппаратах поверхность зависит от линейной скорости газа в свободном сечении колонны. При небольшом ее значении поверхность контакта фаз растет примерно пропорционально линейной скорости газа, но затем рост замедляется. Из этого следует, что и объемная скорость массопередачи зависит от гидродинамических условий в аппарате, определяющих возможность интенсификации процессов.

Характерной чертой массообменных процессов является слабая зависимость коэффициента массопередачи от температуры, что обусловлено небольшим увеличением коэффициентов диффузии с температурой. При этом справедливо уравнение типа уравнения Аррениуса $\beta_T = \beta_0 \cdot e^{-E_D/RT}$, но кажущаяся энергия активации массопередачи составляет всего 5-20 кДж/моль.

1.2. Химическая абсорбция газов

Хемосорбция - абсорбция, сопровождаемая химической реакцией. При хемосорбции абсорбируемый компонент связывается в жидкой фазе в виде химического соединения. При необратимой реакции равновесное давление компонента над раствором ничтожно мало и возможно полное его поглощение. При обратимой реакции над раствором существует заметное давление компонента, хотя и меньшее, чем при физической абсорбции. Большинство реакций при хемосорбции, протекающих при очистке, являются экзотермическими и обратимыми, поэтому при повышении температуры раствора образующееся химическое соединение разлагается с выделением исходных компонентов.

Растворимость газа при хемосорбции зависит от физической растворимости газа, константы равновесия химической реакции, стехиометрических соотношений при реакции и других факторов. Характерная особенность растворимости газов в хемосорбентах заключается в неравномерном росте растворимости при увеличении давления: чем выше давление, тем медленнее (по мере расхода хемосорбента) повышается растворимость.

В отличие от физической абсорбции теплота растворения ΔH при хемосорбции велика до 80-200 кДж/моль; соответственно растворимость сильно зависит от температуры. Чем меньше концентрация растворенного газа, тем больше молярная теплота растворения, поэтому при малых концентрациях газа в регенерированных растворителях, давление его над раствором резко уменьшается с понижением температуры. Это позволяет достигать более тонкой очистки, чем при физической абсорбции, следовательно, при тонкой очистке хемосорбция более эффективна.

Емкость хемосорбента обычно мало зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации примесей в газе. Из сказанного выше следует, что регенерацию хемосорбентов нужно проводить главным образом путем повышения температуры, а не снижения давления.

Расход энергии на хемосорбцию, как правило, заметно возрастает с увеличением количества извлекаемого компонента. Следовательно, при высокой концентрации примеси целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

Для химической абсорбции характерны следующие особенности:

- возможность абсорбции при низком парциальном давлении извлекаемого газа вследствие более высокой поглотительной способности раствора;
- относительно низкая циркуляция раствора и соответственно малый расход электроэнергии;
- регенерация, как правило, путем нагревания (либо в сочетании со сбросом давления) вследствие уменьшения растворимости с ростом температуры, при этом относительно велик расход тепла на десорбцию;
- поскольку регенерация проводится часто при кипении абсорбента, его пары играют роль десорбирующего агента;
- достижение весьма тонкой очистки;
- более высокая селективность абсорбента и, следовательно, отсутствие рециркуляции газовых потоков;
- возрастание коррозии и протекание побочных реакций, что обусловлено применением повышенных температур и щелочных реагентов - сильных и слабых электролитов;
- возрастание расхода энергии при увеличении количества извлекаемого компонента.

Таким образом, в целом технологическое оформление процесса физической абсорбции проще, чем процесс хемосорбции. При повышенных давлениях, пониженных температурах и грубой очистке физическая абсорбция потребляет меньше энергии. В этих случаях она является

предпочтительной. При высоком парциальном давлении примеси и в случае необходимости тонкой очистки целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

Промышленное проведение абсорбции может сочетаться или не сочетаться с десорбцией. Если десорбцию не производят, поглотитель используется однократно. При этом в результате абсорбции получают готовый продукт, полупродукт или, если абсорбция проводится с целью санитарной очистки газов, отбросный раствор, сливаемый (после обезвреживания) в канализацию.

Сочетание абсорбции с десорбцией позволяет многократно использовать поглотитель и выделять абсорбированный компонент в чистом виде. Для этого раствор после абсорбера направляют на десорбцию, где происходит выделение компонента, регенерированный (освобожденный от компонента) раствор вновь возвращают на абсорбцию. При такой схеме (круговой процесс) поглотитель не расходуется, если не считать некоторых его потерь, и все время циркулирует через систему абсорбер - десорбер - абсорбер.

Условия, благоприятные для десорбции, противоположны условиям, способствующим абсорбции. Поглотители, абсорбция в которых сопровождается необратимой химической реакцией, не поддаются регенерации путем десорбции. Регенерацию таких поглотителей можно производить химическим методом.

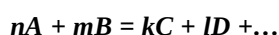
1.2.1. Равновесие при хемосорбции с обратимой химической реакцией

Одним из наиболее простых случаев равновесия газ-жидкость при хемосорбции является равновесие при следующих условиях:

- 1) в растворе протекает только одна химическая реакция;
- 2) коэффициенты активности компонентов не зависят от состава и в простейшем случае равны единице;
- 3) физическая растворимость газа x_{ϕ} мала по сравнению с химической растворимостью x_x , т. е. общая растворимость

$$x = x_{\phi} + x_x \approx x_x. \quad (1.9)$$

В этом случае уравнение химической реакции может быть записано следующим образом:



или

$$A + \frac{m}{n}B = \frac{k}{n}C + \frac{l}{n}D + \dots, \quad (1.10)$$

где A - растворяемый газ; B - хемосорбент; C и D - продукты реакции; n , m , k , l - стехиометрические коэффициенты.

Учитывая второе условие, константу равновесия можно записать через концентрации реагирующих компонентов. Если при равновесии прореагировало x молей

газа A , то в растворе останется $(B_0 - \frac{m}{n} x)$ молей хемосорбента (B_0 - количество молей хемосорбента в начале) и появится $\frac{k}{n} x$ молей вещества C , $\frac{l}{n} x$ молей вещества D и т. д.

Следовательно

$$K_p = \frac{\left(\frac{k}{n} x\right)^{k/n} \left(\frac{l}{n} x\right)^{l/n} \dots}{x_\phi \left(B_0 - \frac{m}{n} x\right)^{m/n}} = i \frac{x^h}{x_\phi (B_0 - jx)^j}, \quad (1.11)$$

где $i = (k/n)^{k/n} (l/n)^{l/n} \dots$, $h = (k + l + \dots)/n$, $j = m/n$ - коэффициенты, зависящие от стехиометрических соотношений при реакции растворенного газа с хемосорбентом.

Коэффициент h представляет собой общее число молей (или ионов) продукта на 1 моль (ион) прореагировавшего газа. Аналогично коэффициент j равен числу молей (ионов) хемосорбента, реагирующих с 1 молем (ионом) растворенного газа. Если справедливо первое условие, коэффициенты i, h, j являются целыми числами.

Переход от уравнения (1.11) к условиям равновесия с газовой фазой можно осуществить через константы равновесия для физически растворенного газа

$$x_\phi = \frac{P_A}{K_\phi} = \frac{P_A}{K_{z(x \rightarrow 0)}}$$

Тогда

$$P_A = K_\phi \cdot \frac{i \cdot x^h}{K_p \cdot (B_0 - jx)^j} = K \cdot \frac{x^h}{(B_0 - jx)^j} \quad (1.12)$$

При принятых допущениях величина K зависит только от температуры и характеризует равновесие газ-жидкость с учетом физического равновесия газ-жидкость и химического равновесия растворенный газ-хемосорбент. Так как

$$K_\phi = A_1 \cdot e^{-\Delta H_1/RT} \text{ и } K_p = A \cdot e^{-\Delta H_2/RT}, \quad (1.13)$$

(где ΔH_1 и ΔH_2 - соответственно изменения энтальпии при растворении газа и при химической реакции), то

$$K_\phi = i \cdot \frac{K_\phi}{K_p} = (A_1 / A_2) \cdot e^{-\Delta H/RT} = A \cdot e^{-\Delta H/RT}, \quad (1.14)$$

где ΔH - общее изменение энтальпии при растворении газа, сопровождаемом химической реакцией.

Уравнение (1.12) иногда удобно применять в таком виде, чтобы в него входила степень использования хемосорбента $\alpha = x/B_0$ (степень насыщения, степень протекания реакции). Тогда

$$P_A = K \cdot \frac{(\alpha B_0)^h}{(B_0 - j\alpha B_0)^j} = K \cdot B_0^{h-j} \cdot \frac{\alpha^h}{(1 - j\alpha)^j}. \quad (1.15)$$

Таким образом, в уравнение равновесия газ-жидкость при хемосорбции входят не менее трех констант. Эти константы могут быть определены либо независимым путем (на основе данных о механизме и константе равновесия реакции, о физической растворимости газа в абсорбенте), либо непосредственной обработкой экспериментальных данных о химической растворимости газа в этой системе.

Из уравнений (1.12) и (1.15) следует, что при равных значениях K и B_0 большое влияние на ход кривой равновесия оказывает стехиометрия процесса. Так, хемосорбенты с

высоким значением h ($h > 1$) хуже регенерируются при снижении давления, но выгодны при тонкой очистке и при низких парциальных давлениях исходного газа.

Из уравнения (1.12) видно, что увеличение концентрации хемосорбента B_0 приводит к уменьшению давления газа над раствором при одинаковой концентрации x газа в растворе. Однако при одинаковом значении α [уравнение (1.15)] влияние концентрации хемосорбента может сказываться по-разному в зависимости от знака коэффициента $h - j$.

При $x \rightarrow 0$ уравнение (1.12) принимает вид

$$P_A = \frac{iK_z}{K_p B_0^j} \cdot x^h = K_x \cdot x^h, \quad (1.16)$$

и уравнение (1.15) переходит в

$$P_A = K \cdot B_0^{h-j} \cdot \alpha^h \quad (1.17)$$

Из уравнения (1.17) следует, что при хемосорбции в условиях $x \rightarrow 0$ закон Генри соблюдается лишь в частном случае, когда $h = 1$, т. е. если из 1 моль (ион) прореагировавшего газа образуется 1 моль (ион) продукта реакции.

Экспериментальные данные в ряде случаев хорошо описываются уравнениями типа (1.12), в которые входят коэффициенты i , h и j , представляющие собой целые числа. В более сложных условиях, когда в процессе абсорбции протекают две или несколько последовательных или параллельных реакций, коэффициенты i , h и j могут быть дробными и будут зависеть от x . Однако во всех случаях их физический смысл остается неизменным и отражает стехиометрические соотношения между реагирующими компонентами.

Точный расчет по уравнению (1.12) возможен лишь при учете зависимости отношения K_ϕ/K_p от состава раствора, так как для реального раствора в уравнения (1.11) и (1.12) должны входить не концентрации, а активности компонентов раствора.

Уравнение для реального раствора

$$K_{p,T} = \frac{\left(\frac{k}{n} a_c\right)^{k/n} \left(\frac{l}{n} a_d\right)^{l/n}}{a_\phi (a_B)^{m/n}}, \quad (1.18)$$

где $K_{p,T}$ - термодинамическая константа равновесия.

Поскольку $\alpha_i = y_i \chi_i$, то после преобразований можно получить

$$P_A = \frac{K_\phi i}{K_p} \cdot \frac{x_x^h}{(B_0 - jx)^i} \cdot \frac{\gamma^{k/n} \gamma^{l/n}}{\gamma^j} = \frac{K_\phi K_\gamma}{K_p} \cdot \frac{x_x^h}{(B_0 - jx)^i} \dots, \quad (1.19)$$

где $K_\gamma = \frac{\gamma^{k/n} \gamma^{l/n}}{\gamma^j}$ - фактор, зависящий от коэффициентов активности хемосорбента и продуктов реакции.

Сопоставление уравнений (1.12) и (1.19) показывает, что они могут быть идентичны в тех частных случаях, когда изменения коэффициентов активности разных компонентов раствора взаимно компенсируют друг друга, т. е. K_γ может быть величиной постоянной и в тех случаях, когда $\gamma \neq 1$.

Дополнительное влияние на растворимость газа при хемосорбции оказывает также зависимость K_ϕ от x и B

$$K_\phi = K_z e^{(ax+bB)} \quad (1.20)$$

После того как хемосорбент практически полностью прореагирует с поглощаемым веществом ($j\alpha \rightarrow 1$), растворимость его при увеличении давления будет возрастать только за счет физической абсорбции.

1.2.2. Кинетика гетерофазных реакций

Особенностью гетерофазных процессов является необходимость переноса реагентов из одной фазы в другую за счет массопередачи. При этом в зависимости от относительной скорости химической реакции и массопередачи существует несколько областей гетерофазных реакций, различающихся своими закономерностями, которые усложняются по сравнению с гомогенными гомофазными процессами.

Кинетическая область гетерофазных реакций

В случае, когда массопередача протекает намного быстрее химической реакции, между концентрациями веществ в каждой фазе устанавливается равновесие, соответствующее уравнению (1.1), и общая скорость процесса лимитируется наиболее медленной стадией - самой химической реакции, протекающей в объеме. Такая область гетерофазных процессов называется **кинетической**.

При исследовании и количественном описании процесса важно установить, что реакция протекает в кинетической области. Если жидкость реагирует с неразбавленным газом-реагентом и не образуются газообразные продукты, то кинетическая область достигается при такой скорости подачи газа, при которой скорость реакции больше не увеличивается. Труднее решить этот вопрос для реакции с газами, парциальное давление которых меняется в ходе процесса (большинство процессов санитарной очистки газов). В любом случае, одним из признаков протекания гетерофазной реакции в кинетической области является независимость скорости процесса от внешних гидродинамических условий.

Рассмотрим гетерофазную реакцию $A_{ж} + Y_{г} \rightarrow \text{продукты}$. Примем, что реагент A находится в жидкой фазе 1, где его концентрация равна $C_{A,1}$, а вещество Y - в газовой фазе 2, где его концентрация или парциальное давление составляют $C_{Y,2}$ или $P_{Y,2}$ (рис.1.2). Рассмотрим несколько типичных случаев построения кинетических моделей для простой реакции, описываемой уравнением $r = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y}$.

Допустим, реакция протекает в одной жидкой фазе, что наиболее типично для систем газ-жидкость. Концентрацию второго реагента Y в фазе 1, где протекает реакция, находим из уравнения (1.1)

$$C_{Y,1} = P_{Y,2} / H_Y,$$

и тогда скорость реакции, отнесенная к единице объема этой фазы, будет равна:

$$r = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}} \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot P_{Y,2}^{n_Y} \quad (1.21)$$

Для других типов кинетических уравнений они сохраняют вид, аналогичный уравнениям для гомогенных реакций, но учитывается межфазное распределение веществ.

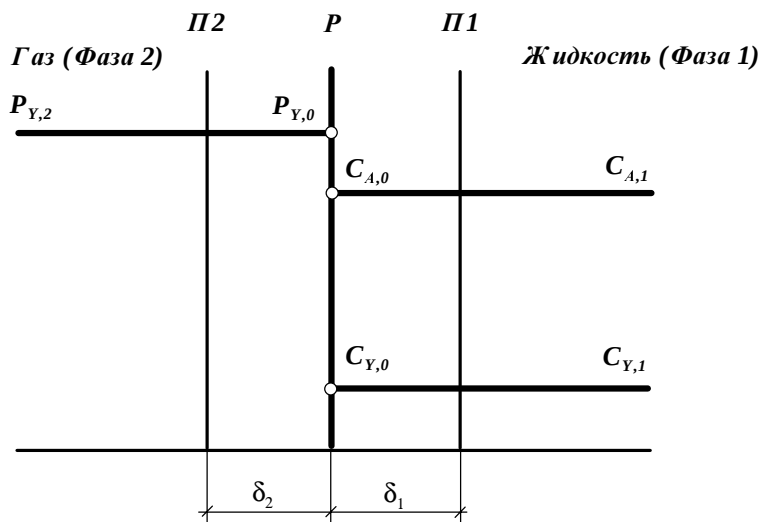


Рис. 1.2. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в кинетической области

Постоянную при данной температуре величину $k/H_Y^{n_Y}$ можно назвать эффективной константой скорости гетерофазной реакции $k_{эф}$; она учитывает межфазное распределение одного из реагентов. Входящие в нее коэффициенты Генри зависят от температуры по типу уравнения Аррениуса

$$H_T = H_0 \cdot e^{\Delta H/(RT)}, \quad (1.22)$$

где ΔH - энтальпия растворения. Поэтому эффективная энергия активации гетерофазного процесса равна:

$$E_{эф} = E + n_Y \cdot \Delta H. \quad (1.23)$$

Это означает, что, если реагент Y растворяется в фазе 1 с выделением тепла (ΔH – величина отрицательная), эффективная энергия активации уменьшается по сравнению с ее истинным значением, и наоборот.

При изучении зависимости эффективной константы скорости от температуры в системе газ-жидкость может встретиться одно усложнение. Когда жидкость достаточно летуча, то при постоянном общем давлении давление насыщенных паров ее растет с температурой, а это снижает парциальное давление газа. При равновесном насыщении газа парами жидкости имеем:

$$P_{Y,2} = P_{Y,2}^0 \cdot \left(\frac{P_{общ} - P_{пар}}{P_{общ}} \right) = P_{Y,2}^0 \cdot \left(1 - \frac{P_{пар}}{P_{общ}} \right),$$

где $P_{Y,2}^0$ - парциальное давление газа-реагента в исходной газовой смеси; $P_{пар}$ - давление насыщенных паров жидкости. Если не учитывать происходящего снижения $P_{Y,2}$, то в аррениусовских координатах $\ln(k_{\phi})-1/T$ получим кривую с уменьшающимся тангенсом угла наклона, а вблизи точки кипения - даже кривую с максимумом.

Кинетическое уравнение (1.21) или другое, построенное из механизма реакции, для гетерофазных реакций может приобретать иные формы, зависящие от межфазного распределения веществ и изменения объема фаз во время реакции. Эти факторы влияют на концентрации веществ, и их следует учитывать при составлении кинетических уравнений или моделей. Концентрацию реагентов выражают с учетом коэффициента изменения объема фазы

$$\varepsilon = (V - V_0)/V_0 = (W - W_0)/W_0,$$

где $V(W)$ и $V_0(W_0)$ —объем (или объемный поток) фазы после полного расходования находящегося в ней реагента и в исходном состоянии. Кроме того, при преобразовании уравнений как функций концентраций ключевых веществ надо иметь в виду, что при общем уравнении баланса $(n_i - n_{i,0})/v_i = (n_A - n_{A,0})/v_A$ каждое из веществ может распределяться между обеими фазами. Несколько типичных случаев, которые встречаются как варианты уравнения (1.21), приведены ниже.

1. Вторая фаза состоит из чистого реагента Y , и в нее не переходят какие-либо продукты реакции. В этом случае $C_{Y,2} = C_{Y,20} \cdot (1 - X_Y)/(1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y)$, причем при $X_Y=1$ фаза полностью исчезает и, следовательно, $\varepsilon_2 = -1$, а $C_{Y,2}=C_{Y,20}$. Реакция приобретает псевдонулевой порядок по реагенту Y , и при $\varepsilon_1 = 0$ получим:

$$dC_{A,1}/dt = v_A \cdot \kappa_{\phi} \cdot C_{A,1}^{n_A}$$

Для установления зависимости скорости от C_Y (P_Y) приходится изменять начальную концентрацию реагента Y , разбавляя его инертным газом либо органическим растворителем.

2. Объем обеих фаз меняется, но реагенты по-прежнему сосредоточены в разных фазах, что дает следующее выражение:

$$\frac{dn_A}{v_1 \cdot dt} = v_A \cdot \kappa_{\phi} \cdot \left(C_{A,10} \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_1 \cdot X_A} \right)^{n_A} \cdot \left(C_{Y,20} \cdot \frac{1 - X_Y}{1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y} \right)^{n_Y},$$

здесь $n_A = n_{A,0} \cdot (1 - X_A)$, а X_A и X_Y связаны обычным соотношением баланса $n_{A,0} \cdot X_A = (v_A/v_Y) \cdot (n_{Y,0} \cdot X_Y)$, что позволяет преобразовать уравнение как функцию одной переменной.

Переходная область без учета реакции в пограничной пленке

Рассмотрим теперь область гетерофазных процессов, в которой определенную роль играет диффузионное торможение, но можно пренебречь

взаимодействием в пограничной пленке из-за ее малого объема по сравнению с объемом фазы, где протекает реакция.

Примем, что реакция идет в жидкой фазе **1** и диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке этой фазы, причем ввиду быстрой конвективной диффузии или перемешивания концентрация реагента **Y**, перешедшего в фазу **1**, постоянна по всему ее объему (рис. 1.3).

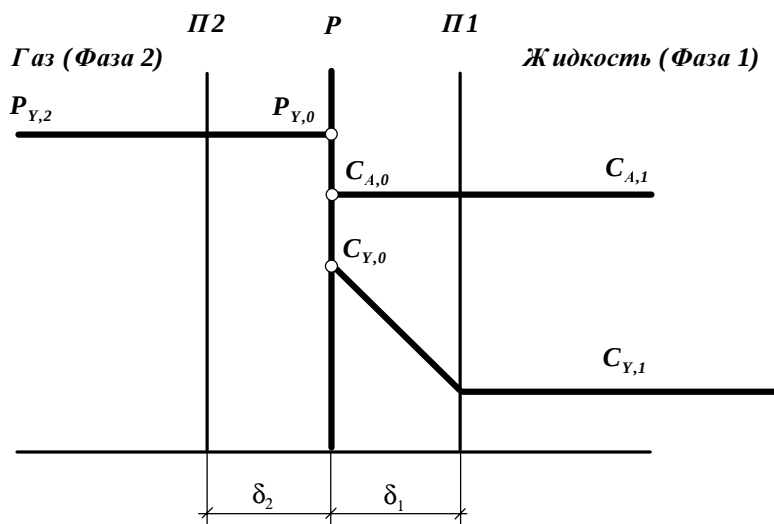


Рис. 1.3. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в переходной области без учета химической реакции в пограничной пленке

В стационарном режиме скорость диффузии реагента **Y** должна быть равна скорости его превращения по химической реакции в единице объема фазы **1**:

$$r = f \cdot \beta_Y \cdot (P_{Y,2}/H_Y - C_{Y,1}),$$

где f – удельная поверхность контакта фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Если реагент **A** находится в фазе **1** с концентрацией $C_{A,1}$, а реакция $A+Y \rightarrow B+\dots$ имеет первые порядки по реагентам, то для скорости получим равенство:

$$r = k \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,1} = f \cdot \beta_Y \cdot (P_{Y,2}/H_Y - C_{Y,1}),$$

из которого находим неизвестную концентрацию:

$$C_{Y,1} = \frac{f \cdot \beta_Y}{k \cdot C_{A,1} + f \cdot \beta_Y} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}.$$

Подставляя найденную величину в уравнение скорости, получим:

$$r = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_Y) + 1/(k \cdot C_{A,1})} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}. \quad (1.24)$$

Из последнего уравнения видно, что в случае $1/(f \cdot \beta_Y) \ll 1/(k \cdot C_{A,1})$ диффузионным торможением можно пренебречь, и тогда процесс переходит в кинетическую область, описываемую уравнением (1.21). В переходной области реакция сохраняет первый порядок по реагенту Y, диффундирующему из фазы 2, но имеет сложную зависимость скорости от концентрации реагента A. При низком значении $C_{A,1}$ кажущийся порядок по нему может приближаться к единице, но затем рост скорости от $C_{A,1}$ замедляется. В зависимости от соотношения $f \cdot \beta_Y$ и k область низких значений $C_{A,1}$ может соответствовать кинетическому режиму, а для высоких значений $C_{A,1}$ и для случая, когда $1/(f \cdot \beta_Y) \gg 1/(k \cdot C_{A,1})$, - одной из областей диффузионного режима (когда реакция протекает на внутренней поверхности пограничной пленки, и ее скорость не зависит от $C_{A,1}$).

Уравнение (1.24) имеет еще несколько частных случаев. При нулевом порядке реакции по реагенту A выражение его концентрации исчезает из уравнения, и тогда оказывается, что величина, обратная эффективной константе скорости – общее сопротивление, равна сумме диффузионного и кинетического сопротивлений, т. е. $\frac{1}{k_{\phi}} = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_Y) + 1/k}$ с уже рассмотренными вариантами соотношений между ними. При нулевом порядке по веществу Y и первом по реагенту A получим

$$r = k \cdot C_{A,1}.$$

Таким образом, рассматриваемая здесь область гетерофазных реакций часто приводит к иным зависимостям скорости от концентраций реагентов, чем в кинетической области, или тем более в гомогенной среде. Однако во всех случаях можно считать, что общее сопротивление процесса $1/k_{\phi}$ равно сумме диффузионного и кинетического сопротивлений. Доля каждого из них зависит от удельной поверхности контакта фаз. Например, при барботаже газа через жидкость скорость реакции и удельной поверхности контакта фаз вначале линейно растут с повышением линейной скорости газа (диффузионная область), а при большой ее величине скорость оказывается постоянной (кинетическая область). В промежутке между ними, отмеченном на рис. 1.4 отметками (о) и характеризующемся замедлением роста скорости с повышением r и f , наблюдается переходная область гетерофазных реакций. Для нее характерно немного пониженное значение энергии активации из-за наложения диффузионного торможения. Как увидим позднее, эта область встречается при определенном соотношении между толщиной пограничной пленки, константой скорости и коэффициентом молекулярной диффузии.

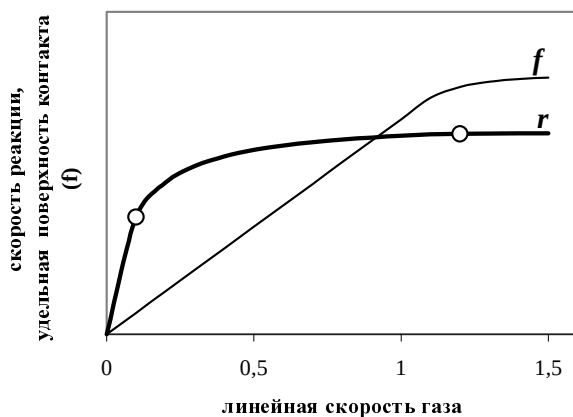


Рис. 1.4. Зависимость скорости реакции r и удельной поверхности контакта фаз f от линейной скорости газа в барботажной колонне

Переходная область с учетом реакции в пограничной пленке

В предыдущем разделе была рассмотрена переходная область протекания гетерофазных процессов без учета химической реакции в пограничной пленке, что является лишь некоторым приближением к реальным процессам, не оправдывающимся при сравнительно быстрых реакциях. Из-за химической реакции в пограничной пленке фазы 1 и при условии, что диффузионное сопротивление сосредоточено также в этой пленке, изменение концентрации вещества Y на ней будет описываться уже не прямой, а некоторой кривой.

Это объясняется тем, что количество диффундирующего реагента Y будет постепенно снижаться вдоль оси x из-за его расходования на реакцию. Определенная доля вещества Y , зависящая от относительной скорости реакции, пройдет через пограничную пленку и будет находиться в объеме фазы 1 в концентрации $C_{Y,1}$. Таким образом, химическая реакция будет протекать как в пленке, так и в объеме фазы 1, где находится реагент A .

При дальнейшем рассмотрении мы ограничимся реакцией первого порядка по веществам A и Y , причем будем считать, что концентрация реагента A в жидкой фазе 1 значительно больше, чем $C_{Y,0}$. Это соответствует реакции псевдонулевого порядка по веществу A при его большой концентрации в фазе 1 или при меньшей концентрации A - реакции с веществом Y , плохо растворимом в фазе 1, где протекает реакция. Сделанное допущение позволяет пренебречь изменением концентрации реагента A в пограничной пленке, считая ее постоянной и равной $C_{A,1}$. Кроме того, примем, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие в фазовом распределении вещества Y , т. е. $C_{Y,0} = P_{Y,2}/H_Y$.

Уравнение для скорости расходования реагента Y , при сделанных допущениях следующее:

$$r_Y = \beta_{Y,1} \cdot Ha' \cdot \left[C_{Y,0} - \frac{C_{Y,1}}{ch(a \cdot \delta)} \right], \quad (1.25)$$

где Ha' - модифицированный критерий Хатта, $Ha' = \frac{a \cdot \delta}{th(a \cdot \delta)}$; $a = \sqrt{\frac{k \cdot C_{A,1}}{D_Y}}$;

δ - толщина пограничной пленки жидкой фазы.

Уравнение (1.25) показывает, что количество вещества Y , поглощенное из газовой фазы в результате химической реакции с веществом A , находящимся в жидкой фазе, можно рассчитать аналогично физической абсорбции, если эффективным коэффициентом массопередачи считать произведение критерия Хатта на коэффициент массопередачи $\beta_{Y,1}$ в жидкой фазе. Роль движущей силы играет в этом случае выражение в квадратных скобках уравнения (1.25). Критерий Ha' больше или равен 1 и растет с увеличением соотношения $\frac{k \cdot C_{A,1}}{D_Y}$. Таким образом, при наличии химической реакции он является

мерой ускорения процесса массопередачи по сравнению с физической диффузией.

Изменение концентраций вещества Y по толщине пограничной пленки при $C_{Y,1}=0$, получим:

$$\frac{C_Y}{C_{Y,0}} = \frac{sh[a \cdot \delta \cdot (1 - x/\delta)]}{sh(a \cdot \delta)}$$

Эта зависимость для разных значений $a \cdot \delta$ изображена на рис. 1.5 (случай $a \cdot \delta = 0$ соответствует массопередаче при отсутствии химической реакции).

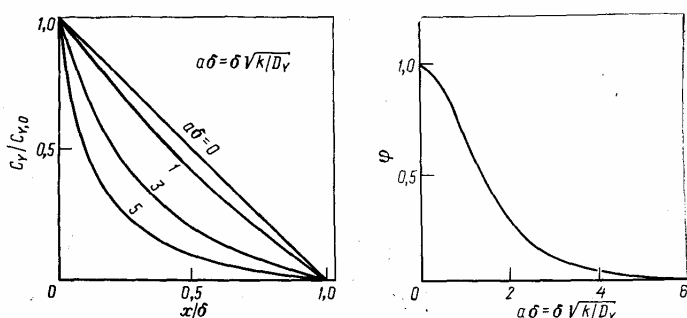


Рис. 1.5. Зависимость концентрации реагента в пленке от соотношения константы скорости и коэффициента диффузии.

Рис. 1.6. Зависимость доли вещества, проходящего через пленку, от соотношения константы скорости и коэффициента диффузии.

Чем быстрее идет химическая реакция по сравнению с диффузией, тем круче изгиб кривых и тем больше градиент концентраций на их начальных участках.

Доля вещества Y , (φ) не реагирующая в пленке и проходящая в объем жидкости находится по уравнению (полагая, что $C_{Y,1}=0$):

$$\varphi = \frac{(N_Y)_{x=\delta}}{(N_Y)_{x=0}} = \frac{D_Y \cdot a \cdot C_{Y,0} \cdot ch[a \cdot (\delta - \delta)] \cdot sh(a \cdot \delta)}{sh(a \cdot \delta) \cdot D_Y \cdot a \cdot C_{Y,0} \cdot ch(a \cdot \delta)} = \frac{1}{ch(a \cdot \delta)}$$

Эта зависимость графически изображена на рис. 1.6, который показывает, что с ростом $a \cdot \delta$ все меньшая доля вещества проходит через диффузионный слой в объем жидкости, или, иначе, все большая часть его реагирует в пограничной пленке. Можно выделить две крайние области.

1) $a \cdot \delta > 5$. В этом случае $\varphi \rightarrow 0$, причем для больших $a \cdot \delta$ гиперболический тангенс стремится к 1, т. е. $Ha' \approx \delta \cdot \sqrt{k \cdot C_{A,1} / D_Y}$ и

$$r_Y = \frac{D_Y \cdot \delta \cdot \sqrt{k \cdot C_{A,1}}}{\delta \cdot \sqrt{D_Y}} \cdot C_{Y,0} = \sqrt{k \cdot D_Y} \cdot C_{A,1}^{0,5} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}. \quad (1.26)$$

Как видно из уравнения, при быстрой химической реакции, завершающейся на внутренней поверхности пограничной пленки, эффективная константа скорости равна среднему геометрическому из коэффициента диффузии и константы скорости химической реакции. При этом кажущийся порядок реакции по реагенту A равен 0,5, а порядок по Y - единице. Эффективная энергия активации будет равна примерно половине энергии активации той же реакции в гомогенной среде.

2) $a \cdot \delta < 0,3$. Здесь можно говорить о том, что $a \cdot \delta \rightarrow 0$

$$\lim_{a\delta \rightarrow 0} Ha' = \lim_{a\delta \rightarrow 0} \left[\frac{a\delta}{th(a\delta)} \right] = 1$$

т. е. уравнение (1.25) превращается в уравнение физической абсорбции. Таким образом, очень медленная химическая реакция не влияет на коэффициент массопередачи, и в этом случае процесс описывается уравнениями, выведенными в предыдущем разделе для условия, что реакция в пограничной пленке отсутствует.

Для промежуточных значений $0,3 < a \cdot \delta < 5$ (см. рис. 1.6) эти упрощения недопустимы, и приходится пользоваться математическим описанием процесса в соответствии с вышеприведенными уравнениями. Кажущийся порядок по реагенту A в этой области может меняться от 0,5 до 0,8-0,9, а эффективная энергия активации - от 0,5 до 0,8-0,9 от энергии активации той же реакции в гомогенной среде.

Отметим, что выведенные выше уравнения скорости относятся к единице поверхности контакта фаз, а при переходе к скоростям на единицу объема в числитель следует ввести поправку на удельную поверхность контакта фаз $f = S/V$.

Диффузионная область гетерофазного процесса при мгновенной химической реакции

При наличии очень быстрой химической реакции



вещества диффундируют навстречу друг другу и немедленно реагируют внутри пограничной пленки на некоторой поверхности $\Pi 1,0$, где их концентрация должна равняться нулю (рис. 1.7). При этом ни один из реагентов не может присутствовать в объеме другой фазы. Принимая, что реакция протекает в пограничной пленке фазы 1, где находится вещество A , получим следующее равенство диффузионных потоков:

$$r = \beta_{Y,2} \cdot (P_{Y,2} - P_{Y,0}) = \beta_{Y,1} \cdot (C_{Y,0} - 0) \cdot \frac{\delta_1}{x_0} = \beta_{A,1} \cdot (C_{A,1} - 0) \cdot \frac{\delta_1}{\delta_1 - x_0}. \quad (1.27)$$

Коэффициенты $\beta_{Y,2}$, $\beta_{Y,1}$, $\beta_{A,1}$ относятся соответственно к массопередаче веществ A и Y в пограничных пленках первой и второй фаз, а множители δ_1/x_0 и $\delta_1/(\delta_1 - x_0)$ учитывают, что реагентам приходится

преодолеть только часть сопротивления той пограничной пленки, в которой протекает химическая реакция.

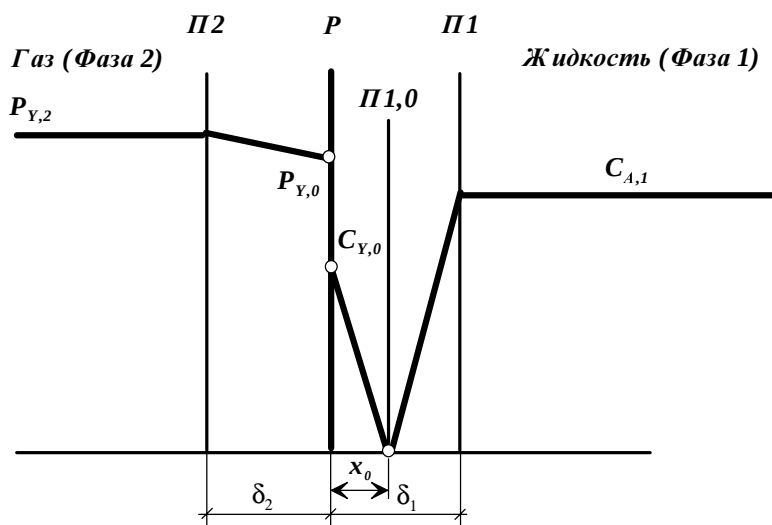


Рис. 1.7. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании мгновенной химической реакции.

Из равенства (1.27) легко вычисляем неизвестные величины $P_{Y,0}$, $C_{Y,0}$ и x_0/δ_1 из которых первая и вторая связаны условием равновесия ($P_{Y,0} = H_Y \cdot C_{Y,0}$). В результате находим положение поверхности $П1,0$ химической реакции (см. рис. 1.7):

$$\frac{x_0}{\delta_1} = \frac{P_{Y,2} - (\beta_{A,1}/\beta_{Y,2}) \cdot C_{A,1}}{P_{Y,2} + (H_Y \cdot \beta_{A,1}/\beta_{Y,1}) \cdot C_{A,1}}. \quad (1.28)$$

Это уравнение показывает, что положение поверхности химической реакции меняется в зависимости от соотношения коэффициентов массоотдачи (диффузии) и концентраций реагентов в объеме соответствующих фаз. Когда

$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} \gg \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$ и $P_{Y,2} \gg (H_Y \cdot \beta_{A,1}/\beta_{Y,1}) \cdot C_{A,1}$
 x_0/δ_1 стремится к единице и фронт реакции совмещается с внутренней поверхностью пограничной пленки жидкой фазы 1, а при

$$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} = \beta_{A,1} \cdot C_{A,1} \quad x_0/\delta_1 = 0$$

реакция протекает прямо на границе раздела фаз, причем все диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке фазы 2 (в этом случае $C_{A,1}$ называется критической концентрацией хемосорбента А). Наконец, при

$$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} < \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$$

x_0/δ_l становится отрицательным, что свидетельствует о перемещении зоны химической реакции в пограничную пленку фазы 2. Если же вещество A не может перейти из фазы 1 в фазу 2 (газожидкостные реакции), фронт реакции сохраняется на границе раздела фаз, диффузионное сопротивление остается прежним и дальнейшее увеличение $C_{A,1}$ не должно ускорять реакцию, т. е. бесполезно для интенсификации процесса. Подставляя x_0/δ_l в уравнение (1.27), получаем такое выражение для скорости процесса:

$$r = \frac{P_{Y,2}/H_Y + (\beta_{A,1}/\beta_{Y,1}) \cdot C_{A,1}}{1/\beta_{Y,1} + 1/(H_Y \cdot \beta_{Y,2})} = \frac{1}{1/\beta_{Y,1} + 1/(H_Y \cdot \beta_{Y,2})} \cdot \left(\frac{P_{Y,2}}{H_Y} + \frac{\beta_{A,1}}{\beta_{Y,1}} \cdot C_{A,1} \right). \quad (1.29)$$

При сравнении уравнения (1.29) с ранее выведенным (1.8) для случая массопередачи в отсутствие химической реакции видно, что сопротивление, составляющее знаменатель уравнений, остается неизменным. Однако движущая сила процесса, выраженная величиной в числителе, при наличии мгновенной химической реакции существенно возрастает.

Для газожидкостной реакции $A + Y \rightarrow \text{продукты}$ при соотношениях коэффициентов массоотдачи и концентраций, обеспечивающих протекание реакции на границе раздела фаз, т. е. при $\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} < \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$ уравнения (1.28) и (1.29) становятся неверными. В этом случае все сопротивление сосредоточено в пленке фазы 2 (газовой), и скорость процесса равна

$$r = \beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2}. \quad (1.30)$$

Как и раньше, обе части выведенных уравнений можно умножить на удельную поверхность контакта фаз и получить аналогичные зависимости объемных скоростей реакции от объемных коэффициентов массообмена. Отсюда ясно, что скорость рассматриваемого процесса должна сильно зависеть от интенсивности перемешивания или линейной скорости газа в свободном сечении при его барботировании через жидкость. Эта связь такая же, как при массопередаче в отсутствие химической реакции, что показывает путь интенсификации подобных процессов.

В диффузионной области гетерофазных реакций протекают процессы очистки отходящих газов от кислых примесей (HCl , H_2S , Cl_2 , CO_2) водными растворами щелочей.

Пример

Исследования гетерофазного процесса $Y_2 + A_{жс} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в полой распылительной колонне с форсунками для распыления поглотительного раствора показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в газе;

б) порядок реакции по реагенту A меняется от 0 до 1 в зависимости от давления жидкости перед форсункой.

В какой области находится гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации.

Изменение порядка реакции по реагенту A от 0 до 1 свидетельствует о том, что гетерофазный процесс находится в переходной области.

Для механических форсунок средний диаметр капель жидкости, образующихся при распылении жидкости, может быть рассчитан по уравнению [Перри Д.Г. *Справочник инженера-химика*. Т.2, Л.:Химия11, 1969. с. 81]

$$d_0 = A \cdot Q^a \cdot \Delta p^b \cdot \mu^c \cdot \sigma^d,$$

где d_0 – средний объемно-поверхностный диаметр капель; Q – расход жидкости; Δp – перепад давления на форсунке; μ – динамическая вязкость жидкости; σ – поверхностное натяжение жидкости; A, a, b, c, d – эмпирические константы, зависящие от конструкции форсунки. Значение коэффициента b для большинства форсунок находится в пределах от –1 до 0. Т.е. увеличение перепада давления на форсунке ведет к образованию более мелких капель жидкости. В свою очередь удельная поверхность зависит от диаметра капель в соответствии с уравнением

$$S_{y0} = \frac{6}{d_0}.$$

При малом перепаде давлении жидкости на форсунке поверхность контакта фаз мала и скорость процесса лимитируется диффузионными процессами в соответствии с кинетическим уравнением $r = k \cdot P_{Y,2}$. Увеличение перепада давления жидкости на форсунке ведет к увеличению поверхности контакта фаз, увеличивается скорость диффузии и гетерофазный процесс переходит последовательно в переходную область и далее в кинетическую.

Интенсификация процесса сводится к переводу процесса в кинетическую область. В соответствии с вышеприведенными уравнениями для этого необходимо увеличить расход жидкости через форсунку и/или увеличить перепад давления на форсунке.

Задания к разделу 1.2

1. Очистка воздуха от токсичного компонента Y происходит в насадочной абсорбционной колонне путем абсорбции его водой. Каким образом можно увеличить степень очистки газа, не заменяя технологическое оборудование.

2. Очистка воздуха от токсичного компонента Y происходит в насадочной колонне водным раствором реагента A по реакции: $Y_z + A_{ж} \rightarrow \text{продукты}$.

Исследование кинетики реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению: $r_{хим.} = k \cdot C_{A,ж} \cdot C_{Y,ж}$. Исследование кинетики гетерофазного процесса, протекающего в колонне, показало:

а) скорость процесса подчиняется уравнению: $r_{гет.} = k_{набл.} \cdot C_{A,0} \cdot P_Y$;

б) эффективная энергия гетерофазного процесса, кДж/моль:

$$E_{набл.} = E_{хим.,ж} - 10,0.$$

В какой области протекает гетерофазный процесс, и каким образом его можно интенсифицировать (увеличить степень очистки) не заменяя технологическое оборудование.

3. Очищаемый газ на 100% состоит из токсичного компонента Y . Исследование гетерофазного процесса показало, что гетерофазная реакция $Y_z + A_{ж} \rightarrow \text{продукты}$ (продукты остаются в жидкой фазе) подчиняются уравнению $r_{гет.} = k_{набл.} \cdot C_{A,0}$.

В какой области протекает гетерофазный процесс. Как изменится степень очистки, если в тарельчатой колонне заменить существующие колпачковые тарелки более эффективными – ситчато-клапанными.

4. Очищаемый газ содержит 2 компонента, которые могут реагировать друг с другом в присутствии гомогенного катализатора (реакция в растворе). Какой вид будет иметь выражение для скорости гетерофазного процесса, если известно, что процесс протекает в кинетической области. (Вывод сделать, приняв предположение, что реакция имеет 1-ый порядок, как по исходным реагентам, так и по катализатору). Что Вы можете предложить для интенсификации этого процесса.

5. Очистка газа от токсичного компонента Y осуществляется в газопромывателе с 1-ой ситчатой тарелкой водным раствором реагента A . При этом протекает реакция $Y_2 + A_{жс} \rightarrow \text{продукты}$.

Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению $r_{гет.} = k_{набл.} P_Y$. Величина $k_{набл.}$, в свою очередь, зависит от скорости подачи газа и жидкости в аппарат и мало зависит от температуры. В какой области протекает гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации.

6. Очистка газа от токсичного компонента Y осуществляется в полой барботажной колонне снабженной барботажным устройством. При этом протекает реакция $Y_2 + A_{жс} \rightarrow \text{продукты}$.

Исследования показали, что интенсификация барботажа, посредством замены барботажного устройства, не приводит к увеличению степени очистки.

В какой области протекает гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации.

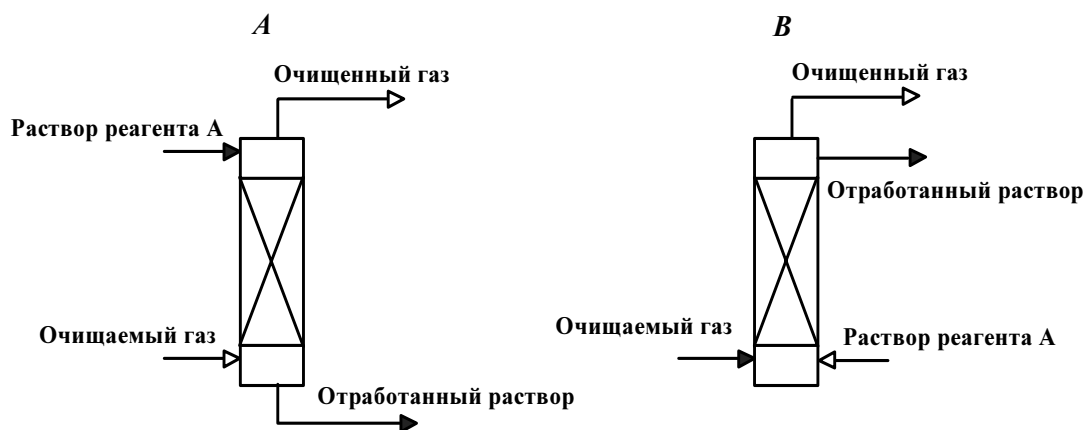
7. Установлено, что гетерофазный процесс очистки газа от Y по реакции $Y_2 + A_{жс} \rightarrow \text{продукты}$, протекающий в полой барботажной колонне находится в диффузионной области.

Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень очистки. (Производительность установки по очищаемому газу должна остаться прежней).

8. Гетерофазный процесс очистки газа от Y происходит по схеме $Y_2 + A_{жс} \rightarrow \text{продукты}$. Реакция имеет 1-ые порядки по реагентам и протекает в кинетической области. Какой из аппаратов Вы выберете для проведения процесса (A или B).

9. Исследования гетерофазного процесса $Y_2 + A_{жс} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в барботажной колонне показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в очищаемом газе;



б) порядок реакции по реагенту A меняется от 0 до 1 в зависимости от гидродинамических условий в аппарате.

В какой области находится гетерофазный процесс.

10. Сравнительно медленная химическая реакция $Y_2 + A_{ж} \rightarrow \text{продукты}$ имеет выведенное из ее механизма кинетическое уравнение $r_{хим.} = k \cdot C_{Y_{ж}}$.

Реакция протекает в переходной области (без учета реакции в пограничной пленке), причем $H_Y = 80 \text{ МПа} \cdot \text{л/моль}$; $k_{хим.} = 0,5 \text{ ч}^{-1}$; $f \cdot \beta_{Y_{ж}} = 2,5 \text{ ч}^{-1}$; $P_{Y_2} = 0,1 \text{ МПа}$.

Найдите концентрацию растворенного газа в объеме жидкости и скорость процесса, сравнив их с теми же величинами для кинетической области. Сделайте вывод о предпочтительности переходного или кинетического режима для процесса очистки газа.

11. Установлено, что гетерофазный процесс $Y_2 + A_{ж} \rightarrow \text{продукты}$ протекает в диффузионной области.

Какой аппарат обеспечит более эффективную очистку:

- а) пустотелая колонна с распылителями жидкости в виде форсунок;
- б) насадочная колонна;
- в) барботажная колонна, секционированная ситчатыми тарелками по высоте.

Обоснуйте свой выбор.

Примечание: время контакта газа с жидкостью и линейная скорость газа (фиктивная) в сечении колонны одинаковы для всех случаев.

12. Очистка воздуха от токсичного компонента Y происходит в насадочной колонне водным раствором реагента A по реакции: $Y_2 + A_{ж} \rightarrow \text{продукты}$.

Исследование кинетики реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению: $r_{хим.} = k \cdot C_{A_{ж}} \cdot C_{Y_{ж}}$. Исследование кинетики гетерофазного процесса, протекающего в колонне, показало:

- а) скорость процесса подчиняется уравнению: $r_{гет.} = k_{набл.} \cdot P_Y$;
- б) эффективная энергия гетерофазного процесса, кДж/моль: $E_{набл.} = 15,0$.

В какой области протекает гетерофазный процесс, и каким образом его можно интенсифицировать (увеличить степень очистки) не заменяя технологическое оборудование.

13. Компонент Y , находящийся в газовой фазе, контактирует с водным раствором реагента A в насадочной колонне. При этом протекает реакция $Y_2 + A_{ж} \rightarrow \text{продукты}$.

Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению $r_{гет.} = k_{набл.} \cdot P_Y$. Величина $k_{набл.}$, в свою очередь, зависит от скорости подачи газа и жидкости в аппарат и мало зависит от температуры. В какой области протекает гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации.

14. Исследования гетерофазного процесса $Y_2 + A_{ж} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в барботажной колонне показали:

- а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в газе;
- б) порядок реакции по реагенту A равен 0;
- в) эффективная энергия гетерофазного процесса $E_{набл.} = 15,0 \text{ кДж/моль}$.

В какой области находится гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации.

15. Установлено, что гетерофазный процесс $Y_2 + A_{ж} \rightarrow \text{продукты}$, протекающий в полый барботажной колонне находится в переходной области.

Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень конверсии Y . (Производительность установки по газу должна остаться прежней).

2. ОСНОВЫ АДсорбЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ

Адсорбционные методы очистки основаны на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями - адсорбентами.

В промышленности наиболее распространен периодический процесс адсорбции, т. е. отработанный поглотитель, потерявший активность, время от времени заменяют либо регенерируют. Регенерация может осуществляться паром или горячим газом. В процессе непрерывной адсорбции - гиперсорбции - слой адсорбента движется противотоком очищаемому газу.

2.1. Статика адсорбции

Емкость адсорбента зависит от свойств поглощаемого компонента, химического состояния поверхности сорбента, его пористой структуры, а также давления и температуры.

В зависимости от характера взаимодействия поглощаемого вещества (адсорбата) с поверхностью адсорбента различают физическую адсорбцию и хемосорбцию.

В первом случае взаимодействие молекулы с поверхностью адсорбента определяется силами Ван-дер-Ваальса, т. е. дисперсионными, индукционными и ориентационными силами. При хемосорбции поверхность сорбента, имеющая ненасыщенные валентные связи, образует с поглощаемым веществом - адсорбатом - химическую связь за счет переноса электронов между молекулами поглотителя и адсорбированного вещества.

Адсорбция газов и паров характеризуется изотермой адсорбции, которая выражает зависимость между количеством вещества, поглощенного единицей объема, массы или поверхности адсорбента, и давлением адсорбата в газовой фазе при постоянной температуре. Изотермы адсорбции выражают максимальную или статическую емкость адсорбентов при данной температуре.

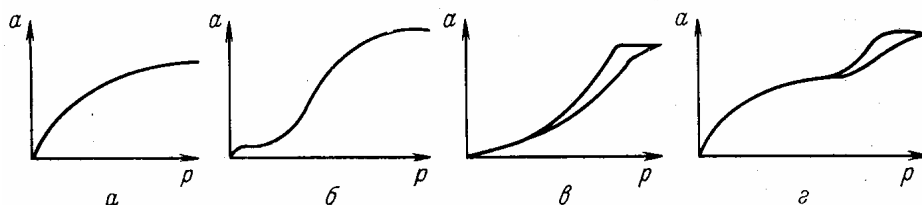


Рис 2.1. Некоторые типы равновесных изотерм адсорбции

На рис. 2.1 изображены некоторые типы изотерм. Выпуклая изотерма типа **a** характерна для хемосорбции на непористых сорбентах и для

физической адсорбции на мелкопористых сорбентах, применяемых для очистки газовой смеси при малом парциальном давлении извлекаемых примесей и для осушки.

Изотерма типа *b* обычна для непористых адсорбентов при полимолекулярной физической адсорбции. Она имеет S-образный вид, часто наблюдаемый при определении поверхности катализаторов адсорбционным методом.

Изотерма типа *c* имеет ярко выраженную область капиллярной конденсации (на графике изображается гистерезисной петлей, верхняя ветвь которой отвечает равновесному состоянию при десорбции). Такого рода изотермы наблюдаются на адсорбентах с развитой системой крупных и средних пор. Эти сорбенты целесообразно применять для извлечения из газов летучих веществ при парциальном давлении, близком к давлению насыщенного пара.

Наконец, изотерма типа *e* характерна для мелкопористых сорбентов с вторичной пористой структурой, образованной добавками связующих веществ, что приводит к появлению на графике капиллярно-конденсационной области. Примером таких адсорбентов являются некоторые гранулированные цеолиты.

Изотермы адсорбции описываются уравнениями, наиболее известные из которых помещены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Уравнения изотерм адсорбции

Уравнения		Характер адсорбции
Ленгмюра	$\theta = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P}$	Мономолекулярная; энергия адсорбции не изменяется с заполнением поверхности
Генри	$\theta = b \cdot P$	Мономолекулярная при малых <i>P</i> ; энергия адсорбции не изменяется с заполнением поверхности
Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ)	$a = a_m = \frac{h \cdot C}{(1-h) \cdot [1 + h \cdot (C+1)]}$ $h = \frac{P}{P_s}$	Полимолекулярная на непористых сорбентах; энергия взаимодействия между молекулами адсорбата невелика
Фаулера и Гуггенгейма	$P = \frac{\theta \cdot e^{-m \cdot \theta}}{K \cdot (1 - \theta)}$	Мономолекулярная с учетом сил притяжения между молекулами адсорбата; энергия адсорбции возрастает с заполнением поверхности по линейному закону
Киселева	$P = \frac{\theta}{K \cdot (1 - \theta) \cdot (1 + m \cdot \theta)}$	То же по логарифмическому закону

Фрэндрлиха	$\theta = (K \cdot P)^{\exp\left(\frac{RT}{m}\right)}$	Хемосорбция; энергия адсорбции понижается с заполнением поверхности по логарифмическому закону
Темкина	$\theta = \frac{RT}{m} \cdot \ln(K \cdot P)$	То же по линейному закону. Применяется в области средних заполнений поверхности
Дубинина	$a = \frac{W_0}{v^*} \cdot \exp\left(-\frac{B}{\beta^2} \cdot T \cdot \lg \frac{P_s^2}{P}\right)$ $a = \frac{W_0^1}{v^*} \cdot \exp\left(-\frac{A}{\beta} \cdot T \cdot \lg \frac{P_s}{P}\right)$	Физическая адсорбция на мелкопористых адсорбентах первого структурного типа То же на крупнопористых адсорбентах второго структурного типа

Обозначения:

a - количество поглощенного вещества, *моль/г*;

a_m - то же, соответствующее плотному заполнению монослоя, *моль/г*;

P - давление, *мм рт. ст.*;

P_s - давление насыщенного пара при данной температуре, *мм рт. ст.*;

$\Theta = a/a_m$ - степень заполнения поверхности;

$b, K, m, C, B, W_0, W_0^1, A$ - константы, специфические для каждого уравнения;

β - коэффициент афинности, равный отношению парачоров адсорбата и стандартного вещества (бензола);

v^* - мольный объем сжиженного пара адсорбата при данной температуре, *см³/моль*.

2.2. Динамика адсорбции

В этом разделе приведены закономерности, наблюдаемые при наиболее распространенном способе адсорбционной очистки и разделения газов - продувке газа через покоящийся слой гранулированного адсорбента. При этом процесс очистки или разделения газовой смеси подчиняется специфическим законам динамики адсорбции. Для характеристики динамики адсорбции важно, является ли изотерма выпуклой, линейной или вогнутой.

При продувке газа через слой сорбента в газовой и твердой фазах образуется концентрационное поле поглощаемого вещества; движение точек поля происходит в соответствии с уравнением Викке:

$$u = \frac{w}{1 + f'(c)}, \quad (2.1)$$

где u - скорость движения данной концентрационной точки вдоль слоя сорбента, *м/с*; w - скорость газа в слое, *м/с*; $f'(c) = da/dc$, - причем $a = f(c)$ - уравнение изотермы; c - концентрация адсорбата в газовой фазе.

Для выпуклой (к оси ординат) изотермы при $c_2 > c_1$ функция

$f'(c_1) > f'(c_2)$. В соответствии с уравнением Викке это означает, что точки меньших концентраций движутся вдоль слоя сорбента медленнее, чем больших. Последние как бы догоняют и поглощают малые концентрации, так что через определенный промежуток времени в концентрационном поле должна установиться единственная концентрация поглощаемого вещества, равная начальной. Образуется сорбционный фронт, перемещающийся в слое параллельно самому себе, что приводит к послойной отработке сорбента. В общем случае под воздействием различных возмущающих факторов (например, неравномерной скорости газа по сечению аппарата) сорбционный фронт диффузно размывается на каком-то участке слоя. При этом концентрация адсорбата в газовой фазе распределяется от c_0 до c_i . Величина c_i называется концентрацией проскока и фактически является наименьшей концентрацией поглощаемого вещества, аналитически определяемой на выходе из слоя сорбента.

Вследствие диффузного размывания сорбционного фронта адсорбент отрабатывается не полностью и характеризуется некоторой динамической активностью, равной количеству поглощенного вещества до появления за слоем концентрации проскока c_i . Динамическая активность сорбента всегда меньше его равновесной активности, соответствующей количеству поглощенного вещества после появления за слоем начальной концентрации адсорбата c_0 .

Скорость движения сформировавшегося сорбционного фронта описывается балансовым уравнением:

$$u = \frac{w \cdot c_0}{a_0 + c_0}, \quad (2.2)$$

где a_0 - равновесная активность сорбента, *моль/см³*.

Зависимость между временем защитного действия слоя t и его длиной L устанавливает уравнение Шилова:

$$t = kL - \tau, \quad (2.3)$$

где t - время защитного действия слоя сорбента, исчисляемое от момента подачи газовой смеси до появления за слоем проскоковой концентрации сорбируемого вещества; $k = 1/u$ - коэффициент защитного действия; τ - потеря времени защитного действия вследствие диффузного размывания сорбционного фронта.

В случае линейной и вогнутой изотерм при действии размывающих факторов не образуется стационарного адсорбционного фронта, поэтому уравнение Шилова здесь не применимо. При вогнутой изотерме динамику адсорбции приближенно можно описать уравнением Викке, для линейной изотермы известны другие теоретические решения.

3. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

С помощью гетерогенного катализа осуществляются процессы обезвреживания отходящих газов от оксидов азота, оксидов серы, оксида углерода, органических соединений, сероводорода и т. д. Преимущества гетерогенного катализа перед гомогенным состоят в малом расходе катализатора, в снижении или полном устранении токсичных сточных вод, отсутствием стадии отделения катализатора от реакционной массы. Кроме того, при гетерогенном катализе меньше коррозия аппаратуры, капитальные затраты.

По способу осуществления разделяют следующие гетерогенно-каталитические процессы:

- а) со стационарным (неподвижным) катализатором, когда его используют в виде достаточно крупных гранул (0,3-1,0 см);
- б) с подвижным катализатором (плавающим, диспергированным или псевдооживленным), когда его применяют в измельченном виде и катализатор способен перемещаться под влиянием потока реагентов.

3.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

К гетерогенным катализаторам принадлежат следующие вещества.

- 1) Переходные металлы I подгруппы (**Cu, Ag**) и VIII группы (**Fe, Ni, Co, Pt, Pd**) Периодической системы элементов. Они используются в процессах селективного гидрирования органических соединений, восстановления оксидов азота, процессах полного окисления органических соединений.
- 2) Оксиды металлов, являющиеся полупроводниками (**MgO, ZnO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅** и др.), или смеси оксидов, в том числе системы, содержащие фазы оксидов и их соединений, например хромиты (**CuO-Cr₂O₃, ZnO-Cr₂O₃**), молибдаты (**Bi₂O₃-2 MoO₃**), вольфраматы (**CoO-WO₃**), ванадаты и др. В большинстве случаев они являются оксидами переходных металлов, причем в состав катализаторов часто входят оксиды, модифицирующие свойства контакта. Эти катализаторы особенно широко применяют в процессах гидрирования, полного окисления органических соединений.
- 3) Оксиды металлов (**Al₂O₃, SiO₂**), их нейтральные и кислые соли, в том числе природные и синтетические алюмосиликаты [**(Al₂O₃)_m·(SiO₂)_n·(H₂O)_p**] и цеолиты, являющиеся изоляторами или ионными проводниками. На таких катализаторах протекают реакции кислотно-основного катализа.

- 4) Кислоты или соли на носителе, которые в зависимости от их природы осуществляют кислотный или металлокомплексный катализ. Катализаторы этого типа можно отнести к иммобилизованным гомогенным катализаторам.
- 5) Бифункциональные катализаторы, являющиеся комбинацией оксида металла или носителя кислотного типа (Al_2O_3 , алюмосиликат) и переходного металла или его оксида. Их применяют для проведения совмещенных реакций разного вида, требующих комбинированных катализаторов.

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям, основные из которых следующие:

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
- 3) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
- 4) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
- 5) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении срока службы и способность к их восстановлению при регенерации;
- 6) небольшие экономические затраты на катализатор при производстве единицы продукции.

Обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава катализатора и способа его получения.

В состав гетерогенных катализаторов часто вводят различные добавки, получившие название **модификаторов**. Цели введения их разнообразны: повышение активности катализатора (промоторы), избирательности и стабильности работы, улучшение механических или структурных свойств. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соответственно активную фазу твердого катализатора или пористую структуру его поверхности. Некоторые модификаторы существенно повышают стабильность работы катализатора или сильно изменяют характер его каталитической активности.

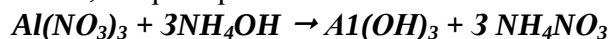
К числу модификаторов можно отнести и **носители**, особенно часто применяемые в случае дорогостоящих металлических катализаторов (**Pt, Pd, Ni, Co**). Носители повышают активную поверхность, увеличивают термостойкость и механическую прочность катализатора и т. д. В качестве носителей используют алюмосиликаты, оксиды алюминия, хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур, пористую керамику и металлокерамику, металлические сетки и другие природные и синтетические материалы. Роль носителя как модификатора свойств катализатора может быть очень значительной, и выбор носителя является важным при создании «оптимального» катализатора для данного процесса.

Различают следующие виды промышленных катализаторов:

- 1) осажденные (солевые, оксидные) - монолитные, таблетированные или формованные из порошка;
- 2) катализаторы на носителях (солевые, оксидные, металлические) - зерненные, таблетированные, формованные;
- 3) природные (силикаты и алюмосиликаты);
- 4) плавленные (металлические, оксидные), в том числе металлы в виде проволочных сеток, спиралей и т. д.;
- 5) скелетные (металлические).

Большое влияние на свойства катализатора оказывает способ его получения. Поскольку химическая реакция протекает на поверхности, в большинстве случаев очень важно получить катализатор с максимально развитой поверхностью, т. е. с большим числом пор. Для разных реакций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также комбинация широких (транспортных) пор с более узкими. Не менее важны форма и размер зерен катализатора - они определяют удельную производительность и гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Наконец, и сама активность единицы поверхности катализатора зависит от способа приготовления, а не только от его состава.

Все способы получения катализаторов делят на мокрые и сухие, из которых наиболее распространен первый. Он состоит в осаждении активной основы катализатора в виде геля из водного раствора соли под действием различных осадителей, например:



Соосаждением двух или более гидроксидов из смеси солей легко готовить промотированные, смешанные либо солевые катализаторы. Этим же способом получают синтетические носители.

На свойства катализатора влияет как выбор используемых реагентов, так и степень их чистоты. Активность и пористая структура катализатора (или носителя) существенно зависят от температуры и скорости осаждения, концентрации растворов, времени созревания осадка, pH среды и т. д. Структура катализатора зависит и от последующей обработки геля, состоящей в его отмывке от посторонних ионов, фильтровании, сушке и прокаливании. При некоторых из этих операций и происходит образование пор за счет выщелачивания примесей и удаления влаги.

Для окончательного придания катализатору нужной формы и гранулирования имеется несколько способов, которые должны обеспечить ему необходимую прочность. Иногда это достигается прокаливанием высушенного геля, когда образуется монолит, который затем дробят до гранул нужного размера. Для порошкообразных или специально измельченных материалов используют формование во влажном состоянии или таблетирование. В первом случае прочность достигается за счет «схватывания» частиц при последующем прокаливании, во втором - за счет механического сжатия, для чего нередко требуются пластичные добавки

(глина, графит, тальк). Эти способы интересны возможностью получения комбинации микропор (при синтезе) и макропор (при формовании).

Катализаторы на носителях готовят методом пропитки. Обычно носитель в заранее приданной ему форме пропитывают несколько раз водным раствором соли или другим веществом, пока не будет достигнуто нужное содержание компонентов, после чего следует фильтрование и при необходимости - сушка и прокаливание. Если активным началом катализатора является оксид металла, пропитку ведут термически нестабильными солями или их смесями (нитраты, оксалаты, аммониевые соли кислот данного металла), которые при последующем прокаливании превращаются в оксиды. В случае металлических катализаторов на носителях эти оксиды восстанавливают затем водородом до свободного металла.

Менее распространены сухие методы приготовления катализаторов. Таким способом получают, например, плавные катализаторы (оксидные и металлические). К сухим методам относится и получение диспергированных катализаторов путем термического разложения их солей.

3.2. Основы кинетики гетерогенно-каталитических реакций

Как правило, гетерогенно-каталитический процесс протекает через ряд последовательных стадий, существенно различающихся по механизму:

- 1) диффузия реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора;
- 2) диффузия реагентов к внутренней поверхности зерна катализатора (в поры);
- 3) адсорбция реагентов на поверхности;
- 4) собственно химическая реакция;
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов с внутренней поверхности зерна катализатора;
- 7) диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в поток.

Любая из этих стадий может оказаться самой медленной (лимитирующей) и, следовательно, определяющей скорость процесса в целом. Кинетические закономерности, таким образом, могут контролироваться как законами диффузии или адсорбции, так и законами химической кинетики, а в промежуточных случаях - их совокупностью. Это определяет некоторую специфику кинетики гетерогенного катализа по сравнению с кинетикой гомогенного катализа.

Принято различать кинетически и диффузионно контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов. В первых из них общую скорость процесса определяет собственно химическая реакция на поверхности, во вторых - диффузия реагентов. Кроме того, существуют области, контролируемые

сорбцией реагентов или десорбцией продуктов. Более детально различают следующие пять основных областей.

1. Внешнедиффузионная - скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или скоростью диффузии продуктов от нее в поток).

2. Внутридиффузионная - скорость процесса лимитируется диффузией реагентов от внешней поверхности зерна катализатора к внутренней его поверхности (или наоборот - для продуктов реакции).

3. Внешнекинетическая - лимитируемая самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора. Это возможно, если ее скорость значительно превосходит скорость внутренней диффузии (стадии 2 или 6), но значительно меньше скорости внешней диффузии (стадии 1 или 7).

4. Внутрикинетическая - скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем последняя протекает и на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, когда химическая реакция идет значительно медленнее и внешней, и внутренней диффузии.

5. Сорбционная - скорость определяется адсорбцией реагента или десорбцией продукта.

Строгие границы между этими областями отсутствуют, они перекрываются так называемыми переходными областями, в которых сочетаются закономерности разных областей.

При экспериментальном исследовании и расчетах гетерогенно-каталитических процессов важно знать область, в которой протекает реакция, отчего зависит вид описывающих ее кинетических уравнений. Очевидно, что при лимитировании скорости химической реакцией на всей поверхности катализатора (внутрикинетическая область) скорость диффузии не играет роли и результаты процесса не будут зависеть от размера зерен катализатора. Наоборот, при внешне- или внутридиффузионных областях размер зерна играет большую роль, так как скорость диффузии на единицу массы катализатора зависит от величины внешней поверхности, которая определяет и диффузию в поры. Таким образом, проводя серию опытов с катализатором разного размера зерна и наблюдая за изменением степени конверсии, можно различить кинетическую и диффузионные области, а также определить размер зерна катализатора, необходимый для достижения кинетической области.

Внешне- и внутридиффузионные области гетерогенного катализа различают следующим образом. При первой из них определяющей является диффузия через пограничную пленку у внешней поверхности катализатора, толщина которой, а следовательно и диффузионное сопротивление, зависит от линейной скорости газа. Линейную скорость газа при прочих равных условиях можно варьировать, проводя серию опытов с разной высотой слоя катализатора и соответственным изменением объемного потока реакционной массы, чтобы сохранить постоянным условное время контакта $m_k / F_{A,0}$.

Изменение или постоянство степени конверсии в таких опытах свидетельствуют о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения.

3.2.1. Кинетическая область гетерогенного катализа

Кинетика реакций на однородной поверхности. Аналогом закона действующих масс выступает здесь закон действующих поверхностей, согласно которому скорость реакции пропорциональна двумерной (поверхностной) концентрации реагентов (η , моль/м²). Если на единице поверхности имеется n активных центров, каждый из которых способен сорбировать одну молекулу или частицу, то делением на число Авогадро получим максимальную сорбционную способность единицы поверхности n/N . Однако адсорбированным веществом занята лишь часть поверхности (или ее активных центров) θ_i , откуда поверхностная концентрация вещества равна $n_i = \theta_i \cdot (n/N)$. Тогда, например, для мономолекулярной реакции получим:

$$r_s = k_s \cdot (n/N) \theta_i, \quad (3.1)$$

где r_s и k_s - скорость реакции и ее константа, отнесенные к единице поверхности катализатора.

Поверхность катализатора часто неизвестна, и удобнее относить скорость реакции и ее константу к единице массы катализатора, что дает выражение

$$r = k_s S_{y0} \theta_i n/N, \quad (3.2)$$

где S_{y0} - действующая при катализе удельная поверхность катализатора. В последнем уравнении при постоянном числе и равнодоступности всех активных центров и постоянной поверхности множитель $S_{y0} n/N$ можно ввести в константу скорости и получить

$$r = k \cdot \theta_i, \quad (3.3)$$

В кинетической области на стадиях сорбции и десорбции достигается равновесие, и долю занятой веществом однородной поверхности θ_i , можно найти из изотермы Лэнгмюра. Получаемые при этом уравнения получили название *кинетики Лэнгмюра — Хиншельвуда*. Рассмотрим их на нескольких типичных примерах.

Реакция с мономолекулярной лимитирующей стадией (например, $A \rightarrow B + Z$). Для нее при лимитирующей стадии превращения на одном активном центре получим:

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_Z \cdot P_Z). \quad (3.4)$$

При малом заполнении поверхности, т. е. при низких концентрациях или адсорбционных коэффициентах (область изотермы Генри), всеми слагаемыми в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, что дает:

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A = k_{\phi} \cdot P_A. \quad (3.5)$$

В этой области наблюдаемый порядок совпадает с молекулярностью

реакции, описываемой простым кинетическим уравнением.

Для начальных скоростей или при слабой адсорбции продуктов можно пренебречь слагаемыми знаменателя для **B** и **Z**:

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A). \quad (3.6)$$

Это уравнение дает переменный и дробный наблюдаемый порядок реакции по веществу **A**. Однако для мономолекулярных реакций более типичен случай, когда ввиду большей основности или ненасыщенности один из продуктов реакции адсорбируется сильнее:

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B). \quad (3.7)$$

В пределе слагаемое $b_A \cdot P_A$ может вообще выпасть из знаменателя уравнения, а при сильной адсорбции продукта **B** и высокой его концентрации можно пренебречь и единицей. Для этих вариантов уравнения типично характерное для многих реакций гетерогенного катализа самоторможение процесса образующимися продуктами, ведущее к прогрессивному снижению скорости не только из-за уменьшения концентрации реагента, но и из-за увеличения концентрации продуктов.

При лимитирующей стадии взаимодействия сорбированного вещества со свободными активными центрами их долю можно определить по уравнению:

$$\theta_0 = 1 - \frac{\sum b_i \cdot P_i}{1 + \sum b_i \cdot P_i} = \frac{1}{1 + \sum b_i \cdot P_i}$$

Тогда скорость реакции составит:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_0 = \frac{k \cdot b_A \cdot P_A}{(1 + \sum b_i \cdot P_i)^2}. \quad (3.8)$$

В кинетическом уравнении появляется квадрат знаменателя, причем снова возможен ряд частных случаев, подобных рассмотренным выше.

Реакция с бимолекулярной лимитирующей стадией (например, $A + Y \rightarrow B$). При необходимости хемосорбции обоих реагентов долю занятой поверхности для каждого из них находят из изотермы адсорбции Лэнгмюра, а при их умножении получают кинетическое уравнение с квадратом знаменателя:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot b_Y \cdot P_A \cdot P_Y}{(1 + b_A \cdot P_A + b_Y \cdot P_Y + b_B \cdot P_B)^2}. \quad (3.9)$$

Если же один из реагентов не сорбируется, а «налетает» из объема, имеем:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot P_A \cdot P_Y}{1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B}. \quad (3.10)$$

При заметной адсорбции продукта здесь также наблюдается самоторможение реакции, при сорбции реагентов - переменная и дробная зависимость скорости от их концентраций. В области изотермы Генри

пренебрежение всеми слагаемыми знаменателя по сравнению с единицей дает выражение:

$$r = k_{\text{эф}} \cdot P_A \cdot P_Y. \quad (3.11)$$

В более сложном виде аналогичные зависимости наблюдаются при гетерогенно-каталитическом окислении парафинов, олефинов и ароматических соединений.

В некоторых случаях адсорбция реагентов может происходить на разных активных центрах, и тогда конкуренция за них возникает лишь между веществами, способными адсорбироваться на этих центрах. Например, если для реакции $A+Y \rightarrow B+Z$ A и B адсорбируются на центрах одного, а Y и Z - на центрах другого типа, получим:

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot b_Y \cdot P_A \cdot P_Y}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B) \cdot (1 + b_Y \cdot P_Y + b_Z \cdot P_Z)}. \quad (3.12)$$

Следовательно, в знаменателе появляется произведение адсорбционных многочленов для двух типов центров, причем кинетическое уравнение может иметь ряд частных случаев, аналогичных рассмотренным выше.

Во всех предыдущих механизмах предполагалась ассоциативная адсорбция реагентов, однако, как мы видели выше, при ряде реакций происходит диссоциативная сорбция: $A_2 + 2S^* \rightarrow 2S-A$. Для нее в числителе и знаменателе кинетического уравнения появляются члены, содержащие корень квадратный из $b_i \cdot P_i$, например для бимолекулярной реакции с сорбцией обоих реагентов, но диссоциативной адсорбции только одного из них - Y уравнение для скорости имеет вид:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot \sqrt{b_Y \cdot P_A} \cdot \sqrt{P_Y}}{(1 + b_A \cdot P_A + \sqrt{b_Y \cdot P_Y} + b_B \cdot P_B)^2}. \quad (3.13)$$

Такому уравнению соответствует процесс окисления метанола.

В полученных уравнениях эффективные константы скорости $k_{\text{эф}}$ равны $k \cdot b_A$, $k \cdot b_A \cdot b_Y$, $k \cdot b_A \cdot \sqrt{b_Y}$ и т. д. Они включают адсорбционные коэффициенты, зависимость которых от температуры связана с энтальпией адсорбции уравнением

$$b_{i,T} = b_{i,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}}. \quad (3.14)$$

Зависимость эффективной константы скорости от температуры является сложной и для случая, когда $k_{\text{эф}} = k \cdot b_A$, получим:

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{эф},0} \cdot e^{\frac{E_{\text{эф}}}{RT}} = k_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot b_{A,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}}. \quad (3.15)$$

Отсюда $E_{\text{эф}} = E + \Delta H_{\text{адс}}$, где $\Delta H_{\text{адс}}$ имеет отрицательное значение, поскольку процесс адсорбции экзотермичен. Энтальпия адсорбции может быть очень большой, причем иногда $E_{\text{эф}}$ становится отрицательной и скорость реакции падает с повышением температуры.

Нетрудно заметить, что вид уравнений гетерогенного катализа по Лэнгмюру—Хиншельвуду подобен таковым для гомогенного катализа, причем появление в них знаменателей объясняется одной и той же причиной - нахождением катализатора (или его поверхности) в разных формах (или сорбционных состояниях).

В рассмотренной кинетике Лэнгмюра—Хиншельвуда предполагалось, что реакция на поверхности является элементарной или имеет единственную лимитирующую стадию. Для неэлементарных реакций более удобный и общий способ нахождения долей занятых поверхностей θ_i состоит не в прямом использовании изотерм адсорбции, а в применении равенства сорбционного и десорбционного потоков вещества при равновесии на однородной поверхности $k_{a,i} \cdot P_i \cdot \theta_0 = k_{d,i} \cdot \theta_i$, где $k_{a,i}$ и $k_{d,i}$ - константы скорости сорбции и десорбции. Из него вытекает, что $\theta_i = (k_{a,i}/k_{d,i}) P_i \cdot \theta_0 = b_i \cdot P_i \cdot \theta_0$.

Примем, как и раньше, что адсорбция и десорбция веществ протекают быстро (т. е. с установлением адсорбционного равновесия), но имеются две элементарные стадии химической реакции $A \rightarrow B$:



Из условия задачи ясно, что $\theta_A = b_A \cdot P_A \cdot \theta_0$ и $\theta_B = b_B \cdot P_B \cdot \theta_0$, а неизвестную величину θ_0 находим методом стационарных поверхностных концентраций:

$$\frac{d[\theta_X]}{dt} = k_1 \theta_A - k_{-1} \theta_X - k_2 \theta_X = 0 \quad \theta_X = \frac{k_1 \theta_A}{k_{-1} + k_2}$$

Тогда скорость реакции будет равна:

$$r = k_2 \cdot \theta_X = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \theta_A}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot P_A}{k_{-1} + k_2} \cdot \theta_0$$

Величину θ_0 находим из баланса по активным центрам:

$$\theta_0 = 1 - \theta_A - \theta_X - \theta_B = 1 - \theta_0 \cdot \left(b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A}{k_{-1} + k_2} \right)$$

Откуда

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A}{k_{-1} + k_2}}$$

Следовательно, скорость реакции будет равна:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot P_A}{(k_{-1} + k_2) \cdot (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B) + k_1 \cdot b_A \cdot P_A} \quad (3.16)$$

Если $k_1 \ll k_2$, то обычно и $k_1 \cdot b_A \cdot P_A \ll k_2$. Пренебрегая соответствующими членами, после сокращений получим:

$$r = \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A}{1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B} \quad (3.17)$$

В этом случае скорость лимитируется первой элементарной стадией, а кинетика описывается обычным уравнением Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Наоборот, при $k_1 \gg k_2$ пренебрегаем членом k_2 в первой скобке уравнения (3.16) и после несложных преобразований получаем следующее выражение:

$$r = \frac{K_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot P_A}{1 + (K_1 + 1)b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B}. \quad (3.18)$$

Уравнение также получилось идентичным с кинетикой Лэнгмюра-Хиншельвуда, но с иным значением эффективной константы скорости и адсорбционного члена для A . Очевидно, такой случай соответствует лимитирующей второй стадии химической реакции с установлением равновесия на первой стадии.

Аналогичным образом, пользуясь методом стационарных поверхностных концентраций, можно строить кинетические уравнения и для других последовательностей элементарных реакций на однородной поверхности катализатора.

Кинетика реакций на неоднородной поверхности. Как мы видели при рассмотрении адсорбционных явлений при катализе, поверхность катализаторов в действительности неоднородна, что особенно заметно при средних ее заполнениях. Поэтому кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда справедлива лишь при малых и больших заполнениях поверхностей. Применение ее в других случаях может привести к неудовлетворительным результатам или к аппроксимации экспериментальных данных определенным типом уравнений, в которых константы скорости и адсорбционные коэффициенты - величины кажущиеся, а само уравнение описывает опыты в сравнительно узкой области изменения параметров.

Для построения кинетических уравнений для неоднородной поверхности развиты специальные формализованные приемы. Этим путем для разных реакций построены кинетические уравнения для неоднородной поверхности. Так, для реакции $A + Y \rightarrow B + Z$, имеющей одну лимитирующую стадию, получено такое уравнение:

$$r = k \frac{P_A \cdot P_Y}{\left[\sum b_{i,0} \cdot P_i \right]^\alpha}, \quad (3.19)$$

где $b_{i,0}$ - коэффициенты адсорбции каждого из веществ при нулевом заполнении поверхности; α - коэффициент заполнения поверхности. Для обратимой реакции



со второй лимитирующей стадией имеем:

$$r = \frac{k_{1,0} \cdot b_{A,0} \cdot P_A \cdot P_Y - k_{-1,0} \cdot P_B \cdot P_Z}{(b_{A,0} \cdot P_A)^\alpha \cdot P_Z^{1-\alpha}}, \quad (3.20)$$

в то время как при кинетике Лэнгмюра-Хиншельвуда получилось бы выражение

$$r = \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A \cdot P_Y - k_{-1} \cdot P_B \cdot P_Z}{1 + b_{A,0} \cdot P_A}$$

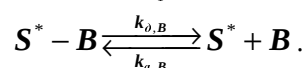
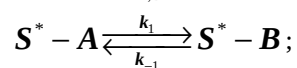
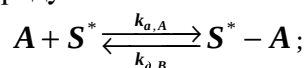
Следует отметить особенность кинетических уравнений на неоднородной поверхности - появление дробных показателей степени (порядков реакций), причем часто $\alpha \approx 0,5$.

Уравнения кинетики реакций на неоднородной поверхности оказываются верными в широком диапазоне изменения параметров процесса. При малом заполнении поверхности ($\alpha=0$) они принимают вид, характерный для области Генри, а при больших заполнениях ($\alpha=1$) - вид, характерный для уравнений Лэнгмюра-Хиншельвуда.

В заключение отметим некоторые характерные особенности внутрикинетической области гетерогенного катализа, отличные от других. Реакция имеет наиболее высокую наблюдаемую энергию активации, так как наложение диффузионных влияний из-за их малой зависимости от температуры всегда ведет к снижению энергетического барьера. В этой области работают все поры катализатора, и так как их поверхность преобладает по сравнению с внешней, скорость процесса не зависит от размера зерен катализатора, но сильно увеличивается при росте его удельной поверхности. Следовательно, для протекания реакции во внутрикинетической области наиболее подходят катализаторы со сравнительно крупными зернами (что снижает сопротивление слоя катализатора) и развитой поверхностью микропор. Внутрикинетическая область характеризуется самой высокой производительностью катализатора. Последний при этом работает в умеренном температурном режиме, без перегрева поверхности зерен, так как при нелимитирующей скорости диффузии теплопередача, имеющая тот же диффузионный механизм, происходит быстрее химической реакции. Таким образом, внутрикинетическая область со всех точек зрения предпочтительна при гетерогенном катализе.

3.2.2. Сорбционная и переходная с ней области

При рассмотрении кинетической области катализа предполагалось, что по сравнению с химической реакцией, протекающей на поверхности, не только диффузия, но и сорбция реагентов и продуктов протекают очень быстро, вследствие чего устанавливается сорбционное равновесие. В действительности при большой скорости диффузии процесс все же складывается из трех стадий - сорбции реагентов, химической реакции на поверхности и десорбции продуктов:



Здесь через $k_{a,A}$ и $k_{a,B}$ обозначены константы скорости адсорбции веществ A и B ; $k_{d,A}$ и $k_{d,B}$ - константы скорости их десорбции с поверхности; k_1 и k_{-1} - константы скорости прямой и обратной реакций на поверхности, отношение которых равно константе равновесия поверхностной реакции

$$K_s = [S^* - B] / [S^* - A] = k_1 / k_{-1}.$$

Примем, что поверхность катализатора энергетически однородна и при лимитирующей стадии адсорбции или десорбции одного из реагентов или продуктов на поверхности катализатора устанавливается химическое

равновесие. Если лимитирующей является скорость адсорбции реагента A , то общая скорость реакции будет равна:

$$r = r_{a,A} - r_{\theta,A} = k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 - k_{\theta,A} \cdot \theta_A. \quad (3.21)$$

При этом поверхностные концентрации всех других веществ будут определяться сорбционными равновесиями, что позволяет определить неизвестную величину θ_0 . Так, для рассматриваемого случая соотношение между константами равновесия реакции на поверхности и в объеме будет таким:

$$K_s = \frac{\theta_B}{\theta_A} = \frac{b_B \cdot P_B}{b_A \cdot P_A} = \frac{b_B}{b_A} K_p = K_p \cdot \prod b_i^{v_i}.$$

Сорбционное равновесие для вещества B дает: $\theta_B = b_B \cdot P_B \cdot \theta_0$. Отсюда имеем:

$$\theta_A = \frac{\theta_B}{K_s} = \frac{b_A \cdot b_B \cdot P_B}{b_B \cdot K_p} \cdot \theta_0 = \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} \cdot \theta_0$$

$$\theta_0 = 1 - \sum \theta_i = 1 - \theta_0 \cdot \left(\frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{\left(1 + \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right)}$$

Подставляя эти выражения в уравнение скорости, получим:

$$r = k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 - k_{\theta,A} \cdot \theta_A = \frac{k_{a,A} \cdot \left(P_A - \frac{P_B}{K_p} \right)}{\left(1 + \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right)} \quad (3.22)$$

При другой стехиометрии реакции член P_B / K_p , находящийся и в числителе и в знаменателе, приобретает иной вид, а именно:

$$P_B \cdot P_Z / K_p \quad \text{для реакции} \quad A \rightleftharpoons B + Z,$$

$$P_B / (P_Y \cdot K_p) \quad \text{для реакции} \quad A + Y \rightleftharpoons B,$$

$$P_B \cdot P_Z / (P_Y \cdot K_p) \quad \text{для реакции} \quad A + Y \rightleftharpoons B + Z.$$

Соответственно знаменатель дополняется адсорбционными членами для вещества Y или Z (т.е. $b_Y \cdot P_Y$, $b_Z \cdot P_Z$ или $b_Y \cdot P_Y + b_Z \cdot P_Z$).

Аналогичным образом выводится кинетическое уравнение для лимитирующей стадии десорбции одного из продуктов реакции. Так, для обратимого превращения $A \rightleftharpoons B$ имеем:

$$r = k_{\theta,B} (K_p P_A - P_B) / (1 + b_A P_A + K_p b_B P_A) \quad (3.23)$$

Приведенные кинетические уравнения для лимитирующей стадии адсорбции или десорбции оказались полезными для количественного

описания ряда реакций, особенно идущих с диссоциативной адсорбцией реагента либо с образованием прочно сорбирующихся веществ.

Вполне реальны и случаи, когда скорости адсорбции или десорбции сравнимы со скоростью химической реакции на поверхности.

$$\begin{aligned} r_{a,A} &= k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 - k_{d,A} \cdot \theta_A & r_1 &= k_1 \cdot \theta_A - k_{-1} \cdot \theta_B \\ r_{d,B} &= k_{d,B} \cdot \theta_B - k_{a,B} \cdot P_B \cdot \theta_0 \end{aligned}$$

Из условия стационарности $r_{a,A} = r_1 = r_{d,B}$ можно определить неизвестные θ_0 , θ_A и θ_B и получить кинетические уравнения. Так, при быстрой десорбции продукта B , но сравнимой скорости адсорбции A и химической реакции θ_B определяется из адсорбционного равновесия ($\theta_B = b_B \cdot P_B \cdot \theta_0$). Далее, приравнявая скорости адсорбции вещества A и химической реакции с учетом баланса по активным центрам ($\theta_0 + \theta_A + \theta_B = 1$), получим такое кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_{a,A} \cdot k_1 \cdot P_A - k_{d,A} \cdot k_{-1} \cdot b_B \cdot P_B}{k_{d,A} + k_1 + k_{a,A} \cdot P_A + (k_{d,A} + k_1 + k_{-1}) \cdot b_B \cdot P_B}. \quad (3.24)$$

Напротив, при быстрой адсорбции вещества A , но сравнимой скорости химической реакции и десорбции продукта B находим: $\theta_A = b_A P_A \theta_0$. Из равенства двух последних скоростей и баланса по активным центрам получаем кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_{d,B} \cdot b_A \cdot P_A - k_{-1} \cdot k_{a,B} \cdot P_B}{k_{-1} + k_{d,B} + (k_1 + k_{-1} + k_{d,B}) \cdot b_A \cdot P_A + k_{a,B} \cdot P_B}. \quad (3.25)$$

Из обоих уравнений при лимитирующей стадии химической реакции на поверхности членами k_1 и k_{-1} в знаменателе можно пренебречь и делением числителей и знаменателей на $k_{d,A}$ и $k_{d,B}$ соответственно получаем уравнение скорости, соответствующее кинетике Лэнгмюра-Хиншельвуда.

В сорбционных областях гетерогенного катализа энергия активации близка к теплоте хемосорбции и составляет более 80 кДж/моль, что близко к значениям в кинетической области катализа. Она неотличима от последней и по отсутствию влияния на скорость размера зерна катализатора (если в сорбции принимает участие вся поверхность), а различие проявляется в форме кинетических уравнений. С точки зрения практической работы катализатора сорбционная и кинетическая области также близки друг к другу.

3.2.3. Внешнедиффузионная и переходные с ней области

В реальных условиях проведения гетерогенно-каталитического процесса самой медленной стадией, определяющей общую скорость, может оказаться стадия переноса вещества из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или переноса продуктов от него в поток). Кинетика процесса в таком случае будет определяться не столько скоростью химической реакции, сколько массопередачей. Последняя, как известно, описывается в стационарных условиях потока уравнением:

$$r_D = \beta \cdot (C - C_n), \quad (3.26)$$

где $\beta = D/\delta$ - коэффициент массопередачи; δ - толщина пограничного диффузионного слоя; D - коэффициент диффузии; C и C_n - концентрации в потоке и у поверхности твердого тела.

При совместном влиянии внешней диффузии и химической кинетики общее уравнение скорости может быть получено исходя из непрерывности потока в стационарных условиях: на поверхности катализатора может прореагировать только то количество вещества, которое будет к ней подведено в результате массопередачи из потока, т. е. $r_D = r_S$. Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ в области небольших заполнений поверхности (область Генри) будем иметь

$$\beta (C - C_n) = k \cdot C_n, \quad (3.27)$$

откуда вычисляем экспериментально не определимую приповерхностную концентрацию:

$$C_n = \beta \cdot C / (\beta + k)$$

Подставляя ее в уравнение скорости химической реакции, получим:

$$r_S = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} C = \frac{1}{1/\beta + 1/k} C = k_{\phi} \cdot C, \quad (3.28)$$

где наблюдаемая константа скорости равна обратной величине суммы химического и диффузионного сопротивлений:

$$1/k_{\phi} = 1/k + 1/\beta. \quad (3.29)$$

Отсюда следует два частных случая.

1. $\beta \gg k$, что ведет к $k_n = k$ и $r = k \cdot C$. Таким образом, скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности катализатора. Процесс идет во внешнекинетической области, закономерности которой рассмотрены выше. Для нее $C_n = \beta \cdot C / (\beta + k) = C$.

2. $k \gg \beta$, что дает $k_{\phi} = \beta$ и $r_S = \beta \cdot C$

Итак, общая скорость процесса определяется массопередачей реагента из потока к внешней поверхности катализатора. Это и есть внешнедиффузионная область, для которой $C_n = \beta \cdot C / (\beta + k) = 0$.

Когда взаимодействуют два реагента, уравнение обычно остается верным, так как массопередача лимитируется подводом одного из них, имеющего наименьший коэффициент диффузии или концентрацию. Следовательно, наблюдаемый порядок химической реакции всегда остается первым независимо от ее стехиометрии и молекулярности.

Теоретический расчет коэффициента массопередачи, зависящего от гидродинамического состояния системы, возможен лишь для простейших случаев. Поэтому на практике используют различные полуэмпирические соотношения, полученные с помощью теории размерностей и теории подобия.

Например, для описания массопередачи в неподвижном слое твердых

зерен разной формы и разной плотности упаковки рекомендуется уравнение, верное в интервале $50 < Re < 10000$:

$$\frac{\varepsilon}{f} \cdot Nu_D \cdot Pr_D^{-0,33} \cdot Re^{-1} = \frac{0,30}{Re^{0,35} - 1,90}, \quad (3.30)$$

где ε - доля свободного объема, не занятого катализатором; f - фактор формы зерен, определяемый как отношение доступной (внешней) поверхности частицы к поверхности сферы того же объема; Nu_D и Pr_D - диффузионные критерии Нуссельта и Прандтля, Re - критерий Рейнольдса. Эти параметры определяются уравнениями

$$Nu_D = \frac{\beta \cdot d}{D}, \quad Pr_D = \frac{\mu}{\rho \cdot D}, \quad Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu},$$

где μ - динамическая вязкость; w - линейная скорость потока; d - определяющий линейный размер.

Механизм тепло- и массопереноса в движущихся жидкости или газе одинаков и закономерности обоих процессов одинаковы по форме. Для описания теплопередачи в неподвижном слое твердых зерен разной формы и разной плотности упаковки рекомендуется уравнение

$$\frac{\varepsilon}{f} \cdot Nu_h \cdot Pr_h^{-0,33} \cdot Re^{-1} = \frac{0,32}{Re^{0,35} - 1,90}, \quad (3.31)$$

где Nu_h и Pr_h - тепловые критерии Нуссельта и Прандтля.

$$Nu_h = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}, \quad Pr_h = \frac{\mu}{\rho \cdot a},$$

где α - коэффициент теплоотдачи; a - коэффициент температуропроводности.

Коэффициент температуропроводности имеет ту же размерность, что и коэффициент диффузии D ; более того, в газовых смесях значения a и D весьма близки и часто считаются приближенно равными.

Наиболее характерно для внешнедиффузионной области (в отличие от кинетических) зависимость скорости процесса от линейной скорости газового потока, омывающего катализатор. Это следует из предыдущего уравнения, которое включает критерий Рейнольдса, связанный с линейной скоростью потока. Из других отличительных черт нужно отметить низкую энергию активации, характерную для диффузионного течения (4-20 кДж/моль), и независимость наблюдаемой скорости процесса от активности катализатора и его пористости. Все эти признаки используют для того, чтобы отличить внешнедиффузионную область от других.

Для внешнедиффузионной области характерно также сильное влияние теплопередачи, имеющей тот же диффузионный механизм и почти такую же скорость, как массопередача. Вследствие этого при быстрой химической реакции тепло не успевает отводиться в объем потока и поверхность катализатора при экзотермических или эндотермических реакциях имеет

соответственно более высокую или низкую температуру, чем поток реакционной массы.

С практической точки зрения внешнедиффузионная область - самая невыгодная для гетерогенной реакции. Здесь работает только внешняя поверхность, и далеко не достигаются те скорости и производительность катализатора, которые следуют из химической кинетики; кроме того, возможно спекание и рекристаллизация контакта из-за его высокой температуры при экзотермическом процессе и т. д. Наиболее вероятна внешнедиффузионная область при малой линейной скорости газа и высокой температуре реакции, когда увеличивается различие в константах скоростей химической реакции и массообмена и начинает выполняться неравенство $k \gg \beta$, справедливое для внешнедиффузионной области. Снижение температуры и увеличение линейной скорости газа ведет к переводу процесса во внешнекинетическую или переходную область.

Катализаторы, работающие во внешнедиффузионной или в близкой к ней области, могут быть непористыми, но их внешняя поверхность должна быть достаточно большой. Наиболее типично применение плавленных катализаторов, контактов в виде проволочных сеток, стружек и т.д.

3.2.2. Внутридиффузионная и переходные с ней области

При постепенном переходе от внешнедиффузионной к внешнекинетической области приповерхностные концентрации реагентов увеличиваются, что создает возможность для их диффузии через устья пор к внутренней поверхности катализатора. Вследствие этого внешнекинетической области в чистом виде не существует, так как на нее накладывается реакция хотя бы в небольшой приповерхностной части пор. Во внутридиффузионной кинетике предполагается, что на внешней поверхности катализатора устанавливается кинетическая область катализа, а следовательно, концентрации реагентов у внешней поверхности и в устье пор равны концентрациям в объеме. Под влиянием разности концентраций в устье и в порах реагенты проникают в поры, взаимодействуют там и продукты выходят из пор в объем реакционной массы

Массоперенос внутри узких каналов (пор) имеет ряд особенностей по сравнению с молекулярной диффузией, описываемой законами Фика, и может протекать с разными скоростями в зависимости от природы диффундирующего вещества, свойств твердого пористого тела, стехиометрии и энергетики химической реакции

Передвижение вещества в порах, которое принято называть «течением», протекает по разному, прежде всего в силу различного соотношения между длиной свободного пробега молекул λ и диаметром поры d . В очень узких порах, когда $\lambda > d$, велика вероятность удара молекул о стенки поры, при этом оказывается, что коэффициент диффузии пропорционален диаметру (радиусу) поры (так называемое кнудсеновское

течение). В достаточно широких порах, когда $d > \lambda$, перенос вещества практически не зависит от ударов молекул о стенки и описывается известными законами Фика для молекулярной диффузии (так называемое объемное течение). Напомним, что в таком случае коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул λ .

В реальном образце катализатора, имеющем определенное распределение пор по диаметрам, в зависимости от протекающей реакции устанавливается усредненное течение вещества в порах, которое можно охарактеризовать эффективным коэффициентом диффузии D^* , в большей или меньшей степени зависящим от указанных выше факторов. Очевидно, однако, что при использовании носителей с очень малым средним диаметром пор (например, оксида алюминия) эффективный коэффициент диффузии в заметной степени зависит от радиуса пор, тогда как для других носителей более выражено влияние иных факторов.

Диффузия вещества A внутрь поры вызывается разностью концентраций в устье и внутри поры и описывается, как показано выше, уравнением, аналогичным закону Фика с эффективным коэффициентом диффузии:

$$r_D = -D^* \cdot dC_A / dx, \quad (3.32)$$

где r_D - скорость диффузии на единицу площади сечения поры; x - расстояние от устья поры. Химическое превращение вещества A в поре происходит вследствие каталитических свойств ее внутренней поверхности и протекает тем быстрее, чем выше концентрация C_A у поверхности. Диффузионный поток вещества A внутри поры будет поэтому постоянно убывать при движении от устья внутрь поры, поскольку часть вещества адсорбируется на поверхности поры и превращается в продукты. Это означает, что уменьшение диффузионного потока между любыми двумя сечениями поры должно равняться скорости химической реакции на поверхности поры, заключенной между этими сечениями.

Собственно внутридиффузионной называют область, в которой концентрация вещества в середине сквозной поры равна нулю. В этом случае скорость процесса для реакций любого порядка описывается уравнением

$$r = \frac{2V_{y\partial}}{L} \sqrt{\frac{k_s \cdot D^*}{(n+1) \cdot R}} \cdot C_0^{0,5(n+1)} = k_{\phi} \cdot C_0^{0,5(n+1)}. \quad (3.33)$$

Подставляя вместо радиуса величину $2V_{y\partial}/S_{y\partial}$, получим:

$$\begin{aligned} r &= \frac{2 \cdot V_{y\partial}}{L} \cdot \sqrt{\frac{S_{y\partial} \cdot k_s \cdot D^*}{2 \cdot (n+1) \cdot V_{y\partial}}} \cdot C_0^{0,5(n+1)} = \\ &= \frac{1}{L} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot D^*}{n+1}} \cdot V_{y\partial} \cdot C_0^{0,5(n+1)}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

В этих уравнениях k_s - константа скорости на единицу поверхности поры; k - константа скорости, отнесённая к единице массы катализатора; $V_{y\partial}$ -

удельный объем пор; $S_{уд}$ – удельная поверхность катализатора; R – средний радиус пор; L – полудлина поры; n – порядок реакции по диффундирующему в поре реагенту; C_0 – концентрация реагента в потоке и в устьях поры.

Из приведённых уравнений видно, что наблюдаемый порядок реакции по реагенту, лимитирующему внутреннюю диффузию, становится средним арифметическим между истинным и первым, т.е. 0,5-для нулевого, 1,0-для первого и 1,5 для второго порядка реакций (при наличии других реагентов порядок по ним равен половине истинного). Наблюдаемая константа скорости оказывается пропорциональной среднему геометрическому между константами скорости химической реакции и внутренней диффузии. Поскольку последняя мало зависит от температуры, то эффективная энергия активации в собственно внутридиффузионной области равна примерно половине энергии активации химической реакции.

Как следует из уравнения (3.33), при одинаковом удельном объеме пор и гидравлическом радиусе зерна катализатора, влияние среднего радиуса пор на эффективную константу скорости различно. При достаточно широких порах, где протекает молекулярная диффузия, не зависящая от их размера, скорость реакции обратно пропорциональна квадратному корню из среднего радиуса пор, а в области кнудсеновской диффузии, коэффициент которой пропорционален радиусу пор, скорость не зависит от их среднего радиуса.

В отличие от внутрикинетической области скорость реакции во внутридиффузионной области обратно пропорциональна гидравлическому радиусу зерна катализатора, на чем основана экспериментальная проверка наличия или отсутствия диффузионного торможения. При постоянстве гидравлического радиуса зерен скорость реакции пропорциональна квадратному корню из удельного объема пор.

При уменьшении размера зерен катализатора, увеличении радиуса пор или снижении константы скорости по сравнению с коэффициентом диффузии концентрация вещества в глубине зерна становится не равной нулю и реакция переходит в область, промежуточную между внутридиффузионной и внутрикинетической. В такой области работают многие промышленные катализаторы. Таким образом, переходу реакции из внутридиффузионной области во внутрикинетическую способствуют уменьшение размера зерна катализатора и повышение радиуса пор.

При снижении радиуса пор и увеличении размера зерна катализатора все более вероятен переход процесса во внешнекинетическую область, которая при $k_s \approx \beta$ переходит в промежуточную между внешнекинетической и внешнедиффузионной и затем во внешнедиффузионную область.

Пример

Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка с 1,5 до 1, и при каких изменениях внешних условий это может произойти.

Если наблюдаемый порядок реакции равен 1,5 (при истинном 2), то в соответствии с уравнениями (3.33) и (3.34), реакция протекает во внутридиффузионной области.

Уменьшение наблюдаемого порядка с 1,5 до 1 может произойти при повышении температуры проведения процесса. При повышении температуры скорость химической реакции на поверхности внутренней поры катализатора возрастает в большей степени, чем скорость внутренней диффузии. При этом сама химическая реакция как бы вытесняется на внешнюю поверхность. Порядок реакции 1 соответствует протеканию процесса во внешнедиффузионной области, причем скорость процесса будет лимитироваться диффузией реагента из потока к внешней поверхности зерна катализатора.

Задания к разделу 3.2

1. При изучении реакции $A \rightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	6	6	2

В какой области протекает реакция, если катализатор непористый?

2. При изучении реакции $A \rightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	6	6	2

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

3. При изучении реакции $A \rightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	2,4	2,4	0,8

В какой области протекает реакция, если катализатор непористый?

4. При изучении реакции $A \rightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	2,4	2,4	2,2

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

5. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 12,57 кДж/моль при росте температуры?

6. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 50,28 кДж/моль с последующим повышением до 83,80 кДж/моль при постепенном уменьшении диаметра пор катализатора?

7. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 50,28 кДж/моль при увеличении диаметра зерна катализатора и прочих равных условиях?

8. Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка с 2 до 1,5 при замене одного катализатора другим. Какое изменение в свойствах катализатора может привести к таким результатам.

9. Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка с 2 до 1 при замене одного катализатора другим. Какое изменение в свойствах катализатора может привести к таким результатам.

10. Исследование гетерогенно-каталитической реакции $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ показало, что скорость реакции очень мало зависит от температуры (наблюдаемая энергия активации равна 18 кДж/моль). В какой области протекает реакция, какие есть пути ее интенсификации.

11. Исследование гетерогенно-каталитической реакции $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ показало, что скорость реакции сильно зависит от размеров зерна катализатора и скорости газа в свободном сечении аппарата. В какой области протекает реакция, какие есть пути ее интенсификации.

12. Эксплуатация реактора дожигания отходящих газов со стационарным слоем катализатора показала следующее:

а) температура в слое катализатора повышалась выше верхнего, допустимого по условиям эксплуатации, предела;

б) срок службы катализатора в 1,5 раза ниже, чем гарантирует предприятие-изготовитель.

Что можно предпринять для нормализации работы реактора.

13. При изучении гетерогенно-каталитической реакции $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Степень очистки газа от А, %	55	55	55

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

14. При изучении гетерогенно-каталитической реакции $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	20	30
Скорость подачи реагентов	10	10	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Степень очистки газа от А, %	55	85	55

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

15. Гетерогенно-каталитическая реакция $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ протекает в кинетической области и имеет уравнение скорости $r = k \cdot C_A$. Константа скорости реакции, отнесенная к единице объема катализаторного слоя, равна 2 с^{-1} . Найдите время контакта очищаемого газа в реакторе вытеснения, необходимое для обеспечения 95% конверсии токсичного А.

16. Гетерогенно-каталитическая реакция $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ протекает во внутрикINETической области и имеет уравнение скорости $r = k \cdot C_A$, где r – скорость реакции, кмоль/(м²·с); k – константа скорости реакции, м³/(м²·с); C_A – концентрация вещества А, кмоль/м³. Константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора, равна $0,000002 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Найдите время контакта очищаемого газа в реакторе вытеснения, необходимое для обеспечения 95% конверсии токсичного А. Удельная поверхность катализатора $400 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность 1200 кг/м^3 .

4. ОЧИСТКА ГАЗОВ ДОЖИГАНИЕМ В ПЛАМЕНИ

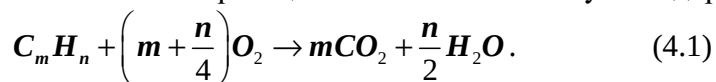
Если загрязняющие вещества легко окисляются, как, например, пары углеводородов в отходящих газах цехов растворителей или красок, то их удаление может быть осуществлено путем сжигания газов, причем образуются диоксид углерода и вода при сжигании углеводородов, или диоксид серы и вода - в случае органических сульфидов. Если концентрация этих примесей в газах достаточно велика и входит в область воспламеняемости, после первоначального поджигания будет поддерживаться процесс самоокисления. Самая низкая концентрация паров, при которой происходит этот процесс, является нижним пределом воспламеняемости, а самая высокая - верхним пределом воспламеняемости. В этих пределах может происходить регулируемое сжигание, однако в некоторых условиях возможен взрыв.

Температура, выше которой горение газов или паров поддерживается произвольно, называется температурой самовоспламенения и зависит от углеводорода и количества тепла, выделяющегося в процессе горения (чистая доступная теплота сгорания в расчете на стандартный кубометр газа, Дж/м³ при 21°C). Нижний предел горения составляет приблизительно 1,9 МДж/м³ при 21°C, поэтому для самоподдерживающегося горения необходимо тепло более этой величины; для пламени с хорошими параметрами горения желательно тепловыделение более, чем 3,7 МДж/м³ (21°C).

Для поддержания любого процесса горения необходимо соответствующее количество кислорода. При обычном сжигании необходимое количество кислорода на 10-15% больше стехиометрического, тогда как в процессах каталитического сжигания требуется только стехиометрическое количество. Кроме того, чтобы температура в камере сжигания или в пламени была достаточно высокой, необходимо интенсивное турбулентное перемешивание кислорода и сжигаемого газа и обеспечить достаточное время пребывания для полного сжигания. Эти факторы определяются конструкцией горелки и камеры сжигания, а также степенью предварительного смешивания газов.

Факел заранее перемешанной смеси короче, горячее и обычно голубого цвета, тогда как факел неперемешанных газов обычно очень яркий, что объясняется крекингом углеводородов и образованием раскаленных частиц углерода.

Основная химическая реакция окисления любого углеводорода C_mH_n :



Выделяющееся тепло ΔH является энтальпией, или теплотой реакции при постоянном давлении. Второй закон термодинамики связывает ее с энергией Гиббса ΔG уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.2.)$$

где ΔS - изменение энтропии, T - абсолютная температура.

Значения этих функций при 25°C и 101325 Па называются стандартными и обозначаются ΔG° , ΔH° , ΔS° . Для отрицательных значений ΔG реакция термодинамически возможна, тогда как для значений ΔG от 0 до 42000 Дж/кмоль вероятность самопроизвольной реакции невелика, однако этот вопрос заслуживает дополнительного исследования. При $\Delta G > 42000$ Дж/кмоль самопроизвольная реакция невозможна.

Константу равновесия реакции можно записать

$$K_p = \frac{P_{CO_2}^m \cdot P_{H_2O}^{n/2}}{P_{C_mH_n} \cdot P_{O_2}^{m+n/4}}, \quad (4.3.)$$

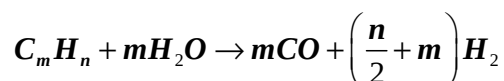
где p - парциальные давления веществ.

Некоторые типичные значения ΔH° , ΔG° (в МДж/кмоль) и $\lg K_p$ для окисления формальдегида ($HCHO$), пропана (C_3H_8) и этанола приведены ниже:

	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°
$HCHO$	-579,9	-512,8
C_3H_8	-2044,9	-2075,0
C_2H_5OH	-2991,7	-3020,6

В том случае, когда тепла сгорания углеводородов в отходящих газах достаточно для того, чтобы теплота реакции превышала 1,9 МДж/м³, и эти углеводороды содержат токсичные газы (например, цианистый водород), такие газы обычно сжигают в факеле.

Некоторые углеводороды, в частности ароматические соединения и др. с низким соотношением углерод-водород, при сжигании обычно дают коптящее пламя, для избежания этого добавляют воду в виде пара. При этом происходит реакция водяного пара с углеводородами с образованием водорода и CO .



Поэтому на практике обычно вокруг форсунок для впрыска газа располагают сопла для подачи пара с высокой скоростью, что иногда приводит к большому шуму факела.

Альтернативой сжиганию газов в открытом факеле является их сжигание в замкнутой камере. Существует ряд конструктивных решений камер сжигания, дающих более или менее равномерное смешение компонентов, высокую степень турбулентности и требуемое время пребывания (0,2-0,7 с) в камере сжигания.

5. ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ПЫЛИ

5.1. Основные понятия и определения процессов пылеулавливания

5.1.1. Понятия и определения

Частицы загрязняющих веществ, как выбрасываемые в атмосферу, так и образующиеся в ней, могут оказывать отрицательное воздействие на здоровье людей, на видимость и на климат. Основными факторами, определяющими степень таких воздействий, являются, как правило, размеры частиц, их концентрация и химический состав.

Диспергационные гетерофазные воздушные системы (аэрозоли) образуются в результате измельчения твердых и жидких материалов или распыления порошков под действием тока воздуха или вибрации. Конденсационные аэрозоли образуются при конденсации пересыщенных паров или в результате химического взаимодействия газов с образованием нелетучего продукта.

Диспергационные аэрозоли с твердыми частицами носят название *пыли*. Конденсационные аэрозоли с твердой и смешанной дисперсной фазой, называются *дымами*. Конденсационные и диспергационные аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называются *туманами*. Эта терминология применяется независимо от размера частиц. Во многих случаях трудно провести четкое разделение между дымом и туманом: можно для аэрозолей обоих типов использовать название "дым".

Пыли, аэрозоли и порошки обычно полидисперсны, т. е. частицы их дисперсной фазы имеют неодинаковый размер. В природе и технике монодисперсные пыли и аэрозоли встречаются крайне редко. Лишь у немногочисленных порошков состав приближается к монодисперсному.

Масса частиц, содержащихся в единице объема газа или воздуха, называется *концентрацией пыли, пылесодержанием* или *запыленностью* и обозначается C . Число частиц n в единице объема газа или воздуха представляет собой концентрацию пыли по числу частиц и обозначается C_n .

Седиментационной скоростью V_s называется постоянная скорость оседания частиц, которую она приобретает в спокойной среде под влиянием силы тяжести. Она зависит от размера, формы и плотности вещества частицы, а также от плотности и вязкости среды.

Скорость витания (парения) частицы представляет собой скорость вертикально восходящего потока, численно равную седиментационной скорости.

Размер частицы (d_a , d_m , d), определяющий ее крупность, может быть

охарактеризован длиной стороны частицы, размерами ее проекции, шириной ячейки сита. Диаметр точно характеризует размер только шарообразных частиц. Для описания несферических частиц обычно определяют коэффициент сферичности, представляющий собой отношение площади поверхности сферы такого же объема, какой имеет рассматриваемая частица, к площади поверхности этой частицы. **Эквивалентный диаметр d_e** , применяется для характеристики размера частиц, отличающихся по своей форме от шара. Существуют следующие понятия эквивалентного диаметра:

- диаметр шара, объем которого равен объему частицы;
- диаметр круга, площадь которого равна площади проекции частицы.

Частицы, присутствующие в атмосфере, значительно различаются по плотности и по степени агрегации, поэтому целесообразно определять их размеры по аэродинамическому поведению.

Седиментационный диаметр (диаметр Стокса) d_s (d_{st}) частицы находят как диаметр сферической частицы, обладающей той же скоростью оседания, что и рассматриваемая частица, и плотностью, равной объемной плотности материала рассматриваемой частицы. Когда анализ пыли производится седиментометрическими или инерционными методами, под диаметром частиц всегда подразумевается и их седиментационный диаметр.

Дисперсионные и конденсационные аэрозоли обычно образуются из многих материалов, характеризующихся разными плотностями, поэтому проще для определения размеров частиц использовать **аэродинамический диаметр d_a** . Эта величина представляет собой диаметр сферической частицы, имеющей такую же скорость оседания, что и рассматриваемая частица, и плотность, равную 1000 кг/м^3 .

Рассчитывая средние размеры частиц, необходимо помнить о цели таких расчетов. Средние значения желательно использовать для того, чтобы характеризовать определенные физические свойства, например, поверхность или объем. Так, если необходимо определить поверхность пылеобразного материала, то наибольшее внимание следует уделять наиболее мелким частицам. Средний диаметр рассчитывают как диаметр гипотетической частицы, которая является представительной для всех частиц данной пробы. Предложены следующие формулы:

Средний диаметр	$d_n = \sum n \cdot d / \sum n$.
Средний диаметр по длине	$d_{ln} = \sum n \cdot d^2 / \sum n \cdot d$.
Средний диаметр по поверхности	$d_{sn} = (\sum n \cdot d^2 / \sum n)^{1/2}$.
Средний диаметр по объему	$d_{vn} = (\sum n \cdot d^3 / \sum n)^{1/3}$.
Объемно-поверхностный средний диаметр (средний диаметр Сотэ)	$d_{vs} = \sum n \cdot d^3 / \sum n \cdot d^2$.

Плотность пыли

Важнейшей характеристикой пыли является их плотность, измеряемая в килограммах на кубический метр или граммах на кубический сантиметр.

Различают *истинную плотность* (присущую материалу, из которого состоит пыль), *насыпную* (или *объемной плотностью*) плотность пыли и *кажущуюся* (*объемной плотностью*) частиц пыли.

Плотностью материала или истинной плотностью частиц пыли называют массу единицы их объема без внутренних пор. Насыпная плотность пыли, в отличие от истинной учитывает наличие воздушных зазоров между частицами свеженасыпанной пыли. Величиной насыпной плотности пользуются для определения объема, который занимает пыль в бункерах.

Большое значение с точки зрения пылеулавливания имеет понятие о кажущейся плотности, представляющей собой отношение массы частицы к занимаемому ею объему, включая поры, пустоты, неровности и т. п. Гладкая монолитная частица имеет кажущуюся плотность, практически совпадающую с истинной. Такие частицы в сухих инерционных аппаратах улавливаются лучше, чем пористые, так как при одинаковой массе они испытывают меньшее увлекающее действие очищенных газов, покидающих газоочистительную установку. И наоборот, частицы с меньшей кажущейся плотностью при одинаковой массе лучше улавливаются в таких газоочистительных установках, как пенные аппараты и рукавные фильтры, из-за большей вероятности захвата частиц водой или фильтровальной тканью.

Пористость слоя пыли ϵ определяется, исходя из плотности материала частиц ρ_m и насыпной плотности слоя $\rho_{нас}$ из следующего соотношения:

$$\epsilon = (\rho_m - \rho_{нас}) / \rho_m.$$

Удельной поверхностью S называется отношение поверхности частиц пыли к их массе или объему. По величине удельной поверхности можно судить о степени дисперсности пыли: чем она больше, тем выше степень дисперсности. В практике пылеулавливания, а также в производственной технологии такая характеристика представляет определенные преимущества, так как степень дисперсности может быть выражена одной величиной - удельной поверхностью.

Если условно предположить, что все частицы имеют одинаковый размер и шарообразную форму, то, зная удельную поверхность S (в $\text{см}^2/\text{см}^3$), можно вычислить средний диаметр частицы d_{cp} :

$$S = \frac{n \cdot S_{en}}{n \cdot V} = \frac{n \cdot \pi \cdot d_{cp}^2}{n \cdot \pi \cdot d_{cp}^3 / 6} = \frac{6}{d_{cp}}; \quad d_{cp} = 6/S.$$

Здесь n - число частиц; S_{en} и V - соответственно внешняя поверхность и объем шарообразной частицы, имеющей диаметр d_{cp} .

5.1.2. Классификация пылеуловителей

По назначению устройства для очистки газа (воздуха) от пыли

подразделяются на пылеуловители и воздушные фильтры. Первые служат для санитарной очистки газов и воздуха перед их выбросом в атмосферу и для технологической очистки с целью улавливания и возврата ценных пылевидных продуктов или полуфабрикатов, а вторые - для очистки приточного воздуха, подаваемого вентиляционными установками в производственные и общественные здания.

В соответствии с терминологией газовой техники, пылеуловители делятся на две категории: ***аппараты без применения жидкости и с ее применением.***

Сухие пылеуловители по сущности происходящих в них физических явлений делятся на гравитационные, инерционные, фильтрационные и электрические.

Гравитационные пылеуловители представляют собой пылеосадочные камеры, в которых выпадение частиц из газового потока происходит под действием силы тяжести. Существует два типа таких камер: ***полье и полочные.*** Полки в камерах устанавливаются с целью осаждения более тонких частиц или чтобы иметь возможность увеличить скорость и, соответственно, расход газа в сечении камеры без снижения степени очистки.

В ***инерционных пылеуловителях*** выделение частиц из газового потока происходит под действием сил инерции, возникающих вследствие изменения направления или скорости движения газа. Они делятся на три подгруппы: ***жалюзийные*** (пластинчатые или конические); ***циклонные*** (возвратнопоточные, прямоточные и вихревые); ***ротационные.***

Фильтрационные пылеуловители - это устройства, в которых выделение частиц пыли из газового потока происходит вследствие его прохода через слой пористого материала. Эта группа состоит из следующих подгрупп: ***тканевые фильтры*** (каркасные и рукавные), ***волокнистые*** (рукавные, панельные, ячейковые), ***зернистые*** (насыпные, жесткие), ***сетчатые*** (ячейковые, барабанные).

Электрофильтры действуют на основе сообщения частицам в поле коронного разряда электрического заряда с последующим их осаждением на осадительных электродах. Электрофильтры делятся на две подгруппы: ***однозонные и двухзонные*** с осадительными электродами пластинчатыми и трубчатыми, подвижными и неподвижными.

Пылеулавливающие средства с применением жидкости можно объединить в три группы: инерционные, фильтрационные и электрические.

В группу ***инерционных мокрых пылеуловителей*** входят циклоны с водяной пленкой, ротационные, скрубберы и ударные аппараты.

К группе ***мокрых фильтрационных аппаратов***, предназначенных для очистки пылевых выбросов, относятся различные пенные пылеуловители. В эту группу входят пенные пылеуловители с переливной и провальной решеткой, струйно-пенные, ударно-пенные, циклоно-пенные и пенно-вихревые аппараты.

Мокрые электрофилтры классифицируются так же, как и сухие, и отличаются от последних только применением воды в виде стекающей пленки на осадительных электродах.

5.2. Дисперсный состав пыли

В комплексе физико-химических свойств пыли ее дисперсный состав является одной из наиболее важных характеристик. Не зная степени дисперсности промышленных пылей, нельзя объективно оценить степень очистки в действующих пылеочистных устройствах и прогнозировать ее для проектируемых установок. Методы расчета эффективности многих пылеуловителей основаны на использовании данных о дисперсном составе пыли и функции фракционной степени очистки. В свою очередь, фракционные степени очистки газа от пыли в каком-либо аппарате можно определить только на основе достаточно достоверных анализов дисперсного состава исходной, уловленной или вынесенной пыли.

Дисперсный состав пыли большей частью задается в виде таблиц экспериментальных данных. Эти данные могут быть записаны как содержания отдельных фракций пыли, представляющих собой доли массы или числа частиц между двумя значениями их диаметров.

Таблица 5.1

Дисперсный состав кварцевой пыли

Диаметр частиц, d (d_q), мкм	% от общей массы пыли
< 2,5	5,8
2,5 - 4	3,4
4 - 6,3	5,8
6,3 - 10	6,5
10,0 - 16	9,5
16 - 25	11,2
25 - 40	11,8
40 - 63	11
63 - 100	6
> 100	29

Данные седиментометрических и ряда других методов анализа обычно представляются в виде таблиц, в которых указаны содержание частиц (в процентах от общей массы пыли или от общего числа частиц), имеющих размер меньше или больше d_q . По аналогии с данными ситового анализа, доля частиц мельче d_q называется **проходом** и обозначается **D** (от немецкого **Durchgang**), а доля частиц крупнее d_q , соответственно, называется **остатком** и обозначается **R** (от немецкого **Rest**). В табл. 5.2 данные, указанные в табл. 5.1, пересчитаны на значения проходов и остатков.

Функция, которая при любом фиксированном d_q , равна отношению

массы частиц, диаметр которых меньше (больше) d_q , к общей массе всех частиц пыли, выраженному в процентах, называется функцией распределения по проходу $D(d_q)$ (по остатку $R(d_q)$).

Таблица 5.2

Дисперсный состав кварцевой пыли по "полным проходам"
и по "полным остаткам"

Диаметр частиц, $d (d_q)$, мкм	$\ln(d_q)$	D , %	R , %
2,5	0,92	5,8	94,2
4	1,39	9,2	90,8
6,3	1,84	15	85
10	2,30	21,5	78,5
16	2,77	31	69
25	3,22	42,2	57,8
40	3,69	54	46
63	4,14	65	35
100	4,61	71	29

На рис. 5.1 представлены кривые функции распределения, построенные по данным табл. 5.2, на обычной координатной сетке с равномерными шкалами. Для аналитического описания кривых распределения и плотности распределения пыли и порошкообразных материалов были предложены различные формулы. Наиболее обоснованным и широко применяемым в настоящее время является логарифмически нормальное распределение, которое отличается от нормального Гауссова распределения тем, что в качестве аргумента подставлен вместо диаметра частиц d_q его логарифм $\lg(d_q)$:

$$D(d_q) = \Phi(x) = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{x^2}{2}} dx, \quad (5.1)$$

где $x = (\lg d_q - \lg d_{50}) / \lg \sigma$; d_{50} - медианный диаметр, при котором масса всех частиц анализируемой пыли меньше или крупнее d_{50} составляет 50%; $\lg \sigma$ - стандартное отклонение величины $\lg d_q$; $\lg^2 \sigma$ - дисперсия величины $\lg d_q$.

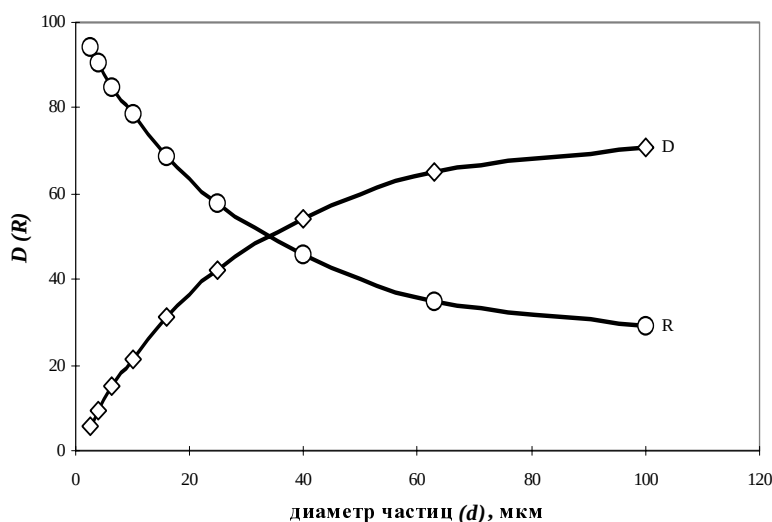


Рис. 5.1. Интегральное распределение частиц пыли по массе в линейной системе координат.

Величины d_{50} и $\lg \sigma$, называемые параметрами распределения, полностью определяют положение и форму кривой распределения частиц пыли по диаметрам. Максимум кривой распределения (рис. 5.2) лежит в точке $x=0$ (при $\lg d_q = \lg d_{50}$), точки перегиба кривой находятся при $x=-1$ и $x=+1$ (при $\lg d_q = \lg d_{50} - \lg \sigma$ и $\lg d_q = \lg d_{50} + \lg \sigma$ соответственно).

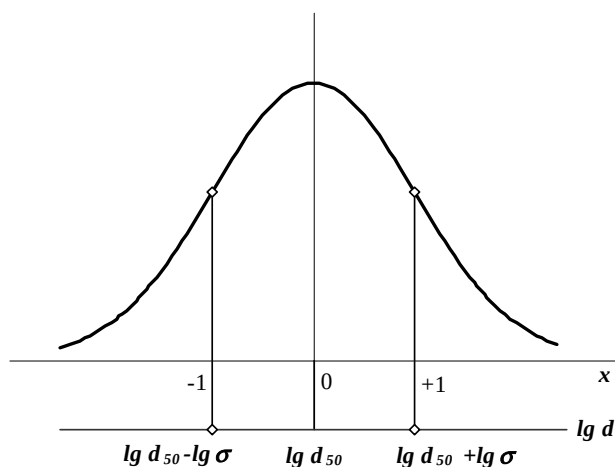


Рис. 5.2. Дифференциальная кривая логарифмически нормального распределения.

Построив по результатам дисперсионного анализа интегральную функцию распределения частиц по размерам в вероятностно-логарифмической системе координат (рис. 5.3), можно (если получившийся

график имеет вид прямой линии, свидетельствующий о логарифмически-нормальном характере изучаемого распределения) выразить это распределение в виде двух параметров: d_{50} и $lg \sigma$.

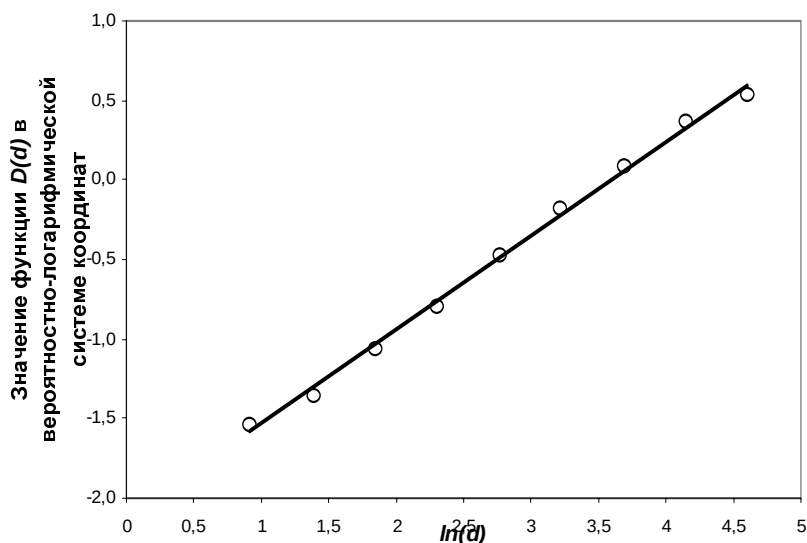


Рис. 5.3. Интегральное распределение частиц пыли по массе в вероятностно-логарифмической системе координат.

Значению d_{50} отвечает точка пересечения построенного графика с осью абсцисс, а $lg \sigma$ находят из соотношения, которое является свойством интеграла вероятности:

$$lg \sigma = lg d_{15.9} - lg d_{50} = lg d_{50} - lg d_{84.1} \quad (5.2)$$

если строился график функции $R(d_u)$, или

$$lg \sigma = lg d_{84.1} - lg d_{50} = lg d_{50} - lg d_{15.9} \quad (5.3)$$

если строился график функции $D(d_u)$. Здесь $d_{84.1}$ и $d_{15.9}$ - абсциссы точек, ординаты которых имеют значения 84,1 и 15,9 соответственно.

Пример

Общий объем воздуха удаляемого с участков очистки и дробеструйки - 2300 м³/ч;
с участка очистки - 1150 м³/ч; с участка дробеструйки - 1150 м³/ч.

Таблица 5.3

Характеристика запыленного воздуха		
Оборудование	Средняя концентрация пыли, мг/м ³	Фракционный состав, %

		Размеры частиц, мкм					
		0-5	5-10	10-20	20-40	40-60	>60
участок очистки	4000	13,0	12,1	22,8	22,9	21,7	7,5
участок дробеструйки	2500	5,8	8,5	7,9	15,9	15,8	46,1

Учитывая одинаковую производительность этих участков по отсасываемому воздуху, средняя концентрация пыли в общем воздуховоде составляет - 3250 мг/м³;

средний фракционный состав пыли, %

0-5 мкм - $(0.130 \cdot 4000 + 0.058 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 10.2$

5-10 мкм - $(0.121 \cdot 4000 + 0.085 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 10.7$

10-20 мкм - $(0.228 \cdot 4000 + 0.079 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 17.1$

20-40 мкм - $(0.229 \cdot 4000 + 0.159 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 20.2$

40-60 мкм - $(0.217 \cdot 4000 + 0.158 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 19.4$

>60 мкм - $(0.075 \cdot 4000 + 0.461 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 22.4$

Таблица 5.4

Дисперсный состав пыли по "полным проходам"

d , размер частиц, мкм	D(d) , содержание фракции по "полным проходам", %	ln(d)	D(d)_{вер-лог} , значение функции D(d) в вероятностно-логарифмической системе координат
5	10,2	1,609437912	-1,296
10	20,9	2,302585093	-0,814
20	38	2,995732274	-0,284
40	58,2	3,688879454	0,1901
60	77,6	4,094344562	0,7584

Значение функции **D(d)** в вероятностно-логарифмической системе координат можно определить по следующему корреляционному уравнению:

$$D(d)_{\text{вер-лог}} = 0,0000062 \cdot D(d)^3 - 0,0009298 \cdot D(d)^2 + 0,0692255 \cdot D(d) - 1,9116589$$

График зависимости **D(d)_{вер-лог}** от **ln(d)** (рис. 5.4) имеет вид прямой линии, что свидетельствует о логарифмически-нормальном характере распределения. Корреляционное уравнение, связывающее величины **D(d)_{вер-лог}** и **ln(d)**, следующее:

$$D(d)_{\text{вер-лог}} = 0,7961 \cdot \ln(d) - 2,6281, \text{ с коэффициентом корреляции } 0,9985.$$

Значение **d₅₀** находим по точке пересечения построенного графика с осью абсцисс, или из корреляционного уравнения при **D(d)_{вер-лог} = 0**.

$$\ln d_{50} = 2,6281 / 0,7961 = 3,3012 \text{ или } d_{50} = 27,15 \text{ мкм.}$$

lnσ находят из соотношения **lnσ = ln d₅₀ - ln d_{15,9}**. Значению **ln d_{15,9}** соответствует значение **D(d)_{вер-лог} = -1**. **lnσ = 3,3012 - (-1 + 2,6281) / 0,7961 = 1,256**.

Параметры, определяющие дисперсионный состав пыли: **d₅₀ = 27,15 мкм; lnσ = 1,256**.

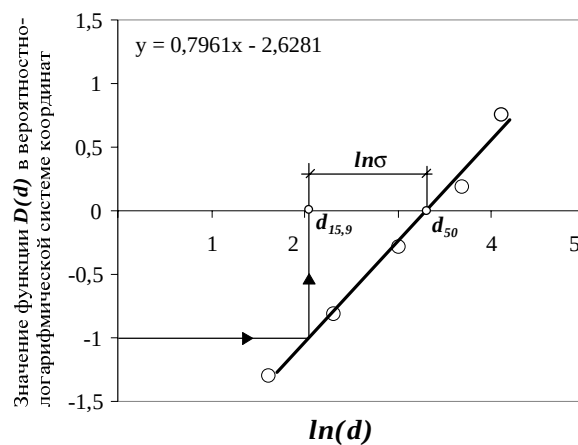


Рис. 5.4. Интегральное распределение частиц пыли участков очистки и дробеструйки

Задания к разделу 5.2

Определить параметры, характеризующие дисперсный состав летучей золы (d_{50} и $lg \sigma$):

- | | |
|--|--------|
| • Объем очищаемого газа, м ³ /ч | 3500 |
| • Температура отходящих газов, °С | 60 |
| • Относительная влажность отходящих газов, % | 10 |
| • Давление (абсолютное) в циклоне, Па | 101325 |
| • Запыленность отходящих газов, г/м ³ | 56 |
| • Плотность частиц золы, кг/м ³ | 1250 |

Таблица 5.5

Дисперсный состав летучей золы из котлов со слоевым сжиганием различных топлив

№ варианта	Фракционный состав, %								
	Размеры частиц, мкм								
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-80	80-100	>100
1	3	3	4	3	4	3	7	6	67
2	3	6	7	8	7	4	14	5	46
3	7	9	11	10	8	6	11	5	33
4	11	9	18	7	6	5	13	4	27
5	32	15	11	8	6	5	9	3	11
6	6	4	9	22	18	12	15	5	9
7	9	10	8	7	6	5	9	4	42
8	26	18	10	7	5	4	11	2	17
9	26	20	12	10	11	6	6	2	7
10	6	10	10	10	8	8	10	3	35
11	10	9	8	7	5	4	9	4	44
12	19	11	8	6	5	4	8	3	36
13	16	14	10	8	7	6	11	4	24
14	12	11	7	6	5	4	8	4	43
15	19	14	10	8	6	4	10	4	25
16	8	9	8	7	6	5	12	5	40
17	17	13	10	8	7	5	10	4	26
18	13	19	18	12	8	6	9	2	13

5.3. Аэродинамическое сопротивление среды движению частиц

При удалении пылеобразных частиц большую роль играют такие процессы, как гравитационное разделение и центрифугирование, перехват и инерционное столкновение, действие электростатических, термических или магнитных сил.

В сущности, установка для удаления частиц представляет собой систему, через которую проходит газовый поток и в которой частицы подвергаются воздействию некоторых сил, способствующих удалению этих частиц из потока. Для эффективности работы установки, прилагаемые силы должны быть достаточно велики, чтобы удалить частицу из газового потока за время ее пребывания в улавливающей системе. Действующие силы придают частице составляющую скорости, отличающуюся по направлению от направления газового потока, и при движении частицы поперек движения потока они испытывают сопротивление газа.

Движение частиц в движущихся средах недостаточно изучено. Вследствие ограниченности знаний о сопротивлении движущихся сред, во многих случаях предполагается, что это сопротивление аналогично сопротивлению, испытываемому частицей при ее движении в стационарной среде.

Расчет сопротивления среды при наличии поперечного движения частицы является основополагающим для определения эффективности

конкретного механизма удаления частицы из газового потока. Например, в простейшей очистной установке - пылеосадительной камере, представляющей собой замкнутое пространство, через которое проходит газовый поток, действующему на частицы полю тяготения Земли противостоит сопротивление газового потока падающим частицам. Крупные частицы, падающие быстрее, улавливаются, в то время как более мелкие частицы, которые не успевают осесть за время пребывания газового потока в камере, могут проскочить.

5.3.1. Сопротивление среды в случае сферических частиц, движущихся с постоянной скоростью

Даже для упрощенной модели сферы, движущейся поперек ламинарного потока с установившейся постоянной скоростью, уравнение зависимости между сопротивлением среды и скоростью частицы очень сложно. Однако данные, связывающие эти функции, могут быть представлены одной кривой (рис. 5.5). По оси абсцисс отложен логарифм безразмерной функции относительной скорости в виде числа Рейнольдса для частицы

$$Re = u d \rho / \mu, \quad (5.4)$$

где: u - относительная скорость; d - диаметр сферы (или линейный размер частицы); ρ - плотность среды; μ - вязкость среды. Ордината представляет собой логарифм функции, называемой коэффициентом лобового сопротивления C_D , определяемой уравнением

$$C_D = \frac{F}{A \cdot (\rho \cdot u^2 / 2)}, \quad (5.5)$$

где F - функция сопротивления среды; A - площадь поверхности, перпендикулярной направлению движения; $\rho \cdot u^2 / 2$ - кинетическая энергия единицы поверхности среды, движущейся за частицей.

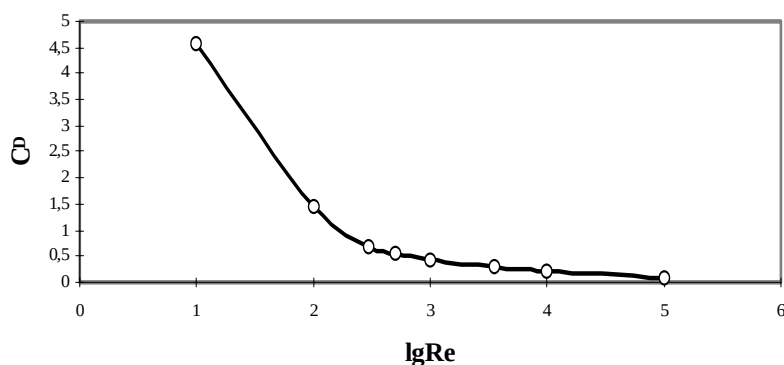


Рис. 5.5. Соотношение между коэффициентом лобового сопротивления и числом Рейнольдса для сферических частиц.

Для сферической частицы величина A равна $\pi d^2/4$, при этом уравнение (5.5) переходит в следующее:

$$C_D = \frac{8F}{\pi \cdot \rho \cdot u^2 \cdot d^2} \quad (5.6)$$

Кривую, представленную на рис. 5.5, можно разбить на четыре участка, каждый из которых характеризует особое явление, зависящее от вида обтекания частицы потоком, поэтому для расчета коэффициента лобового сопротивления на каждом участке можно использовать соответствующие формулы.

Таблица 5.5

Формулы для расчета коэффициента лобового сопротивления

Диапазон изменения чисел Рейнольдса	Формула	Примечание
$Re < 0,1$	$C_D = 24/Re$	$\pm 1\%$
$0,1 < Re < 1$	$C_D = 24/Re \cdot (1 + 3/16 \cdot Re)$	$\pm 3\%$; уравнение Осина
$3 < Re < 400$	$C_D = 24/Re + 4/Re^{0,333}$	$\pm 2\%$; уравнение Клячко
$0,5 < Re < 800$	$C_D = 24/Re \cdot (1 + 0,15 \cdot Re^{0,687})$	уравнение Шиллера и Кауманна
$1 < Re < 100$	$C_D = 24/Re \cdot (1 + 0,197 \cdot Re^{0,63} + 0,0026 \cdot Re^{1,38})$	уравнение Лэнгмюра и Блодгета

При очень низких скоростях, т. е. при числах Рейнольдса порядка 0,1, поток перед и за частицей обладает симметрией (рис. 5.6а). Элементы среды, набегающие на частицу, приобретают некоторое боковое ускорение, действие сил инерции слишком слабо, чтобы вызвать запаздывание в смыкании потока за частицей. Это область вязкого обтекания, или область Стокса. В этой области справедливо первое уравнение, приведенное в табл. 5.5.

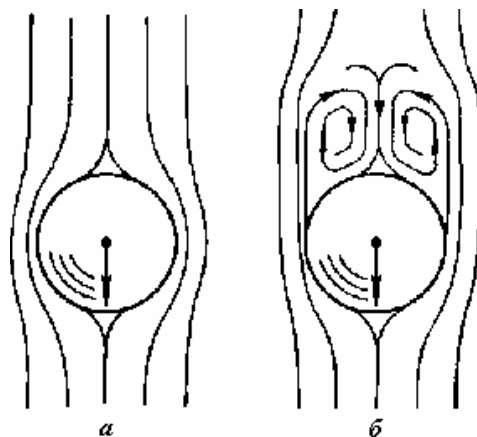


Рис. 5.6. Стационарный поток вблизи сферической частицы
а - область вязкого течения; б - область переходного режима.

При числах Рейнольдса несколько больше 0,1 возрастает запаздывание при смыкании элементов среды позади частицы, и начинается образование *спутной* струи. Вначале при образовании спутной струи среда закручивается с образованием стационарных вихревых колец (рис. 5.6б), причем размеры вихревых колец растут при увеличении скорости частицы. Это переходная область.

При числах Рейнольдса несколько более 500, которое является верхним пределом переходной зоны, вихревые кольца отрываются от тела и образуют вытянутую спиральную струю, устойчивую до $Re=1000$, поэтому коэффициент лобового сопротивления остается практически постоянным на уровне $0,38 \pm 0,5$. Следовательно, сопротивление среды тоже приблизительно постоянно и может быть найдено из уравнения

$$F = |C_D|_{const} \cdot A \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2}, \quad (5.7)$$

выведенного Ньютоном, который предположил, что коэффициент лобового сопротивления равен единице. Обычно эту область называют областью Ньютона.

При больших скоростях, в области $Re=2 \cdot 10^5$, пограничный слой потока перед сферой становится неустойчивым, а при еще более высоких скоростях разделительный круг переходит к задней стороне частицы, что приводит к резкому уменьшению коэффициента лобового сопротивления от 0,4 до 0,1.

Конечная скорость, которой может обладать частица, - это скорость, достигаемая при условии, что сопротивление среды становится равным внешней силе, прилагаемой к частице. Если эта сила G , то из уравнения (5.5) конечная скорость u_t равна

$$u_t = \sqrt{\frac{2G}{A \cdot \rho \cdot C_D}}. \quad (5.8)$$

Для сферической частицы, движущейся в области вязкого обтекания, уравнение (5.8) переходит в

$$u_t = \frac{G}{3\pi \cdot d \cdot \mu}. \quad (5.9)$$

Если внешней силой, действующей на частицу, является сила тяготения, то

$$u_t = \frac{d^2(\rho_q - \rho)g}{18\mu}, \quad (5.10)$$

где ρ_q - плотность частицы.

В общем случае, за пределами области вязкого течения, при действии на частицу силы тяжести

$$u_t = \sqrt{\frac{4d(\rho_q - \rho)g}{3\rho C_D}} \quad (5.11)$$

5.3.2. Сопротивление среды частицам, движущимся с ускорением

Когда на частицу в состоянии покоя действует сила, частица ускоряется до тех пор, пока не достигнет конечной скорости. Если на частицу действует постоянная сила, ускорение частицы максимально в первый момент и уменьшается по мере того, как скорость частиц приближается к конечному значению. Для того, чтобы частица двигалась с постоянным ускорением, действующая на нее сила должна возрастать с увеличением скорости частицы.

Лобовое сопротивление, испытываемое частицей, движущейся с ускорением, больше, чем частицей, движущейся с такой же, но установившейся скоростью. В общих чертах, лобовое сопротивление R_A , испытываемое ускоряющей частицей в сопротивляющейся среде, задается уравнением

$$R_A = G - ma, \quad (5.12)$$

где G - внешняя сила, действующая на частицу; a - ускорение частицы относительно среды; m - масса частицы.

На практике ускоренное движение частиц, очевидно, приобретает большое значение при скоростях, превышающих скорости вязкого ламинарного течения. В этом случае наиболее удовлетворительным является метод использования модифицированного коэффициента лобового сопротивления C_{DA} :

$$R_A = C_{DA} \cdot A \cdot \rho \cdot u^2/2 \quad (5.13)$$

Модифицированный коэффициент лобового сопротивления может быть найден из экспериментальных данных.

Поскольку конечная скорость является асимптотической величиной, для практических расчетов следует использовать величину, равную 99% конечной скорости. Расстояние, пройденное за время, необходимое для достижения 99% конечной скорости, может быть рассчитано по уравнению, полученным Фуксом (частица вначале находится в состоянии покоя и ускоряется под действием силы тяжести):

$$u = \tau \cdot g \cdot [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (5.14)$$

$$x = \tau \cdot g \cdot t + \tau^2 \cdot g \cdot [\exp(-t/\tau) - 1], \quad (5.15)$$

где t - время ускорения; x - пройденный путь; $\tau = m/(3\pi\mu d)$; для сферической частицы $\tau = d^2(\rho_p - \rho)/(18\mu)$.

Если частица движется под действием другой постоянной силы G , а не силы тяжести, необходимо заменить g на выражение G/m и использовать уравнение для τ без каких-либо корректирующих коэффициентов.

На практике расчеты необходимы для определения расстояния, пройденного частицей за время пребывания газового потока в пылеулавливающей системе. Предполагая, что известна сила, приложенная к частице, а также физические свойства частиц и газового потока, можно найти время и расстояние, пройденное частицей до достижения ею 99% конечной скорости.

Для частиц диаметром менее 10 мкм скорость, приближающаяся к конечной, достигается на очень коротком отрезке пути при действии на них сил, обычно используемых в пылеулавливающих устройствах (центробежных, электростатических, термических и т.д.), поэтому эффектами, сопровождающими ускорение, можно пренебречь.

5.3.3. Аэродинамическое сопротивление в дискретной среде

Для чрезвычайно малых частиц, размеры которых сравнимы с расстоянием свободного пробега молекул газа или менее его, предположение, что газ ведет себя по отношению к частицам как непрерывная среда, более неправомерно. В этих условиях частицы движутся быстрее, чем это предполагается классическими теориями Стокса и других исследователей, основанными на предположении о непрерывности среды. Чтобы учесть этот «сдвиг», Каннингхем рассчитал поправку, основанную на кинетической теории газов; эта поправка была введена в обычно применяемые для расчета эмпирические уравнения. Другие значительные теоретические исследования движения частиц, размеры которых намного меньше свободного пробега молекул, были выполнены Эпштейном.

В анализе влияния дискретности действия тангенциальной составляющей скорости молекул газа на поверхность частиц Эпштейн показал, что поправочный коэффициент может быть найден из уравнения

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d} [0,7004 \cdot (2a - 1)], \quad (5.16)$$

где C - поправочный коэффициент Каннингема; λ - средняя величина свободного пробега молекул газа $\lambda = \mu / (0,499 \cdot \rho \cdot u_c)$; u_c - средняя скорость молекул, равная $\sqrt{8RT/(\pi M)}$; a - коэффициент диффузионного рассеяния.

При $a=0$ все столкновения абсолютно упруги, при $a=1$ все столкновения диффузионно-рассеянные. В реальном примере для капель масла в воздухе $a=0,895$, тогда как для других сферических капель и твердых частиц $0,88 < a < 0,92$. Таким образом, для большинства случаев можно считать $a=0,90$.

Наиболее точный практический расчет поправки "сдвига" в ламинарном режиме осуществляется с помощью эмпирической поправки Дэви, основанной на усреднении экспериментальных скоростей падения частиц:

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d} [1,257 + 0,4 \cdot \exp(-1,1 \cdot d / 2\lambda)]. \quad (5.17)$$

Модифицированное уравнение Стокса, называемое обычно уравнением Стокса-Каннингема, записывается для сферической частицы следующим образом:

$$F = 3\pi \cdot \mu \cdot d \cdot u / C \quad (5.18)$$

Поправка составляет менее 1 % для частиц диаметром 20 мкм в воздушной среде, около 5% для частиц 5 мкм, 16,66% для частиц диаметром 1 мкм и почти 300% для частиц диаметром 0,1 мкм.

Таблица 5.6

Коррелирующий коэффициент Каннингема для различных частиц

Температура, °C	Вязкость воздуха μ, 10 ⁵ , Па·с	Диаметр частиц, мкм			
		0,01	0,10	1,0	10,0
0	17,04	20,15	2,64	1,149	1,015
200	25,85	39,84	4,58	1,299	1,0297
400	32,86	59,89	6,55	1,457	1,0450
600	38,80	80,43	8,59	1,626	1,0606
800	44,05	100,99	10,64	1,801	1,0761
1000	48,76	121,5	12,69	1,982	1,0918
1200	53,10	142,4	14,77	2,171	1,1076
1400	57,13	163,3	16,85	2,363	1,1234
1600	60,90	184,2	18,94	2,557	1,1393

5.3.4. Аэродинамическое сопротивление движению частиц в среде, ограниченной стенками

Для некоторых типов пылеулавливающих аппаратов, таких как пылеосадители, циклоны, электростатические фильтры, размеры частиц пренебрежимо малы по сравнению с размерами оборудования. Однако в

других случаях, например для тканевых или насыпных фильтров с мелкими зернами, расстояния между волокнами ткани или между зернами достаточно малы, поэтому поток, проходящий сквозь фильтрующую среду, становится подобным потоку среды, ограниченной одной или несколькими стенками.

Наличие ограничивающей стенки вызовет два эффекта в потоке, в котором движется частица:

- движение среды в стороны, вызываемое раздвигающей ее частицей, останавливается стенкой;
- воздействие стенки на частицу, когда линии обтекания вокруг частицы искажены наличием стенки.

Граничные эффекты зависят от типа границы. Теоретические соображения и экспериментальные работы позволили установить коэффициенты для модифицированного уравнения закона Стокса для следующих случаев:

- частица вблизи одной стенки;
- частица между двумя параллельными стенками;
- частица, движущаяся вдоль оси бесконечно длинного цилиндра.

Аэродинамическое сопротивление потока вблизи границы F_w может быть рассчитано из следующего соотношения

$$F_w = F/K \quad (5.19)$$

где F - лобовое сопротивление по закону Стокса; K - граничный поправочный коэффициент.

Для трех случаев поправочный коэффициент определяется следующими уравнениями.

а. Сферическая частица движется параллельно бесконечной плоской стенке бесконечной протяженности на расстоянии $l/2$ от стены:

$$K = 1 - (9/16) \cdot (d/l) \quad (5.20)$$

б. Сферическая частица, движущаяся между двумя равноудаленными стенками, расстояние между которыми равно l :

$$K = 1 - 1,004(d/l) + 0,418(d/l)^3 + 0,210(d/l)^4 - 0,169(d/l)^5 \quad (5.21)$$

Это уравнение может быть использовано при отношении $d/l < 1/20$; для больших значений d/l это уравнение приводит к получению заниженного аэродинамического сопротивления. Например, при $d/l=1/2$ аэродинамическое сопротивление примерно вдвое выше, чем рассчитанное из уравнений (5.19) и (5.21).

Пока частица движется между стенками по траектории, близкой к центральной линии, поправочный коэффициент существенно не меняется. Когда сфера движется по направлению к одной стене и влияние этой стены возрастает, влияние другой стены ослабевает в таком же количественном отношении. Однако, когда частица слишком близко подходит к одной из стен, сопротивление возрастает весьма значительно.

в. Сфера, движущаяся по оси бесконечного цилиндра диаметром l :

$$K = 1 - 2,104(d/l) + 2,09(d/l)^3 - 0,95(d/l)^5 \quad (5.22)$$

Это уравнение было подтверждено экспериментально для малых значений d/l , где поправочный коэффициент не очень велик.

5.3.5. Аэродинамическое сопротивление при наличии нескольких частиц

Практически во всех случаях в газовом потоке присутствует значительное количество частиц, поэтому уравнения сопротивления потока движению одной частицы необходимо модифицировать таким образом, чтобы учесть взаимное влияние частиц, которое становится заметным уже при достаточно малых концентрациях. Так, при объемной концентрации частиц (отношение объема частиц к общему объему), равной $0,002 \text{ м}^3/\text{м}^3$, сопротивление среды движению частиц возрастает на 1 %.

Движение системы частиц в безграничной среде приводит к движению среды вокруг этой системы. Когда частицы находятся достаточно близко одна к другой, среда между частицами движется вместе с ними и такая система может рассматриваться как облако (рой). Если система частиц движется между стенками или если частицы достаточно удалены друг от друга, среда будет двигаться также и между частицами. В практическом случае это означает, что существует движение частиц как в виде облаков (роев), так и другие промежуточные типы движения частиц в виде систем переменного состава и индивидуальных частиц.

Задача настолько сложна, что до настоящего времени были найдены лишь частные решения для предсказания движения роя частиц и тормозящих эффектов. В общем случае рои частиц имеют тенденцию двигаться быстрее, чем индивидуальные частицы, в то время как системы в пристенном слое движутся медленнее отдельных частиц.

Высказано предположение, что частицы в бесконечной среде ведут себя, как капли одной среды, движущиеся в другой. Для этого случая, в области ламинарного потока, был рассчитан поправочный коэффициент, который учитывал внутренние перемещения, вызванные вязким лобовым сопротивлением, но пренебрегал эффектами, обусловленными поверхностной энергией. Сопротивление движению капли, или пузырька, описывается уравнением:

$$F = 3\pi\mu du \left(\frac{2\mu + 3\mu_d}{3\mu + 3\mu_d} \right), \quad (5.23)$$

где μ_d — вязкость «капельной среды».

В том случае, когда вязкость «капельной среды» равна вязкости окружающей среды, поправочный коэффициент равен $5/6$; если вязкость капель намного ниже вязкости окружающей среды (т.е. пузырьки газа в жидкости) поправочный коэффициент равен $2/3$; в случае же капель с очень высокой вязкостью (причем экстремальным случаем здесь является твердая сфера) поправочный коэффициент равен 1, и уравнение (5.23) переходит в простое уравнение Стокса.

Следовательно, если предположить, что облако (рой) частиц имеет сферическую форму и вязкость внутри облака такая же, как и вязкость окружающей среды, сопротивление среды движению облака запишется в виде

$$F_o = 5/2 \pi \mu d_o u, \quad (5.24)$$

где d_o - диаметр облака.

Предположение о равных вязкостях не имеет твердого обоснования, особенно если в облаке присутствуют частицы разных размеров; в этом случае мелкие частицы представляют собой часть среды, окружающей более крупные частицы, и вязкость такой суспензии будет определяться выражением:

$$\mu_o = \mu (1 - c)^k, \quad (5.25)$$

где c - объемная концентрация (отношение объема частиц к полному объему суспензии); k —константа, равная 2,5 для сфер.

При малых объемных концентрациях уравнение (5.25) упрощается

$$\mu_o = \mu (1 - kc) \quad (5.26)$$

Если среда обтекает частицы в ограниченной системе, сопротивление движению частиц зависит от того, сохраняют ли частицы свою первоначальную ориентацию, обусловленную определенными силами взаимодействия между ними, или частицы стремятся выстроиться в одну линию. Показано, что уравнение

$$F_o = F (1 - c)^{4,65} \quad (5.27)$$

может быть использовано для расчета сопротивления движению системы частиц в ограниченной среде, если частицы не взаимодействуют между собой. Для низких объемных концентраций это выражение упрощается:

$$F_o = F (1 + 4,65 c) \quad (5.28)$$

В случаях взаимодействия частиц (например, для флокулированной суспензии) можно применить выражение

$$F_o = F (1 - c)^{6,875} \quad (5.29)$$

Уравнение для низких концентраций:

$$F_o = F (1 + 6,875 c) \quad (5.30)$$

Коэффициент 6,875 принят на основе определенного расположения частиц относительно друг друга и предполагает, что окружающие частицы могут с равной вероятностью занять любые положения вокруг данной частицы.

Наиболее удовлетворительный теоретический подход к расчету скорости частиц в тормозящей суспензии был предложен Ричардсоном и Заки в виде двух моделей для осаждения сфер равного диаметра. В обеих моделях частицы расположены в центрах шестиугольников среды (рис. 5.7).

В одном случае расстояния по вертикали между частицами такие же, что и по горизонтали (рис. 5.7, *б*), тогда как в другой модели частицы

расположены горизонтальными рядами, примыкающими друг к другу (рис. 5.7, *в*), так, чтобы сопротивление потоку было минимальным. Модель, подразумевающая расположение частиц горизонтальными рядами (конфигурация II), блестяще согласуется с экспериментальными данными, полученными для частиц больших концентраций (более чем $c=0,2$).

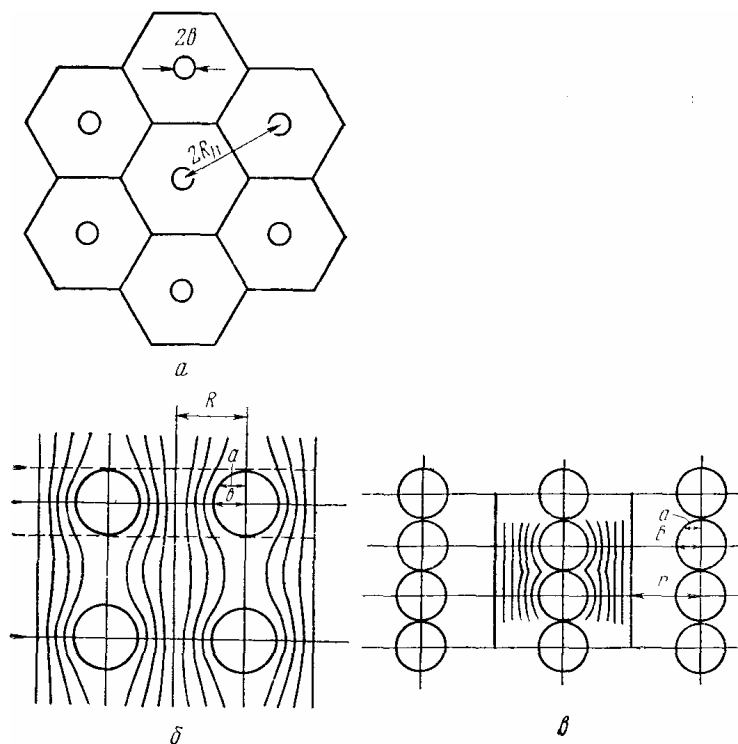


Рис. 5.7. Модели ориентации частиц с учетом их взаимодействия при осаждении в тормозящей суспензии:
а - гексагональная модель (разрез по горизонтали);
б - конфигурация I при концентрации частиц, равной 10% (об.);
в - конфигурация II при такой же концентрации частиц.

5.3.6. Осаждение частиц из турбулентного потока

В предыдущих разделах подразумевалось, что поток в газоходе, трубопроводе или газоочистительной установке имеет ламинарное течение, хотя на практике он часто может быть турбулентным. Турбулентную область можно подразделить:

- центральная область турбулентности, где важную роль играет диффузия энергии;
- область вблизи стенки с вязким течением, где образование и диффузия турбулентных потоков (как и вязкое течение) играют одинаково важную роль;
- переходная область, в которой энергия диффузии менее значительна, чем локальное изменение энергии турбулентности (буферная область).

Скорость осаждения частиц из турбулентного потока значительно выше, чем можно было бы ожидать из оценки гравитационных, термических или электростатических сил, броуновской диффузии. Общепринятая модель осаждения частиц из турбулентного

потока основана на том, что частицы переносятся к кромке пограничного слоя турбулентным потоком, и затем проскакивают через ламинарный слой. Очень маленькие частицы, не обладающие достаточной инерцией для проскока к стенке, могут быть перенесены туда броуновской диффузией. Однако вклад этого механизма в скорость осаждения весьма незначителен при осаждении смеси частиц, где лишь небольшая фракция характеризуется субмикронными размерами.

В общем случае движение частицы в турбулентном потоке можно описать функциональной зависимостью:

$$f\left(\frac{U_0}{u_\tau c}, \frac{u_\tau d}{\nu}, \frac{\rho_p}{\rho}, Cd^3, \frac{u_t}{u_\tau}, \frac{D_B}{\nu}\right) = 0 \quad (5.31)$$

где: U_0 - скорость осаждения потоком частиц; c - концентрация частиц (число частиц в единице объема); d - диаметр частиц; ρ_p и ρ - плотность частицы и среды, соответственно; ν - кинематическая вязкость среды; D_B коэффициент броуновской диффузии; u_t - конечная скорость частиц; u_τ - скорость скольжения. $U_0/(u_\tau c)$ представляет собой отношение скоростей переноса частиц вперед и вдоль стенки, $u_\tau d/\nu$ - число Рейнольдса для частицы; ρ_p/ρ - относительная плотность частиц по отношению к среде, Cd^3 - мера объема частиц; u_t/u_τ - отношение конечной скорости частиц к скорости сдвига, характеризующее действие внешней силы, и $D_B/\nu = 1/Sc$ - отношение коэффициента броуновской диффузии к кинематической вязкости среды (обратная величина числа Шмидта).

Если пренебречь силой тяжести или внешними силами и концентрационными эффектами, уравнение (5.31) упрощается до выражения:

$$f\left(\frac{U_0}{u_\tau c}, \frac{u_\tau d}{\nu}, \frac{\rho_p}{\rho}, \frac{D_B}{\nu}\right) = 0, \quad (5.32)$$

если пренебречь и броуновской диффузией:

$$f\left(\frac{U_0}{u_\tau c}, \frac{u_\tau d}{\nu}, \frac{\rho_p}{\rho}\right) = 0 \quad (5.33)$$

Если броуновская диффузия D_B играет более важную роль, чем относительная плотность, то

$$f\left(\frac{U_0}{u_\tau c}, \frac{u_\tau d}{\nu}, \frac{D_B}{\nu}\right) = 0 \quad (5.34)$$

Экспериментальные данные для частиц размером от 0,5 до 50 мкм подчиняются уравнению:

$$\frac{U_0}{u_\tau c} = \frac{(S^*)^2}{1525} \quad (5.35)$$

где S^* - коэффициент, по смыслу соответствующий коэффициенту лобового сопротивления.

Для сферических частиц, движущихся в режиме Стокса:

$$S^* = 0,05 \cdot \left(\frac{u_\tau d}{\nu}\right) \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho}\right) \quad (5.36)$$

Подставляя это выражение в (5.35), получаем:

$$\frac{U_0}{u_\tau c} = 1,64 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right)^2 \cdot \left(\frac{u_\tau d}{\nu} \right)^4 \quad (5.37)$$

Пример. Аэрозоль, состоящий из частиц радиусом 2,5 мкм, плотностью $2,6 \cdot 10^3$ кг/м³ (мелкодисперсный кварц), течет со скоростью 6 м/с вдоль гладкой трубы диаметром 250 мм в потоке воздуха при 20°C (плотность 1,2 кг/м³, кинематическая вязкость $1,5 \cdot 10^{-5}$ м²/с).

Число Рейнольдса $Re = u \cdot d / \nu = 10000$. Используя уравнения (5.37), находим: $U_0 / (u_\tau c) = 1,86 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, $U_0 / c = 0,000104$ м/с.

5.3.7. Аэродинамическое сопротивление несферических частиц

В то время как маленькие капли и частицы дыма, образующиеся в процессе конденсации паров, стремятся принять сферическую форму, частицы, образующиеся в процессе кристаллизации и дробления, обычно имеют другую форму. Поэтому уравнения, приведенные в предыдущих разделах для сферических частиц, должны быть модифицированы в случае их использования для несферических частиц. Более того, при расчетах следует учитывать не только форму частиц, но и их ориентацию и возможное ее изменение во время переноса частиц.

Поскольку расчеты газоочистительной установки связаны с аэродинамическим поведением частиц, наиболее полезные данные о размерах частиц могут быть получены для областей потока, с которыми обычно сталкиваются при работе установки, методами, основанными на аэродинамике, например седиментация или воздушная классификация. Размер частиц выражают через диаметр сферы с такими же параметрами аэродинамического сопротивления, как и у изучаемой частицы, и имеющий ту же плотность. Это так называемый **диаметр лобового сопротивления** (*эквивалент седиментационного диаметра*), и он может быть заменен диаметром сферы в уравнениях аэродинамического сопротивления сферических частиц, приводившихся в предыдущих разделах.

Если диаметр лобового сопротивления неизвестен для области потока, требуемой для расчетов, или если размеры частиц не были определены каким-либо другим методом, например основанным на геометрии частиц (рассеивание, микроскопическое измерение размеров), то расчет сопротивления потоку становится затруднительным. Для его осуществления необходимо детальное изучение поведения несферических частиц в потоке.

Ориентация частиц зависит от области потока. Для области вязкого течения теоретически предсказано, что частицы с тремя взаимно-перпендикулярными плоскостями симметрии будут сохранять свою первоначальную ориентацию, тогда как частицы с двумя плоскостями симметрии будут ориентироваться таким образом, чтобы линия пересечения плоскостей совпадала с направлением потока. В соответствии с этими предсказаниями было отмечено, что изометрические частицы (кубы,

тетраэдры, октаэдры) и некоторые неизометрические частицы (цилиндры, параллелепипеды) сохраняют свою первоначальную ориентацию, в то время как круглые диски и треугольные пластины ориентируются по предпочтительному направлению. Было также отмечено, что споры *Bacilli subtilis*, представляющие собой удлиненные сфероиды длиной 1,38 мкм и диаметром 0,74 мкм, стремятся двигаться так, чтобы их главная ось совпала с направлением движения.

За областью вязкого течения ($Re > 0,05$) наблюдается стремление частиц ориентироваться по предпочтительному направлению, при котором наибольшая проекция площади перпендикулярна направлению движения. Предпочтительная ориентация была строго установлена для кубов и тетраэдров при $Re = 10$, а для частиц других форм - при $Re = 20$.

При значениях $Re = 70-300$ возникает неустойчивая ориентация частиц: одни из них качаются из стороны в сторону, другие - вращаются, третьи движутся по спирали (стержни вращаются вокруг своей оси, кубы и диски испытывают боковое скольжение; тетраэдры движутся по спирали).

Часто отмечается боковое скольжение и колебания частиц в виде дисков, что напоминает движение падающих листьев.

Наряду с ориентацией частиц, в уравнении аэродинамического сопротивления для сферических частиц необходимо ввести еще два коэффициента, если эти уравнения используются для несферических частиц. Это эквивалентный диаметру сферы линейный размер и поправочный коэффициент площади поверхности частицы, необходимый для уточнения поверхностного члена.

Введенный выше диаметр лобового сопротивления включает оба эти коэффициента и зависит от аэродинамического поведения частиц. В том случае, когда аэродинамическое сопротивление необходимо определить на основе геометрии частиц, каждый из этих коэффициентов должен оцениваться отдельно. Ниже приведены определения эквивалентных диаметров и коэффициентов формы:

Поверхностный диаметр d_s	Диаметр сферы с такой же внешней поверхностью, что и поверхность частицы
Объемный диаметр d_v	Диаметр сферы того же объема, что и частица
Диаметр по площади d_A	Диаметр круга с такой же площадью, что и проекция площади частицы
Диаметр лобового сопротивления d_e	Диаметр сферы с таким же аэродинамическим сопротивлением, что и сопротивление частицы в потоке при одной и той же вязкости и одинаковой скорости

Сферичность ψ	Отношение площади поверхности сферы равного объема к реальной площади поверхности частицы
Округлость χ	Отношение длины окружности круга с площадью сечения, равной площади сечения неправильной частицы, к реальному периметру сечения неправильной частицы

Для области вязкого течения диаметр лобового сопротивления может быть рассчитан теоретически для эллипсоидальных частиц. В каждом случае диаметр лобового сопротивления зависит от ориентации.

Для изометрических частиц - кубов, октаэдров, кубических октаэдров и тетраэдров - скорость частицы может быть найдена путем умножения скорости движения сферы с эквивалентным диаметром d_v на эмпирический поправочный коэффициент K , определяемый из выражения:

$$K = 0,843 \lg(\psi/0,0065) \quad (5.38)$$

где ψ - сферичность, равная d_v^2/d_s^2

Для неизометрических частиц - цилиндров, параллелепипедов и сфероидов - скорость частицы может быть найдена на основе коррелирующих кривых, из которых находят также поправочный коэффициент K . Он является функцией отношения объемного диаметра к поверхностному диаметру (d_v/d_λ), причем параметром является сферичность частицы. Вероятно, эти кривые применимы и при расчете частиц неправильной формы.

За областью вязкого течения, коэффициент лобового сопротивления может быть рассчитан из уравнения:

$$C_D = \frac{4(\rho_a - \rho)gd_v^3}{3\rho u^2 d_s^2} = \frac{4\psi(\rho_a - \rho)gd_v}{3\rho u^2} \quad (5.39)$$

В области турбулентности ($Re < 2000$) уравнение

$$C_D = 5,31 - 4,88\psi \quad (5.40)$$

дает хорошие сравнения с экспериментальными данными.

5.4. Механизм пылеулавливания в гравитационных и инерционных уловителях

Разделительный эффект сухих механических пылеуловителей основан на следующем. Частица пыли в газовом потоке относительно свободна и может передвигаться в нем под воздействием какой-либо внешней силы. При этом взвешенная частица, имея значительно большую массу по сравнению с массой частицы газа, перемещается в направлении действия внешней силы. Сила

тяжести заставляет частицы пыли передвигаться по вертикали сверху вниз, переводя их из верхних слоев газового потока в нижние. Сила инерции заставляет частицы пыли или жидкости двигаться в прежнем направлении при изменении направления движения газового потока.

Во всех этих случаях частицы могут вырваться из газового потока и достигнуть ограничивающей поверхности - стенки или дна аппарата, если величина механической силы достаточна для завершения передвижения частиц раньше, чем они будут унесены газовым потоком из аппарата.

Путем устройства препятствий у ограничивающей поверхности, предотвращающих вторичное подхватывание газом выделившихся частиц, достигается разделение и очистка газа.

Простейшим методом удаления твердых частиц из потока газа является их осаждение под действием силы тяжести. Для грубых частиц, размером более 70 мкм, особенно, если они отличаются абразивным действием, предпочтительным методом удаления является осаждение в пылеосадительных камерах, что объясняется незначительным падением давления в установке, а также большим межремонтным сроком ее эксплуатации.

Действие инерционных уловителей основано на резком изменении направления движения газового потока. Частицы, вследствие момента инерции, которым они обладают, сохраняют первоначальное направление движения и попадают в сборный бункер, в то время как газовый поток, освобожденный от крупных частиц, выходит из уловителя. Инерционные уловители несколько сложнее по конструкции, чем простые пылеосадительные устройства, но их преимуществами являются меньшие размеры осадительных камер, а также тот факт, что они могут улавливать с достаточной эффективностью частицы размером до 20 мкм.

5.4.1. Пылеосадительные камеры

В пылеосадительных камерах газовый поток замедляется до такой степени, чтобы частицы успели осесть. Теоретически большая осадительная камера была бы достаточна для удаления из газа даже очень маленьких частиц, однако принятые на практике размеры камеры ограничивают их применимость: в них улавливаются только грубые частицы.

В горизонтальных камерах (рис. 5.8) средняя скорость газового потока u (м/с) должна быть такой, чтобы обеспечить ламинарное течение газов через камеру

$$u = Q / (B \cdot H), \quad (5.41)$$

где Q - расход газового потока, м³/с; H и B - высота и ширина камеры, м.

Время пребывания (t , с) газа в камере зависит от длины камеры L , м

$$t = L / u = LBH / Q = V / Q, \quad (5.42)$$

где V - объем камеры.

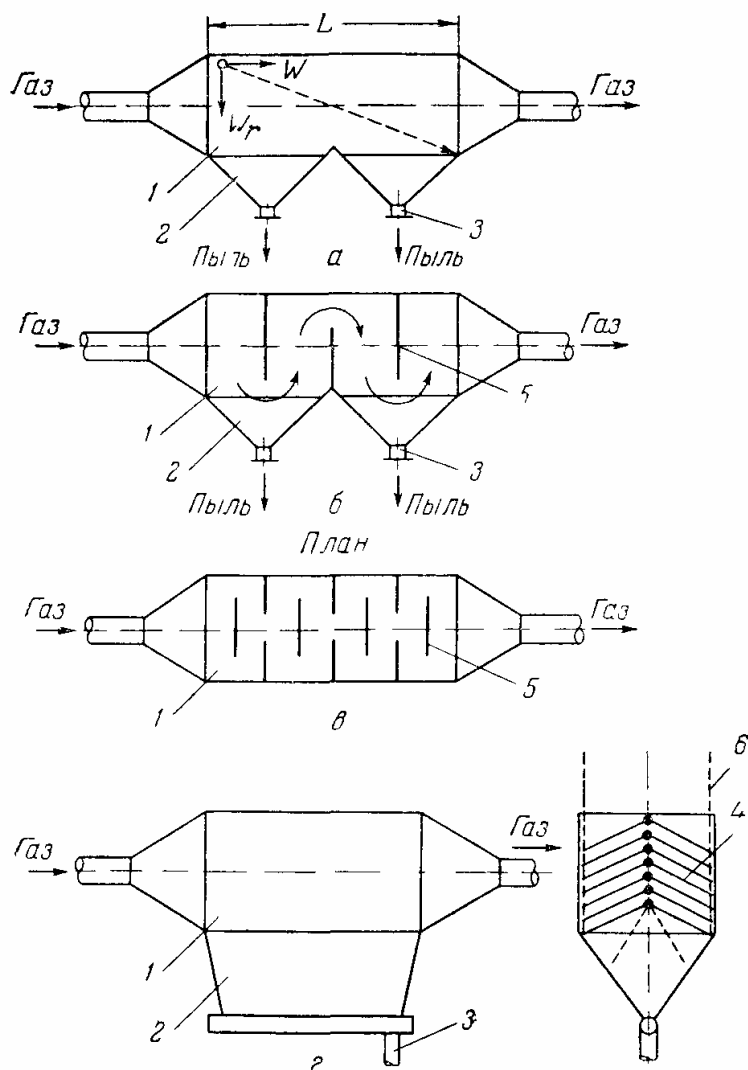


Рис. 5.8. Основные конструкции пылеосадительных камер
 а - простая камера, б - камера с перегородками, в - лабиринтная камера с поперечными перегородками, г - полочная камера; 1 - корпус камеры, 2 - бункер, 3 - штуцер для удаления пыли, 4 - полки, 5 - перегородки, 6 - тросы.

Если частица какого-либо материала размером d опускается на высоту h (м) за t (с), то отношение h/H представляет собой долю частиц этих размеров, оседающих в камере. Если $h \geq H$, то все частицы этих размеров и более крупные, будут уловлены.

Значение h можно определить, как произведение средней скорости оседания частиц u_m и времени пребывания t

$$h = u_m t \quad (5.43)$$

Если частицы настолько малы, что их конечная скорость u_t достигается за промежуток времени, намного меньший времени пребывания, конечная скорость может быть приравнена к средней скорости u_m . Если размеры частиц не позволяют сделать это допущение, то расстояние, пройденное частицами, должно быть рассчитано в две стадии. Вначале находят пройденное расстояние и время, необходимое для достижения частицей скорости, равной 99% конечной,

$$u_t = \sqrt{\frac{2G}{ArC_D}}. \quad (5.44)$$

Для сферической частицы, движущейся в области вязкого обтекания, уравнение (5) переходит в

$$u_t = \frac{G}{3\pi d\mu}. \quad (5.45)$$

Если внешней силой, действующей на частицу, является сила тяготения, то

$$u_t = \frac{d^2(\rho_q - \rho)g}{18\mu}, \quad (5.46)$$

а затем рассчитывают расстояние, пройденное за оставшуюся часть времени пребывания. Если за время пребывания газового потока в камере конечная скорость не достигается, необходимо использовать уравнение в интегральной форме с пределами интегрирования от 0 до t .

Для частиц размером менее 76 мкм удовлетворительное приближенное значение конечной скорости оседания можно получить на основе закона Стокса. Для более крупных частиц необходимо применять общее уравнение

$$u_t = \sqrt{\frac{4d(\rho_q - \rho)g}{3\rho C_D}} \quad (5.47)$$

с соответствующим коэффициентом лобового сопротивления C_D . Скорости оседания единичных сферических частиц, как экспериментальные, так и рассчитанные на основе закона Стокса, приведены в табл. 5.7.

В тех случаях, когда закон Стокса применим для расчета конечной скорости, размер частиц, которые будут полностью удаляться в камере, может быть найден из уравнения

$$d_{\min} = \sqrt{\frac{18HU\rho}{(\rho_q - \rho)gL}} = \sqrt{\frac{18Q\mu}{(\rho_q - \rho)gBL}} \quad (5.48)$$

Таблица 5.7

Скорости оседания сферических частиц плотностью 1000 кг/м^3 в воздухе
(температура 20°C , давление 100 кПа)

Диаметр частиц, мкм	Скорость оседания, м/с	
	эксперимент	расчет по закону Стокса
0,1	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$8,71 \cdot 10^{-7}$
0,2	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-6}$
0,4	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$6,85 \cdot 10^{-6}$
1,0	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$
2	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$
4	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
10	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$
20	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
40	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
100	$2,46 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
400	1,57	4,83
1000=1 мм	3,82	30,50

Фактор, который необходимо учитывать при расчете и выборе размеров пылеосадительной камеры, является скорость газового потока. Она должна быть ниже скорости увеличения или «подхвата» осевшей пыли. Как правило, считают, что для большинства материалов следует сохранять скорость потока менее 3 м/с . Однако некоторые материалы (например, крахмал или сажа), подхватываются потоком при меньших скоростях, тогда как для тяжелых частиц, образующих агломераты в виде крупных комков, допустимы гораздо более высокие скорости.

5.4.2. Инерционные пылеуловители

Действие аппаратов данной группы основано на резком изменении направления газового потока, которое достигается путем устройства перегородок, заставляющих газ изменять направление на 90° или 180° , или при применении насадки, в которой газ многократно меняет направление своего движения. При этом частицы пыли или капельки жидкости, сохраняя по инерции первоначальное направление своего движения, удаляются из газового потока.

Газ поступает в аппараты данного типа со скоростью $5\text{--}15 \text{ м/сек}$, поэтому они отличаются большим сопротивлением, чем пылеосадительные камеры, и меньшими габаритами. Степень очистки газа в них выше, особенно при брызгоулавливании, потому что возможность уноса выделившихся из газа частиц, прилипающих к стенке или насадке аппарата, невелика.

На рис. 5.9 изображены различные типы инерционных пыле- и брызгоуловителей, в которых: а) газовый поток огибает плоскую перегородку, меняя направление на 180° ; б) и в) газовый поток вводится в

аппарат в направлении сверху вниз по центральной или по наклонной трубе, опускающейся в аппарат, причем получившийся газовый фонтан расширяется и меняет направление на 180°; г) газовый поток многократно меняет направление движения, огибая расположенные в шахматном порядке пылеуловительные элементы (прямоугольный короб, труба со щелью, полутруба, подвешенные цепи, ленты, тросы и т. п.), захватывающие частицы пыли из газового потока и выводящие их в пылевой сборник.

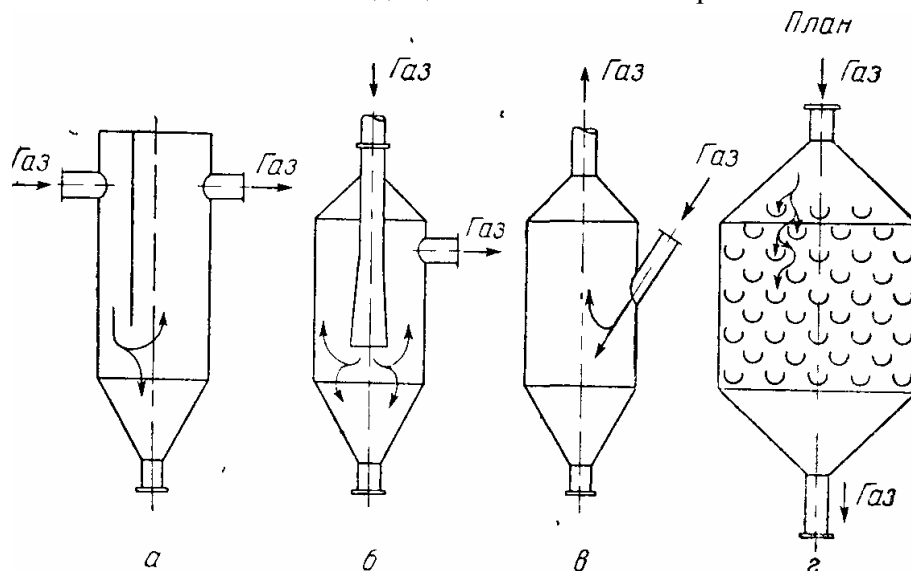


Рис. 5.9. Типы инерционных пыле- и брызгоуловителей с различными способами подачи газового потока:
 а - с помощью перегородки; б - через центральную трубу, в - через боковую трубу; г - с помощью пылеуловительных элементов, расположенных в шахматном порядке.

Пример

В производстве абразивных кругов используются порошки корунда следующего фракционного состава: 5±1; 10±2; 20±3; 40±5; 60±7 мкм. Рассчитайте основные размеры осадительной камеры для улавливания частиц корунда размером 60±7 мкм из отходящего газа установки измельчения. Объемный расход газа 8,5 м³/с. Плотность корунда 3500 кг/м³, вязкость отходящего газа 18,2 мкПа·с. В поступающем на очистку газе содержатся частицы 2 - 100 мкм.

Примем скорость газового потока в пылеосадительной камере равной $u_z = 1$ м/с. Площадь поперечного сечения осадительной камеры $S = Q / u_z = 8,5 / 1 = 8,5$ м².

Примем высоту камеры $H = 1,5$ м. Ширина осадительной камеры $B = 8,5 / 1,5 = 5,67$ м.

Скорость оседания частиц корунда диаметром 60±7 мкм

$$u_{t,67} = \frac{d^2(\rho_p - \rho)g}{18\mu} = \frac{(67 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (3500 - 1,2) \cdot 9,8}{18 \cdot 18,2 \cdot 10^{-6}} = 0,47 \text{ м/с}.$$

Скорость оседания частиц корунда диаметром $60-7=53$ мкм

$$u_{t,53} = \frac{(53 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (3500 - 1,2) \cdot 9,8}{18 \cdot 18,2 \cdot 10^{-6}} = 0,294 \text{ м/с}.$$

Время, необходимое для полного оседания частиц размером 67 мкм

$$t_{67} = \frac{1,5}{0,47} = 3,19 \text{ с}.$$

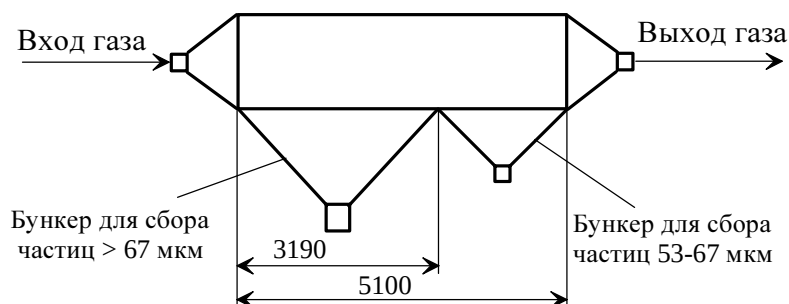
Время, необходимое для полного оседания частиц размером 53 мкм

$$t_{67} = \frac{1,5}{0,294} = 5,1 \text{ с}.$$

Расположение бункера для сбора частиц корунда размером 60 ± 7 мкм (от начала осадительной камеры):

начало бункера $3,19 \cdot 1 = 3,19$ м;

конец бункера $5,1 \cdot 1 = 5,1$ м.



Задание к разделу 5.4

1. Из отходящих доменных газов необходимо удалять золу (плотность 2000 кг/м^3), расход газа $15,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 350°C . Начальный сбор крупнозернистой окалины размером более 100 мкм производят в осадительной камере.

Рассчитайте размеры осадительной камеры. Динамическая вязкость воздуха при 350°C - $30,9 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$.

2. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_p = 100$ мкм для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

3. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_p = 20$ мкм для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

4. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_p = 30$ мкм для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

5. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_p = 50$ мкм для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

6. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 70$ мкм для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

7. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 70$ мкм для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

8. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 20$ мкм для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

9. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 30$ мкм для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

10. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 50$ мкм для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

11. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 100$ мкм для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м, высотой 5 м и длиной 9 м. Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

12. В производстве абразивных кругов используются порошки корунда следующего фракционного состава: 5 ± 1 ; 10 ± 2 ; 20 ± 3 ; 40 ± 5 ; 60 ± 7 мкм. Рассчитайте основные размеры осадительной камеры для улавливания частиц корунда размером 40 ± 5 мкм из отходящего газа установки измельчения. Объемный расход газа $8,5 \text{ м}^3/\text{с}$. Плотность корунда 3500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $18,2 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. В поступающем на очистку газе содержатся частицы 2 - 100 мкм.

5.5. Центробежные пылеуловители

Пылеуловительные системы, в которых твердые частицы удаляются из закрученного газового потока под действием центробежных сил, называются циклонами. Это наиболее распространенный в промышленности тип обеспыливающего оборудования. Они просты по конструкции и обычно не имеют движущихся частей. Поскольку они могут изготавливаться из разнообразных материалов, в частности из огнеупорных и коррозионностойких, то не существует температурных ограничений для их применения, и эксплуатационные расходы могут быть сведены к минимуму.

Центробежная сила, действующая на частицы во вращающемся газовом потоке, намного больше, чем гравитационная, поэтому циклоны являются эффективными для удаления частиц гораздо меньших размеров, чем в случае пылеосадительных камер, и при одинаковых объемах газов размеры циклонов значительно меньше. С другой стороны, перепад давления в циклонах больше, а расход энергии гораздо выше.

Циклоны отличаются от инерционных уловителей тем, что в циклоне осуществляется многовитковое вращение потока. Пылеосадительные камеры и инерционные пылеуловители используются (за исключением редких случаев) для удаления крупной пыли - размером более 76 мкм, в то время как промышленные циклоны эффективны для улавливания частиц до 10 мкм (при плотности, равной 1 г/см³) и могут применяться для улавливания еще более мелких частиц при внесении некоторых конструктивных изменений.

Вращательное движение придается газовому потоку различными способами; в соответствии с этим классифицируют и циклоны. Газы могут проходить через криволинейные направляющие лопатки в газоходе; такие устройства называются прямоточными циклонами, или вихревыми воздухоочистителями; в другом случае вращение создается специальными вентиляторами. В наиболее распространенных противоточных циклонах газы поступают по касательной в верхнюю цилиндрическую секцию, в центре которой расположена выхлопная труба, причем вход в выхлопную трубу находится ниже входа запыленного газа. Нижняя, коническая секция циклона соединена с пылесборником. Газы опускаются по спирали к вершине конуса и затем поднимаются через выходное отверстие.

5.5.1. Разделение частиц во вращающемся потоке

Простейшая система в циклонах представляет собой движение частицы в спиральном газовом потоке. Если газовый поток, содержащий частицу, движется по окружности (рис. 5.10) и предполагается, что тангенциальная скорость частицы равна скорости потока, то центробежная сила, действующая на частицу F , т. е. сила, перпендикулярная к касательной к дуге, рассчитывается по уравнению

$$F = m \frac{u_{\tau}^2}{R}, \quad (5.49)$$

где m - масса частицы; u_{τ} - тангенциальная составляющая скорости газового потока; R - радиус окружности.

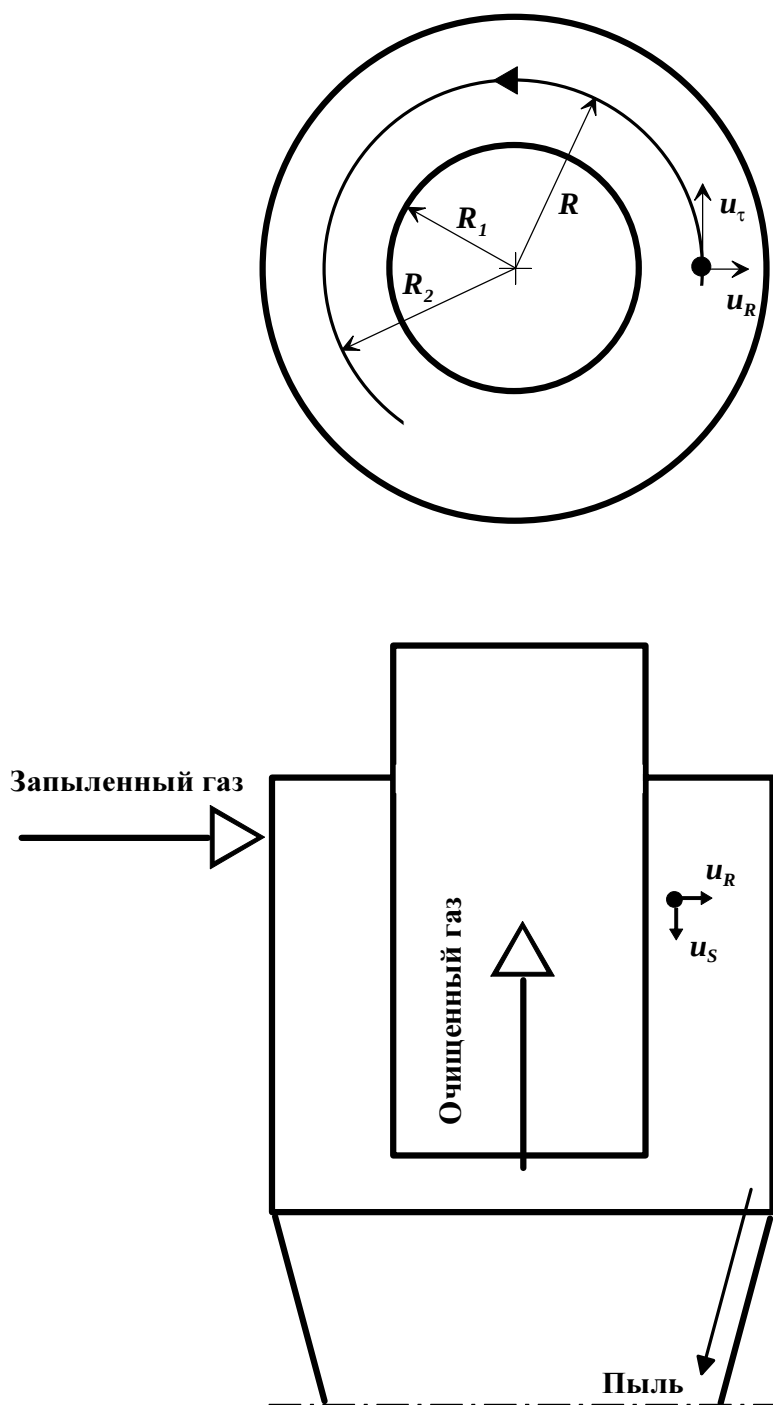


Рис. 5.10. Разложение скорости частицы в спиральном газовом потоке.

Если газ движется по спирали вдоль стенок цилиндра (система, обычно наблюдаемая в прямоточном циклоне), частицы будут двигаться наружу, так как они увлекаются газовым потоком и их движение будет представлять собой расширяющуюся пространственную спираль. Скорость частицы в этом случае может быть разложена на три компонента: тангенциальная скорость u_τ , направленная по касательной к спирали и перпендикулярная оси; скорость радиального дрейфа u_R , перпендикулярная тангенциальной компоненте и оси; и осевая скорость u_s , направленная по оси газовой спирали.

5.5.2. Прогнозирование эксплуатационных качеств циклона

Первая попытка оценить критические размеры частиц была предпринята Розином, Раммлером и Интельманом в 1932 г. Основное допущение, сделанное ими состояло в том, что для улавливания частица должна достичь стенки циклона при движении поперек газового потока, сохраняющего свою форму после входа в циклон. К другим предположениям относятся следующие: частицы не взаимодействуют друг с другом; вероятность срыва и уноса частицы после того, как она достигла стенки, очень мала; движение частицы по отношению к газовому потоку может описываться законом Стокса; можно пренебречь эффектами подъемной силы, циклоны в разрезе имеют форму цилиндра диаметром D и сечением входа $a \times b$, а также тангенциальная скорость частиц постоянна и не зависит от их местонахождения.

Критический размер частицы икр может быть найден следующим путем. Если газовый поток, имеющий на входе в циклон скорость u_τ сохраняет эту скорость и вращается N раз внутри циклона диаметром D , то длина эффективной траектории газового потока составит πDN . Критический размер частиц можно определить, как размер частицы, проходящей путь b (ширина входного патрубка) за время пребывания газового потока в циклоне. Время пребывания определяется как отношение длины траектории к скорости потока $\pi DN/u_\tau$. Силой, движущей частицу к стенке, является центробежная сила

$$F = m \frac{u_\tau^2}{R} = \frac{\pi d_{кр}^3 \rho_g u_\tau^2}{6R} \quad (5.50)$$

Соппротивление среды описывается законом Стокса

$$F = \frac{1}{2} C_D \cdot A \cdot \rho \cdot u_R^2 = 3\pi \cdot \mu \cdot d_{кр} \cdot u_R \quad (5.51)$$

При равенстве сил получим: $\frac{\pi d_{кр}^3 \rho_g u_\tau^2}{6R} = 3\pi \mu d_{кр} u_R$.

Если принять следующее: среднее расстояние частицы на входе от оси циклона $R = D/2 - b/2$; скорость движения частицы к стенке аппарата

$$u_R = b/t = \frac{b}{\pi DN / u_\tau} = u_\tau \frac{b}{\pi DN} = \frac{b \cdot Q}{V}; \text{ тангенциальная составляющая скорости}$$

газового потока $u_\tau = Q/S$, то

$$d_{kp} = \sqrt{\frac{18\mu}{\pi \rho_\tau u_\tau} \cdot \frac{b}{2N} \cdot \left(1 - \frac{b}{D}\right)} = \sqrt{\frac{9\mu}{\rho_\tau} \cdot \frac{b \cdot S}{Q} \cdot (D - b)}, \quad (5.52)$$

где t - время пребывания газового потока $t = V/Q$; Q - расход газа в единицу времени; V - объем циклона; N - число витков, $N = t u_\tau / (\pi \cdot D)$; S - площадь поперечного сечения входного патрубка, $S = a \times b$.

Эти расчеты критического диаметра могут привести к определению всей кривой фракционной эффективности путем оценки пути, который пройдет какая-либо частица за заданное время. Так, d_{50} (50% частиц удерживается) может быть найден при применении в расчетах расстояния, равного половине длины входного канала. Частицы, которые могут пройти это расстояние, будут уловлены, тогда как остальные проскочат через циклон.

Эксплуатационные качества циклона, работающего в условиях, отличающихся от тех, для которых известны экспериментальные данные по фракционной эффективности, могут быть предсказаны на основании этих данных путем сопоставления с экспериментальными данными:

1) при изменении плотности пыли размер частиц новой пыли, которые будут улавливаться с той же эффективностью, что и частицы определенного размера экспериментальной (аналитической пыли), может быть найден путем умножения размера частицы экспериментальной пыли на

$$\sqrt{\frac{\text{плотность экспериментальной пыли}}{\text{плотность новой пыли}}};$$

2) при изменении объемной скорости газового потока, проходящего через циклон, размер частиц при новом расходе, которые будут улавливаться с той же эффективностью, что и частицы определенного размера при экспериментальном расходе, может быть рассчитан путем умножения размера частицы экспериментальной пыли на

$$\sqrt{\frac{\text{экспериментальный расход}}{\text{новый расход}}};$$

3) при изменении вязкости газа (например, при изменении температуры газа), размер частиц при равной эффективности может быть рассчитан путем умножения размера частицы экспериментальной пыли на

$$\sqrt{\frac{\text{новая вязкость}}{\text{экспериментальная вязкость}}};$$

4) при изменении диаметра циклона, но при сохранении геометрического подобия с экспериментальным циклоном, размер частиц для

равной эффективности может быть рассчитан путем умножения размера частиц экспериментального циклона на

$$\sqrt{\frac{\text{диаметр новой модели}}{\text{диаметр экспериментальной модели}}}.$$

Пример

Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_c = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,6$ м; плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $2,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 150 мм, высота - 300 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

Время, необходимое для прохождения сферической частицы расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата определяется как отношение этого расстояния к радиальной скорости дрейфа частицы. Силой, движущей частицу к стенке, является центробежная сила

$$F = m \frac{u_\tau^2}{R} = \frac{\pi d_c^3 \rho_c u_\tau^2}{6R}.$$

Сопротивление среды описывается законом Стокса

$$F = \frac{1}{2} C_D \cdot A \cdot \rho \cdot u_R^2 = 3\pi \cdot \mu \cdot d_c \cdot u_R.$$

При равенстве сил получим: $\frac{\pi d_{кр}^3 \rho_c u_\tau^2}{6R} = 3\pi \mu d_{кр} u_R$. Откуда $u_R = \frac{d_c^2 \rho_c u_\tau^2}{18\mu R}$

Расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата $l = b/2 = 0,15/2 = 0,075$ м. Средний радиус, по которому движется частица $R = D/2 - b/4 = 0,6/2 - 0,15/4 = 0,2625$ м. Тангенциальная составляющая скорости частицы $u_\tau = Q/S_{нап.} = 2/(0,15 \cdot 0,3) = 44,44 \text{ м/с}$.

$$u_R = \frac{d_c^2 \rho_c u_\tau^2}{18\mu R} = \frac{(20 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 2000 \cdot 44,44^2}{18 \cdot 18,2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,2625} = 18,38 \text{ м/с}.$$

Время, необходимое для прохождения сферической частицы расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата $\tau = 0,075/18,38 = 0,004$ с.

Задания к разделу 5.5

1. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_c = 20$ мкм, в циклоне $D = 0,8$ м. Плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

2. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_c = 50$ мкм, в циклоне $D = 0,8$ м. Плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

3. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_c = 20$ мкм, в циклоне $D = 0,8$ м. Плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $2,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$;

входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

4. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_c = 20$ мкм, в циклоне $D = 0,6$ м. Плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $2,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 150 мм, высота - 300 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

5. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_c = 20$ мкм, в циклоне $D = 0,8$ м. Плотность частицы - 3000 кг/м^3 ; расход газа $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

6. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_c = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

7. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_c = 50$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

8. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_c = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $2,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

9. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_c = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы - 3000 кг/м^3 ; расход газа $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

10. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_c = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы - 2000 кг/м^3 ; расход газа $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры ширина - 200 мм, высота - 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

11. Рассчитайте критический размер частиц (размер частицы, проходящий путь b (ширина входного патрубка) за время пребывания газового потока в циклоне) для газового циклона при следующих условиях:

Циклон	диаметр, м	- 0,9
	объем, м^3	- 3,6
Входной патрубок	a - высота, м	- 0,45
	b - ширина, м	- 0,21
Воздух	расход, $\text{м}^3/\text{с}$	- 4
	температура, $^{\circ}\text{C}$	- 20
	плотность, кг/м^3	- 1,3
	вязкость, $\text{мкПа}\cdot\text{с}$	- 18,1
Частицы	плотность, кг/м^3	- 2500

12. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м составляет 91%. Как

изменится степень очистки, если существующий циклон заменить на циклон ЦН-24 диаметром 0,5 м.

13. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м составляет 91%. Как изменится степень очистки, если в результате реконструкции расход очищаемого газа увеличился в 1,2 раза.

14. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м при 28°C составляет 91%. Как изменится степень очистки, если температура воздуха снизится до 5°C. Принять, что при этом объемный расход аспирационного воздуха не меняется.

15. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м составляет 91%. Как изменится степень очистки, если в результате реконструкции расход очищаемого газа увеличился в 1,5 раза.

16. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м составляет 91%. Как изменится степень очистки, если существующий аппарат заменить на циклон ЦН-24 диаметром 0,3 м.

17. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м при 30°C составляет 91%. Как изменится степень очистки, если температура воздуха снизится до 0°C. Принять, что при этом объемный расход аспирационного воздуха не меняется.

5.6. Аэродинамический захват частиц

Улавливание частиц волокнистыми фильтрами и в жидкостных скрубберах основано на том, что газовый поток, проходящий через фильтр или скруббер, подносит частицы вплотную к улавливающему материалу, при этом улавливание осуществляется с помощью механизма близкого взаимодействия. В каждом частном случае относительная роль механизма близкого взаимодействия меняется в зависимости от относительных размеров и скорости частиц, от типа улавливающего материала, а также от присутствия электростатических, гравитационных или термических сил (как притягивающих, так и отталкивающих).

К основным видам близкого взаимодействия относятся: инерционное соударение, перехват и диффузия. Для каждого механизма были разработаны математические модели. Однако пока еще не разработана исчерпывающая математическая база, описывающая сочетание двух или более видов близкого взаимодействия, лишь для некоторых частных случаев найдены числовые решения. К счастью, в большинстве случаев доминирует один механизм, что позволяет сделать упрощающие допущения. Так, например, для частиц, измеряемых микрометрами, и более крупных основную роль играет инерционное соударение и перехват, тогда как диффузия имеет гораздо большее значение в случае субмикронных частиц.

5.6.1. Инерционное столкновение

Если в газовый поток, протекающий через пылеуловитель, введен аэрозоль, частицы аэрозоля будут следовать по линиям газового потока до тех пор, пока они не начнут отклоняться вблизи улавливающего материала. Благодаря своей массе частицы обладают достаточным моментом инерции для того, чтобы двигаться прямолинейно по направлению к улавливающему материалу, прорываясь через линии тока (рис. 5.11).

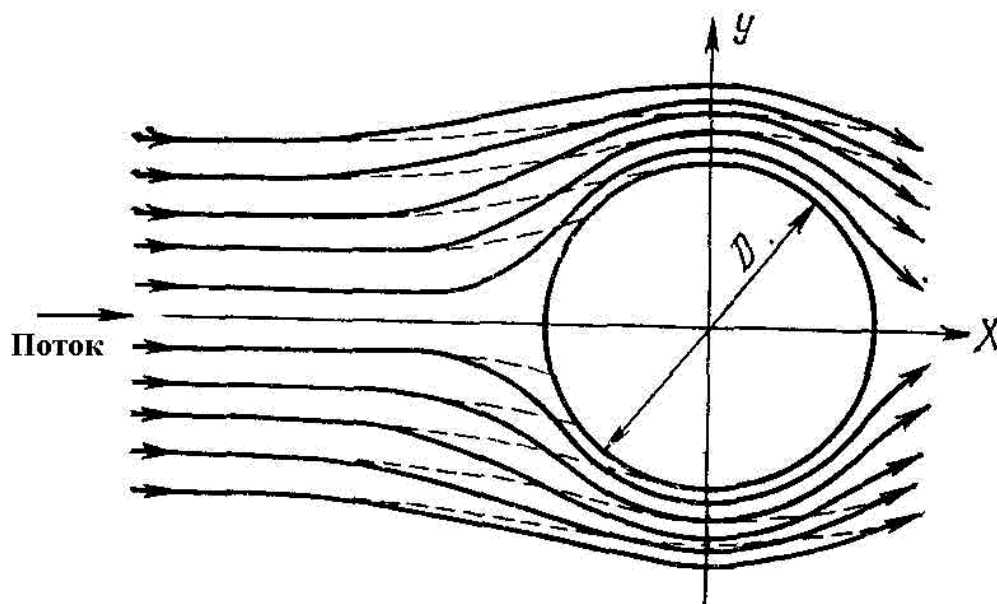


Рис. 5.11. Схема обтекания цилиндра (сплошные линии - поток газа; прерывистые линии - траектория частиц, улавливаемых при инерционном столкновении)

Эффективность захвата при инерционном столкновении можно определить как долю частиц, равномерно распределенных в газовом потоке, которая может улавливаться стержнем или сферой из газового потока, площадь поперечного сечения которого равна лобовой площади улавливающего материала. Поэтому для нахождения эффективности необходимо определить траекторию частицы в этой части газового потока и, в частности траекторию частицы, которая будет строго касаться поверхности улавливающего материала.

К сожалению, до настоящего времени пока не разработаны теоретические подходы к решению проблемы определения эффективности инерционного столкновения.

Эффективность инерционного столкновения может быть оценена по эмпирическому уравнению

$$\eta_I = \frac{K_p^3}{K_p^3 + 0,77K_p^2 + 0,22}, \quad (5.53)$$

где K_p - параметр инерционного столкновения.

Параметр инерционного столкновения K_p , характеризующий движение частицы имеет определенный физический смысл. Это безразмерная величина, определяемая выражением

$$K_p = \frac{C\rho_0 d^2 u_0}{9\mu D}, \quad (5.54)$$

где C – поправочный коэффициент Каннингхейма; u_0 – скорость газового потока относительно препятствия; D – характеристический размер препятствия (для сферического препятствия D равен его диаметру). Он представляет собой отношение длины пробега частицы к радиусу препятствия. Длина пробега частицы равна расстоянию, которое она пройдет, прежде чем остановится, при условии, что начальная скорость частицы u_0 и на частицу не действуют никакие силы, кроме сопротивления среды.

5.6.2. Перехват

В модели инерционного столкновения принято, что частицы обладают массой и, следовательно, инерцией, но не имеют размеров, исключение составляют случаи, когда рассчитывается сопротивление среды поперечному движению частиц. Для того чтобы учесть реальные размеры частиц, в механизме перехвата принимают, что частицы имеют определенные размеры, но не обладают массой, и поэтому они следуют по линиям тока газа вокруг улавливающего тела. Если линия тока, на которой находится центр частицы, приближается более чем на $d/2$ к улавливающему телу, то частица коснется его и будет перехвачена (рис. 5.12).

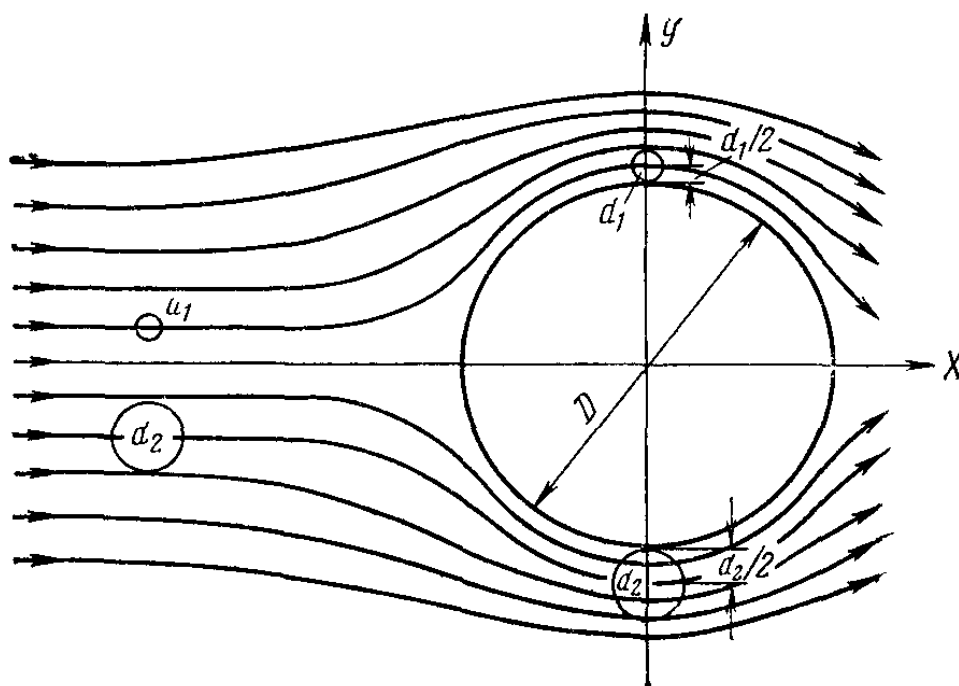


Рис. 5.12. Схема механизма улавливания путем перехвата сфер различных размеров.

Перехват характеризуется параметром R , представляющим собой отношение диаметров частицы d и перехватывающего тела D . Если предполагается потенциальное течение, то эффективность улавливания путем перехвата η_c может быть рассчитана из соотношения для цилиндрического улавливателя

$$\eta_c = 1 + R - 1/(1 + R), \quad (5.55)$$

и для сферического уловителя

$$\eta_c = (1 + R)^2 - 1/(1 + R) \quad (5.56)$$

С другой стороны, эффективность перехвата для цилиндрической мишени в случае вязкого течения:

$$\eta_c = \frac{1}{2,002 - \ln Re_c} \left[(1 + R) \cdot \ln(1 + R) - \frac{R \cdot (2 + R)}{2 \cdot (1 + R)} \right] \quad (5.57)$$

Это уравнение следует использовать во всех случаях, когда это возможно, поскольку оно учитывает изменение спектра обтекания для различных скоростей потока.

Следует отметить, что эффективность перехвата может быть больше единицы. η_c возрастает при увеличении R и λ (средний свободный пробег молекул). Из последнего следует, что эффективность увеличивается при понижении давления.

Оба выше рассмотренных механизма - инерционного столкновения и перехвата - не являются независимыми друг от друга.

5.6.3. Диффузия

Очень маленькие частицы, размеры которых лежат в субмикронной области, редко могут быть уловлены путем инерционного столкновения или перехвата, поскольку они не только следуют по линиям тока, обтекающим улавливающее тело, но и беспорядочно пересекают их. Данное неупорядоченное, зигзагообразное движение маленьких частиц, обусловлено броуновским движением, т.е. их постоянными, хаотическими столкновениями с молекулами газа. В покоящемся газе маленькие частицы движутся свободно и распределяются по всему объему газа. Если в газ поместить какой-нибудь предмет, некоторые частицы будут оседать на нем, удаляясь из газовой среды. В движущемся газе время, в течение которого может происходить такой диффузионный процесс удаления частиц, ограничено, т. е. оно определяется периодом, пока линии тока газа, из которых происходит диффузия частиц, находятся достаточно близко от улавливающего тела.

Оценка количества частиц, удаленных из газа за время, пока газовый поток проходит через пылеуловитель, может производиться одним из следующих методов:

По первому методу рассчитывают среднее расстояние, пройденное диффундирующей частицей за это время, и эффективность улавливания определяется путем сравнения объема газа, очищенного диффузией, с общим объемом газа, прошедшего через пылеуловитель.

По второму методу эффективность улавливания определяют на основе теории массопереноса, рассчитывая скорость диффузии через пограничный слой за период времени, пока газ, из которого происходит диффузия частиц к поверхности, находится достаточно близко от нее.

1-ый метод (метод Лэнгмюра)

Используя теорию «случайных блужданий», толщина слоя покоящегося газа, очищенного от частиц, диффундирующих к поверхности, может быть найдена из уравнения:

$$x_0 = \left(\frac{4 D_d \cdot t}{\pi} \right)^{0,5}, \quad (5.58)$$

где x_0 - толщина слоя; D_d - коэффициент диффузии частиц; t - время контакта.

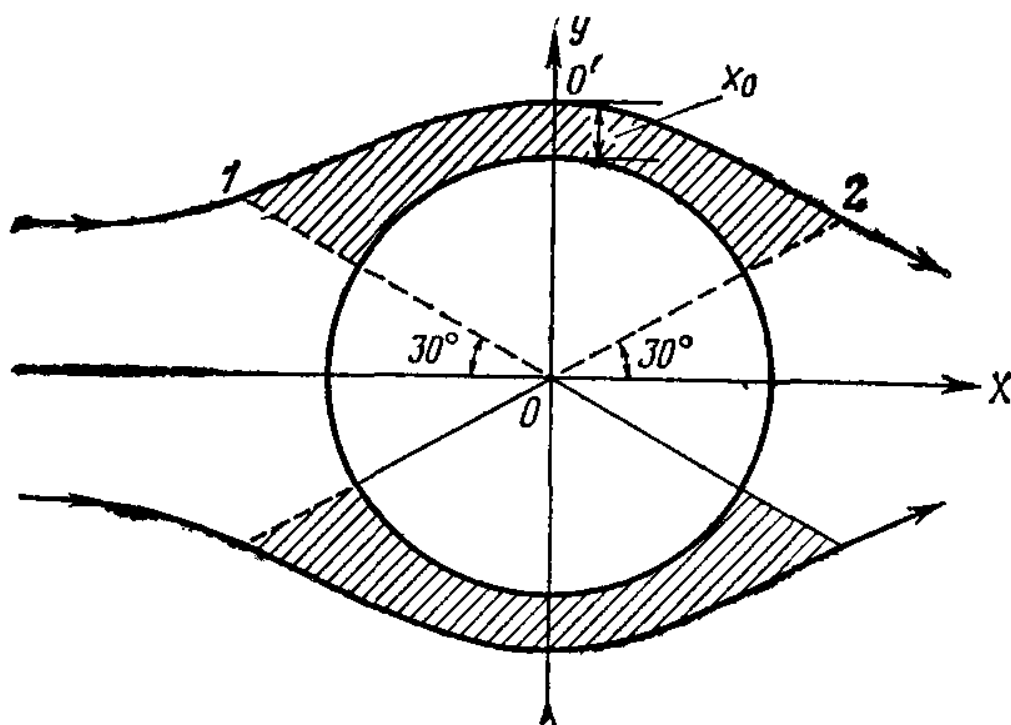


Рис. 5.13. Диффузионная область вокруг улавливающего тела.

Коэффициент диффузии частиц может быть найден двумя путями:

- для частиц, размеры которых равны или превышают среднюю длину свободного пробега молекул газа

$$D_d = \frac{C k T}{3 \pi \mu d}, \quad (5.59)$$

где C - поправочный коэффициент Каннингхейма.

- для частиц, размеры которых меньше длины свободного пробега

$$D_d = \frac{4kT}{3\pi d^2 P} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0,5}, \quad (5.60)$$

где P - давление.

Улавливание частиц путем диффузии будет происходить из поверхностного слоя эффективной толщины x_0 в течение времени t , за которое элемент потока пройдет от точки **1** до точки **2**, выбранных на пересечении, образующем угол 60° с набегающим потоком и угол 60° с уходящим потоком по отношению к улавливающему цилиндрическому телу (рис. 5.13).

Эффективность улавливания путем диффузии может быть рассчитана из уравнения

$$\eta_D = \frac{1}{2,002 - \ln Re_c} \left[(1+Z) \ln(1+Z) - \frac{Z(2+Z)}{2(1+Z)} \right], \quad (5.61)$$

где

$$Z = \frac{x_0}{D/2} = \left[2,24 \cdot (2,002 - \ln Re_c) \frac{D_{\mathcal{L}}}{u_0 D} \right]^{0,5} = [2,24 \cdot (2,002 - \ln Re_c) / Pe]^{0,5};$$

u_0 - скорость газового потока; $Re_c = \rho D u_0 / \mu$.

2-ой метод

Общее уравнение для массопереноса в неустановившемся состоянии, обычно называемое законом Фика, записывается в виде

$$\frac{dc}{dt} = D_{\mathcal{L}} \frac{d^2 c}{dx^2}$$

где c - концентрация частиц; x - толщина слоя непосредственно вокруг улавливающего тела.

Для расчета эффективности диффузионного улавливания можно использовать корреляционные уравнения (справедливые для условий $0,1 < Re_c < 10^4$ и значений $Sc \ll 100$):

в случае сферического улавливающего тела

$$\eta_D = \frac{4}{Pe} (2 + 0,557 Re_c^{0,5} Sc^{3/8}); \quad (5.62)$$

для цилиндров

$$\eta_D = \frac{\pi}{Pe} \left(\frac{1}{\pi} + 0,55 Re_c^{0,333} Sc^{0,333} \right), \quad (5.63)$$

где Sc - критерий Шмидта, $Sc = \mu / (\rho c \cdot D_{\mathcal{L}})$; Pe - критерий Пекле, $Pe = u_0 D / D_{\mathcal{L}}$.

Эффективность улавливания субмикронных частиц на фильтре при пониженных давлениях, когда диффузия является превалирующим механизмом, можно пользоваться уравнением (уравнение Торресона):

$$\eta_D = 0,775 Pe^{-0,6} \left(\frac{C_{DC} Re_c}{2} \right)^{0,4}, \quad (5.64)$$

где C_{DC} - коэффициент лобового сопротивления волокна.

Величины C_{DC} и Re_c характерны для данного фильтра, их находят экспериментально, зная перепад давлений Δp , удельный объем волокна α и толщину фильтра h , из формулы:

$$\left(\frac{C_{DC} Re_c}{2} \right) = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\Delta p}{v_0} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{D^2}{\mu h}$$

Если имеется мало информации о свойствах фильтрующей среды, можно пользоваться либо уравнением Лэнгмюра (5.61), либо уравнениями (5.62 и 5.63). Если для данного фильтра можно найти данные о перепаде давлений, плотности фильтра, размерах волокон и толщине слоя, то наиболее надежная оценка может быть получена при использовании уравнения Торресона (5.64).

5.7. Физические основы работы электрофильтра

Процесс электрогазоочистки можно разделить на следующие стадии: зарядка взвешенных в газе частиц, движение заряженных частиц к электроду, осаждение частиц на электродах, удаление осажденных частиц с электродов.

Сущность процесса электрической очистки газов в электрофильтре заключается в следующем. Газ, содержащий взвешенные частицы, проходит через систему, состоящую из заземленных осадительных электродов и размещенных на некотором расстоянии (называемом межэлектродным промежутком) коронирующих электродов, к которым подводится выпрямленный электрический ток высокого напряжения.

Основой процесса является образование между электродами электрофильтра коронного разряда, который характерен для системы электродов с резко неоднородным полем. Коронный разряд возникает при достижении определенной напряженности электрического поля, называемой критической или начальной. Критической напряженностью электрического поля соответствует критическое напряжение или критическая разность потенциалов, подводимая к электродам.

Критическое напряжение определяет начало возникновения коронного разряда в электрофильтре. С увеличением на электродах напряжения выше критического возрастает напряженность электрического поля в межэлектродном пространстве и соответственно увеличивается ток короны. При этом в нормально работающем электрофильтре интенсифицируются процессы зарядки и осаждения частиц, т.е. возрастает эффективность их улавливания.

В настоящее время в промышленности применяются два вида электрофильтров:

однозонные электрофильтры, в которых зарядка и осаждение частиц осуществляется в одной зоне, применяемые для очистки промышленных газов;

двухзонные электрофильтры, в которых процессы зарядки и осаждения протекают в двух различных зонах - ионизаторе и осадителе, применяемые в основном для тонкой очистки воздуха в системе вентиляции и кондиционирования.

Современный озонный электрофильтр для очистки промышленных газов представляет собой корпус, в котором размещаются системы электродов, а также устройства, обеспечивающие равномерное распределение газа по сечению аппарата и вывод из него уловленных частиц.

Рабочая часть электрофильтра (рис. 5.14), в которой под действием приложенного напряжения существует электрическое поле, с размещенными в ней осадительными и коронирующими электродами называется активной зоной или активным объемом электрофильтра.

В двузонных электрофильтрах (рис. 5.15) зарядка улавливаемых частиц происходит в ионизаторе, где размещены коронирующие и осадительные электроды, а осаждение заряженных частиц осуществляется в осадителе, в электрическом поле, образованном рядом параллельных пластин, среди которых попарно чередуются заземленные и находящиеся под напряжением пластины.

В двузонных электрофильтрах расстояние между разноименными электродами в ионизаторе и осадителе значительно меньше, чем в промышленных озонных электрофильтрах, а напряжение, подаваемое на электроды, ниже.

Двузонные электрофильтры применяются для очистки слабозапыленных потоков, например, атмосферного воздуха в системах приточной вентиляции, обеспечивая при этом эффективное улавливание очень тонких частиц. В двузонных электрофильтрах систем приточной вентиляции на коронирующие электроды ионизатора подается положительный заряд, т.к. количество озона, образующегося в зоне короны при положительной полярности короны, значительно меньше, чем при отрицательной.

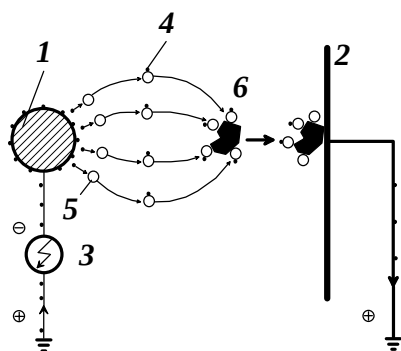


Рис. 5.14. Принципиальная схема работы электрофильтра.
1 - коронирующий электрод; 2 - осадительный электрод; 3 - агрегат электропитания; 4 – электрон; 5 - молекула газа; 6 – осаждаемая частица.

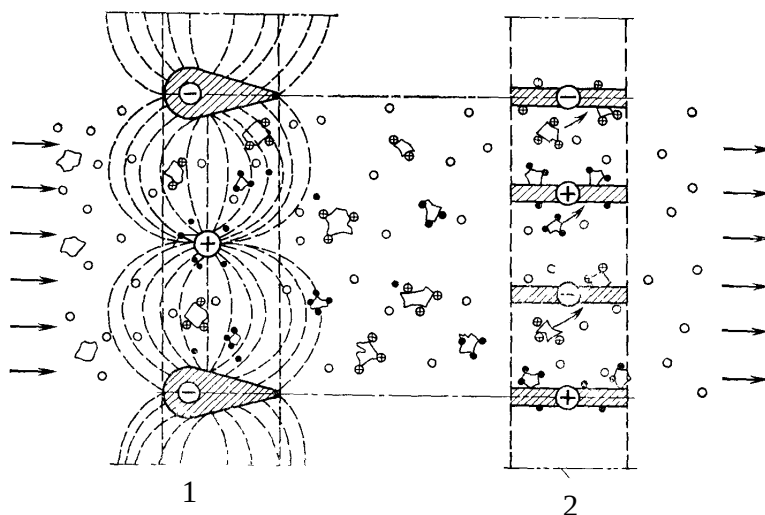


Рис. 5.15. Принципиальная схема процесса в двухзонном электрофилтре.
1 - ионизатор; 2 – осадитель.

5.7.1. Образование короны

При установлении электрического потенциала между двумя параллельными пластинами создается однородное электрическое поле, величина которого может быть выражена через градиент электрического потенциала (В/м). Когда этот градиент потенциала электрического поля возрастает до критического значения, т. е. примерно до 3000 кВ/м, в окружающем воздухе происходит электрический пробой и искра проскакивает между пластинами. Однако если создается неоднородное электрическое поле (например, между резко изогнутой поверхностью, такой как острие или тонкая проволока, и трубкой, внутри которой помещается изогнутая поверхность, или пластиной), тогда электрический пробой может произойти рядом с изогнутой поверхностью и это создает тлеющий разряд или «корону» без искрового перекрытия.

Отрицательная корона более устойчива, чем положительная, которая имеет тенденцию создавать искровое перекрытие при более низких напряжениях. Однако отрицательная корона приводит к образованию более высоких концентраций озона, поэтому она не используется в установках кондиционирования воздуха.

Корона на положительном электроде имеет вид голубовато-белой оболочки, покрывающей весь электрод, тогда как корона на отрицательном электроде представляет собой красноватые пучки вдоль этого провода. На гладком электроде пучки распределяются более или менее равномерно, причем с увеличением тока их число увеличивается. Такое равномерное распределение

пучков может быть объяснено взаимным отталкиванием пространственных зарядов пучков. На негладком электроде или на электроде с зубцами или другими разрядными остриями, разрядные пучки сосредоточены на неровностях поверхности электрода или на специальных остриях.

Механизм образования отрицательной короны представляет собой следующее: газы в обычном состоянии, при отсутствии электрического тока, содержат ионизированные молекулы газа, примерно 1 ион в 1 мм^3 , образующиеся под воздействием космических лучей.

При прохождении электрического тока образуются дополнительные ионизированные молекулы от ультрафиолетового излучения, сопровождающего свечение короны. Положительные ионы газа и фотоны направляются к отрицательному электроду и освобождают электроны с его поверхности. Последние, проходя сквозь сильное поле рядом с электродом, образуют новые электроны и положительные ионы в результате столкновения с молекулами. Электроны удаляются из этой зоны, замедляя свое движение настолько, что их скорость становится недостаточной для ионизации столкновением, и присоединяются к молекулам газа, образуя ионы газа. Эти ионы газа затем движутся по направлению к осадительному электроду со скоростью, пропорциональной их заряду и напряженности электрического поля.

По этой причине пространство вне короны заполнено густым облаком однопольсных ионов, плотность которого составляет около $5 \cdot 10^4$ ионов в 1 мм^3 ; именно в этой зоне большее количество частиц пыли приобретает свой отрицательный заряд. Частицы пыли, проходя через зону короны, вероятно становятся положительно заряженными ввиду преобладания положительных ионов газа и большой подвижности электронов в этой зоне, а затем осаждаются на коронирующем электроде. Подвижность ионов газа и сосредоточение пыли вне зоны короны являются главными факторами, влияющими на вольтамперные характеристики электрофилтра.

Подвижность ионов и электронов зависит от вида газа и наличия частиц. Чистый азот, например, поглощает лишь незначительное количество электронов. Ток передается главным образом электронами, которые обладают большой подвижностью, поэтому ток короны возрастает очень резко. С другой стороны, такие электроотрицательные газы, как кислород или хлористый метил, легко поглощают электроны, и ионы газа, обладающие намного меньшей подвижностью, становятся носителями электрического тока, но он будет гораздо слабее.

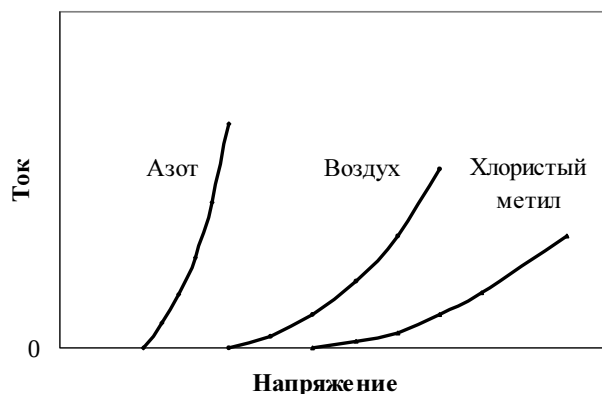


Рис. 5.16. Характеристика отрицательной короны в некоторых газах.

Аналогично частицы пыли или капли тумана при скоплении в больших количествах могут вести себя как поглотители электронов и ионов газа и уменьшать ток короны. Это явление называется гашением короны.

Вольтамперная характеристика короны для чистого воздуха (без частиц) представляет собой нечто среднее между характеристиками кислорода и азота; ионная подвижность ионов газа имеет значение 0,18 мм/с на В/м. В типичной смеси газов, такой как дымовые газы, скорость отрицательных ионов составляет около 30 м/с.

Механизм образования положительной короны явно отличается от механизма образования отрицательной короны, к свойствам положительной короны следует отнести более низкое напряжение перекрытия и малое образование озона. Электроны в газе движутся к зоне короны рядом с коронирующим электродом, где образуются лавины электронов для поддержания зоны короны. Положительные ионы газа, образованные этими электронными лавинами, движутся от электрода с гораздо меньшей скоростью, чем электроны в зоне отрицательной короны, следовательно, во время их движения к осадительному электроду происходит меньше ионизирующих столкновений. При низкой напряженности поля, существующего рядом с этим электродом, они получают небольшое ускорение, поэтому в результате катодной бомбардировки происходит эмиссия малого числа электронов, и большая часть тока передается положительно заряженными ионами газа. Так как в зоне короны с высокой напряженностью поля происходит меньшее число ионизирующих столкновений, то наблюдается меньшее образование озона и оксидов азота, чем в зоне отрицательной короны.

5.7.2. Зарядка частиц

Зарядка частиц - первый основной шаг процесса электростатического осаждения. В поле короны фильтра реализуются два различных механизма зарядки частиц.

Как только частицы или капельки попадают в электрическое поле электрофильтра, они приобретают электростатический заряд в результате воздействия двух механизмов: механизма зарядки столкновением и механизма диффузионной зарядки. Ионы газа, а также электроны в случае отрицательной короны движутся сквозь поток газа, перенося частицы под влиянием электрического поля и заряжая частицы, с которыми они сталкиваются. Такая зарядка называется зарядкой столкновением (бомбардировкой ионами). Кроме того, ионы газа (и электроны - там, где они присутствуют) осаждаются на частицах вследствие их теплового движения. Такое явление называется диффузионной зарядкой.

Несмотря на то, что эти два механизма действуют одновременно, до сих пор еще не разработана единая теория; обычно каждый механизм рассматривается в отдельности. Это приводит к появлению погрешности, которая не столь велика, так как механизм бомбардировочной зарядки имеет первостепенную важность для частиц размером более 1 мкм, в то время как диффузионная зарядка имеет наибольшее значение для частиц размером менее 0,2 мкм. Ввиду того, что эти маленькие частицы обычно представляют собой только небольшую часть пыли, входящей в электрофильтр, при объяснении сущности электростатического осаждения ими пренебрегают.

Зарядка частиц путем столкновения

При зарядке частиц путем столкновения с ионами напряженность электрического поля, общая площадь поверхности частиц и их диэлектрические свойства играют главную роль, тогда как при зарядке частиц ионной диффузией наиболее важными факторами являются число ионов, их подвижность (которая является функцией температуры) и время, отпущенное на этот процесс.

При зарядке частиц путем столкновения предполагают, что ионы газа движутся вдоль силовых линий между высоковольтным и пассивным электродами. Некоторые из ионов газа будут перехватываться незаряженными частицами. Теперь частицы заряжены и силовые линии искажутся; некоторые ионы газа будут отталкиваться заряженными частицами, тем самым снижая скорость зарядки. Через некоторое время заряд на частице достигнет своего предельного значения.

Заряд на частице q (в Кл), который она получает от электронов e , и число этих зарядов n можно определить из уравнения Потенье

$$ne = q = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{d^2}{4} \cdot \frac{Et}{t + \tau}, \quad (5.65)$$

где t - продолжительность зарядки; τ - постоянная времени, равная $1/(\pi N_i e u_i)$; u_i - скорость теплового движения молекул, равная $\sqrt{3kT/M}$; ϵ - диэлектрическая проницаемость частицы; N_i - концентрация ионов в единице объема; $N_i e$ - плотность пространственного заряда.

Предельное значение заряда, которое также является максимальным значением, можно определить при условии $t \rightarrow \infty$.

$$q = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{3\epsilon}{\epsilon + 2} \cdot \frac{d^2}{4} \cdot \frac{E}{1 + \tau/t} = \frac{3\epsilon}{\epsilon + 2} \cdot \frac{d^2}{4} \cdot E, \quad (5.66)$$

Для полевой зарядки большое значение имеют параметры частицы (диаметр d и диэлектрическая постоянная ϵ) и параметры короны - напряженность поля E и ионная плотность N_i . Заряд частицы растет прямо пропорционально напряженности поля E и пропорционально квадрату диаметра частицы d .

91% предельного заряда частица приобретает за 10τ с. Для случая применения трубчатого электрофилтра диаметром 9,25 м с коронирующим электродом диаметром 8 мм, работающего при напряжении 40 кВ; и токе 135 мкА/м, это составляет 0,2 с. Если ток уменьшить до 34 мкА/м, то 91% предельного значения заряда достигается за 1 с.

Процесс диффузионной зарядки

Ионы, присутствующие в газе, обмениваются с газовыми молекулами тепловой энергией, и их поведение находится в соответствии с законами кинетической теории. Вследствие теплового движения ионы диффундируют через газ и сталкиваются с присутствующими частицами. Ионы захватываются частицами под действием сил притяжения, интенсивность которых возрастает, когда ион оказывается вблизи частицы. Очевидно, что механизм диффузионной зарядки частиц не зависит от напряженности внешнего поля. Это поле способствует зарядке частиц, но не является необходимым при диффузионной зарядке.

Накопление заряда на частицах ведет к появлению сил отталкивания, которые мешают ионам достигать поверхности частиц. Однако в отличие от полевой зарядки здесь нет предельного заряда, поскольку согласно кинетической теории нет предельной тепловой энергии ионов. Заряд в этих условиях зависит от тепловой энергии ионов, размера частиц и времени.

Теоретическое уравнение диффузионной или тепловой зарядки может быть выведено на основе принципов кинетической теории.

$$q = ne = \frac{dkT}{2e} \ln \left(1 + \frac{\pi d \sqrt{u^2} N_i e^2}{2kT} t \right), \quad (5.67)$$

где k - постоянная Больцмана; T - температура, К; u - средняя скорость газовых ионов.

Сочетание полевой и диффузионной зарядки

При нормальных условиях работы осадителя полевая зарядка обычно преобладает для частиц диаметром более 1 мкм, а диффузионная - для частиц, размер которых меньше немногих десятых микрометра. Для промежуточного интервала размеров следует учитывать и полевую, и диффузионную зарядку. Объединение этих двух механизмов приводит к дифференциальным уравнениям, которые не могут быть решены аналитически. Поэтому приходится прибегать к приближенным и численным методам. В литературе по электростатическому осаждению можно найти много приближенных решений для одновременного протекания полевой и диффузионной зарядки, однако наиболее удовлетворительное решение было найдено Смитом и Макдональдом [Smith W.B., McDonald J.R. *Development of a Theory for the Charging of Particles by Unipolar Ions*. J. Aerosol Science, Vol 7, 1976. P. 151].

Зарядка посредством захвата электронов

Хотя теория зарядки частиц в основной части короны путем захвата электронов еще не разработана, из ряда экспериментальных работ известно, что такая зарядка происходит в отрицательной короне при высокой напряженности поля.

Свободные электроны движутся через корону с очень высокой скоростью и имеют тенденцию сталкиваться на своем пути с пылевыми частицами с пренебрежимо малой долей отражений. Таким образом, электронная зарядка должна зависеть от концентрации и распределения электронов, а также от вероятности столкновений со взвешенными пылевыми частицами. Однако важность зарядки свободными электронами для очистки газов в электрофильтрах количественно не установлена, поэтому теория осаждения базируется на ионных механизмах зарядки.

Аномальные условия зарядки частиц

Существует несколько причин, по которым зарядка может протекать аномальным образом. Из них наиболее важны следующие.

1. Осадок частиц с высоким сопротивлением разрушает корону вследствие искрового пробоя, происходящего при необычно низких напряжениях, или вследствие образования обратной короны на осадительном электроде. Критическое значение удельного сопротивления составляет около $2 \cdot 10^8$ Ом·м; при его превышении наблюдается искровой пробой и образование обратной короны.

2. При очень высокой концентрации высокодисперсных частиц (обычно субмикрометрового диапазона) наступает подавление тока короны объемным электрическим зарядом. Это приводит к тому, что концентрация ионов становится слишком низкой, чтобы обеспечить достаточную зарядку частиц.

3. При слабом течении газа, слишком большой скорости газа или плохих условиях удержания может происходить унос осажденных частиц. Частицы, унесенные с осадительного электрода, в случае отрицательной короны приобретут положительный заряд вследствие эмиссии. Эти частицы могут не подвергаться перезарядке или перезарядиться только частично. В любом случае частицы будут вынесены из электрофильтра, что существенно снизит эффективность улавливания.

5.7.3. Движение взвешенных частиц в электрофильтре

Взвешенная в газах частица при поступлении в электрофильтр приобретает электрический заряд, который достигает значения, близкого к максимальному, за очень короткое время (доли секунды). Поскольку частица в поле электрофильтра обычно находится в течение нескольких секунд, можно считать, что заряд ее в электрофильтре имеет постоянное, не зависящее от времени значение (определяемое величиной частицы и напряженностью электрического поля).

На взвешенную заряженную частицу в электрофильтре действуют силы:

- увлечения движущимся потоком;
- тяжести;
- индукции (вызываемой зарядами, которые индуцируются электрическим полем);
- электрического ветра;
- взаимодействия поля и заряда частицы (кулоновская сила).

Скорость увлечения частицы газовым потоком в электрофильтре обычно равна 0,5 - 3,0 м/с.

Скорость движения частицы под действием силы тяжести невелика, что следует из данных о скорости падения в спокойном воздухе частицы плотностью $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$:

Диаметр частицы, мкм	100	10	1
Скорость падения, м/с	0,3	0,003	0,00003

Обычно газы находятся в электрофильтре не более 10 - 15 сек; в течение этого времени частица, например диаметром не менее 20 мкм, падает под действием силы тяжести всего на несколько см и влияние этой силы на движение частицы в электрофильтре практически можно не учитывать.

Механическая сила вызывается зарядами, которые индуцируются электрическим полем:

$$F_u = 4\pi r^2 \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} \cdot E \cdot \frac{dE}{dx}, \quad (5.68)$$

где r – радиус частицы, м; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме, равная $8,954 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; ϵ – диэлектрическая проницаемость частицы; E – напряженность электрического поля, В/м; x – координата, совпадающая по направлению с электрическим полем.

В разных точках разрядного промежутка напряженность поля не одинакова. Однако она сильно изменяется только в небольшой области у коронирующего электрода и dE/dx принимает отрицательное значение. Поэтому лишь в непосредственной близости от коронирующего электрода можно проявляться действие этой силы на крупные частицы, заставляя их двигаться к коронирующему электроду.

Для большей части внешней зоны коронного разряда напряженность поля изменяется слабо и с достаточной для практики точностью ее можно считать постоянной, т.е. для большей части разрядного промежутка $dE/dx \approx 0$ и влиянием силы $F_{\text{и}}$ на взвешенные частицы в электрофилт্রে можно пренебречь.

Механическое воздействие потока ионов на молекулы газа в электрическом поле, вызывающее движение газа в направлении к осадительному электроду, носит название *электрического ветра*. Электрический ветер возникает при разряде с острия и начинается от коронирующих точек. Заряженные молекулы газа вблизи коронирующего электрода движутся по направлению силовых линий поля. В результате трения газовых потоков движение становится вихревым и сложным, на место уходящих масс газа поступают новые, возникает циркуляция газа от коронирующих точек коронирующего электрода к осадительному электроду и обратно в зоны, где нет коронирующих точек.

Скорость электрического ветра v , приблизительно обратно пропорциональна корню квадратному из величины расстояния до коронирующего электрода, достигает 0,5 - 1,0 м/сек и может быть подсчитана по приближенной формуле Ладенбурга, справедливой для воздуха при обычной температуре (м/с):

$$v = 5,34 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{E}{\sqrt{H}}, \quad (5.69)$$

где H — расстояние между коронирующими и осадительными электродами, м.

Электрический ветер выравнивает концентрацию ионов и взвешенных частиц в поле электрофилтра и тем самым интенсифицирует процесс электроосаждения частиц. Как показали исследования, электрический ветер оказывает значительно большее влияние на мелкие частицы, чем на крупные. Так, частица радиусом 1 мкм в электрическом поле напряженностью $15 \cdot 10^4$ В/м приобретает под действием электрического ветра скорость 0,2 м/с, а скорость ее движения, вызванной силами электрического поля (кулоновскими силами), составляет 0,015 м/с, тогда как частица радиусом 250 мкм в тех же условиях приобретает соответственно скорости 0,2 м/сек и 1,36 м/с.

Скорость уноса электрическим ветром частиц радиусом 1 мкм может быть больше скорости их движения под влиянием электрического поля; для крупных частиц ($r > 50$ мкм) влияние электрического ветра на скорость

движения незначительно. Влияние электрического ветра на осаждение частиц в электрофилт্রে уменьшается с увеличением скорости газового потока.

В последнее время возможность использования электрического ветра для электроосаждения взвешенных частиц увеличилась в связи с применением в электрофилтрах игольчатых коронирующих электродов и автоматизированных электроагрегатов питания, позволяющих поддерживать на электродах более высокое напряжение (близкое к пробивному). При этом, как показывает практика, значительно увеличивается эффективность улавливания некоторых пылей, обладающих высоким удельным электрическим сопротивлением.

Следует отметить, что этот процесс пока еще недостаточно изучен.

Основной силой, действующей на частицу в направлении осадительного электрода в электрофилт্রে, является кулоновская сила действия электрического поля на заряд частицы:

$$F_k = qE_{oc}, \quad (5.70)$$

а сопротивление газа (при условии, что частица движется со своей конечной скоростью) выражается уравнением

$$F_c = \frac{C_D}{C} A \frac{1}{2} \rho u^2, \quad (5.71)$$

где: E_{oc} - напряженность электрического поля осаждения, В/м; C - поправочный коэффициент Каннингема; u - скорость миграции частиц, м/с.

Приравняв уравнения (5.70) и (5.71), получаем выражение для скорости миграции

$$u = \sqrt{\frac{2qCE_{oc}}{C_D A \rho}}. \quad (5.72)$$

Прямое решение данного уравнения обычно не обходится без подстановки $24/Re$ вместо C_D (т. е. принимая закон Стокса) и предположив, что частицы имеют сферическую форму и они полностью заряжены в результате столкновений (уравнение 5.66) в электрическом поле, имеющем напряженность E_z . Тогда

$$F_k = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{d^2}{4} \cdot E_z \cdot E_{oc} \quad (5.73)$$

и

$$F_c = 3\pi\mu du / C. \quad (5.74)$$

Для получения скорости дрейфа эти два уравнения можно объединить:

$$u = \frac{\varepsilon C E_z E_{oc} d}{(\varepsilon + 2) 4\pi\mu}. \quad (5.75)$$

Если и зарядка, и осаждение происходят в одной зоне осадителя, то уравнение (5.75) упростится:

$$u = \frac{\varepsilon C E^2 d}{4\pi\mu(\varepsilon + 2)}. \quad (5.76)$$

Если частицы представляют собой проводниковый материал с большой диэлектрической постоянной, то

$$u = 0,08 C E^2 d / \mu, \quad (5.77)$$

если частица имеет малую диэлектрическую постоянную при $\frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} = 1,75$, то

$$u = 0,046 C E^2 d / \mu. \quad (5.78)$$

Если же частицы малы и для приблизительного расчета диффузионной зарядки применяется следующее уравнение

$$u = \frac{C E \cdot 10^5}{\mu} \cdot e, \quad (5.79)$$

где e – элементарный заряд (единица системы СГС).

Из этого уравнения следует, что конечная скорость миграции очень маленьких частиц (менее 0,2 мкм) представляет собой приблизительно постоянную величину и не зависит от размера частицы.

5.7.4. Осаждение заряженных частиц

Частицы осаждаются на электродах электрофильтров под влиянием сил электрического поля. Основное количество частиц осаждается на поверхности осадительных электродов.

Осаждение заряженных частиц зависит от многих факторов: проводимости и размера частицы, скорости газов, температуры их и влажности, состояния поверхности осадительных электродов и др. Составить математическое выражение функциональной зависимости осаждения от указанных факторов не представляется возможным, поэтому процесс осаждения частиц в электрофильтре может быть рассмотрен лишь качественно.

Заряженные частицы, попадая на осадительный электрод, отдают свои заряды. Если твердая частица хорошо проводит ток и контактное сопротивление (т.е. переходное сопротивление в месте контакта с поверхностью электрода и соседними частицами) невелико, то заряд отдается мгновенно и частица получает заряд электрода; между частицей и электродом возникает кулоновская сила отталкивания, которой противодействует только сила адгезии (сцепление с поверхностью электрода). Если сила сцепления недостаточна, частица может оттолкнуться от электрода обратно в газовый поток, зарядиться там движущимся ионным потоком и снова под действием сил поля подойти к осадительному электроду, разрядиться, оттолкнуться и т.д., пока не будет вынесена газовым потоком из электрофильтра.

Если частица жидкая и хорошо смачивает осадительный электрод, то, прилипнув, она может не попасть обратно в газовый поток.

При подходе к осадительному электроду твердая полностью непроводящая частица не разрядится и окажется прижатой силой электрического поля к поверхности электрода. В результате этого на электроде образуется слой из заряженных частиц, непрерывно поджимаемый силой поля и уплотняемый новыми оседающими частицами и ионами. Однако по мере увеличения толщины слоя в нем накапливаются все большие отрицательные заряды, которые начинают отталкивать вновь подходящие частицы, заряженные также отрицательно, т.е. заряженный слой твердых частиц, осевших на электродах, противодействуют основному полю. Если частицы абсолютно непроводящие, то дальнейшее осаждение их прекратится.

Оба приведенных случая являются крайними. Практически не существует таких твердых частиц, у которых контактное сопротивление равнялось бы нулю и еще труднее представить себе полностью непроводящие частицы. Встречаются твердые частицы с относительно малым и относительно большим удельным электрическим сопротивлением и их поведение при осаждении в значительной мере зависит от величины их электрического сопротивления.

5.7. Другие методы и механизмы обеспыливания

5.7.1. Агломерация частиц при броуновском движении

Простая теория агломерации частиц была разработана Смолуховским, который доказал, что скорость уменьшения числа частиц равна примерно квадрату числа присутствующих частиц. Это положение было в общих чертах подтверждено экспериментально.

Рассмотрим пространство, содержащее некоторое число частиц c , распределенных случайно, и сферу воздействия диаметром d внутри этого пространства. На границе сферы будет существовать область, не содержащая частиц пыли. Вследствие существования такой области возникает градиент концентрации между сферой и всем рассматриваемым пространством, поэтому частицы будут диффундировать к сфере с коэффициентом диффузии D . Если для расчета применять закон Фика (в сферических координатах), то число уловленных частиц будет функцией поверхности сферы (ее площадь πd^2) в единицу времени и составит $2\pi d D c$. Далее все частицы могут считаться центрами зон влияния для улавливания других частиц, тогда скорость улавливания можно выразить в виде

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{c}{2} 2\pi d D c = \pi d D c^2. \quad (5.80)$$

Коэффициент диффузии двух сталкивающихся частиц равен сумме их коэффициентов диффузии D_1 и D_2 , и величина D может быть заменена этой суммой. Таким же образом d можно заменить на $(d_1 + d_2)/2$, где d_1 и d_2 - диаметры сфер влияния обеих частиц. Подставляя эти значения в уравнение (5.80), получаем

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\pi}{2}(d_1 + d_2)(D_1 + D_2)c^2. \quad (5.81)$$

Эйнштейн предложил для коэффициента диффузии D следующее выражение

$$D = CkT/(3\pi\mu d)$$

Это уравнение было выведено при условии выполнения закона Стокса и с учетом поправочного коэффициента Каннингхема C на проскальзывание.

Если влияние частиц таково, что они соединяются при соприкосновении, то d_1 и d_2 идентичны диаметрам частиц. Если же между частицами действуют другие силы (например, электростатические или термические), то сферы влияния могут быть больше (или меньше) реальных диаметров частиц. Принято сферу влияния частиц выражать в виде произведения истинного диаметра частицы d на коэффициент влияния S (где S представляет собой отношение диаметра сферы влияния к истинному диаметру частицы). Уравнение (5.81), с учетом выражения для коэффициента диффузии D и коэффициента влияния S , примет следующий вид

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{CkTS}{6\mu} \cdot \frac{(d_1 + d_2)^2}{d_1 d_2} c^2. \quad (5.82)$$

Если все частицы имеют одинаковые размеры, т. е. аэрозоль монодисперсен, то $d_1 = d_2 = d_3 = \dots = d_n$ и уравнение (5.82) упрощается

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{2CkTS}{3\mu} c^2. \quad (5.83)$$

Таким образом, скорость агломерации монодисперсного аэрозоля не зависит от размеров частиц (исключение состоит лишь в том, что размер частиц входит в первый коэффициент поправки Каннингхема C). Уравнение можно проинтегрировать, предположив, что все условия агломерации постоянны и поправочный коэффициент Каннингхема постоянен

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + \frac{2CkTS}{3\mu} t, \quad (5.84)$$

где c_0 — концентрация частиц при времени t_0 .

Выражение $2CkTS/(3\mu)$ называют константой коагуляции χ .

Теоретическое значение константы коагуляции при стандартных условиях: для воздуха при 25 °С и давлении 100 кПа и при условии, что $S = 2$, оно составляет $0,51 \cdot 10^{-9}$ м³/с, что блестяще соответствует данным, полученным для аэрозолей стеариновой и олеиновой кислоты, которые практически монодисперсны и не несут электрических зарядов. Разница в

значениях константы, полученных для других аэрозолей, которая всегда больше теоретической величины, объясняется следующими причинами:

- 1) аэрозоли не монодисперсны, поэтому значение χ несколько увеличивается;
- 2) частицы аэрозоля несут электрический заряд, что может привести к значительному увеличению χ ;
- 3) наличие влажности ведет к уменьшению скорости коагуляции до тех пор, пока при очень высокой влажности (относительная влажность более 60%) не возникает противоположное явление.

Для смесей маленьких и крупных частиц дыма было отмечено, что маленькие частицы исчезают вследствие их агломерации с крупными частицами. На это в уравнении указывает член, содержащий размеры частиц.

Изменение скорости агломерации может быть рассчитано из отношения $(d_1 + d_2)^2 / (4d_1 d_2)$, которое равно единице для монодисперсного аэрозоля. Если аэрозоль состоит из двух групп различных частиц и отношение их диаметров очень велико, например $d_1:d_2 = 1:50$, то влияние на скорость коагуляции весьма значительно.

Если же аэрозоль состоит из частиц примерно одного размера, что чаще всего наблюдается на практике, то это влияние намного меньше.

Размер частицы,
сталкивающейся
с частицей
единичного
размера

$(d_1+d_2)^2/(4d_1d_2)$	1	1,2	1,5	2	3	5	10	25	50	100
	1	1,008	1,042	1,125	1,333	1,800	3,025	6,760	13,00	25,50

Вторым фактором, влияющим на константу коагуляции и приводящим к несколько более высоким ее значениям по сравнению с рассчитанными по вышеприведенным уравнениям, является наличие между частицами сил Ван-дер-Ваальса. Однако влияние, оказываемое этими силами, исчисляется величиной, не более нескольких процентов (самое большое - 10%), поэтому в большинстве расчетов газоочистительного оборудования ею можно пренебречь.

Влияние заряда на скорость коагуляции частиц очень сложно, и экспериментальные данные по этому вопросу противоречивы. Если все частицы несут заряды одинакового знака, это замедляет коагуляцию, тогда как разноименные заряды, возникающие на частицах в сильном электрическом поле, ускоряют агломерацию.

5.7.2. Агломерация частиц в потоке

В ламинарном потоке частицы могут сталкиваться и агломерировать вследствие различия скоростей, с которыми они движутся относительно друг друга. Скорость агломерации частиц пропорциональна диаметру частиц в третьей степени.

Турбулентность потока влияет на процесс коагуляции по следующим двум механизмам. Первый – связан с разностью скоростей флуктуации среды в двух точках. Этот механизм аналогичен описанному выше для случая ламинарного течения и скорость агломерации частиц пропорциональна диаметру частиц в третьей степени. Второй – коагуляция протекает вследствие разности в скоростях флуктуации частиц, связанной с различием в величине инерции. Скорость агломерации частиц по этому механизму пропорциональна диаметру частиц во второй степени.

Скорость агломерации частиц может быть увеличена путем перемешивания газа для обеспечения турбулентности, при которой возрастает число соударений.

Конечно, в общем случае увеличение скорости перемешивания ведет не только к увеличению турбулентности; при этом появляются новые поверхности, на которых могут оседать частицы аэрозоля. Поскольку эти частицы аэрозоля удаляются из газа при любом контакте с лопастями вентилятора, то при увеличении скорости его вращения будет достигнута большая скорость удаления частиц.

Подобные рассуждения справедливы и в том случае, когда газовый поток пропускают через уплотненный слой насадочного материала с извилистыми проходами; при этом турбулентность газового потока возрастает и создаются новые поверхности осаждения при продувке газа через эти проходы.

5.7.3. Агломерация частиц с помощью звуковых волн

Возможно, наиболее эффективный метод быстрой агломерации частиц или капель в более крупные агрегированные единицы, которые затем можно осаждают в обычных пылеулавливающих установках (например, в циклонах), заключается в пропускании пылевого облака или тумана через колонну, в которой газ подвергается воздействию стоячих звуковых волн. Когда через облако, помещенное в узкую трубку, пропускают звуковые волны низкой интенсивности, вначале дым появляется в виде колец, поскольку частицы начинают мигрировать к точкам пучности волны. Затем флокуляция становится заметной и в дыме можно различить гранулы. Хлопья увеличиваются и либо оседают на стенках, либо собираются в специальных плоскостях, образуя слоистые структуры.

Механизм акустической флокуляции до конца не выяснен, но можно предположить, что он сочетает следующие три фактора: совместное колебание частиц и газа, так называемая ортокинетическая коагуляция; давление звукового излучения и гидродинамические силы притяжения и отталкивания между соседними частицами.

При пропускании стоячих звуковых волн через газ, содержащий облако пыли, частицы в зависимости от их размера и частоты колебаний могут колебаться вместе с газом, если частота звуковых колебаний невелика, и

будут отставать, если частота увеличивается. При очень высоких частотах крупные частицы будут оставаться практически неподвижными, тогда как более мелкие будут колебаться.

Процесс коагуляции включает две основные стадии. На первой стадии частицы колеблются под действием звуковых волн и принимают участие в общем перемещении между узлом и пучностью. Их размеры возрастают вследствие соударения с другими частицами. На второй стадии частицы имеют уже такие большие размеры, что они не могут далее следовать колебательному движению. Процесс коагуляции продолжается за счет соударений между крупными частицами, а также между крупными и мелкими частицами.

Применение звуковых волн для удаления аэрозоля из газов зависит от ряда факторов: частоты и интенсивности звука, концентрации и турбулентности аэрозоля и времени пребывания.

Турбулентность, создаваемая акустическим полем, способствует агломерации.

Время пребывания аэрозоля в акустическом пылеуловителе, имеет важное значение для степени достигаемой агломерации. Экспериментально найдено, что показатель агломерации I , представляющий собой соотношение конечного и начального среднего диаметра частиц, является функцией произведения времени пребывания на интенсивность поля. В промышленной практике время контакта составляет 4 с и может быть уменьшено до 2 с, если интенсивность больше 13 Вт/м^2 .

5.7.4. Термическое осаждение

Силы, способствующие перемещению частиц от горячих к холодным областям, наблюдались в свободной от пыли области, окружающем горячее тело, которое помещено в облако дыма. Экспериментально было показано, что такое свободное от пыли пространство полностью окружает горячее тело, и оно возникает не под действием гравитационных сил, испарения с поверхности либо электростатических или центробежных сил; оно создается чисто термическими силами, существующими в областях с температурным градиентом, и под влиянием этих сил частицы движутся от горячей поверхности к холодной.

Природа термических сил была частично объяснена при разработке теорий, позволяющих оценить эти силы. Выяснилось, что она зависит от того, больше или меньше размер частиц средней длины свободного пробега молекул газа. В том случае, когда размер частицы меньше средней длины свободного пробега молекул газа λ , уравнения, полученные на основании кинетической теории газов, дают удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами. Предложенные уравнения основаны на расчете термических сил, прилагаемых к молекулам газа, которые находятся в поступательном движении, и переносящих тепло от горячих областей к

холодным. При этом молекулы газа сталкиваются с частицей со стороны, обращенной к горячей области, с большей силой, чем со стороны, обращенной к холодной области.

Для частиц, размеры которых равны средней длине свободного пробега λ или превышают ее, можно использовать теорию *термической ползучести*, или термоосаждения. Теория основана на том, что на поверхности раздела твердое тело-газ между частицей и окружающим газом возникает сила. Если температура газа у поверхности твердого тела возрастает, то компонента скорости молекул в направлении увеличения температуры газов, покидающих поверхность, будет больше, чем в направлении газов, подошедших к поверхности. В результате этого возникает «сползание» газа с холодного участка поверхности частицы к ее горячему участку. В свою очередь частица будет испытывать воздействие силы, отталкивающей ее в направлении холодной области.

Согласно опубликованным данным, эффективность процесса термоосаждения может достигать 94-98,8%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Страус В. **Промышленная очистка газов**: Пер. с англ. - М.: Химия, 1981. - 616 с.
2. Семенова Т.А. Лейтес И.Л. и др. **Очистка технологических газов**. - М.: Химия, 1969. - 392 с.
3. Белоусов В.В. **Теоретические основы процессов газоочистки**. - М.: Металлургия, 1988. - 254 с.
4. Гордон Г.М., Пейсахов И.Л. **Пылеулавливание и очистка газов**. - М.: Металлургия, 1968. - 356 с.
5. **Очистка промышленных газов от пыли**. /В.Н. Ужов, А.Ю. Вальдберг, Б.И. Мягков. - М.: Химия, 1981. - 390 с.
6. Пирумов А.И. **Обеспыливание воздуха**. - М.: Машиностроение, 1981. - 324 с.
7. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швеи В.Ф. **Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза**. - М.: Химия, 1984. - 376 с.
8. Данквертс П.В. **Газожидкостные реакции**. Пер с англ. - М.: Химия, 1973. - 296 с.
9. Иоффе И.И., Письмен Л.М. **Инженерная химия гетерогенного катализа**. - М.: Химия, 1965. - 456 с.
10. Хмыров В.И., Фисак В.И. **Термическое обезвреживание промышленных газовых выбросов**. - Алма-Ата: Наука, 1978. - 116 с.
11. **Справочник по пыле- и золоулавливанию**. /Под ред. Русанова А.А. - М.: Энергоатомиздат, 1983. - 312 с.
12. Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. **Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий**. - М.: Химия, 1979. - 344 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
Природа загрязняющих атмосферу веществ	5
Способы возможной очистки газов	7
1. ОСНОВЫ АБСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ	9
1.1. ФИЗИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ	9
1.1.1. Равновесие при физической абсорбции	9
1.1.2. Кинетика физической абсорбции	11
1.2. ХИМИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ	13
1.2.1. Равновесие при хемосорбции с обратимой химической реакцией	15
1.2.2. Кинетика гетерофазных реакций	18
Задания к разделу 1.2	28
2. ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ	31
2.1. СТАТИКА АДСОРБЦИИ	31
2.2. ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ	33
3. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ	35
3.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ	35
3.2. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	38
3.2.1. Кинетическая область гетерогенного катализа	40
3.2.2. Сорбционная и переходная с ней области	45
3.2.3. Внешнедиффузионная и переходные с ней области	47
3.2.2. Внутридиффузионная и переходные с ней области	50
Задания к разделу 3.2	53
4. ОЧИСТКА ГАЗОВ ДОЖИГАНИЕМ В ПЛАМЕНИ	55
5. ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ПЫЛИ	57
5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ	57
5.1.1. Понятия и определения	57
5.1.2. Классификация пылеуловителей	59
5.2. ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ПЫЛИ	61
Задания к разделу 5.2	66
5.3. АЭРОДИНАМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СРЕДЫ ДВИЖЕНИЮ ЧАСТИЦ	67
5.3.1. Сопротивление среды в случае сферических частиц, движущихся с постоянной скоростью	68
5.3.2. Сопротивление среды частицам, движущимся с ускорением	71
5.3.3. Аэродинамическое сопротивление в дискретной среде	72
5.3.4. Аэродинамическое сопротивление движению частиц в среде, ограниченной стенками	73
5.3.5. Аэродинамическое сопротивление при наличии нескольких частиц	75
5.3.6. Осаждение частиц из турбулентного потока	77
5.3.7. Аэродинамическое сопротивление несферических частиц	79
5.4. МЕХАНИЗМ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ В ГРАВИТАЦИОННЫХ И ИНЕРЦИОННЫХ УЛОВИТЕЛЯХ	81
5.4.1. Пылеосадительные камеры	82
5.4.2. Инерционные пылеуловители	85
Задание к разделу 5.4	87
5.5. ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛИ	88
5.5.1. Разделение частиц во вращающемся потоке	89
5.5.2. Прогнозирование эксплуатационных качеств циклона	91
Задания к разделу 5.5	93
5.6. АЭРОДИНАМИЧЕСКИЙ ЗАХВАТ ЧАСТИЦ	95
5.6.1. Инерционное столкновение	96
5.6.2. Перехват	97

5.6.3. Диффузия.....	99
5.7. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРА	102
5.7.1. Образование короны.....	104
5.7.2. Зарядка частиц.....	107
5.7.3. Движение взвешенных частиц в электрофильтре.....	110
5.7.4. Осаждение заряженных частиц	113
5.7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ И МЕХАНИЗМЫ ОБЕСПЫЛИВАНИЯ	114
5.7.1. Агломерация частиц при броуновском движении	114
5.7.2. Агломерация частиц в потоке.....	116
5.7.3. Агломерация частиц с помощью звуковых волн	117
5.7.4. Термическое осаждение.....	118
ЛИТЕРАТУРА	120
ОГЛАВЛЕНИЕ	121

Валерий Владимирович Бочкарев

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Учебное пособие

Научный редактор доцент, к.х.н. В.Т. Новиков

Редактор Н.Т. Синельникова

Подписано к печати

Формат 60x84/16. Бумага ZOOM.

Плоская печать. Усл. печ. л. 5,58. Уч. изд. л. 5,05.

Тираж экз. Заказ № . Цена свободная.

ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.

Типография ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.