

Лекция 4

Тепломассообменные процессы при фазовых переходах и химических реакциях. Открытые и закрытые КС.

Технологические процессы, скорость протекания которых определяется скоростью переноса вещества (массы), называются массообменными. (абсорбция, адсорбция, ионный обмен, перегонка и ректификация, растворение и кристаллизация, сушка, экстрагирование и экстракция, мембранные процессы)

Движущей силой массообменных процессов является **разность концентраций.**

Переход вещества из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия называется **массопередачей.**

Достижение равновесия системы подчиняется принципу **Ле-Шателье:** реакция системы против внешнего воздействия направлена на **уменьшение этого воздействия.**

для **равновесной термодинамической системы**, на которую из внешних факторов действуют **только температура и давление**, число степеней свободы ψ равно числу компонентов n минус число фаз r , плюс два:

Правило фаз Гиббса

$$\psi = n - r + 2$$

Основной закон массопередачи - скорость процесса равна движущей силе, деленной на сопротивление:

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = \frac{\Delta C}{R}$$

$$k_M = \frac{1}{R} - \text{коэффициент массопередачи}$$

$$M = k_M \cdot \Delta C \cdot F$$

Основные законы массопередачи

надлежит различать два случая:

- 1) перенос из потока жидкости в поток жидкости;
- 2) перенос из твердого тела в поток жидкости или в обратном направлении.

ВСЕ ЭТО ПОДЧИНЯЕТСЯ
законам молекулярной диффузии,
закону массоотдачи
и закону массопроводности.



Законы молекулярной диффузии

Первый закон Фика

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = -D \text{grad}(C)$$

Второй закон Фика – дифференциальное уравнение молекулярной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \nabla^2 (C)$$

Диффузионный поток массы

$$\rho = \sum_i \rho_i; \quad \vec{c} = \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \vec{c}_i = \frac{1}{\rho} \sum_i \vec{J}_i = \frac{\vec{J}}{\rho};$$

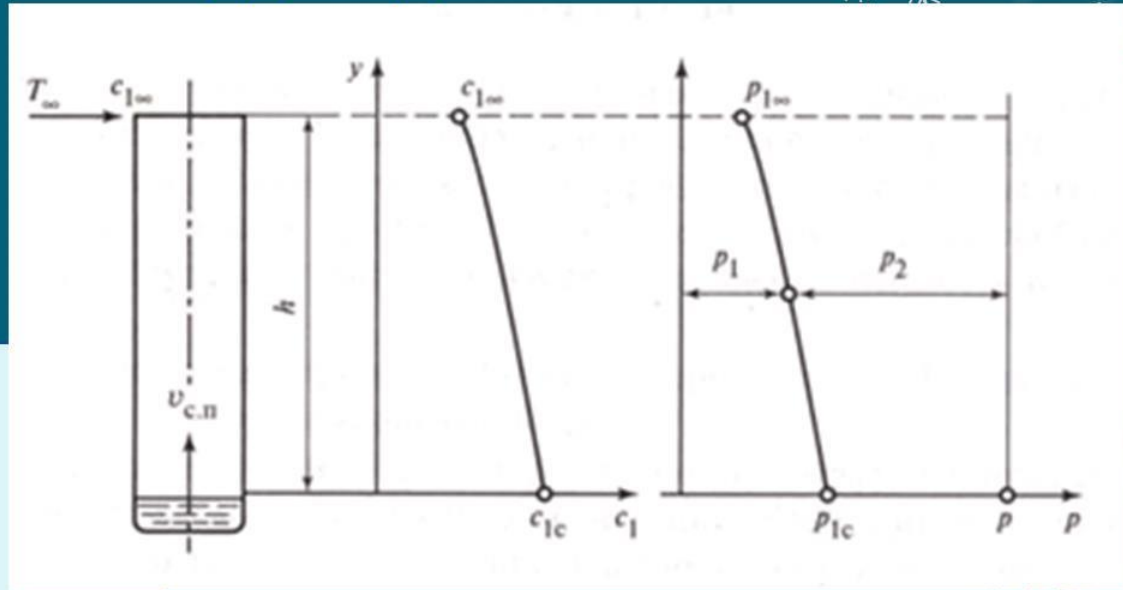
$$\vec{j}_i = \vec{J}_i - \rho_i \vec{c}; \quad \sum_i \vec{j}_i = 0; \quad y_i = \frac{\rho_i}{\rho}; \quad \sum_i y_i = 1;$$

Для бинарной смеси

$$\vec{j}_i = -\rho D \left[\text{grad}(y_i) + \frac{k_{Tij}}{T} \text{grad}(T) + \frac{k_{pij}}{p} \text{grad}(p) \right]$$

Стефанов поток:

«1»-испаряется, «2» -просто диффундирует



$$p = p_1 + p_2$$

Происходит компенсация

потока паров j_1

потоком воздуха j_2 :

$$v_{\text{сп}} = -\frac{j_2}{\rho_2} = \frac{j_1}{\rho_2} = \frac{D}{p_2} \frac{dp_1}{dy}$$



Закон массоотдачи А.Н. Щукарева

при изучении кинетики растворения твердых тел: **количества вещества**, переносимого из **одной фазы в другую**, пропорционально разности концентраций у поверхности раздела фаз и в ядре потока воспринимающей фазы, площади поверхности фазового контакта и времени

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = \beta(C_r - C_f)$$

C_r и C_f – концентрации вещества у поверхности раздела и в ядре потока воспринимающей фазы;

β – коэффициент массоотдачи, имеющий размерность м/с

Для **установившихся** процессов

$$M = \beta(C_r - C_f)F$$

Закон массопроводности

Массопередача в система с твердой фазой - особо сложный процесс с учетом массопередачи от поверхности раздела фаз в поток жидкости, перемещение вещества в твердой фазе.

«адсорбция, сушка и выщелачивание (извлечение вещества растворителем из пор твердого тела)»

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = -K_M \text{grad}(C)$$

Коэффициент массопроводности или коэффициент «стесненной» диффузии, который можно определить по формуле Кади и Вильямса

$$K_M = D_{\text{ст}} = \frac{D}{\left[1 + m \frac{r}{R}\right]}$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии,

r – размер диффундирующих молекул;

R – поперечный размер пор твердого тела;

m – числовой коэффициент.

Поток массы при химической реакции

Гомогенная

Гетерогенная



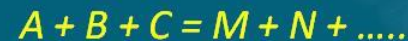
мономолекулярные



бимолекулярные



полимолекулярные



Можно показать - чем выше порядок реакции, тем медленнее она протекает.

$$\omega_A = \pm \frac{dC_A}{d\tau}$$

$$\bar{\omega}_A = \pm \frac{\Delta C_A}{\Delta \tau}$$

$$\frac{\omega_A}{\omega_E} = \frac{a}{e} = \text{const}$$

Для бимолекулярной реакции вида $aA + bB = eE + fF$: $\omega = -\frac{dC}{d\tau} = K C_A^a \cdot C_B^b$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\omega = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(C)$$

Сжиженные углеводородные газы (СУГ)

ШФЛУ – широкая фракция легких углеводородов, включает в основном смесь легких угле-водородов этановой (C_2) и гексановой (C_6) фракций.

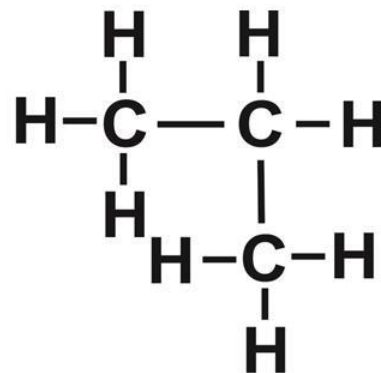
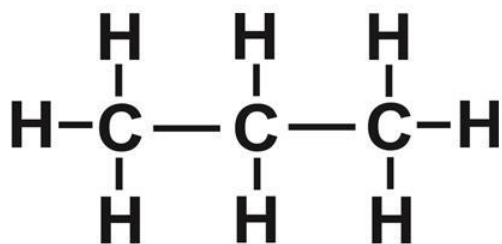
Типичный состав ШФЛУ выглядит следующим образом:

метана  практически нет этан  от 2 до 5%;

сжиженный газ фракций C_4 - C_5 40-85%;

гексановая фракция C_6 от 15 до 30%,

на пентановую фракцию приходится остаток.



Пропан — это органическое вещество класса алканов.

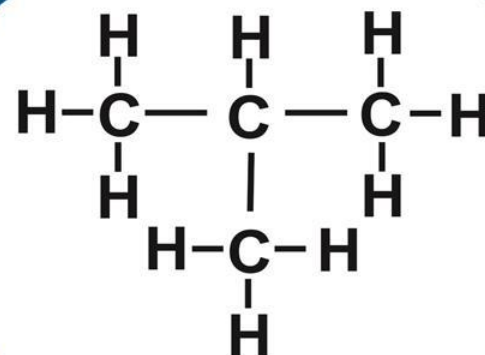
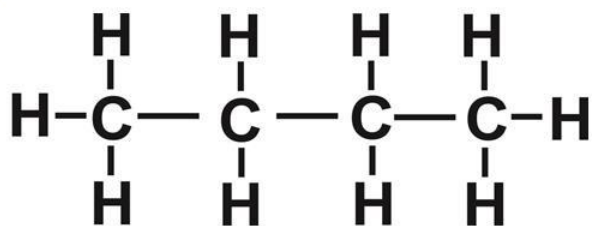
Содержится в природном газе, образуется при крекинге нефтепродуктов. Химическая формула C₃H₈.

Бесцветный газ без запаха, очень малорастворим в воде.

Точка кипения $-42,1^{\circ}\text{C}$.

Образует с воздухом взрывоопасные смеси при концентрации паров от 2,1 до 9,5%.

Температура самовоспламенения пропана в воздухе при давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) составляет 466°C .



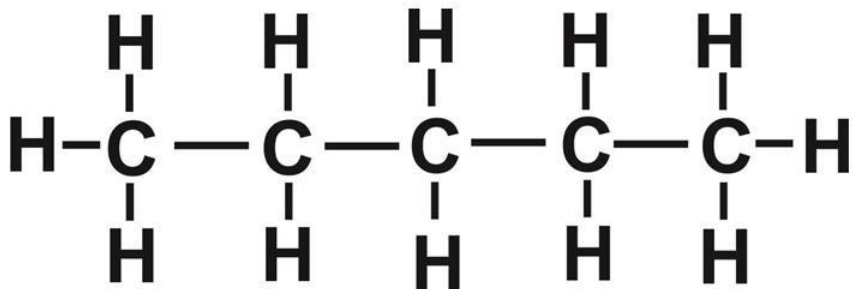
Бута́н (C₄H₁₀) — органическое соединение класса алканов. В химии название используется в основном для обозначения н-бутана.

Такое же название имеет смесь н-бутана и его изомера изобутана.

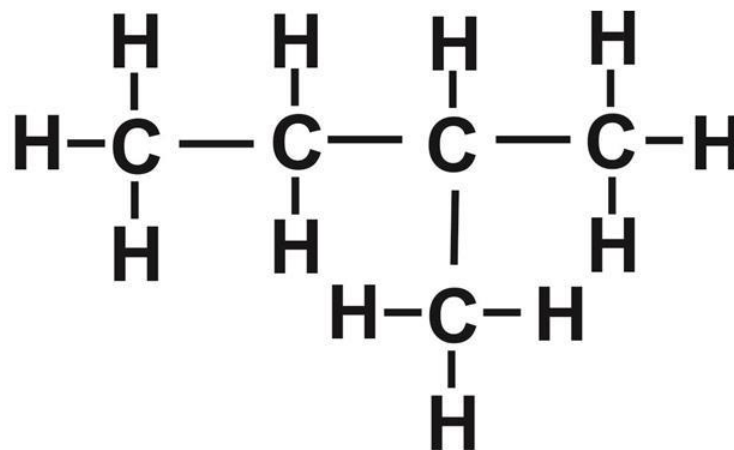
Бесцветный горючий газ, без запаха, легко сжижаемый (ниже 0 °С и нормальном давлении или при повышенном давлении и обычной температуре — легколетучая жидкость).

В газовом конденсате и нефтяном газе до 12 %.

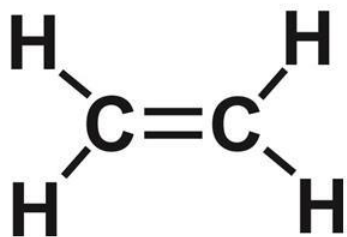
Является продуктом каталитического и гидрокаталитического крекинга нефтяных фракций.



Н-пентан



Изо-пентан



Этилен

В большинстве случаев

ГОСТ 20448-90

«Газы углеводородные сжиженные для коммунально-бытового потребления»

ГОСТ 27578-87

«Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта».

Они - смесь, состоящую в основном из пропана, бутана и изобутана.

Благодаря идентичности строения их молекул приближенно соблюдается правило аддитивности:

Параметры смеси пропорциональны концентрациям и параметрам отдельных компонентов.

Поэтому по некоторым параметрам можно судить о составе газов.

Соответствующие параметры смесей получают суммированием парциальных параметров отдельных компонентов:

$$y_{\text{см}} = \sum_i y_i \cdot x_i$$

коэффициентом объемного расширения β т:

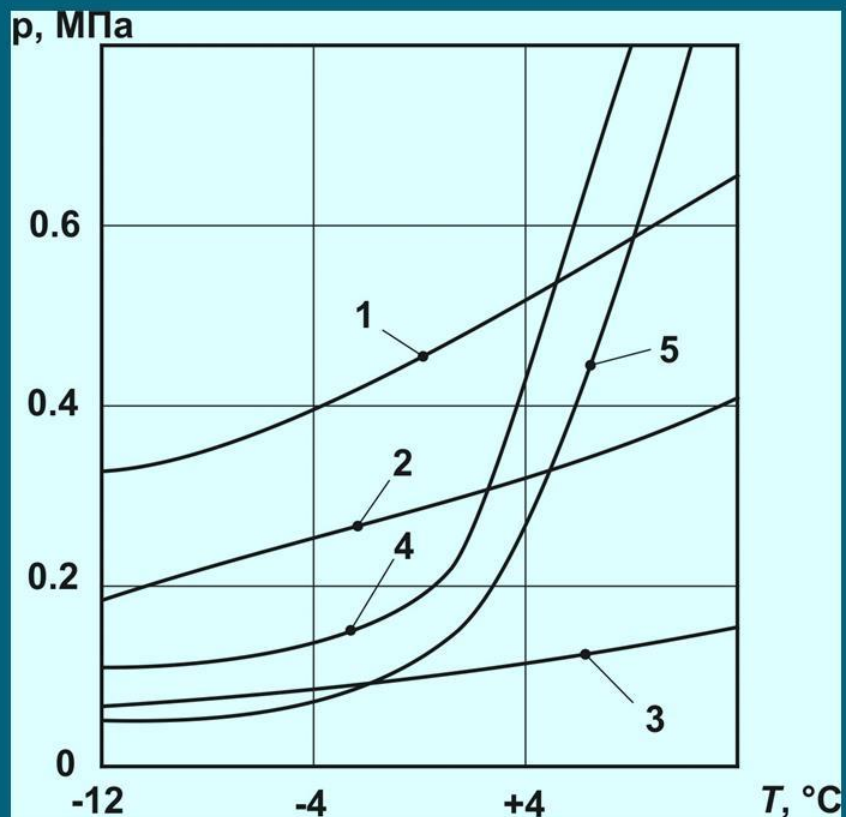
Пропан – $3,06 \cdot 10^{-3}$;

Бутан – $2,12 \cdot 10^{-3}$;

Керосин – $0,95 \cdot 10^{-3}$;

Вода – $0,19 \cdot 10^{-3}$;

Гидратообразование и упругость паров пропана и бутана



1-3 – упругость паров:

1 – пропана, 2 – смеси пропан-бутана, 3 – бутана;

4-5 – линии гидратообразования:

4 – пропана, 5 – бутана.



Принцип сохранения массы. Материальный баланс. Стехиометрический принцип.

$$\sum_i g_i f_i = \frac{dm}{d\tau};$$

m – масса КС;

$g_i = \rho_i c_i$ – плотность потока массы через поверхность f_i

$$\sum_i g_i f_i y_{in} = \frac{dm_n}{d\tau};$$

y_{in} – массовая доля n – ого компонента в i -ом потоке

При фазовом учитывается обмен
массой между фазами

При химической реакции
число атомов не меняется

необратимость

Принцип сохранения энергии. Энергетический баланс.

Для термомеханической системы.

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta U + \Delta \mathcal{E}_{\text{кинетическая}} + \Delta \mathcal{E}_{\text{потенциальная}}$$

$$\sum_n L_n + \sum_i \int_{\tau} (g_i f_i h_{0i}) d\tau + \sum_m \Delta Q_m = \Delta \mathcal{E}$$

$$h_0 = h + \frac{c^2}{2} - \text{удельная энтальпия торможения}$$

$$dl = -vdp + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + gdz$$

Принцип сохранения импульса.

$$\sum_i g_i f_i c_i + \frac{d(m \cdot c_{\text{цм}})}{d\tau} = F,$$

$c_{\text{цм}}$ – скорость центра масс КС

F – результирующая внешних сил

Принцип возрастания энтропии. Уравнения энтропийного баланса.



$$\sum_i \Delta s_i + \Delta s_0 \geq 0$$

$\Delta s_0 = \Delta s_{0q} + \Delta s_{0m}$ – изменение энтропии окружающей среды за счет теплообмена (Δs_{0q}) и массообмена (Δs_{0m});

$$\sum_i \Delta s_i = \sum_i \Delta s_i^0 + \sum_i \Delta s_{it} + \Delta s_{\text{охлаждаемого тела}}$$

$\sum_i \Delta s_i^0$ – производство энтропии за счет

необратимых процессов внутри КС;

$\sum_i \Delta s_{it}$ – производство энтропии за счет

нестационарности процессов внутри КС.



Минимальная работа в адиабатных стационарных обратимых процессах в КС.

$$l_{\min} = T_0 (s_{\text{ВХОДА}} - s_{\text{ВЫХОДА}}) - (h_{\text{ВХОДА}} - h_{\text{ВЫХОДА}})$$

Для процессов разделения газовых смесей относительно массовых долей «у»

$$l_{\min} = T_0 \left(s_{\text{ВХОДА}} - \sum_i y_i s_{\text{ВЫХОДА } i} \right) - \left(h_{\text{ВХОДА}} - \sum_i y_i h_{\text{ВЫХОДА } i} \right)$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \text{ — к-нт изобарической сжимаемости}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \text{ — к-нт изотермической сжимаемости}$$

$$\varepsilon_T = \left| -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right| = \frac{1}{\kappa_T} \text{ — модуль объемной упругости}$$

$$\kappa_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \text{ — к-нт адиабатической сжимаемости}$$

$$\varepsilon_s = \left| -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \right| = \frac{1}{\kappa_s} \text{ — модуль адиабатической объемной упругости}$$

$$\alpha = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \text{ — к-нт давления}$$

$$du = c_v dT + p(\alpha T - 1) dv$$

$$dh = c_p dT + v(1 - \beta T) dp$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \beta v dp$$

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \alpha p dv$$

$$a = \sqrt{\left(\frac{c_p}{c_v}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} \quad \text{— скорость звука}$$

Уравнение закона сохранения массы

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_V \rho dV + \int_A \rho \cdot N dA = \int_S \sum_{j=1}^L \dot{M}_j dS$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_V y_i \cdot \rho dV + \int_A y_i \cdot \rho \cdot N dA = \int_S \dot{M}_i dS$$

$$N = (\vec{c} \cdot \vec{n})$$

Уравнение закона сохранения импульса

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_V \rho \cdot \vec{c} dV + \int_A \vec{\Pi} dA + \int_S \vec{\Pi} dS = - \int_S \vec{F}_{\text{трения}} dS$$

$$\vec{\Pi} = p\vec{n} + \rho N\vec{n}$$

Уравнение закона сохранения энергии

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \int_V \left(u + \frac{|c|^2}{2} \right) \cdot \rho dV + \int_A \left(h + \frac{|c|^2}{2} \right) \cdot \rho \cdot N dA = \\ = - \int_S q dS + \int_S \sum_{j=1}^L h_j \cdot \dot{M}_j dS; \end{aligned}$$