

INŻYNIERIA CHEMICZNA

SPIS TREŚCI

Wstęp	15
I. Przepływ płynów jednorodnych	17
1. Ciśnienie w płynach	17
a. Zastosowanie prawa Pascala	17
b. Ciśnienie statyczne	18
c. Parcie w płynach	19
d. Jednostki ciśnienia	20
e. Pomiar ciśnienia	21
f. Automatyczna regulacja ciśnienia	22
2. Lepkość	24
a. Równanie lepkości	24
b. Lepkość dynamiczna i kinematyczna	24
c. Lepkość gazów	25
d. Lepkość mieszanin gazowych	26
e. Lepkość cieczy	27
3. Podstawowe równanie przepływu	29
a. Prędkość przepływu	29
b. Średnia prędkość liniowa	30
c. Kryteria przepływu ustalonego	30
d. Ogólne równanie ciągłości	31
e. Równanie bilansu energii	33
f. Równanie Bernoulliego	35
g. Równanie dla płynu rzeczywistego	36
h. Równanie Naviera-Stokesa	37
4. Opory przepływu	39
a. Analiza wymiarowa oporów	39
b. Kryteria podobieństwa	40
c. Równanie Darcy-Weisbacha	41
d. Opory ruchu laminarnego	42
e. Opory ruchu burzliwego	44
f. Metodyka obliczania oporów	47
g. Naprężenia styczne	50
5. Szczególne rodzaje przepływów	51
a. Przepływ nieizotermiczny	51
b. Przepływ przewodem niekołowym	52
c. Zmiany przekroju i kierunku	52
d. Splywanie warstewkowe cieczy	55
e. Przepływ wzdłuż ściany płaskiej	57
f. Przepływ w poprzek pęku rur	58
g. Ekonomiczna średnica rury	59

6.	Wpływ cieczy ze zbiornika	61
a.	Prędkość wypływu	61
b.	Czas opróżniania zbiornika	62
c.	Ciśnienie statyczne i dynamiczne	63
d.	Wpływ cieczy pod ciśnieniem	63
e.	Czas przebywania cieczy w zbiorniku	64
f.	Pomiar i regulacja poziomu cieczy	64
g.	Dynamika i opóźnienie	66
7.	Charakterystyki pracy pomp	67
a.	Wysokość ssania cieczy	67
b.	Określenie mocy pompy	68
c.	Charakterystyki pomp odśrodkowych	70
d.	Wydajność pompy w danym układzie	73
e.	Charakterystyka pompy rotacyjnej i tłokowej	74
8.	Pomiar i regulacja przepływu	76
a.	Rurka spiętrzająca	76
b.	Zasada zwężki pomiarowej	78
c.	Rotametr	80
d.	Automatyczna regulacja przepływu	81
9.	Ciąg naturalny	82
a.	Zasada ciągu naturalnego	82
b.	Siła ciągu	83
c.	Maksimum wydajności komina	84
d.	Wpływ obniżenia paleniska	85
e.	Kierunki naturalne	86
f.	Zasada pompy mamutowej	88
10.	Technika próżniowa	89
a.	Przewodnictwo próżniowe	89
b.	Przewodnictwo prostej rury	90
c.	Przewodnictwo różnych elementów	91
d.	Przepływ mieszany	92
e.	Opróżnienie zbiornika	93
f.	Charakterystyka pompy olejowej	93
g.	Charakterystyka pompy inżektorowej	95
h.	Charakterystyka pompy dyfuzyjnej	96
i.	Łączenie pompy dyfuzyjnej i olejowej	97
j.	Pomiar próżni	98
II.	Procesy dynamiczne w układach niejednorodnych	100
1.	Procesy z fazą stałą rozdrobnioną	100
a.	Powierzchnia właściwa	100
b.	Porowatość ładunku sypkiego	101
c.	Średnica zastępcza ziarn	102
d.	Kształt ziarna	103
e.	Sita normalne	105
f.	Analiza sitowa	105
g.	Bilans przesiewania	106
h.	Mieszanie materiałów sypkich	107
i.	Wysyp dla materiału ziarnistego	110
j.	Rozdrabnianie ciał stałych	112

k. Stopień rozdrabniania	113
l. Charakterystyki młynów	116
2. Procesy ruchu ciał stałych w płynach	118
a. Opór ośrodka	118
b. Opadanie grawitacyjne	121
c. Klasyfikacja hydrauliczna	123
d. Grawitacyjne odpylanie gazów	126
e. Odpylanie siłami bezwładności	127
f. Odpylanie elektrostatyczne	129
g. Odpylanie ultradźwiękami	131
h. Opadanie zakłócone	132
i. Sedymентация	135
j. Hydrocyklony	138
3. Przepływy przez wypełnienie	138
a. Przepływ płynu przez warstwę ziarnistą	138
b. Przepuszczalność wypełnienia	141
c. Przepływ dwufazowy przez wypełnienie	142
d. Określenie saturacji	144
e. Straty ciśnienia gazu w mokrym wypełnieniu	145
f. Zalewanie wypełnienia	146
g. Obciekanie wypełnienia	147
h. Rozkład cieczy nieruchomej w warstwie sypkiej	148
i. Mokra granulacja	150
j. Przejście ładunku w stan fluidalny	152
k. Zakłócenia fluidyzacji	153
l. Własności fazy fluidalnej	154
4. Filtracja	155
a. Opór filtracyjny	155
b. Filtracja przy stałej grubości warstwy	157
c. Własności osadu	158
d. Opór osadu ściśliwego	159
e. Równanie prędkości filtracji przy zmiennej grubości osadu	159
f. Filtracja pod stałym ciśnieniem	160
g. Filtracja ze stałą prędkością	162
h. Filtracja dwustopniowa	162
i. Przemywanie osadu	163
j. Wydajność cyklu filtracyjnego	163
k. Środki pomocnicze przy filtracji	166
l. Ciągła filtracja	166
m. Filtracja gazowa	168
5. Procesy wirówkowe	169
a. Rozkład cieczy wirowych	169
b. Filtracja w wirówce	170
c. Separacja w wirówkach	172
d. Krytyczne obroty wirówki	174
e. Naprężenie w ścianie wirówki	175
f. Ultrawirówka	177
6. Przepływy dwufazowe	178
a. Transport pneumatyczny	178
b. Przepływ plastyczny	182

c. Opory przepływu plastycznego	183
d. Wylaczanie cieczy plastycznej	184
e. Transport hydrauliczny	186
f. Przepływ mieszaniny cieczy i gazu	187
7. Procesy między gazem i cieczą	189
a. Barbotaż swobodny	189
b. Barbotaż łańcuchowy	190
c. Powierzchnia międzyfazowa przy barbotażu	192
d. Straty ciśnienia przy barbotażu	193
e. Hydraulika pólek barbotażowych	194
f. Zasady flotacji	196
g. Metoda pianowa	198
h. Atomizacja cieczy	199
i. Mokre odpylanie i odemglanie gazów	203
j. Odpylanie w skrubierze Venturiego	205
k. Ruch kropli cieczy w cieczy	206
l. Przeciwprądowy przepływ dwóch cieczy	207
8. Mieszanie	208
a. Mieszanie cieczy	208
b. Zużycie mocy na mieszanie	209
c. Intensywność mieszania	211
d. Mieszanie cieczy i gazu	212
e. Mieszanie podczas przepływu w rurze	213
f. Dynamika mieszania idealnego	214
g. Dynamika przy przepływie przez rurę	216
h. Dynamika mieszania przepływowego w wypełnieniu	218
III. Procesy natury termodynamicznej	220
1. Własności gazów pod ciśnieniem	220
a. Gęstość gazu rzeczywistego	220
b. Ciepło molowe gazu	224
c. Entalpia gazu rzeczywistego	227
d. Entropia gazu rzeczywistego	231
e. Aktywność gazów rzeczywistych	234
f. Prężność pary nasyconej	236
g. Ciepło parowania	239
h. Określenie parametrów krytycznych	240
2. Wykresy termodynamiczne	241
a. Rodzaje wykresów	241
b. Wykres (p, V)	241
c. Wykres (T, S)	244
d. Wykres (i, S)	248
e. Wykres (p, i)	250
f. Wykres (T, i)	251
3. Przepływy gazowe	252
a. Odwracalna ekspansja gazu przy wypływie	252
b. Ekspansja nieodwracalna (dławienie)	256
c. Efekt Joule-Thomsona	258
d. Izotermiczny nieodwracalny przepływ gazu	260
4. Problemy procesów ciśnieniowych	263
a. Praca techniczna sprężania	263

b. Sprężanie izotermiczne	264
c. Sprężanie adiabatyczne	266
d. Sprężanie politropowe	267
e. Wpływ przestrzeni szkodliwej przy sprężaniu	269
f. Sprężanie wielostopniowe	271
g. Naprężenia w naczyniach grubościennych	272
h. Naprężenie termiczne w naczyniu grubościennym	273
i. Naprężenia ciśnieniowo-termiczne	274
5. Procesy chłodnicze	275
a. Zasada cyklu chłodniczego Carnota	275
b. Cykl rzeczywisty Rankina	276
c. Cykl dwufazowy	277
d. Cykl dwustopniowy	279
e. Inne cykle chłodnicze	280
f. Minimalna praca chłodzenia	281
g. Skraplanie gazów metodą Lindego	284
h. Nieodwracalności cyklu Lindego	286
i. Ulepszenia cyklu Lindego	288
j. Metoda Claude'a	291
IV. Procesy ciepłe	293
1. Przewodzenie ciepła	293
a. Równanie przewodzenia	293
b. Miara przewodnictwa cieplnego	294
c. Przewodnictwo ciał stałych	295
d. Przewodnictwo ciepłe gazów	296
e. Przewodzenie ciepłe cieczy	299
f. Przewodzenie w prostych układach	299
g. Przewodzenie ścian wielowarstwowych	302
h. Szczególne przypadki przewodzenia	304
i. Jednoczesne wytwarzanie i przewodzenie ciepła	304
j. Równanie różniczkowe przewodzenia nieustalonego	305
k. Nieustalone przewodzenie ciepła w płycie	307
l. Zawartość ciepła w płycie	309
m. Metoda graficzna rozkładu temperatur w płycie	311
n. Nieustalone przewodzenie w innych bryłach	312
2. Promieniowanie ciepłe	315
a. Promieniowanie ciała czarnego	315
b. Promieniowanie ciał rzeczywistych	317
c. Promieniowanie gazów	318
d. Promieniowanie między powierzchniami czarnymi	322
e. Czynniki geometryczne	324
f. Wpływ ścian odbijających	327
g. Wpływ emisyjności powierzchni czynnych	328
h. Izolacja przed promieniowaniem	329
i. Ogrzewanie promiennikowe	330
3. Konwekcja ciepła	334
a. Zasady konwekcji ciepła	334
b. Równanie różniczkowe konwekcji	336
c. Kryteria podobieństwa konwekcji	337

d. Konwekcja wymuszona, burzliwa	339
e. Konwekcja wymuszona laminarna	340
f. Konwekcja naturalna	341
g. Wysokie prędkości przepływu	345
h. Wrzenie cieczy	346
i. Konwekcja przy wrzeniu cieczy	349
j. Wrzenie cieczy w rurkach	352
k. Kondensacja pary	355
l. Analogia wnikania ciepła i pędu	358
4. Problemy wymiany ciepła	360
a. Intensywność przenikania ciepła	360
b. Określenie powierzchni grzejnych	365
c. Określenie temperatur wylotowych w wymienniku	369
d. Optima pracy wymiennika	370
e. Określenie przepływu dla żadanego podgrzania	372
f. Ogrzewanie i chłodzenie cieczy w zbiornikach	373
g. Izolacja cieplna	377
h. Regeneracja ciepła	378
i. Krzepnięcie i topnienie	382
j. Ciepło przy fluidyzacji	385
k. Specjalne metody ogrzewania i chłodzenia	388
l. Regulacja automatyczna procesów cieplnych	392
V. Procesy przemian fazowych	395
1. Zateżnienie roztworów	395
a. Wykresy fazowe	395
b. Wykresy entalpowe	396
c. Reguły wykresu entalpowego	400
d. Bilans wyparki jednodziałowej	403
e. Bilans wyparki mechanicznej	405
f. Wyparowanie wielostopniowe	407
g. Straty temperaturowe w wyparce	408
h. Metoda graficzna obliczenia wyparki	410
i. Zasady automatycznej regulacji wyparki	412
j. Zateżnienie przez samooodparowanie	413
2. Krystalizacja	415
a. Wykresy fazowe krystalizacji	415
b. Wykresy entalpowe krystalizacji	417
c. Prędkość krystalizacji	421
d. Mieszanki mrozzące	423
e. Krystalizacja przez chłodzenie	424
f. Wykresy entalpowe krystalizacji z fazą parową	427
g. Krystalizacja przez odparowanie	428
h. Krystalizacja wielostopniowa	430
i. Reguły wykresu trójkątnego	431
j. Roztwory dwóch soli	432
k. Krystalizacja frakcjonowana soli o wspólnym jonie	434
3. Destylacja	436
a. Wykresy fazowe ciecz-para	436
b. Obliczenie równowagi destylacyjnej	440

c. Destylacyjne wykresy entalpowe	446
d. Układy z ograniczoną rozpuszczalnością	450
e. Układy wieloskładnikowe	453
f. Destylacja równowagowa	456
g. Destylacja prosta różniczkowa	459
h. Destylacja z parą wodną	463
4. Procesy sorpcyjne (równowagi)	470
a. Rozpuszczalność gazów w cieczy	470
b. Obliczanie równowagi absorpcyjnej	472
c. Efekty cieplne absorpcji	476
d. Chłodziarki absorpcyjne	478
e. Określenie równowagi absorpcyjnej ze znajomości reakcji chemicznej występującej w cieczy	482
f. Uwzględnienie lotności rozpuszczalnika i rozpuszczalności gazu obojętnego	485
g. Równowaga adsorpcyjna	486
h. Efekty cieplne adsorpcji	488
5. Proces ekstrakcji	489
a. Wykresy fazowe ekstrakcyjne	489
b. Ekstrapolacja cięciw równowagi	493
c. Bezwzględne obliczanie cięciw na danej krzywej granicznej	495
d. Ekstrakcja jednostopniowa	496
e. Ługowanie ciał stałych	499
VI. Procesy stopniowane	501
1. Rektyfikacja	501
a. Koncepcja kolumny rektyfikacyjnej	501
b. Bilans cieplny kolumny rektyfikacyjnej	504
c. Praca rozdzielania odwracalnego	508
d. Analiza pracy kolumny rektyfikacyjnej	510
e. Określenie liczby pól	515
f. Dyskusja rektyfikacji	518
g. Zmienna molowość	520
h. Odciąganie boczne	524
i. Ogrzewanie bezprzeponowe	527
j. Przechłodzenie odcieku	529
k. Rektyfikacja periodyczna	530
l. Sprawność pól	533
m. Destylacja ekstrakcyjna	536
n. Destylacja układów o ograniczonej rozpuszczalności	538
o. Destylacja azeotropowa	539
p. Rektyfikacja wieloskładnikowa	542
r. Rektyfikacja z pompą cieplną	548
s. Automatyzacja rektyfikacji	551
2. Ekstrakcja stopniowana	551
a. Ekstrakcja wielokrotna	551
b. Zasada ekstrakcji przeciwprądowej	554
c. Dyskusja ekstrakcji przeciwprądowej	558
d. Ekstrakcja z zastosowaniem powrotu	561
e. Ekstrakcja selektywna	563
f. Ługowanie stopniowane	566

3. Absorpcja stopniowana	567
a. Bilans absorpcji	567
b. Określenie liczby pól przy absorpcji	568
c. Sprawność pól absorpcyjnych	570
d. Absorpcja wieloskładnikowa stopniowana	571
e. Desorpcja stopniowana	573
VII. Procesy natury kinetycznej	574
1. Prawo przenikania masy	574
a. Równania dyfuzji	574
b. Współczynniki dyfuzji	577
c. Równanie różniczkowe przenikania masy	581
d. Równania doświadczalne przenikania masy	582
e. Przenikanie masy między fazami	584
f. Uogólnienie współczynników kinetycznych	588
g. Ważniejsze przypadki przenikania masy	590
h. Analogia równań teoretycznych przepływu, ciepła i masy dla ruchu laminarnego	592
i. Analogie masy, ciepła i przepływu w ruchu burzliwym	594
j. Równanie dyfuzji z reakcją chemiczną	598
2. Absorpcja ciągła	600
a. Bilans absorpcji	600
b. Metoda graficzna obliczania absorpcji	603
c. Analityczne obliczanie absorpcji	606
d. Obliczanie dla większych stężeń	608
e. Absorpcja czystego składnika	610
f. Wpływ temperatury na absorpcję	611
g. Wpływ ciśnienia na absorpcję	612
h. Ciągła absorpcja wieloskładnikowa	613
i. Absorpcja z reakcją chemiczną	614
3. Destylacja ciągła (nie stopniowana)	617
a. Zasada procesu w kolumnie wypełnionej	617
b. Obliczanie kolumn	617
c. Obliczanie wysokości za pomocą liczby pól teoretycznych	619
d. Destylacja molekularna	620
e. Destylacja dwuskładnikowa do strumienia gazu obojętnego	622
f. Aparaty mechaniczne do destylacji	623
4. Ekstrakcja ciągła (nie stopniowana)	624
a. Kinetyka ekstrakcji ciągłej	624
b. Obliczanie wysokości kolumn	625
c. Ekstrakcja pulsacyjna	628
VIII. Procesy suszarnicze (masy i ciepła)	629
1. Klimatyzacja powietrza	629
a. Wykres fazowy (t, X)	629
b. Adiabaty na wykresie (t, X)	630
c. Linie objętości wilgotnej	632
d. Gęstość powietrza podczas adiabatycznego nawilżania	633
e. Zasady psychrometrii	633
f. Odwracalne przeponowe chłodzenie powietrza wilgotnego	636
g. Nieodwracalne chłodzenie powietrza wilgotnego	638

h. Nawilżanie z recyrkulacją	640
i. Przeciwprądowe nawilżanie powietrza	642
j. Określenie stanów powietrza przy nawilżaniu przeciwprądowym	645
k. Chłodzenie gorącej wody	646
l. Suszenie powietrza	647
m. Współprądowy proces nawilżania lub suszenia powietrza	649
n. Klimatyzacja sanitarna	651
2. Termodynamika suszenia	652
a. Wykres suszarniczy ($i-x$)	652
b. Zakres mgły na wykresie ($i-x$)	654
c. Zakres niskich temperatur na wykresie ($i-X$)	655
d. Mieszanie strumieni powietrza wilgotnego	657
e. Mieszanie powietrza z wodą lub parą	659
f. Przeponowe chłodzenie powietrza	661
g. Bilans suszenia adiabatycznego	662
h. Bilans suszenia z zagrzewaniem wewnętrznym	663
i. Suszenie wielostopniowe	665
j. Suszenie z recyrkulacją	666
k. Suszenie z regeneracją ciepła	667
l. Wymrażanie par przez mieszanie	668
m. Entropia powietrza wilgotnego	669
n. Wykres ($S-X$) dla powietrza wilgotnego	670
o. Ekspansja adiabatyczna powietrza wilgotnego	671
p. Nieodwracalności procesu suszenia	672
r. Suszarki z wkładem pracy	674
3. Ruch masy i ciepła przy suszeniu	675
a. Równowaga suszarnicza	675
b. Prędkość suszenia	679
c. Wilgotność krytyczna przy suszeniu dyfuzyjnym	683
d. Współczynnik suszarniczy suszenia dyfuzyjnego	685
e. Suszenie materiałów ziarnistych	686
f. Zmienne warunki suszenia przeciwprądowego	687
g. Suszenie próżniowe i sublimacyjne	692
h. Suszenie promiennikowe	694
i. Suszenie pojemnościowe	696
j. Suszenie fluidyzacyjne	697
k. Inne metody suszenia	698
IX. Problemy reaktorów chemicznych	700
1. Bilansowanie procesów chemicznych	700
a. Bilans materiałowy reakcji prostej	700
b. Bilans materiałowy reakcji wyższego stopnia	701
c. Bilans cieplny reakcji	702
d. Efekt cieplny reakcji ΔH	705
2. Równowaga w procesach chemicznych	706
a. Stała równowagi w gazach	706
b. Obliczanie równowagi reakcji	708
c. Określanie stopnia konwersji w równowadze	710
d. Wykres entalpowy Bosnjakovića	714

e. Przemiany na wykresie entalpowym	716
f. Wykresy entalpowe Bosnjakoviča dla reakcji niestechiometrycznej	720
3. Kinetyka procesów chemicznych	722
a. Zasady kinetyki chemicznej	722
b. Reaktor periodyczny	725
c. Reaktor ciągły z mieszaniem idealnym	726
d. Reaktor bateryjny (kaskadowy)	727
e. Reaktor półperiodyczny	730
f. Reaktor rurowy	731
g. Straty ciśnienia w reaktorze rurowym	733
h. Rozdział czasu przebywania w reaktorze	735
i. Nieizotermiczna reakcja z idealnym mieszaniem	737
j. Nieizotermiczny reaktor rurowy	739
k. Reaktory autotermiczne	740
l. Wybór reaktora	742
m. Optymalizacja temperaturowa reaktora	744
n. Ekonomia pracy reaktora	746
Literatura danych empirycznych	748
Skorowidz	749

Rozwój inżynierii chemicznej w ostatnich latach stwarza potrzebę ciągłych modyfikacji metody jej nauczania. Metoda ta musi objąć nowo opracowane działy inżynierii chemicznej, dać systematykę umożliwiającą najłatwiejsze studiowanie, oraz właściwe ustawienie treści w stosunku do całokształtu programu studiów chemiczno-technicznych.

Zakres tematyczny inżynierii chemicznej został ostatnio wzbogacony wnioskami z teorii reaktorów chemicznych, uwzględnionymi we właściwej proporcji w IX rozdziale niniejszej książki. Zwiększył się też wpływ metodyki termodynamicznej opracowanej głównie przez Bośniakovića, uwzględnionej w rozdziale V oraz części rozdziału III.

Książka ta ma charakter kursu ogólnego inżynierii chemicznej, dla studentów wydziałów chemiczno-technologicznych, a również w części dla studiujących specjalnie inżynierię chemiczną. Dlatego zastosowano systematykę przedmiotu, nie odpowiadającą formalnemu podziałowi na operacje i procesy przemysłowe, ale logicznie grupującą problematykę w zespoły o wspólnym, w sensie poznawczym, punkcie ciężkości. Umożliwia to opanowanie niedużym wysiłkiem bardzo obszernej treści inżynierii chemicznej w zakresie dającym pogląd na stan obecny tej dziedziny techniki i umożliwiającym studiowanie oryginalnej literatury badawczej. Podział ten ujmuje w rozdziale I problemy związane z przepływami płynów jednorodnych, opartych głównie na prawach klasycznej mechaniki płynów. W rozdziale II omówiono płyny niejednorodne, gdzie silny akcent jest obecnie położony na danych empirycznych. W rozdziale III ujęto procesy, których punkt ciężkości oparty jest na prawach klasycznej termodynamiki, a zwłaszcza związany z pojęciami nieodwracalności. W rozdziale IV omówiono całość praw przenikania ciepła. W rozdziale V — ujęto procesy oparte głównie na prawach równowag międzyfazowych i wieloskładnikowych, a więc na podstawowych prawach chemii fizycznej. Rozdział VI obejmuje procesy wielostopniowe (rektyfikacje, absorpcję, ekstrakcję) — ujęte jednakową metodyką rachunkowo-graficzną. Procesy, w których istota ich traktowania leży po stronie kinetyki ruchu masy (np. procesy w kolumnach wypełnionych), stanowią treść rozdziału VII. W rozdziale VIII omówiono procesy jednoczesnego ruchu masy i ciepła jaki ma miejsce przy suszeniu gazów i ciał stałych. Wreszcie rozdział IX poświęcony jest problemom techniczno-inżynieryjnym reaktorów chemicznych.

W pracy założono, że czytelnik posiada przygotowanie ze znacznej części kursu ogólnego chemii fizycznej, oraz kursu aparatury chemicznej (jakościowego opisu ważniejszych procesów i aparatów do nich stosowanych).

Programy studiów chemiczno-technologicznych nie obejmują osobnych wykładów z mechaniki płynów i termodynamiki technicznej, stąd w części rozdziału I i III podano niezbędne wiadomości z tych dziedzin aczkolwiek nie należą one do zakresu właściwej inżynierii chemicznej.

Ze względu na konieczność zachowania pewnego związku z wyodrębniającymi się obecnie nowymi przedmiotami: automatyzacją procesową i ekonomiką procesową, wprowadzono w odpowiednich miejscach w sposób raczej jakościowy pewne elementy tych obu nowych dyscyplin.

W związku z charakterem podręcznikowym pracy unikano możliwie danych dyskusyjnych wymagających odsyłaczy literaturowych. Załączony wykaz pozycji literaturowych dotyczy głównie rozdziału II, w którym poruszono problemy operujące danymi empirycznymi.

Należy również pamiętać, że treść książki stanowi pierwszy etap poznania inżynierii chemicznej. Etap następny i niezbędny to zadania rachunkowe (pół-projektowe) pozwalające czynnie opanować metody obliczania przebiegu procesów. Ostatecznym bowiem celem każdej nauki technicznej jest możliwość przewidywania za pomocą metod matematycznych.

I. PRZEPŁYW PŁYNÓW JEDNORODNYCH

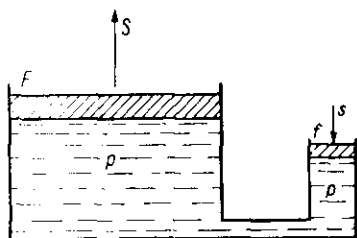
1. Ciśnienie w płynach

a. **Zastosowanie prawa Pascala.** Płyny czyli ciecze, lub gazy podlegają działaniu dwóch rodzajów sił. Są to siły powierzchniowe, spowodowane działaniem zewnętrznym, np. tłoka, oraz siły masowe związane z masą płynu, np. siłą ciężkości, bezwładności. W wyniku tego na różniczkową powierzchnię dF umieszczoną w płynie działa siła, lub parcie dS . Za pomocą tych wielkości określa się ciśnienie p w płynie

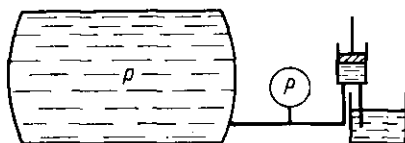
$$p = \frac{dS}{dF} \quad [I-1]$$

Ciśnienie jest skalarem, a więc nie zależy od kierunku ustawienia powierzchni na którą działa.

Jeżeli na płyn działają tylko siły powierzchniowe, tzn. siły masowe są znikomo małe, tak że mogą być pominięte, wówczas ciśnienie ma jednakową wartość w każdym miejscu płynu (prawo Pascala). Na zasadzie tego prawa jest oparte działanie prasy hydraulicznej (rys. I-1). Niewielka



Rys. I-1. Zasada prasy hydraulicznej



Rys. I-2. Próba wodna

siła s — działająca na mały tłok o powierzchni f — w pompie, wytwarza w cieczy (woda, olej) ciśnienie P . To samo ciśnienie działa również na duży tłok o powierzchni F w prasie, wytwarzając dużą siłę S . Ciśnienie p można przedstawić następująco:

$$p = \frac{s}{f} = \frac{S}{F} \quad [I-2]$$

Wynika stąd, że stosunek sił (S/s) jest równy stosunkowi powierzchni tłoka (F/f).

Podobna sytuacja zachodzi też podczas próby wodnej wytrzymałości naczyń ciśnieniowych (rys. I-2). Po całkowitym wypełnieniu naczynia wodą, za pomocą pompki, działaniem małej siły można wytworzyć wysokie ciśnienie. To samo ciśnienie, przewyższające znacznie przewidywane ciśnienie robocze pojawi się też w badanym naczyniu. Stosowanie cieczy a nie gazu, podczas próby (podobnie jak i w prasie hydraulicznej), jest spowodowane niemal zupełną nieściśliwością cieczy. Stąd też w razie pęknięcia naczynia podczas próby nie nastąpi wybuch (podmuch na otoczenie), co miałooby miejsce przy zastosowaniu ściśliwego gazu.

b. Ciśnienie statyczne. Uwzględnienie sił masowych w płynie oznacza zależność ciśnienia od miejsca (niestosowalność prawa Pascala). Najczęściej siłą masową jest ciężar płynu, co powoduje zmienność ciśnienia z wysokością. Weźmy pod uwagę nieruchomy, różniczkowy prostopadłościan płynu o krawędziach: dx , dy , dz , a więc posiadającego objętość ($dx \cdot dy \cdot dz$). Jeżeli ciężar właściwy płynu jest γ , wówczas siła ciężkości działająca w kierunku pionowej osi z , ale w dół (kierunek ujemny), wyniesie: $(-\gamma dx \cdot dy \cdot dz)$. Powierzchnie ścian poziomych wynoszą $(dx \cdot dy)$. Na dolną ścianę z tych powierzchni działa ciśnienie p , a więc siła ($p \cdot dx \cdot dy$). Na drugą ścianę poziomą działa ciśnienie $(p + dp)$, a więc siła w kierunku przeciwnym — $(p + dp) dx \cdot dy$. Ponieważ siła masowa działa tu tylko w kierunku osi z , więc różniczka ciśnieniowa jest spowodowana tylko zmianą współrzędnej z . W kierunkach poziomych nie ma tu więc zmian. Ponieważ rozpatrujemy płyn nieruchomy, więc suma omówionych sił musi być równą zeru

$$p \cdot dx \cdot dy - (p + dp) dx \cdot dy - \gamma \cdot dx \cdot dy \cdot dz = 0 \quad [I-3]$$

Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe zależności ciśnienia w płynie od wysokości

$$\frac{dp}{dz} = -\gamma \quad [I-4]$$

W przypadku nieściśliwej cieczy ($\gamma = \text{const}$) równanie to można scałkować otrzymując wartość ciśnienia p na poziomie z , jeżeli znane jest ciśnienie p_0 na poziomie z_0 ,

$$p = p_0 + (\gamma_0 - \gamma) z \quad [I-5]$$

Zwykle przyjmuje się poziom z_0 dla zwierciadła cieczy ($z < z_0$). Równanie to wskazuje, że ciśnienie w cieczy nieruchomej zależy tylko od wysokości, a nie od kształtu naczynia. Stąd też w naczyniu połączonym (U-rurka) napełnionym nieruchomą cieczą, ciśnienia na tym samym po-

ziomie w obu ramionach muszą być jednakowe mimo, że w każdym z ramion na powierzchni cieczy może działać inne ciśnienie zewnętrzne.

W przypadku gazów ciężar właściwy zależy od ciśnienia (ściśliwość). Zależność ta dla stałej temperatury i gazu traktowanego jako doskonały, stosownie do prawa Boyla, przedstawia się następująco:

$$\gamma = \frac{\gamma_o}{p_o} \cdot p \quad [I-6]$$

Gdzie γ_o — ciężar właściwy pod ciśnieniem p_o .

Uwzględniając tę zależność w równaniu (I-4) otrzymamy formułę barometryczną określającą zależność ciśnienia gazu od wysokości

$$p = p_o \cdot \exp \left[- \frac{(z - z_o) \cdot \gamma_o}{p_o} \right] \quad [I-7]$$

Jednak w przypadku niezbyt wysokich słupów gazu można pominąć jego ściśliwość i w przybliżeniu stosować równanie [I-5].

c. Parcie w płynach. Parcie w płynach na określoną powierzchnię jest siłą, a więc wektorem, którą według zależności [I-1] można przedstawić następująco:

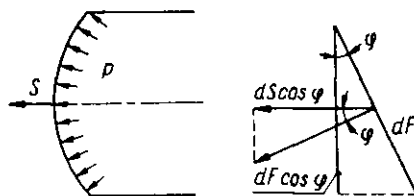
$$S = \int p dF \quad [I-8]$$

Parcie działające na poziome dno zbiornika jest iloczynem tej powierzchni i ciśnienia na tym poziomie. Natomiast parcie cieczy na boczną, pionową ścianę zbiornika o powierzchni F stosownie do wyrażen [I-8] i [I-5] wynosi

$$S = p_o F + \gamma \int_z^0 z \cdot dF \quad [I-9]$$

Gdzie p_o — ciśnienie działające na zwierciadło cieczy ($z_o = 0$).

Znając zależność wielkości powierzchni od poziomu z ($z < 0$), co warunkuje sytuację geometryczną, można całkę obliczyć.



Rys. I-3. Parcie na powierzchnię wypukłą

W przypadku ścian wypukłych, np. dennic walczków interesuje nas wypadkowa parcia w kierunku osi walczaka (rys. I-3). Na element róż-

niczki tej powierzchni dF w kierunku do niej normalnym działa siła parcia dS równa iloczynowi: $p dF$. Składowa tej siły w kierunku osi walczaka wynosi $dS \cos \varphi$, gdzie φ oznacza kąt między powierzchnią dF i płaszczyzną prostopadłą do osi walczaka. Stąd też wynika następująca zależność

$$dS \cos \varphi = (p dF) \cos \varphi = p (dF \cos \varphi) \quad [I-10]$$

Wyraz $(dF \cos \varphi)$ oznacza rzut elementu dF na omawianą płaszczyznę. Stąd też wnioskujemy, że parcie w kierunku osi walczaka jest równe iloczynowi ciśnienia i powierzchni rzutu dennicy na płaszczyznę normalną do tej osi. Promień krzywizny dennicy nie wpływa zatem na wartość parcia w omawianym kierunku.

Jeżeli bryła jest całkowicie zanurzona w płynie, wówczas wypadkowa parcia jest skierowana do góry, czyli w kierunku przeciwnym do działania siły ciężkości. Według prawa Archimedesesa jest ona równa iloczynowi objętości bryły v , oraz ciężaru właściwego płynu γ . Analogiczny iloczyn $(v \gamma_s)$, gdzie γ_s — to ciężar właściwy bryły, oznacza ciężar bryły. Stąd wypadkowa ciężaru i wyporu wynosi

$$S = v(\gamma_s - \gamma) \quad [I-11]$$

Równanie to podaje ciężar bryły w danym płynie.

d. Jednostki ciśnienia. Stosownie do przyjętego układu MKS jednostek miar, podstawową jednostką siły jest 1 niuton — N, czyli siła nadająca masie 1 kg przyspieszenia 1 m/sec². Jest on zatem równy: 10⁵ dyn, a 9,81 razy mniejszy od 1 kG siły (lub Kiloponda — czyli siły nadającej masie 1 kg przyspieszenie 9,81 m/sec²). Miano niutona wyraża się zatem jako: kg·m/sec².

Stąd też wynika jednostka ciśnienia: niuton na metr kwadratowy. Jest on równy: 10 dyn/cm², czyli 10 bariom (1 bar to 10⁵ bariów). Jednostka ta (N/m²) jest 9,81 razy mniejsza od 1 kG/m² (1 kG/m² = 9,81 N/m²). Stąd też wynika że atmosfera techniczna (at), czyli: 1 kG/cm² = 9,81·10⁴ N/m².

Na zasadzie równania [I-5] można też wyrazić ciśnienie wysokością słupa określonej cieczy (najczęściej wody, lub rtęci).

Iloczyn tej wysokości ($z_0 - z$) i ciężaru właściwego cieczy daje ciśnienie. W przypadku wody jej gęstość ϱ wynosi 10³ kg/m³. Ciężar właściwy γ jest związany z gęstością analogicznie jak siła z masą

$$\gamma = \varrho \cdot g \quad [I-12]$$

gdzie g — przyspieszenie siły ciężkości (normalna: 9,81 m/sec²).

Ciężar właściwy wody zatem: 9,81·10³ kg/m³·sec². Ciśnienie wywierane przez 1 m słupa wody wywiera więc: 9,81·10³ kg/m·sec², a przez 1 mm słupa wody: 9,81 N/m², (czyli 1 kg/m²). Ciśnienie słupa wody o wysokości

10 m wynosi stąd $9,81 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$, czyli 10^4 kg/m^2 , 1 kg/cm^2 , lub jedna atmosfera (at).

Analogicznie można wykazać, że 1 mm słupa rtęci, czyli 1 tor (Tr) wywiera ciśnienie $133,3 \text{ N/m}^2$, zaś 735 mm sł. Hg oznacza $9,81 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$, czyli 1 at.

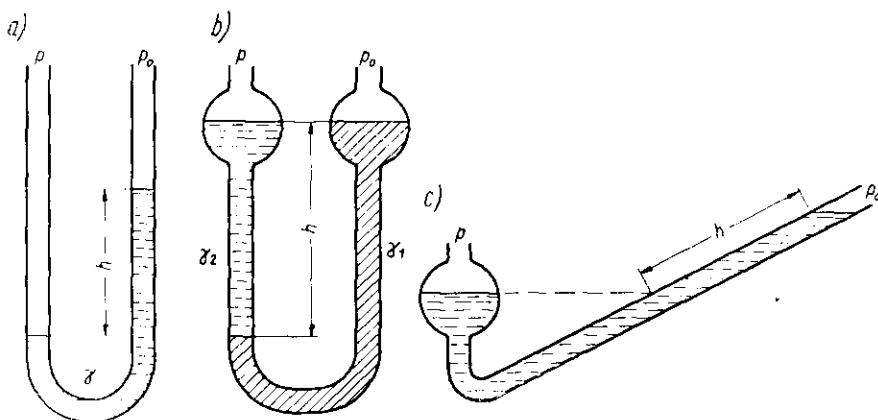
Normalne ciśnienie atmosferyczne może być wyrażone liczbami: $1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 1,013 \text{ bar} = 1,033 \text{ kG/cm}^2 = 10,33 \text{ m sł. wody} = 760 \text{ mm sł. Hg}$.

W literaturze angielskiej ciśnienie jest wyrażone w funtach na cal kwadratowy (lb/sq in). Uwzględniając, że 1 funt to $0,4536 \text{ kG}$, zaś 1 cal = 2,54 cm można stwierdzić, że $1 \text{ lb/sq in} = 6 \cdot 90 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 = 7,05 \cdot 10^{-2} \text{ kG/cm}^2$ (at).

c. Pomiar ciśnienia. Pomiar ciśnienia polega najczęściej na określeniu wartości względnej (różnicy ciśnień). Najprostszym urządzeniem jest manometr cieczowy (U-rurka), przedstawiony na rys. I-4a. Ciśnienie na poziomie meniska niższego słupa stosownie do równania [I-5] wynosi

$$p = p_0 + h \cdot \gamma \quad [\text{I-13}]$$

gdzie p_0 — ciśnienie nad wyższym słupem (np. atmosferyczne), h — różnica poziomów słupów cieczy manometrycznej (odczyt), zaś γ — ciężar właściwy cieczy manometrycznej.



Rys. I-4. Manometry różnicowe, rurkowe

W przypadku małych wartości h wygodnie jest stosować manometr ukośny (rys. I-4c). Różnica ciśnień ($p - p_0$) wynosi wówczas

$$p - p_0 = \gamma \cdot h \cdot \sin \varphi \quad [\text{I-14}]$$

Przy zastosowaniu małego kąta φ , można otrzymać duże wskazania h .

Drugi sposób polepszenia odczytu dla małych różnic ciśnienia, polega na użyciu manometru dwucieczowego (rys. I-4b) z cieczami o ciężarach

właściwych γ_1 i γ_2 . Ciśnienie na poziomie zetknięcia się obu cieczy wyrazi się następująco:

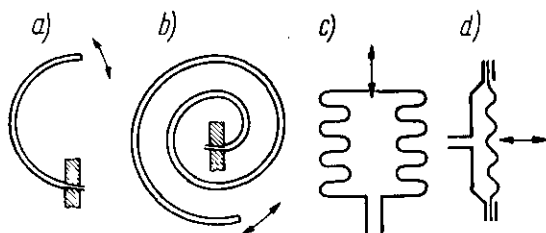
$$p + \gamma_2 \cdot h = p_0 + \gamma_1 \cdot h \quad [I-15]$$

Stąd poszukiwana różnica ciśnień:

$$p - p_0 = h(\gamma_1 - \gamma_2) \quad [I-16]$$

Dobierając nie mieszające się ciecz o małej różnicy ciężarów właściwych można uzyskać duże wskazanie h , dla małej różnicy ciśnień ($p - p_0$). Manometr taki posiada dwa dość duże zbiorniczki cieczy (podobnie jak manometr ukośny na jednym ramieniu), aby zachować w nich niemal stały poziom cieczy, mimo zmian ciśnienia.

Odrębną grupę manometrów stanowią przyrządy, w których zmiana ciśnienia płynu wywołuje elastyczne odkształcenie komory zawierającej ten płyn. Komora ta jak wskazano na rys. I-5 może mieć kształt: zagiętej



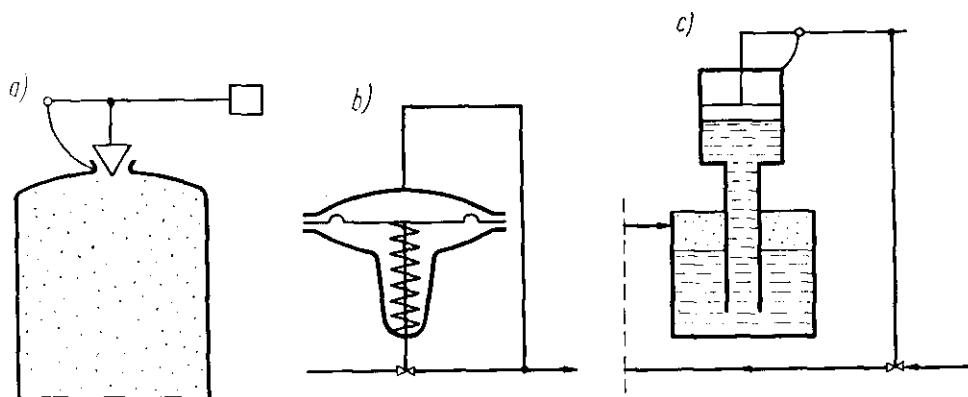
Rys. I-5. Manometry komorowe

spiralnie (a, b) rurki o przekroju owalnym, mieszka harmonijki (b), lub puszkki z membraną (d). Odkształcenia komory są przenoszone na skalę za pomocą mechanizmu dźwigni i kół zębnych.

f. Automatyczna regulacja ciśnienia. Automatyczna regulacja ciśnienia polega głównie na jego stabilizacji. Przykłady samoczynnych regulatorów tj. nie zasilanych energią z zewnątrz podano na rys. I-6a,b,c. Może to być zawór bezpieczeństwa na zbiornikach (a). Zawór może też utrzymywać stałe ciśnienie na przewodzie podczas przepływu (b). Ustawienie zaworu zależy w tym przypadku od ciśnienia za zaworem. W samoczynnym regulatorze hydraulicznym (c), stosowanym do stabilizacji ciśnienia w kotłach kolumn destylacyjnych, ustawienie tłoka zależy od ciśnienia w aparacie, a stąd i zaworu doprowadzającego parę do tego aparatu, (wzrost ciśnienia w aparacie powoduje częściowe przymknięcie zaworu).

Wielkie regulatory działają kosztem doprowadzonej z zewnątrz energii. Najczęściej w technice chemicznej jest to energia sprężonego powietrza (regulatory pneumatyczne).

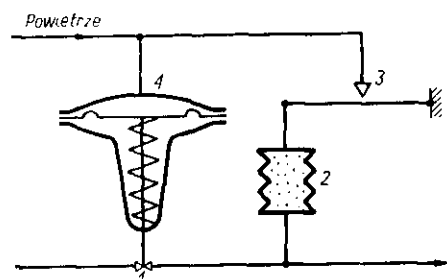
Zależnie od ciśnienia za zaworem (rys. I-7) manometr mieszkowy 2 otwiera, lub przymyka dyszę wylotową 3, na przewodzie sprężonego powietrza. Wywołuje to zmianę ciśnienia nad membraną 4, co powoduje odpowiednie ustawienie zaworu regulującego 1.



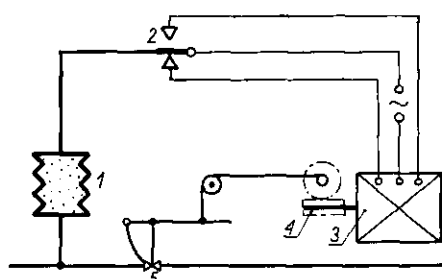
Rys. I-6. Samoczynne regulatory ciśnienia

W regulatorze elektrycznym (rys. I-8) manometr 1 włącza, lub wyłącza styki 2, zamykając odpowiedni obwód elektryczny, co powoduje zmianę kierunku obrotów silnika 3. Za pośrednictwem ślimaka 4, wywołuje to zmianę ustawienia zaworu 5.

Regulator hydrauliczny (rys. I-9) działa za pomocą mechanizmu tłoczkowego rozrządowego 1, skierowującego olej pod ciśnieniem na jedną lub drugą stronę tłoka 2, zależnie od ciśnienia w manometrze 3. Powoduje to zmianę ustawienia zaworu regulującego 4.



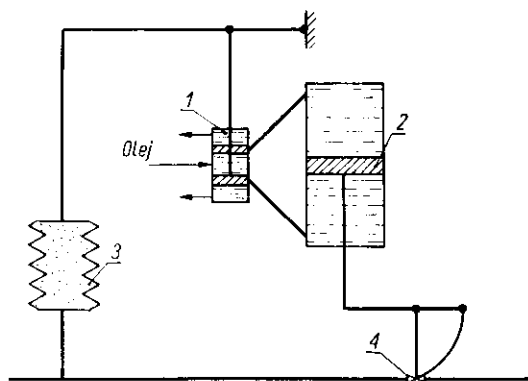
Rys. I-7. Pneumatyczny regulator ciśnienia



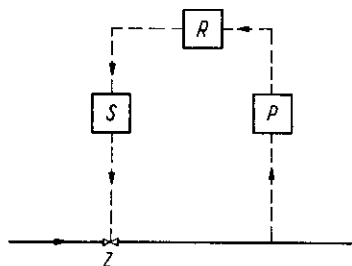
Rys. I-8. Elektryczny regulator ciśnienia

Ogólny uproszczony schemat regulacji ciśnienia (rys. I-10) obejmuje czujnik P — (manometr), mechanizm rozrządowy R (dysza, kontakty, mechanizm tłoczkowy), siłownik S (membrana ze sprężyną, cylinder z ole-

jem, silnik elektryczny), oraz mechanizm wykonawczy Z (zawór). Ciśnienie może być stabilizowane przed, lub za zaworem, zależnie od umieszczenia czujnika.



Rys. I-9. Hydrauliczny regulator ciśnienia



Rys. I-10. Schemat ogólny regulacji ciśnienia

2. Lepkość

a. Równanie lepkości. Przepływowi płynu rzeczywistego towarzyszą straty energii. Występują one również podczas przepływu przewodami o zupełnie gładkich ścianach. Przyczyną tych strat jest zatem nie tyle tarcie o ścianę przewodu, lecz tarcie wewnętrzne płynu, zwane lepkością.

Doświadczenie wykazuje, że dla przesunięcia płytki leżącej na warstwie cieczy należy przyłożyć siłę styczną S , która jest proporcjonalna do wielkości tej powierzchni F , prędkości jej przesuwania u , oraz odwrotnie proporcjonalną do grubości warstewki cieczy x . Zależność tę w sposób bardziej ścisły przedstawia równanie lepkości Newtona

$$\sigma = -\mu \frac{du}{dx} \quad [I-17]$$

gdzie σ — to naprężenie styczne w płynie równe stosunkowi S/F .

Współczynnik proporcjonalności μ zwany lepkością dynamiczną, stanowi ważną dla techniki własność płynu. Znak „minus” powodują przeciwny kierunki wielkości wektorowych (prędkość, naprężenie).

b. Lepkość dynamiczna i kinematyczna. Jednostka lepkości dynamicznej w układzie miar (c.g.s) stosownie do równania lepkości ma miano (dyna sec/cm²) = (g/cm·sec) i nosi nazwę puaza. Wygodniej jest jednak operować jednostką 100 razy mniejszą, czyli centipuazem (cP). Lepkość wody w 20 °C jest niemal równa 1 cP.

Jednostka techniczna lepkości dynamicznej ma analogiczne miano (kg/m·sec). Wynika stąd, że jest ona równa 10 puazom. A więc dzieląc lepkość wyrażoną w centipuazach przez 1000 otrzymamy lepkość techniczną (kg/m·sec).

Stosunek lepkości dynamicznej do gęstości płynu ϱ , jest określany mianem lepkości kinematycznej

$$\nu = \frac{\mu}{\varrho} \quad [I-18]$$

Łatwo stwierdzić miano techniczne (m²/sec), oraz teoretyczne (1 stoks = = 1 cm²/sec) dla tej lepkości.

c. **Lepkość gazów.** W przypadku niezbyt wysokich ciśnień, stosując wnioski z teorii kinetycznej gazów, można wykazać, że lepkość gazu nie zależy od ciśnienia. Natomiast wpływ temperatury przedstawia w części oparte na tej teorii równanie Sutherlanda

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T_0 + S}{T + S} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad [I-19]$$

gdzie μ_0 — lepkość w temperaturze absolutnej T_0 (zwykle $T_0 = 273$ °K), μ — lepkość w dowolnej temperaturze T , zaś S — charakterystyczna dla danego gazu stała Sutherlanda w °K.

Wartość μ_0 i S dla ważniejszych gazów podano w tablicy I. Jak wskazuje to równanie lepkość gazów rośnie z podwyższeniem temperatury (odwrotnie, niż dla cieczy).

Tablica I

Lepkości gazów

Gaz	μ_0 cP	S (°K)	t (°C)
Powietrze	0,01709	114	9—300
Tlen	0,0187	138	15—190
Azot	0,0166	118	15—100
Wodór	0,0084	71,7	—20—300
Metan	0,0120	198	15—100
Amoniak	0,0096	377	15—184
Dwutlenek węgla	0,0137	240	—20—300
Dwutlenek siarki	0,0117	416	15—100
Tlenek węgla	0,0166	118	16—100

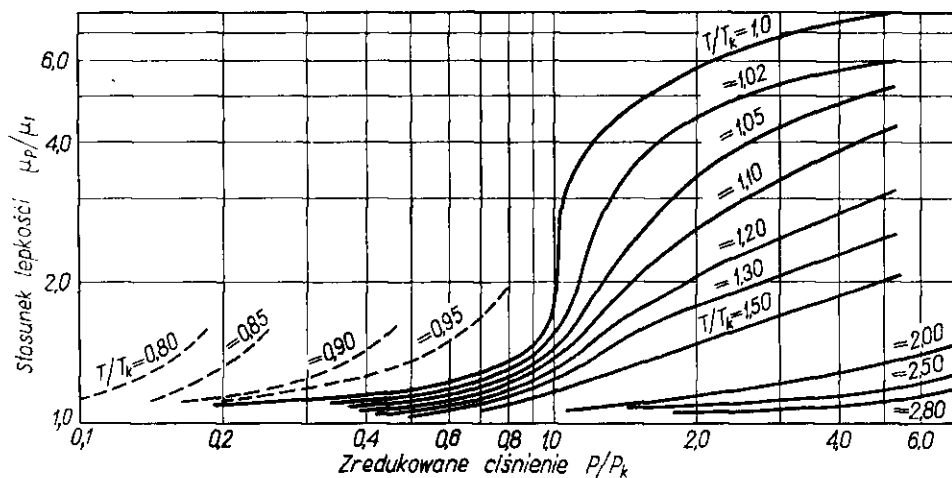
W przypadku wyższych ciśnień występuje wyraźna zależność lepkości od ciśnienia. Dla jej określenia można posługiwać się uogólnionym wykresem (rys. I-11) przedstawiającym funkcję

$$\mu/\mu_1 = \Phi(T_R, P_R) \quad [I-20]$$

gdzie μ_1 oznacza lepkość pod normalnym ciśnieniem w temperaturze nas interesującej T (a więc obliczaną według równania Sutherlanda).

Przez T_R oznaczono temperaturę zredukowaną

$$T_R = T/T_K \quad [I-21]$$



Rys. I-11. Lepkości gazu pod ciśnieniem

gdzie T_K — temperatura krytyczna gazu ($^{\circ}\text{K}$), analogicznie P_R oznacza ciśnienie zredukowane

$$P_R = P/P_K \quad [I-22]$$

gdzie P — aktualne wysokie ciśnienie, zaś P_K — ciśnienie krytyczne gazu (w tych samych jednostkach).

Przy posługiwaniu się tymi wykresami niezbędna jest znajomość przynajmniej jednej wartości liczbowej lepkości danego gazu (pod niskim ciśnieniem), stałej Sutherlanda, parametrów krytycznych T_K , P_K .

d. Lepkość mieszanin gazowych. Lepkość mieszanin gazowych nie jest addytywna, ale stosownie do kinetycznej teorii gazów da się przedstawić dla mieszaniny dwuskładnikowej zależnością

$$\mu_m = \frac{\mu_1}{1 + A_{1,2} \frac{X_2}{X_1}} + \frac{\mu_2}{1 + A_{2,1} \frac{X_1}{X_2}} \quad [I-23]$$

gdzie μ_1 , μ_2 — lepkości czystych składników, zaś X_1 , X_2 — ułamki molarowe, lub objętościowe tych składników w mieszaninie.

Współczynniki $A_{1,2}$ i $A_{2,1}$ są funkcjami określonymi następująco ¹⁾:

$$A_{1,2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/4}\right]^2}{\frac{4}{\sqrt{2}} \left[1 + \frac{M_1}{M_2}\right]^{1/2}} \quad [\text{I-24}]$$

gdzie M_1 i M_2 — masy cząsteczkowe (molowe) składników.

Zmieniając indeksy w tym wyrażeniu przy μ i M , otrzymamy symetryczny wyraz $A_{2,1}$.

Dla mieszaniny wieloskładnikowej można wyrazić lepkość analogicznie

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{X_i} \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq i}}^n X_K \cdot A_{iK}} \quad [\text{I-25}]$$

przy czym suma w mianowniku (np. $K = 3$) wyraża się następująco:

$$\sum_{\substack{K=1 \\ K \neq i}}^n X_K A_{iK} = X_1 A_{3,1} + X_2 A_{3,2} + X_4 A_{3,4} + X_5 A_{3,5} + \dots \quad [\text{I-26}]$$

Współczynniki $A_{1,2}$, $A_{1,3} \dots A_{2,1}$, $A_{2,3} \dots$ obliczane są analogicznie do zależności [I-26].

W przypadku wysokich ciśnień posługujemy się wykresem uogólnionym (rys. I-11). Wartość μ_1 jest wynikiem (dla aktualnej temperatury i niskiego ciśnienia) obliczonym według równań [I-23] lub [I-25]. Wartość lepkości mieszaniny pod aktualnym wysokim ciśnieniem można odczytać z wykresu. Stosuje się tu jednak umowną metodę obliczania parametrów zredukowanych T_R i P_R dla mieszaniny. Określa się je nie za pomocą nieznanych zresztą prawdziwych danych krytycznych mieszaniny gazowej (T_{Km} , P_{Km}), ale za pomocą tzw. parametrów pseudokrytycznych obliczanych addytywnie z prawdziwych parametrów krytycznych składników

$$T'_{Km} = T_{K1} X_1 + T_{K2} X_2 + \dots \quad [\text{I-27}]$$

$$P'_{Km} = P_{K1} X_1 + P_{K2} X_2 + \dots \quad [\text{I-28}]$$

Wartość T'_{Km} i P'_{Km} — nie mają żadnego znaczenia fizycznego.

e. Lepkość cieczy. Lepkość cieczy w przeciwieństwie do gazów maleje ze wzrostem temperatury. Zależność tę można przedstawić równaniem empirycznym

$$\mu = A \cdot \exp(-B/T) \quad [\text{I-29}]$$

gdzie A i B to charakterystyczne stałe dla danej cieczy.

Stąd wynika, że $\lg \mu$ jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury absolutnej T . A więc w układzie półlogarytmicznym ($\lg \mu$, $1/T$) zależność ta daje linię prostą, co oznacza łatwą ekstrapolację i interpolację, oraz możliwość przedstawienia tej zależności z minimum dwóch danych lepkości.

Również na znajomości dwóch danych lepkości oparta jest metoda porównawcza Duhringa. Polega ona na stwierdzonej prostoliniowej zależności między temperaturami t_A , t_B , w których dwie ciecze A i B mają tę samą lepkość. Znając dwie lepkości μ_1 i μ_2 badanej cieczy A w temperaturach t_{A1} , t_{A2} , można znaleźć z tablic cieczy wzorcowej B (najczęściej wody, której lepkość podano w tabl. II), temperatury t_{B1} i t_{B2} , odpowiadające tym samym lepkościom μ_1 , μ_2 .

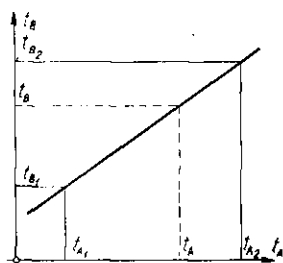
Tablica II

Lepkości wody

$t(^{\circ}\text{C})$	$\mu(\text{cP})$	$t(^{\circ}\text{C})$	$\mu(\text{cP})$
0	1,7887	55	0,5072
5	1,5155	60	0,4701
10	1,3061	65	0,4359
15	1,1406	70	0,4062
20	1,0046	75	0,3794
25	0,8941	80	0,3556
30	0,8019	85	0,3341
35	0,7205	90	0,3146
40	0,6533	95	0,2981
45	0,5958	100	0,2821
50	0,5497		

Stosownie do omówionej zależności wiążącej te temperatury jest

$$\frac{t_{A1} - t_{A2}}{t_{B1} - t_{B2}} = K \quad [\text{I-30}]$$



Rys. I-12. Metoda Duhringa

gdzie K jest wielkością stałą. Zależności tej odpowiada linia prosta Duhringa (rys. I-12).

Dla dowolnej temperatury t_A znajdujemy przy pomocy tej prostej

temperatury t_B , w której ciecz wzorcowa ma tę samą lepkość. Znajdujemy ją z tablicy cieczy wzorcowej.

Metoda Duhringa jest szczególnie przydatna do obliczania lepkości roztworów ciał stałych. W tym przypadku najlepiej jako ciecz wzorcową przyjmując czysty rozpuszczalnik.

Ciśnienie ma niewielki wpływ na lepkość cieczy (ale nieco większy niż na inne jej własności). Zależność tę można przedstawić równaniem wykładniczym

$$\mu = \mu_1 \cdot \exp(kP) \quad [I-31]$$

gdzie μ_1 — lepkość przed niskim ciśnieniem, μ — lepkość pod ciśnieniem P , k — współczynnik proporcjonalności.

W granicach zwykle spotykanych ciśnień, wpływ ich na lepkości możemy jednak pominąć.

Dla mieszanin ciekłych (roztworów) można stosować równanie

$$\lg \mu_m = X_1 \lg \mu_1 + X_2 \lg \mu_2 + \dots \quad [I-32]$$

gdzie μ_1, μ_2, \dots — lepkości składników, zaś X_1, X_2, \dots — ich ułamki molowe w mieszaninie.

Metoda ta jest jednak aktualna w przypadku nie zachodzenia asocjacji składników w roztworze.

Lepkość emulsji (ciecz-ciecz) określa równanie empiryczne ²⁾

$$\mu_m = \frac{\mu}{1 - \Phi} \left[1 + \Phi \frac{1,5 \mu_r}{\mu + \mu_r} \right] \quad [I-33]$$

gdzie μ — lepkość fazy ciągłej, μ_r — lepkość rozproszonej, zaś Φ — to ułamek objętościowy fazy rozproszonej.

Lepkość zawiesin (niezbyt stężonych) podaje równanie Baczyńskiego

$$\mu = \mu_o (1 + 4,5 \cdot \varphi) \quad [I-34]$$

gdzie μ_o — lepkość rozpuszczalnika, zaś φ — ułamek objętościowy ciała stałego w zawiesinie.

3. Podstawowe równanie przepływu

a. **Prędkość przepływu.** Podstawową miarą przepływu jest natężenie W wskazujące masę przepływającego płynu na jednostkę czasu (kg/sec).

Stosunek natężenia przepływu do przekroju strumienia to prędkość masowa strumienia G (kg/m²·sec)

$$G = W/F \quad [I-35]$$

Stosunek prędkości masowej do gęstości płynu ρ (kg/m³) daje prędkość objętościową przepływu V (m³/sec)

$$V = G/\rho \quad [I-36]$$

Stosunek prędkości objętościowej do przekroju strumienia wyraża średnią prędkość liniową \bar{u} (m/sec).

$$\bar{u} = V/F \quad [I-37]$$

Stąd też wynika następujący związek między tymi wielkościami:

$$W = G \cdot F = V \cdot \rho = \bar{u} \cdot \rho \cdot F \quad [I-38]$$

Aktualną jest też zależność między prędkością masową i liniową

$$G = \bar{u} \cdot \rho \quad [I-39]$$

Również obowiązuje zależność między prędkością objętościową i średnią liniową

$$V = \bar{u} \cdot F \quad [I-40]$$

b. Średnia prędkość liniowa. Podczas przepływu płynu rzeczywistego przez przewód, liniowa prędkość lokalna może być różna w różnych miejscach. Wartość średnia tej prędkości stosownie do definicji [I-37] oraz pojęcia średniej całkowitej, może być przedstawione następująco:

$$\bar{u} = \frac{1}{F} \int_0^F u dF \quad [I-41]$$

gdzie \bar{u} — prędkość lokalna zależna od miejsca.

W szczególnym przypadku przepływu przez rurę o promieniu R prędkość lokalna jest stała w każdym punkcie różniczkowego pierścienia o promieniu r i szerokości dr . Powierzchnia dF tego pierścienia jest równa $2\pi r \cdot dr$, zaś cała powierzchnia przekroju rury F wynosi πR^2 . Stąd stosownie do równania [I-41] otrzymamy

$$\bar{u} = \frac{2}{R^2} \int_0^R u \cdot r \cdot dr = \int_0^1 u \cdot d\left(\frac{r}{R}\right)^2 \quad [I-42]$$

Dysponując zależnością prędkości lokalnej u od miejsca (promienia r), a więc i od $(r/R)^2$ można obliczyć prędkość średnią.

c. Kryteria przepływu ustalonego. Jeżeli weźmiemy pod uwagę dwa przekroje tego samego strumienia, gdzie natężenia przepływu wynoszą W_1 i W_2 , wówczas przy przepływie ustalonym w czasie natężenia te są jednakowe

$$W_1 = W_2 \quad [I-43]$$

oraz nie zmieniają się w czasie, co jest konsekwencją prawa zachowania materii.

W szczególnym przypadku przepływu przez przewód o stałym przekroju, stosownie do zależności [I-35] prędkości masowe w obu przekrojach muszą być jednakowe.

$$G_1 = G_2 \quad [\text{I-44}]$$

Z zależności [I-39] wynika dla tego przypadku

$$\bar{u}_1 \cdot \varrho_1 = \bar{u}_2 \cdot \varrho_2 \quad [\text{I-45}]$$

gdzie — ϱ_1 i ϱ_2 gęstości płynu w obu przekrojach, \bar{u}_1 i \bar{u}_2 — prędkości średnie.

Zależność ta jest szczególnie ważna dla przepływów gazu wobec jego ściśliwości, a więc i zmiennej jego gęstości.

Przy ustalonym przepływie cieczy (płyn nieściśliwy) stosownie do zależności [I-43] oraz [I-38] jednakowe będą w obu przekrojach prędkości objętościowe

$$V_1 = V_2 \quad [\text{I-46}]$$

Zaś stosownie do równania [I-40] podczas przepływu cieczy przez przewód o stałym przekroju jednakowe będą średnie prędkości liniowe w obu przekrojach

$$\bar{u}_1 = \bar{u}_2 \quad [\text{I-47}]$$

Dla przepływu nieustalonego aktualna jest zależność

$$W_1 = W_2 + N \quad [\text{I-48}]$$

gdzie N — prędkość nagromadzenia się płynu między przekrojami (lub ubytku gdy $N < 0$).

Przykładem może być zbiornik do którego dopływają duże, a odpływają małe ilości cieczy. Wartości W_1 i W_2 mogą być zmienne w czasie lub stałe. W ostatnim przypadku proces jest wtedy półciągły. Jedna z nich może być równa zeru. Wreszcie gdy $N = 0$, ale W_1 i W_2 zmieniają się w czasie, mamy też przepływ nieustalony (np. pulsacyjny przepływ cieczy w przewodzie).

d. Ogólne równanie ciągłości. Weźmy pod uwagę różniczkowy prostopadłościan o krawędziach dx , dy , dz . Wektor prędkości liniowej płynu przez ten prostopadłościan można rozłożyć na 3 składowe: u_x , u_y , u_z . Dla kierunku osi x — można ustalić różniczkowe natężenie przepływu jako iloczyn powierzchni ściany ($dy \cdot dz$) prostopadłej do osi x , oraz składowej prędkości masowej G_x , czyli $\bar{u}_x \cdot \varrho$

$$d^2 W_x = (u_x \varrho) dy dz \quad [\text{I-49}]$$

Analogicznie dla przeciwległej ściany mamy prędkość masową odpływu $G_x + dG_x$. Zamiast dG_x można wprowadzić $(\partial G_x / \partial x) dx$, aby zaznaczyć, że zmiana G_x jest spowodowana odległością x , a nie czasem. Możemy stąd napisać

$$d^3 W_{x+dx} = \left[\rho u_x + \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} dx \right] dy dz \quad [I-50]$$

Różnica natężenia w strumieniu dopływającym [I-49] i odpływającym [I-50] to prędkość nagromadzenia się płynu w prostopadłościanie ze składowej strumienia w kierunku x

$$d^3 W_x = - \frac{\partial(u_x)}{\partial x} \cdot dx dy dz \quad [I-51]$$

Analogiczne wyrażenia otrzymamy dla prędkości nagromadzenia się pozostałych składowych. Łącznie pełna prędkość nagromadzenia będzie sumą tych pozycji

$$d^3 M = - \left[\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z} \right] dx dy dz \quad [I-52]$$

Wynikiem tego nagromadzenia jest wzrost masy elementu. Jeżeli prędkość zmian gęstości płynu oznaczmy przez $(\partial \rho / \partial \tau)$, wtedy ogólny wzrost masy elementu w objętości $(dx dy dz)$ wyniesie

$$d^3 M = \frac{\partial \rho}{\partial \tau} dx dy dz \quad [I-53]$$

Porównując ostatnie wyrażenia otrzymamy ogólne równanie ciągłości strumienia

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z} = 0 \quad [I-54]$$

co w notacji wektorowej jest zapisywane w postaci

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\vec{u} \rho) = 0 \quad [I-55]$$

W szczególnym przypadku cieczy nieściśliwej ($\rho = \text{const}$) równanie to będzie miało postać uproszczoną

$$\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial x} + \frac{\partial \bar{u}_y}{\partial y} + \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} = 0 \quad [I-56]$$

lub też w notacji wektorowej

$$\operatorname{div} \vec{u} = 0 \quad [I-57]$$

Dla przepływu jednokierunkowego takiej cieczy ($u_z = u_y = 0$) otrzymamy stąd: $\partial u_x / \partial x = 0$, skąd wynika: $u_x = \text{const}$, a więc tak jak w zależności [I-47].

Dla ustalonego przepływu gazu ($\partial \rho / \partial \tau = 0$) otrzymamy stąd:

$$\frac{\partial (\rho u_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho u_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho u_z)}{\partial z} = 0 \quad [\text{I-58}]$$

lub też krócej

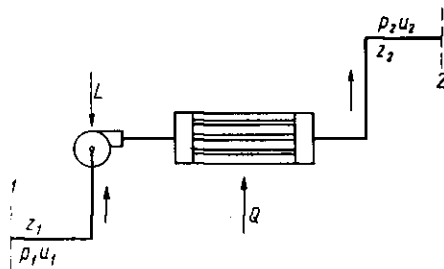
$$\text{div}(\vec{u} \rho) = 0 \quad [\text{I-59}]$$

W przypadku jednokierunkowego przepływu gazu ($u_y = u_z = 0$), wynika $\partial(\rho u_x)/\partial x = 0$, skąd otrzymuje się: $\rho u_x = \text{const}$, a więc tak samo jak z zależności [I-45].

Równanie [I-54] stanowi więc ogólną podstawę dla wszelkich przepływów, ale daje się całkować tylko w szczególnych prostszych przypadkach.

e. Równanie bilansu energii. Weźmy pod uwagę przepływ między przekrojami 1,2 (rys. I-13), którym odpowiadają zmiany poziomów: z_1 i z_2 , średnich prędkości: u_1 i u_2 , i ciśnienia p_1 i p_2 . Między przekrojami jest doprowadzone ciepło Q do zagrzewacza, oraz praca mechaniczna L do pompy.

Rys. I-13. Bilans energetyczny przepływu



Ułożmy bilans energetyczny takiego układu licząc na 1 kg płynu. Bilans ten musi uwzględnić doprowadzenie i odprowadzenie energii potencjalnej: E_p , kinetycznej E_K , objętościowej E_0 , oraz wewnętrznej U . Również należy uwzględnić ciepło Q i pracę L

$$E_{p1} + E_{K1} + E_{01} + Q + L + U_1 = E_{p2} + E_{K2} + E_{02} + U_2 \quad [\text{I-60}]$$

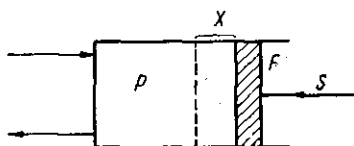
Jednostką energii w układzie jednostek MKS jest jeden dżul. Jest on równy 1 niuton — metrowi (N.m), ma więc miano ($\text{kG m}^2/\text{sec}^2$). Jeden dżul jest równy $0,102 \text{ kG} \cdot \text{m} = 10^7 \text{ ergów}$ (erg to $\text{dyna} \cdot \text{cm}$) = $= 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ kcal} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ kWh}$.

Stąd każdy wyraz ostatniego równania wyraża się w dżulach/kg, ma więc miano m^2/sec^2 .

Energia potencjalna E_p jest równa iloczynowi wysokości z , oraz siły ciężkości działającej na masę 1 kg płynu. Siła ta jest iloczynem tej masy i przyspieszenia g ($9,81 \text{ m/sec}^2$). Stąd mamy

$$E_p = z \cdot g \quad [\text{I-61}]$$

Energia objętościowa jest równa pracy potrzebnej do wytworzenia objętości v — zajętej przez 1 kg płynu pod ciśnieniem p . W celu jej określenia wyobraźmy sobie, że do cylindra dopływa płyn pod ciśnieniem p równoważąc lub nieco przeważając swym parciem siłę S działającą z zewnątrz na tłok (rys. I-14). Przy przesunięciu tłoka o x wykonana została przez płyn praca $(S \cdot x)$. Ale siła S jest w granicznym przybliżeniu lub równa iloczynowi $p \cdot F$



Rys. I-14. Interpretacja energii objętościowej

jącą z zewnątrz na tłok (rys. I-14). Przy przesunięciu tłoka o x wykonana została przez płyn praca $(S \cdot x)$. Ale siła S jest w granicznym przybliżeniu lub równa iloczynowi $p \cdot F$

$$S \cdot x = (p \cdot F) \cdot x = p(F \cdot x) = p \cdot v \quad [\text{I-62}]$$

Iloczyn $(F \cdot x)$ oznacza objętość płynu (w naszym przypadku objętość 1 kg, lub objętość właściwą). Ostatecznie energia objętościowa wyraża się następująco:

$$E_0 = p \cdot v \quad [\text{I-63}]$$

Energia kinetyczna wyraża się formułą $(mu^2/2)$. Dla rozpatrywanej masy 1 kg: $u^2/2$. Ale w naszym przypadku w przepływie przewodnym, prędkość jest zmienna w przekroju poprzecznym strumienia. Gdybyśmy wzięli pod uwagę średnią prędkość liniową, wtedy wyrażenie $(u^2/2)$ nie dałoby poprawnej wartości średniej energii kinetycznej 1 kg płynącego całym przekrojem.

Definicja bowiem średniej energii kinetycznej

$$E = \frac{1}{W} \int E \cdot dW \quad [\text{I-64}]$$

jest niezależną od definicji średniej prędkości liniowej [I-41].

Najdogodniej jednak obliczać tę energię za pomocą średniej prędkości liniowej, wprowadzając współczynnik poprawkowy α

$$E_k = \frac{u^2}{2\alpha} \quad [\text{I-65}]$$

Określenie tego współczynnika stanowi odrębny problem. W każdym razie wartości jego wahają się w granicach od 0,5 do 1,0.

Absolutne wartości energii wewnętrznej U nie są znane. Można określać tylko jej zmiany $(U_2 - U_1)$ metodami termochemicznymi, pamiętając o podaniu wyniku w dżulach/kg. Udział tego wyrażenia jest istotny jeżeli zmienia się temperatura płynu, lub gdy zachodzi reakcja chemiczna między rozpatrywanymi przekrojami strumienia.

Uwzględniając ciepło doprowadzone na 1 kg płynu Q (w dżulach/kg), oraz przypadającą też na 1 kg płynu wkład pracy L (też w dżulach/kg) otrzymamy ogólne równanie bilansu energii dla przepływu:

$$z_1 g + \frac{u_1^2}{2\alpha_1} + p_1 \cdot v_1 + Q + L = z_2 g + \frac{u_2^2}{2\alpha_2} + p_2 \cdot v_2 + (U_2 - U_1) \quad [\text{I-66}]$$

W przypadku przepływu gazowego wygodniej jest posługiwać się pojęciem entalpii, definiowanej za pomocą energii wewnętrznej i objętościowej (dżul/kg)

$$i = U + p v \quad [\text{I-67}]$$

Uwzględniając to w poprzednim równaniu otrzymamy

$$z_1 g + \frac{u_1^2}{2\alpha_1} + Q + L = \frac{u_2^2}{2\alpha_2} + z_2 g + (i_2 - i_1) \quad [\text{I-68}]$$

Równanie to w szczególnym przypadku gdy nie ma wkładu pracy ($L = 0$), zmiany poziomu ($z_1 = z_2$) i prędkości ($u_1 = u_2$, a więc $\alpha_1 = \alpha_2$), sprowadzi się do postaci

$$Q = i_2 - i_1 \quad [\text{I-69}]$$

Wskazuje ona, że w procesie przepływowym, termodynamicznie nieodwracalnym wskutek tarcia wewnętrznego, przy wskazanych zastrzeżeniach wkład ciepła jest równy zmianie entalpii.

f. Równanie Bernoulliego. Weźmy pod uwagę szczególny przypadek przepływu, gdy między rozpatrywanymi przekrojami nie ma wkładu pracy ($L = 0$). Równanie [I-66] można wtedy sprowadzić do postaci

$$(U_2 - U_1) + g(z_2 - z_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + \left(\frac{u_2^2}{2\alpha_2} - \frac{u_1^2}{2\alpha_1} \right) = Q - K_v \quad [\text{I-70}]$$

Gdyby rozpatrywane przekroje były odległe od siebie różniczkowo, otrzymalibyśmy równanie

$$dU + g dz + d(p v) + d \left(\frac{u^2}{2\alpha} \right) = dQ \quad [\text{I-71}]$$

Załóżmy, że przepływ odbywa się bez tarcia. Znika wówczas przyczyna nierównomiernego rozkładu prędkości, a więc α musi być $= 1$. Następnie przepływ taki (bez tarcia), z punktu widzenia termodynamiki jest odwracalnym. Dla procesu odwracalnego I-szą zasadę termodynamiki wyraża równanie

$$dQ = dU + p dv \quad [\text{I-72}]$$

Uwzględniając to w poprzednim równaniu, po rozwinięciu różniczki $d(pv)$ w sumę $(p dv + v dp)$, otrzymujemy

$$g dz + v dp + \frac{du^2}{2} = 0 \quad [I-73]$$

Uwzględniając, że objętość właściwa v to odwrotność gęstości ϱ , po podzieleniu równania przez g i uwzględnieniu, że iloczyn (ϱg) to ciężar właściwy γ [I-12], otrzymamy stąd różniczkową postać równania Bernoulliego

$$dz + \frac{dp}{\gamma} + d\left(\frac{u^2}{2g}\right) = 0 \quad [I-74]$$

Równanie to można scałkować dla cieczy doskonałej tzn. nie wykazującej tarcia wewnętrznego (nie posiadającej lepkości), ale również nieściśliwej ($\varrho = \text{const}$). Całkując między przekrojami (1,2) — otrzymamy

$$z_1 + \frac{p_1}{\gamma} + \frac{u_1^2}{2g} = z_2 + \frac{p_2}{\gamma} + \frac{u_2^2}{2g} \quad [I-75]$$

Otrzymaliśmy bardzo ważny związek między wysokością, prędkością i ciśnieniem cieczy. Każdy człon tego równania ma wymiar wysokości (m).

g. Równanie dla płynu rzeczywistego. W przypadku płynu rzeczywistego, posiadającego lepkość, a więc wykazującego tarcie wewnętrzne podczas przepływu, założenia odwracalności wprowadzone w równanie [I-74] są nieaktualne. Stosując to równanie należy wprowadzić poprawkę dZ kompensującą nieodwracalności

$$dz + \frac{dp}{\gamma} + d\left(\frac{u^2}{2g\alpha}\right) + dz = 0 \quad [I-76]$$

W równaniu tym znajduje się znów współczynnik α , gdyż skutek lepkości pojawia się rozkład prędkości w przekroju strumienia. Poprawka dZ jest określana jako opór hydrauliczny (różniczkowy).

Ponieważ ciecze rzeczywiste są niemal nieściśliwe ($\varrho = \text{const}$), można scałkować ostatnie równanie, otrzymując

$$\frac{p_1}{\gamma} + z_1 + \frac{u_1^2}{2g\alpha_1} = \frac{p_2}{\gamma} + z_2 + \frac{u_2^2}{2g\alpha_2} + Z_{1,2} \quad [I-77]$$

Wyraz $Z_{1,2}$ — oznacza opór hydrauliczny na odcinku strumienia między przekrojami (1,2).

W szczególnym przypadku przepływu przewodem poziomym ($z_1 = z_2$), w stałym przekroju ($u_1 = u_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$), otrzymamy

$$Z_{1,2} = \frac{p_1 - p_2}{\gamma} \quad [I-78]$$

A więc w tym szczególnym przypadku opór jest równoznaczny ze spadkiem ciśnienia (wyrażonym wysokością słupa cieczy).

Całkowanie równania [I-76] dla przepływów gazów stanowi odrębny problem, uwarunkowany parametrami termodynamicznymi, który będzie osobno rozpatrywany (rozdz. III).

h. Równanie Naviera-Stokesa. Weźmy pod uwagę przepływ cieczy lepkiej. Na element różniczkowy o krawędziach: dx , dy , dz działają 3 siły: ciężkości, parcia i tarcia wewnętrznego. Rozpatrzmy siły działające w kierunku osi x .

Jeżeli składowa przyspieszenia siły ciężkości w tym kierunku jest g_x , wówczas składowa tej siły wyniesie

$$g_x \cdot \rho \, dx \, dy \, dz \quad [\text{I-79}]$$

gdzie (dx, dy, dz) — objętość elementu, zaś ρ — gęstość cieczy.

Na ściankę o powierzchni $(dy \, dz)$, działa ciśnienie p , a więc parcie: $(p \, dy \, dz)$. Na ściankę przeciwną działa ciśnienie $(p + dp)$, lub ściślej: $p + (\partial p / \partial x) \, dx$, a więc na tę drugą ściankę prostopadłościennie działa, przeciwnie do poprzedniego, skierowane parcie — $[p + (\partial p / \partial x) \, dx] \, dy \, dz$. Wypadkowa tych obu parć wynosi

$$-\frac{\partial p}{\partial x} \, dx \, dy \, dz \quad [\text{I-80}]$$

Siła tarcia działająca na ściankę boczną równoległą do osi x , o powierzchni $(dx \, dz)$, w przypadku ruchu „płaskiego” (tzn. gdyby prędkość u_x zależała tylko od odległości y od tej ścianki) wynosiłaby $(\sigma \, dx \, dz)$ — gdzie σ — naprężenie styczne. Na ściankę przeciwną, działałoby naprężenie styczne $(\sigma + d\sigma)$, lub ściślej: $\sigma + (\partial \sigma / \partial y) \, dy$. A więc działałaby na tej drugiej ścianie siła tarcia — $[\sigma + (\partial \sigma / \partial y) \, dy] \, dx \, dz$. Wypadkowa obu tych sił byłaby równa

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial y} \, dx \, dy \, dz \quad [\text{I-81}]$$

Ale stosownie do równania lepkości [I-17] naprężenie styczne σ jest równe $\mu(du_x/dy)$. Uwzględniając to w wyrażeniu [I-81] po zróżniczkowaniu otrzymamy

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \, dx \, dy \, dz \quad [\text{I-82}]$$

Ruch cieczy nie jest jednak „płaski”, lecz prędkość u_x może zmieniać się w każdym z kierunków współrzędnych. Stąd suma wszystkich sił tarcia (dla kierunku x) wyrazi się następująco:

$$\mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) dx \, dy \, dz \quad [\text{I-83}]$$

Suma rozpatrywanych sił ciężkości parcia i lepkości dla kierunku x wyniesie stąd

$$\left[\rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) \right] dx dy dz \quad [I-84]$$

Suma tych sił jest równa iloczynowi masy elementu i jego przyspieszenia w kierunku osi x . Przy określeniu przyspieszenia należy uwzględnić, że prędkość u_x jest funkcją: $f(x, y, z, \tau)$ — gdzie τ — to czas. Stąd różniczka prędkości wyraża się następująco:

$$du_x = \left(\frac{\partial u_x}{\partial \tau} \right) d\tau + \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} \right) dz \quad [I-85]$$

Stąd wynika przyspieszenie

$$\frac{du_x}{d\tau} = \frac{\partial u_x}{\partial \tau} + \frac{\partial u_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{d\tau} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \frac{dy}{d\tau} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \frac{dz}{d\tau} \quad [I-86]$$

Ale pochodna $dx/d\tau$ to prędkość u_x , i analogicznie $dy/d\tau = u_y$, $dz/d\tau = u_z$. Uwzględniając też masę elementu ($\rho dx dy dz$) otrzymamy iloczyn masy i przyspieszenia równy

$$\left[\frac{\partial u_x}{\partial \tau} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right] \rho dx dy dz \quad [I-87]$$

Przyrównując wyrażenia [I-87] oraz [I-84] otrzymamy ogólne równania Naviera-Stokesa dla kierunku x

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_x}{\partial \tau} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} = g_x - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \\ + \nu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad [I-88]$$

gdzie ν — lepkość kinematyczna (μ/ρ)

Analogiczne równanie można też napisać dla osi y i z , przez zmianę indeksów przy u .

Układ tych równań można przedstawić w notacji wektorowej

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial \tau} + \vec{u} \nabla \vec{u} = \vec{g} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{u} \quad [I-89]$$

Równanie to opisuje w pełni przepływ lepkiego płynu. W niewielu jednak przypadkach dają się scałkować. Tak więc np. dla przepływu ustalonego ($\partial u_x / \partial \tau = 0$), cieczy doskonałej ($\nu = 0$) i przepływu jednokierunkowego wzdłuż osi z ($u_x = u_y = 0$, $g_y = 0$, $g_z = -g$), można otrzymać równanie Bernoulliego [I-74].

4. Opory przepływu

a. **Analiza wymiarowa oporów.** W przypadku przepływu poziomą rurą o stałej średnicy, stosownie do zależności [I-78] opór jest równoznaczny ze spadkiem ciśnienia ($p_1 - p_2$), lub ΔP . Jak wykazuje doświadczenie taki spadek ciśnienia zależy od szeregu parametrów

$$\Delta p = f(D, L, u, \rho, \mu) \quad [\text{I-90}]$$

gdzie D — (średnica, zaś L — długość rury). Funkcję taką można rozwinąć w szereg

$$\Delta p = \sum \alpha \cdot D^a \cdot L^b \cdot u^c \cdot \rho^d \cdot \mu^e \quad [\text{I-91}]$$

względnie w następujący szereg bezwymiarowy:

$$\sum \alpha \cdot D^a L^b u^c \rho^d \mu^e \cdot \Delta p^{-1} = 1 \quad [\text{I-92}]$$

Wykładniki: $a, a', a'' \dots b, b', b'' \dots$ oraz współczynniki $\alpha, \alpha', \alpha''$, dla kolejnych członów szeregu są bezwymiarowe. Podstawmy miano parametrów: $D(\text{m})$, $L(\text{m})$, $u(\text{m/sec})$, $\rho(\text{kg/m}^3)$, $\mu(\text{kg/m} \cdot \text{sec})$, $\Delta p(\text{kg/m} \cdot \text{sec}^2)$. Ponieważ wyrażenie [I-92] jest bezwymiarowe, więc miano jego to $(\text{kg}^0 \text{m}^0 \cdot \text{sec}^0)$. Stosownie do znaczenia lewej strony tego równania dla każdego członu sumy otrzymamy

$$m^a \cdot m^b \left(\frac{\text{m}}{\text{sec}} \right)^c \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)^d \left(\frac{\text{kg}}{\text{m sec}} \right)^e \left(\frac{\text{kg}}{\text{m sec}^2} \right)^{-1} = \text{m}^0 \cdot \text{kg}^0 \text{sec}^0 \quad [\text{I-93}]$$

Po uporządkowaniu otrzymamy równanie:

$$\text{m}^{a+b+c-3d-e+1} \cdot \text{kg}^{d+e-1} \cdot \text{sec}^{-c-e+2} = \text{m}^0 \cdot \text{kg}^0 \cdot \text{sec}^0$$

Porównując wykładniki przy tych samych jednostkach otrzymujemy układ 3-ch równań:

$$\begin{aligned} a + b + c - 3d - e + 1 &= 0 \\ d + e - 1 &= 0 \\ 2 - e - c &= 0 \end{aligned} \quad [\text{I-94}]$$

Możemy 3 niewiadome np. a, c, d , przedstawić za pomocą pozostałych, otrzymując po rozwiązaniu

$$\begin{aligned} a &= -e - b \\ c &= 2 - e \\ d &= 1 - e \end{aligned} \quad [\text{I-95}]$$

Przedstawiając to znaczenie do szeregu [I-92] otrzymujemy

$$\sum \alpha D^{-e-b} L^b \cdot u^{2-e} \cdot \rho^{1-e} \mu^e \cdot \Delta p^{-1} = 1 \quad [\text{I-96}]$$

Po uporządkowaniu według wykładników otrzymamy szereg

$$\sum \alpha \left(\frac{L}{D} \right)^b \left(\frac{\mu}{Du\rho} \right)^c \cdot \left(\frac{\rho u^2}{\Delta p} \right) = 1 \quad [\text{I-97}]$$

Możemy go napisać w postaci ogólnej funkcji ułamków bezwymiarowych

$$\frac{\Delta p}{u^2 \cdot \rho} = \Phi \left(\frac{D \cdot u \cdot \rho}{\mu}, \frac{L}{D} \right) \quad [\text{I-98}]$$

Ułamki te mają swe nazwy. Pierwszy z nich to liczba Eulera

$$\text{Eu} = \frac{\Delta p}{u^2 \cdot \rho} = \frac{\Delta p \cdot g}{u^2 \cdot \gamma} \quad [\text{I-99}]$$

Drugi z ułamków to liczba Reynoldsa, którą można przedstawić następująco:

$$\text{Re} = \frac{Du\rho}{\mu} = \frac{D \cdot G}{\mu} = \frac{D \cdot u}{\nu} = \frac{D \cdot u \cdot \gamma}{\mu \cdot g} \quad [\text{I-100}]$$

gdzie iloczyn $(u \cdot \rho)$ — prędkość masowa G , (μ/ρ) — lepkość kinematyczna ν , $(\rho \cdot g)$ — ciężar właściwy γ . Stosunek (L/D) jest nazywany simpleksem liniowym.

Ostatecznie w wyniku analizy wymiarowej zamiast funkcji 5-ciu zmiennych [I-90] otrzymujemy funkcję 2-ch ułamków bezwymiarowych

$$\text{Eu} = \Phi \left(\text{Re}, \frac{L}{D} \right) \quad [\text{I-101}]$$

b. Kryteria podobieństwa. Wobec ogólnego znaczenia funkcji [I-101] można stwierdzić, że analiza wymiarowa wyznacza parametry uogólnione, lub kryteria podobieństwa. Simpleks (L/D) stanowi kryterium podobieństwa geometrycznego, zaś liczba Reynoldsa podobieństwa hydrodynamicznego.

Jeżeli układy (1 i 2) są sobie podobne wówczas kryteria podobieństwa muszą być jednakowe tzn.

$$\frac{L_1}{D_1} = \frac{L_2}{D_2} \quad [\text{I-102}]$$

$$\frac{D_1 u_1}{\nu_1} = \frac{D_2 u_2}{\nu_2} \quad [\text{I-103}]$$

wówczas jednakowe będą też liczby Eulera

$$\frac{\Delta p_1}{u_1^2 \cdot \rho_1} = \frac{\Delta p_2}{u_2^2 \cdot \rho_2} \quad [\text{I-104}]$$

Znając stratę ciśnienia Δp_1 w jednym układzie (w małej skali) można stąd wprost określić wartość Δp_2 dla układu drugiego (dużej skali), jeżeli spełnione są warunki [I-102] i [I-103].

Teoria podobieństwa rozwijająca te zasady na bardziej skomplikowane procesy, stanowi ważną metodę techniki, pozwalającą przewidywać przebieg procesu w skali dużej na podstawie obserwacji jego przebiegu w skali małej.

Przepływy odbywające się przy tej samej liczbie Reynoldsa są podobne. Stwierdzono, że przy Re niższej od wartości krytycznej $Re_K = 2100$ wszystkie cząstki płynu poruszają się ruchem postępowym w kierunku osi rury. Warstewki płynu przesuwają się jedna względem drugiej. Ruch taki nazywamy lepkiem, lub laminarnym. Jeżeli do strumienia w pewnym miejscu, np. na osi, cienką kapilarką doprowadzać będziemy barwnik, wówczas struga barwnika płynąć będzie w postaci wyraźnej „nitki”, bez mieszania poprzecznego, co można stwierdzić wizualnie przy przepływie wody szklaną rurą. Dla tego też rodzaju ruchu aktualne jest równanie Naviera-Stokesa.

Przy wyższych wartościach $Re > 3100$ obserwuje się wyraźne mieszanie poprzeczne. Barwnik rozprzestrzenia się szybko w całym przekroju strumienia. Ten rodzaj ruchu nazywamy burzliwym lub turbulentnym.

W zakresie $2100 < Re < 3100$ występuje tzw. region przejściowy. Ruch może zmieniać charakter w czasie i przestrzeni, a więc nawet miejscami być laminarnym, a miejscami burzliwym, zależnie od przypadkowych momentów. Ze względu na tę niepewność, przy obliczeniach oporów zakładamy z rezerwą, że w tym regionie ruch jest stale burzliwy.

c. Równanie Darcy-Weisbacha. Doświadczenie wykazuje, że w pustej i poziomej rurze o stałej średnicy ciśnienie płynącej cieczy spada proporcjonalnie do długości rury. Oznacza to stosownie do równania [I-101], że liczba Eu jest proporcjonalną do simpleksu (L/D). Stąd wynika, że

$$Eu = \frac{L}{D} \cdot f(Re) \quad [I-105]$$

Oznaczając funkcję Re przez $\lambda/2$, po uwzględnieniu znaczenia liczby Eu , [I-99] otrzymamy równanie oporów Darcy-Weisbacha

$$Z = \frac{\Delta p}{\gamma} = \lambda \frac{L}{D} \cdot \frac{u^2}{2g} \quad [I-106]$$

W równaniu tym u — oznacza prędkość liniową średnią, zaś funkcja λ jest określana mianem współczynnika oporu.

W literaturze anglosaskiej równanie to jest zmodyfikowane do postaci tzw. równania Fanninga, różniącego się tylko tym, że zamiast λ figuruje

wielkość $4f$. Podobnie jak λ , tak również i współczynnik Fanninga f — jest funkcją liczby Reynoldsa.

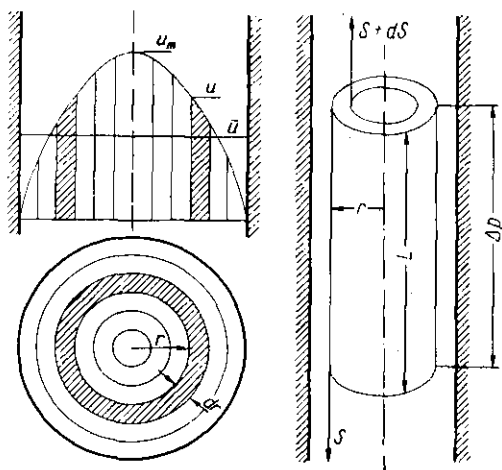
W przypadku przepływu gazowego skutek ściśliwości może zmieniać się prędkość średnia u . Stąd też równanie stosuje się w postaci różniczkowej

$$dZ = \lambda \cdot \frac{dL}{D} \cdot \frac{u^2}{2g} \quad [I-107]$$

Całkowanie tego równania wymaga znajomości warunków termodynamicznych przepływu (np. przepływ adiabatyczny, lub izotermiczny) i będzie omówione w rozdziale III.

Stwierdzono, że inny jest charakter λ jako funkcji Re przy ruchu laminarnym, a inny przy burzliwym. W związku z tym należy omówić niektóre problemy dotyczące się tych rodzajów ruchu.

d. Opory ruchu laminarnego. Rozkład prędkości przy przepływie laminarnym może być określany teoretycznie. Można przyjąć, że warstewki płynu w przekroju pierścieniowym przesuwają się względem siebie. Warstewka przyścienna jest nieruchoma działaniem ścianki, a maksimum



Rys. I-15. Mechanizm ruchu laminarnego

prędkości osiąga na osi rury (rys. I-15). Dowolna warstewka różniczkowa jest hamowana siłą lepkości S (warstewki sąsiedniej zewnętrznej), a pociągana siłą $(S + dS)$ warstewki sąsiedniej wewnętrznej. Według równania lepkości [I-17] siła S wyraża się następująco:

$$S = -\mu \frac{du}{dr} F \quad [I-108]$$

Uwzględniając powierzchnię warstewki: $(2\pi r \cdot L)$ gdzie r — promień warstwy, a L — jej długość, otrzymamy wypadkową siłę lepkości równą

$$dS = -d\left(2\pi r L \mu \frac{du}{dr}\right) \quad [\text{I-109}]$$

Na rozpatrywanym odcinku L , następuje spadek ciśnienia ΔP . Różnica parę działających na czołowe powierzchnie warstewki (wielkość każdej z tych powierzchni to $(2\pi r \cdot dr)$, musi być też równą dS

$$dS = \Delta p \cdot 2\pi r dr \quad [\text{I-110}]$$

Stąd otrzymujemy równanie różniczkowe

$$\Delta p \cdot 2\pi r dr = -d\left(2\pi r \cdot L \mu \frac{du}{dr}\right) \quad [\text{I-111}]$$

Całkując to równanie w granicach $r = R$, $u = 0$ (na ścianie rury o promieniu R), oraz $r = 0$, $du/dr = 0$ (na osi rury jest maksimum prędkości, więc $du/dr = 0$), otrzymamy równanie rozkładu prędkości lokalnej w zależności od promienia

$$u = \frac{\Delta p}{4 \mu L} (R^2 - r^2) \quad [\text{I-112}]$$

Równanie to wskazuje na paraboliczny rozkład prędkości przy ruchu laminarnym. Wprowadzając je do wyrażenia [I-42] po scałkowaniu znajdziemy prędkość średnią

$$\bar{u} = \int_0^1 \frac{\Delta P R^2}{4 \mu L} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] d\left(\frac{r}{R}\right)^2 = \frac{\Delta P R^2}{L 8 \mu} \quad [\text{I-113}]$$

Prędkość maksymalną u_m otrzymamy po podstawieniu do równania [I-112] wartości $r = 0$. Łatwo wykazać stąd, że

$$u_m = \frac{\Delta P R^2}{4 \mu L} = 2\bar{u} \quad [\text{I-114}]$$

A więc prędkość maksymalna przy ruchu laminarnym jest dwukrotnie wyższa od średniej.

Równanie na prędkość średnią [I-113] może być przekształcone do postaci tzw. równania Poisseilla

$$\Delta p = \frac{32 \mu \bar{u} L}{D^2} \quad [\text{I-115}]$$

gdzie D — średnica rury ($2R$). Porównując je z równaniem Darcy-Weisbacha [I-106], możemy znaleźć stąd wartość współczynnika oporów λ dla ruchu laminarnego równą

$$\lambda = \frac{64 \cdot \mu g}{u \cdot D \cdot \gamma} = \frac{64}{\text{Re}} \quad [\text{I-116}]$$

Teoria ruchu laminarnego pozwala też określić współczynnik α występujący w wyrażeniu na energię kinetyczną ($u^2/2\alpha$). Weźmy pod uwagę różniczkowy pierścień płynu o promieniu r i szerokości dr , a więc o powierzchni ($2\pi r \cdot dr$). Pierścieniem tym w ciągu jednostki czasu przepływa objętość płynu ($u \cdot 2\pi r \cdot dr$), zaś masa: ($\rho \cdot u \cdot 2\pi r \cdot dr$), gdzie u — aktualna dla tego pierścienia prędkość liniowa. Energia kinetyczna tej masy wynosi

$$dE = \frac{u^2}{2} (\rho u 2\pi r dr) = \pi \cdot \rho \cdot u^3 \cdot r \cdot dr \quad [I-117]$$

Całkując to wyrażenie dla całego przekroju rury, przy uwzględnieniu równania prędkości lokalnej [I-112] oraz prędkości średniej [I-113] otrzymamy energię kinetyczną masy płynu, która przepłynęła rurą na jednostkę czasu

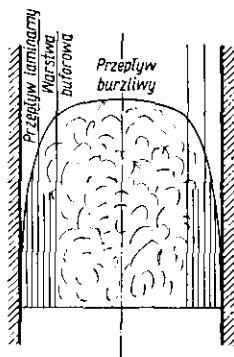
$$E = \pi \rho \int_0^R u^3 r \cdot dr = \pi R^2 \cdot \bar{u}^3 \cdot \rho \quad [I-118]$$

W ciągu jednostki czasu całym przekrojem rury (πR^2), przepływa objętość płynu ($\bar{u} \cdot \pi R^2$), a więc masa: ($\rho \cdot \bar{u} \cdot \pi R^2$). Stąd też energia kinetyczna na jednostkę masy płynu wyniesie

$$E_k = \frac{\pi R^2 \bar{u}^3 \cdot \rho}{\pi R^2 \cdot \bar{u} \cdot \rho} = \bar{u}^2 \quad [I-119]$$

Porównując ten wynik z wyrażeniem ogólnym [I-65] dla energii kinetycznej ($\bar{u}^2/2\alpha$), stwierdzamy, że współczynnik α w przypadku ruchu laminarnego ma wartość 0,5.

e. Opory ruchu burzliwego. Przy ruchu burzliwym występuje niejednorodność w przekroju strumienia. Przy ścianie płynie cienka warstewka



Rys. I-16. Charakter przepływu burzliwego

laminarna, w centralnej zaś części rury występuje sfera burzliwa (z mieszaniną promienistą). Strefa laminarna jest oddzielona od burzliwej tzw. warstwą buforową o charakterze pośrednim (rys. I-16).

Badanie ruchu burzliwego pozwoliłoby dać równanie zasięgu tych stref we współrzędnych uogólnionych

$$u^+ = \frac{u}{\bar{u}} \sqrt{\frac{8}{\lambda}} \quad [\text{I-120}]; \quad y^+ = \frac{R-r}{\nu} \sqrt{\frac{\lambda}{8}} \quad [\text{I-121}]$$

gdzie λ współczynnik oporów ruchu burzliwego.

W zakresie $y^+ < 5$ występuje strefa laminarna, przy czym rozkład w niej prędkości lokalnych można przedstawić za pomocą tych współrzędnych następująco:

$$u^+ = y^+ \quad [\text{I-122}]$$

Strefa burzliwa ma zasięg $5 < y^+ < 30$ zaś prędkość lokalną w jej zakresie podaje równanie

$$u^+ = -3,05 + 5,0 \ln y^+ \quad [\text{I-123}]$$

Powyżej $y^+ > 30$ sięga strefa burzliwa, dla której rozkład prędkości podaje równanie

$$u^+ = 5,5 + 2,5 \ln y^+ \quad [\text{I-124}]$$

Krzywa prędkości lokalnych przy ruchu burzliwym jest bardziej spłaszczona niż przy laminarnym. Stosunek prędkości średniej do maksymalnej dla ruchu burzliwego przy wzroście liczb Re zbliża się do wartości 0,8.

Współczynnik α w wyrażeniu na energię kinetyczną jest również wyższy przy ruchu burzliwym przybierając wartości ponad 0,9 i dążąc do 1,0 przy dużych liczbach Re.

Współczynnik oporów λ przy ruchu burzliwym zależy nie tylko od liczby Re ale także od stopnia szorstkości powierzchni rury. Dla rur gładkich (szklane) aktualne jest równanie wyprowadzone teoretycznie z omówionych wyżej uogólnień ruchu burzliwego

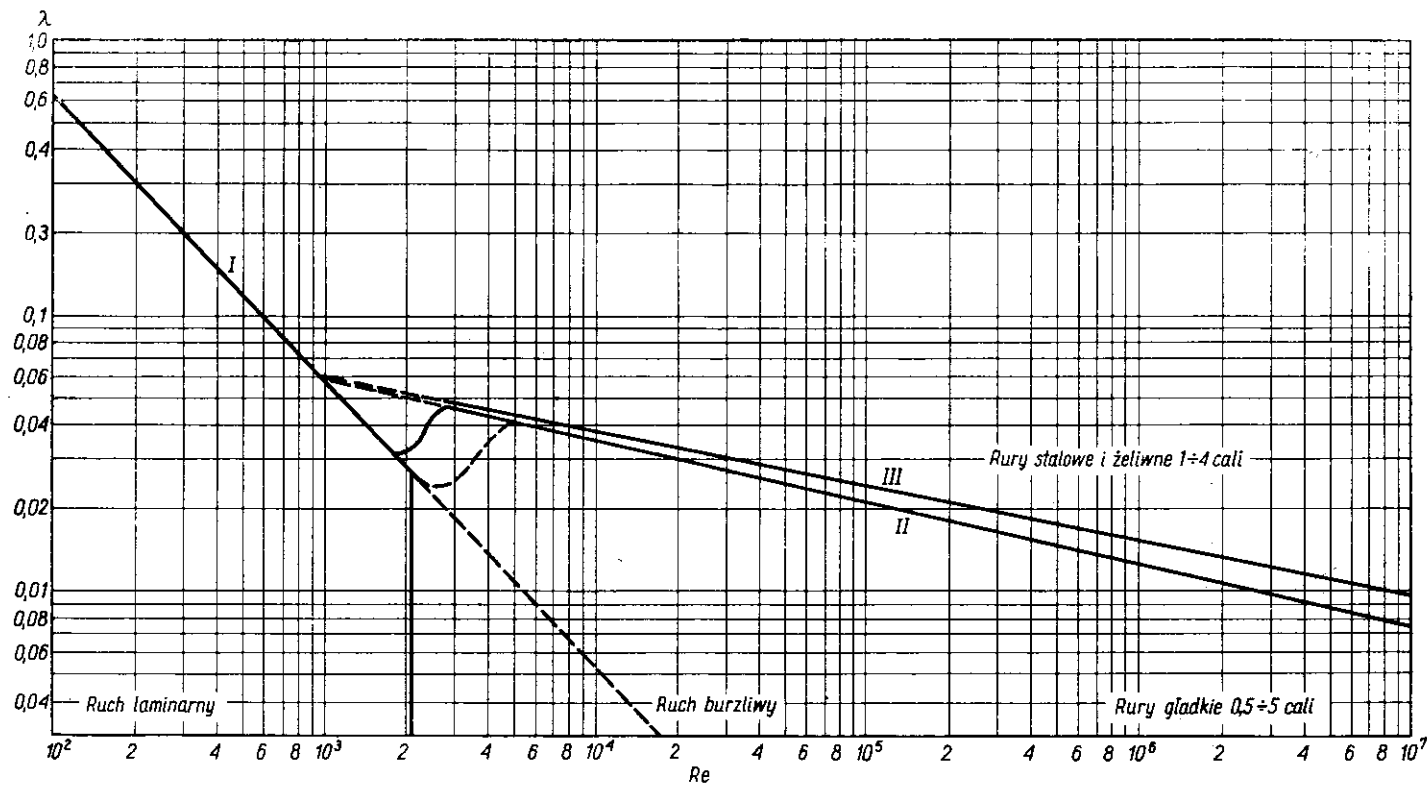
$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 2,0 \lg(\text{Re} \sqrt{\lambda}) - 0,80 \quad [\text{I-125}]$$

Równanie to jest przydatne zwłaszcza wtedy gdy znane są opory, a poszukiwana prędkość przepływu. Częściej jednak znana jest prędkość, a poszukiwane opory. Wówczas dogodniejszy jest wzór czysto empiryczny typu

$$\lambda = a + \frac{b}{\text{Re}^n} \quad [\text{I-126}]$$

Wartości współczynników a , b , n — zależą od zakresu wartości Re jak to podano w tabeli III.

Dla rur stalowych aktualne jest równanie [I-126] z wartościami współczynników $a = 0,0140$, $b = 1,056$, $c = 0,42$.



Rys. I-17. Współczynniki oporu

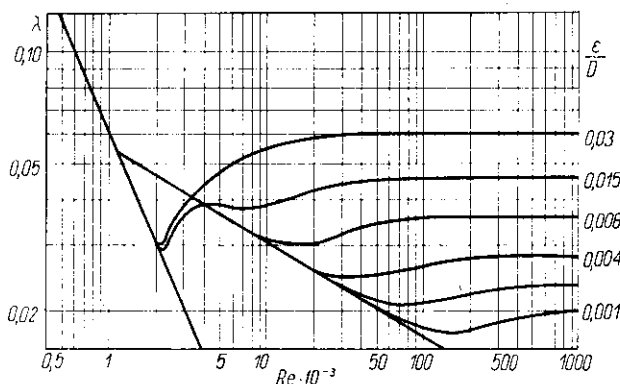
Najdogodniejszy jest wykres wartości (rys. I-17) dla ruchu laminarnego, oraz burzliwego (rury gładkie i stalowe).

Tablica III

Współczynniki oporów λ

a	b	n	Re
0	0,32	0,25	$3 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$
0	0,16	0,16	$4 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^7$
0,0052	0,500	0,32	$3 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^6$
0,0032	0,221	0,237	$10^3 - 10^8$

Dla przewodów „szorstkich” można wprowadzić miarę (doświadczalną) szorstkości ϵ . Współczynnik oporów jest przy ruchu burzliwym funkcją Re, oraz stosunku (ϵ/D) , gdzie D — średnica rury (rys. I-18). Im większa



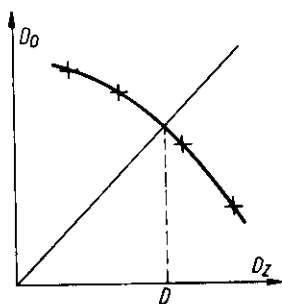
Rys. I-18. Opory przy różnych szorstkościach

szorstkość rury, tym przy niższych wartościach Re następuje ustalenie wartości λ (linia przerywana). Dla bardzo szorstkich rur współczynnik λ jest stały. Wartości ϵ dla rur stalowych można znaleźć w tablicach.

f. **Metodyka obliczania oporów.** Określenie oporu Z przy znanej prędkości przepływu, polega na określeniu liczby Re, znalezieniu z wykresu lub za pomocą wzorów współczynnika λ , a następnie wstawieniu tej wartości do równania Darcy-Weisbacha.

Obliczenie jest bardziej skomplikowane jeżeli szuka się średnicy D rury o znanej długości L , dającej dla danej prędkości objętościowej przepływu V określony opór. Nie znając bowiem średnicy, nie można określać prędkości liniowej, a więc również liczby Reynoldsa. Nie można stąd korzystać z wykresu współczynnika oporów λ . W często spotykanym problemie tego typu posługujemy się metodą „prób i błędów”. Stosownie do niej

w rozpatrywanym problemie zakładamy dowolną wartość średnicy D_z (wielkości szukanej), stąd znajdujemy przekrój przewodu F równy $(\pi D_z^2/4)$, a następnie prędkość liniową przepływu u równą (V/F) . Pozwala to obliczyć liczbę Reynoldsa (uD_z/ν) , a stąd odczytać z wykresu (rys. I-17) współczynnik oporów λ . Wstawiając jego wartość do równania Darcy-Weisbacha [I-106], a także wartości L i u , znajdziemy z tego równania średnicę D_0 (na ogół różna od założonej D_z). Wykonując szereg takich przeliczeń, można przedstawić na wykresie zależność średnic otrzymanych D_0 od założonych D_z (rys. I-19). Przecięcie krzywej przedstawiającej tę zależność z dwusieczną układu daje właściwe rozwiązanie.



Rys. I-19. Metoda prób i błędów

Można też obliczać w tym problemie opory z równania Darcy-Weisbacha w zależności od kolejnych wartości średnic założonych D_z . Przecięcie otrzymanej krzywej z linią $Z = \text{const}$ dla założonego oporu daje szukaną średnicę.

Często można wyeliminować metodę „prób błędów” przez odpowiednią zmianę układu współrzędnych na podstawowym dla danego zagadnienia wykresie. W rozpatrywanym problemie prędkość liniowa u jest funkcją prędkości objętościowej

$$u = 4V/\pi D^2 \quad [\text{I-127}]$$

co po uwzględnieniu w równaniu oporów [I-106] daje

$$Z = \lambda \frac{8LV^2}{D^5 \cdot \pi^2 \cdot g} \quad [\text{I-128}]$$

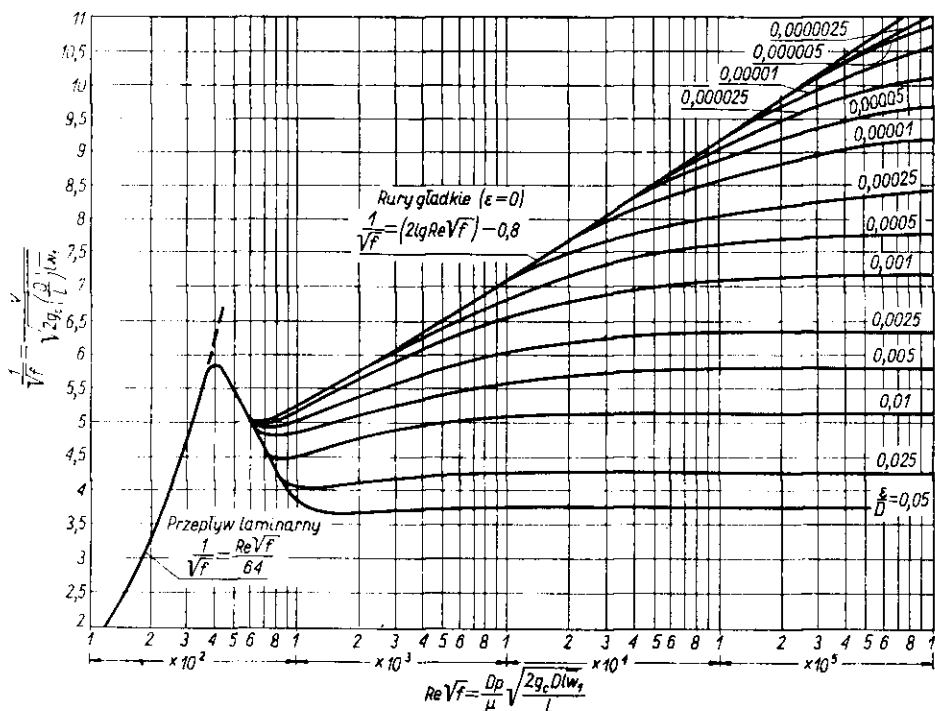
Po uwzględnieniu zaś wartości u [I-127] w liczbie Reynoldsa mamy

$$\text{Re} = \frac{4V\rho}{\pi\mu D} \quad [\text{I-129}]$$

Rugując D w równaniu [I-128] za pomocą wyrażenia [I-129] otrzymamy

$$\frac{128V^3 \cdot \rho^3 \cdot Z}{\pi^3 \cdot \mu^5 \cdot g \cdot L} = \lambda \text{Re}^5 \quad [\text{I-130}]$$

Wartość lewej strony równania może być obliczona gdyż nie zawiera szukanej średnicy. Dysponując wykresem współczynników oporu (rys. I-17) można skonstruować nowy wykres zależności $(\lambda \cdot \text{Re}^5)$ od Re . Odczytując na tym wykresie wartość odpowiadającą lewej stronie równania [I-130] znajdujemy aktualną dla tego problemu liczbę Re , skąd łatwo określić według wyrażenia [I-129] szukaną średnicę.



Rys. I-20. Zmodyfikowany wykres współczynników oporu

Analogiczny problem występuje gdy szukamy prędkości przepływu, przy którym w określonym przewodzie (D , L) wystąpi żądany opór Z . W tym przypadku zmodyfikowany wykres przedstawia rys. I-20 w postaci zależności

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = \Phi \left(\text{Re} \sqrt{\lambda}, \frac{\epsilon}{D} \right) \quad [\text{I-131}]$$

gdzie ϵ to miara szorstkości rury. Za pomocą równania Darcy-Weisbacha można rozwinąć znaczenie współrzędnych otrzymując

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = \frac{u}{\left(\frac{2g D \cdot Z}{L} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad [\text{I-132}]$$

$$\operatorname{Re} \sqrt{\lambda} = \left(\frac{2 D^3 \cdot \gamma^2 \cdot Z}{\mu^2 \cdot g \cdot L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{I-133}]$$

Wartość prawej strony ostatniego równania można obliczyć. Dla tak określonej wartości $(\operatorname{Re} \sqrt{\lambda})$ z wykresu (rys. I-20) znajdziemy wartość $(1/\sqrt{\lambda})$, a stąd dzięki wyrażeniu [I-132] szukaną wartość u .

g. Naprężenia styczne. Podczas przepływu (laminarnego lub burzliwego) występują naprężenia styczne między warstewkami płynu. Na długości rury L występuje spadek ciśnienia Δp . Stąd różnica parć na tym odcinku wynosi $(\pi R^2 \cdot \Delta p)$ — gdzie R — promień rury.

Ta sama siła równa sile tarcia działającej na powierzchni ścianki rury $(2\pi R L)$, a więc będzie iloczynem tej powierzchni oraz naprężenia stycznego σ_R . Stąd otrzymamy równanie

$$\pi R^2 \cdot \Delta p = \sigma_R \cdot 2\pi R L \quad [\text{I-134}]$$

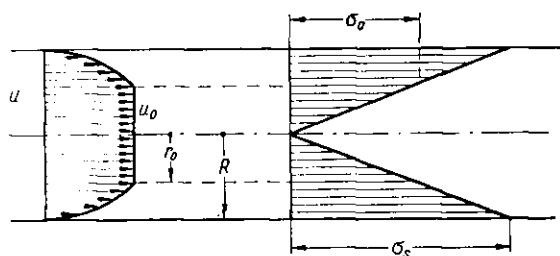
Wynika stąd naprężenie styczne na ścianie

$$\sigma_R = \frac{R}{2} \frac{\Delta p}{L} \quad [\text{I-135}]$$

Wyrażając w tym równaniu spadek ciśnienia za pomocą równania Darcy-Weisbacha [I-106] otrzymamy

$$\sigma_R = \frac{\lambda}{8} \varrho \bar{u}^2 \quad [\text{I-136}]$$

gdzie \bar{u} — prędkość średnia w rurze.



Rys. I-21. Naprężenia styczne

Dla części strumienia objętej wokół osi rury promieniem r — występuje analogiczne naprężenie styczne σ sąsiadującej warstewki płynu. Stąd można otrzymać z bilansu sił wynik analogiczny do zależności [I-135]

$$\sigma = \frac{r}{2} \frac{\Delta p}{L} \quad [\text{I-137}]$$

Ponieważ w poprzecznym przekroju strumienia ciśnienie jest stałe, bo inaczej musiałby mieć miejsce przepływ w kierunku osi, więc wartość

Δp jest ta sama dla wycinka jak też dla całego strumienia. Z zależności [I-135] i [I-137] wynika zależność naprężenia stycznego od promienia

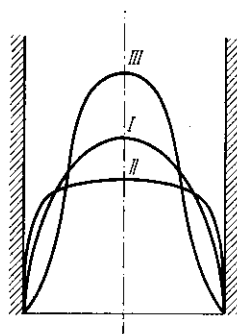
$$\sigma = \sigma_R \cdot \frac{r}{R} \quad [\text{I-138}]$$

Naprężenie styczne zmienia się więc liniowo z promieniem, jak to wskazuje rys. I-21. Osiąga ono maksimum na ścianie rury, a minimum na osi (odwrotnie niż prędkość liniowa).

5. Szczególne rodzaje przepływów

a. Przepływ nieizotermiczny. W przypadku gdy przewod z płynem jest chłodzony lub ogrzewany, w strumieniu występuje gradient temperatury powodujący nierównomierną lepkość płynu w przekrojach poprzecznych. Przez to następuje deformacja rozkładu prędkości i zmiana współczynnika oporu w porównaniu z przepływem izotermicznym.

W przypadku ogrzewania cieczy jej temperatura w bliskości ścianki będzie wyższa niż w centralnej części strumienia i lepkość przy ścianie będzie zatem niższa. Powoduje to wzrost prędkości lokalnej. Przy ustalonym natężeniu przepływu wzrost prędkości przy ścianie musi spowodować



Rys. I-22. Przepływ nieizotermiczny

wać jej zmniejszenie w centralnej części rury. Krzywa rozkładu prędkości II będzie stąd bardziej spłaszczona, w porównaniu z krzywą przepływu izotermicznego I (rys. I-22). Przy chłodzeniu cieczy lepkość przy ścianie rośnie, a więc maleje prędkość liniowa, co powoduje wydłużenie krzywej prędkości III.

Przy przepływie gazów, wobec wzrostu ich lepkości przy podwyższeniu temperatury, krzywa typu II dotyczy strumienia chłodzonego, zaś krzywa III strumienia ogrzewanego.

Współczynnik oporów przepływu nieizotermicznego λ' może być obliczony z równania empirycznego.

$$\lambda' = \frac{\lambda}{a (\mu/\mu_s)^n} \quad [\text{I-139}]$$

gdzie μ — lepkość w średniej temperaturze strumienia współczynnik dla przepływu izotermicznego w tej temperaturze, zaś μ_s — lepkość płynu w temperaturze ścianki. Dla ruchu laminarnego współczynniki $a = 1,1$, $n = 0,25$, zaś dla ruchu burzliwego $a = 1,0$, $n = 0,14$.

b. Przepływ przewodem nie kołowym. W tym przypadku opory oblicza się za pomocą równania Darcy-Weisbacha, gdzie D oznacza teraz tzw. zastępczą, średnią, definiowaną jako cztery promienie hydrauliczne r_h . Promień ten to stosunek przekroju strumienia F obwodu zwilżonego tego przekroju B

$$D_z = 4 r_h = 4 \frac{F}{B} \quad [\text{I-140}]$$

Tak więc np. dla przekroju pierścieniowego o średnicach D_1 i D_2 , przekrój wynosi $\pi(D_2^2 - D_1^2)/4$, zaś obwód zwilżony $\pi(D_1 + D_2)$. Stąd można obliczyć średnicę zastępczą $(D_2 - D_1)$. Analogicznie dla przekroju kwadratowego o krawędzi a — średnica zastępcza wynosi $a/4$.

Za pomocą tej średnicy zastępczej należy określać liczbę Reynoldsa.

Współczynnik oporów λ w przypadku ruchu burzliwego określa się według wzorów lub wykresu aktualnego dla przewodów kołowych, co należy traktować jako zalecenie empiryczne.

Natomiast przy ruchu laminarnym współczynnik λ jest określany wzorem

$$\lambda = \frac{a}{\text{Re}} \quad [\text{I-141}]$$

Wartości a — mogą być określone teoretycznie np. dla przekroju pierścieniowego $a = 96$, dla przekroju kwadratowego $a = 57$, dla przekroju prostokątnego o proporcji boków $(1:2)$ $a = 69$.

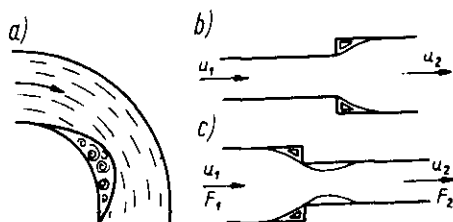
Istnieją też teoretycznie wyprowadzone wzory typu równania Poiseilla [I-115] dla przewodów o określonym kształcie przekroju.

c. Zmiany przekroju i kierunku. Strumienie są źródłem oporów, gdyż skutkiem bezwładności i lepkości płynu powstają wiry zużywające energię (rys. I-23).

W przypadku znormalizowanych kształtek do rur (kolanka redukcje itp.) najlepiej posługiwać się pojęciem długości zastępczej L_z — przewodu

o średnicy wewnętrznej D (pasującego do danej kształtki). Wartości stosunków (L_z/D) dla ważniejszych kształtek podano w tablicy IV.

Rys. I-23. Zmiany kierunku i przekroju



Po znalezieniu sumy długości zastępczych dla kształtek i armatury na danym rurociągu, dodaje się tę wartość do rzeczywistej długości tego rurociągu i stąd oblicza opory (za pomocą równania Darcy-Weisbacha).

Tablica IV

Długości zastępcze

Rodzaj połączenia	L_z/D
Kolanko 45° (1—3'')	15—20
„ 90° (normalne 3/8''—21/2'')	30—40
„ 90° łuk	15—25
„ pod ostrym kątem	75
Łuk 180°	50—75
Czwórnik (przecięcie dwóch rur) użyty jako kolanko	50
Trójkąt 1—4'' użyty jako kolanko, wlot dłuższą częścią	60
Trójkąt 1—4'', użyty jako kolanko, wlot z boku	90
Mufa	bardzo mała
Zasuwa otwarta	7
Wentyl kątowy 1—4'' otwarty	170
„ przelotowy 1—4'' otwarty	300

W przypadku nagłego rozszerzenia strumienia (rys. I-23b), można teoretycznie określić opór

$$Z = \frac{(u_1 - u_2)^2}{2g} \quad [I-142]$$

Zmianę ciśnienia w takim układzie określa się za pomocą równania Bernoulliego (a nie jako iloczyn Z i γ)

$$\frac{p_1}{\gamma} + \frac{u_1^2}{2g} = \frac{p_2}{\gamma} + \frac{u_2^2}{2g} + \frac{(u_1 - u_2)}{2g} \quad [I-143]$$

Stąd znajdujemy zmianę ciśnienia

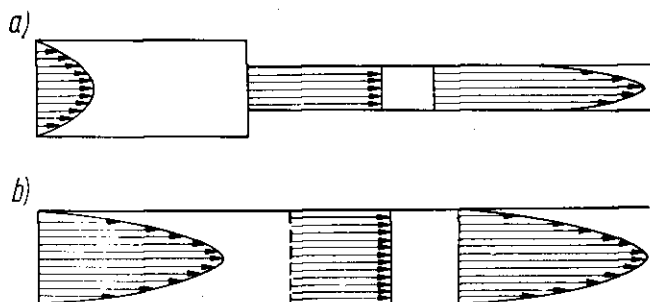
$$\frac{p_2 - p_1}{\gamma} = \frac{u_2 (u_1 - u_2)}{g} \quad [\text{I-144}]$$

Ponieważ jest $u_1 > u_2$, więc wynika stąd: $p_2 > p_1$, czyli że ciśnienie wzrasta w miejscu rozszerzenia (wpływ redukcji prędkości).

Okazuje się, że przy znacznym zwężeniu strumienia (rys. I-24a) następuje zmiana profilu prędkości lokalnych, a mianowicie jej wyrównanie na początku przewodu zwężonego. W układzie takim jest $u_2 \gg u_1$, a z równania Bernoulliego dla „włókna” w strumieniu o prędkości lokalnej u_2 mamy zmianę ciśnienia

$$\frac{p_1 - p_2}{\gamma} = \frac{u_2^2}{2g} \quad [\text{I-145}]$$

Ponieważ ciśnienie jest stałe w każdym punkcie przekroju poprzecznego strumienia (gdyż inaczej musiałby odbywać się przepływ w kierunku promienistym), więc z ostatniego równania wynika, że musi być też stała prędkość lokalna u_2 . Podobny efekt wyrównania prędkości moż-



Rys. I-24. Wyrównanie prędkości

na też uzyskać wstawiając do przewodu o stałym przekroju blachę dziurkowaną (rys. I-24b). Każdy otworek odgrywa rolę zwężenia, stąd w niewielkiej odległości za tą blachą prędkość jest wyrównana.

Opory przepływu płynu przez blachę dziurkowaną można przedstawić następująco:

$$Z = \varphi \cdot \frac{u_0^2}{2g} \quad [\text{I-146}]$$

gdzie u_0 — prędkość w otworkach. Współczynnik φ jest wynikiem oporów wlotu, przepływu przez otwór i wylotu z otworu. Okazuje się, że w wyniku wzajemnego oddziaływania występuje minimum oporu dla blach grubości ok. 5 mm. Powyżej tej wartości wzrost grubości blachy podwyższa

opory. Poniżej zaś występuje zależność przeciwna tj. zwiększenie grubości blachy opory obniża (skutki oddziaływania efektów na wlocie i wylocie z otworków).

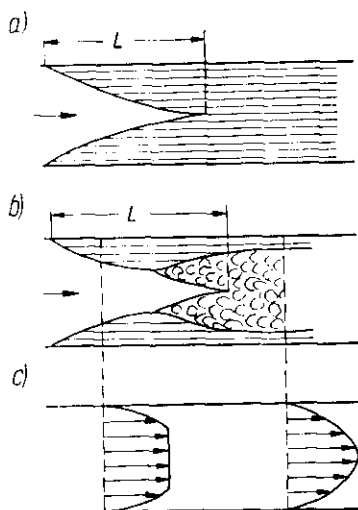
Jeżeli płyn z dużego zbiornika wpływa do rury, następuje omawiany efekt wyrównania prędkości. Ten „efekt wlotowy” zanika jednak w pewnej odległości L (rys. I-25).

Odległość, w której profil prędkości jest zdeformowany można określić równaniem empirycznym

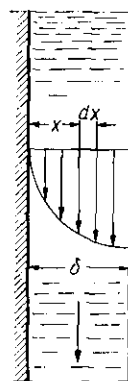
$$\frac{L}{D} = a \cdot Re^n \quad [I-146a]$$

przy czym dla ruchu laminarnego ($a = 0,0575$, $n = 1,0$) zaś dla burzliwego ($a = 0,623$, $n = 0,25$).

Podczas przepływu przewodem nie prostym, ale posiadającym pewien promień krzywizny (przez wężownice o średnicy zwoju D , średnicy wewnętrznej rury d) — następuje wzrost krytycznej wartości liczby Rey-



Rys. I-25. Efekty wlotowe



Rys. I-26. Spływanie warstewkowe cieczy

noldsa: $Re_K > 2100$ (ruch laminarny w zakresie wyższych wartości Re). Tak więc np. przy $D/d = 50$ jest $Re_K = 6000$, zaś przy $D/d = 15,5$ jest $Re_K = 7600$.

4. Spływanie warstewkowe cieczy. Opierając się na koncepcji średnicy zastępczej [I-140] przekrój strumienia na jednostkę szerokości ściany F jest równy grubości warstewki δ .

Długość zwilżona B jest według założenia równa jednostce. Stąd wynika średnica zastępcza równa

$$D_z = 4 \frac{F}{B} = 4 \delta \quad [\text{I-147}]$$

Liczba Reynoldsa wyrazi się stąd następująco:

$$\text{Re} = \frac{(4\delta)G}{\mu} = \frac{4\Gamma}{\mu} \quad [\text{I-148}]$$

gdzie G — prędkość masowa, zaś Γ — natężenie przepływu na jednostkę szerokości ściany ($\text{kg/m}\cdot\text{sec}$).

Doświadczenie wykazuje, że przy $\text{Re} < 25$ ruch ma charakter czysto laminarny. W zakresie $25 < \text{Re} < 10^3$ przepływ jest w zasadzie laminarny, ale na powierzchni pojawiają się charakterystyczne „fale”. Region przejściowy na kryterium $1000 < \text{Re} < 1500$, zaś przy $\text{Re} > 1500$ ruch ma charakter burzliwy.

W przypadku najczęściej spotykanego ruchu laminarnego (rys. I-26) różniczkowa warstewka cieczy o grubości dx jest hamowana naprężeniem stycznym σ powodowanym przez sąsiednią warstewkę bliższą ściany, oraz pociągana w dół naprężeniem ($\sigma + d\sigma$) sąsiedniej warstewki ze strony przeciwnej. Stosownie do równania lepkości [I-17] wypadkowa tych naprężeń wyniesie

$$d\sigma = -\mu \cdot d\left(\frac{du}{dx}\right) \quad [\text{I-149}]$$

Siła ściąająca warstewkę w dół jest równa ciężarowi warstewki. Jej objętość wynosi $(L \cdot 1 \cdot dx)$, a więc ciężar $(\gamma L \cdot dx)$. Stosunek tego ciężaru do powierzchni bocznej warstewki $(L \cdot 1)$, jest równy naprężeniu stycznemu, czyli

$$d\sigma = \gamma \cdot dx \quad [\text{I-150}]$$

Otrzymamy stąd równanie różniczkowe

$$\frac{\gamma}{\mu} dx = -d\left(\frac{du}{dx}\right) \quad [\text{I-151}]$$

Granice całkowania łatwo określić, gdyż na ścianie ($x = 0$, jest $u = 0$), zaś na powierzchni cieczy wskutek braku naprężenia stycznego $\sigma = 0$, według równania lepkości musi być $du/dx = 0$. A więc na powierzchni występuje maksimum prędkości. Uwzględniając te granice całkowania otrzymamy równanie parabolicznego rozkładu prędkości lokalnych w warstewce

$$u = \frac{\gamma}{\mu} \left(\delta x - \frac{x^2}{2} \right) \quad [\text{I-152}]$$

Całkując względem x znajdziemy prędkość objętościową przepływu (na jednostkę szerokości ściany)

$$V = \int_0^{\delta} u dx = \frac{\gamma}{\mu} \left(\delta x - \frac{x^2}{2} \right) dx = \frac{\gamma}{\mu} \cdot \frac{\delta^3}{3} \quad [\text{I-153}]$$

Wynika stąd natężenie przepływu na jednostkę szerokości ściany

$$\Gamma = V \cdot \varrho = \frac{\gamma^2 \delta^3}{3\mu \cdot g} \quad [\text{I-154}]$$

Prędkość średnia przepływu wyniesie

$$\bar{u} = \frac{V}{\delta} = \frac{\gamma \delta^2}{3\mu} \quad [\text{I-155}]$$

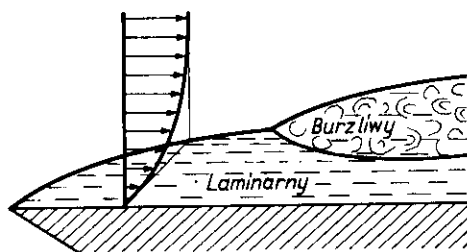
Podstawiając ($x = \delta$) do równania [I-152] znajdziemy prędkość maksymalną

$$u_m = \frac{\gamma \delta^2}{2\mu} \quad [\text{I-156}]$$

Porównując dwa ostatnie wyrażenia widzimy, że prędkość maksymalna u_m jest 1,5 razy większa od średniej.

e. Przepływ wzdłuż ściany płaskiej. W przepływie wzdłuż ściany płaskiej zachodzą zjawiska analogiczne do efektów wlotowych do rury. Jeżeli brzeg płyty jest ostry tj. nie powoduje wirów, wówczas początkowo

Rys. I-27. Przepływ wzdłuż ściany płaskiej



wytwarza się warstewka laminarna o malejącej ku ścianie prędkości. Grubość jej można umownie określić jak podano na rys. I-27 z nachylenia stycznej do krzywej prędkości. W pewnej zaś odległości x_0 od początku płyty pojawia się sfera burzliwa.

Liczbę Reynoldsa określa się tu odległością x od początku płyty i prędkością u_0 w dużej od niej odległości

$$\text{Re} = \frac{u_0 x}{\nu} \quad [\text{I-157}]$$

Stwierdzono, że zakres strefy laminarnej określa warunek $Re < 5 \cdot 10^5$. Grubość warstwy laminarnej (definiowanej jak na rys. I-27) można określić teoretycznie

$$\delta = \frac{5 \cdot x}{\sqrt{Re}} \quad [I-158]$$

W zakresie Re od $5 \cdot 10^5$ do $2 \cdot 10^7$ jest region przejściowy (niepewny) zaś powyżej $2 \cdot 10^7$ zawsze występuje strefa burzliwa. Grubość warstwy granicznej, gdzie występuje gradient prędkości określa zależność

$$\delta = \frac{0,37 x \left(1 - \frac{x_0}{x}\right)^{4/5}}{Re^{0,2}} \quad [I-159]$$

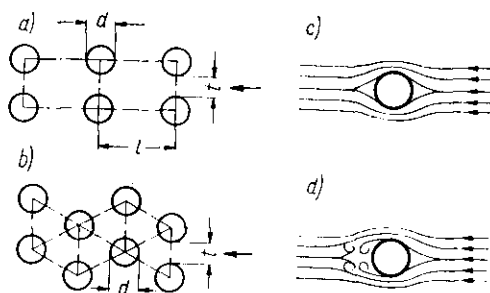
Jeżeli płyta nie jest „zaostrzona” wtedy od razu powstaje strefa burzliwa ($x_0 = 0$).

f. **Przepływ w poprzek pęku rur.** Rurki mogą mieć albo ustawienie „proste” na wierzchołkach prostokątów, lub „przestawne” na wierzchołkach trójkątów równobocznych (rys. I-28). Przepływ jest określany liczbą Reynoldsa

$$Re = \frac{t \cdot u_m}{\nu} \quad [I-160]$$

gdzie t — szerokość prześwitów między rurkami w płaszczyźnie normalnej do kierunku przepływu, u_m — prędkość w tym prześwicie.

Przy $Re < 40$ ruch ma charakter laminarny, charakteryzowany łagodnym splywem wokół rurek (rys. I-28). Przy ruchu burzliwym zaś powstają wiry za rurką.



Rys. I-28. Przepływ na zewnątrz rurek

W przypadku ruchu burzliwego opory określa równanie postaci analogicznej do równania Darcy-Weisbacha:

$$Z = \lambda \cdot N \cdot \frac{u_m^2}{2g} \quad [I-161]$$

gdzie N — oznacza liczbę rzędów rurek w płaszczyznach prostopadłych do kierunku strumienia. Współczynnik oporów λ jest funkcją

$$\lambda = f\left(\text{Re}, \frac{t}{d}, \frac{l}{d}\right) \quad [\text{I-162}]$$

gdzie d — średnica zewnętrzna rurki, zaś l — ich odległość w kierunku strumienia.

Wartości tej funkcji (wykresy) można znaleźć w literaturze (3). W przypadku szczególnym, gdy prześwity są równe średnicy rurek ($t = d$, $l = 2d$) jest

$$\lambda = \frac{a}{\text{Re}^{0.16}} \quad [\text{I-163}]$$

przy czym $a = 0,82$ dla ustawiania prostego, zaś $a = 1,40$ dla przestawnego.

g. **Ekonomiczna średnica rury.** Przy projektowaniu rurociągu dla danego natężenia przepływu W , średnica rur jest w zasadzie dowolną. Optymalną jednak średnicą będzie odpowiadała najmniejszym kosztom. Koszty te wyrażone w stosunku rocznym są sumą dwóch pozycji: kosztów inwestycyjnych K_i , oraz produkcyjnych K_p

$$K = K_i + K_p \quad [\text{I-164}]$$

Koszt inwestycyjny obejmuje znowu dwie pozycje. Pierwsza z nich to ułamek ceny urządzenia C_a przypadającej na rok (łącznie z montażem, oprzyrządowaniem, budynkami). Ułamek ten a — jest odwrotnością liczby lat egzystencji urządzenia (określanej z praktyki, najczęściej na 10—15 lat). Drugą pozycję stanowi roczny koszt remontów i utrzymania ceny urządzenia niezależny od produkcji i wyrażający się ułamkiem $-b$ ($b = 0,02$ do $0,10$).

$$K_i = (a + b) C_a \quad [\text{I-165}]$$

Cena urządzenia zależy od jego wielkości charakterystycznej w potęgze m . W przypadku rurociągu (z armaturą, montażem i konstrukcją) można ją wyrazić następująco:

$$C_a = A \cdot L \cdot D^n \quad [\text{I-166}]$$

gdzie L — długość rurociągu, D — średnica, $A = \text{const}$, zaś wykładnik n — jest rzędu 1,0 do 1,5.

Stąd koszt inwestycyjny wyrazi się następująco:

$$K_i = (a + b) A \cdot L \cdot D^n \quad [\text{I-167}]$$

Koszty produkcyjne obejmują liczone na rok koszty: materiałowe K_D , czyli wody, smarów itp. (ale nie surowca przerabianego, który uwzględnia się w bilansie całego zakładu), koszty energii K_E , oraz robocizny K_R .

W rozpatrywanym przypadku są to głównie koszty energii zużytej na pompowanie płynu. Dla określonego natężenia przepływu W można ustalić zależność prędkości liniowej od średnicy rury

$$u = \frac{4W}{\pi \varrho} \cdot \frac{1}{D^2} \quad [\text{I-168}]$$

Podstawiając tę wartość do równania Darcy-Weisbacha otrzymamy stratę ciśnienia w rurociągu

$$\Delta P = \frac{8W^2 L}{\pi^2 \varrho} \frac{\lambda}{D^5} \quad [\text{I-169}]$$

Współczynnik oporów λ jest funkcją Re , którą z kolei można przedstawić za pomocą równania

$$Re = \frac{D \cdot u \cdot \varrho}{\mu} = \left(\frac{4W}{\pi \mu} \right) \frac{1}{D} \quad [\text{I-170}]$$

a więc jako funkcję D .

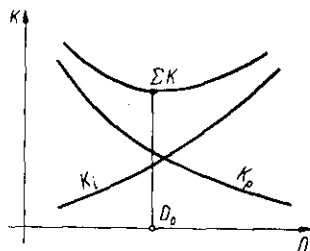
Zużycie mocy przez silnik określa równania

$$N' = \frac{\Delta P \cdot W}{\eta \cdot \varrho} \quad [\text{I-171}]$$

gdzie η — sprawność pompy (równanie to będzie później umotywowane). Jeżeli teraz rurociąg ma pracować Y godzin w ciągu roku a cena jednostki energii (elektrycznej) jest C_e , wówczas koszt zużytej energii ($C_e \cdot Y \cdot N$) przedstawi się następująco:

$$K_p = \frac{\Delta P \cdot W \cdot Y \cdot C_e}{\eta \cdot \varrho} = \frac{8W^3 \cdot L \cdot Y \cdot C_e}{\pi^2 \cdot \varrho^2 \eta} \frac{\lambda}{D^5} \quad [\text{I-172}]$$

Dla szeregu wartości D , można obliczyć według równania [I-172] wartość Re , a za pomocą wykresu współczynnik λ . Dalej oblicza się wartość



Rys. I-29. Optymalna średnica rury

K_p , za pomocą ostatniego równania czemu odpowiada na wykresie (rys. I-29) krzywa malejąca ze wzrostem D (spadek oporów).

Analogicznie można przedstawić linię kosztów inwestycyjnych, stosownie do równania [I-167]. Sumując rzędne obu tych linii otrzymanej krzy-

wą kosztów całkowitych procesu K (zł/rok). Minimum tej krzywej odpowiada ekonomicznej średnicy.

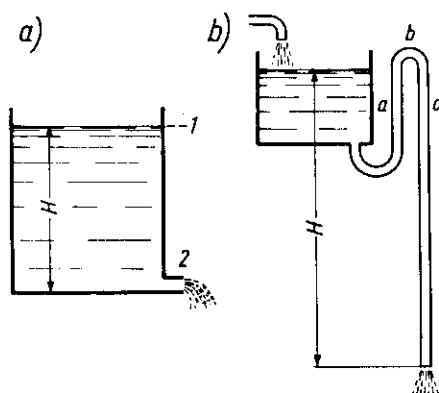
Możliwe jest też obliczenie analityczne tego optimum przez przestawienie zamiast λ w równaniu [I-172] odpowiedniego wyrażenia (funkcji Re), zsumowanie K_p i K_l , obliczenie pochodnej tej sumy i przyrównanie jej do zera.

Na tych zasadach oparte są też nomogramy w katalogach wytwórców rur.

6. Wypływ cieczy ze zbiornika

a. Prędkość wypływu. W przypadku cieczy doskonałej stosujemy równanie Bernoulliego [I-75] do zwierciadła cieczy, oraz do przekroju strumienia w otworze wylotowym (rys. I-30). Prędkość obniżania się zwier-

Rys. I-30. Wpływ cieczy



ciadła cieczy jest znikomo mała ($u_1 = 0$), a ciśnienie nad zwierciadłem i u wylotu jednakowe ($p_1 = p_2$). Stąd równanie Bernoulliego sprowadza się do postaci

$$z_1 = z_2 + \frac{u_2^2}{2g} \quad [\text{I-173}]$$

Oznaczając przez H wysokość zwierciadła nad przekrojem wylotowym ($z_1 - z_2$), otrzymamy stąd prędkość liniową wypływu

$$u_2 = \sqrt{2gH} \quad [\text{I-174}]$$

Prędkość ta zależy zatem wyłącznie od wysokości H a nie zależy od kształtu naczynia. Dno zbiornika może więc leżeć wyżej od otworu wylotowego (rys. I-30) co nie zmieni prędkości wylotowej.

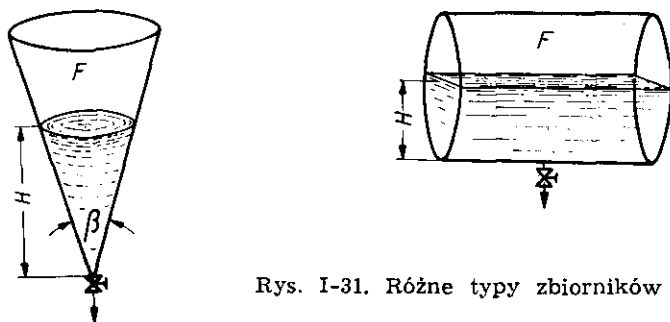
Urządzenie takie stanowi przykład samoczynnie działającego aparatu pulsacyjnego. Przy ciągłym bowiem dopływie cieczy z góry do pustego zbiornika, początkowo ciecz z niego wypływa. Dopiero gdy poziom cieczy sięgnie do kolanka i zaleje rurę spustową, nastąpi szybki wypływ cieczy (opróżnienie zbiornika), stosownie do równania [I-174]. Następnie zbiornik znów się napęlnia itd.

Jeżeli pomnożymy wyrażenie [I-174] przez powierzchnię otworka wylotowego f nie otrzymamy prędkości objętościowej wypływu, skutkiem zjawiska zwężenia strumienia tuż za otworem wylotowym. Zjawisko to ujmuje się współczynnikiem wypływu co daje prędkość objętościową wypływu

$$V = \varphi \cdot f \cdot \sqrt{2gH} \quad [\text{I-175}]$$

Współczynnik φ zależy od rodzaju cieczy i od profilu otworu wylotowego. Dla wypływu cieczy doskonałej przez ostry otwór w ścianie zbiornika wynosi 0,611 (co można teoretycznie wyprowadzić). Dla innych profili wylotowych $\varphi = 0,57$ do 1,00. Sprawa wypływu cieczy bardzo lepkich jest osobnym złożonym zagadnieniem.

b. Czas opróżniania zbiornika. Czas opróżniania zbiornika może być określony za pomocą ostatniego równania. W różniczkowym bowiem czasie: $d\tau$ wypływa ze zbiornika objętość cieczy: FdH , gdzie F — powierzchnia zwierciadła cieczy, zaś dH — obniżenie poziomu zwierciadła.



Rys. I-31. Różne typy zbiorników

Ta sama objętość jest równa: $Vd\tau$, gdzie V — prędkość objętościowa wypływu. Uwzględniając wyrażenie [I-175] otrzymamy równanie

$$-F dH = \varphi \cdot f \cdot \sqrt{2gH} d\tau \quad [\text{I-176}]$$

Czas opróżnienia zbiornika wyniesie stąd

$$\tau = \frac{1}{\varphi \cdot f \cdot \sqrt{2g}} \int_0^H \frac{F}{\sqrt{H}} dH$$

Z kształtu zbiornika (rys. I-31) wynika zależność wielkości zwierciadła cieczy od wysokości H ponad otworem wylotowym. Dla zbiornika cy-

lindrycznego poziomego jest $F = \text{const}$, dla stożkowego (lejek) z kątem wierzchołkowym β , można trygonometrycznie znaleźć

$$F = \pi H^2 \operatorname{tg}^2(\beta/2) \quad [\text{I-177}]$$

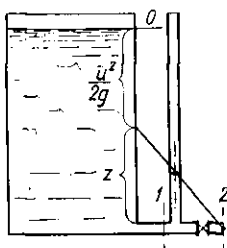
Dla poziomej cysterny cylindrycznej o długości L , średnicy D

$$F = 2L \sqrt{H \cdot D - H^2} \quad [\text{I-177a}]$$

gdzie H — wysokość napełnienia.

c. Ciśnienie statyczne i dynamiczne. Jeżeli zawór wylotowy ze zbiornika jest zamknięty (rys. I-32) wówczas przed zaworem panuje ciśnienie p równe ciśnieniu statycznemu na dnie zbiornika (co może wykazać rurka kontrolna). Jeżeli jednak przez otworzony zawór wypływ będzie

Rys. I-32. Ciśnienie statyczne i dynamiczne



się odbywał, wówczas ciśnienie przed zaworem spadnie do wartości p_1 . Możemy je określić stosując równanie Bernoulliego [I-77] dla dna zbiornika i otworu wylotowego

$$p_1 = p - \gamma \left(\frac{u^2}{2g\alpha} + Z \right) \quad [\text{I-178}]$$

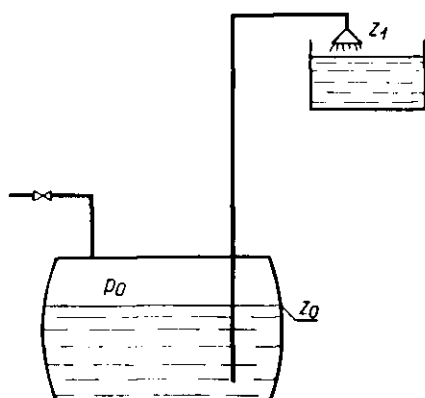
gdzie u — prędkość wypływu, zaś Z — opór rury wylotowej.

Równanie to wskazuje że ciśnienie cieczy płynącej może być znacznie niższe od ciśnienia statycznego w danym układzie. Niekiedy ciśnienie dynamiczne (cieczy płynącej) może spaść poniżej ciśnienia atmosferycznego jak np. w kolanku urządzenia podanego na rys. I-30b.

d. Wpływ cieczy pod ciśnieniem. Wpływ ze zbiornika może być też spowodowany ciśnieniem powietrza sprężonego działającego na powierzchnię cieczy w zamkniętym zbiorniku jak to ma miejsce w podnośniku hydraulicznym (rys. I-33). Układając równanie Bernoulliego dla poziomu cieczy w zbiorniku ($u_0 = 0$), oraz dla wylotu cieczy z rury (zwykle położonego wyżej) otrzymamy

$$\frac{u_1^2}{2g\alpha_1} = \frac{p_0 - p_1}{\gamma} - (z_1 - z_0) - Z_{01} \quad [\text{I-179}]$$

Prędkość wypływu cieczy zależy więc od nadciśnienia w zbiorniku ($p_0 - p_1$), wysokości podnoszenia ($z_1 - z_0$) oraz oporów w przewodzie Z_{01} .

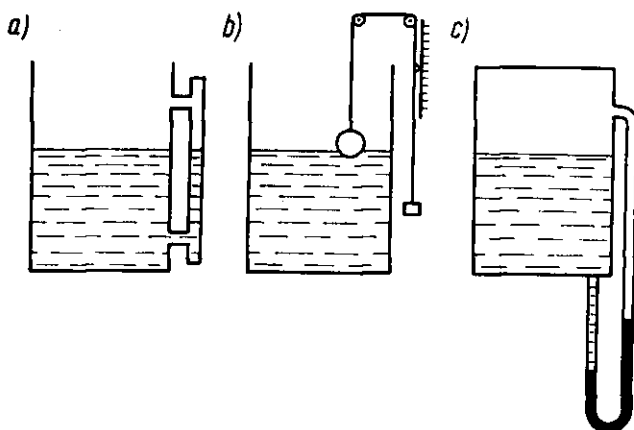


Rys. I-33. Podnośnik hydrauliczny

e. **Czas przebywania cieczy w zbiorniku.** Jeżeli przez zbiornik o czynnej objętości V_z (zajętej przez płynącą ciecz) odbywa się przepływ z prędkością objętościową V , wówczas można określić średni czas przebywania cieczy w zbiorniku jako stosunek

$$\tau = \frac{V_z}{V} \quad [I-180]$$

Wartość ta ma szczególne znaczenie jeżeli w zbiorniku zachodzi w cieczy reakcja chemiczna.



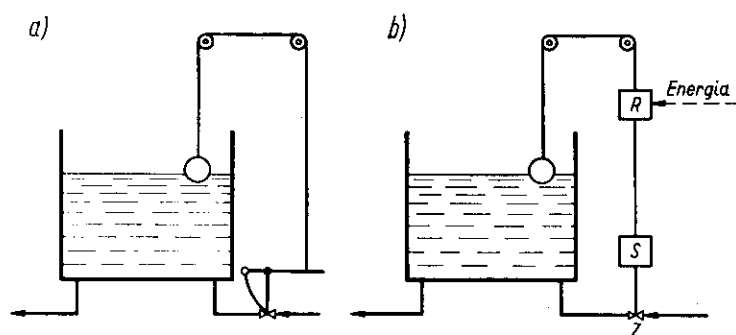
Rys. I-34. Pomiar poziomu cieczy

f. **Pomiar i regulacja poziomu cieczy.** Typowym urządzeniem jest rurka wodowskazowa (rys. I-34a). Również stosowane jest urządzenie pływ-

kowe umożliwiające zdalny odczyt (b). Zasada zdalnego odczytu za pomocą rurki plynowskazowej (c) polega na stosowaniu cięższej cieczy (np. rtęci).

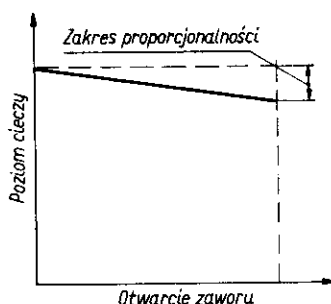
W urządzeniach do samoczynnej regulacji poziomu w zbiorniku (mimo przepływu) stosuje się najczęściej czujniki pływakowe (rys. I-35). Regulator może być samoczynny (a), lub zasilany energią z zewnątrz (b).

Schematy szczegółowe takiego regulatora pneumatycznego, elektrycznego, lub hydraulicznego są zupełnie analogiczne do podanych na rys. I-7, I-8, I-9 z tym, że obecnie czujnikiem nie jest manometr, lecz pływak.



Rys. I-35. Regulacja poziomu cieczy

Samoczynny regulator poziomu (rys. I-35a) pozwala zilustrować efekt oddziaływania mechanizmu regulującego (zaworu), na wielkość regulowaną (poziom cieczy). Jeżeli zmieni się pobór cieczy ze zbiornika, wówczas zawór musi zmienić swój stopień otwarcia. Wobec stałej długości linki łączącej zawór z pływakiem, przy tym nowym ustawieniu dźwigni zaworu



Rys. I-36. Zakres proporcjonalności

musi nieco się zmienić połączenie pływaka. A więc idealne utrzymanie stałego poziomu nie jest możliwe, ale występuje pewna proporcjonalność między stopniem otwarcia zaworu i regulowanym poziomem cieczy (rys. I-36).

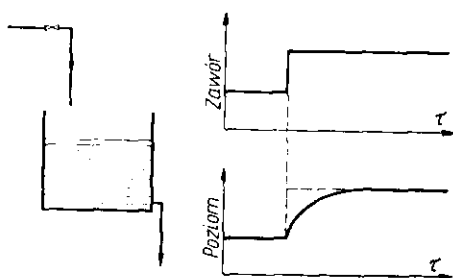
Nieunikniona różnica poziomu cieczy zwana zakresem proporcjonalności może być zmieniona przez przesunięcie miejsca połączenia linki z dźwignią zaworu. Zbyt duża jednak jego redukcja może spowodować pulsację zaworu (ciągłe na przemian zamykanie i otwieranie zaworu).

Regulatory tego typu zwane proporcjonalnymi („P”) ze względu na prostotę budowy i dopuszczalność pewnego zakresu proporcjonalności są szeroko stosowane do regulacji różnych parametrów.

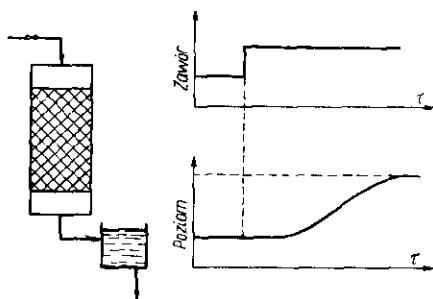
Możliwe jest całkowite wyeliminowanie proporcjonalności przez zastosowanie dodatkowego regulatora, który reagując na zmianę położenia pływaką zmieniałby samoczynnie położenie bloczka linki nad pływakiem. W ten sposób sprowadzałby czujnik do tego samego poziomu (mimo zmiany ustawienia zaworu). Taki regulator zwany proporcjonalno-kierunkowym „PI” jest już bardziej kosztowny.

g. Dynamika i opóźnienie. Na przykładzie zbiornika z cieczą można się zapoznać z ważnym problemem dynamiki procesowej. Chodzi o to jakie skutki w układzie wywołuje szybka zmiana jednego parametru. Znajomość takiej charakterystyki jest niezbędną dla automatyzacji tego układu.

Jeżeli zbiornik, z którego ciecz odpływa jest stale zasilany (rys. I-37) wówczas przy gwałtownym zwiększeniu stopnia otwarcia zaworu zasilającego, poziom cieczy nie wzrośnie gwałtownie, ale będzie się stopniowo



Rys. I-37. Opóźnienie pojemnościowe



Rys. I-38. Opóźnienie odległościowe

podnosił, dążąc asymptotycznie w miarę upływu czasu do określonej wartości. Charakter krzywej, jak też graniczny poziom wynika z praw hydromechaniki (charakterystyka dynamiczna). Ma tu więc miejsce tzw. opóźnienie pojemności. Zależy ono nie tylko od objętości zbiornika, ale też i od jego formy. Długa cysterna cylindryczna ustawiona osią poziomo będzie miała duże opóźnienie, zaś ustawiona pionowo wykaże małe opóźnienie tj. szybki wzrost poziomu cieczy z postępem czasu.

Spotyka się również tzw. opóźnienie odległościowe w układzie przedstawionym na rys. I-38. Zmiana otwarcia zaworu dzięki działaniu dużej

kolumny wypełnionej nie wywoła w ogóle w tym momencie zmiany poziomu cieczy w zbiorniku. Dopiero po pewnym czasie gdy zwiększony strumień cieczy przepłynie przez kolumnę nastąpi wzrost poziomu cieczy. Opóźnienie odległościowe wymaga z kolei odpowiednich urządzeń do automatycznej regulacji z tłumikiem. Chodzi o to by przy stwierdzeniu np. podwyższenia poziomu w zbiorniku nie przymykać momentalnie zaworu, bo i tak przez pewien czas dzięki spływaniu cieczy z kolumny poziom będzie wzrastał. Należy zaś stopniowo z pewnym opóźnieniem, zawór zamykać, co powoduje właśnie tłumik. Inaczej miałoby miejsce całkowite zamknięcie zaworu i w następstwie za jakiś czas zbyt wielkie obniżenie poziomu (ciągle, duże pulsacje tego poziomu).

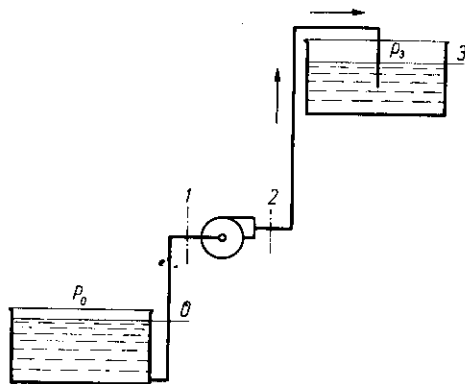
7. Charakterystyki pracy pomp

a. **Wysokość ssania cieczy.** Równanie Bernoulliego dla przekrojów (0,1) układu przedstawionego na rys. I-39 ma następującą postać

$$z_1 - z_0 = \frac{p_0}{\gamma} - \left(\frac{p_1}{\gamma} + \frac{u_1^2}{2g} + Z_{01} \right) \quad [\text{I-181}]$$

Równanie to (wyprowadzone przy $u_0 = 0$), wskazuje, że wysokość ssania ($z_1 - z_0$) musi być mniejsza od wartości (p_0/γ) gdzie p_0 — to ciśnienie atmosferyczne, (które jak było omówione w rozdz. I, 1d wynosi

Rys. I-39. Praca pompy



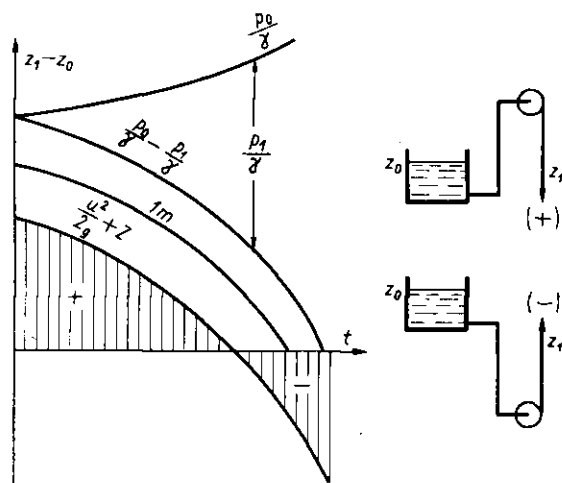
1,013 N/m²). Dla wody ($\gamma = 9,81 \cdot 10^3$ N/m³) otrzymuje się stąd wartość $p_0/\gamma = 10,33 \text{ m} \cong 10 \text{ m}$.

Ta graniczna wartość wysokości ssania ulegać może jednak redukcji wskutek szeregu czynników. Wahania ciśnienia atmosferycznego (wskutek pogody) ocenia się orientacyjnie na ok. 1 m słupa wody, więc tyle odejmując od 10 m dla wody.

Na dużych wysokościach ponad poziomem morza należy uwzględnić redukcję wartości p_0 według formuły barometrycznej [I-7].

Wysokość ssania jak wykazuje równanie [I-181] maleje też ze wzrostem prędkości pompowania. Rosną bowiem wtedy i energia kinetyczna, a również opory.

Istotny jest wpływ temperatury cieczy, gdyż ciśnienie przed pompą p_1 nie może spaść poniżej prężności jej pary nasyconej. W przeciwnym bowiem przypadku nastąpiłoby wrzenie w przewodzie, zwane kawitacją lub przerywaniem strumienia. Prowadzi ono do zakłóceń lub przerywania działania pompy. Ze wzrostem temperatury rośnie prężność pary (graniczna wartość p_1), a ciężar właściwy cieczy γ nieco maleje. Stąd można przed-



Rys. I-40. Wysokość ssania

stawić wartości (p_1/γ) i (p_0/γ) , a także ich różnicę (odległości między krzywymi na rys. I-40) jako funkcję temperatury. Odejmując 1 m (dla wody) na wahania ciśnienia atmosferycznego, oraz odpowiednią wartość na energię kinetyczną i opory, otrzymamy stosownie do równania [I-181] krzywą wysokości ssania $(z_1 - z_0)$ jako funkcję temperatury. Może ono mieć wartości ujemne (dla gorących cieczy, kondensatu) co oznacza, że pompa musi być ustawiona poniżej poziomu cieczy.

b. Określenie mocy pompy. Jak omówiono w rozdz. I, 3e podczas ssania cieczy do pompy tłokowej (rys. I-14) praca wynosi: p_1V gdzie V — objętość cieczy (1 kg, lub na jednostkę czasu). Podczas wytłaczania cieczy z cylindra pod ciśnieniem p_2 , analogiczna praca wyniesie p_2V . Wobec nieściśliwości cieczy podczas przejścia od ssania do tłoczenia tłok się nie

posuwa, więc nie ma wkładu pracy. Praca włożona do cieczy na 1 cykl będzie więc różnicą pracy tłoczenia i ssania cieczy

$$L = (p_2 - p_1) V \quad [\text{I-182}]$$

Jeżeli V oznacza objętość cieczy pompowanej na jednostkę czasu (prędkość objętościową), wówczas otrzymamy moc dostarczoną do cieczy. Zwykle interesuje nas moc silnika, co wymaga uwzględnienia współczynnika sprawności mechanicznej η (układu: silnik, pompa). Moc silnika wyrazi się wtedy następująco:

$$N = \frac{(p_2 - p_1) V}{\eta} \quad [\text{I-183}]$$

Różnica ciśnień $(p_2 - p_1)$ może być określona za pomocą równań Bernoulliego ułożonych dla przekrojów (0,1) i (2,3), stosownie do rys. I-39. Nie wolno natomiast układać równania Bernoulliego dla przekrojów (1,2) gdyż między nimi znajduje się pompa (wywód równania zakładał brak wkładu pracy między przekrojami).

Wynikiem stosowania tego równania dla przekrojów (0,1) było równanie [I-181]. Stosując analogiczne to równanie dla przekrojów (2,3) otrzymamy

$$\frac{p_2}{\gamma} + \frac{u_2^2}{2g\alpha_2} + z_2 = \frac{p_3}{\gamma} + z_3 + Z_{2,3} \quad [\text{I-184}]$$

Uwzględniając, że średnice przewodów przed i za pompą są zwykle jednakowe ($u_2 = u_3$, $\alpha_2 = \alpha_3$) otrzymamy z równań [I-181] i [I-184] szukaną różnicę ciśnień

$$H = \frac{p_2 - p_1}{\gamma} = \frac{p_3 - p_0}{\gamma} + (z_3 + z_0) + Z \quad [\text{I-185}]$$

gdzie Z — oznacza sumę oporów ($Z_{01} + Z_{23}$) przewodów przed i za pompą.

Wyraz $(p_2 - p_1)/\gamma$ jest nazywany wysokością pompowania H . Jeżeli jak to często bywa jest: $p_0 = p_3$ (ciśnienie atmosferyczne) wtedy wysokość pompowania jest równa sumie wysokości podniesienia ($z_3 - z_0$) oraz oporów Z .

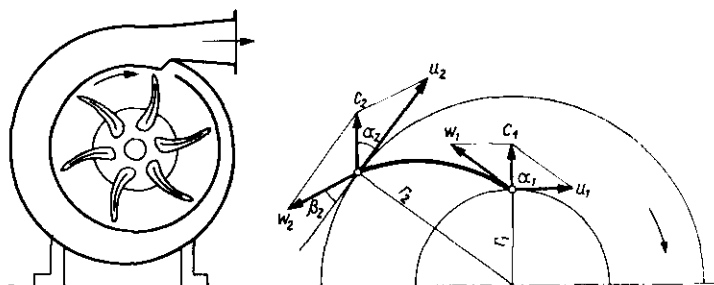
Moc silnika w zależności od wysokości pompowania wyraża się następująco

$$N = \frac{H \cdot V \cdot \gamma}{\eta} = \frac{H \cdot W \cdot g}{\eta} \quad [\text{I-186}]$$

gdzie W — oznacza natężenie przepływu (kg/sec).

Jednostką mocy w układzie MKS jest: 1 wat = 10^{-3} KW = 1 dżul/sec = $1 \text{ N} \cdot \text{m/s} = 1 \text{ kg m}^2/\text{sec}^3 = 10^7 \text{ erg/sec} = 0,1020 \text{ kG m/sec}$. Stąd też wynika, że 1 KM (koń mechaniczny) = $75 \text{ kG m/sec} = 735,5 \text{ wat}$, zaś $1 \text{ kcal/sec} = 4187 \text{ wat}$.

c. **Charakterystyki pomp odśrodkowych.** Zasada działania tego najważniejszego typu pomp (rys. I-41) polega na tym, że pod działaniem wirnika płyn nabiera dużej prędkości obwodowej, która następnie na wylocie z pompy zostaje zredukowana. Według równania Bernoulliego musi to spowodować wzrost ciśnienia.



Rys. I-41. Pompa odśrodkowa

Rozpatrując zależności między wektorami prędkości bezwzględnej c , obwodowej u , i względem łopatek w , oraz opierając się na równaniu bilansu energii, równaniu Bernoulliego i pracy sił bezwładności, można wyprowadzić teoretycznie zależność między wysokością pompowania H i wydajnością V (prędkością objętościową)

$$H = \frac{u_2^2}{2g} - \left(\frac{u_2^2}{2g \cdot \pi r_2 b \tan \beta_2} \right) V \quad \text{[I-187]}$$

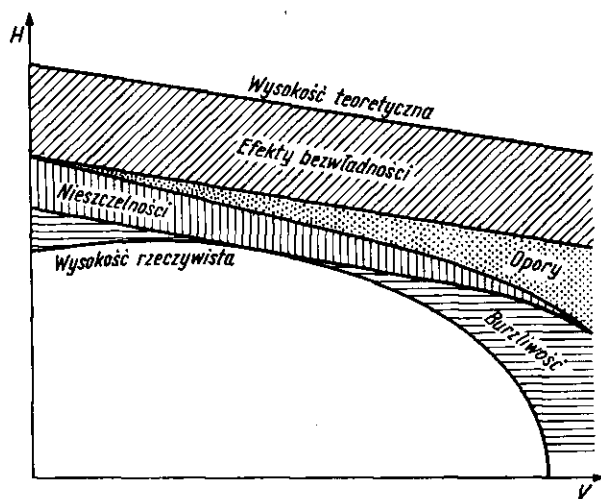
gdzie u_2 — prędkość obwodowa wirnika, b — szerokość wirnika, r_2 — jego promień zewnętrzny, β_2 kąt między łopatką i obwodem na jej zewnętrznym końcu.

Istnieje zatem liniowy związek między H i V . W przypadku pomp z łopatkami wygiętymi do tyłu ($\beta_2 < 90^\circ$) — dających mniejsze straty energii, charakterystykę teoretyczną przedstawi linia prosta malejąca (rys. I-42).

Rzeczywista charakterystyka wykazuje jednak znaczne różnice, tzn. daje mniejsze wysokości pompowania, co jest spowodowane szeregiem przyczyn.

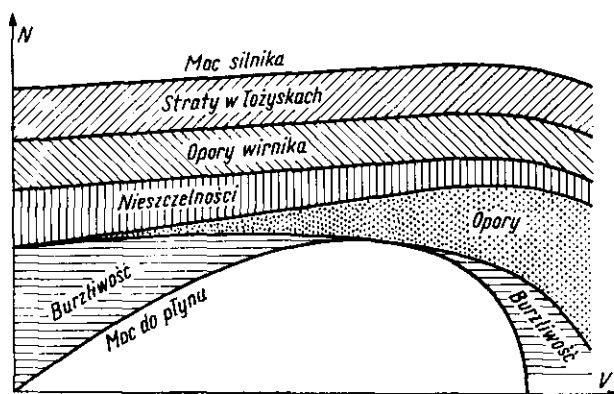
Pierwszą z nich to efekty bezwładności, bowiem płyn wskutek różnic prędkości obwodowej początku i końca łopatki ma tendencję do wirowania w przestrzeni między łopatkowej. Następnie odgrywają rolę zwykłe opory przepływu rosnące ze zwiększeniem wydajności. Trzecią przyczyną są przecieki między wirnikiem i boczną osłoną (cofanie się płynu ze sfery wysokiego ciśnienia do płynu wlotowego). Udział tego efektu będzie znaczny przy małych wydajnościach. Wreszcie występują efekty burzli-

wości spowodowane tym, że tylko przy pewnej wydajności krzywizna strumienia będzie zgodną z krzywizną łopatek. Przy innych wydajnościach różnice tych krzywizn powodują powstawanie wirów, a stąd strat energii.



Rys. I-42. Charakterystyka pompy odśrodkowej

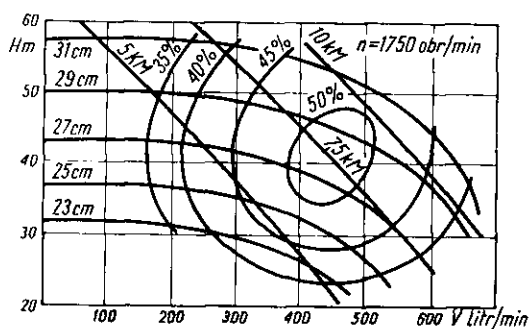
Ostateczna charakterystyka rzeczywista wykazuje, że jeżeli pracująca pompa zostanie zdławiona ($V = 0$) wówczas wysokość pompowania H_0 będzie maksymalną, lub bliską maksymalnej, a więc powstaje ciśnienie



Rys. I-43. Charakterystyka mocy pompy

($H_0 \rho g$). Natomiast przy zerowej wysokości pompowania ($H = 0$) wydajność osiąga wartość maksymalną V_m . Parametry H_0 i V_m stanowią skróconą charakterystykę pompy.

Znając parametry (H , V) z wykresu charakterystyki rzeczywistej, można określić moc dostarczoną do płynu ($H \cdot V \cdot \gamma$), jak to przedstawia najniższa krzywa na rys. I-43. Te same przyczyny, które spowodowały obniżenie wysokości pompowania względem charakterystyki teoretycznej, powodują tu też zwiększenie zużycia mocy przez silnik w porównaniu z wartością ($H \cdot V \cdot \gamma$). Poza burzliwością, oporami, nieszczelnościami, dochodzą tu też straty natury mechanicznej. Ostateczna rzeczywista charakterystyka mocy (najwyższa krzywa) wskazuje, że zużycie mocy jest znaczne nawet gdy pompa jest zdławiona ($V = 0$). Ze wzrostem wydajności zużycie mocy tylko nieznacznie wzrasta.



Rys. I-44. Pełna charakterystyka

Z wykresu charakterystyki mocy, można określić sprawność pompy η jako stosunek mocy dostarczonej do płynu (najniższa krzywa) do mocy dostarczonej do silnika (krzywa najwyższa). Sprawność ta zmienia się z wydajności rosnąc od zera (przy $V = 0$) osiągając maksimum (przy optymalnej wydajności) i spada do zera przy wydajności maksymalnej.

Wzrost liczby obrotów silnika n — zwiększa wysokość pompowania, gdyż stosownie do równania [I-187] prędkość obwodowa odgrywa zasadniczą rolę.

Pełny wykres charakterystyki określonego typu pompy jak podano na rys. I-44 przedstawia szereg linii wysokości pompowania dla różnych obrotów wirnika a również linie stałej sprawności η . Stąd dla żądanych warunków (H , V) wynikają obroty wirnika, i sprawność η , a stąd zużycie mocy według równania [I-186]. Z równania [I-187] wynika orientacyjna, przybliżona zależność H , V od liczby obrotów n danej pompy

$$V = a \cdot n \quad [\text{I-188}]$$

$$H = b \cdot n^2 \quad [\text{I-189}]$$

gdzie a , b — stała dla danej pompy.

Analogiczne wykresy dotyczą też danego typu pompy przy stałej liczbie obrotów n , ale przy różnych średnicach wirnika. Również ze wzrostem

średnicy wirnika rośnie prędkość obwodowa, odpowiednia krzywa charakterystyki (H , V) będzie wyżej położona.

Z równania teoretycznego [I-187] można w przybliżeniu oceniać wpływ zmian średnicy pompy D (przy $n = \text{const}$) z równań

$$V = a' D^3 \quad [\text{I-190}]$$

$$H = b' D^2 \quad [\text{I-191}]$$

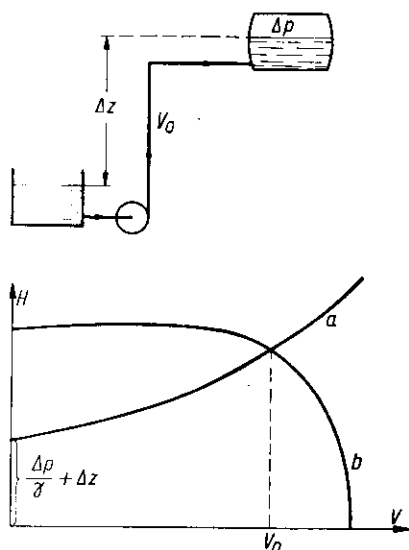
gdzie: a' , b' — stałe dla danego typu pompy.

Charakterystyki dotyczą określonej cieczy np. wody o znanej temperaturze. Przy zmianie jednak lepkości kinematycznej linie ulegają zmianom, co uwzględniają odpowiednie wykresy i poprawki sporządzane przez wytwórców pomp.

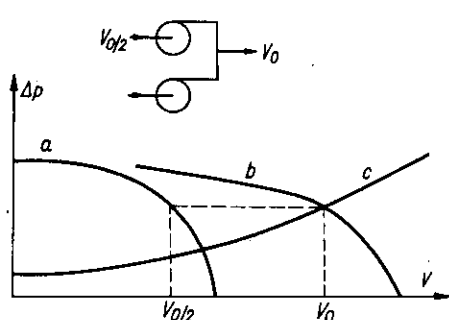
W przypadku pompowania gazu (dmuchawy, wentylatory) zamiast wysokości pompowania wykresy charakterystyk podają sprężenie lub wzrost ciśnienia (odpowiadający wartości H_T).

d. Wydajność pompy w danym układzie. Jeżeli pompa pracuje w układzie przedstawionym na rys. [I-45], tłocząc ciecz na wysokość Z , powodując wzrost ciśnienia w zbiorniku Δp , wówczas wysokość pompowania stosownie do równania [I-185] wyniesie

$$H = \frac{\Delta p}{\gamma} + \Delta z + Z \quad [\text{I-192}]$$



Rys. I-45. Określenie wydajności pompy



Rys. I-46. Równoległe połączenie pompy

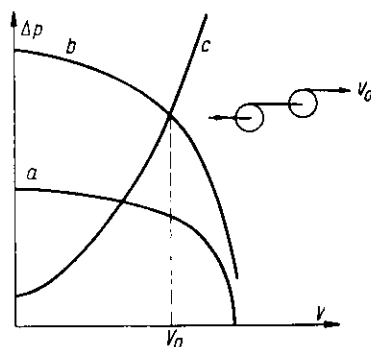
Opory Z zależą od prędkości przepływu. Stosownie do tego równania można obliczyć jak musi się zmieniać wysokość pompowania od prędkości objętościowej V (linia rosnąca na rys. I-45).

Przecięcie tej linii z krzywą charakterystyki pompy b da wydajność V_0 jaką w tym układzie wykaże dana pompa.

Jeżeli jedna pompa ma za małą wydajność wówczas można połączyć równolegle dwie (lub więcej) pomp tego typu (rys. I-46).

Podwajając wartości V z linii (a) charakterystyki jednej pompy, przy danym sprężeniu Δp (lub wysokości pompowania H) otrzymamy charakterystyki zespołu dwóch pomp (b). Przecięcie tej linii z krzywą (c) odpowiadającej równaniu [I-192] dla danego układu pozwala w analogiczny jak poprzednio sposób znaleźć aktualną wydajność V_0 pompowania. Znając wartość wydajności ($V_0/2$) każdej z pomp, można z jej pełnej charakterystyki określać zużycie mocy przez każdą z nich.

W przypadku konieczności powiększenia sprężenia łączymy pompy szeregowo (rys. I-47). Podwajając sprężenie z charakterystyki jednej pompy (a) otrzymamy linię charakterystyki zespołu (b), dwóch pomp (lub dmuchaw). Analogicznie jak poprzednio przecięcie tej linii (b) z krzywą



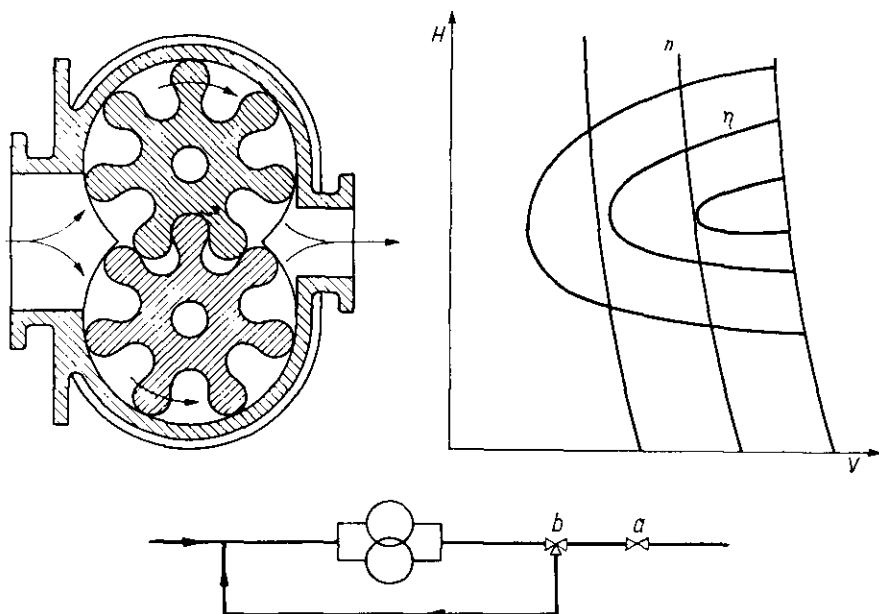
Rys. I-47. Szeregowe połączenie pomp

(c), charakterystyki układu (równania [I-192]), daje aktualną wydajność takiego zespołu V_0 . Stąd też łatwo znaleźć zużycie mocy przez każdą z pomp, według pełnej charakterystyki pojedynczej pompy (stosownie do wartości V_0).

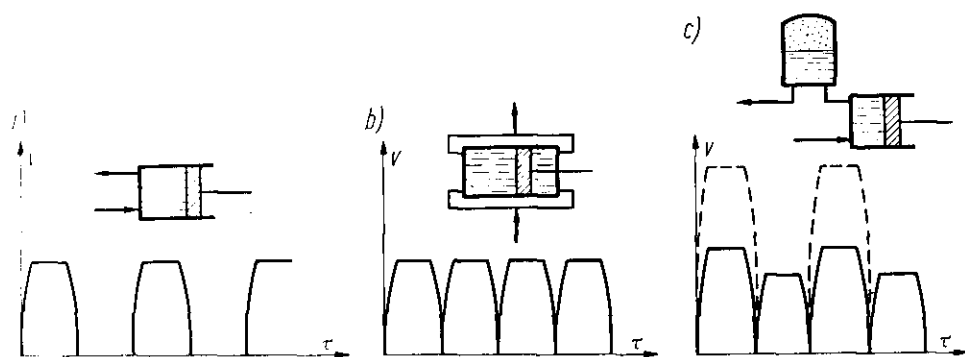
Sposób obliczenia szeregowego układu jest tylko przybliżony w przypadku gazowych dmuchaw, gdyż drugi stopień pracuje przy innym ciśnieniu wlotowym więc jego charakterystyka, a również obciążenie silnika będzie nieco inne niż w stopniu poprzednim. Stąd też rzadko łączy się więcej niż dwie dmuchawy w szereg.

e. Charakterystyka pompy rotacyjnej i tłokowej. Pompa rotacyjna typu trybikowego lub „ósemkowego” (rys. I-48) pracuje na zasadzie pompy tłokowej. Z tego względu niedopuszczalne jest dławienie takiej pompy na wylocie w czasie jej ruchu. Nawet niewielkie zdławienie spowoduje bardzo duży wzrost ciśnienia (możliwość awarii) jak to przedstawia charakterystyka.

Jeżeli zachodzi konieczność regulacji przepływu (bez zatrzymywania silnika) wówczas należy zastosować zasadę bocznikowania (rys. I-48). Przymknięcie zaworu (*a*) powoduje wzrost ciśnienia otwierający zawór (*b*) przez co nadmiar niepotrzebnej cieczy zawraca do wlotu pompy. Pompa zaś pracuje ze stałą wydajnością.



Rys. I-48. Charakterystyka pompy rotacyjnej



Rys. I-49. Charakterystyki pomp tłokowych

Pompy tłokowe dają nieustalony przepływ jak to przedstawiono na rys. I-49 w postaci zależności natężenia przepływu od czasu. Dla pomp

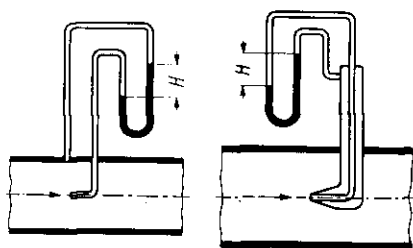
jednostronnego działania (a) mamy przepływ bardzo nierównomierny. Pompa o dwustronnym działaniu (b) daje przepływ bardziej regularny.

Środkiem łagodzącym nierównomierność podawania cieczy przez pompę jest dzwon powietrzny (c), gdzie powietrze sprężone podczas czynnego suwu tłoka pompy (jednostronnego działania), rozprężając się podczas suwu nieczynnego wywiera działanie jakby dodatkowego tłoka.

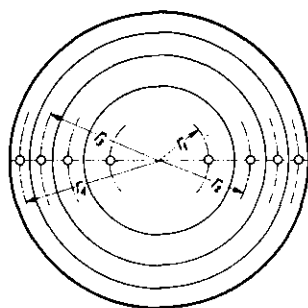
Zasada dzwonu powietrznego jest też stosowana do łagodzenia tzw. uderu wodnego. Występuje on przy nagłym zamknięciu zaworu na bardzo długim i o dużej średnicy rurociągu. Działaniem bezwładności dużej masy cieczy wytwarza się wówczas olbrzymie parcie na zawór, mogące spowodować awarię. Dzwon powietrzny zainstalowany przed zaworem, amortyzuje gwałtowność parcia, dzięki ściśliwości powietrza zawartego w dzwonie. Inny sposób zapobiegania uderowi wodnemu polega na stosowaniu wolno zamykających się zaworów, lub też na wstawieniu załamań na przewodzie (unikanie zbyt długich prostych odcinków), co powoduje rozdzielanie uderu na kilka mniejszych działających na poszczególne załamania.

8. Pomiar i regulacja przepływu

a. **Rurka spiętrzająca.** Pomiar lokalnej prędkości przepływu dokonuje się za pomocą tzw. rurki spiętrzającej (rys. I-50). Jeden jej koniec jest ustawiony prostopadłe a drugi „pod prąd” strumienia. W rurce usta-



Rys. I-50. Rurka spiętrzająca



Rys. I-51. Rozmieszczenie rurek

wionej prostopadłe panuje ciśnienie takie jak w strumieniu p , natomiast w rurce ustawionej po osiowo, ciśnienie p_1 wynika z równania Bernoulliego

$$\frac{p_1}{\gamma} = \frac{p}{\gamma} + \frac{u^2}{2g} \quad [\text{I-193}]$$

Współczynnik α — tu nie występuje, gdyż u — oznacza prędkość lokalną, a nie średnią. Różnicą ciśnienia ($p_1 - p$) można odczytać ze wskazania manometru różnicowego, a według ostatniego równania prędkość lokalna w miejscu rurki poosiowej wyniesie

$$u = \sqrt{2g \frac{(p_1 - p)}{\gamma}} \quad [\text{I-194}]$$

Najczęściej mierzy się prędkość na osi rury (maksymalną u_m). Stąd jak wiemy prędkość średnia przy ruchu laminarnym wynosi — 0,5 u_m , zaś przy ruchu burzliwym ok. 0,8 u_m .

Jeżeli zachodzi potrzeba dokładniejszego określenia prędkości średniej przy ruchu burzliwym, wtedy wstawia się szereg rurek na średnicy danego przekroju strumienia. Stąd znajduje się zależność prędkości lokalnej od strumienia, dzięki której na podstawie zależności [I-42] przez całkowanie graficzne można znaleźć prędkość średnią.

Jest możliwe uniknięcie kłopotliwego całkowania przez odpowiednie ustawienie rurek. Należy podzielić powierzchnię przekroju przewodu na N pierścieni o jednakowej powierzchni (rys. I-51) i każdą rurkę umieścić w połowie szerokości danego pierścienia. Dla rury w promieniu R — pole każdego z N pierścieni wyniesie ($\pi R^2/N$). Stąd pole opisane kołem, którego obwód przechodzi przez n -tą rurkę

$$\pi r_n^2 = (n-1) \frac{\pi R^2}{N} + \frac{1}{2} \frac{\pi R^2}{N} \quad [\text{I-195}]$$

Stąd wynika, że n -ta rurka powinna być umieszczona w odległości od osi

$$r_n = R \sqrt{\frac{2n-1}{2N}} \quad [\text{I-196}]$$

Każda z rurek daje przeciętną prędkość dla danego pierścienia. Iloczyn tej prędkości i pola pierścienia ($\pi R^2/N$) to prędkość objętościowa tego pierścienia. Prędkość objętościowa całego strumienia będzie więc sumą

$$V = u_1 \frac{\pi R^2}{N} + u_2 \frac{\pi R^2}{N} + \dots u_N \frac{\pi R^2}{N} \quad [\text{I-197}]$$

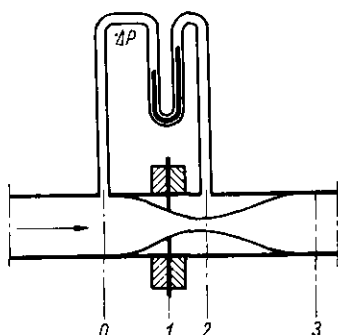
Prędkość średnia jako stosunek prędkości objętościowej do przekroju strumienia (πR^2) będzie równa

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \dots u_N}{N} \quad [\text{I-198}]$$

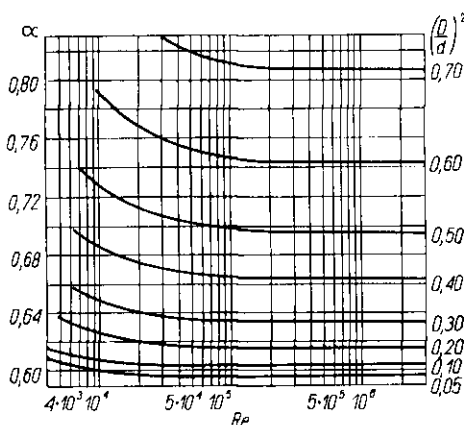
Rurki można ustawiać symetrycznie, po dwie na każdym pierścieniu wtedy będzie $2N$ rurek ale też $u_1, u_2, \dots u_{2N}$ wyników, a więc średnia prędkość będzie też równą średniej asymetrycznej tych wyników.

b. Zasada zwężki pomiarowej. Jeżeli do przewodu z przepływającą cieczą wstawimy blachę z otworem (diafragmą), wówczas w otworze tym prędkość wzrośnie według równania Bernoulliego, ciśnienie zaś musi zmaleć. Wskutek znanego zjawiska zwężenia strumienia przekrój strumienia będzie minimalny w pewnej odległości za diafragmą. Ukladając równanie dla przekroju 0 przed diafragmą, dla przekroju 2 w miejscu największego zwężenia (rys. I-52) mamy

$$\frac{p_0}{\gamma} + \frac{u_0^2}{2g\alpha_0} = \frac{p_2}{\gamma} + \frac{u_2^2}{2g\alpha_2} \quad [\text{I-199}]$$



Rys. I-52. Zasada zwężki pomiarowej



Rys. I-53. Współczynniki α dla zwęzek normalnych

Wskutek omawianego poprzednio zjawiska wyrównania prędkości w zwężeniu strumienia jest $\alpha_2 = 0$. Uwzględniając związek między wartościami u_1 i u_2 , wynikającego z jednakowej prędkości objętościowej w przekroju 0 i 2 mamy

$$\frac{\pi D^2}{4} u_0 = \frac{\pi d_2^2}{4} u_2 \quad [\text{I-200}]$$

gdzie D — średnica rury, d_2 — średnica zwężonego strumienia.

Oznaczając różnicę ciśnień ($p_0 - p_2$) odczytaną na manometrze różnicowym przez Δp , możemy z układu poprzednich równań znaleźć prędkość w miejscu zwężenia strumienia

$$u_2 = \sqrt{\frac{2g\Delta p/\gamma}{1 - \left(\frac{d_2}{D}\right)^4 \frac{1}{\alpha_0}}} \quad [\text{I-201}]$$

Równanie to nie jest jednak przydatne wobec nieznajomości średnicy d_2 w miejscu największego zwężenia (co nie pozwoli też określić prędkości objętościowej przepływu).

Podobnym jednak równaniem można by przedstawić prędkość w otworze diafragmy o znanej średnicy d . Nie mogąc jednak mierzyć ciśnienia w tym miejscu wprowadzimy do tego typu równania wartość Δp , (mierzoną w miejscu największego zwężenia). Celem skompensowania popełnionego przez to błędu należy wprowadzić współczynnik poprawkowy zwężki α .

Możemy przedstawić tę zależność następująco

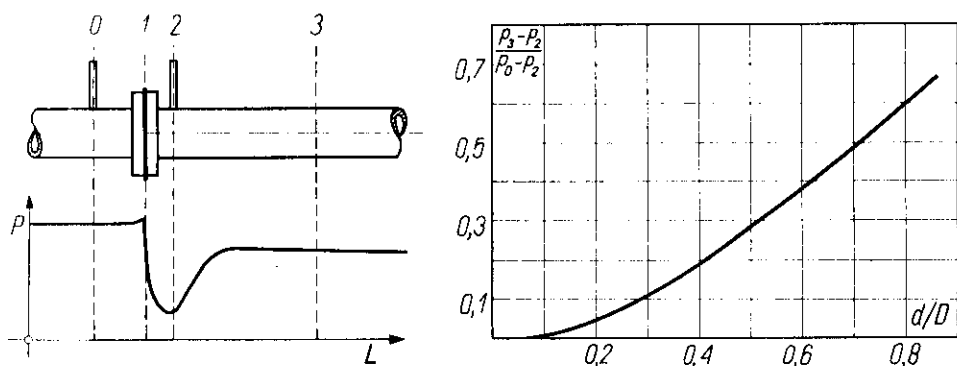
$$u = \alpha \sqrt{2g \Delta p / \gamma} \quad [\text{I-202}]$$

gdzie α — to zmodyfikowany współczynnik dla zwężki.

Współczynniki α były określone doświadczalnie dla zwęzek znormalizowanych np. I.S.A. i podane są na wykresie (rys. I-53) w postaci zależności od stosunku (D/d) oraz od liczby Re_1 (w otworze). Współczynniki dla najwyższych wartości liczb Reynoldsa mają wartość stałą.

Dzięki temu wykresowi (lub tablicom) mamy możliwość obliczania zwęzek (dla rur o średnicy większej od $D = 5$ cm), bez potrzeby często niewykonalnego kalibrowania.

W przypadku przepływów gazu, wobec zmian ich gęstości interesuje nas nie prędkość liniowa, lecz masowa G w otworze zwężki. W tym przypadku konieczny jest też pomiar ciśnienia bezwzględnego gazu w przekroju 0 przed zwężką (dodatkowa rurka manometryczna), co pozwala obliczyć gęstość ϱ_0 w tym miejscu.



Rys. I-54. Straty ciśnienia na zwężce

Prędkość masową można wyrazić równaniem analogicznym [I-202] — uwzględniając związek między prędkością masową i liniową ($G = u \cdot \varrho$)

$$G = \alpha \cdot Y \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \varrho_0} \quad [\text{I-203}]$$

Współczynnik ekspansji Y — uwzględnia błąd wynikający z zastąpienia gęstości (lub ciężaru właściwego γ_1) w przekroju (1) przez znaną gęstość ρ_0 w przekroju (0). Jego wartość określa równanie empiryczne

$$Y = 1 - \frac{\Delta p}{k p_0} \left[0,41 - 0,35 \left(\frac{d_s}{D} \right)^4 \right] \quad [\text{I-204}]$$

gdzie k — stosunek ciepła właściwego c_p/c_v dla danego gazu.

Należy też uwzględnić, że zwężka pomiarowa powoduje straty ciśnienia na przewodzie, których charakter przedstawiono na rys. I-54. Odzysk ciśnienie za zwężką ($p_3 - p_2$) może być określany z podanego tam wykresu, gdzie przekrój 3 — leży w odległości ($8D$) za diafragmą.

c. Rotametr. Trzeci typ szeroko stosowanych przyrządów to rotametr (rys. I-55). Składa się on z rury szklanej o zwężającym się w dół przekroju, oraz zawieszonego w tej rurze pływaka. Pływak utrzymuje się na określonym poziomie zależnym od natężenia przepływu strumienia płynącego do góry. Nacięcia ukośne na obwodzie pływaka wprowadzają go w ruch wirowy, co zapobiega przylepianiu się jego do ścianki.

Działanie rotametrów jest analogiczne do działania zwężki pomiarowej. Odpowiednikiem otworka jest pierścieniowa szczelina między pływakiem i ścianką rury.

Układając równanie Bernoulliego dla przekroju (1) pod pływakiem i przekroju (2) w górnym końcu szczeliny, przy pominięciu niewielkiej wysokości pływaka, mamy

$$\frac{p_1}{\gamma} + \frac{u_1^2}{2g} = \frac{p_2}{\gamma} + \frac{u_2^2}{2g} \quad [\text{I-205}]$$

Wskutek małej powierzchni szczeliny a — w porównaniu z przekrojem rury F , jest $u_2 \gg u_1$, skąd wynika $p_2 < p_1$, a więc ciśnienie nad górną powierzchnią pływaka jest mniejsze niż pod pływakiem. Ta różnica ciśnień wytwarza parcie na poziomą powierzchnię pływaka F_s , równoważące ciężar pływaka w płynie

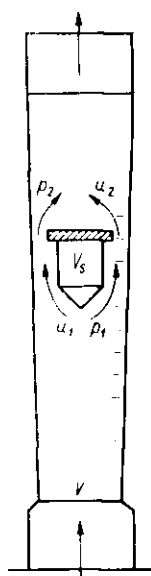
$$(p_1 - p_2)F_s = V_s(\gamma_s - \gamma) \quad [\text{I-206}]$$

gdzie γ_s — ciężar właściwy pływaka, zaś V_s — jego objętość.

Prędkość objętościową w obu przekrojach można przedstawić zależnością

$$V = u_1 F = au_2 \quad [\text{I-207}]$$

Wykorzystując ostatnie dwie zależności w równaniu Bernoulliego otrzymamy wyrażenie



Rys. I-55.
Rotametr

$$V = C \cdot a \sqrt{2g \frac{V_s}{F_s} \left(\frac{\rho_s - \rho}{\rho} \right)} \quad [\text{I-208}]$$

gdzie C --- współczynnik analogiczny do a przy zwężce, również zależny od liczby Reynoldsa.

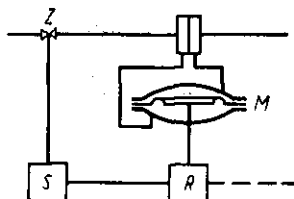
Równanie to wskazuje, że prędkość objętościowa przepływu jest proporcjonalna do przekroju szczeliny, a więc od niej zależeć musi pozycja pływaka. Rury rotametrów są tak wykonane, aby uzyskać proporcjonalność między wysokością i przekrojem szczeliny, a więc skalę liniową natężeń przepływu na rurce rotametru. W zwykłej stożkowej rurze tej proporcjonalności nie ma, co powoduje koszt tych przyrządów.

Zmiana pływaka (gęstości pływaka ρ_s) daje możliwość zmieniania zakresu wskazań przyrządu.

W zasadzie można posługiwać się wykresem współczynników C . Na ogół jednak rzadko zachodzi tego potrzeba ze względu na metryki dość wiadczalne dostarczane przez wytwórców.

d. Automatyczna regulacja przepływu. Zasada regulacji przepływu jest przedstawiona na rys. I-56. Czujnikiem jest najczęściej zwężka pomiarowa. Wytworzona w niej różnica ciśnień oddziałuje na zawór membranowy M . Zawór ten uruchamia mechanizm rozrządowy R , zasilany energią zewnętrzną (powietrze sprężone, olej lub prąd elektryczny). Energia ta sterowana mechanizmem R porusza silnik S , ustawiający odpowiednio zawór Z .

Rys. I-56. Regulacja przepływu



Możliwe są tu, podobnie jak w każdym układzie zautomatyzowanym dwa sposoby regulacji: na dopływie (jak na rys. I-56), gdy zawór jest umieszczony przed przepływomierzem i na odpływie, gdy znajduje się on za czujnikiem przepływu.

W przypadku przepływu cieczy każdy z tych układów jest dobry, gdyż wskutek braku opóźnienia i nieściśliwości cieczy zakłócenie pojawia się jednocześnie w czujniku i w zaworze.

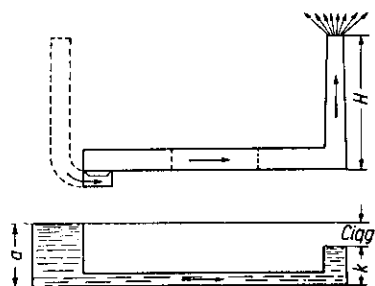
Natomiast przy przepływie gazu wskutek jego ściśliwości fala zakłócenia posuwa się z pewną prędkością. Naprzód powinna ona spotkać czujnik, a po pewnym czasie dopiero dojść do zaworu, który wówczas zdąży zmienić swoje położenie,

9. Ciąg naturalny

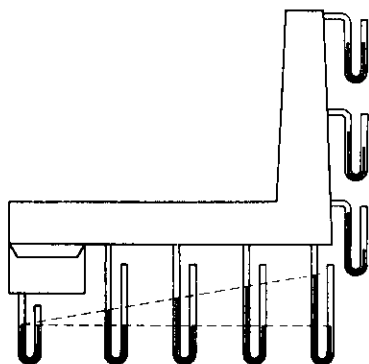
a. Zasada ciągu naturalnego. W wielu urządzeniach (piecach, kotłach, suszarniach) przepływ gazów odbywa się samoczynnie, bez dmuchaw, ale dzięki działaniu komina.

Weźmy pod uwagę układ przedstawiony na rys. I-57 złożony z paleniska, kanałów do przepływu spalin i komina. Wyobraźmy sobie drugi fikcyjny komin, ustawiony przed paleniskiem i wypełniony zimnym powietrzem. Powstaje rodzaj naczynia połączonego, którego lewe ramię jest wypełnione ciężkim, zimnym powietrzem, zaś prawe gorącymi, a więc lekkimi gazami spalinowymi. Powstaje więc różnica ciśnień statycznych na dnach obu kominów. Pod działaniem tej różnicy następuje przepływ gazów w poziomym kanale.

Bardziej poglądowo przedstawia to model wodny w postaci naczynia połączonego tak skonstruowanego (rys. I-57), aby w każdym jego miejscu panowało to samo ciśnienie jak w odpowiednim miejscu układu gazo-



Rys. I-57. Zasada ciągu naturalnego



Rys. I-58. Wielkość próżni w układzie

wego. Widoczne jest że w tym modelu musi następować przepływ wody, z lewego, wysokiego słupa wody (odpowiadającego zimnemu kominowi) do prawego, niskiego ramienia odpowiadającego kominowi rzeczywistemu.

Wysokość ramienia lewego a jest związana z wysokością komina H następująco:

$$a \cdot \gamma_w = H \cdot \gamma_p \quad [I-209]$$

gdzie γ_w i γ_p — ciężary właściwe wody i powietrza.

Jednakowe bowiem są ciśnienia statyczne w obu układach. Lewe ramie modelu wodnego jest szerokie, gdyż prędkość wody w nim musi być znikoma, podobnie do prędkości powietrza zimnego przed paleniskiem.

Analogicznie określać można wysokość k — prawego słupa wodnego

$$k \cdot \gamma_w = H \cdot \gamma_k \quad [\text{I-210}]$$

Ponieważ ubytki ciśnienia zużyte na wzrost energii kinetycznej muszą być jednakowe, więc

$$\gamma_w \frac{u_w^2}{2g} = \gamma_g \frac{u_g^2}{2g} \quad [\text{I-211}]$$

gdzie u_w i u_g — prędkości liniowe wody i gazów, zaś γ_g — ciężar właściwy gazów.

Analogiczny związek dotyczy także oporów na modelu wodnym Z_w i gazowym Z_g

$$Z_w \cdot \gamma_w = Z_g \cdot \gamma_g \quad [\text{I-212}]$$

Jak wskazuje model wodny, ciśnienie w układzie maleje w miarę posuwania się do wylotu komina. Pod paleniskiem jest takie samo jak w otoczeniu (na tym samym poziomie). W kanale poziomym maleje wskutek oporów i rozwinięcia energii kinetycznej, zaś w kominie w miarę posuwania się w górę maleje też wskutek spadku ciśnienia statycznego. Najniższe ciśnienie u wylotu komina jest równe ciśnieniu w atmosferze w tym samym poziomie.

Inaczej przedstawia się sprawa z ciśnieniem względnym tj. różnicą ciśnienia w danym miejscu atmosfery na tym samym poziomie. Można by je określić przez zamontowanie szeregu manometrów różnicowych (rys. I-58). W całym układzie panuje ciśnienie mniejsze niż w atmosferze (na tym samym poziomie), czyli tzw. „próżnia”. W kanale poziomym ciśnienie gazów spada w miarę posuwania się do komina, a więc próżnia rośnie. Wartość maksymalną osiąga się na dnie komina. W miarę zaś posuwania się w górę komina, „próżnia” się zmniejsza, mimo że ciśnienie bezwzględne gazów kominowych spada). Jest to spowodowane tym, że w miarę posuwania się w górę spada również ciśnienie powietrza (efekt barometryczny). Spadek ciśnienia zimnego, a więc ciężkiego powietrza musi być większy od spadku ciśnienia gazów spalinowych.

b. Siła ciągu. Różnica ciśnień na dnie komina „zimnego” i rzeczywistego, mierzona wysokością słupa wody, czyli różnica ($a - k$) nosi nazwę siły ciągu. Jest ona równa „próżni” na dnie komina rzeczywistego i można ją zmierzyć załączonym w tym miejscu manometrem wodnym, różnicowym.

Układając równanie Bernoulliego dla powierzchni wody w obu ramionach modelu wodnego mamy

$$a - k = \frac{u_{wk}^2}{2g} + Z_w = \frac{u_{wk}^2}{2g} + \varphi \cdot \frac{u_{wk}^2}{2g} \quad [\text{I-213}]$$

gdzie u_{w-k} — prędkość wypływu wody z prawego ramienia, a φ — współczynnik proporcjonalności między oporami i energią kinetyczną (stosownie do równania Darcy-Weisbacha).

Równanie to wskazuje, że siła ciągu jest zużyta na pokonanie oporów i na nadanie energii kinetycznej strumieniowi opuszczającemu komin.

Uwzględniając zależności między parametrem modelu wodnego i gazowego, otrzymamy stąd dla układu gazowego

$$H(\gamma_p - \gamma_k) = \gamma_k(1 + \varphi) \frac{u_k^2}{2g} \quad [\text{I-214}]$$

gdzie u_k — prędkość liniowa gazów u wylotu z komina.

Siła ciągu ($a - k$) jest bowiem równa

$$a - k = \frac{H(\gamma_p - \gamma_k)}{\gamma_w} \quad [\text{I-215}]$$

Ze wzrostem temperatury gazów kominowych maleje ich ciężar właściwy, a więc siła ciągu musi wzrastać. Wypuszczanie więc z komina gorących gazów jest konieczne dla uzyskania odpowiedniej siły ciągu.

c. Maksimum wydajności komina. Ze wzrostem temperatury rośnie siła ciągu, a więc według równania [I-214] rośnie prędkość liniowa gazów opuszczających komin.

Prędkość masowa wypływu G zależy jednak nie tylko od prędkości liniowej u_k , lecz również od ciężaru właściwego, lub gęstości gazów ϱ_k

$$G = u_k \cdot \varrho_k \quad [\text{I-216}]$$

Z podwyższeniem zaś temperatury gazów w kominie gęstość ϱ_k maleje. Wobec przeciwnego oddziaływania zmian u_k i ϱ_k prędkość masowa G może maleć, lub rośnie ze zwiększeniem temperatury, a więc może osiągać wartość maksymalną.

W celu zbadania tego w równaniu [I-214] możemy wyeliminować prędkość liniową za pomocą zależności [I-216] otrzymując (po przejściu z ciężarów właściwych na gęstości)

$$G = \sqrt{\frac{2gH}{1 + \varphi}} \cdot \sqrt{(\varrho_p - \varrho_k) \cdot \varrho_k} \quad [\text{I-217}]$$

Obliczając pochodną ($dG/d\varrho_k$) i przyrównując ją do zera otrzymamy kryterium dla maksimum G (druga pochodna G jest ujemna więc maksimum)

$$\varrho_p = 2\varrho_k \quad [\text{I-218}]$$

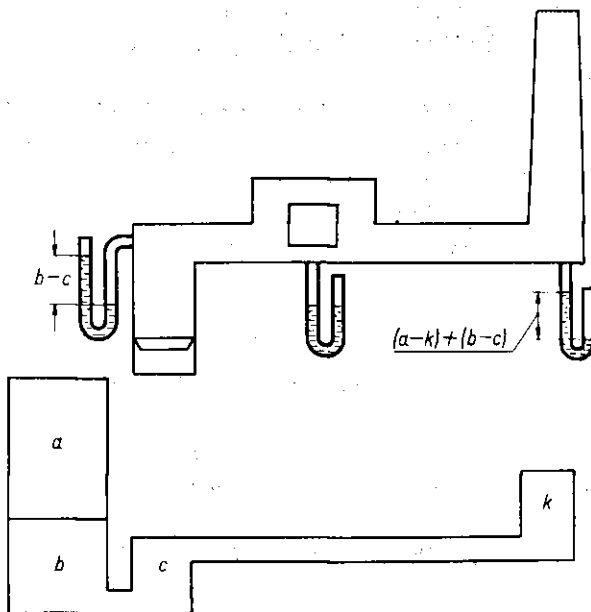
Ponieważ gęstości są odwrotnie proporcjonalne do temperatur absolutnych, wynika stąd, że maksymalna wydajność komina (maksimum)

natężenia przepływu będzie mieć wtedy miejsce, gdy temperatura absolutna gazów kominowych będzie dwa razy wyższa od temperatury powietrza. W skali temperatur względnych daje to

$$t_k = 2t_p + 273 \quad [I-219]$$

Ponieważ temperatura powietrza t_p jest równa około 15°C , więc warunkiem maksymalnej wydajności komin jest temperatura gazów $t_k = 300^\circ\text{C}$. Wypuszczanie bardziej gorących gazów oznacza mniejszą wydajność komin (mimo że siła ciągu i prędkość liniowa gazów kominowych wzrasta).

d. Wpływ obniżenia paleniska. W układzie przedstawionym na rys. I-57 w każdym miejscu kanału panuje „próżnia”. Jeżeli kanał poziomy oznacza piec, wówczas przez otwór załadunkowy będzie zasysane powietrze. Aby tego uniknąć należy tak układ zmodyfikować, aby w miejscu otworu



Rys. I-59. Efekt obniżenia paleniska

nastąpiło zupełne wyrównanie ciśnienia gazów z atmosferą na tym samym poziomie. Efekt ten można osiągnąć przez obniżenie paleniska w stosunku do pieca (rys. I-59). Wówczas, jak to wskazuje model wodny, lewe ramię powiększa się o słup b — równoważny słupowi zimnego powietrza o wysokości h (równej pogłębieniu paleniska), a więc

$$b = \frac{h \cdot \gamma_p}{\gamma_w} \quad [I-220]$$

Na modelu wodnym pojawia się jeszcze pośredni słup o wysokości c , odpowiadający gorącemu gazom nad rusztem w pogłębionym palenisku

$$c = h \frac{\gamma_s}{\gamma_w} \quad [\text{I-221}]$$

Ponieważ temperatura gazów w palenisku jest wysoka, więc ich ciężar właściwy γ_s jest mały, a więc słup wodny c — jest niski.

Widoczne jest na modelu wodnym, że wzrost siły ciągu wywołany pogłębieniem paleniska wynosi

$$\Delta = b - c = \frac{h(\gamma_p - \gamma_s)}{\gamma_w} \quad [\text{I-222}]$$

Gdybyśmy zamiast obniżać palenisko podwyższyli komin o tę samą wartość h — wówczas wzrost siły ciągu byłby mniejszy od Δ . Jest to spowodowane tym, że gazy kominowe są zimniejsze od paleniskowych, a więc jest: $\gamma_k > \gamma_s$. Obniżenie paleniska jest więc bardziej efektywne niż podwyższenie komina.

Jak wskazano na rys. I-59 w miarę posuwania się w górę nad paleniskiem ciśnienie lekkich gazów paleniskowych stopniowo maleje. Ciśnienie zimnego powietrza jednak maleje szybciej. A więc w najwyższym miejscu nad paleniskiem gazy spalinowe mają nadciśnienie w stosunku do atmosfery na tym samym poziomie, mierzone słupem wody ($b - c$)

$$b - c = \frac{h(\gamma_p - \gamma_s)}{\gamma_w} \quad [\text{I-223}]$$

Wskutek oporów w kanale poziomym nadciśnienie to maleje i w miejscu umieszczenia otworu (drzwiczek) spada do zera. Następnie zaś dalej ciśnienie spada poniżej atmosfery, a więc wytwarza się już próżnia. Osiąga ona na dnie komina wartość maksymalną, równą $(a - k) + (b - c)$.

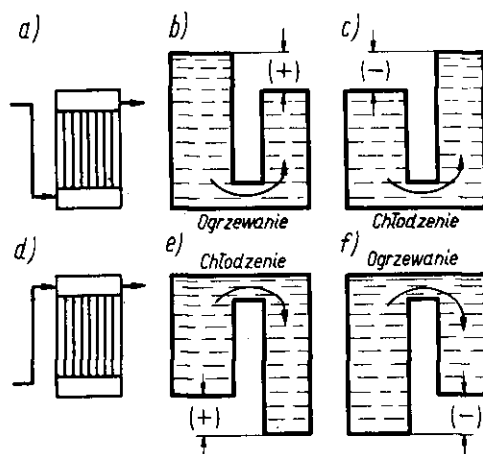
e. Kierunki naturalne. Przy ogrzewaniu, lub chłodzeniu płynu w pionowym przepływie kierunek przepływu może być zgodny z ciągiem naturalnym, lub też być przeciwnym. W ostatnim przypadku, kierunku nienaturalnego przepływ nie będzie samoczynny, ale konieczne jest stosowanie ciśnienia, przewyższającego siłę ciągu naturalnego. W wyniku też tego ciągu mogą powstawać wiry, zmniejszające wydajność procesu i powodujące nierównomierność przepływu (w przypadku suszarni oznacza to nierównomierność suszenia).

Jak wskazują modele wodne na rys. I-60 przy ogrzewaniu strumienia w zagrzewaczu (a), kierunek do góry (b) będzie naturalny, bo powstaje ciąg naturalny o kierunku zgodnym z nałożonym. Analogicznie dla prądu chłodzonego (e), kierunek w dół (d) jest naturalny. W sytuacjach

przeciwnych tj. dla strumienia ogrzewanego skierowanego w dół (f), lub chłodzonego skierowanego w górę (c) kierunki te są nienaturalne.

Ściślej biorąc można przyjąć, że przy kierunku naturalnym zwiększenie intensywności cieplnej (ogrzewania, lub chłodzenia), powoduje wzrost wydajności przepływu, co jest wywołane zwiększeniem siły ciągu naturalnego zgodnego z kierunkiem przepływu.

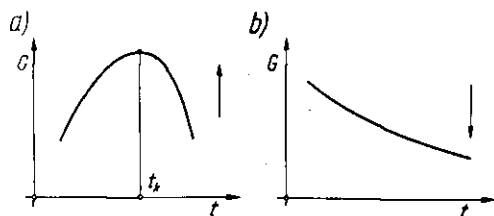
Rys. I-60. Kierunki naturalne i nienaturalne



Przy przepływie gazów w wysokich temperaturach mogą zachodzić pewne anomalie. Miarą wydajności przepływu jest prędkość masowa G , czyli $(u \cdot \rho)$, której pochodna wynosi

$$\frac{dG}{d\varrho} = u + \varrho \frac{du}{d\varrho} \quad [\text{I-224}]$$

Weźmy pod uwagę strumień skierowany do góry. Przy ogrzewaniu strumienia, a więc wzroście jego temperatury maleje gęstość ϱ , a również rośnie siła ciągu, czyli i prędkość liniowa u . Wzrost u przy spadku ϱ oznacza, że pochodna $du/d\varrho < 0$. A więc jak wskazuje ostatnie równanie,



Rys. I-61. Kierunki naturalne dla gazu

ponieważ jest $u > 0$, więc jest możliwa taka temperatura, że będzie $u = -\varrho(du/d\varrho)$, czyli będzie: $dG/d\varrho = 0$. Oznacza to maksimum wydajności (rys. I-61 a) w temperaturze krytycznej t_k . Wynika stąd wniosek, że dla strumienia ogrzewanego gdy $t < t_k$, kierunek w górę jest natural-

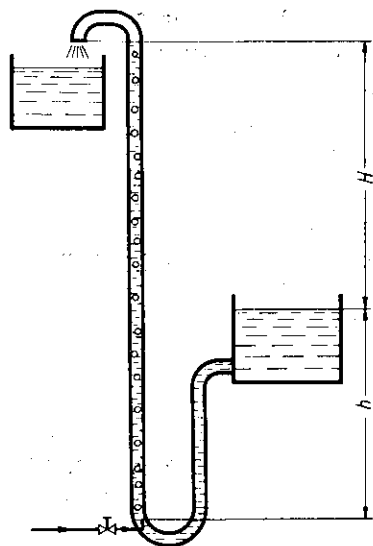
ny, bo wzrost t powoduje wzrost G . Ale w wysokich temperaturach $t > t_k$ kierunek w górę będzie już nienaturalny, bo przy dalszym wzroście t , wydajność G spada.

Odrotnie zaś przy chłodzeniu strumienia płynącego w górę, kierunek ten będzie naturalny, o ile temperatura ta jest wysoka $t > t_k$ (spadek t oznacza wzrost G , rys. I-61), co zauważono już dawno przy pracy wielkich pieców.

Dla strumienia skierowanego w dół zmniejszaniu temperatury odpowiada wzrost gęstości, a więc pochodna $(du/d\rho)$ jest zawsze dodatnia, a więc dodatnią jest zawsze pochodna $dG/d\rho$. Zatem przy wzroście t , wartość G stale maleje jak wskazuje rys. I-61. Stąd też kierunek w dół jest zawsze naturalny dla strumienia chłodzonego i zawsze nienaturalny dla strumienia ogrzewanego.

Reasumując można stwierdzić, że dla strumienia ogrzewanego w temperaturach niższych do krytycznej t_k (dla komina było $t_k = 300^\circ\text{C}$) kierunek w górę jest naturalny. Natomiast dla temperatur wyższych $t > t_k$ zarówno kierunek w górę jak i w dół jest nienaturalny.

Natomiast dla strumienia chłodzonego przy $t > t_k$ obydwa kierunki (w dół, lub w górę) są naturalne, zaś przy $t < t_k$ naturalnym jest kierunek w dół.



Rys. I-62. Zasada pompy mamutowej

f. **Zasada pompy mamutowej.** Wykorzystując prawa ciągu naturalnego zasada pompy mamutowej jest przedstawiona na rys. I-62. Na dnie wysokiego naczynia połączonego wypełnionego cieczą pompowaną (najczęściej jest nią zawieszina ciał stałych w cieczy), wprowadzony jest strumień powietrza. Wytworzona mieszanina powietrza i cieczy pompowanej ma

ciężar właściwy γ_k znacznie mniejszy, aniżeli sama ciecz γ_a . Powoduje to powstanie ciągu naturalnego, która pozwala na podniesienie mieszaniny (powietrze-ciecz) na wysokość H , powyżej poziomu cieczy.

Siła ciągu $(a - k)$ w tym układzie będzie wyrażać się następująco:

$$(a - k) \gamma_w = h \gamma_a + (H + h) \gamma_k \quad [I-225]$$

Równanie to wskazuje, że występuje pewne minimum głębokości wprowadzenia powietrza, odpowiadająca sile ciągu $(a - k)$ równej zeru

$$h_{\min} = \left(\frac{\gamma_k}{\gamma_a - \gamma_k} \right) H \quad [I-226]$$

Rzeczywista głębokość musi być wyższa od tej minimalnej, aby siła ciągu mogła pokonać opory i nadać cieczy żadaną prędkość.

10. Technika próżniowa

a. Przewodnictwo próżniowe. Pod bardzo niskim ciśnieniem („głęboka próżnia”) lepkość gazów zaczyna wykazywać proporcjonalność do ciśnienia, co powoduje też zmianę charakteru przepływu. O ile w warunkach umiarkowanej próżni ruch jest laminarny (mała gęstość cieczy, mała liczba Re) w warunkach próżni głębokiej, a ściślej gdy średnia droga cząsteczek staje się współmierna ze średnicą przewodu, ma miejsce tzw. ruch molekularny. Przejście od jednego rodzaju ruchu do drugiego nie jest ostre, ale odbywa się stopniowo.

Natężenie przepływu gazu W jest równe iloczynowi prędkości objętościowej V i gęstości gazu ϱ . Gęstość ta jest proporcjonalną do ciśnienia p (w stałej temperaturze)

$$W = V \varrho = a \cdot V p \quad [I-227]$$

gdzie współczynnik proporcjonalności między gęstością i ciśnieniem, charakterystyczny dla danego gazu i temperatury. Ponieważ w technice próżniowej zwykle chodzi o powietrze w stałej temperaturze, więc można natężenie przepływu definiować iloczynem (pV) — gdzie najczęściej p — wyraża się w mikronach (10^{-3} mm) słupa rtęci, zaś V — w litrach/sek.

Stosuje się też pojęcie przewodnictwa C — danej rury, układu, definiowanego jako stosunek natężenia przepływu (pV) do różnicy ciśnień ($p_1 - p_2$) na końcach układu

$$C = \frac{pV}{p_1 - p_2} \quad [I-228]$$

Definicja ta analogiczna do przewodnictwa elektrycznego została wprowadzona przez elektroników, szczególnie zainteresowanych głęboką próżnią.

Stąd też wynikają pewne analogie przy szeregowym ustawieniu przewodników próżni (rur, komór). Ogólny spadek ciśnienia w całym układzie ($p_0 - p_n$) będzie sumą spadków w kolejnych przewodnikach

$$p_0 - p_n = (p_0 - p_1) + (p_1 - p_2) + \dots + (p_{n-1} - p_n) \quad [\text{I-229}]$$

Uwzględniając definicję [I-228] dla każdego elementu, jak i dla całości układu, otrzymamy

$$\frac{pV}{C} = \frac{pV}{C_1} + \frac{pV}{C_2} + \dots \quad [\text{I-230}]$$

Co daje (analogicznie jak dla szeregowych przewodników elektrycznych)

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots \quad [\text{I-231}]$$

W przypadku szeregu równoległych przewodników, suma natężeń przepływów może być przedstawiona następująco

$$pV = (pV)_1 + (pV)_2 + (pV)_3 + \dots \quad [\text{I-232}]$$

gdzie $(pV)_1, (pV)_2 \dots$ to natężenie przepływu przez kolejne, równoległe przewodniki. Uwzględniając, że w każdym przewodniku takiego układu ma miejsce jednakowy spadek ciśnienia, otrzymamy stąd

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots \quad [\text{I-233}]$$

a zatem przewodnictwo całego układu jest sumą przewodnictw równoległych elementów.

b. Przewodnictwo prostej rury. Wyprowadzone na zasadach teorii kinetycznej gazów równanie Knudsen'a podaje prędkość liniową przepływu molekularnego w rurze o promieniu r , gdy na jej długości L występuje spadek ciśnienia ($p_1 - p_2$)

$$u = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{r}{L} \frac{(p_1 - p_2)}{p} \quad [\text{I-234}]$$

gdzie M — masa cząsteczkowa gazów.

Iloczyn tej prędkości i przekroju rury (πr^2) to prędkość objętościowa V , skąd według definicji [I-228] wynika przewodnictwo rury

$$C = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{r^3}{L} \cdot Y \quad [\text{I-235}]$$

gdzie Y to poprawka doświadczalna mająca następującą postać

$$Y = \frac{1 + (\sqrt{RT/M}/\mu) p \cdot d}{(\sqrt{RT/M}/0,81 \mu) p d} \quad [\text{I-236}]$$

gdzie μ — lepkość gazu, zaś d — średnica przewodu.

Dla powietrza w 20 °C otrzymamy stąd

$$C = 12,17 \frac{d^3}{L} \left(\frac{1 + 0,248 p d}{1 + 0,308 p d} \right) \quad [\text{I-237}]$$

gdzie C — litr/sec, L , d — cm, p — mikrony słupa Hg

c. Przewodnictwo różnych elementów. Prędkość molekularnego wypływu gazu przez otwór wyraża się według teorii kinetycznej następująco:

$$u = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{p} \quad [\text{I-238}]$$

Mnożąc tę wartość przez powierzchnię otworu F , otrzymamy prędkość objętościową V . Stąd według zależności [I-228] po uwzględnieniu poprawki Y otrzymamy przewodnictwo

$$C = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot F \cdot Y \quad [\text{I-239}]$$

Jeżeli powierzchnia otworu F jest współmierna z przekrojem zbiornika F_0 należy wyrażenie to nieco zmodyfikować

$$C = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot F \left(\frac{F_0}{F_0 - F} \right) \cdot Y \quad [\text{I-240}]$$

Dla powietrza w 20 °C, i dla okrągłego otworu o średnicy d — otrzymamy stąd

$$C = 9,15 d^2 \cdot Y \left(\frac{F_0}{F_0 - F} \right) \quad [\text{I-241}]$$

W przypadku krótkiej rury ($L < 12 d$) odprowadzającej gaz ze zbiornika mamy układ szeregowy (otwór o przewodnictwie C_0 i rura o przewodnictwie C_L). Stosownie do równania dla układu szeregowego [I-231] otrzymamy stąd równanie ogólne i dla powietrza w 20 °C

$$C = \frac{C_0}{1 + \frac{C}{C_L}} = \frac{9,15 d^2 Y}{\frac{F_0 - F}{F} + 0,752 \frac{L}{d}} \quad [\text{I-242}]$$

W przypadku przepływu kanałem o przekroju niekołowym ale prostokątnym o bokach a , b , należy w tych równaniach operować średnicą

zastępują d_z przewodu kołowego, który miałby tę samą powierzchnię ($\pi d_z^2/4$) co dany prostokąt ($a \cdot b$). Stąd wynika

$$d_z = 2 \sqrt{\frac{a \cdot b}{\pi}} \quad [I-243]$$

Metoda ta jest jednak aktualna dla niezbyt wydłużonych prostokątów (gdy $1 < a/b < 3$).

d. Przepływ mieszany. W przypadku niezbyt głębokiej próżni można przyjąć równoległe występowanie obu rodzajów ruchu (molekularnego i laminarnego). Skąd według zależności [I-233] przewodnictwo

$$C = C_l + C_m \quad [I-244]$$

gdzie C_l — przewodnictwo ruchu laminarnego, zaś C_m — przewodnictwo ruchu molekularnego.

Przewodnictwo dla ruchu laminarnego może być obliczone za pomocą równania Poiseilla [I-115], z którego wynika prędkość przepływu

$$u = \frac{(p_1 - p_2) d^2}{32 \mu L} \quad [I-245]$$

Stąd analogicznie jak w poprzednich przypadkach znajdziemy przewodnictwo prostej rury dla ruchu laminarnego (wyrażenie ogólne i dla powietrza w 20 °C)

$$C_L = \left(\frac{\pi d^4}{128 \mu L} \right) p = 0,183 \frac{d^4}{L} p \quad [I-246]$$

Przewodnictwo jest zatem proporcjonalne do ciśnienia w przeciwieństwie do sytuacji przy ruchu molekularnym, gdzie jest ono niemal niezależnie od ciśnienia.

Pełne przewodnictwo prostej rury wyraża się więc zależnością następującą

$$C = \frac{1}{6} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{d^3}{L} Y + \frac{\pi d^4}{128 \mu L} \cdot p \quad [I-247]$$

Zaś dla powietrza w 20 °C mamy

$$C = 12,17 \cdot \frac{d^3}{L} \left(\frac{1 + 0,248 pd}{1 + 0,308 pd} \right) + 0,183 \frac{d^4}{L} p \quad [I-247a]$$

Równania te mają być stosowane we wszystkich przypadkach, tj. gdy nie wiemy, czy ruch jest laminarny, czy molekularny. Bowiem ponieważ C_m jest niemal stałe, zaś C_l proporcjonalne do ciśnienia, więc pod bardzo niskimi ciśnieniami udział C_l jest znikomy, zaś pod wyższymi udział C_m jako pozycji stałej, wobec silnie rosnącej wartości C_l nie odgrywa roli.

Można obliczyć, że udział C_l (czyli ruchu laminarnego) w przewodnictwie całkowitym C spadnie poniżej 10%, jeżeli będzie iloczyn $p \cdot d < 18 \mu - \text{cm}$. Zaś udział ruchu molekularnego C_m będzie $< 10\%$, jeżeli $p \cdot d > 560$. Zakres ten $18 < pd < 560$ stanowi umowną granicę przepływu mieszanego.

c. Opróżnienie zbiornika. Jeżeli pompa o stałej wydajności S liczonej zawsze na warunki panujące na ssaniu opróżnia zbiornik o objętości V , wówczas w czasie różniczkowym $d\tau$ ciśnienia w zbiorniku spada o dp . Masa gazu jaka opuściła zbiornik może być wyrażona iloczynem — $V_z dp$ (analogicznie do sposobu wyrażania natężeń przepływu iloczynem $V \cdot p$). Objętość gazu usunięta przez pompę wynosi $S d\tau$, a więc masa (w tym sposobie wyrażona) będzie równa $p S d\tau$.

Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe

$$-V_z dp = S p d\tau \quad [\text{I-248}]$$

Całkując to równanie znajdziemy czas, w ciągu którego w zbiorniku ciśnienie spadnie od p_0 do p

$$\tau = \frac{V_z}{S} \ln \frac{p_0}{p} \quad [\text{I-249}]$$

Z równania tego wynika, że im niższe ciśnienie, tym wolniej ono spada w miarę upływu czasu.

Należy też zwrócić uwagę, że jeżeli pompa o wydajności S zostanie połączona ze zbiornikiem rurą o przewodnictwie C , wówczas wydajność opróżnienia zbiornika, lub wydajność pompy liczone na ciśnienie panujące w zbiorniku spadnie do wartości S_1 . Natężenie wypływu ze zbiornika wynosi $(p_1 S_1)$. Ale przed pompą ciśnienie spada do wartości p_2 , stąd to samo natężenie przepływu może być wyrażone iloczynem $p_2 S$

$$p_1 S_1 = p_2 S \quad [\text{I-250}]$$

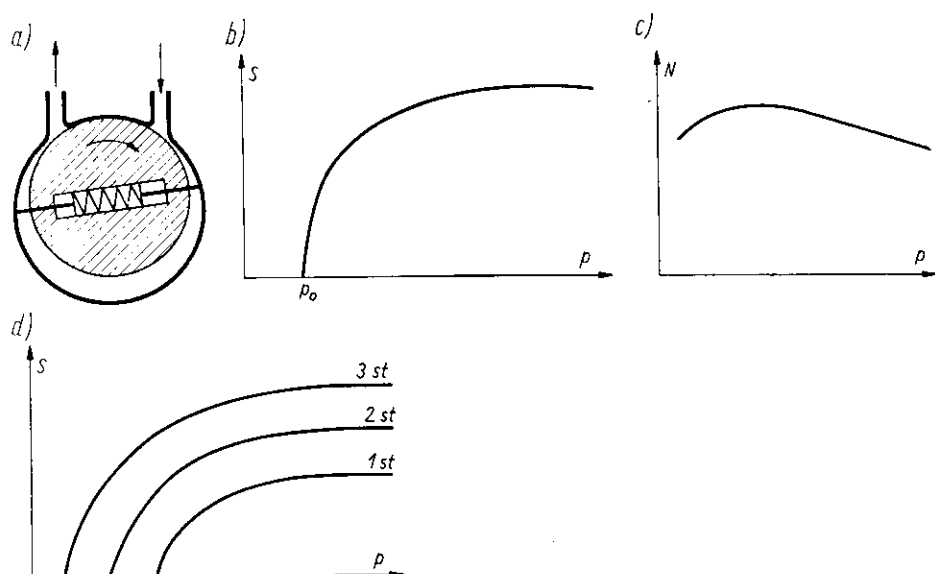
Ciśnienia p_1 i p_2 są związane przewodnictwem C rury stosownie do wyrażenia [I-228]. Z obydwu tych zależności wynika wydajność S_1 pompy z przewodem o przewodnictwie C , w stosunku do wydajności samej pompy S

$$\frac{1}{S_1} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C} \quad [\text{I-251}]$$

Oznacza to oczywiście spadek wydajności $S_1 < S$.

f. Charakterystyka pompy olejowej. Pompy olejowe działają na tej samej zasadzie jak pompy tłokowe. Olej spełnia tam rolę uszczelniacza (rys. I-63). Wirnik jest umieszczony ekscentrycznie a wysuwane sprę-

zynami skrzydełka spełniają rolę tłoków. Wskutek nieuniknionych luzów między wirnikiem i obudową tworzy się pewna „przestrzeń szkodliwa”, w której zostaje część powietrza po wydmuchu do atmosfery. Przy dalszym ruchu tłoka (lub wirnika) powietrze się rozpręża i ciśnienie jego spada poniżej wartości jaka panuje w przestrzeni ssącej pompy, co wywołuje dopływ powietrza (ssanie). Jeżeli jednak ciśnienie na ssaniu jest niskie, to dopiero po dość znacznej ekspansji powietrza z przestrzeni szkodliwej nastąpi ssanie już mniejszej objętości powietrza (spadek wydajności). W przypadku skrajnym ssanie ustanie (wydajność spadnie do zera), gdy ciśnienie na ssaniu będzie równe p_0 — wartości którą osiągnie powietrze z przestrzeni szkodliwej po całkowitej ekspansji (przyjściu tłoka w skrajne położenie).



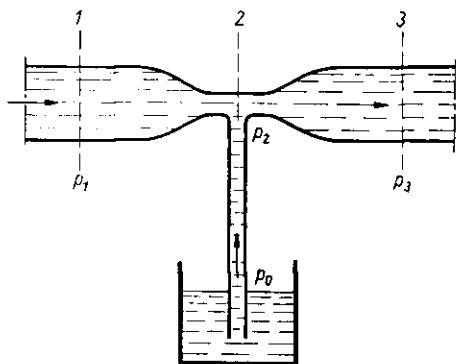
Rys. I-63. Charakterystyka pomp olejowych

Fakty te ilustrują krzywą charakterystykę wydajności pompy olejowej (rys. I-63). Wpływ przestrzeni szkodliwej uniemożliwia otrzymanie dowolnej głębokiej próżni. Można jednak obniżyć graniczną wartość poprzez zastosowanie pompy kilkustopniowej (rys. I-63d). Każdy bowiem stopień pracuje przy mniejszej różnicy ciśnień, stąd wpływ przestrzeni szkodliwej jest mniejszy. Zwykle wartość p_0 dla pomp olejowych jest ponad $p_0 = 0,02$ mm Hg.

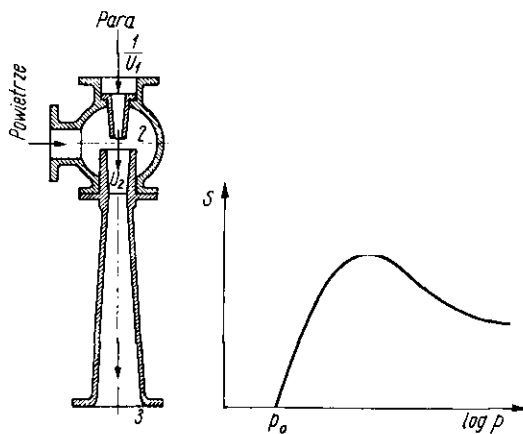
Wykres mocy pompy olejowej (rys. I-63b) wskazuje że nawet przy spadku wydajności do zera zużycie mocy jest znaczne (analogicznie jak w pompie odśrodkowej).

g. **Charakterystyka pompy inżektorowej.** Zasadą inżektora przedstawiono na rys. I-64. Istotną cechą jest zwężenie strumienia. Równanie Bernoulliego dla cieczy doskonałej w przekrojach 1, 2, 3 strumienia ma następującą postać

$$\frac{p_1}{\gamma} + \frac{u_1^2}{2g} = \frac{p_2}{\gamma} + \frac{u_2^2}{2g} = \frac{p_3}{\gamma} + \frac{u_3^2}{2g} \quad [\text{I-252}]$$

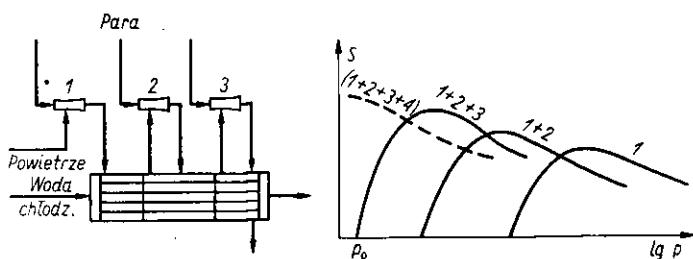


Rys. I-64. Zasada inżektora



Rys. I-65. Charakterystyka inżektora parowego

Wskutek zwężenia jest $u_2 \gg u_1$, skąd wynika $p_2 < p_1$, a więc znaczny spadek ciśnienia w zwężeniu. Zwężenie będzie zatem miało działanie ssące. Pod wpływem różnicy ciśnień ($p_0 - p_2$) może odbywać się zasysa-



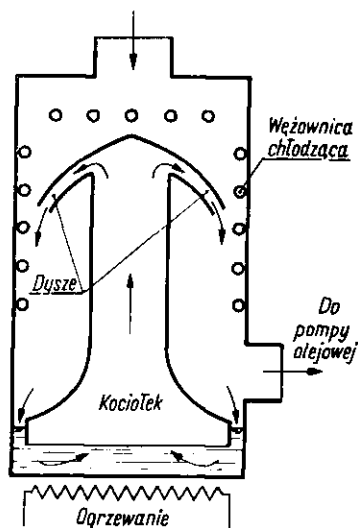
Rys. I-66. Charakterystyka inżektora kilkustopniowego

nie cieczy ze zbiornika niżej położonego. Strumień przepływający przez zwężenia, wraz z cieczą zassaną, musi być teraz sprężony, aby mógł opuścić inżektor (wypluwając np. do przestrzeni o ciśnieniu p_0). Wzrost ciśnienia osiąga się przez rozszerzenie przewodu tak, aby prędkość liniowa spadła do $u_3 < u_2$. Skąd według ostatniego równania ciśnienie wzrosło do wartości $p_3 > p_2$.

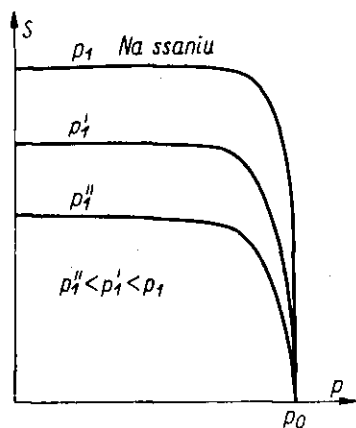
W technice stosuje się przeważnie inżektory parowe (smoczki) do wytwarzania próżni (z parą wodną, rtęci, lub oleju). Inżektory wodne (pompy ssawkowe), stosuje się głównie do usuwania pary niskoprężnej (np. z wyparki pracującej pod obniżonym ciśnieniem).

Charakterystyka inżektora parowego jest przedstawiona na rys. I-65. Wykazuje ona charakterystyczne maksimum. Ciśnienie graniczne tego typu inżektora jest rzędu 100 mm Hg. Zastosowanie układu kilkustopniowego (rys. I-66) pozwala przesunąć tę granicę poniżej 0,1 mm Hg.

h. Charakterystyka pompy dyfuzyjnej. Bardzo głęboką próżnię rzędu 10^{-8} mm Hg może wytworzyć tylko pompa dyfuzyjna (rys. I-67). Działanie jej polega na tym, że przez wrzenie pod niskim ciśnieniem (wytworzone działaniem dołączonej pompy olejowej), powstają pary rtęci lub oleju. Pary te wypływają z dyszy o kształcie grzyba. Są one dalej



Rys. I-67. Pompa dyfuzyjna



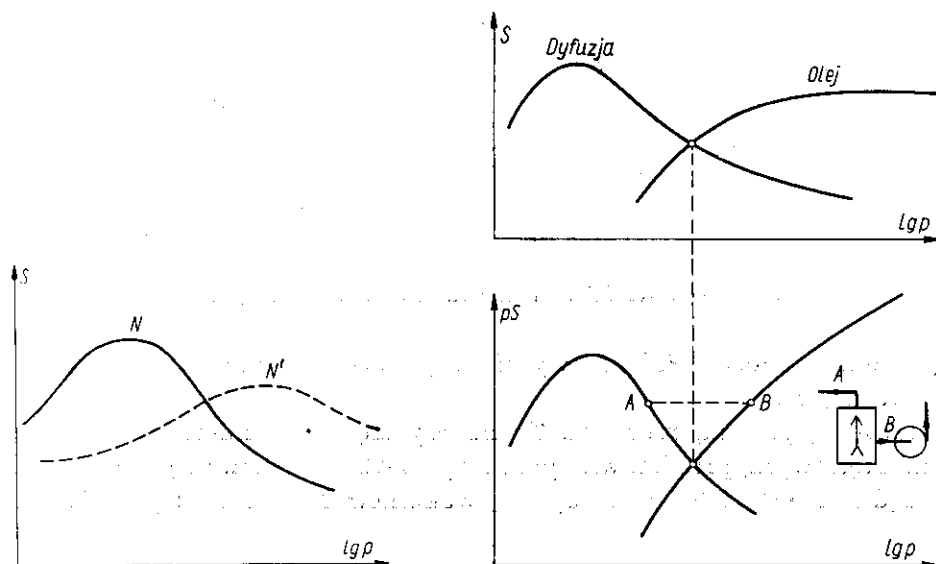
Rys. I-68. Ograniczenia działania pompy dyfuzyjnej

kondensowane działaniem przeponowym wody chłodzącej. Powietrze wpływające z góry do pompy dyfunduje do strumienia pary, wędruje w dół pompy, zostaje sprężone do ciśnienia odpowiadającej charakterystyce usuwającej go pompy olejowej. Jeden stopień pompy dyfuzyjnej daje ok. 100-krotne obniżenie ciśnienia. Działanie pompy nie jest jednak jeszcze w pełni wyjaśnione.

Cechą charakterystyczną każdej pompy dyfuzyjnej jest pewne graniczne ciśnienie na wylocie p_0 , którego przekroczenie (np. przez słabe działanie pompy olejowej) powoduje spadek wydajności pompy do zera

(rys. I-68). Przy dostatecznie niskim ciśnieniu na wylocie z pompy jej wydajność szybko się ustala.

Charakterystyka pompy dyfuzyjnej (przy dostatecznie niskim ciśnieniu na wylocie) jest przedstawiona na rys. I-69. Jest ona aktualna dla danej mocy N grzejnika. Widoczne jest występowanie maksimum krzywej wydajności.



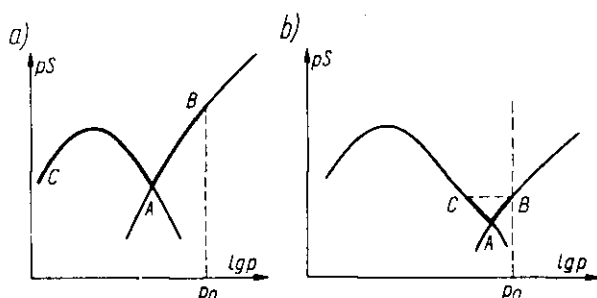
Rys. I-69. Charakterystyka pompy dyfuzyjnej

Rys. I-70. Charakterystyka zespołu pomp

i. **Łączenie pompy dyfuzyjnej i olejowej.** Charakterystyki pomp dyfuzyjnej i olejowej nakładają się na siebie jak to wskazano na rys. I-70. Na zasadzie tego wykresu można skonstruować wykres wydajności masowej, lub natężeń ($p \cdot S$), jak podano na rys. I-70b. Jeżeli pompy są połączone, wówczas natężenia przepływu są jednakowe dla każdej z nich. Wówczas widoczne jest że, jeżeli ciśnienie jakie wytwarza pompa olejowa wyraża się punktem B, to ciśnienie wytwarzane przez pompę dyfuzyjną podaje punkt A.

Za pomocą tego typu wykresów można zorientować się, czy dobór danej pompy olejowej jest właściwy. Zależy to od położenia krzywej (pS) pompy olejowej względem wartości ciśnienia charakterystycznego p_0 pompy dyfuzyjnej (rys. I-71). Układ (a) jest dobry bo w zakresie AB aktualnego działania pompy olejowej ($p < p_0$ — warunek pompy dyfuzyjnej), aktualny jest pełny zakres AC charakterystyki pompy dyfuzyjnej, a więc są duże możliwości obniżenia przez nią ciśnienia.

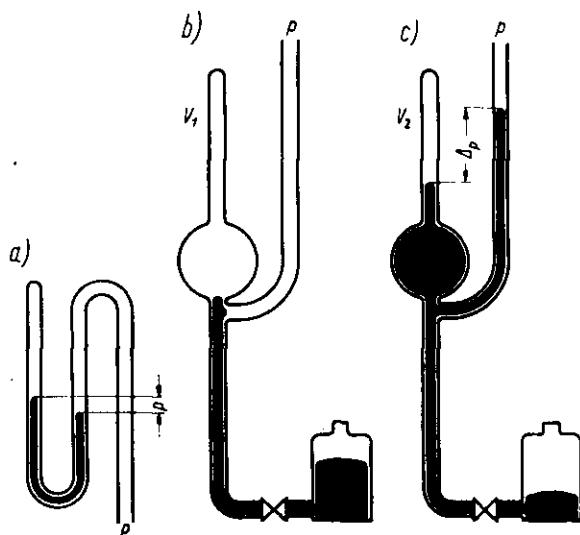
Natomiast w układzie (b) aktualny jest tylko bardzo wąski zakres działania pompy olejowej AB ($p < p_0$) co powoduje możliwość działania pompy dyfuzyjnej, tylko w niewielkim zakresie CA , co oznacza tylko nieznaczne obniżanie przez nią ciśnienia.



Rys. I-71. Właściwe i niewłaściwe połączenie pomp

j. **Pomiar próżni.** Próżnie wyraża się zwykle w mm słupa Hg, czyli w Torach (Tr).

Niewielką próżnią rzędu 0,5 Tr mierzy się próżnomierzem (wakumetrem) rtęciowym, przedstawionym na rys. I-72. Do pomiaru głębszej próżni rzędu $10^{-1} \div 10^{-6}$ Tr stosuje się wakumetr Me Leoda (rys. I-72b, c).



Rys. I-72. Próżniomierze

Przy podłączeniu przyrządu do próżni, rtęć wznosi się w górę odcinając w pewnym momencie (a) zbiornik z kapilarą o objętości V_1 . W mo-

momencie tego odcięcia w zbiorniku tym panuje takie ciśnienie, jak w aparacie próżniowym. Dalszy wzrost rtęci odbywa się aż do osiągnięcia kreski na kapilarze, po czym zawór doprowadzający rtęć zostaje zamknięty. Odczytuje się wtedy różnice ciśnień, lub poziomów rtęci Δp , jak na rysunku (c). W tym momencie gaz zawarty w kapilarze ma określoną objętość V_2 . Dla warunków przed i po sprężeniu według prawa Boyle'a jest

$$p V_1 = (p + \Delta p) \cdot V_2 \quad [\text{I-253}]$$

skąd otrzymamy szukane ciśnienie

$$p = \frac{V_2}{V_1 - V_2} \cdot \Delta p = C \cdot \Delta p \quad [\text{I-254}]$$

gdzie C — stała charakterystyczna dla danego przyrządu.

Wartości próżni mogą być więc wprost wypisane na skali przymocowanej do prawego ramienia przyrządu.

Metody pomiaru głębokiej próżni polegają na wyzyskaniu zmienności różnych własności gazu z ciśnieniem jak przewodnictwo cieplne (wakurometry oporowe), ruchliwość cząsteczek (termomolekularne i termoelektryczne), przewodnictwo elektryczne (jonizacyjne), lepkość i inne.

Wykrywanie nieszczelności w aparaturze próżniowej polega na „polewaniu” z zewnątrz różnych miejsc aparatury gazowym indykatozem, i wykryciu jego obecności między aparaturą i pompą metodami analitycznymi.

II. PROCESY DYNAMICZNE W UKŁADACH NIEJEDNORODNYCH

1. Procesy z fazą stałą rozdrobnioną

a. **Powierzchnia właściwa.** Objętość bryły jest proporcjonalną do trzeciej potęgi charakterystycznego wymiaru liniowego L (krawędzi, średnicy), a więc wyraża się jako $(K_1 L^3)$, gdzie K_1 — współczynnik proporcjonalności.

Stąd masę takiej bryły przedstawi iloczyn $(K_1 \cdot \varrho \cdot L^3)$, gdzie ϱ — gęstość materiału. W 1 kg tego materiału złożonego z jednakowych bryłek, liczba ich wyniesie zatem

$$N = \frac{1}{K_1 \cdot \varrho \cdot L^3} \quad \text{[II-1]}$$

Powierzchnia jednej bryły f jest proporcjonalna do drugiej potęgi wymiaru liniowego $(K_2 L^2)$, gdzie K_2 — współczynnik proporcjonalności.

Stąd objętość właściwa, czyli przypadająca na 1 kg materiału

$$F = N \cdot f = \frac{K_2 L^2}{K_1 \cdot \varrho \cdot L^3} = \frac{K}{\varrho \cdot L} = \frac{6n}{\varrho \cdot L} \quad \text{[II-2]}$$

gdzie K — stosunek stałych (K_2/K_1) , który wyraża się w postaci $6n$. Można bowiem stwierdzić, że dla kul (L = średnicy), a również dla sześciątów (L = krawędzi) jest $n = 1$.

Współczynnik n — można też rozumieć jako stosunek powierzchni właściwej danego materiału (aktualnych bryłek), do powierzchni właściwej tego samego materiału, ale składającego się z jednakowych kul o średnicy równej L .

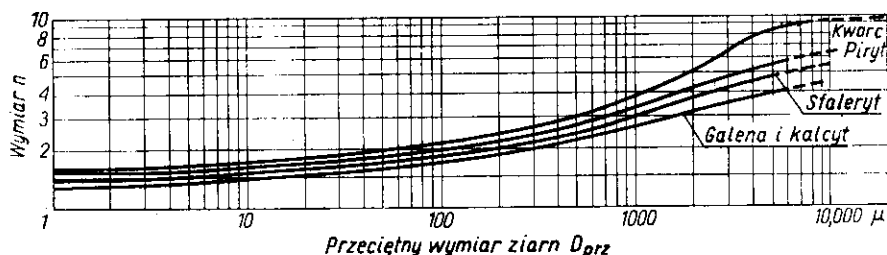
Wartości współczynnika n — można doświadczalnie wyznaczyć. Jak wskazano na rys. II-1 maleje on do $n = 1$ przy zmniejszaniu wielkości ziarna materiału rozdrabnianego, wskutek wzrostu stopnia regularności tego ziarna.

W przypadku materiału o różnych wielkościach ziarn, można go prześiać (posegregować) na szereg frakcji. Dla każdej frakcji można określić

przeciętną wielkość ziarna L_i . Znając ułamki masowe kolejnych frakcji X_i , przedstawiamy analogicznie powierzchnię właściwą materiału

$$F = \frac{6}{\varrho} \sum \frac{n_i X_i}{L_i} \quad [\text{II-3}]$$

przy czym współczynniki n_i , będą zależne od wielkości ziarn L_i stosownie do rys. II-1.

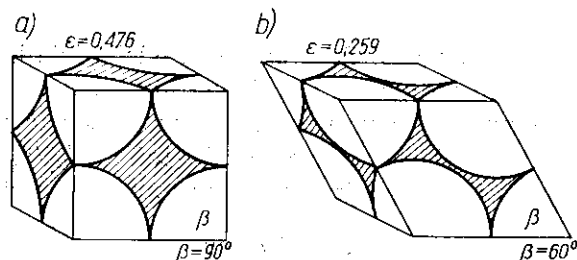


Rys. II-1. Współczynniki n — dla różnych materiałów

b. Porowatość ładunku sypkiego. Przez ε oznaczamy ułamek ogólny objętości układu przypadającego na wolną przestrzeń między ziarnami. W przypadku ładunku złożonego z jednakowych kul można ją obliczyć trygonometrycznie

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi}{6(1 - \cos \beta)\sqrt{1 + 2 \cos \beta}} \quad [\text{II-4}]$$

gdzie β — kąt między liniami łączącymi wierzchołki kul.



Rys. II-2. Różne sposoby ułożenia kul

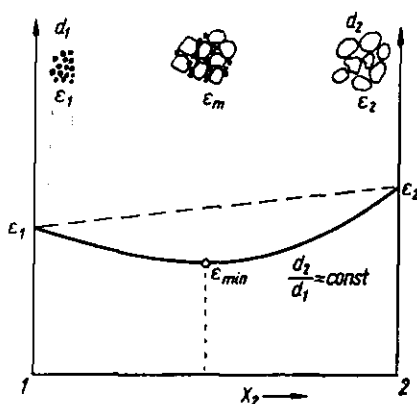
Możliwe są różne ustawienia tych kul. Najluźniejsze z nich (rys. II-2a) gdzie środki kul są na wierzchołkach sześcianów, cechuje $\beta = 90^\circ$, skąd wynika $\varepsilon = 0,476$. W najciaśniejszym ustawieniu trapezoidalnym (rys.

II-2b) kule danej warstwy spoczywają we wgłębieniu warstwy sąsiedniej, skąd wynika $\beta = 60^\circ$ i $\varepsilon = 0,259$.

Dla ładunku złożonego z ziarn niekulistych porowatość określana jest doświadczalnie przez zalewanie cieczą określonej objętości suchego ładunku, lub też przez pomiar gęstości pozornej (usypowej) ładunku ϱ_u , czyli masy jednostki objętości ładunku. Ta sama masa może być określona jako: $(1 - \varepsilon) \varrho_s$, gdzie ϱ_s — gęstość ciała stałego, zaś $(1 - \varepsilon)$ — ułamek objętości w ładunku zajęty przez fazę stałą. Stąd wynika

$$\varepsilon = 1 - \varrho_u / \varrho_s \quad \text{[II-5]}$$

W przypadku zmieszania dwóch rodzajów ziarn porowatość mieszaniny nie jest addytywna. Występują bowiem minima porowatości zależnie od stosunku (L_1/L_2) wielkości ziarn i od ułamka objętościowego X — jednej z frakcji (rys. II-3). Mniejsze bowiem ziarna mogą wypełniać pory między ziarnami dużymi, redukując w ten sposób porowatość ogólną.



Rys. II-3.
Porowatość mieszanin

c. Średnica zastępcza ziarn. Poza umowną wielkością liniową L (krawędzią, średnicą, wymiar dłuższej osi kryształu) dogodnej w przypadku ziarn lub brył kryształu regularnego, można stosować pojęcie średnicy zastępczej d_z kuli, mającej tę samą objętość ($\pi d_z^3/6$) co dane ziarno. Objętość tego ziarna to stosunek jego masy m do gęstości ϱ , skąd wynika

$$d_z = \sqrt[3]{\frac{6m}{\pi \varrho}} \quad \text{[II-6]}$$

Podczas przesiewania drobnoziarnistego materiału, dla frakcji zatrzymanej między sitami o krawędziach oczek a_1 i a_2 , można umownie określić przeciętne ziarno tej frakcji jako średnią geometryczną

$$d_z = \sqrt{a_1 \cdot a_2} \quad \text{[II-7]}$$

Jeżeli ułamek masowe poszczególnych frakcji o średnicach ziarn $d_1, d_2, d_3 \dots$, są $X_1, X_2, X_3 \dots$, wówczas przeciętna wielkość ziarna dla całej mieszaniny może być przedstawiona umownie dwoma sposobami

$$d_z = \sum d_i X_i \quad [\text{II-8}]$$

$$\frac{1}{d_z} = \sum \frac{X_i}{d_i} \quad [\text{II-9}]$$

Wybór z tych równań jest uwarunkowany zaleceniem empirycznym.

W bardziej racjonalnym ujęciu (zwłaszcza dla ładunku kul) można zdefiniować średnią powierzchniową d_F . Oznacza ona średnicę kuli, której powierzchnia jest równą średniej arytmetycznej powierzchni wszystkich kul w ładunku. A więc iloczyn powierzchni (πd_F^2) i liczby kul w 1 kg ładunku daje jego powierzchnię właściwą. Z definicji tej, oraz z równania [II-3] wynika wartość d_F

$$d_F = \sqrt{\frac{\sum N_i d_i^2}{\sum N_i}} = \sqrt{\frac{\sum \frac{X_i}{d_i}}{\sum \frac{X_i}{d_i^2}}} \quad [\text{II-10}]$$

Analogicznie można zdefiniować średnią liniową d_L , oraz objętościową d_v , mające jednak mniejsze znaczenie.

d. Kształt ziarna. Kształt ziarna można umownie określić jako tzw. czynnik kształtu φ , czyli stosunek powierzchni ziarna F , do powierzchni kuli F_z o tej samej objętości. Średnicę tej kuli określa równanie [II-6]. Oznaczając objętość przez v lub (m/ρ) mamy

$$F_z = \pi d_z^2 = \pi \left(\frac{6v}{\pi} \right)^{2/3} \quad [\text{II-11}]$$

skąd wynika czynnik kształtu

$$\varphi = \frac{F}{F_z} = 0,205 \frac{F}{v^{2/3}} \quad [\text{II-12}]$$

Dla kul $\varphi = 1$, zaś dla brył nie kulistych $\varphi > 1$.

Niekiedy operuje się pojęciem sferyczności Ψ , definiowanej jako stosunek (F_z/F) czyli odwrotnością czynnika kształtu.

Miarą kształtu ziarn może być też współczynnik n — występujący w równaniu [II-2]. Uwzględniając, że dla kul o tej samej masie co dane ziarno ($n = 1$), powierzchnia wyniesie $(6/\rho L)$, według definicji [II-12] wynika związek między φ i n

$$\varphi = n \cdot \frac{d_z}{L} \quad [\text{II-13}]$$

Tablica V

Charakterystyki norm sit

Normy sit D.I.N.							
Nr DIN	Liczba oczek	Wymiar oczka	Grubość drutu	Nr DIN	Liczba oczek	Wymiar oczka	Grubość drutu
Liczba oczek/cm	w cm ²	w mm	w mm	Liczba oczek/cm	w cm ²	w mm	w mm
1	1	6,00	4,00	16	256	0,385	0,24
2	4	3,00	2,00	20	400	0,300	0,20
3	9	2,00	1,33	24	576	0,250	0,17
4	16	1,50	1,00	30	900	0,200	0,13
5	25	1,20	0,80	40	1600	0,150	0,10
6	36	1,02	0,65	50	2500	0,120	0,08
8	64	0,75	0,50	60	3600	0,102	0,065
10	100	0,60	0,40	70	4900	0,088	0,055
12	144	0,49	0,34	80	6400	0,075	0,050
14	196	0,43	0,28	100	10000	0,060	0,040

Normy sit Tylera							
Nr	Wymiary oczka	Wymiary oczka	Średnica drutu	Nr	Wymiary oczka	Wymiary oczka	Średnica drutu
	w calach	w mm	w mm		w calach	w mm	w mm
	3	71	5,2	14		1,168	0,635
	2	46	4,88	16*		0,991	0,597
	1	34,3	3,75	20		0,833	0,437
	1	26,67	3,75	24*		0,701	0,33
*	7/8	22,43	3,43	28		0,589	0,292
	3/4	18,85	3,43	32*		0,495	0,276
*	5/8	15,85	3,05	35		0,417	0,286
	1/2	13,33	2,60	42*		0,351	0,254
*	7/16	11,20	2,60	48		0,295	0,233
	3/8	9,423	2,34	60*		0,246	0,178
2 1/2*	5/16	7,925	2,24	65		0,208	0,183
3	1/4	6,68	1,77	80*		0,175	0,142
3 1/2*		5,613	1,65	100		0,147	0,107
4		4,699	1,65	115*		0,124	0,0965
5*		3,962	1,12	150		0,104	0,066
6		3,327	0,915	170*		0,088	0,061
7*		2,794	0,833	200		0,074	0,0533
8		2,362	0,813	250*		0,061	0,040
9		1,981	0,838	270		0,053	0,040
10		1,651	0,888	325*		0,044	0,034
12*		1,397	0,712				

c. **Sita normalne.** Stosowane są dwie normy sit. Normy niemieckie D.I.N. oparte są na następującym związku między średnicą drutu sit d i krawędzią oczka a

$$\frac{a^2}{(a + d)^2} = 0,36 \quad [\text{II-14}]$$

Numer sita podaje liczbę oczek na 1 cm długości drutu.

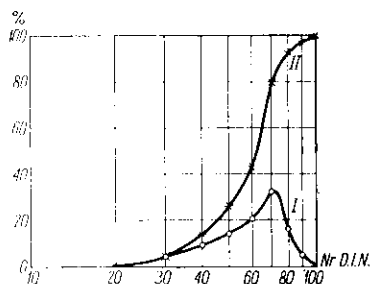
Drugi system sit, angielski (Tylera) opiera się na następującym stosunku krawędzi oczek, sąsiednich sit

$$\frac{a_2}{a_1} = \sqrt{2} \quad [\text{II-15}]$$

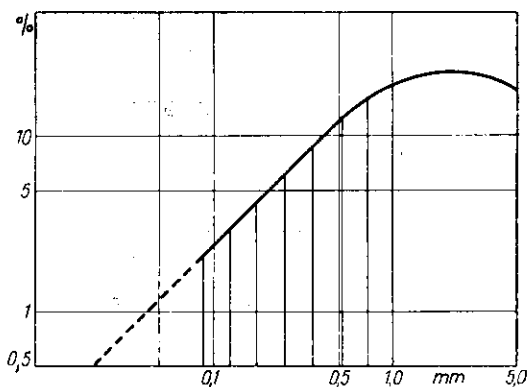
A więc stosunek powierzchni otworków sąsiednich sit równa się dwóm. Numer sita podaje liczbę oczek na 1 cal (2,54 cm) długości drutu. Niekiedy stosuje się też sita pośrednie o stosunku krawędzi względem sita najbliższego równym $2^{1/4}$. Numery tych pośrednich sit są oznaczone gwiazdką.

Charakterystyki obu systemów sit są podane na tablicy V.

f. **Analiza sitowa.** Analiza sitowa polega na przesianiu określonej masy materiału przez komplet sit normalnych. Wyniki można podawać w postaci zależności ułamka, lub procentu masowego frakcji zatrzymanej na danym sicie od numeru tego sita (krzywa I „różniczkowa” na rys. II-4).



Rys. II-4. Wykresy analizy sitowej



Rys. II-5. Określenie frakcji pozasitowych

Drugi sposób podaje ogólny procent materiału nie przechodzący przez oczka danego sita (a więc zatrzymany również przez sita o oczkach większych). Daje to tzw. krzywą całkową (krzywa II na rys. II-4).

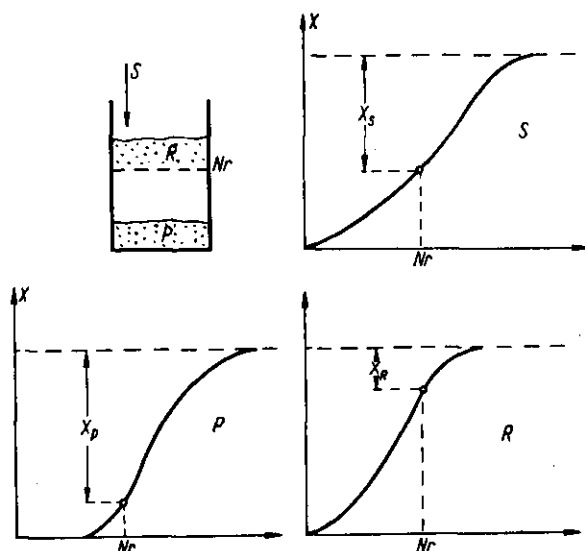
Materiał przechodzący przez najdrobniejsze sito jest określany mianem frakcji pozasitowej. Przy zastosowaniu sit Tylera wyniki analizy

sitowej (różniczkowej) dla drobniejszych ziarn dają w układzie logarytmicznym linię prostą. Zakłada się oczywiście, że materiał pochodzi wprost z młyna, a nie podlegał wstępnej segregacji (rys. II-5).

Zamiast numerów sit odkłada się na osi średnicę ziarn frakcji zatrzymanej na danym sicie. Ze względu na charakterystykę sit (stały stosunek krawędzi oczek) otrzymuje się na skali logarytmicznej równomierną skalę średnic. Skalę tę można dalej ekstrapolować na zakres pozasitowy. Można również ekstrapolować linię prostą analizy sitowej. Stąd otrzymuje się ekstrapolację analizy w postaci ułamków lub procentów masowych w zależności od tak określonych średnic ziarn. Procedurę tę stosuje się tak długo, aż suma procentów tych ekstrapolowanych wartości zrówna się z całkowitym doświadczalnie określonym procentem całej frakcji pozasitowej.

g. Bilans przesiewania. Na sito techniczne odpowiadające odpowiedniemu numerowi sita normalnego wprowadzamy S kg surowca, otrzymując P kg „przesypu” oraz R kg „pozostałości” na sicie

$$S = P + R \quad [\text{II-16}]$$



Rys. II-6. Sprawność sita

Zarówno surowiec S jak też i produkty P i R poddano analizie sitowej (rys. II-6). W surowcu ilość „frakcji drobnoziarnistej” czyli o ziarnach mniejszych od oczek sita wynosi X_s . Wskutek niedoskonałej konstrukcji sita i siania frakcja ta w przesypie P nie stanowi całości, ale

część $X_P < 1$. Analogicznie w pozostałości R znajdzie się też nieco tej frakcji $X_R > 0$. A więc sito zatrzymuje część tej drobnoziarnistej frakcji, a przepuszcza nieco frakcji gruboziarnistej.

Bilans frakcji drobnoziarnistej przedstawia się następująco:

$$S X_S = P X_P + R X_R \quad [\text{II-17}]$$

Uwzględniając poprzednie równanie otrzymamy względną ilość przesypu P/S

$$\frac{P}{S} = \frac{X_S - X_R}{X_P - X_R} \quad [\text{II-18}]$$

Eliminując P w równaniu [I-18] za pomocą równania [II-16] otrzymamy względną ilość pozostałości na sicie R/S

$$\frac{R}{S} = \frac{X_P - X_S}{X_P - X_R} \quad [\text{II-19}]$$

A więc ilości produktów nie mogą być określane tylko z analizy sitowej surowca, ale należy również uwzględnić analizy produktów.

Ilość frakcji drobnoziarnistej w surowcu wynosi $(S X_S)$, w przesypie zaś jest jej tylko $(P \cdot X_P)$. Stosunek tych dwóch wartości to sprawność przesiewania

$$\eta_P = \frac{P X_P}{S X_S} = \frac{X_P (X_S - X_R)}{X_S (X_P - X_R)} \quad [\text{II-20}]$$

Analogicznie można obliczyć sprawność zatrzymywania jako stosunek ilości frakcji „gruboziarnistej” w pozostałości na sicie $R (1 - X_R)$, do ilości tej frakcji w surowcu $S (1 - X_S)$

$$\eta_R = \frac{R (1 - X_R)}{S (1 - X_S)} = \frac{(1 - X_R) (X_P - X_S)}{(1 - X_S) (X_P - X_R)} \quad [\text{II-21}]$$

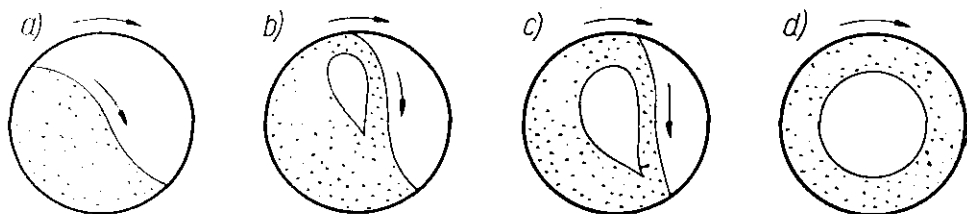
Iloczyn obu tych wielkości η_P i η_R , to ogólna sprawność sita:

$$\eta = \eta_P \cdot \eta_R \quad [\text{II-22}]$$

Jest ona miarą wartości sita.

h. Mieszanie materiałów sypkich. Mieszanie materiałów sypkich przeprowadzane jest zwykle w obracających się zbiornikach. W przypadku najczęściej spotykanym walca obrotowego można zaobserwować kilka faz ruchu materiału (rys. II-7). Przy niewielkich obrotach ma miejsce ruch „kaskadowy” (α) polegający na obsuwaniu się powierzchniowym warstwy materiału. Po pewnym zwiększeniu obrotów obserwuje się ruch „kataraktowy”, gdzie materiał opada w postaci strumienia. Pojawienie się „katarakty” jest nazywane stanem „krytycznym”, zaś moment gdy

strumień osiągnie koniec warstwy (c) jest określany stanem „równowagi”. Wreszcie przy dostatecznie wysokiej liczbie obrotów działanie siły bezwładności unieruchomi ładunek na obwodzie cylindra (d).



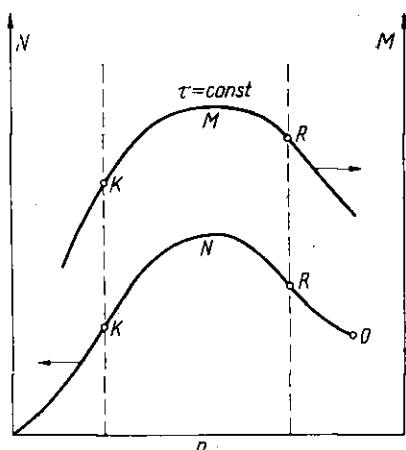
Rys. II-7. Ruch ciał sypkich w bębnie obrotowym

Moment unieruchomienia ładunku może być obliczony, gdyż wówczas osiągnięta zostaje równowaga siły ciężkości ($m \cdot g$) — działająca na ziarno o masie m , oraz siły bezwładności (mu^2/r) gdzie u — prędkość obwodowa, r — promień bębna

$$\frac{mu^2}{r} = mg \quad [\text{II-23}]$$

Ale prędkość obwodowa to iloczyn liczby obrotów na jednostkę czasu n , oraz obwodu bębna πD , (gdzie $D = 2r$). Stąd otrzymamy liczbę obrotów, przy której ładunek zostaje unieruchomiony

$$n = \sqrt{\frac{g}{2\pi^2 D}} = \frac{A}{\sqrt{D}} \quad [\text{II-24}]$$



Rys. II-8. Charakterystyki mieszania i mocy

Jeżeli wyrazimy n w obrotach/min, zaś D — w metrach, wówczas stała $A = 42,3$.

Zużycie mocy w takim układzie zależy od liczby obrotów (rys. II-8) i jest spowodowane tarciem wewnętrznym w ładunku. Maksimum zu-

życia mocy ma miejsce między stanem krytycznym K i równowagi R . Dla ładunku unieruchomionego jest mniejsze, wskutek braku w nim tarcia.

Określenie efektu mieszania (np. dwóch rodzajów ziarn) polega na pomiarze zawartości X_1, X_2, \dots, X_i jednego z nich (liczba ziarn, ułamek masowy) w n próbkach. Stosownie do zasad statystyki „średnia z prób” \bar{X} jest równa średniej arytmetycznej

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad [\text{II-25}]$$

Średnie zaś „odchylenie standardowe” jest określane za pomocą odchyleń kolejnych wartości X_i od tej średniej $(X_i - \bar{X})$, w sposób następujący:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad [\text{II-26}]$$

Stosowanie kwadratu $(x_i - \bar{x})^2$ wprowadza bezwzględne wartości odchyleń. Dzielenie zaś przez $(n-1)$ a nie n — według zasad statystyki daje lepszy obraz w stosunku do wyniku uzyskanego przy bardzo dużej liczbie prób $(n \rightarrow \infty)$.

To średnie odchylenie σ^2 jest sumą dwóch udziałów

$$\sigma^2 = \sigma_r^2 + \sigma_m^2 \quad [\text{II-27}]$$

gdzie σ_r — to odchylenie spowodowane małym wymiarem próbki pobieranej do oznaczeń X_i (prawdopodobieństwo przypadkowych anomalii), zaś σ_m — jest spowodowane niedokładnością mieszania.

W przypadku gdy mieszanie jest bardzo dobre, np. trwało bardzo długo jest $\sigma_m = 0$, a więc $\sigma^2 \approx \sigma_r^2$. Jeżeli natomiast mieszanie nie miało jeszcze miejsca, wówczas wartość $\sigma^2 = \sigma_0^2$ jest zależna od sposobu ułożenia składników na początku procesu.

Miarą stopnia mieszania może być indeks M definiowany następująco:

$$M = 1 - \frac{\sigma^2 - \sigma_r^2}{\sigma_0^2 - \sigma_r^2} \quad [\text{II-28}]$$

Indeks ten zmienia się od $M = 0$, gdy nie ma mieszania ($\sigma^2 = \sigma_0^2$), do $M = 1$ przy idealnym wymieszaniu ($\sigma^2 = \sigma_r^2$). W miarę postępu mieszania (upływu czasu τ) indeks mieszania zmienia się od 0 do 1 w sposób wykładniczy.

$$M = 1 - e^{-k\tau} \quad [\text{II-29}]$$

Mogą się zdarzyć odchylenia od tego typu zależności, gdy wskutek dużych różnic między ziarnami zachodzi segregacja podczas ruchu ładunku.

Efekt mieszania (przy tym samym czasie) zależy też od liczby obrotów bębna na jednostkę czasu (rys. II-8). Maksymalny efekt następuje między stanem krytycznym K i równowagowym R .

i. **Wysyp dla materiału ziarnistego.** Materiał ziarnisty sypki wykazuje, analogicznie do cieczy lepkich tarcie wewnętrzne. Naprężenie styczne (ścinające) jest dla tego materiału proporcjonalne do ciśnienia normalnego p

$$\sigma = \mu \cdot p \quad [\text{II-30}]$$

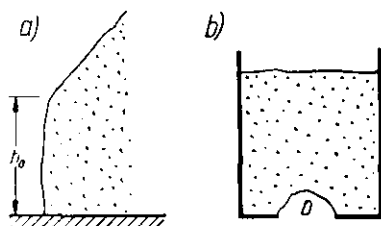
Współczynnik tarcia wewnętrznego można przedstawić w postaci tangensa „kąta tarcia” ($\mu = \operatorname{tg} \theta$). Okazuje się przy tym, że μ maleje, gdy materiał sypki jest w ruchu.

Niektóre materiały wykazują jednak pewną „spójność”, a wówczas aktualną jest nieco inna zależność

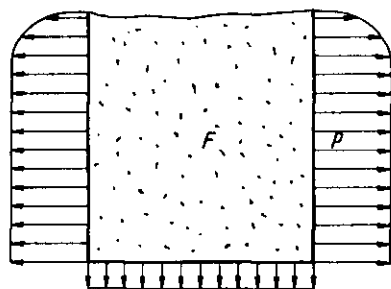
$$\sigma = \sigma_0 + \mu \cdot p \quad [\text{II-31}]$$

gdzie σ_0 — to współczynnik spójności, zależny m. in. od wilgotności materiału. Materiał „spojony” może utrzymać pionową ścianę w swej warstwie do maksymalnej wysokości h_0 (rys. II-9a) określoną zależnością

$$h_0 = \frac{2 \sigma_0 (1 + \sin \theta)}{\gamma_u \cos \theta} \quad [\text{II-32}]$$



Rys. II-9. Dynamika materiałów spójnych



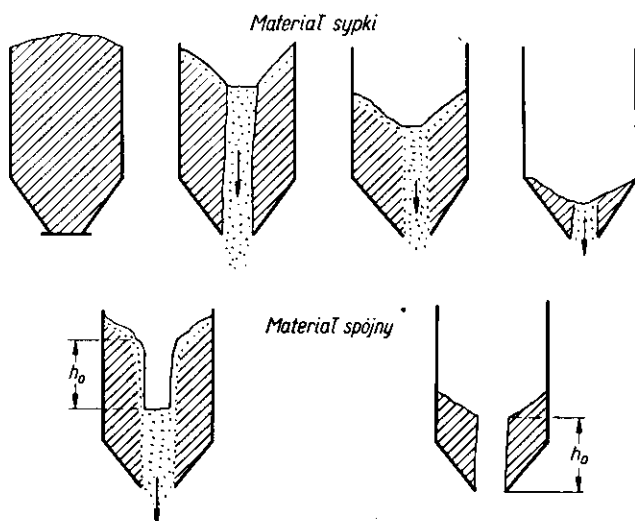
Rys. II-10. Ciśnienie w zbiorniku ciał sypkich

gdzie γ_u — to ciężar wyspowy materiału. Materiał taki nie wysypuje się przez otwory w zbiornikach, ale tworzy charakterystyczne zwisy (rys. II-9b). Okazuje się jednak, że występuje maksymalna średnica takich sklepień D_m , której przekroczenie powoduje już wysyp materiału

$$D_m = \frac{4 \sigma_0 (1 + \sin \theta)}{\gamma_u} \quad [\text{II-33}]$$

Materiał sypki znajdujący się w zbiorniku wywiera dość znaczne parcie na ściany boczne, pionowe, natomiast niewielkie na dno zbiornika jak to przedstawiono na rys. II-10, a więc inaczej niż dla cieczy.

Ciśnienie na ścianki pionowe pomijając krótki zakres blisko górnego poziomu ładunku jest niezależne od wysokości (również inaczej niż dla cieczy). Natomiast, jeżeli materiał jest w ruchu (obsuwanie się, wysyp, lub sfluidyzowanie), wówczas jak się okazuje maleje współczynnik tar-



Rys. II-11. Wysyp ze zbiornika

cia μ . Stąd siła tarcia ($p \cdot F \cdot \mu$) utrzymująca materiał na ścianie maleje, co powoduje wzrost parcia na dno zbiornika. Stwierdzono, że ciśnienie na dno zbiornika jest odwrotnie proporcjonalne do tarcia wewnętrznego materiału.

Przy sypaniu materiału ziarnistego sypkiego na jedno miejsce powstaje charakterystyczny stożek o kącie β u podstawy. Z reguły kąt usypu β jest większy od kąta tarcia θ . Dla materiałów spójnych dopiero gdy wysokość stożka $H > 30 h_0$ (gdzie h_0 — określa równanie [II-32]) kąt usypu β zbliża się do kąta tarcia θ .

Podczas wysypu materiału ze zbiornika, obsuwa się tylko centralna część ładunku (rys. II-11). Z części zaś obwodowej materiał obsuwa się według kąta zsypania po powierzchni wytworzonego leja do tego ruchomego trzona. Na zewnątrz tego trzona materiał jest właściwie nieruchomy (poza obsuwaniem się po powierzchni tego leja).

W przypadku materiału spójnego mogą powstawać pionowe ściany w leju o wysokości h_0 co powoduje pozostanie części ładunku w zbiorniku (niezupełne opróżnienie).

Średnica zbiornika Φ nie wpływa na prędkość wysypu, gdy jest ona większa od trzech średnic otworu wysypowego: $\Phi > 3D$. Wysokość zapełnienia zbiornika nie wpływa na prędkość wysypu. Natomiast kąt φ stożka wylotowego odgrywa rolę, bowiem gdy $\varphi > 60^\circ$, ze wzrostem φ prędkość wysypu zwiększa się.

Istotny jest wpływ średnicy D otworu wysypowego na natężenie wysypu W , co można przedstawić w postaci zależności

$$W = a \cdot D^n \quad [\text{II-34}]$$

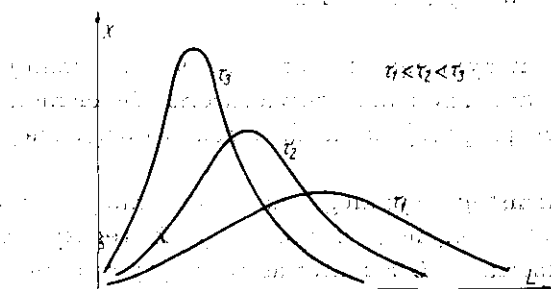
gdzie $n = 2,5 - 2,9$, zaś a — stała dla danego układu.

Stwierdzono również, że gdy średnica ziarn ładunku jest względnie duża ($d > D/6$), pojawiają się nieregularności przy wysypie.

j. Rozdrabnianie ciał stałych. Celem rozdrabniania jest najczęściej zwiększenie powierzchni właściwej fazy stałej (możliwość przyspieszenia procesów w jakich ma brać udział ta faza). Przyrost tej powierzchni właściwej stosownie do równania [II-3] wyniesie

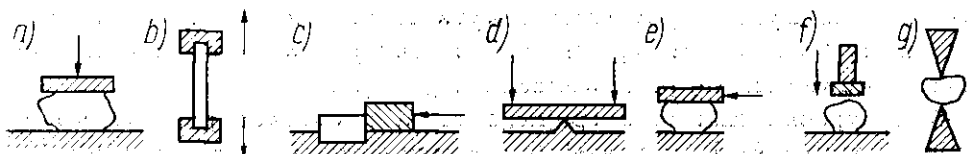
$$\Delta F = \frac{6}{\varrho} \left(\sum_{\text{prod.}} \frac{n_i X_i}{L_i} - \sum_{\text{sur.}} \frac{n_i X_i}{L_i} \right) \quad [\text{II-35}]$$

a więc może być określony z wyników analizy sitowej surowca i produktu po zmieleniu. W miarę zwiększania czasu mielenia charakter analizy sitowej produktu zmienia się w sposób przedstawiony na rys. II-12.



Rys. II-12. Analizy sitowe w czasie mielenia

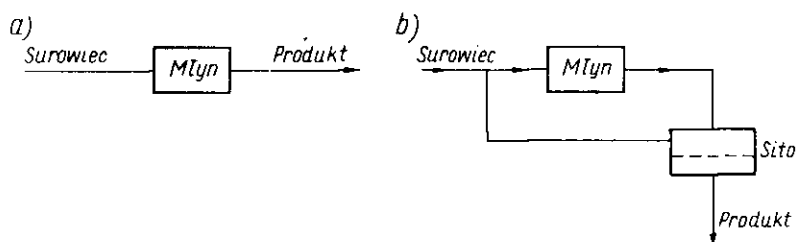
Rozdrabnianie polega na wywołaniu w materiale naprężeń przewyższających jego wytrzymałość. Rodzaj ich zależy od materiału (rys. II-13).



Rys. II-13. Różne sposoby rozdrabniania

Może to być zgniatanie (a) stosowane dla materiałów ceramicznych, mineralnych. Rozrywanie (b) stosowane zwłaszcza w materiałach włóknistych. Ścinanie (c), łamanie (d) i ścieranie (e) stosowane przy materiałach o średniej twardości. Bardzo twarde materiały najlepiej rozdrabniać przez uderzenie (f). W przypadku materiałów o wytrzymałości zależnej od kierunku stosowane jest rozłupywanie (g).

Rozdrabnianie może przebiegać w układzie otwartym, gdy młyn jest tak wyregulowany, że wszystkie ziarna produktu są mniejsze od ustalonej wielkości (rys. II-14). Proces w układzie zamkniętym (b) polega na tym, że tylko część ziarn w materiale opuszczającym młyn ma dostatecznie małe ziarna. Część ta zostaje odsiana jako produkt, zaś grubsze



Rys. II-14. Mielenie w układzie otwartym i zamkniętym

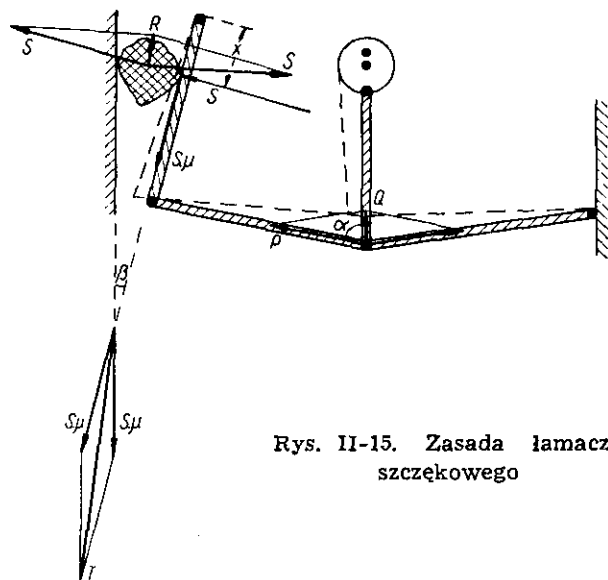
ziarna są zawrócone do młyna. Przez młyn przechodzi więc zawsze więcej materiału, gdyż jest on sumą surowca i materiału zwróconego z sita. Zaletą mielenia z recyrkulacją jest krótszy czas przebywania w młynie, a stąd mniejsze tworzenie się mąki. Większe są jednak koszty inwestycyjne.

k. Stopień rozdrabniania. Względny konstrukcyjny i ekonomiczny ograniczają dla jednej maszyny (młyna, łamacza) stosunek wielkości ziarn surowca do ziarn produktu, czyli stopień rozdrabniania n . Stąd też wynika praktyczny podział na 3 kolejne etapy rozdrabniania.

Etap rozdrabniania wstępnego jest charakteryzowany wymiarami brył surowca wynoszącymi 5—100 cm i stopniem rozdrabniania $n = 2—5$. Rozdrabnianie średnie cechuje wymiar ziarn surowca rzędu 1—5 cm i stopień rozdrobnienia $n = 5—10$. Trzeci etap, czyli właściwe mielenie daje produkt w postaci mąki, a stopień rozdrobnienia jest tu najwyższy ($n = 10—50$).

Ograniczenie stopnia rozdrobnienia można zilustrować na łamaczu szczękowym (rys. II-15), typowej maszynie do rozdrabniania wstępnego. Bryły surowca dostają się tu między dwie szczęki (płyty), jedną nieruchomą, a drugą wykonującą ruchy wahadłowo-drgające (dzięki mimośrodowi A i układowi płyt rozpięających B).

Jeżeli mimośród ciągnie z siłą Q płyty rozpierające, wówczas jak wynika z rozkładu wektorów (rys. II-15) powstaje wielka siła rozpierająca P , tym większa im kąt α jest bliższy 90° . Przy długości szczęki R po-



Rys. II-15. Zasada łamacza szczękowego

wstaje moment tej siły ($P \cdot R$), który powoduje jeszcze większą siłę S zgniatającą bryłę: $P(RX)$, gdzie X — odległość bryły od wlotu. Siły S — oraz równa jej reakcja szczęki nieruchomej dają wypadkową R równą

$$P = 2 \cdot S \sin(\beta/2) \quad [\text{II-36}]$$

gdzie β — kąt rozwarcia szczęk.

Siła ta usiłuje cofnąć materiał w górę (wycisnąć z powrotem). Jednakże siły S dociskające szczęki do bryły powodują powstanie sił tarcia ($\mu \cdot S$) — działających wzdłuż szczęk. Wypadkowa tych sił tarcia skierowana w dół wynosi

$$T = 2 \mu S \cdot \cos(\beta/2) \quad [\text{II-37}]$$

Warunkiem rozdrabniania jest przewaga siły wciągającej materiał nad wypychającą tj. $T > R$. Stąd otrzymamy

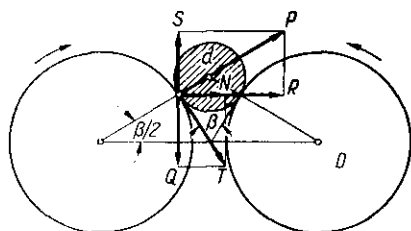
$$\operatorname{tg}(\beta/2) < \mu \quad [\text{II-38}]$$

Ponieważ współczynnik tarcia μ można przedstawić jako tangens kąta tarcia φ , stąd wynika warunek pracy łamacza

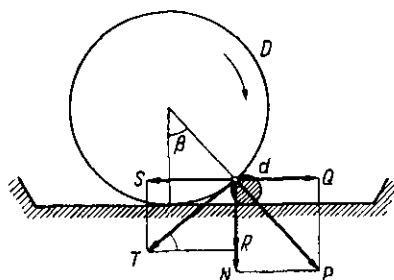
$$\beta < 2\varphi \quad [\text{II-39}]$$

Zwykle kąt η jest rzędu 15° , skąd wynika $\beta < 30^\circ$ (zwykle $15-25^\circ$). Ograniczenie kąta równania szczęk przy danej ich długości oznacza ograniczenie stosunku szerokości otworu wlotowego do wylotowego w łamaczu, a więc i stopnia rozdrabniania.

Analogiczna sytuacja występuje w młynie walcowym do rozdrabniania średniego (rys. II-16), w którym materiał ulega zginiataniu między obracającymi się walcami. W tym młynie działanie siły nacisku walca na bryłę P powoduje powstanie siły tarcia T . Aby bryła została wciągnięta między walce, a nie ślizgała się po nich składowa pionowa siły S skiero-



Rys. II-16. Zasada młyna walcowego



Rys. II-17. Zasada gniotownika obiegowego

wana w górę musi być wyższa od składowej siły tarcia Q skierowanej w dół. Dalsze rozważania wykazują, że będzie to spełnione, gdy średnica brył jest ponad 20 razy mniejsza od średnicy walcy D

$$D > 20 d \quad [\text{II-40}]$$

Odpowiednio ustawiona szczelina między walcami wyznacza wielkość ziarna produktu, skąd wynika odpowiedni stopień rozdrabniania.

Analogiczna sytuacja występuje też w gniotowniku obiegowym, którego zasada polega na miażdżeniu brył ciężkim toczącym się kołem (rys. II-17). Aby materiał został wciągnięty pod koło, a nie był przez nie popychany składowa S siły tarcia T , musi być większa od składowej Q siły nacisku P koła na bryle. Z wymagania tego wynika na zasadzie rozważań trygonometrycznych następujący warunek dla średnicy brył d , w stosunku do średnicy koła D

$$D > 40 d \quad [\text{II-41}]$$

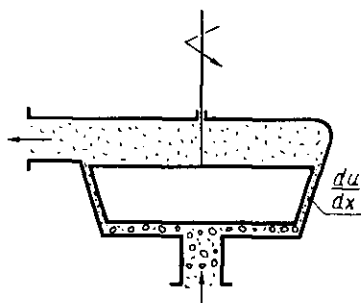
Typowym urządzeniem do mielenia drobnego jest młyn kulowy. Jest to obracający się wokół osi bęben wypełniony porcelanowymi, lub stalowymi kulami. Materiał wsypany do młyna ulega zmieleniu przez działanie uderzające, gniotące i trące tych toczących się kul. Jak wiadomo z rozważań nad rzutem ciał sypkich w obracającym się bębnie przy przed-

kości obrotów określonych równaniem [II-24] następuje unieruchomienie ładunku (kul i materiału) wskutek działania siły bezwładności. Stąd stosuje się obroty niższe rzędu

$$n = \frac{23}{D} - \frac{28}{D} \quad [\text{II-42}]$$

gdzie D — średnica bębna w metrach, zaś n — liczba obrotów na minutę.

Największy stopień rozdrobnienia osiąga się w młynku koloidalnym (rys. II-18). Materiał surowy w postaci zawiesiny wodnej (mąki wstępnie zmielonej) przepływa tu wąską szczeliną między szybkoobrotowym wir-



Rys. II-18. Młyn koloidalny

nikiem i nieruchomą osłoną. Stąd w szczelinie tej wytwarza się bardzo wysoki gradient prędkości (du/dx). Stosownie do równania lepkości [I-17] występuje stąd w tej szczelinie olbrzymie naprężenie styyczne

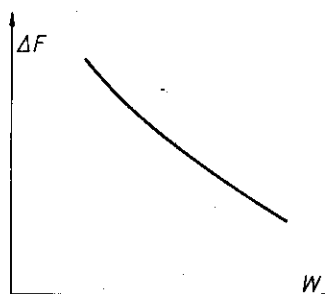
$$\sigma = -\mu \frac{du}{dx} \quad [\text{II-43}]$$

Naprężenie to przekracza wytrzymałość materiału na ścinanie, co powoduje pocięcie jego ziarn (podczas przepływu przez szczelinę) do wielkości koloidalnych, nieosiągalnych innymi sposobami mielenia.

1. Charakterystyki młynów. Jeżeli materiał nie podlega odkształceniom plastycznym, wówczas energia zużyta na rozdrobnienie bryły jest proporcjonalna do powierzchni wytworzonej w czasie rozdrabniania (prawo Rittingera). Można doświadczalnie określić wartość powierzchni wytworzonej podczas rozdrabniania jednej bryły jednostką pracy (tzw. liczba Rittingera — R). Iloczyn tej wielkości i wartości wytworzonej powierzchni podczas procesu rozdrabniania, określony równaniem [II-35] da energię rozdrabniania 1 kg materiału. Rzeczywiste jednak zużycie energii na rozdrabnianie w łamaczach i młynach jest wielokrotnie wyższe od tego iloczynu, tak że sprawność młyna η jest rzędu 3—9%. Przyczyną są tu znaczne straty energii na tarcie dużej liczby brył poruszających się w młynie.

Ze wzrostem wydajności młyna W (ton/godz) przyrost powierzchni właściwej materiału ΔF maleje (rys. II-19), gdyż maleje czas przebywania materiału w młynie. Znając liczbę Rittingera R dla danego materiału

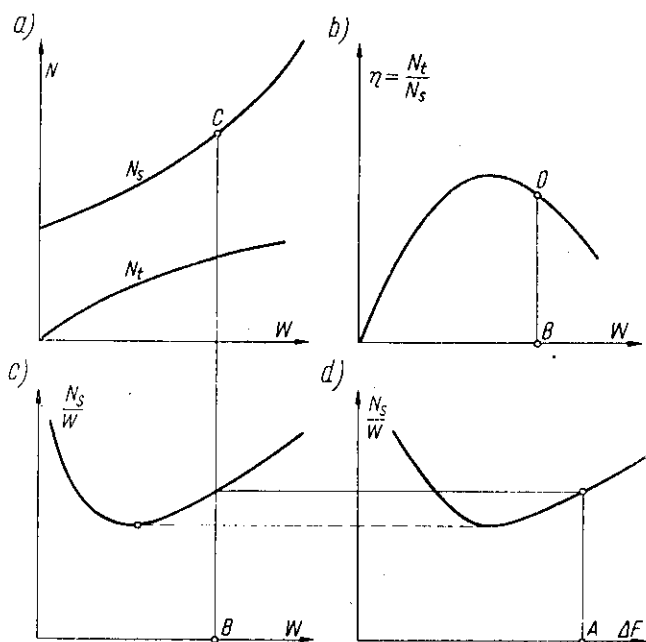
Rys. II-19. Efektywność mielenia



można znaleźć stąd zużycie energii rozdrabniania na 1 kg materiału ($\Delta F/R$). Stąd na zasadzie ostatniego wykresu określimy pracę rozdrobnienia W kg, czyli moc teoretyczną N_t

$$N_t = \frac{\Delta F \cdot W}{R} \quad [\text{II-44}]$$

Przedstawiono to na rys. II-20 jako funkcję wydajności młyna W . Zużycie mocy przez silnik N_s , jest wyższe i znaczne nawet przy $W = 0$.



Rys. II-20. Charakterystyki młyna

Stosunek ($N_t(N_s)$), czyli sprawność wykazuje stąd maksimum przy określonej wydajności (rys. II-20b).

Na zasadzie tych danych można obliczyć właściwe zużycie mocy (N_s/W), czyli zużycie energii silnika przez młyn na 1 kg mielonego materiału. Przedstawiając wartości (N_s/W) jako funkcję W (rys. II-20c) stwierdzamy występowanie minimum odpowiadającego optymalnej wydajności młyna (minimum kosztu produkcyjnego na 1 kg produktu). Wykorzystując zależności między powierzchnią właściwą i wydajnością (rys. II-19) można przedstawić właściwe zużycie energii w zależności od wzrostu powierzchni właściwej materiału (rys. II-20d). Minimum uwidacznia się również i na tym wykresie (wobec związku między skalą W i ΔF).

Zespół takich wykresów dla danego typu młyna pozwala dla wymaganego wzrostu powierzchni właściwej A , określić wydajność młyna B , zużycie mocy przez silnik C , oraz sprawność D .

2. Procesy ruchu ciał stałych w płynach

a. Opór ośrodka. Podczas ruchu bryły w płynie ciśnienie działające na jej całą powierzchnię, daje w wyniku siłę (parcie) skierowane przeciwnie do kierunku ruchu. Jak wyjaśniono poprzednio (I-3) parcie w płynie jest równe iloczynowi ciśnienia, oraz rzutu powierzchni (działania) na płaszczyznę normalną do kierunku tego parcia.

W przypadku ruchu bryły w płynie parcie to zwane oporem ośrodka R jest więc proporcjonalne do rzutu bryły F na powierzchnię normalną do kierunku ruchu

$$R = p \cdot F \quad [\text{II-45}]$$

Ciśnienie dynamiczne płynu p wywołane ruchem bryły jest funkcją kilku parametrów

$$p = f(d, u, \varrho, \mu) \quad [\text{II-46}]$$

gdzie d — średnica (zastępcza) bryły, u — prędkość liniowa bryły, ϱ — gęstość płynu, μ — jego lepkość.

Metodą analizy wymiarowej można przekształcić to wyrażenie do funkcji ułamków bezwymiarowych

$$\frac{p}{\varrho u^2} = \Phi \left(\frac{u d \varrho}{\mu} \right) = \Phi(\text{Re}) \quad [\text{II-47}]$$

Wynik ten daje się przekształcić do postaci analogicznej do równania oporów w rurach

$$\frac{R}{F} = \lambda \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \varrho \quad [\text{II-48}]$$

gdzie λ — „współczynnik oporu ośrodka”, będący funkcją liczby Reynoldsa.

Liczba Reynoldsa to kryterium rodzaju ruchu. Dla kul w zakresie Re od 10^{-4} do 0,4 ruch ma charakter laminarny, a więc kula przesuwa się bez wirów między rozchylającymi się warstwami płynu (przy $Re < 10^{-4}$ występują komplikacje spowodowane ruchami Browna). Dla ruchu laminarnego współczynnik oporów może być teoretycznie wyprowadzony i wynosi

$$\lambda = \frac{24}{Re} \quad [\text{II-48a}]$$

Stąd po podstawieniu do równania oporu ośrodka [II-48] otrzymamy

$$R = 3\pi \mu d u \quad [\text{II-49}]$$

Wyrażenie to formułuje prawo Stokesa, według którego opór ośrodka jest proporcjonalny do prędkości ruchu kuli, jej średnicy i lepkości płynu.

Dla brył kształtu nie kulistego górne kryterium Re występowania ruchu laminarnego zależy od sferyczności bryły Ψ (odwrotności czynnika kształtu). W każdym razie dla wszelkich kształtów przy $Re < 0,05$ ruch jest laminarny. Współczynnik oporów można tu przedstawić równaniem empirycznym

$$\lambda = \frac{24}{Re} \cdot \frac{1}{0,843 \lg(\Psi/0,065)} \quad [\text{II-50}]$$

Przy wartościach Re od 10^3 do $2 \cdot 10^5$ dla kul, ruch ich ma charakter burzliwy, tzn. tworzą się wiry za kulą. Wówczas współczynnik oporów jest wartością stałą ($\lambda = 0,44$) i prowadzi do następującego wyrażenia oporu ośrodka:

$$R = 0,22 F \varrho (u^2/2) \quad [\text{II-51}]$$

Jest to sformułowanie prawa Newtona według którego opór ośrodka jest proporcjonalny do kwadratu prędkości, kwadratu średnicy bryły ($F = \pi d^2/4$), oraz gęstości płynu (ϱ nie zależy od lepkości).

Dla brył kształtu niekulistego dolna granica Re stanowiąca kryterium ruchu burzliwego jest wyższa i zależy od sferyczności. W każdym razie dla dowolnego kształtu bryły przy $Re > 2000$ ruch jest burzliwy.

Współczynnik oporu ruchu burzliwego dla bryły nie kulistej jest następującą funkcją, empiryczną sferyczności:

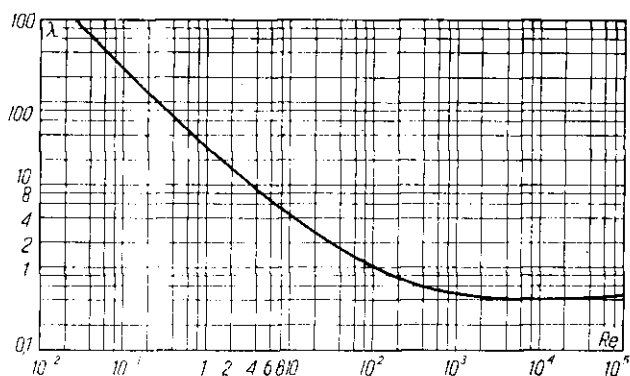
$$\lambda = 5,31 - 4,88 \Psi \quad [\text{II-52}]$$

Zakres przejściowy między czystym ruchem laminarnym i burzliwym ma miejsce dla kul przy Re od 0,4 do 10^3 . Dla części tego zakresu Re od 2,0 do 500 można stosować równanie empiryczne Allena

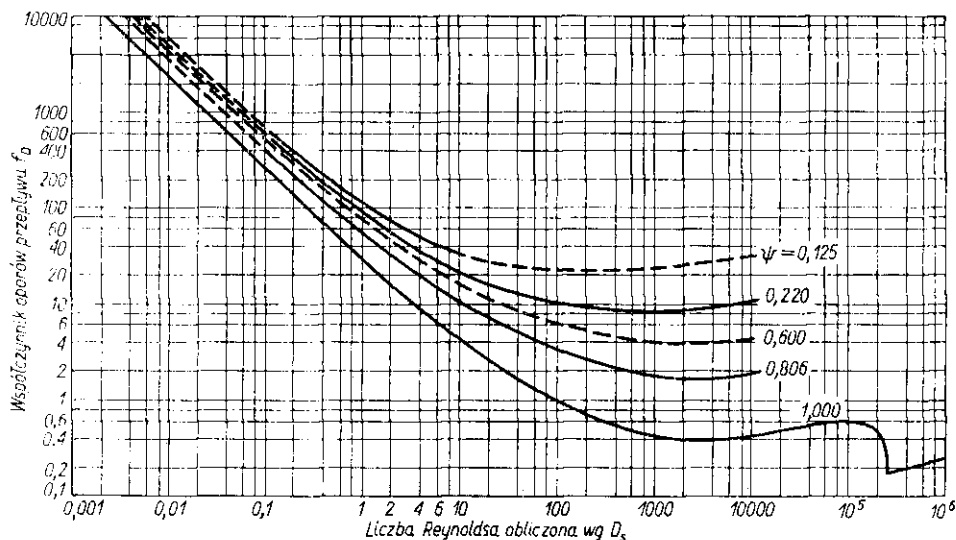
$$\lambda = \frac{18,5}{Re^{0,6}} \quad [II-53]$$

Natomiast przy Re od 0,4 do 2,0 zaleca się stosować w przybliżeniu równanie ruchu laminarnego [II-48a], zaś przy Re od 500 do 10^3 równanie ruchu burzliwego ($\lambda = 0,44$).

Przy $Re > 2,10^5$ występują anomalie w zmienności λ , jednakże zakres ten ma zastosowanie tylko w balistyce.



Rys. II-21. Współczynniki oporu ośrodka dla kul



Rys. II-22. Współczynniki λ dla brył nie kulistych

Najdogodniej jest operować wykresem współczynników λ . Wykres taki przedstawiono dla kul na rys. II-21. Dla brył kształtu nie kulistego wartości λ jako funkcja Re i Ψ podane są na rys. II-22. Jest on szczególnie przydatny dla regionu przejściowego dla którego brak jest równań.

b. Opadanie grawitacyjne. Kula o średnicy d , a więc objętości $(\pi d^3/6)$, oraz gęstości ϱ_s , podlega w płynie o gęstości ϱ działaniu siły ciężkości

$$W = \frac{\pi d^3}{6} (\varrho_s - \varrho) \cdot g \quad [\text{II-54}]$$

Wskutek działania siły ciężkości bryła opada z pewnym przyspieszeniem. W miarę wzrostu jej prędkości, opór rośnie, aż do zrównoważenia go z ciężarem bryły. Po zrównoważeniu tych sił ruch musi być jednostajny. W problemach inżynierii chemicznej można w przybliżeniu przyjąć, że moment tego zrównoważenia następuje bardzo szybko. Z warunku zatem zrównania ($R = W$) według zależności [II-54] i [II-48] oraz uwzględnienia, że dla kul ($F = \pi d^2$), otrzymamy

$$\lambda = \frac{4}{3} \frac{d (\varrho_s - \varrho) \cdot g}{u^2 \varrho} \quad [\text{II-55}]$$

Równanie to w oparciu o wykaz współczynników λ (lub odpowiedniego równania) daje ogólną zależność między prędkością opadania u i średnicą kuli d . Ma ono jednak postać uwikłaną, co można wyeliminować przez zmianę układu współrzędnych na wykresie dla współczynnika λ . Mnożąc obie strony ostatniego równania przez Re^2 (rozwinęte po prawej stronie) otrzymamy

$$\lambda Re^2 = \frac{4}{3} \frac{d^3 (\varrho_s - \varrho) \varrho}{\mu^2 \varrho} \quad [\text{II-56}]$$

W wyrażeniu tym po prawej stronie nie występuje prędkość u . W oparciu o wykres współczynników λ (rys. II-21) można skonstruować wykres zależności iloczynu (λRe^2) od Re (rys. II-23). Stąd dla określonej średnicy kuli d , oraz znanych wartości ϱ_s , ϱ , μ można obliczyć wartość prawej strony ostatniego równania. Dla tej wartości zmodyfikowany wykres podaje aktualną wartość Re , co pozwala obliczyć szukaną prędkość opadania.

Analogiczne zagadnienie obliczania średnicy kuli d — opadającej ze znaną prędkością rozwiązuje się dzieląc równanie [II-55] przez Re co daje

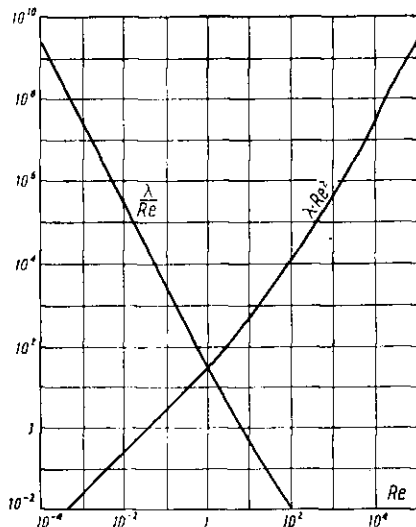
$$\frac{\lambda}{Re} = \frac{4g \mu (\varrho_s - \varrho)}{3 \varrho^2 u^3} \quad [\text{II-57}]$$

Wartość prawej strony równania można obliczyć, gdyż nie występuje tam średnica. Dalsze obliczanie polega analogicznie na skonstruowaniu

wykresu $(\lambda/Re) = f(Re)$ jak to przedstawiono na rys. II-23. Stąd odczytuje się aktualną wartość Re , co pozwala znaleźć średnią d .

Jeżeli wiadome jest, że opadanie ma charakter laminarny, wówczas zamiast λ w ostatnim równaniu można wprowadzić wyrażenie [II-48] otrzymując prędkość opadania kuli

$$u = \frac{d^2 (\varrho_s - \varrho) g}{18 \cdot \mu} \quad [\text{II-58}]$$



Rys. II-23. Zmodyfikowany wykres oporów ośrodka

Dla opadania brył niekulistych współczynnik λ w równaniu [II-56] należy przedstawić wyrażeniem [II-50] co daje wynik

$$u = \frac{d^2 (\varrho_s - \varrho) g}{18 \mu} \left[0,843 \lg \left(\frac{\Psi}{0,065} \right) \right] \quad [\text{II-59}]$$

W przypadku opadania burzliwego analogiczne przekształcenie równania [II-56] przy warunku $\lambda = 0,44$ daje prędkość opadania kuli

$$u = 1,74 \sqrt{\frac{d (\varrho_s - \varrho) \cdot g}{\varrho}} \quad [\text{II-60}]$$

Dla brył niekulistych wartość λ określa wyrażenie [II-52] skąd wynika

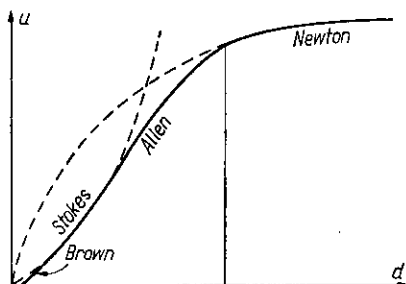
$$u = 1,74 \sqrt{\frac{d (\varrho_s - \varrho) \cdot g}{\varrho}} \cdot [12,1 - 11,1 \Psi]^{-1/2} \quad [\text{II-61}]$$

Na podstawie tych rozważań można ustalić charakter zależności prędkości opadania od średnicy kul (brył) określonej fazy stałej w danym płynie. W zakresie prawa Stokesa prędkość ta według zależności [II-58]

jest proporcjonalna do d^2 , czemu odpowiada parabola o osi pionowej (rys. II-24).

W zakresie prawa Newtona stosownie do wyrażenia [II-60] prędkość jest proporcjonalną do \sqrt{d} , co oznacza parabolę o osi poziomej. Dla zakresu przejściowego można prędkości obliczyć według metody ogólnej,

Rys. II-24. Prędkość opadania w zależności od średnicy kuli



opartej na równaniu [II-56]. Krzywa w tym zakresie ma charakterystyczny punkt przegięcia. Dla bardzo małych średnic d występują jak wiemy odchylenia od prawa Stokesa wskutek ruchów Browna.

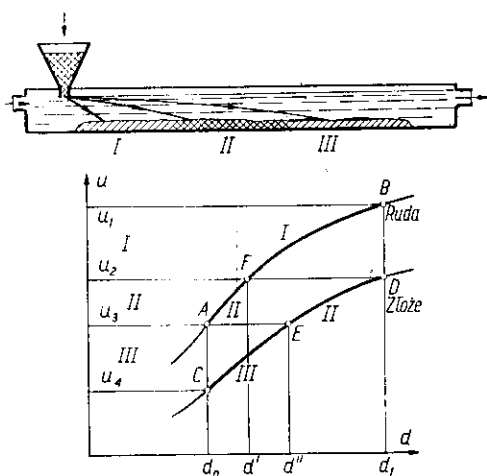
Krzywa tego typu może też być łatwo określona doświadczalnie, co jest stosowane, zwłaszcza dla brył niekulistych.

c. Klasyfikacja hydrauliczna. Na zasadzie praw opadania oparty jest proces rozdzielania mieszaniny ziarn różnych ciał stałych (najczęściej rudy, złoża). Zmielona uprzednio mieszanina opada do płynącego z pewną prędkością strumienia wody. Zależne od prędkości opadania ziarna osiadają w odpowiednim miejscu aparatu. W ten sposób może nastąpić całkowite, lub częściowe rozdzielanie każdego z materiałów. W przypadku rozdzielania częściowego, poza frakcjami czystymi wystąpi frakcja mieszana. Można przewidzieć przebieg takiego procesu, o ile dysponujemy krzywymi prędkości opadania w zależności od średnicy ziarna dla obu składników mieszaniny w aktualnym zakresie tych średnic d_0, d_1 (rys. II-25).

Jeżeli prędkość opadania danego ziarna jest u — a wysokość wody w korycie h , wynika stąd czas opadania (h/u). W tym samym czasie woda płynąca z prędkością U_w przeplynie odcinek L od miejsca nasypu fazy stałej. Czas ten wyrazić można też stosunkiem (L/U_w). Stąd wynika zależność między prędkością opadania u i miejscem osadzenia danego ziarna

$$L = \frac{U_w \cdot h}{u} \quad [\text{II-62}]$$

Najbliżej wlotu opadną więc ziarna o największej prędkości opadania czyli najgrubsze ziarno ciężkiej rudy B (rys. II-25). Zakres prędkości (u_1 , u_2) posiadają tylko ziarna rudy o zakresie średnic (d' , d_1), a zatem tak charakteryzowana część rudy osiadzie w korycie jako czysta frakcja



Rys. II-25. Zasada klasyfikacji hydraulicznej

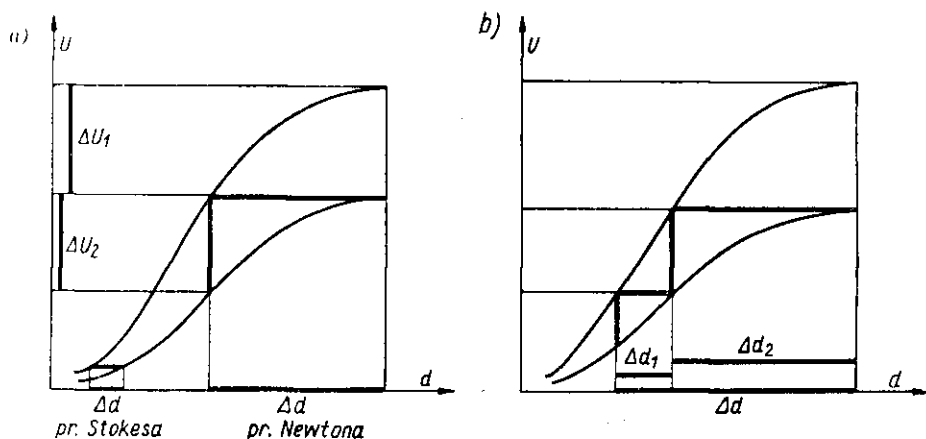
I. Zakresowi prędkości od u_2 do u_3 (a więc odpowiedniemu odcinkowi koryta) odpowiada ruda o zakresie średnic ziarn (d_0 , d'), oraz złoże o ziarnach (d'' , d_1). Taki też będzie skład frakcji mieszanej II. Trzecią frakcję stanowić będzie część złoża (czystego) o prędkościach opadania w zakresie (u_3 , u_4).

Opierając się na takiej analizie łatwo można wywnioskować, że maksymalny zakres ziarn surowca Δd , umożliwiający pełne rozdzielenie na dwie czyste frakcje odpowiada jednemu schodkowi wyrysowanym między krzywymi opadania składników (rys. II-26a). Wówczas bowiem każdy składnik posiada inny zakres prędkości opadania, a więc i osobne miejsce osadzenia w korycie.

Analogicznie można wykazać, że przy zakresie średnic surowca odpowiadający dwóm schodkom między krzywymi (rys. II-26b) otrzymuje się frakcję mieszaną, ale składniki tej frakcji mają różne i nie zachodzące na siebie zakresy średnic ziarn. Oznacza to możliwość późniejszego rozdzielania frakcji mieszanej przez przesiewanie.

Jasne jest z tych równań, że im mniejszy zakres średnic ziarn w surowcu Δd , tym łatwiejsze jest rozdzielenie. Im bardziej też oddalone są od siebie krzywe opadania (większy schodek), tym również łatwiejszy jest rozdział. Stąd też wniosek, że w zakresie aktualności prawa Newtona są znacznie korzystniejsze warunki, dla klasyfikacji hydraulicznej

(duże schodki), niż w zakresie prawa Stokesa, gdzie schodki są małe wskutek zbliżenia się do siebie krzywych opadania (co również przedstawiono na rys. II-26a).



Rys. II-26. Dyskusja klasyfikacji hydraulicznej

Gęstość cieczy ma też istotny wpływ na możliwości rozdziału. Prędkości opadania zależą bowiem od różnicy $(\varrho_s - \varrho)$ i można je przedstawić w postaci ogólnej

$$u = k (\varrho_s - \varrho)^n \quad [\text{II-63}]$$

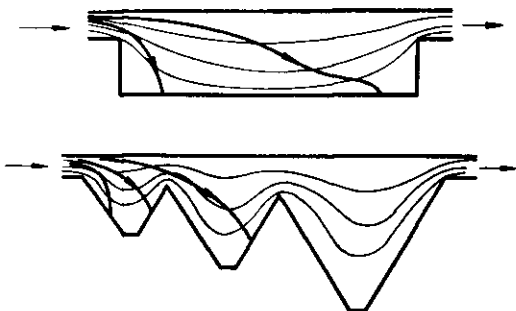
Przy czym $n = 1$ oznacza Stokesa, $n = 1/2$ prawo Newtona, zaś przy $1/2 < n < 1$ mamy zakres pośredni. Stosunek prędkości opadania rudy u_2 , do prędkości opadania złoża u_1 można więc przedstawić następująco

$$\frac{u_2}{u_1} = k' \left[\frac{\varrho_2 - \varrho}{\varrho_1 - \varrho} \right]^n \quad [\text{II-64}]$$

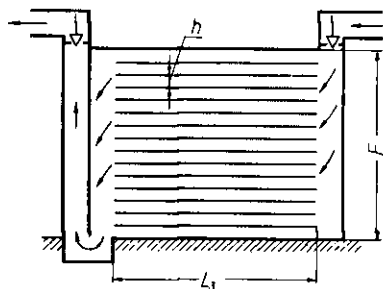
Ponieważ gęstość rudy jest większa od gęstości złoża ($\varrho_2 > \varrho_1$), więc z równania tego wynika, że przy wzroście gęstości cieczy rośnie stosunek u_2/u_1 (bo gdy $\varrho \rightarrow \varrho_1$, $u_2/u_1 \rightarrow \infty$). A więc im większa gęstość cieczy, tym większe oddalenie od siebie krzywych prędkości, a stąd tym łatwiejsze rozdzielanie. W praktyce stwarza się sztucznie „ciężką ciecz”, używając zamiast wody, zawiesiny wodnej drobno zmielonego magnetytu, a więc o znacznej średniej gęstości (pewne ilości magnetytu zatrzymane w korycie łatwo usunąć przy pomocy magnesu).

Należy podkreślić, że sposób obliczenia miejsca opadania równaniem [II-62], jest tylko przybliżony, ponieważ profil hydrodynamiczny strumienia wody jest dość złożony (rys. II-27), zwłaszcza jeżeli aparat posiada dno w postaci szeregu stożków, w celu łatwiejszego odbioru frakcji.

d. Grawitacyjne odpylanie gazów. Grawitacyjne odpylanie gazów polega również na osadzaniu pylinek podczas przepływu poziomymi kanałami pomiędzy półkami aparatu (rys. II-28). Odpowiednia liczba półek stwarza niewielką wysokość h każdego kanału, co oznacza krótki czas



Rys. II-27. Profile hydrodynamiczne przy klasyfikacji



Rys. II-28. Odpylanie grawitacyjne

opadania pyłu, a stąd umiarkowaną długość aparatu. Pionowa przegroda ma na celu wytworzenie właściwego profilu aerodynamicznego, a mianowicie jednakowej długości drogi gazu na każdej z półek, co gwarantuje równomierny przepływ.

Opadanie pylinek odpowiada zakresowi prawa Stokesa. Ponieważ gęstość gazu ρ jest znikoma w porównaniu z gęstością pylinek ρ_s , więc równanie prędkości opadania [II-58] sprowadza się do postaci

$$u = \frac{d^2 \rho_s \cdot g}{18 \mu} \quad [\text{II-65}]$$

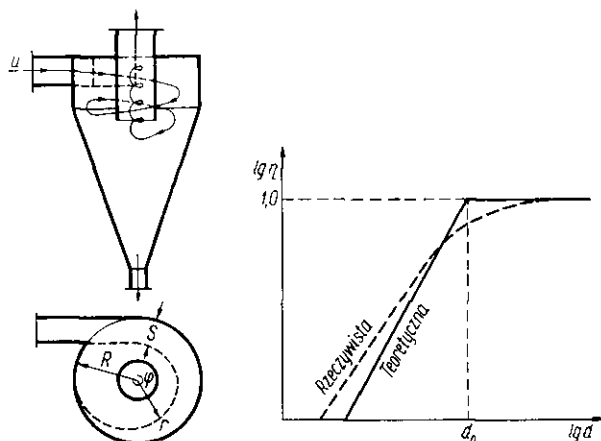
Odległość miejsca osadzenia pylinki od wlotu może być też określona przy pomocy równania [II-62]. Otrzymany wynik dotyczy pylinek o najbardziej niesprzyjających warunkach, a więc znajdujących się na szczycie danego strumienia (w miejscu wlotu na półki). Ponieważ prędkość strumienia U_w to stosunek (V/F) prędkości objętościowej gazu do przekroju pionowego aparatu, stąd również z równań [II-65] i [II-62] wynika długość aparatu L potrzebna do całkowitego usunięcia pylinek o średnicy d

$$L = \frac{18 h V \cdot \mu}{d^2 \rho_s F \cdot g} \quad [\text{II-66}]$$

gdzie h — odległość wzajemna półek.

Zwykle przyjmuje się średnicę pylinek całkowicie usuwanych grawitacyjnie $d = 0,07$ mm. Mniejsze pylinki można by też usuwać tą metodą, ale wymagałoby to nieopłacalnie długich komór.

c. **Odpylanie siłami bezwładności.** Zastosowanie siły bezwładności „odśrodkowej” pozwala przesunąć granicę praktyczną odpylania do średnicy $d = 0,005$ mm. Stosuje się tu cyklony (rys. II-29), gdzie strumień gazu wpływając stycznie przybiera profil aerodynamiczny kształtu spirali. Je-



Rys. II-29. Odpylanie w cyklonie

żeli prędkość obwodowa pyłinki jest U , jej masa m , a promień krzywizny spirali, po której ona się porusza — r , wówczas siła bezwładności działająca na pyłinkę w kierunku promienia, do ścianki, wynosi

$$W = m \frac{U^2}{r} \quad [\text{II-67}]$$

Przyspieszenie siły bezwładności (U^2/r) może być wielokrotnie wyższe od przyspieszenia siły ciężkości g , a stąd odpylanie w cyklonie będzie bardziej efektywne niż w komorach grawitacyjnych.

Siła bezwładności W równoważy się z siłą oporu ośrodka, która według prawa Stokesa wyraża się równaniem [II-49]

$$R = 3\pi \cdot \mu \cdot d \cdot u_r \quad [\text{II-68}]$$

Przyrównując ostatnie wyrażenie i zastępując masę pyłinki przez iloczyn jej objętości ($\pi d^3/6$) oraz gęstości ρ_s , otrzymamy składową prędkości ruchu pyłinki w kierunku promienistym ku ściance cyklonu

$$u_r = \frac{d^2 \rho_s}{18 \mu} \cdot \frac{U^2}{r} \quad [\text{II-69}]$$

Im mniejszy promień cyklonu, tym większa będzie zatem prędkość osadzania u_r . Zbytne jednak zmniejszenie promienia cyklonu nie jest możliwe ze względu na towarzyszący mu wzrost oporów przepływu. Przy

wielkich przepływach objętościowych gazu trudności te można ominąć stosując baterię równolegle ustawionych cyklonów (tzw. multicyklonów).

Ścisłe obliczenie procesu nie jest obecnie możliwe ze względu na skomplikowany profil aerodynamiczny strumienia gazu w cyklonie. Stwierdzono np., że prędkość lokalna gazu maleje w miarę oddalania się od osi cyklonu a zbliżania się ku ściance (a więc odwrotnie niż dla wirującej sztywnej bryły). Stąd też, o ile chcemy wykorzystać ostatnie równanie, musimy wprowadzić kilka uproszczeń. Zakłada się mianowicie, że: prędkość U — jest równa prędkości wlotowej gazu do cyklonu, a r — to promień cyklonu. Dalej zakładamy, że szerokość spirali gazowej w cyklonie S , jest równa szerokości strumienia w przewodzie wlotowym. Jeżeli spirala posiada N zwojów, wtedy długość drogi gazu w cyklonie wyniesie $(2\pi r N)$. Stąd czas opadania pylinki na ściankę (maksymalny dla pylinki znajdującej się po wewnętrznej stronie spirali na wlocie) można przedstawić następująco:

$$\tau = \frac{S_0}{u_r} = \frac{2\pi r N}{U} \quad [\text{II-70}]$$

Pozwala to wyrazić prędkość opadania na ściankę U_r jako funkcję prędkości obwodowej U . Uwzględniając taką zależność w równaniu [II-69] otrzymamy średnicę minimalną pylinek d_0 , które w danym cyklonie będą całkowicie zatrzymane

$$d_0 = \sqrt{\frac{9 \mu S_0}{\pi N U \rho_s}} \quad [\text{II-71}]$$

Równanie to ma znaczenie tylko przybliżone i jest niedogodne, gdyż wymaga znajomości liczby zwojów N . Obserwacja cyklonów szklanych najczęściej wykazuje $N = 1,5-3$.

Pylinki o średnicy mniejszej $d < d_0$ będą usuwane tylko częściowo, zależnie od tego czy w strumieniu wlotowym znajdowały się wystarczająco blisko ścianki cyklonu (ta ich część, która znajduje się w odległości $S < S_0$ od ścianki). Przy czym wartość S wynika z ostatniego równania, dla tej średnicy d . Wobec równomiernego rozmieszczenia pylinek w strumieniu stosunek (S/S_0) będzie wprost wskazywał jaka część tych pylinek będzie usunięta, czyli da sprawność odpylania η (dla określonej średnicy d). Stosownie do ostatniego równania [II-71] mamy

$$\eta = \frac{S}{S_0} = \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \quad [\text{II-72}]$$

Zależności tej odpowiada na wykresie (rys. II-29) charakterystyka cyklonu (η, d) linia prosta. Wykres ten wskazuje, że przy $d > d_0$ pylinki są usuwane całkowicie ($\eta = 1$), zaś przy $d < d_0$, w miarę zmniejszania średnicy sprawność ich usuwania maleje. Charakterystyka rzeczy-

wista (doświadczalna) różni się nieco od teoretycznej, wskutek uproszczeń przyjmowanych w wywodzie teoretycznym.

f. Odpylanie elektrostatyczne. Jeżeli pylinka naładowana elektrycznie n — ładunkami elementarnymi e , znajduje się w polu elektrostatycznym o natężeniu E , wówczas działać będzie na nią siła

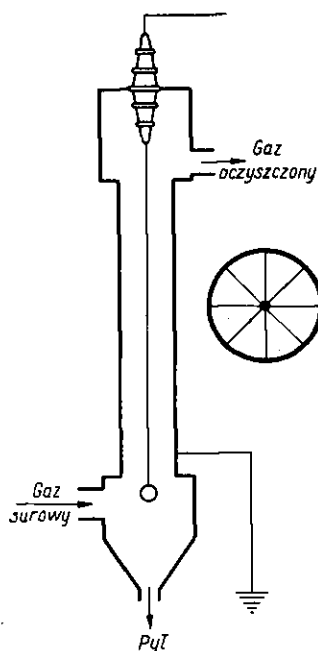
$$S = E n e \quad [\text{II-73}]$$

Siła ta może być wielokrotnie wyższa od sił bezwładności, zwłaszcza dla pyłek o bardzo małej masie. Siła ta równoważy się z siłą oporu ośrodka określona prawem Stokesa [II-49], co daje prędkość ruchu pylinki w polu elektrycznym

$$U_r = \frac{E n e}{3\pi \cdot \mu \cdot d} \quad [\text{II-74}]$$

Przy dużym ładunku pylinki ($n \cdot e$), prędkość ruchu pylinki będzie wysoka. Oznacza to możliwość praktycznie całkowitego oczyszczenia gazu.

Rys. II-30. Zasada elektrofiltru



Proces taki może być przeprowadzony w aparacie rurowym (rys. II-30). Jedną elektrodą jest drut. Prąd jednokierunkowy (pulsujący otrzymany z transformatora i prostownika), rzędu 60 kVolt. Drugą elektrodą jest uziemiona osłona aparatu (względny bezpieczeństwa). Gaz zapyłony wpły-

wa od dołu, a oczyszczony uchodzi górą. Często zamiast elektrody w postaci drutu stosuje się je w postaci siatek umieszczonych w komorze prostopadłościenną. Pylinki podczas przepływu przez pole, siłami powierzchniowymi adsorbują ładunki elektryczne i pod działaniem sił pola poruszają się w kierunku ścianki, na której osiadają tracąc ładunek.

Sposób wytwarzania ładunku (jonów) jest związany z naturą pola. Natężenie pola E może być mierzone zagęszczeniem linii pola (rys. II-30). Jak wynika z sytuacji geometrycznej jest

$$E = E_0 \frac{r_0}{r} \quad [\text{II-75}]$$

gdzie E_0 — natężenie na powierzchni drutu o promieniu r_0 , zaś E — w odległości r — od osi drutu ($r > r_0$). Stąd też największe natężenie pola wystąpi na powierzchni drutu, zaś w miarę oddalania się od drutu ku ściance będzie maleć.

Jon znajdujący się w polu nabiera określonej prędkości, zależnej od natężenia tego pola. Po przekroczeniu pewnej wartości krytycznej natężenie E_k (dla powietrza $E_k = 2100$ Volt/cm) jony mają już tak wielką prędkość, a więc energię kinetyczną, że mogą przez zderzenie jonizować cząsteczki obojętne. Nowopowstałe jony nabierają samej tej wielkiej prędkości powodując dalszą jonizację. Jest to lawinowa jonizacja w gazie, której towarzyszy gwałtowny wzrost przewodnictwa elektrycznego, a uwiidocznia się w postaci iskier.

W bezpośredniej bliskości drutu natężenie pola jest większe od krytycznego ($E > E_k$) i w tej sferze zwanej koroną powstają jony (charakterystyczne niebieskie świecenie tej sfery). Powstają jony obu znaków. Jony znaku przeciwnego niż drut, rozładowują się na nim, zaś jony znaku zgodnego opuszczają koronę płynąc ku ścianie rury filtru i są w części adsorbowane przez pylinki.

Ograniczenie zakresu korony spowodowane sytuacją geometryczną pola, oznacza umiarkowane zużycie prądu.

Największy ładunek elektryczny ($n \cdot e$) jaki w polu o natężeniu E , może przyjąć pylinka o średnicy d i stałej dielektrycznej ϵ , wyraża się równaniem z elektrostatyki

$$n e = \left[1 + 2 \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \right] E \frac{d^2}{4} \quad [\text{II-76}]$$

W celu obliczenia sprawności elektrofiltrowy weźmy pod uwagę, że w czasie różniczkowym $d\tau$ strumień gazu przebywa drogę dz , a stężenie w nim pyłu maleje o dC . Jeżeli przekrój filtru jest F , wówczas masa usuniętego pyłu na wysokości dz wynosi — $(F \cdot dz/dC)$. W tym czasie $d\tau$

pylinki przebywają drogę $(U_r d\tau)$ ku ściance. Będą zatem usunięte z przestrzeni pierścieniowej przy ściance o szerokości $(U_r d\tau)$, a więc o objętości $(U_r d\tau \cdot B \cdot dz)$, gdzie B to obwód rury. Ilość usuniętego pyłu może być stąd określona iloczynem $(C \cdot B u_r dz \cdot d\tau)$. Stąd otrzymujemy równanie różniczkowe

$$-F dC = C B \cdot U_r d\tau \quad [\text{II-77}]$$

Wyrażając przekrój rury F jako (πR^2) oraz obwód B równy $(2\pi R)$, gdzie: R — promień rury, można ostatecznie równanie scałkować otrzymując

$$\ln \frac{C}{C_0} = \exp[-2 U_r \tau / R] \quad [\text{II-78}]$$

gdzie: C_0 — stężenie pyłu na wlocie do filtra, zaś C — na wylocie.

Uwzględniając, że czas przebywania w filtrze τ jest równy stosunkowi długości filtra L do prędkości poosiowej przepływu gazu u , można stąd określić sprawność odpylania

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \exp(-2 U_r L / R u) \quad [\text{II-79}]$$

Zwykle wielkości (L, R, u) są ustalone, natomiast prędkość U_r — jest stosownie do równania [II-74] i [II-76] proporcjonalna do średnicy pylinki. Stąd też sprawność elektrofiltru będzie maleć ze zmniejszeniem średnicy pylinek (podobnie jak w cyklonach).

W miarę osadzania pyłu na ściance filtru maleje sprawność, gdyż wskutek oporu elektrycznego tego osadu maleje udział spadku potencjału w strumieniu gazu, a stąd natężenie pola i liczebność strumienia jonowego.

Działanie pola elektrostatycznego jest wykorzystywane również dla rozdzielania mieszanin ciał stałych. Rozdrobniony i suchy materiał sypki elektryzuje się przez tarcie wzajemne i o ścianki (natura tej elektryzacji nie jest jeszcze ujęta ilościowo) i następnie opada w polu elektrostatycznym, wytworzonym między dwiema elektrodami. Poziomo działające siły pola, powodują wachlarzowy rozrzut ziarn. Ponieważ elektryzacja różnych materiałów zachodzi w różnym stopniu, stąd otrzymamy całkowite lub częściowe rozfrakcjonowanie produktu (analogicznie jak w klasyfikacji hydraulicznej).

g. Odpylanie ultradźwiękami. Ziarna lub krople występujące w aerozolu (mgły, dymy) wykazują tendencję do aglomeracji w większe zespoły. Prędkość tej aglomeracji zależy od stężenia aerozolu (liczby kropli lub ziarn w jednostce objętości). Okazuje się, że zastosowanie ultradźwięków pozwala wytworzyć lokalne zagęszczenie aerozolu, co znacznie przy-

spiesza aglomeracje. Aglomeraty mogą być łatwo usunięte normalnymi metodami odpylania.

Działanie ultradźwięków można wytłumaczyć przez: a) wibrację zoli wraz z gazem, b) odpychającymi i przyciągającymi siłami hydrodynamicznymi, c) ciśnieniem fali głosowej.

Jeżeli fala dźwiękowa ma częstotliwość n i amplitudę a , wówczas można teoretycznie wykazać, że ziarna (kule, krople) o średnicy d wibrują z amplitudą a_s , wyrażoną równaniem

$$\frac{a_s}{a} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi \rho n d^2}{9 \mu} \right)^2}} \quad [\text{II-80}]$$

gdzie μ — lepkość gazu, zaś ρ — gęstość ziarn.

Stąd wynika, że przy dużych częstotliwościach (rzędu 5—2,5 kilocykli), duże ziarna będą miały wyraźne różnice amplitud, a więc i prędkości w stosunku do gazu, a więc i do małych ziarn. Oznacza to znaczną liczbę zderzeń z tymi małymi ziarnami, a stąd szybkie tworzenie się aglomeratów.

Efekt hydrodynamiczny polega na tym, że jeżeli między blisko siebie znajdującymi się ziarnami przepływa gaz, wskutek zwężenia strumienia, a więc zwiększenia prędkości, następuje spadek ciśnienia gazu między ziarnami, powoduje ich zbliżenie się do siebie. W przypadku ultradźwięków prędkości ruchu gazu względem ziarn są znaczne co daje silne efekty zbijające w kierunku prostopadłym do ruchu fali głosowej. Efekty te są szczególnie silne zwłaszcza w przypadku tworzenia się fal stojących.

Fala głosowa wywiera też pewne ciśnienie na przeszkodę ustawioną na jej drodze, a więc również na ziarna.

Dla kuli o objętości V maksymalna jej wartość wyraża się równaniem

$$S = \frac{5\pi V E}{2 \lambda} \quad [\text{II-81}]$$

gdzie λ — długość fali, E — gęstość energii dźwięku (erg/cm³).

Siła ta powoduje posuwanie ziarn w odpowiednie miejsce fali stojącej, co sprzyja aglomeracji.

h. Opadanie zakłócone. Poprzednio podawane równania prędkości grawitacyjnego opadania oparte były na założeniu tzw. opadania swobodnego. Ma ono miejsce wtedy gdy stężenie ziarn opadających jest wystarczająco niskie, a stąd nie zachodzą kolizje między ziarnami i prędkość opadania zawiesziny jest wtedy taka sama jak jednego ziarna w dużej objętości płynu.

Przy większych stężeniach zawiesin zachodzą kolizje redukując wielokrotnie prędkości opadania (w porównaniu z opadaniem swobodnym). Prędkość ziarn względem cieczy w takiej stężonej mieszaninie może być określona za pomocą równania Stokesa [II-58] gdzie jednak zamiast gęstości cieczy i jej lepkości występuje gęstość średnia zawiesiny ϱ_z , oraz lepkość tej zawiesiny μ_z

$$U_c = \frac{d^2(\varrho_s - \varrho_z)g}{18\mu_z} \quad [\text{II-82}]$$

Gęstość pozorną zawiesiny ϱ_z można obliczyć za pomocą „porowatości” zawiesiny ε (ułamek objętości zajęty przez ciecz), gęstości ciała stałego ϱ_s i cieczy ϱ

$$\varrho_z = \varrho_s(1 - \varepsilon) + \varrho\varepsilon \quad [\text{II-83}]$$

Stąd różnica ($\varrho_s - \varrho_z$) występująca w poprzednim równaniu wynosi

$$\varrho_s - \varrho_z = \varepsilon(\varrho_s - \varrho) \quad [\text{II-84}]$$

Interesuje nas jednak prędkość opadania względem ścian naczynia U , a nie względem cieczy U_c . Prędkość objętościowa „przepływu” w dół ciała stałego (na jednostkę objętości układu) może być wyrażona iloczynem $(1 - \varepsilon)U$. Prędkość liniowa przepływu cieczy w górę, względem ścian naczynia jest $(U_c - U)$, zaś prędkość objętościowa $\varepsilon(U_c - U)$. Ponieważ występuje wyciskanie cieczy przez opadające ziarna, więc obie te prędkości objętościowe muszą być jednakowe, co daje ostatecznie

$$U = U_c\varepsilon \quad [\text{II-85}]$$

Lepkość zawiesiny jest funkcją porowatości

$$\mu_z = \mu/f(\varepsilon) \quad [\text{II-86}]$$

Uwzględniając te wyrazy w równaniu [II-82] możemy obliczyć prędkość opadania względem ścian naczynia

$$U = \frac{d^2(\varrho_s - \varrho)g\varepsilon^2}{18\mu} f(\varepsilon) = U_s\varepsilon^2 f(\varepsilon) \quad [\text{II-87}]$$

gdzie U_s — prędkość swobodnego opadania według prawa Stokesa.

Funkcja $f(\varepsilon)$, może być przedstawiona równaniem empirycznym

$$f(\varepsilon) = 10^{-1,82(1-\varepsilon)} \cong 0,123 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad [\text{II-88}]$$

przy czym ostatni wyraz jest aktualny przy $\varepsilon < 0,7$.

Jeżeli ziarna opadające mają budowę kłaczkowatą, wówczas mogą one porywać ze sobą pewną ilość cieczy. W tym przypadku należy poprzedzić

równania [II-87] i [II-88] modyfikować wstawiając zamiast porowatości rzeczywistej ϵ , porowatość pozorną ϵ' , obliczono następująco:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon - W}{1 - W} \quad [\text{II-89}]$$

gdzie W — wartość stała dla danego rodzaju ziarn, wyznaczona doświadczalnie.

Przy opadaniu zakłóconym zawiesiny złożonej i ziarn jednakowej wielkości, wszystkie one opadają z tą samą prędkością, tworząc osad na dnie naczynia. Stąd porowatość zawiesiny powstaje stałą w czasie i przestrzeni (a tylko powierzchnia zawiesiny opada w stosunku do klarownej cieczy nad nią).

W przypadku bardzo stężonych zawiesin ziarn kłaczkowatych obraz ulega zmianie. Wszystkie one tworzą jakby porowatą gąbkę, która stopniowo w wyniku zgniatania własnym ciężarem ulega kontrakcji objętości.

W tym przypadku porowatość maleje z upływem czasu dążąc do wartości granicznej (minimalnej). Prędkość opadania mierzona wysokością słupa zawiesiny Z — maleje stosownie do równania

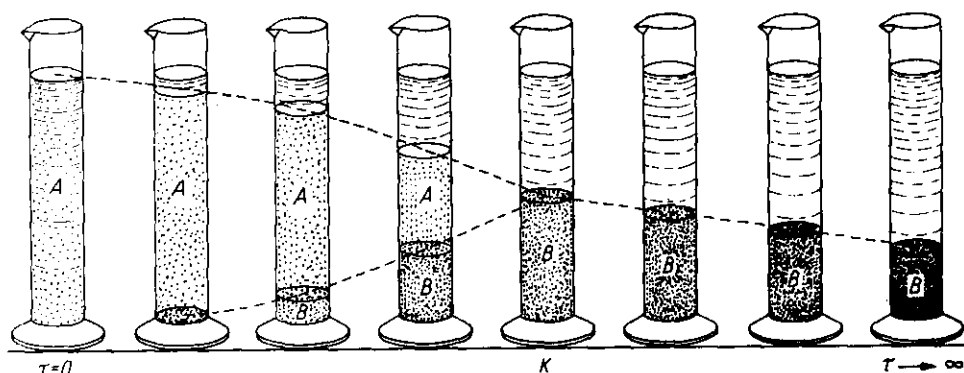
$$-\frac{dZ}{d\tau} = k(Z - Z_{\infty}) \quad [\text{II-90}]$$

gdzie Z_{∞} — wysokość po bardzo długim czasie odpowiadająca minimalnej porowatości, zaś k — współczynnik charakterystyczny dla danego układu.

Całkując to równanie można znaleźć zależność między poziomem osadu Z i czasem

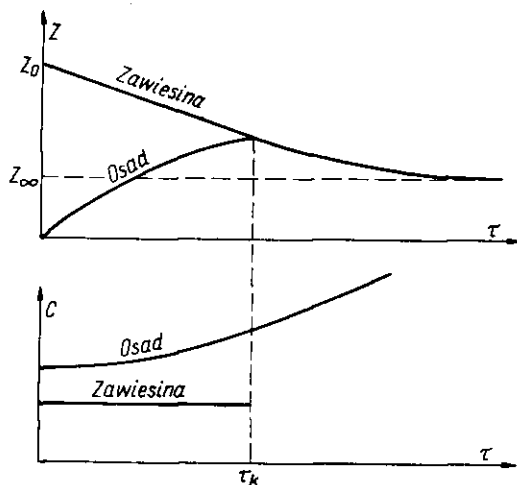
$$\ln \frac{Z - Z_{\infty}}{Z_0 - Z_{\infty}} = -k\tau \quad [\text{II-91}]$$

gdzie Z_0 — poziom na początku procesu.



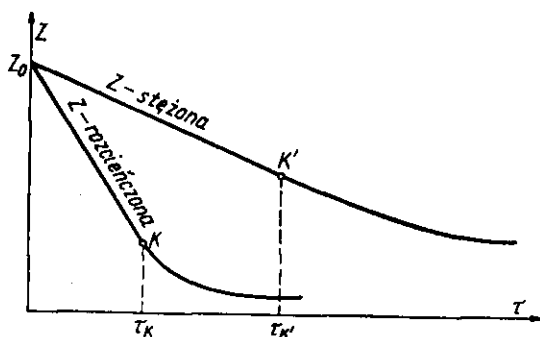
Rys. II-31. Sedymentacja

i. **Sedymentacja.** Sedymentacja polega na zagęszczaniu zawiesin działaniem siły ciężkości. Przebieg procesu periodycznego przedstawiono na rys. II-31. Zawiesina S podczas osiadania ma stałe stężenie, a więc stałą prędkość. Osad gęsty narasta na dnie naczynia. W pewnym mo-



Rys. II-32. Ilustracja przebiegu sedymentacji

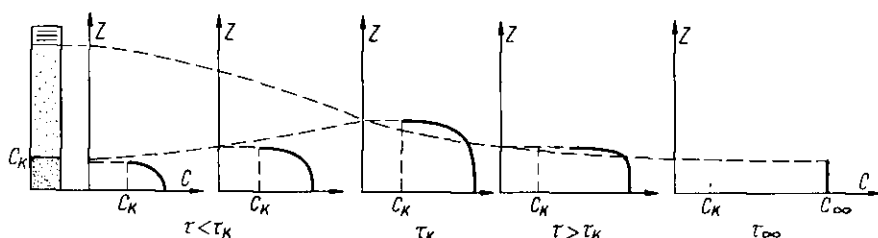
mentacie „krytycznym” zostaje tylko osad gęsty, który stopniowo ulega dalszemu zatężaniu dążąc asymptotycznie do minimum porowatości. Zmienność poziomu zawiesiny, oraz osadu, a również stężenia przedstawiono na rys. II-32.



Rys. II-33. Wpływ stężenia na sedymentację

Czas krytyczny τ_k (zaniku zawiesiny, a pozostania tylko osadu) zależy oczywiście od stężenia tej zawiesiny i jej początkowej wysokości Z_0 . Dla zawiesiny bardziej rozcieńczonej czas krytyczny τ_k będzie znacznie krótszy niż dla stężonej (przy tej samej wysokości początkowej Z_0), co przedstawiono na rys. II-33.

W osadzie zachodzi początkowo stałe jego narastanie i zgniatanie. Stąd porowatość osadu jest mniejsza przy dnie (starszy osad) niż na jego powierzchni. Charakter rozkładu stężeń C w osadzie zmienia się też w miarę upływu czasu, co ilustruje rys. II-34. Po czasie krytycznym (τ_K), osad już nie narasta, więc stężenie na jego powierzchni zaczyna rosnąć (poprzed-



Rys. II-34. Rozkład stężeń w osadzie

nio przy $\tau < \tau_K$ było stałe C_0). Czas osiadania osadu od momentu krytycznego może być w przybliżeniu określony według równania [II-91]. Przybliżenie jest uwarunkowane tym, że w momencie krytycznym ($\tau = \tau_K$), osad nie ma stałego stężenia na całej wysokości. Jest to spowodowane jego poprzednim stopniowym powstawaniem.

Szczególnie interesujący jest proces sedymentacji zawiesiny gęstej, która ma na początku w całej wysokości stężenie krytyczne, a więc takie jakie panuje na powierzchni osadu w chwili zaniku zawiesiny rzadkiej. W miarę postępu procesu następuje zgniatanie osadu, przy czym obecnie osad ma stężenie jednakowe na całej wysokości (w danej chwili). Opadanie takiego osadu jest wtedy opisywane równaniem [II-91]. Początkowe stężenie krytyczne takiego osadu (Z_0 dla $\tau = 0$) może być określone przez ekstrapolację wyników badań zależności wysokości osadu (po zaniku zawiesiny) od czasu. Ekstrapolacja ta (najlepiej w układzie $\lg Z, \tau$) do wartości $\tau = 0$, daje wysokość Z_0 , a stąd stężenie krytyczne C_K . Z równania [II-90] można stąd określić prędkość krytyczną osiadania U_K odpowiadającą tej wartości Z_0 .

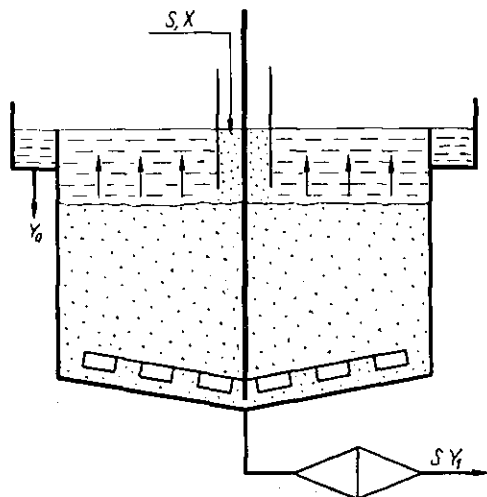
Warunki takie mamy właśnie podczas ciągłej sedymentacji w odstojnikach (rys. II-35). Zawiesina surowa wprowadzona centralną rurą opada dając w aparacie tylko gęsty osad. Na jego powierzchni istnieje stężenie krytyczne C_K i odpowiadająca prędkość krytyczna osiadania U_K .

Ponieważ proces jest ustalony, więc prędkość ruchu wody w górę nad osadem musi być też równa U_K . Jeżeli wydajność aparatu wynosi S kg suchego ciała stałego, zaś Y_0 zawartość m^3 cieczy (wody) na 1 kg tego ciała w surowej zawieszynie, zaś Y_1 w zagęszczonym osadzie (który grabie

usuwać z aparatu), wówczas prędkość objętościowa wypływu sklarowanej cieczy będzie: $S(Y_0 - Y_1)$. Stąd oznaczając przez F powierzchnię odstoju, otrzymamy prędkość liniową ruchu wody

$$U_K = \frac{S(Y_0 - Y_1)}{F} \quad [\text{II-92}]$$

Równanie to pozwala określać powierzchnię odstoju F z doświadczalnie określonej prędkości krytycznej sedymentacji U_K .



Rys. II-35. Odstoju do ciągłej sedymentacji

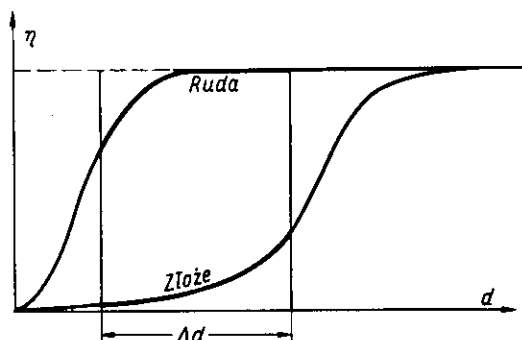
Głębokość odstoju musi być tak dobrana aby czas osiadania był wystarczająco długi do uzyskania zateżenia Y_1 . Czas ten τ_1 można określić z badań sedymentacji periodycznej osadu w początkowym stężeniu krytycznym. Stąd wynika ilość ciała stałego w odstoju ($S \cdot \tau_1$). Na powierzchni osadu mamy stężenie krytyczne C_K , zaś na dnie C_1 — odpowiadające wymaganej zawartości wody Y_1 . Stąd możemy określić wartość średnią \bar{C} i przy jej pomocy znaleźć objętość jaką zajmuje osad w odstoju

$$V = \frac{S \tau_1}{\bar{C}} \quad [\text{II-93}]$$

Stosunek tej objętości do powierzchni osadu określonej równaniem [II-92] do wysokości osadu, da więc minimalną głębokość odstoju.

Należy jednak zaznaczyć, że metoda ta jest przybliżona ze względu na przyjętą jednokierunkowość przepływu cieczy w odstoju. W rzeczywistości profil hydrodynamiczny jest bardziej skomplikowany.

j. Hydrocyklony. W cyklonach można nie tylko odpylać gaz, ale przeprowadzać również procesy sedymentacji (hydrocyklony). Siła bezwładności jest większa niż ciężkości, co pozwala na szybkie osadzenie osadu na ściance i odpływu w części dolnej w postaci zagęszczonego osadu. Ciecz klarowna natomiast opuszcza po takiej sedymentacji cyklon w części górnej. Hydrocyklon posiada podobną charakterystykę jak cyklon gazowy. Stąd pełne usunięcie ciała stałego (zupełna sedymentacja) a więc uzyskanie klarownej cieczy będzie możliwe o ile ziarna zawiesiny są większe od pewnej granicznej wielkości d_0 . Im mniejsza jest średnica hydrocyklonu tym bardziej korzystna jest charakterystyka (mniejsze d_0) przy tej samej prędkości liniowej zawiesiny na wlocie. I tu również opory ograniczają redukcję średnicy hydrocyklonu co prowadzi do stosowania baterii hydrocyklonów równoległych przy dużych przepływach zawiesiny.



Rys. II-36. Klasyfikacja w hydrocyklonie

W hydrocyklonach można też przeprowadzać proces klasyfikacji hydraulicznej. Każdy ze składników mieszaniny surowej (złoże, ruda) będzie inną charakterystykę (rys. II-36). Im większa jest bowiem gęstość danego składnika tym wyżej położona linia jego charakterystyki. Dobierając odpowiedni zakres średnic ziarna Δd mieszaniny surowej i wprowadzając ją w postaci zawiesiny do hydrocyklonu można uzyskać w znacznie większym stopniu zatrzymanie składnika cięższego niż lekkiego. Oznacza to możliwość znacznego wzbogacenia w rudę osadu zagęszczonego.

3. Przepływy przez wypełnienie

a. Przepływ płynu przez warstwę ziarnistą. W warstwie sypkiej, ziarnistej, tworzą się kanaliki (kapilary) kształtu nieregularnego. Przepływ

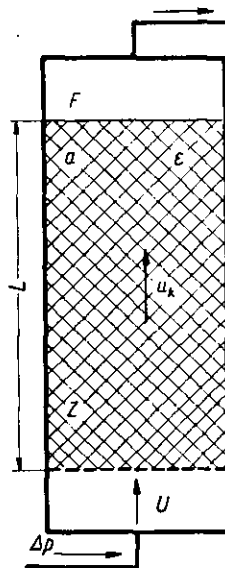
pływu przez te kapilary ma charakter z reguły laminarny, a stąd aktualne jest równanie Poiseilla w zmodyfikowanej nieco postaci

$$Z = \frac{k \cdot \mu \cdot U_K \cdot L}{\gamma \cdot d_K^2} \quad [\text{II-94}]$$

gdzie K — stała charakterystyczna dla danej warstwy sypkiej, U_K — średnia prędkość przepływu przez kapilary, d_K — średnica zastępcza tych kapilar, zaś L — grubość warstwy.

Jeżeli porowatość warstwy jest ε wówczas można tę warstwę zastąpić przewodem zastępczym o przekroju ($F\varepsilon$), długości L , gdzie F to powierzchnia warstwy (rys. II-37). Prędkość objętościowa przepływu przez wy-

Rys. II-37. Przepływ przez wypełnienie



pełnienie, a więc i przez ten model zastępczy można wyrazić iloczynem ($F\varepsilon U_K$). Tę samą prędkość też przedstawia iloczyn ($F \cdot U$), gdzie U — to prędkość pozorna, a więc taka jaką posiada płyn nad wypełnieniem. Stąd wynika zależność

$$U = \varepsilon U_K \quad [\text{II-95}]$$

Średnica zastępcza kapilar może być określona w znany sposób jako 4-krotna wartość stosunku powierzchni przekroju kapilary F do obwodu zwilżonego B , lub też

$$d_K = 4 \frac{F}{B} = 4 \frac{F \cdot L}{BL} = \frac{4V_K}{F_K} = 4 \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) a} \quad [\text{II-96}]$$

gdzie V_K — objętość kapilary na długości L równą (FL), zaś iloczyn (BL) będzie oznaczał powierzchnię tej kapilary.

W stosunku do objętości jednostkowej ogólnej warstwy objętość kapilar będzie równa porowatości ϵ . Objętość fazy stałej wynosi $(1 - \epsilon)$. Oznaczając przez a — powierzchnię właściwą ziarna na jednostkę objętości fazy stałej możemy wyrazić powierzchnię kapilara iloczynem $(1 - \epsilon)a$.

Uwzględniając wyrażenia [II-95] i [II-96] w równaniu [II-94] otrzymamy równanie Kozenyego

$$Z = K_1 \cdot \frac{\mu U L}{\gamma (1/a)^2} \cdot \left(\frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon^3} \right) \quad [\text{II-97}]$$

Współczynnik K_1 może być wyznaczony doświadczalnie (w przybliżeniu $K_1 \approx 5$).

Biorąc pod uwagę że według równania [II-2] powierzchnia właściwa jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości ziarna, można w równaniu [II-97] zastąpić ułamek $(1/a)$ przez d_z — zastępczą średnią ziarna określoną według zależności [II-6]. Doświadczenie pozwala określić zmodyfikowaną przez to wartość współczynnika proporcjonalności K , oraz wprowadzić czynnik kształtu (Leva *)

$$Z = \frac{200 \mu \cdot L \cdot U}{\gamma \cdot d_z^2} \left[\frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \varphi^2 \right] \quad [\text{II-98}]$$

Równanie to jest analogiczne do równania Poiseilla i da się przekształcić do postaci podobnej do równania Darcy-Weisbacha. Zakres jego aktualności może być też rozciągnięty na ruch burzliwy (4) przez wprowadzenie doświadczalnego współczynnika n .

$$Z = \lambda \cdot \frac{L}{d_z} \cdot \frac{U^2}{2g} \left[\frac{(1 - \epsilon)^{3-n}}{\epsilon^3} \cdot \varphi^{3-n} \right] \quad [\text{II-99}]$$

Współczynnik oporów λ jest funkcją liczby Reynoldsa definiowanej w tym przypadku za pomocą średnicy zastępczej d_z , prędkości pozornej U i lepkości kinematycznej płynu ν

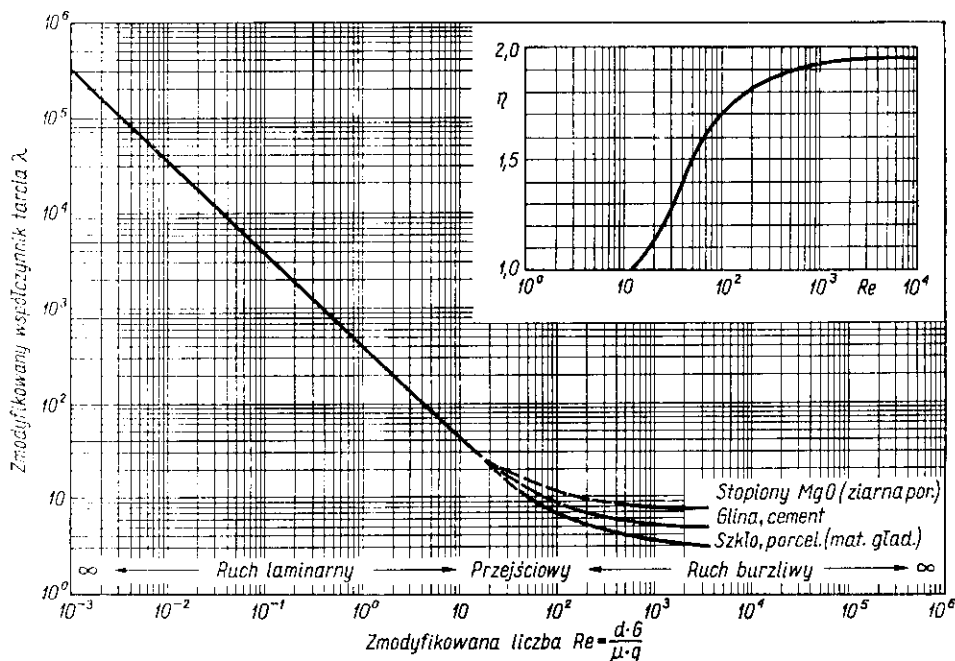
$$\text{Re} = \frac{U \cdot d_z}{\nu} \quad [\text{II-100}]$$

Stwierdzono, że przy $\text{Re} < 10$ ruch ma charakter laminarny. Przez porównanie wyrażeń [II-98] i [II-99] można określić dla tego ruchu

$$\lambda = \frac{400}{\text{Re}} \quad [\text{II-101}]$$

Wykładnik n — dla przepływu laminarnego jest równy jedności.

Dla ruchu burzliwego wartości λ , n — najdogodniej jest odczytywać z wykresu przedstawionego na rys. II-38. Okazuje się, że pewną rolę



Rys. II-38. Współczynnik oporów dla przepływu przez wypełnienie

odgrywa tu szorstkość powierzchni wypełnienia. Dla $Re > 100$ można posługiwać się równaniem

$$\lambda = b \cdot Re^{-0.1} \quad [\text{II-102}]$$

gdzie współczynnik b waha się w granicach od 7 (gładkie) do 16 (b. szorstkie wypełnienie). Wykładnik n dla ruchu burzliwego jest bliski 2.

b. Przepuszczalność wypełnienia. Przy pomocy oporu Z można określić straty ciśnienia podczas przepływu przez ładunek ziarnisty, lub porowaty. W przypadku przepływu gazu w dowolnym kierunku, cieczy w kierunku poziomym względnie cieczy przez ładunek o niewielkiej wysokości można pominąć wpływ zmian ciśnienia statycznego i wtedy spadek ciśnienia płynu wyrazi się następująco:

$$\Delta p = \gamma \cdot Z \quad [\text{II-103}]$$

Stąd opierając się na równaniach [II-97] i [II-98] można wyrazić prędkość pozorną przepływu laminarnego jako funkcję spadku ciśnienia na jednostkę wysokości wypełnienia ($\Delta p/L$)

$$U = \left[\frac{1}{K_1} \frac{\epsilon^3}{\alpha^2 (1 - \epsilon)^2} \right] \frac{\Delta p}{\mu L} = \left[\frac{d^2}{200 \varphi^2} \frac{\epsilon^3}{(1 - \epsilon)^2} \right] \frac{\Delta p}{\mu L} = K \frac{\Delta p}{\mu L} \quad [\text{II-104}]$$

Wyrażenie w nawiasie to „przepuszczalność” warstwy K (zwykle określona doświadczalnie). Oczywiście iloczyn (UF) daje przy tym prędkość objętościową przepływu.

W przypadku przepływu cieczy przez wysokie wypełnienie, należy uwzględnić zmianę ciśnienia statycznego płynu $(\gamma \cdot L)$. Stąd dla przepływu przez wypełnienie w górę otrzymamy

$$\Delta p = \gamma (\bar{Z} + L) \quad [\text{II-105}]$$

Natomiast przy przepływie w dół (również na zasadzie równania Bernoulliego) mamy

$$\Delta p = \gamma (Z + L) \quad [\text{II-106}]$$

Stąd przy obliczaniu prędkości przepływu, równanie [II-104] musi być zmodyfikowane, gdyż zamiast Δp należy tam wstawić wartość $(\Delta p \pm L\gamma)$

$$U = \frac{K (\Delta p \pm L\gamma)}{\mu \cdot L} \quad [\text{II-107}]$$

gdzie znak $(-)$ odnosi się do przepływu w górę zaś $(+)$ — w dół.

W szczególnym przypadku spływania przez wypełnienie pod działaniem tylko siły grawitacyjnej, a więc np. przy zalewaniu swobodnym powierzchni wypełnienia i swobodnym z niej wypływie jest, $\Delta p = 0$, skąd prędkość pozorna przepływu

$$U = K \cdot \frac{\gamma}{\mu} \quad [\text{II-108}]$$

c. Przepływ dwufazowy przez wypełnienie. Przepływ dwufazowy polega na przeciwprądowym przepływie gazu i cieczy (np. absorpcja). Faza gazowa przepływa w górę z prędkością masową pozorną G , zaś w dół częścią por spływa ciecz z prędkością masową L (rys. II-39).

Zależnie od sposobu natrysku cieczy na powierzchnię wypełnienia ma miejsce charakterystyczny rozkład cieczy w wypełnianiu (rys. II-40). W miarę obniżenia rozkład cieczy ulega stopniowemu wyrównaniu.

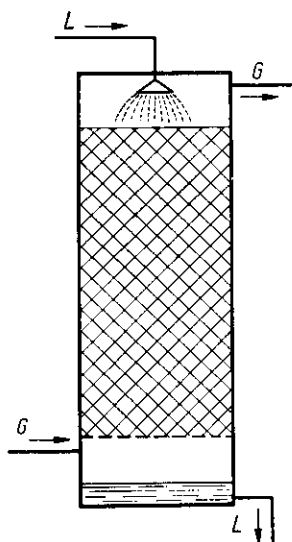
Ułamek objętości por zajęty przez ciecz jest określany mianem saturacji ogólnej S . Okazuje się, że zależy ona od względnej prędkości masowej cieczy (L/L_s) jak to przedstawiono na rys. II-41 — gdzie L_s to maksymalna prędkość masowa przepływu jednofazowego cieczy (przy całkowitym zapelnieniu por i tej samej sile napędowej wynikającej z równania [II-107]).

Przy wzroście prędkości cieczy saturacja ogólna a więc stopień zapelnienia por rośnie. Przy redukcji zaś przepływu do zera saturacja spada do granicznej wartości „szczątkowej” S_R . A więc nie wszystka ciecz wycieka, ale część zostaje zatrzymana siłami kapilarnymi.

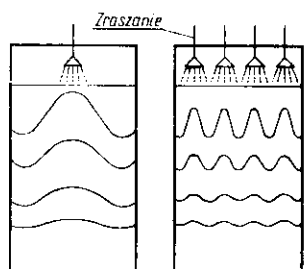
Okazuje się, że podczas przepływu cieczy część kapilar (małe) jest

całkowicie zapelniona nieruchomą cieczą, a więc nie biorącą udziału w procesie ten ułamek porowatości zajęty przez ciecz nieruchomą (podczas przepływu) jest określany mianem saturacji związanej S_F . Ze zmniejszeniem przepływu maleje ona do wartości S_R (saturacji szczątkowej).

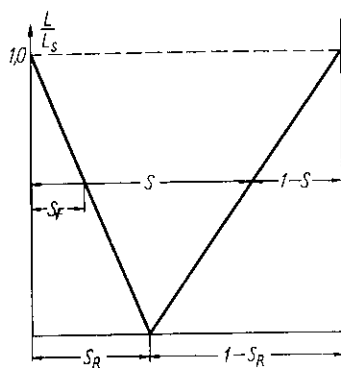
Rys. II-39.
Przepływ dwufazowy
przez wypełnienie



Stosunek objętości części por zajętej przez płynącą ciecz ($S - S_F$) do objętości zajętej w tych porach przez oba płynące strumienie gazu i cie-



Rys. II-40. Rozkład cieczy
w wypełnieniu



Rys. II-41. Saturacje
wypełnienia

czy (a więc nie zajęta przez ciecz nieruchomą) czyli $(1 - S)$ jest określany mianem saturacji efektywnej S_e

$$S_e = \frac{S - S_F}{1 - S_F} \quad [\text{II-109}]$$

d. **Określenie saturacji.** Saturacja szczątkowa może być oznaczona równaniem empirycznym (5)

$$S_R = \frac{1}{80,3} Ka^{-0,264} \quad [\text{II-110}]$$

gdzie Ka — to liczba kapilarna definiowana następująco:

$$Ka = \frac{K(\Delta p + \gamma L)}{L \sigma \cdot \cos \Theta} \quad [\text{II-111}]$$

przy czym Δp — to spadek ciśnienia cieczy (równy różnicy ciśnienia gazu nad i pod wypełnieniem), σ — napięcie powierzchniowe cieczy, Θ — kąt zwilżenia materiału przez ciecz, zaś K — współczynnik przepuszczalności suchego wypełnienia.

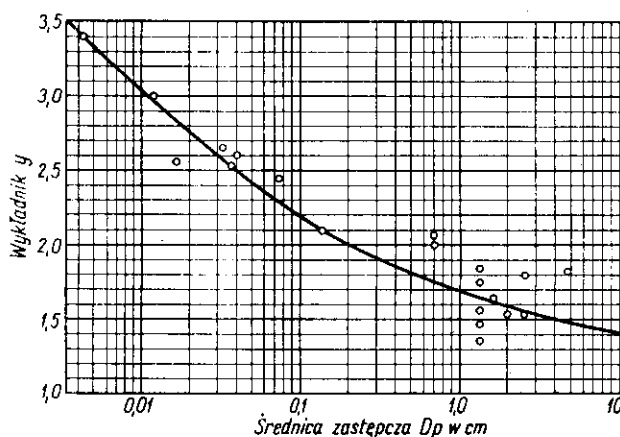
Saturacja związana S_F jak wskazuje rys. II-41 jest związana w przybliżeniu z saturacjami S i S_R — proporcją geometryczną (w przybliżeniu opartym na założeniu prostoliniowych zmian saturacji i L/L_s). Stąd wynika zależność

$$S_F = \left(\frac{1-S}{1-S_R} \right) S_R \quad [\text{II-112}]$$

Pozorna prędkość przepływu cieczy w tym układzie może być przedstawiona (5) równaniem analogicznym do [II-107]

$$\frac{U}{S_e^y} = K \frac{(\Delta p + \gamma L)}{\mu L} \quad [\text{II-113}]$$

Wykładnik empiryczny y — jest funkcją średnicy zastępczej ziarn wypełnienia (rys. II-42).



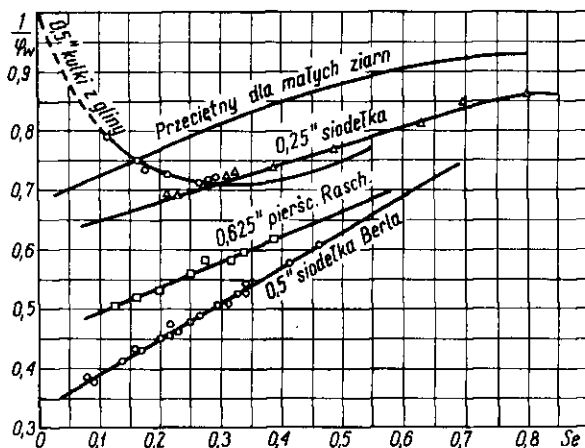
Rys. II-42. Wykładnik y dla saturacji efektywnej

Znając przepuszczalność suchego wypełnienia K , różnicę ciśnień gazu ($-\Delta p$), możemy za pomocą tego równania znaleźć saturację efektywną S_e .

Stąd układ równań [II-109] i [II-112] pozwala określić saturację szczątkową S_R oraz całkowitą S . Znajomość tej ostatniej pozwala obliczać opory przepływu gazu przez zwilżone wypełnienie.

e. **Straty ciśnienia gazu w mokrym wypełnieniu.** Opory, lub straty ciśnienia w gazie można określić za pomocą równania [II-99], z tym jednak, że należy wprowadzić zmodyfikowaną (w porównaniu z suchym wypełnieniem) porowatość ε_w , oraz czynnik kształtu φ_w .

Rys. II-43. Zmodyfikowany czynnik kształtu



W zasadzie porowatość aktualna dla fazy gazowej jest: $(1-S)$. Należy jednak zwrócić uwagę, że zapełnione są cieczą kapilary najmniejsze (gdzie napięcie powierzchniowe oddziałuje najsilniej). Przepływ więc gazu odbywa się przez kapilary większe, a więc w warunkach szczególnie korzystnych.

Effekt jest taki jakby ε_w było nieco większe od $(1-S)\varepsilon$ i okazuje się że można ją przedstawić następująco (5):

$$\varepsilon_w = \left(\frac{1-S}{1-S_R} \right) \varepsilon \quad \text{[II-114]}$$

Zmodyfikowany czynnik kształtu φ_w przedstawiono na rys. II-43 w postaci zależności (5) stosunku $1/\varphi_w$ względem saturacji efektywnej S_e .

Po przedstawieniu tak znalezionych wartości ε_w i φ_w można określać straty ciśnienia gazu w zwilżonym wypełnieniu równaniem, analogicznym do zależności [II-99]

$$\frac{\Delta p}{\gamma} = \lambda \frac{L}{d_z} \frac{U^2}{2g} \left[\frac{(1-\varepsilon_w)^{3-n}}{\varepsilon_w^3} \varphi_w^{3-n} \right] \quad \text{[II-115]}$$

gdzie U — oznacza pozorną prędkość przepływu gazu.

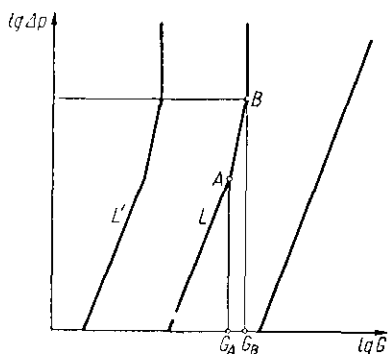
f. Zalewanie wypełnienia. Przy ustalonym przepływie cieczy G — opory przepływu gazu stosownie do równania [II-115] zmieniają się niemal proporcjonalnie do kwadratu prędkości G (rys. II-44). Przy przekroczeniu jednak pewnej prędkości gazu G_A obserwuje się szybszy wzrost oporów Δp , spowodowany gwałtownym wzrostem saturacji. Dalszy wzrost prędkości gazu do G_B powoduje wzrost saturacji do $S = 1$, czyli zupełne zalanie por. Spadek ciśnienia gazu jest w tym momencie równy ciśnieniu statycznemu słupa cieczy o wysokości równej wypełnieniu ($L \cdot \gamma$).

Przy innym przepływie cieczy L' analogiczne zjawiska wzrostu saturacji i zalania zajdą przy innych wartościach G_A i G_B . A więc każdemu przepływowi cieczy L odpowiada określona prędkość przepływu gazu G , przy której nastąpi zalanie. Można to wyrazić funkcją empiryczną

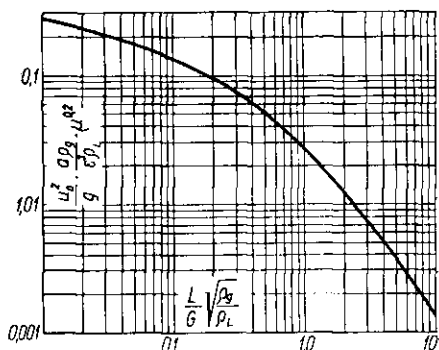
$$\frac{u_0^2}{g} \times \frac{a}{\epsilon^3} \times \frac{\rho}{\rho_c} \mu^{0,2} = \Phi \left(\frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_c}} \right) \quad [\text{II-116}]$$

gdzie u_0 — pozorna prędkość liniowa gazu, zaś ρ — jego gęstość ($G = u_0 \cdot \rho$). Przez a — oznaczono powierzchnię właściwą suchego wypełnienia, zaś μ i ρ_c — to lepkość i gęstość cieczy.

Postać tej funkcji jest umotywowana tym, że w procesie absorpcji (dla którego te wywody mają największe znaczenie) stosunek (L/G) prze-



Rys. II-44. Opory przepływu gazu przez zwilżenie wypełnienia



Rys. II-45. Wykres uogólnionych kryteriów zalewania

ływ cieczy i gazu jest określony warunkami absorpcji. Charakter funkcji podano na rys. II-45. Znając stosunek L/G , można stąd znaleźć prędkość maksymalną gazu u — przy której nastąpi zalanie. Jeżeli zaś dana jest bezwzględna prędkość gazu G (a więc i u), wówczas łatwo znajdziemy z tej zależności maksymalną prędkość przepływu cieczy L . Odwrotne zagadnienie przepływu gazu, gdy dana jest bezwzględna prędkość cieczy wymaga stosowania metody prób i błędów, gdyż prędkość gazu (G i u)

figuruje w obu zmiennych funkcji. Jak wiemy często można uniknąć kłopotliwej metody przez modyfikację układu współrzędnych na wykresie (rys. II-45). W naszym przypadku pomnożenie lewej zmiennej funkcji [II-116] przez $(L/G \sqrt{\rho/\rho_c})^2$ daje nową zmienną nie zawierającą prędkości gazu. W oparciu o wykres (rys. II-45) można skonstruować nowy wykres przedstawiający tę nową zmienną jako funkcję $(L/G \sqrt{\rho/\rho_c})$, co umożliwia określenie G dla znanej wartości L .

g. Obciekanie wypełnienia. Jeżeli ciecz obcieka z wypełnienia o porowatowości ε i saturacji S , wówczas w czasie różniczkowym $d\tau$, wypływa objętość tej cieczy równa $(uF \cdot d\tau)$, gdzie F — powierzchnia warstwy wypełnienia, u — prędkość pozorna wypływu. Ta sama objętość może też być określona z ubytku saturacji $(-dS)$, a mianowicie wyniesie $(-F \cdot L \cdot \varepsilon dS)$. Stąd otrzymamy równanie różniczkowe

$$d\tau = - \frac{\varepsilon L}{u} dS \quad [\text{II-117}]$$

Prędkość wypływu u — określało równanie [II-113], które w tym przypadku ($p = 0$) ma postać

$$\frac{u}{S_e^\gamma} = K \cdot \frac{\gamma}{\mu} \quad [\text{II-118}]$$

Zależność między saturacją ogólną S i efektywną S_e można uzyskać z równania [II-109] i [II-112] skąd wynika

$$S = \frac{S_e - 2 S_e S_r + S_r}{1 - S_e S_r} \quad [\text{II-119}]$$

Różniczka dS — wynosi stąd

$$dS = \frac{(1 - S_r)^2}{(1 - S_e S_r)^2} dS_e \quad [\text{II-120}]$$

Uwzględniając wyrażenia [II-120] i [II-118] w równaniu [II-117] mamy

$$d\tau = \frac{\mu L \varepsilon}{L \gamma} \left(\frac{1 - S_r}{1 - S_e S_r} \right)^2 \frac{dS_e}{S_e^\gamma} \quad [\text{II-121}]$$

Kwadrat wyrażenia w nawiasie można w przybliżeniu przekształcić następująco:

$$\left(\frac{1 - S_r}{1 - S_e S_r} \right)^2 \cong \frac{1 + (1 - S_r)^2}{2} \quad [\text{II-122}]$$

gdyż przy $S_e = 0$ wyrażenie w nawiasie jest równe $(1 - S_r)^2$, zaś przy $S_e = 1$, wyrażenie to jest równe jedności. Uwzględniając to i całkując

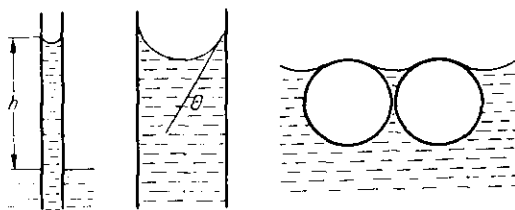
równanie [II-121] otrzymamy czas obciekania od stanu zupełnego zalanía ($S_e = 1$) do chwili gdy saturacja spadnie do wartości S_e .

$$\tau = \frac{\mu L \varepsilon}{K \cdot \gamma} \left[\frac{1 + (1 - S_e)^2}{2} \right] \frac{S_e^{1-\gamma} - 1}{\gamma - 1} \quad [\text{II-123}]$$

Saturacja S_e w momencie końcowym jest związana z saturacją całkowitą zależnością [II-119].

h. Rozkład cieczy nieruchomej w warstwie sypkiej. W przypadku warstwy o wysokości dość znacznej w porównaniu ze średnicą ziarna występuje w niej charakterystyczny rozkład cieczy. Jest on spowodowany równowagą siły ciężkości i sił kapilarnych. Wskutek tego stężenie w cieczy dolnej części warstwy jest niższe niż w warstwie górnej. Maksymalne stężenie lokalne cieczy może przy tym odpowiadać saturacji szczytkowej, lub być od niej mniejsze np. wskutek wysuszenia.

Kapilara o promieniu r — po zanurzeniu do cieczy zwilżającej ją zasysa tę ciecz na wysokość h (rys. II-46). Siła napięcia powierzchniowego



Rys. II-46. Efekty kapilarne

wego na obwodzie meniska wynosi ($2\pi r \cdot \sigma$) gdzie σ — napięcie powierzchniowe danej cieczy. Składowa tej siły w kierunku pionowym jest

$$S = 2\pi r \cos \Theta \quad [\text{II-124}]$$

gdzie Θ — kąt zwilżania ścian kapilary przez ciecz.

Siła ta jest zrównoważona ciężarem słupa cieczy w kapilarze

$$S = \pi r^2 \cdot h \cdot \gamma \quad [\text{II-125}]$$

Przyrównując to wyrażenie otrzymamy wysokość słupa

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \Theta}{r \cdot \gamma} \quad [\text{II-126}]$$

Iloczyn ($h \cdot \gamma$) — to „zdolność ssąca” kapilary równoważna ciśnieniu wywieranemu przez ten słup cieczy. W najczęściej spotykanych warunkach dobrej zwilżalności $\Theta = 0$, $\cos \Theta \cong 1$ jest zatem

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad [\text{II-127}]$$

Ponieważ ze spadkiem temperatury napięcie powierzchniowe rośnie, stąd kapilary w zimnych miejscach warstwy będą miały większą siłę ssącą niż w gorących. Ciecz będzie się gromadzić zatem w większym stopniu w miejscach zimnych.

W przypadku materiału ziarnistego, kapilary mają kształt skomplikowany. Średnica meniska zależy od stopnia ich wypełnienia, a więc zdolność ssąca zależeć będzie od saturacji. Jeżeli warstwa jest całkowicie wypełniona cieczą, a tylko na jej powierzchni występują meniski cieczy, można określić zdolność ssącą posługując się koncepcją promienia hydraulicznego m .

Ponieważ średnica zastępcza ($2r$) jest równą czterem promieniom hydraulicznym ($4m$), więc — m jest równe ($r/2$). Uwzględniając to w równaniu [II-127] mamy

$$\Delta p = \frac{\sigma}{m} \quad [\text{II-128}]$$

Promień m może być określony jako stosunek objętości cieczy, a więc porowatości ϵ , do powierzchni wypełnienia $a(1 - \epsilon)$ — gdzie a — to powierzchnia właściwa wypełnienia (na jednostkę objętości fazy stałej)

$$m = \frac{\epsilon}{a(1 - \epsilon)} \quad [\text{II-129}]$$

W przypadku ziarn kulistych o średnicy d jest $a = 6/d$, skąd zdolność ssąca takiej warstwy przy zupełnej saturacji

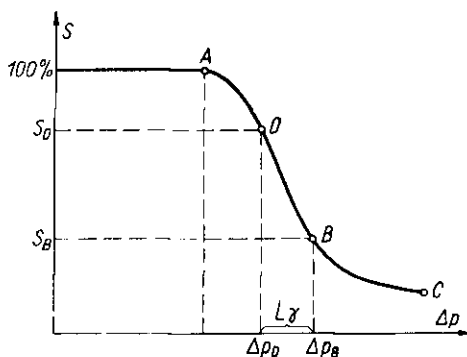
$$\Delta p = \frac{6(1 - \epsilon)}{\epsilon} \frac{\sigma}{d} \quad [\text{II-130}]$$

W przypadku materiału o ziarnach niekulistych i niejednorodnych zależność Δp od saturacji może być określona doświadczalnie (pomiar zawartości wilgoci w warstwie w zależności od zastosowanej różnicy ciśnień Δp — nad i pod warstwą). Charakter takiej zależności przedstawiono na rys. II-47. Punkt A oznacza wartość Δp przy całkowitej saturacji (dla ładunku z kul wartość tę określałoby ostatnie równanie). Punkt C odpowiada stanowi gdy warstewka cieczy pokrywająca ziarna straci ciągłość a stąd dalsze powiększenie ssania nie powoduje już wyciskania cieczy z warstwy.

Dysponując taką krzywą można przewidzieć rozkład cieczy w warstwie. Jeżeli na jej powierzchni panuje saturacja odpowiadająca punktowi B na rys. II-47, czemu odpowiada zdolność ssąca Δp_B , wówczas w miejscu D położonym o γL niżej, wypełnione na tym poziomie kapilary będą miały mniejszą zdolność ssącą

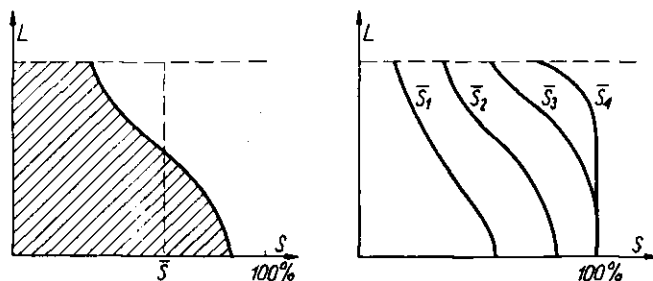
$$\Delta p_D = \Delta p_B - \gamma L \quad [\text{II-131}]$$

Wartości Δp_D odpowiada według wykresu (rys. II-47) saturacja S_D . W ten sposób można określać saturację lokalną w zależności od wysokości dla



Rys. II-47. Zdolność ssąca kapilar

różnych poziomów co da krzywą charakteru przedstawionego na rys. II-48. Całkując otrzymaną krzywą względem wysokości otrzymuje się saturację średnią \bar{S} . Analogicznie zaczynając od innej saturacji powierzchniowej,



Rys. II-48. Zależność saturacji od poziomu

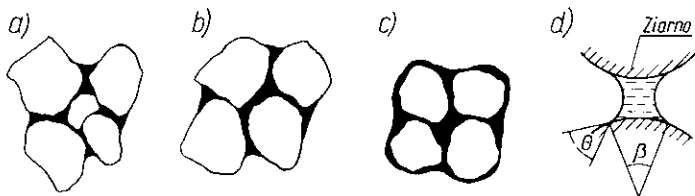
można otrzymać szereg krzywych rozkładu cieczy w warstwie przy różnych saturacjach przeciętnych.

i. **Mokra granulacja.** Jedną z metod wytwarzania granulek z proszku polega na dodaniu do niego cieczy i wytworzenia masy, z której przez mechaniczne zgniatanie, lub prasowanie można otrzymać spójne aglomeraty — granulki. Spójność ziarn w takiej granulce jest spowodowana siłami napięcia powierzchniowego cieczy i siłami kapilarnymi. Jak przedstawiono na rys. II-49 mogą tworzyć się wiązania łączące ziarna (a) gdzie ciecz tylko częściowo wypełnia pory; przy pełnym zalaniu por, ale suchej powierzchni zewnętrznej granulki (b) występuje działanie sił kapilarnych. Jeżeli zaś granulka jest całkowicie pokryta cieczą (c), wówczas całość jest utrzymywana napięciem powierzchniowym warstwy tej cieczy.

W przypadku wiązania cieczy (a) (d) siłą napięcia powierzchniowego, według analizy wymiarowej siła tego wiązania przedstawia się następująco:

$$S = \sigma \cdot d \cdot f(\theta, \beta) \quad [\text{II-132}]$$

gdzie d — średnica ziarna, σ — napięcie powierzchniowe cieczy.



Rys. II-49. Granulacja proszku

W przypadku dobrej zwilżalności ($\theta \simeq 0$) i ziarn kulistych o zakresie wiązań odpowiadających kątowi $\beta = 10^\circ - 45^\circ$ (rys. II-49d), wartość funkcji $f(\theta, \beta)$ jest według doświadczeń (6) równe 2,2

$$S = 2,2 \sigma \cdot d \quad [\text{II-133}]$$

Dla ładunku o porowatości ε , statystycznie biorąc w dowolnym przekroju układu, na ciecz przypada część ε powierzchni. Liczba ziarn znajdujących się na jednostce takiej powierzchni jest równa stosunkowi tej powierzchni przypadającej na ciało stałe ($1 - \varepsilon$) do średnicy przekroju ziarna ($\pi d^2/4$)

$$n = \frac{4(1 - \varepsilon)}{\pi d^2} \quad [\text{II-134}]$$

Wytrzymałość na rozrywanie układu ziarn w granulce będzie proporcjonalna do siły S tworzącej jedno wiązanie i liczby ziarn, lub wiązań na jednostce powierzchni n

$$\sigma_1 = k \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon d^2} S \quad [\text{II-135}]$$

Stwierdzono, że wyraz $k(1 - \varepsilon)\pi$ jest bliski wartości 2,0. Stąd uwzględniając też znaczenie S [II-133] otrzymuje się wytrzymałość granulki na rozrywanie

$$\sigma_1 = 4,4 \frac{\sigma}{d} \quad [\text{II-136}]$$

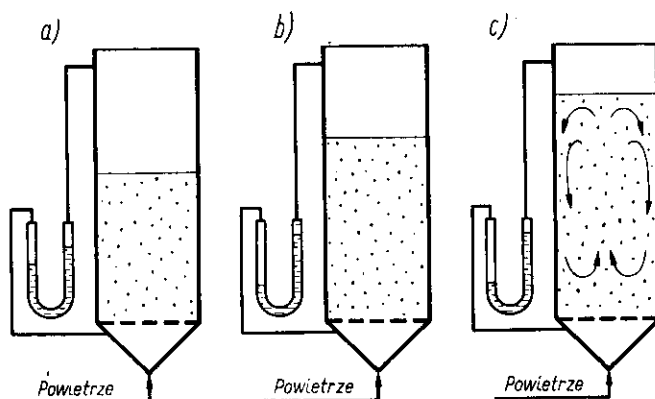
W przypadku zupełnego zalania por (rys. II-49b) ziarna w granulce są spojone siłami ssącymi kapilar. Jeżeli granulka ma porowatość ε wówczas na jednostkę jej przekroju przypada na ciecz powierzchnia ε . Stąd

napężenie σ_2 spowodowane działaniem ssącym kapilar będzie równe iloczynowi zdolności ssącej kapilary Δp [II-130] i tej powierzchni ε czyli

$$\sigma_2 = 6 (1 - \varepsilon) \frac{\sigma}{d} \quad [\text{II-137}]$$

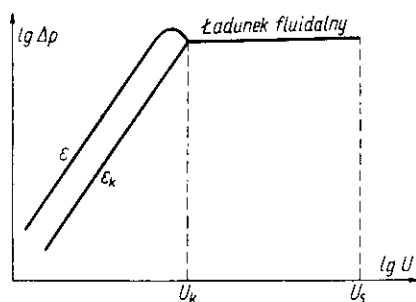
Jak wskazują równania [II-136] i [II-137] średnica maksymalna granulki d — zależeć będzie od naprężeń (σ_1 , σ_2) wytworzonych w masie siłami zewnętrznymi (tarcie, uderzenie, urabianie).

j. Przejście ładunku w stan fluidalny. Zwiększenie przepływu płynu przez droбноziarnisty ładunek sypki znajdujący się w aparacie z dnem dziurkowanym (rys. II-50), powoduje wzrost oporów, a więc i strat



Rys. II-50. Zasada fluidyzacji

ciśnienia, czemu odpowiada linia rosnąca na wykresie (rys. II-51). W pewnym jednak momencie nadciśnienie płynu pod ładunkiem przewyższy



Rys. II-51. Prędkość krytyczna fluidyzacji

ciśnienie statyczne tego ładunku. Wówczas następuje widoczna niewielka ekspansja ładunku, a więc przejście w stan największego rozwinięcia

(maksimum porowatości). Dalszy wzrost prędkości przepływu powoduje przejście całego ładunku w tzw. stan fluidalny. Ziarna ładunku są wprowadzone w ruch podlegając intensywnemu mieszaniu. Dzięki temu mieszaniu układ nadaje się bardzo dobrze do prowadzenia różnych procesów cieplnych, dyfuzyjnych i chemicznych między fazą stałą i gazową. Dalsze zwiększenie prędkości przepływu płynu niemal nie powoduje wzrostu ciśnienia pod ładunkiem ale rośnie intensywność mieszania. Dopiero po przekroczeniu przez płyn prędkości swobodnego opadania w nim ziarn, nastąpi wywianie ładunku z aparatu.

Redukcja prędkości spowoduje osłabienie mieszania i w pewnym momencie przejście w ładunek nieruchomy, ale o maksymalnej porowatości, wykazującej inną zależność oporów od przepływu niż poprzedni ładunek nieruchomy (przed sfluidyzowaniem), który posiadał mniejszą porowatość (większy stopień ubicia).

Warunkiem fluidyzacji jest jak widać przekroczenie pewnej krytycznej prędkości U_K płynu.

W tym momencie ciśnienie statyczne ładunku zrównuje się ze spadkiem ciśnienia płynu przez nieruchomy ładunek (o porowatości maksymalnej ε_K). To ciśnienie statyczne jest równe iloczynowi wysokości L ładunku i jego pozornego ciężaru właściwego $(1 - \varepsilon_K) \gamma_s$ — gdzie γ_s — ciężar właściwy fazy stałej (ziarn)

$$\Delta p = L (1 - \varepsilon_K) \cdot \gamma_s \quad [\text{II-138}]$$

Straty ciśnienia przy przepływie (zwykle laminarnym) przez ładunek syfki wynika z równania [II-98]

$$\Delta p = \frac{200 L u}{d_z^2} \left[\left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right)^2 \cdot \varphi^2 \right] \quad [\text{II-139}]$$

Przyrównując otrzymamy stąd prędkość krytyczną

$$U_K = \frac{0,005 \cdot d_z^2 \cdot \gamma_s \cdot \varepsilon_K^3}{\mu \cdot \varphi^2 (1 - \varepsilon_K)} \quad [\text{II-140}]$$

Równanie to wskazuje, że podczas fluidyzacji gazowej przy wzroście temperatury (wzrost lepkości), maleć będzie prędkość krytyczna fluidyzacji. Wzrost średnicy ziarn, a także wzrost ich gęstości powodują natomiast wzrost prędkości krytycznej.

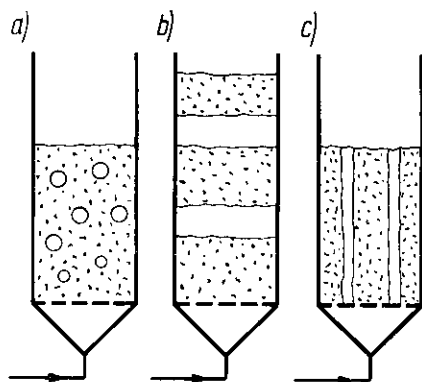
Równanie to zakłada znajomość maksymalnej porowatości ładunku, którą łatwo można oznaczyć doświadczalnie.

k. Zakłócenia fluidyzacji. Przy przepływie gazu przez ładunek materiału gruboziarnistego mogą występować zakłócenia a mianowicie tworzenie się pęcherzy gazu (rys. II-52a). Mogą one urosnąć do wielkości

współmiernej ze średnicą aparatu powodując pulsacyjne wznoszenie się ich w górnej części (rys. II-52b). Pewnym kryterium występowania tych zjawisk może być liczba Frouda

$$Fr = \frac{U_K^2}{gd_z} \quad [\text{II-141}]$$

Przy $Fr < 1$ fluidyzacja jest na ogół normalna, zaś przy $1 < Fr < 50$ występują omówione pulsacje.



Rys. II-52. Zakłócenia fluidyzacji

W przypadku ładunku o bardzo drobnym ziarnie może mieć miejsce tworzenie się kanałów przez które przepływa gaz, a ładunek pozostaje właściwie nieruchomy (rys. II-52c). W tym przypadku pewnym środkiem zaradczym powodującym fluidyzację może być wprowadzanie gazu od dołu, nie w kierunku osi, lecz stycznie jak w cyklonie, co burzy tworzące się kanaliki. Zjawiska kanalikowania są z reguły wywoływane zjawiskami elektrostatycznymi (7).

Podczas fluidyzacji w cieczach zakłócenia na ogół nie zachodzą.

1. Własności fazy fluidalnej. W miarę wzrostu prędkości płynu maleje nieco stężenie fazy fluidalnej. Traktując fluidyzację jako ustalone opadanie zakłócone, gdzie prędkość płynu jest zrównoważona z prędkością opadania, można według zależności [II-87] przedstawić prędkość płynu jako iloczyn prędkości swobodnego opadania ziarn i funkcji porowatości ładunku. Funkcja ta ma postać dość prostą

$$U = U_s \cdot \epsilon^a \quad [\text{II-142}]$$

Zależności tej odpowiada linia prosta w układzie $(\lg U, \lg \epsilon)$. Znając prędkość krytyczną U_K i porowatość ładunku fluidalnego w tym momencie ϵ_K , oraz prędkość swobodnego opadania U_s ($\epsilon_s = 1$), można stąd określać zależność między prędkością przepływu i porowatością, a więc i stężeniem ładunku fluidalnego.

Stąd też można obliczać zmianę wysokości ładunku. Jeżeli w momencie krytycznym wynosi ono L_K , wtedy w chwili gdy ładunek ma porowatowość ε wyniesie ono L , przy czym obowiązuje zależność wynikająca z jednakowej objętości fazy stałej

$$L(1 - \varepsilon) = L_K(1 - \varepsilon_K) \quad [\text{II-143}]$$

Stąd wzrost $(L - L_K)$, czyli ΔL wysokość ładunku w porównaniu ze stanem krytycznym jest równy

$$\frac{\Delta L}{L_K} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_K}{1 - \varepsilon} \quad [\text{II-144}]$$

Ładunek fluidalny ma też pewną lepkość, która maleje przy wzroście prędkości przepływu (analogicznie jak lepkość cieczy maleje przy wzroście temperatury). Można ją określić z równania półteoretycznego ⁸⁾

$$\mu = \mu_g \left[1 + K \left(\frac{\varrho_s}{\varrho_g} \right) \left(\frac{du_K \varrho_g}{\mu_g} \right) \left(\frac{U/U_K}{\Delta L/L_K} \right) \right] \quad [\text{II-145}]$$

gdzie μ , ϱ — lepkość i gęstość płynu, ϱ_s — gęstość ciała stałego, zaś stała K w przypadku fluidyzacji gazowej jest bliska 32, zaś dla cieczy 1.

4. Filtracja

a. Opór filtracyjny. Celem filtracji jest oddzielenie ciała stałego z zawiesiny od cieczy. W zasadzie odbywa się to podczas przepływu tej zawiesiny przez warstwę materiału porowatego (lub sypkiego). Przepływ ten ma z reguły charakter laminarny, a więc aktualne jest równanie [II-104] dla prędkości pozornej

$$u = K \frac{\Delta P}{\mu \cdot L} \quad [\text{II-146}]$$

gdzie K — przepuszczalność, a L — grubość warstwy filtrującej, zaś μ — lepkość przesączu.

Mnożąc tę wartość przez powierzchnie warstwy filtrującej F otrzymamy prędkość filtracji

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{KF}{\mu \cdot L} \Delta P \quad [\text{II-147}]$$

gdzie V — oznacza objętość przesączu.

Określający stosunek (μ/K) mianem oporu właściwego r .

$$r = \frac{\mu}{K} \quad [\text{II-148}]$$

Stąd, analogicznie do pojęć elektrotechnicznych, można przedstawić opór filtracyjny następująco:

$$R = r \frac{L}{F} \quad [\text{II-149}]$$

Na tej zasadzie otrzymamy równanie prędkości filtracji analogiczne pod względem postaci do prawa Ohma

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P}{R} \quad [\text{II-150}]$$

Prędkość filtracji jest więc proporcjonalna do spadku ciśnienia w warstwie filtrującej.

Jak wskazuje wyrażenie [II-148] opór właściwy, a więc i całkowity [II-149] jest odwrotnie proporcjonalny do lepkości przesączu. Stąd podwyższenie temperatury procesu (redukcja lepkości) będzie powodować spadek tego oporu, a więc według zależności [II-150] przyspieszy przebieg filtracji.

Opór filtracyjny może być spowodowany warstwą materiału ziarnistego, a również tkaniną filtracyjną (podkładem), utrzymującym tę warstwę. Dla tkaniny tej grubość L jest stałą, więc stosownie do równań [II-148] [II-149], jej opór R da się przedstawić następująco:

$$R_t = t \cdot \frac{\mu}{F} \quad [\text{II-151}]$$

gdzie t — stała charakterystyczna dla danej tkaniny, określana doświadczalnie przez pomiar prędkości filtracji. Zwykle występują szeregowo 2 opory tkaniny R_t oraz warstwy ziarnistej (osadu) R_0 . Stosownie do równania [II-150] jest wówczas

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P_t}{R_t} + \frac{\Delta P_0}{R_0} \quad [\text{II-152}]$$

gdzie ΔP_t i ΔP_0 — to spadki ciśnienia w tkaninie i w osadzie. Oznaczając przez ΔP całkowity spadek ciśnienia

$$\Delta P = \Delta P_t + \Delta P_0 \quad [\text{II-153}]$$

otrzymamy za pomocą poprzedniego równania

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P}{R_0 + R_t} = \frac{\Delta P}{R} \quad [\text{II-154}]$$

gdzie R — to całkowity opór filtracyjny układu, równy sumie $(R_0 + R_t)$ — analogicznie jak dla elektrycznych oporów szeregowych.

h. Filtracja przy stałej grubości warstwy. Rozcieńczzone zawiesiny filtruje się przez warstwę piasku lub porowate masy ceramiczne. Grubość warstwy filtrującej jest stąd stała. W początkowym etapie procesu, gdy porowatość warstwy jest jeszcze znaczna, można przyjąć opór filtracyjny R jako stały. Stąd przy zastosowaniu stałego ciśnienia P , z równania [II-150] wynika czas τ potrzebny do uzyskania objętości V przesączu:

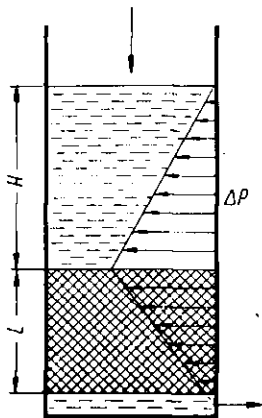
$$\tau = \frac{V \cdot R}{\Delta P} \quad [\text{II-155}]$$

Jeżeli warstwa filtrująca L jest wysoka jak to wskazuje rys. II-53, wówczas stosownie do równań [II-105] i [II-149] prędkość wypływu przesączu będzie równa

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{(\Delta P + L \cdot \gamma)}{R} \quad [\text{II-156}]$$

Spadek ciśnienia ΔP zachodzi w warstwie filtrującej, a jest równy ciśnieniu statycznemu słupa cieczy ($H \cdot \gamma$).

Rys. II-53. Filtracja
periodyczna



W przypadku filtru periodycznego w czasie różniczkowym $d\tau$ — poziom cieczy w filtrze obniża się o dH . Jeżeli powierzchnia zwierciadła cieczy, lub warstwy filtrującej jest F wtedy ubytek cieczy w filtrze, czyli objętość przesączu dV jest ($-F \cdot dH$). Daje to równanie różniczkowe

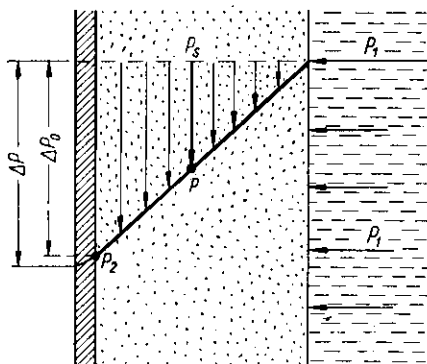
$$-\frac{FR}{\gamma} \frac{dH}{(H + L)} = d\tau \quad [\text{II-157}]$$

Po scałkowaniu tego równania otrzymamy

$$\tau = \frac{FR}{\gamma} \ln \left(\frac{H + L}{L} \right) \quad [\text{II-158}]$$

Zależność ta daje czas opadania powierzchni cieczy od wartości H do poziomu warstwy filtrującej.

c. Własności osadu. Najczęściej mamy do czynienia z drugim rodzajem procesu filtracji, gdy warstwą filtrującą jest własny osad a tkanina filtracyjna odgrywa tylko rolę mechanicznego podkładu. W miarę postępu procesu grubość warstwy osadu, a więc i opór filtracyjny R rosną. Ciśnienie cieczy P w miarę przepływu przez osad spada od wartości P_1 do P_2 (rys. II-54). Jednakże ostatecznie na tkaninę (lub ramę na której jest nałożona tkanina) musi działać parcie odpowiadające ciśnieniu P_1 działającemu na powierzchnię osadu. Stąd wniosek, że w miarę spadku ciśnienia cieczy,



Rys. II-54. Ciśnienie w osadzie

ubytek ten jest przyjęty przez strukturę złożoną z ziarn osadu. W przekroju gdzie ciśnienie cieczy spada do P , na ziarna osadu działa ciśnienie lub „zgniot”

$$p = P_1 - P \quad [\text{II-159}]$$

Największy zgniot osadu ma miejsce tuż na powierzchni tkaniny filtrującej, zaś na powierzchni osadu od strony cieczy surowej spada on do zera, gdyż tam ma miejsce właściwie sedimentacja.

Pod wpływem „zgniotu” p — osad przybiera określoną porowatość. Przy tkaninie będzie bardziej zbity, zaś na powierzchni bardziej luźny (więcej porowaty). Przepuszczalność osadu może być przedstawiona jako funkcja „zgniotu”

$$K = \frac{b}{p^s} \quad [\text{II-160}]$$

gdzie b i s — stałe dla danego materiału.

Wykładnik $s \geq 0$, to współczynnik ściśliwości osadu. W przypadku granicznym $s = 0$, mamy osad nieściśliwy, który ma jednakową porowatość na całej swej grubości.

d. Opór osadu ściśliwego. Stosownie do wyrażen [II-148] i [II-160] opór właściwy osadu ściśliwego można przedstawić następująco

$$r = \frac{\mu}{b} \cdot p^s \quad [\text{II-161}]$$

Stąd dla różniczkowej warstwy osadu o grubości dL i powierzchni F , opór filtracyjny

$$dR = r \frac{dL}{F} = \frac{\mu p^s}{b} dL \quad [\text{II-162}]$$

Prędkość filtracji przez tę warstwę różniczkową jest taka sama jak i przez całą grubość osadu

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{dP}{dR} = \frac{\Delta P_0}{R_0} \quad [\text{II-163}]$$

gdzie ΔP_0 spadek ciśnienia w osadzie, R_0 opór całej warstwy osadu. Z zależności [II-159] wynika, że spadek ciśnienia cieczy w osadzie dP jest równy wartości zgniotu w osadzie — dp . Po uwzględnieniu tego w ostatnim równaniu i wyzyskaniu zależności [II-162] otrzymamy równanie różniczkowe

$$\frac{-F \cdot b \cdot dp}{\mu \cdot p^s} = \frac{\Delta P_0}{R_0} dL \quad [\text{II-164}]$$

Scalkowanie tego równania w granicach ($L = 0$, $p = \Delta P_0$) na powierzchni osadu od strony tkaniny, ($L, p = 0$) na powierzchni osadu od strony cieczy, znajdziemy całkowity opór osadu

$$R_0 = \frac{(1-s)}{b} \cdot \mu \cdot \Delta P_0^s \cdot \frac{L}{F} \quad [\text{II-165}]$$

Opór R_0 wzrasta zatem proporcjonalnie do grubości warstwy osadu.

e. Równanie prędkości filtracji przy zmiennej grubości osadu. Jeżeli powierzchnia filtrująca jest F , objętość osadu wynosi (FL) a przy jego średniej porowatości ϵ , masa ciała stałego w osadzie

$$W = LF(1-\epsilon) \varrho_s \quad [\text{II-166}]$$

gdzie ϱ_s — gęstość ciała stałego.

Masa tego ciała jest związana z objętością przesączu V

$$W = w \cdot V \quad [\text{II-167}]$$

W przypadku niezbyt stężonej zawiesiny surowej, w — jest równe jej stężeniu. Dla bardziej stężonych zależność ta byłaby bardziej skomplikowana, gdyż wówczas ilość cieczy jaka zostaje w mokrym osadzie by-

łaby stosunkowo pokażna. Jednakże takich stężonych zawiesin zwykle się nie filtruje, lecz odwirowuje.

Uwzględniając wyrażenie [II-167], [II-166] w równaniu [II-165] otrzymamy

$$R_0 = \left[\frac{(1-s)}{b(1-\varepsilon)q_s} \right] \mu \Delta P_0^s \cdot w \cdot \frac{V}{F^2} \quad [\text{II-168}]$$

Dla osadu o grubości znacznie większej od grubości tkaniny filtracyjnej co (pomijając krótki moment początkowy) ma z reguły miejsce, można w przybliżeniu zastąpić ΔP_0 przez pełny spadek ciśnienia ΔP (w osadzie i tkaninie). Oznaczając stałe wyrażenie w nawiasie przez a — mamy opór osadu jako funkcję objętości uzyskanego przesączu

$$R_0 = a \cdot \mu \cdot \Delta P^s \cdot w \cdot \frac{V}{F^2} \quad [\text{II-169}]$$

Opór tkaniny filtracyjnej R_t dawało wyrażenie [II-151]. Uwzględniając tak przedstawione wartości R_0 i R_t w równaniu prędkości filtracji [II-154] otrzymamy

$$\frac{dV}{F d\tau} = \frac{\Delta P}{\mu \left(a \cdot w \cdot \Delta P^s \cdot \frac{V}{F} + t \right)} \quad [\text{II-170}]$$

Jest to ogólne równanie różniczkowe prędkości filtracji z jednostki powierzchni filtracyjnej w zależności od stosowanego ciśnienia filtracyjnego ΔP i od uzyskanej do danego momentu objętości przesączu.

f. Filtracja pod stałym ciśnieniem. Stałe ciśnienie może być otrzymywane za pomocą pompy o odpowiedniej charakterystyce, lub przez zastosowanie zbiornika ciśnieniowego dla zawiesiny surowej (ustawionego na odpowiedniej wysokości). Dla tego przypadku wobec $\Delta P = \text{const}$, można łatwo zredukować ostatnie równanie, otrzymując

$$\frac{\tau}{V/F} = \frac{a w \mu}{2 \Delta P^{1-s}} \left(\frac{V}{F} \right) + \frac{\mu t}{\Delta P} \quad [\text{II-171}]$$

Oznaczmy mianem „stałych filtracyjnych” następujące wyrażenie

$$K = \frac{2 \Delta P^{1-s} \cdot F^2}{a \cdot w \cdot \mu} \quad [\text{II-172}]$$

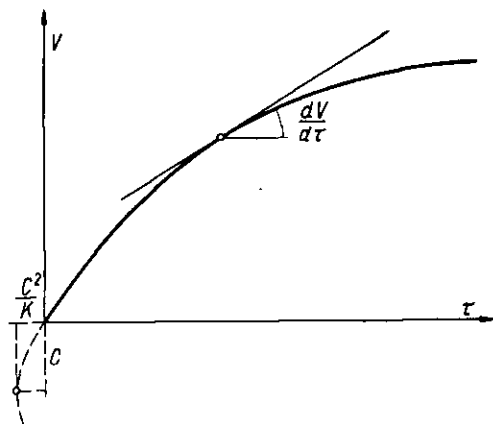
$$C = \frac{t \cdot F}{a \cdot \Delta P^s \cdot w} \quad [\text{II-173}]$$

Uwzględniając je w wyrażeniu [II-171] otrzymamy ogólne równanie filtracji pod stałym ciśnieniem

$$V^2 + 2 V C = K \tau \quad [\text{II-174}]$$

Równanie to podaje zależność objętości uzyskanego przesączu V od czasu τ podczas filtracji pod stałym ciśnieniem. Odpowiada mu na wykresie (V, τ) parabola (rys. II-55). Jej wierzchołek o współrzędnych $(-C^2/K, C)$ leży poza początkami układu. Nachylenie stycznej do tej

Rys. II-55. Filtracja izobaryczna



krzywej daje prędkość chwilową filtracji ($dV/d\tau$). Można ją łatwo obliczyć przez różniczkowanie równania [II-174], lub przez uwzględnienie stałych [II-172] i [II-173] w ogólnym równaniu prędkości filtracji [II-170]

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{K}{2(V+C)} \quad [\text{II-175}]$$

Równanie to wskazuje, że w miarę wzrostu objętości przesączu V , prędkość filtracji maleje. W momencie początkowym ($V=0$), prędkość filtracji ma wartość maksymalną ($K/2C$) uwarunkowaną tylko oporem tkaniny filtracyjnej.

Wartości stałych K i C określa się na filtrze o określonej powierzchni filtracyjnej F . Przy zmianie powierzchni filtracyjnej na wielkość F_1 (i zachowaniu innych parametrów), wynikną inne wartości stałych stosownie do definicji [II-172] i [II-173]

$$K_1 = K \left(\frac{F_1}{F} \right)^2 \quad [\text{II-176}]$$

$$C_1 = C \left(\frac{F_1}{F} \right) \quad [\text{II-177}]$$

Jeżeli zmianie ulegnie ciśnienie do wartości ΔP_1 , wówczas moc stała filtracyjna wyniesie

$$K_1 = K \left(\frac{\Delta P_1}{\Delta P} \right)^{1-s} \quad [\text{II-178}]$$

$$C_1 = C \left(\frac{\Delta P}{\Delta P_1} \right)^s \quad [\text{II-179}]$$

Stąd też pomiar filtracji pod kilku ciśnieniami pozwala określić współczynnik ściśliwości s .

Wreszcie jeżeli zmienia się temperatura procesu, wtedy lepkość przesączu wyniesie μ_1 , a stąd nowa stała filtracyjna

$$K_1 = K \left(\frac{\mu}{\mu_1} \right) \quad [\text{II-180}]$$

Dруга „stała” filtracyjna jako niezależna od lepkości pozostanie stałą mimo zmiany temperatury procesu.

g. Filtracja ze stałą prędkością. Stosując pompę o odpowiedniej charakterystyce, można utrzymać stałą prędkość filtracji (V/τ). W miarę narastania osadu, a więc wzrostu oporu filtracyjnego, stosownie do równania [II-150] ciśnienie ΔP musi rosnąć.

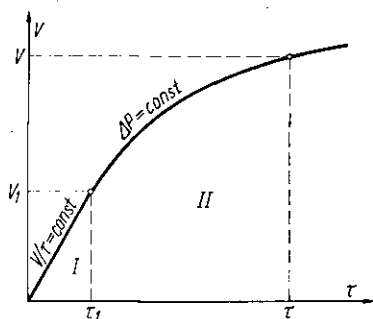
Zależność ciśnienia ΔP od czasu można otrzymać z równania prędkości [II-170], przy założeniu, że $dV/d\tau$ jest równe (V/τ)

$$\Delta P = \frac{\mu \cdot a \cdot \Delta P^s}{F} \left(\frac{V}{\tau} \right) \tau + \frac{t \mu}{F} \left(\frac{V}{\tau} \right) \quad [\text{II-181}]$$

W równaniu tym stosownie do założenia stosunek (V/τ) wyraża wielkość stałą. Równanie to wskazuje, jak zmieniać się musi ciśnienie w miarę upływu czasu aby zachować stałą prędkość filtracji.

W szczególnym przypadku osadu nieściśliwego ($s = 0$), uzyskuje się wzrost ΔP proporcjonalny do czasu.

h. Filtracja dwustopniowa. Podczas filtracji pod stałym ciśnieniem prędkość jej na początku jest bardzo duża, wskutek braku osadu na



Rys. II-56. Filtracja dwustopniowa

tkaninie. Może to spowodować utrudnienia tworzenia się osadu (mętny przesącz). W przypadku zaś osadu niejednorodnego małe ziarna mogą

zabić pory między ziarnami dużymi tworząc osad bardzo nieprzepuszczalny co szybko hamuje proces.

Aby uniknąć tych ujemnych skutków stosuje się proces dwustopniowy. Początkowo prowadzi się filtrację ze stałą umiarkowaną prędkością, której jak wiemy towarzyszy wzrost ciśnienia. Gdy ciśnienie to osiągnie wartość pożądaną proces jest prowadzony dalej pod stałym ciśnieniem.

Przebieg takiego procesu przedstawiono na rys. II-56. W ostatnim momencie pierwszego okresu prędkość (V/τ) jest równa prędkości początkowego momentu okresu drugiego. Stosownie do równania [II-175] otrzymamy

$$\left(\frac{V}{\tau}\right)_I = \frac{K}{2(V_1 + C)} \quad [\text{II-182}]$$

Znając stałe KC dla wybranego ciśnienia procesowego ΔP , oraz prędkość I-go okresu $(V/\tau)_I$, możemy znaleźć objętość przesączu V_1 , otrzymanego w pierwszym okresie. Na zasadzie zaś zależności:

$$\left(\frac{V}{\tau}\right)_I = \frac{V_1}{\tau_1} \quad [\text{II-183}]$$

znajdziemy czas trwania I-go okresu τ_1 .

Równanie [II-174] nie może być stosowane dla II-go okresu, gdyż było ono wyprowadzone przez scałkowanie równania [II-170] od stanu początkowego ($\tau = 0$, $V = 0$). Obecnie jednak stan początkowy jest charakteryzowany parametrami (τ_1, V_1) . Całkując od tej granicy równanie prędkości [II-170], lub [II-175] mamy

$$\int_{V_1}^V (V + C/dV) = \frac{K}{2} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau \quad [\text{II-184}]$$

Stąd otrzymamy równanie dla II-go okresu

$$(V^2 - V_1^2) + 2C(V - V_1) = K(\tau - \tau_1) \quad [\text{II-185}]$$

Zwykle dwustopniowość filtracji osiąga się przez zastosowanie pompy o odpowiedniej charakterystyce (rys. I-42). W przybliżeniu można krzywą charakterystyki zastąpić dwiema prostymi $\Delta P = \text{const}$ i $dV/d\tau = \text{const}$. Początkowo pompa pracuje dając niewielkie ciśnienie, ale stałą wydajność, a następnie ciśnienie wzrasta, ustala się, mimo spadku prędkości filtracji.

i. Przemywanie osadu. Po filtracji osad jest przemywany dla usunięcia z osadu resztek przesączu. Ponieważ grubość warstwy osadu jest tam stała, więc również stałą jest prędkość przemywania. Gdyby ciecz my-

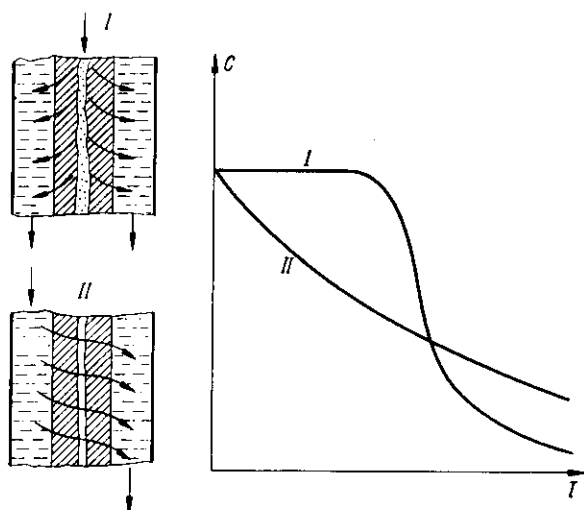
jąca miała tę samą lepkość jak przesącz, prędkość mycia byłaby równa prędkości ostatniego momentu filtracji, co określa równanie [II-175].

Wobec innej na ogół lepkości μ_m cieczy myjącej niż przesączu μ , należy zmodyfikować stałą K . Stosownie do równania [II-180], w oparciu o równanie [II-175] prędkość mycia

$$\left(\frac{dV}{d\tau}\right)_m = \left(\frac{dV}{d\tau}\right)_f \frac{\mu}{\mu_m} \quad [\text{II-186}]$$

gdzie $(dV/d\tau)_f$ — prędkość ostatniego momentu filtracji.

Ostatnie wyrażenie oparte jest na założeniu, że bieg cieczy myjącej jest ten sam jak przesączu (krzywa I rys. II-57).



Rys. II-57. Różne sposoby mycia

W przypadku prasy ramowej ciecz wchodzi do danej „ramy pustej” rozdziela się na 2 strumienie tworząc osad na obu tkaninach filtracyjnych pokrywających tę ramę. Ten sam bieg nadaje się też cieczy myjącej.

Można jednak myć osad inaczej (krzywa II rys. II-57) skierowując ciecz myjącą w poprzek obu warstw osadu w ramie (dopływ cieczy myjącej przez drugą ramę „pełną”). Wówczas grubość osadu przy myciu jest dwa razy większa niż przy filtracji, a powierzchnia filtracji jest przy myciu dwa razy mniejsza. Stąd stosownie do wyrażenia [II-149] opór filtracyjny przy myciu będzie 4 razy większy niż w ostatnim momencie filtracji a więc prędkość mycia będzie 4 razy mniejsza niż przy poprzednim sposobie mycia

$$\left(\frac{dV}{d\tau}\right)_m = \frac{1}{4} \left(\frac{dV}{d\tau}\right)_f \frac{\mu}{\mu_m} \quad [\text{II-187}]$$

Podczas mycia sposobem pierwszym ciecz myjąca wytłacza z kanału resztki przesączu (bo płynie tą samą drogą). Dzięki temu początkowe stężenie przesączu w popłuczynach jest wysokie (rys. II-57), co pozwala dołączyć część popłuczyn do przesączu otrzymanego podczas filtracji. Sposób ten będzie aktualny gdy cennym produktem jest przesącz a nie osad. Natomiast w drugim sposobie mycia (II) ciecz myjąca niszczy strukturę osadu. Osad zostaje przez to lepiej wymyty, ale stężenie w popłuczynach od razu maleje. Sposób ten będzie aktualny, gdy cennym produktem jest osad, który należy dobrze wymyć.

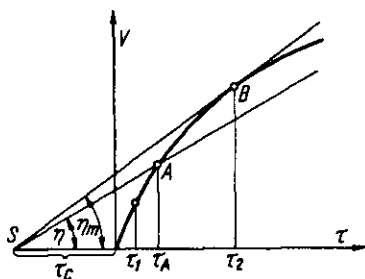
j. Wydajność cyklu filtracyjnego. Aparaty filtracyjne pracują najczęściej okresowo. Po pewnym czasie filtracji — ma miejsce okres przestoju τ_0 — niezbędny dla przemycia osadu, usunięcia go i przygotowania aparatu do nowego cyklu. W ciągu cyklu otrzymuje się objętość V — przesączu. Stąd wydajność na przeciętną jednostkę czasu pracy aparatu wynosi

$$\eta = \frac{V}{\tau + \tau_0} \quad [\text{II-188}]$$

Czas przestoju jest zwykle stały, a więc wydajność aparatu na jednostkę czasu zależy od okresu czynnej pracy τ . Powstaje pytanie jak dobrać optymalny czas czynny aby otrzymać maksimum wydajności. Jest to problem ogólny dotyczący wszelkich aparatów pracujących okresowo, posiadających w cyklu okres pracy efektywnej i okres przestoju.

Problem taki najłatwiej można rozwiązać graficznie (rys. II-58). Musimy dysponować krzywą zależności objętości przesączu V , od czasu τ (proces jedno, lub dwustopniowy). Odkładamy punkt S na osi τ w odle-

Rys. II-58. Optymalny czas filtracji



głości τ_0 . Jeżeli punkt A oznacza stan końcowy procesu, wówczas nachylenie promienia SA oznacza średnią wydajność procesu. Rzut bowiem tego promienia na oś τ jest równy sumie $(\tau + \tau_0)$, zaś na drugą oś — objętość przesączu V . Stąd stosownie do definicji [II-188] nachylenie promienia SA jest równe η . Dla innych stanów końcowych otrzymamy inne

wydajności. Im większe nachylenie promienia, tym większa jest ta wydajność. Największa wydajność odpowiada stycznej z punktu S do krzywej czyli promieniowi SB . Punkt styczności daje optymalny czas trwania procesu. Dla czasu krótszego otrzymamy mniejszą wydajność wskutek wpływu względnie długiego wtedy przestoju τ_0 . Przy zbyt długim zaś czasie procesu wydajność też będzie niska wskutek małej prędkości (dV/dt) filtracji w końcu tego długo trwającego procesu.

Łatwo też stwierdzić, że maksymalna wydajność η jest równa prędkości ostatniego momentu filtracji prowadzonej przez okres optymalny, a więc

$$\eta = \frac{V}{\tau_0 + \tau} = \frac{K}{2(V + V)} \quad [\text{II-189}]$$

Rozwiązując to równanie z równaniem filtracyjnym [II-185] można też analitycznie określić optymalny czas filtracji. Można w ten sposób np. wykazać, że przy $C = 0$ (znikomy opór tkaniny filtracyjnej), optymalny czas trwania filtracji dwustopniowej jest równy sumie $(\tau_0 + \tau_1)$, czyli, że czas trwania drugiego okresu τ_2 , powinien być równy czasowi przestoju τ_0 .

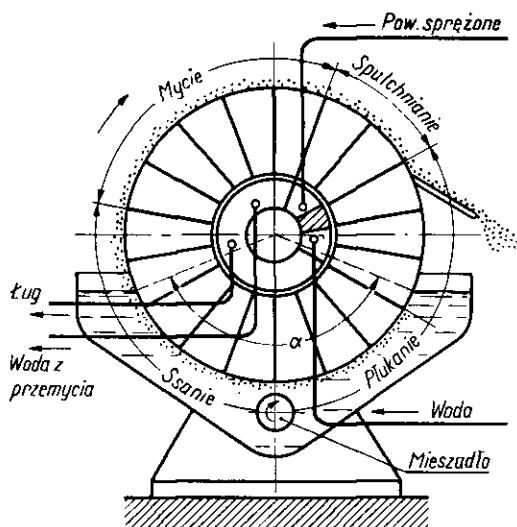
k. Środki pomocnicze przy filtracji. W przypadku bardzo ściśliwych osadów następuje szybkie tworzenie się osadu o małej porowatości, a więc o niskiej przepuszczalności. Stąd prędkość filtracji w tym przypadku gwałtownie maleje, co redukuje wydajność cyklu. Aby temu przeciwdziałać dodaje się do zawiesiny surowej tzw. „pomocy filtracyjnej” np. ziemi okrzemkowej. Tworzy się wówczas w osadzie rodzaj twardego nieściśliwego szkieletu, co zapobiega zgniataniu osadu, przez co powoduje wzrost wydajności filtracji.

Podczas filtracji zawiesiny o wysokiej lepkości np. oleju, można podwyższyć wydajność filtracji przez dodanie do tej zawiesiny pewnej ilości rozpuszczalnika obniżającego lepkość. Zakłada się, że obecność tego rozpuszczalnika w przesączu jest dopuszczalna. Objętość przesączu (roztworu) będzie większa od objętości cieczy surowej w zawieszynie (oleju). Występuje optimum stężenia rozpuszczalnika gwarantujące największą prędkość filtracji liczoną na właściwy przesącz, co jest wynikiem przeciwdziałania zmian lepkości i objętości roztworu.

l. Ciągła filtracja. Ciągłość procesu można uzyskać przez połączenie szeregu elementów pracujących periodycznie w baterie. Typowym przykładem jest filtr obrotowy (rys. II-59), złożony z elementów w formie wycinków kołowych walca. Tkanina filtracyjna stanowi powierzchnię tworzącą tego walca. Dzięki obrotowi walca zanurzonego częściowo w zbiorniku z surówką, każdy segment jest przez pewien czas zanurzony

w cieczy. Przez zastosowanie ssania następuje filtracja, potem ma miejsce przemywanie osadu przez natrysk wodny, odessanie popłuczyn a następnie suszenie osadu i jego spulchnienie przez działanie powietrza sprężonego od wewnątrz a wreszcie mechaniczne zdrapanie osadu.

Rys. II-59. Ciągła filtracja



Znając kąt zanurzenia bębna w cieczy, oraz liczbę obrotów w jednostce czasu można określić czas τ_1 przebywania każdego segmentu w cieczy. Ten sam skutek jak jednego obrotu filtru byłby osiągnięty gdyby wszystkie segmenty o łącznej powierzchni F jednocześnie filtrowały pod stałym ciśnieniem przez czas τ_1 . Opór tkaniny filtracyjnej można zwykle pominąć, natomiast trzeba uwzględnić, że osad nie zostaje całkowicie zdrapany, ale pozostaje na filtrze grubości odpowiadająca objętość przesączu V_0 . Stąd równanie tej filtracji pod stałym ciśnieniem będzie miało następującą postać

$$V_1^2 - V_0^2 = K\tau_1 \quad [\text{II-190}]$$

gdzie V_1 — to objętość fikcyjna, zaś $(V_1 - V_0)$ to rzeczywista objętość przesączu na jeden obrót bębna.

Wartości stałych (V_0 i K) mogą być określone doświadczalnie, przez pomiar objętości $(V_1 - V_0)$ przesączu otrzymanego na jeden obrót bębna przy różnych prędkościach obrotów.

Czas τ_1 jest związany liczbą obrotów bębna na jednostkę czasu n , oraz kątem zanurzenia bębna w cieczy α

$$\tau_1 = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{\alpha}{360} \right) \quad [\text{II-191}]$$

Stosownie do definicji stałej filtracyjnej K [II-172] można ją przedstawić następująco:

$$K = A \cdot \Delta P^{1-s} \quad \text{[II-192]}$$

Stała A i s — mogą być określone doświadczalnie przez pomiar objętości przesącza z jednego obrotu bębna przy stosowaniu różnych ciśnień ΔP .

Ponieważ różnica $(V_1 - V_0)$ oznacza objętość przesącza na jeden obrót bębna więc iloczyn $(V_1 - V_0) n$ — będzie równy wydajności q przesącza na jednostkę czasu. Uwzględniając trzy ostatnie równania możemy ją wyrazić następująco:

$$q = (V_1 - V_0) n = n \left[\sqrt{\frac{A \Delta P^{1-s}}{n} \left(\frac{\alpha}{360} \right) + V_0^2} - V_0 \right] \quad \text{[II-193]}$$

Stąd określa się zależność wydajności filtra obrotowego od liczby obrotów n , ciśnienia ΔP i kąta zanurzenia α .

m. Filtracja gazowa. Filtracja gazowa ma na celu odpylenie gazu metodą przepływu przez tkaninę (warstwa włóknista). Pylinki osiadają na włóknach tkaniny pod działaniem sił bezwładności, oraz sił dyfuzji spowodowanej ruchami Browna.

Jeżeli strumień gazu napotyka włókno (z tkaniny) o średnicy d , ustawione prostopadle, zostają wylapane pylinki na szerokości strumienia $b < d$, przy czym

$$b = \eta d \quad \text{[II-194]}$$

gdzie η to sprawność wylapywania przez jedno włókno.

Określenie tej wielkości stanowi osobny problem z zakresu mechaniki aerozoli.

W warstwie materiału o grubości różniczkowej dh , kształtu kwadratu o krawędziach jednostkowych i porowatości ϵ , objętość zajęta przez włókno wynosi $(1 - \epsilon) dh$ — objętość jednego włókna równoległego do krawędzi wynosi $\pi d^2/4$, skąd wynika liczba włókien w rozpatrywanej warstwie różniczkowej

$$dN = \frac{4(1 - \epsilon) dh}{\pi d^2} \quad \text{[II-195]}$$

Oznaczając przez W natężenie przepływu pyłu można przyjąć, że ubytek względny pyłu $(-dW/W)$ będzie równy iloczynowi liczby włókien i ich sprawności $(dN \cdot \eta)$

$$-\frac{dW}{W} = \eta dN = \frac{4\eta(1 - \epsilon)}{\pi d^2} dh \quad \text{[II-196]}$$

Całkując to wyrażenie w granicach natężenia pyłu na wlocie W_1 i na wylocie W_2 otrzymamy

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{4\eta(1-\varepsilon)}{\pi d^2} h \quad [\text{II-197}]$$

Stąd można obliczyć sprawność filtru, czyli ułamek pyłu w nim zatrzymany

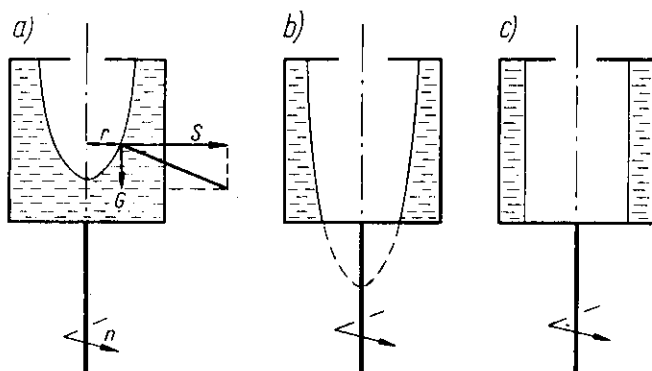
$$E = \frac{W_1 - W_2}{W_1} = 1 - \exp \left[- \frac{4\eta(1-\varepsilon) \cdot h}{\pi d^2} \right] \quad [\text{II-198}]$$

Równanie to jest aktualne tylko dla ruchu laminarnego, gdy każde włókno ma ten sam profil aerodynamiczny.

Przedstawia ono zależność sprawności od ważniejszych parametrów (h, t, d, η). Ma jednak charakter przybliżony, ponieważ sprawność włókna η zależy też od porowatości tkaniny, a więc zmienia się w miarę zapełniania tych por.

5. Procesy wirówkowe

a. **Rozkład cieczy wirowych.** Podczas wirowania cieczy, powstają w niej wielkie siły bezwładności, które można wyzyskać do prowadzenia procesu sedymentacji (lub separacji emulsji) albo też do filtrowania gęstych zawiesin.



Rys. II-60. Rozkład cieczy w wirówce

Weźmy pod uwagę element cieczy o masie m w wirówce (rys. II-60), znajdującą się w odległości r od osi obrotów. Działa na niego siła ciężkości

$$G = -m \cdot g \quad [\text{II-199}]$$

Oprócz tego również oddziałuje siła bezwładności

$$S = \frac{m u^2}{r} \quad [\text{II-200}]$$

gdzie u — to prędkość obwodowa tego elementu, którą można związać z liczbą obrotów, n — wirówki na jednostkę czasu

$$u = 2\pi r n \quad [\text{II-201}]$$

Stąd siła bezwładności wyraża się następująco:

$$S = 4\pi^2 n^2 r m \quad [\text{II-202}]$$

Stosunek tych sił daje jednocześnie nachylenie ich wypadkowej

$$\frac{G}{S} = \frac{g}{4\pi^2 n^2 r} \quad [\text{II-203}]$$

Kierunek wypadkowej musi być normalny do powierzchni cieczy w danym miejscu lub ściślej do stycznej dla tej powierzchni. Nachylenie tej stycznej według zasad geometrii analitycznej jest równe odwrotności nachylenia tej normalnej ze zmienionym znakiem, a więc wyrazi się następująco:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{4\pi^2 n^2 r}{g} \quad [\text{II-204}]$$

Całkując to równanie od granicy ($r = 0$, $y = 0$) otrzymamy równanie krzywizny powierzchni cieczy w wirówce

$$y = \left(\frac{2\pi^2 n^2}{g} \right) r^2 \quad [\text{II-205}]$$

Równanie to wskazuje, że powierzchnia cieczy w wirówce przybiera kształt paraboloidy obrotowej. Wierzchołek tej paraboloidy może znaleźć się wewnątrz (rys. II-60a), lub na zewnątrz wirówki (rys. II-60b). Przy wysokich obrotach jest on tak odległy że można uznać powierzchnię cieczy za tworzącą walca pionowego (rys. II-60c).

b. Filtracja w wirówce. Duża siła bezwładności wytworzona w wirówce może być przydatna do odfiltrowania cieczy ze stężonych zawiesin. W tych bowiem przypadkach zwykła filtracja jest na ogół nieopłacalna. Wskutek bowiem zbyt szybkiego zapelniania aparatu osadem zbyt częste byłyby przestoje i za wielką część cieczy pozostawałaby w osadzie.

Ciśnienie wytworzone w płynie działaniem siły bezwładności można obliczyć⁹⁾ rozpatrując różniczkową masę cieczy dm , w postaci pierścienia

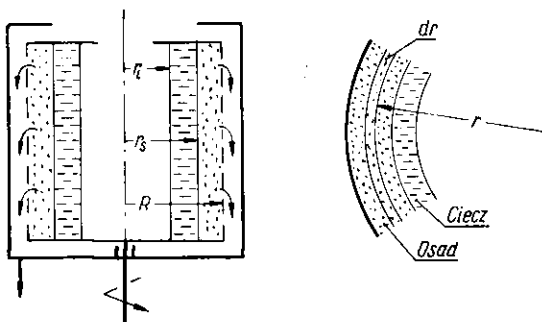
o grubości dr , promieniu r i prędkości obwodowej u (rys. II-61). Na tę różniczkową masę działa siła bezwładności dS

$$dS = \frac{dm \cdot u^2}{r} \quad [\text{II-206}]$$

Masa tego pierścienia różniczkowego wynosi

$$dm = \rho \cdot F dr \quad [\text{II-207}]$$

gdzie F — powierzchnia tworząca tego walca pierścieniowego.



Rys. II-61. Filtracja w wirówce

Uwzględniając zależność [II-201] dla prędkości obwodowej, możemy obliczyć stosunek (dS/F) , czyli różniczkę ciśnienia cieczy

$$\frac{dS}{F} = dP = \rho (2\pi n)^2 r dr \quad [\text{II-208}]$$

Całkując to wyrażenie w granicach zasięgu cieczy w wirówce od r_L do R (rys. II-61), otrzymamy stąd całkowite ciśnienie ΔP pod którym przebiega proces filtracji

$$\Delta P = 2(\pi n)^2 \cdot \rho (R^2 - r_L^2) \quad [\text{II-209}]$$

Przesącz przepływa przez różniczkowy pierścień osadu o grubości dr (rys. II-61) z prędkością pozornie U_r (w kierunku promienia). Stosownie do wyrażenia [II-146] jest

$$U_r = \frac{K}{\mu} \frac{dP}{dr} \quad [\text{II-210}]$$

Powierzchnię tworzącą F rozpatrywanej warstwy osadu wyraża się iloczynem

$$F = 2\pi r \cdot h \quad [\text{II-211}]$$

gdzie h — wysokość wewnętrzna bębna wirówki.

Stąd prędkość objętościowa przepływu V przesącza przez osad

$$V = u_r F = u_r 2\pi r h \quad [\text{II-212}]$$

Uwzględniając wyrażenie [II-210], otrzymamy stąd równanie różniczkowe

$$dP = \frac{V \mu}{2\pi h K} \frac{dr}{r} \quad [\text{II-213}]$$

Całkując je w granicach grubości osadu od r_s do R znajdziemy spadek ciśnienia cieczy w tym osadzie

$$\Delta P = \frac{V \mu}{2\pi h K} \ln \left(\frac{R}{r_s} \right) \quad [\text{II-214}]$$

Ale wartość ciśnienia filtracyjnego ΔP wyrażało równanie [II-209] po uwzględnieniu czego otrzymamy prędkość objętościową V filtracji

$$V = \left(\frac{4\pi^3 h \varrho}{\mu} \right) K n^2 \frac{R^2 - r_L^2}{\ln(R/r_s)} \quad [\text{II-215}]$$

Prędkość jest zatem zależna od stopnia zapelnienia wirówki, mierzonej stosunkiem (r_L/R) . Równanie to jest aktualne gdy $r_L < r_s$, czyli gdy osad jest pokryty cieczą. Jeżeli natomiast jest $r_L \geq r_s$, wtedy w równaniu [II-215] zamiast r_s — należy dać r_L , bo tylko zalana przez ciecz warstwa osadu bierze udział w tym procesie. Należy też mieć na uwadze, że prędkość filtracji V nie jest ściśle proporcjonalną do n^2 , jakby mogło się wydawać stosownie do ostatniego równania, gdyż wskutek ściśliwości osadu, jego przepuszczalność K też zależy od liczby obrotów.

c. Separacja w wirówkach. Duża siła bezwładności wytworzona w wirówce może być wyzyskana do oddzielania z cieczy drobnych ziarn ciała stałego (sedymentacja zawiesin) lub kropelek drugiej cieczy (separacja emulsji). Dla tych niewielkich ziarn lub kropli aktualne jest prawo Stokesa. Można oprzeć się na równaniu [II-58] zastępując tylko w nim przyspieszenie siły ciężkości g — przez przyspieszenie siły bezwładności a

$$u = \frac{d^2 (\varrho_s - \varrho) a}{18 \cdot \mu} \quad [\text{II-216}]$$

Przyspieszenie dośrodkowe a — obliczamy stosownie do równań [II-200] i [II-201], otrzymując

$$a = \frac{U_0^2}{r} = \frac{(2\pi r n)^2}{r} = 4\pi^2 n^2 r \quad [\text{II-217}]$$

gdzie U_0 — prędkość obwodowa.

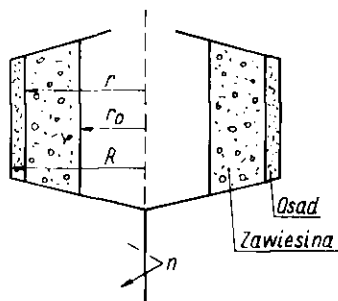
Stąd dla ziarna, położonego w odległości r — od osi obrotów otrzymujemy prędkość chwilową w kierunku promienistym ku ścianie (rys. II-62)

$$u = \frac{dr}{dt} = \frac{2\pi^2 d^2 (\rho_s - \rho) n^2 r}{9\mu} \quad [\text{II-218}]$$

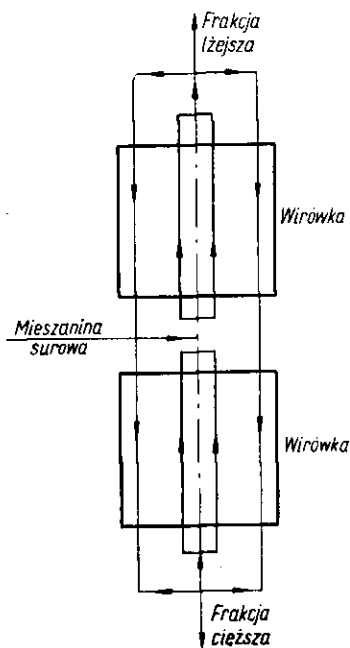
Całkując to wyrażenie w granicach od r_0 (dla powierzchni cieczy) do R (promień wirówki), otrzymamy czas potrzebny do osadzenia kropli lub ziarna o średnicy d na ścianie

$$\tau = \frac{9\mu}{2\pi^2 (\rho_s - \rho) d^2 n^2} \ln \frac{R}{r_0} \quad [\text{II-219}]$$

W ciągu tego czasu ziarna lub krople o średnicy większej lub równej d , będą usunięte całkowicie, zaś ziarno mniejsze tylko osiada na ścianie (analogicznie jak w cyklonie).



Rys. II-62. Separacja w wirówce



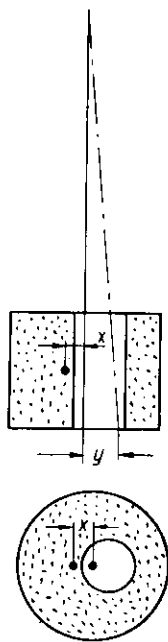
Rys. II-63. Wirówka gazowa

W wyniku wirowania mamy zatem rozwarstwienie się zawiesiny, lub emulsji. Przy ścianie zbierze się składnik o większej gęstości (jeżeli składnik rozproszony ma gęstość większą $\rho_s > \rho$, wówczas wytworzy on warstwę zewnętrzną).

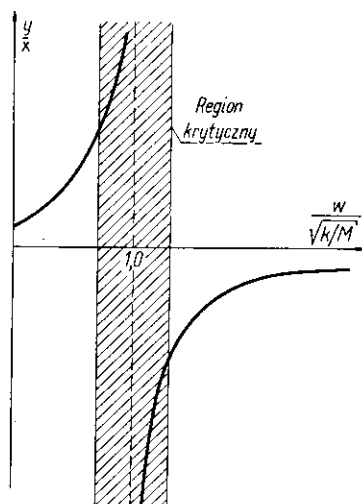
Koncepcja wirówki jest też stosowana do częściowego rozdzielania (frakcjonowania) mieszanin gazowych. W takiej wirówce przy ścianie

następuje wzbogacenie w składnik gazowy o większej masie cząsteczkowej. Efekt wzbogacenia jest jednak niewielki, mimo wysokich obrotów wirówki ($n = 60000/\text{min}$). Dalej stosuje się bateryjny zestaw szeregu wirówek pracujących na zasadzie przeciwprądu. Przykład połączenia dwóch wirówek według tej zasady podano na rys. II-63. Wirówki umieszczone są w pionie, przez co uzyskuje się prąd wznoszący się wzbogacony w składnik lżejszy i prąd opadający o większej zawartości składnika cięższego. Warunkiem uzyskania ciągłości takiego przeciwprądu jest zwracanie części każdego ze strumieni opuszczających układ z powrotem do baterii. Pozostałe strumienie stanowiące produkty procesu, różnią się między sobą swym składem.

d. Krytyczne obroty wirówki. Jeżeli ładunek jest umieszczony w wirówce nierównomiernie, tak że środek masy jest odległy o X — od osi wirówki (rys. II-64), wówczas siła bezwładności powoduje wygięcie wału



Rys. II-64. Wygięcie wału w wirówce



Rys. II-65. Niebezpieczny region obrotów

o odcinek y u dołu (wirówka ma zwykle podwieszenie w części górnej). Siła wyginająca S jest proporcjonalna do tego odcinka y

$$S = k \cdot y \quad [\text{II-220}]$$

Siła ta jest równa sile bezwładności wirówki i ładunku. Obecnie śro-

dek masy jest odległy o r równe $(x + y)$ względem osi obrotu. Stąd też wynika że

$$S = M \cdot \frac{u^2}{r} = M \left(\frac{u}{r} \right)^2 r = M w^2 (x + y) \quad [\text{II-221}]$$

gdzie M — masa wirówki z ładunkiem, zaś w — to prędkość kątowna (U/r).

Przyrównując wyrażenia [II-220] i [II-221], otrzymamy wygięcie wału

$$\frac{y}{x} = \frac{1}{\frac{k}{Mw^2} - 1} \quad [\text{II-222}]$$

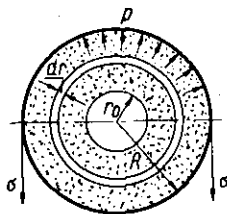
Charakter krzywej odpowiadającej temu równaniu przedstawiono na rys. II-65. Ze zwiększeniem liczby obrotów, a więc i prędkości kątowej W , odkształcenie (y/x) zmienia się dążąc asymptotycznie do wartości nieskończonej, następnie zmienia znak (środek masy znajdzie się teraz między wałem a pionową osią obrotu), a następnie maleje. Występuje zatem region krytycznych obrotów, odpowiadający warunkowi

$$\frac{k}{Mw^2} = 1 \quad [\text{II-223}]$$

W rzeczywistości skutek pewnej zmiennej współczynnika k rozrost odkształcenia y w tym regionie jest ograniczony. Mimo to należy ten region szybko przekroczyć, aby nie wytworzyć trwałych odkształceń w walcu.

e. Naprężenie w ścianie wirówki. Siła bezwładności w wirówce działająca normalnie do ścianki jej bębna wywołuje skutek analogiczny jak ciśnienie w zamkniętym nieruchomym zbiorniku. Stąd też trzeba sobie zdawać sprawę, że w ściankach wirówki występują znaczne naprężenia.

Rys. II-66. Ciśnienie w wirówce



Obroty wirówki muszą być tak dobrane aby naprężenia te nie przekroczyły wartości dopuszczalnych dla danego materiału ścianki. Dla różniczkowej warstwy cieczy w wirówce (rys. II-66) o przekroju pierścieniowym, wielkość tego przekroju wynosi $(2\pi r \cdot dr)$, a wysokość warstwy L (równa

wysokości bębna wirówki). Stąd objętość warstwy wynosi $(2\pi r \cdot L dr)$, zaś masa $(\varrho \cdot 2\pi r L dr)$. Stąd różniczkowa siła bezwładności przypadająca na tę warstwę jest równa

$$dS = \frac{dm U^2}{r} = w^2 \cdot r dm = 2\pi r^2 L w^2 \varrho dr \quad [\text{II-224}]$$

Siła ta działa na powierzchnię ściany $(2\pi r L)$ wytwarzając różniczkę ciśnienia

$$dp = \frac{dS}{2\pi r L} = \varrho w^2 \cdot r \cdot dr \quad [\text{II-225}]$$

Całkując to wyrażenie w granicach od r_0 (powierzchni cieczy) do R (promień wewnętrzny wirówki) otrzymamy pełne ciśnienie spowodowane ładunkiem wirówki

$$p_c = \varrho \frac{w^2}{2} (R^2 - r_0^2) \quad [\text{II-226}]$$

Uwzględniając, że różnica $(R - r)$ to grubość warstwy cieczy w wirówce δ , otrzymamy stąd

$$p_c = \varrho w^2 \varrho \left(\frac{R + r_0}{2} \right) = \varrho \cdot w^2 \cdot \delta \cdot r_c \quad [\text{II-227}]$$

gdzie r_c to średnia arytmetyczna promienia wewnętrznego i zewnętrznego warstwy ładunku.

Należy jednak zwrócić uwagę, że dodatkowe ciśnienie powoduje również bezwładność wirującej blachy wirówki o grubości δ_s , gęstości ϱ_s . Można ją przedstawić analogicznie

$$p_s = \varrho_s \cdot w^2 \cdot \delta_s \cdot R \quad [\text{II-228}]$$

Całkowite ciśnienie jest sumą tych pozycji

$$p = p_c + p_s = w^2 (\varrho \delta r_c + \varrho_s \delta_s R) \quad [\text{II-229}]$$

Stosownie do rozważań omówionych w rozdz. I.1 parcie działające na połowę bębna wirówki (przekrój osiowy jak na rys. II-66) jest równe iloczynowi ciśnienia p i rzutu ściany wirówki na płaszczyznę przekroju $(2RL)$. Jak wiemy bowiem składowa parcia w kierunku normalnym do tej płaszczyzny nie zależy od krzywizny ściany

$$S = p 2 RL \quad [\text{II-230}]$$

Siła ta jest równoważna działaniem naprężeń σ występujących w blachach. Każdy z rozpatrywanych przekroji blach ma wielkość $(L \delta_s \cdot \eta)$ gdzie η — współczynnik redukcji przekroju, spowodowany otworami (w bębnie wirówki filtracyjnej).

Stąd siła w obu przekrojach blachy

$$S = \sigma 2L \delta_s \eta \quad [\text{II-231}]$$

Przyrównując wyrażenie [II-231] i [II-230] otrzymamy naprężenie w blachach

$$\sigma = \frac{pR}{\delta_s \eta} \quad [\text{II-232}]$$

Uwzględniając tu znaczenie ciśnienia p [II-229] oraz zastępując prędkość kątową przez stosunek U/R , gdzie U — prędkość obwodowa bębna, otrzymamy ostateczne naprężenie w blachach

$$\sigma = \frac{\varrho_s}{\eta} \left(1 + \frac{\varrho \cdot \delta \cdot r_c}{\varrho_s \cdot \delta_s \cdot R} \right) U^2 \quad [\text{II-233}]$$

Przy danym stopniu zapełnienia wirówki wyrażenie w nawiasie jest stałe. A więc naprężenie σ w blachach jest proporcjonalne do kwadratu prędkości obwodowej U^2 bębna.

f. Ultrawirówka. Ultrawirówki są to wirówki o bardzo wysokiej liczbie obrotów. Wytworzone tu olbrzymie siły bezwładności pozwalają na daleko idącą separację bardzo subtelnych zawiesin i emulsji.

Stosownie do wyrażenia [II-218] prędkość osadzania w wirówce jest proporcjonalna do iloczynu $(n^2 R)$

$$U = A \cdot n^2 R \quad [\text{II-234}]$$

gdzie A — stała w danym układzie.

Z wyrażenia [II-233] wynika, że naprężenie w ścianie wirówki σ — jest proporcjonalne do kwadratu prędkości obwodowej U^2 , a więc do iloczynu $(nR)^2$:

$$\sigma = B(nR)^2 \quad [\text{II-235}]$$

Stąd wynika, że jeżeli zwiększymy obroty n — należy zmniejszyć promień wirówki R (inaczej wystąpiłyby niedopuszczalnie wysokie naprężenia). Stąd małe promienie R w ultrawirówkach.

Eliminując R w równaniu [II-234], za pomocą tego wyrażenia otrzymamy

$$u = \left(\frac{A}{\sqrt{B}} \cdot \sigma \right) n \quad [\text{II-236}]$$

Wyrażenie to wskazuje, że zwiększenie liczby obrotów w ultrawirówce, mimo zmniejszenia promienia (tak, aby naprężenie było stałe), powoduje wzrost prędkości osadzania, a więc i skrócenie czasu separacji.

6. Przepływy dwufazowe

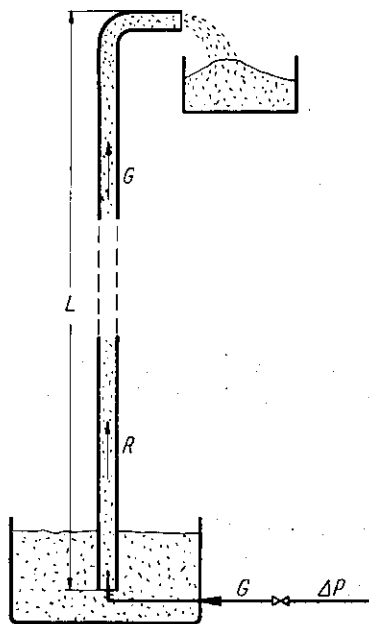
a. Transport pneumatyczny. Transport pneumatyczny polega na przenoszeniu rozdrobnionego ciała stałego strumieniem powietrza (rys. II-67). Najczęściej przepływ ten odbywa się pionowo w górę. W tym przypadku nadciśnienie ΔP jakie musi posiadać odprowadzone powietrze jest sumą

$$\Delta P = \Delta P_s + \Delta P_0 \quad [\text{II-237}]$$

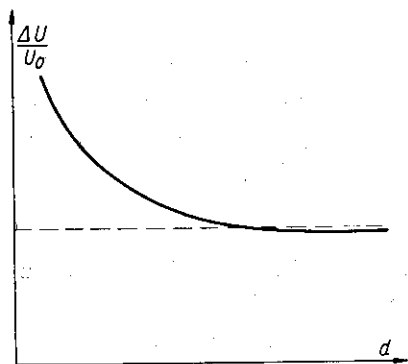
gdzie ΔP_s — udział ciśnienia statycznego, zaś ΔP_0 udział spowodowany oporami. Udział ΔP_s wyraża się następująco:

$$P_s = L \cdot \gamma_s \quad [\text{II-238}]$$

gdzie L — wysokość słupa zawiesiny (fazy stałej w powietrzu), w ciężarze właściwym pozornym γ_s .



Rys. II-67. Transport pneumatyczny



Rys. II-68. Poślizg

Określenie wartości γ_s stanowi odrębne zagadnienie. Znając prędkość masową powietrza G , jego przeciętną gęstość określimy prędkość liniową powietrza

$$u = G/\rho \quad [\text{II-239}]$$

Ziarna fazy stałej mają prędkość u_s mniejszą niż powietrze (gdyż opadają w stosunku do strumienia powietrza). Różnica tych prędkości, czyli „poślizg”:

$$\Delta u = u - u_s \quad [\text{II-240}]$$

Poślizg ten nie zależy od prędkości powietrza, ale od średnicy ziarna (10). Charakter takiej zależności podano na rys. II-68. Okazuje się, że dla małych ziarn poślizg Δu — może znacznie się różnić od prędkości swobodnego opadania tych ziarn $-u_0$. Mając taki wykres (dla danego materiału) oraz znając prędkość swobodnego opadania $-u_0$ znajdziemy stąd poślizg, a stąd prędkość ruchu fazy stałej u_s .

Prędkość masowa fazy stałej R może być regulowana. Analogicznie jak dla przepływu powietrza, jest ona iloczynem prędkości ruchu fazy stałej $-u_s$, oraz gęstości pozornej zawiesiny ϱ_s lub (γ_s/g)

$$R = u_s \cdot \varrho_s = u_s \cdot \gamma_s/g \quad [\text{II-241}]$$

Stąd zatem znając R , u_s — określimy pozorny ciężar właściwy zawiesiny γ_s — a z zależności [II-238] udział ciśnienia statycznego ΔP_s .

Udział oporów w spadku ciśnienia ΔP_0 można określić dla takiego przepływu dwufazowego z równania empirycznego (10)

$$\Delta P_0 = \lambda \frac{L}{D} \cdot \frac{(G + R) G}{2 \varrho} \quad [\text{II-242}]$$

gdzie L — długość (wysokość), zaś D — średnica rury.

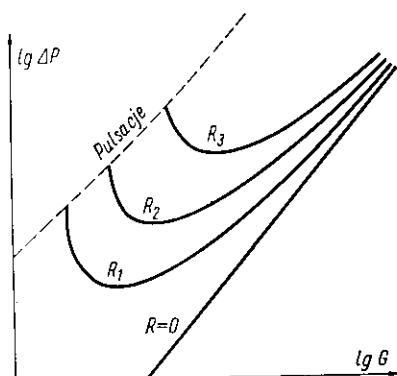
Współczynnik oporów λ jest funkcją liczby Reynoldsa

$$\lambda = \left[0,20 + 0,88 \frac{GR}{(G+R)^2} \right] \text{Re}^{-0,2} \quad [\text{II-243}]$$

przy czym liczba Reynoldsa jest obliczona za pomocą prędkości przepływu powietrza.

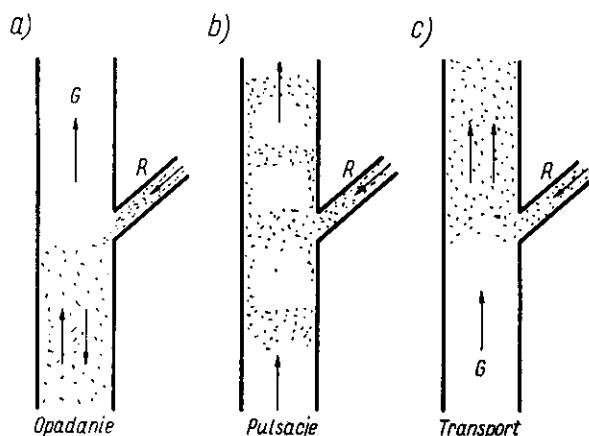
Na zasadzie tych rozważań można przedstawić całkowity spadek ciśnienia ΔP (suma ΔP_s i ΔP_0) w zależności od prędkości masowej powietrza G i ciała stałego R . Otrzymamy pęk krzywych, których charakter przedstawiono na rys. II-69. Wykazują one charakterystyczne minima spowodowane tym, że przy wzroście prędkości powietrza, wobec stałości poślizgu, rośnie też prędkość fazy stałej u_s . Maleje zatem ciężar właściwy zawiesiny, a stąd i ciśnienia statyczne ΔP_0 . Przy wyższych natomiast prędkościach powietrza zaczynają odgrywać rolę opory, powodujące wzrost całkowitego ciśnienia. Przy zbyt małej prędkości powietrza (dla określonej prędkości fazy stałej R) powstają zakłócenia pulsacyjne, wynikające z tendencji materiału do gromadzenia się w rurze. Zakres tych zakłóceń podaje na wykresie (rys. II-69) linia przerywana.

Przy jeszcze niższej prędkości gazu nastąpi opadanie ciała stałego w rurze (opadanie przeciwpłukowe przy zasilaniu w górnej części).



Rys. II-69. Strata ciśnienia przy transporcie pneumatycznym

Trzy omówione typy zjawisk przedstawiono na rys. II-70. Podczas opadania przeciwpłukowego nadciśnienie powietrza ΔP rośnie przy wzroś-



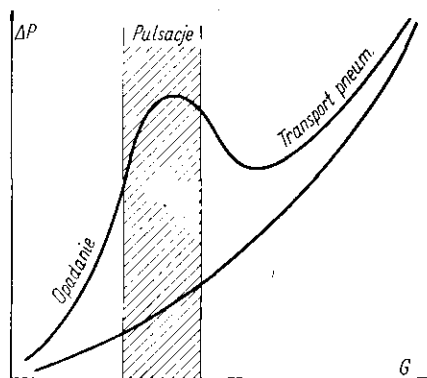
Rys. II-70. Różne przypadki przepływu: gaz-ciało stałe

cie jego prędkości jak to przedstawiono na rys. II-71. Przy zbyt dużym jednak zwiększeniu przepływu pojawiają się pulsacje, których przekroczenie powoduje przejście do transportu pneumatycznego (ruch współprądowy).

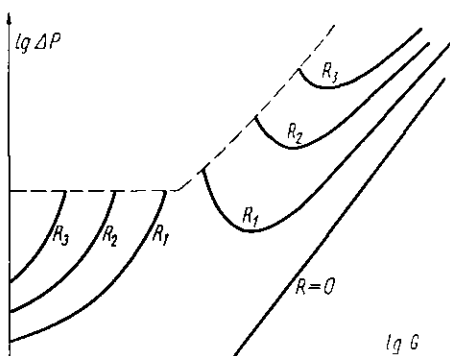
Przy zwiększeniu prędkości masowej ciała stałego (rys. II-72) rośnie zakres pulsacji rozdzielający region opadania współprądowego regionu transportu pneumatycznego.

Przepływ zawiesiny ciała stałego w gazie może też odbywać się w kierunku poziomym. Wówczas zachodzą zjawiska przedstawione na rys.

II-73. Przy małych prędkościach przepływu powietrza znaczna część przekroju rury jest wypełniona nieruchomą warstwą ciała stałego, a właściwy przepływ odbywa się tylko częścią przekroju rury (rys. II-73a).

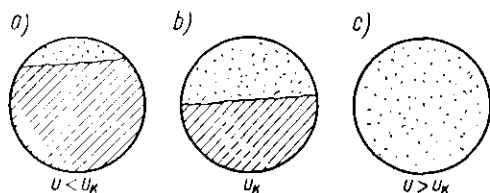


Rys. II-71. Zakres pulsacji

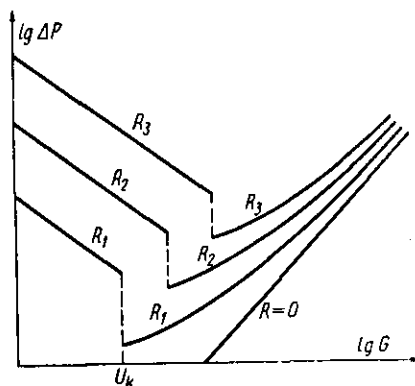


Rys. II-72. Pełny wykres układu: gaz-ciało stałe

Po przekroczeniu pewnej prędkości krytycznej u_K , której odpowiada około połowy przekroju przewodu zasypanego warstwą nieruchomą (rys. II-73b) następuje zmiana skokowa. Ma miejsce wywianie warstwy nie-



Rys. II-73. Transport pneumatyczny poziomy



Rys. II-74. Opory transportu poziomego

ruchomej a przepływ zawiesiny odbywa się całym przekrojem. Przy prędkości $u < u_K$ — wysokość warstwy nieruchomej tak się ustala, aby w części niezasypanej, prędkość liniowa była równą wartości krytycznej u_K .

Straty ciśnienia poziomego transportu pneumatycznego ilustruje rys. II-74. Przy wzroście prędkości gazu straty Δp maleją wskutek zwiększenia przekroju strumienia (redukcji warstwy nieruchomej). Po przekroczeniu wartości krytycznej (zależnej od prędkości masowej fazy stałej R), następuje stopniowy wzrost Δp — spowodowany oporami.

b. Przepływ plastyczny. Przepływ szlamu, błota, lub ogólnie stężonej zawiesiny wodnej ma inny charakter od przepływu cieczy zwykłej (jednofazowej). Przepływ taki zwany plastycznym ze względu na koloidalny charakter płynu, może być opisany równaniem analogicznym do równania lepkości

$$\sigma - \sigma_0 = -\eta \frac{du}{dx} \quad [\text{II-244}]$$

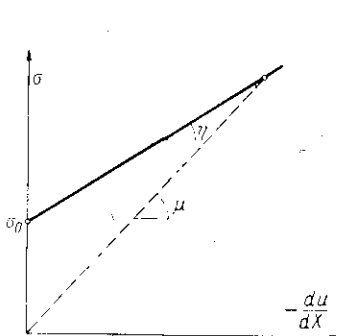
gdzie σ_0 — oznacza minimalne naprężenie styczne, którego przekroczenie wywołuje płynność koloidu (zol).

Przy $\sigma < \sigma_0$ płyn zachowuje się jak sztywne ciało stałe (żel). Równaniu temu odpowiada na wykresie (rys. II-75) linia prosta o nachyleniu — η , zwanym też współczynnikiem plastyczności. Wartości σ_0 , η charakterystyczne dla danej zawiesiny można oznaczyć doświadczalnie.

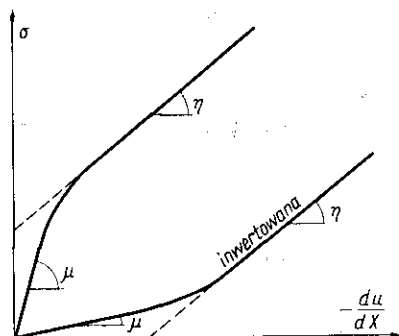
Nachylenie promienia wychodzącego z początku układu (rys. II-75) podaje lepkość, stosownie do równania

$$\sigma = -\mu \frac{du}{dx} \quad [\text{II-245}]$$

Widoczne jest, że lepkość cieczy plastycznych nie jest stała ale zależy od wartości gradientu prędkości (du/dx). Z tego też powodu ciecz te są nazywane też „nie-niutonowskimi”, w odróżnieniu cieczy zwykłych o stałej lepkości („niutonowskich”), dla których równanie lepkości Newtona [II-245] obowiązuje przy $\mu = \text{const}$.



Rys. II-75. Własności cieczy plastycznej Bingham



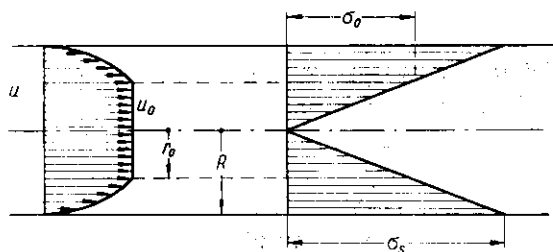
Rys. II-76. Inne typy cieczy plastycznych

Ciecz plastyczna o określonych i stałych (w danej temperaturze) wartościach σ_0 , η , jest również określana mianem cieczy Bingham. Istnieją bowiem też ciecz plastyczne innego rodzaju, które przy niższych wartościach gradientu prędkości (du/dx) zachowują się jak ciecz lepkie (o stałej lepkości). Są to ciecz „pseudoplastyczne”, charakteryzowane wykresem podanym na rys. II-76. Przy wyższym gradiencie (du/dx) lepkość ta stop-

niowo maleje. Możliwy jest też przypadek gdy ciecz plastyczna przy niskich wartościach (du/dx) ma małą lepkość, która następnie wzrasta przy podwyższaniu tego opadania (dążąc też do η). Ciecz taką nazywamy „inwertowaną”.

Nauka o mechanice przepływów plastycznych (koloidalnych) nosi nazwę reologii.

Z charakterystyki cieczy Bingham (rys. II-74) wynika specyficzny profil rozkładu prędkości podczas przepływu rurą tej cieczy. Przy przepływie cieczy lepkiej ma miejsce, jak wiemy, prostoliniowy rozkład naprężeń stycznych. Największą wartość osiąga ono na ścianie σ_s . Jak wskazano na rys. II-77 tylko w bliskości ścianki rury w zakresie od r_0 do R naprężenie styczne jest większe od wartości granicznej ($\sigma > \sigma_0$). Stąd też w tej



Rys. II-77. Rozkład naprężeń i prędkości przy przepływie plastycznym

sferze odbywać się będzie przepływ laminarny (przepływ zolu). Natomiast w centralnej części rury w zakresie r_0 , naprężenie jest mniejsze od wartości granicznej ($\sigma < \sigma_0$), a więc stosownie do rys. II-75 ciecz nie będzie tam posiadać płynności. A więc centralną część przesuwają się będzie jakby trzon sztywnego ciała stałego (żelu) o stałej prędkości lokalnej, a więc nie posiadający gradientu.

c. Opory przepływu plastycznego. Znając graniczne naprężenia styczne σ_0 występujące na granicy sztywnego trzonu i części laminarnej (r_0) stosownie do równania [I-137] można przedstawić zasięg tego trzonu

$$r_0 = \frac{2L}{\Delta P} \sigma_0 \quad [\text{II-246}]$$

gdzie ΔP strata ciśnienia na długości L pionowego przewodu przy przepływie plastycznym.

Rozkład prędkości lokalnych w strefie laminarnej (zolu) można określić za pomocą równań [II-244] i [II-246], skąd wynika

$$du = -\frac{1}{\eta} (\sigma - \sigma_0) dr = -\frac{1}{\eta} \left(\frac{r \Delta P}{2L} - \sigma_0 \right) dr \quad [\text{II-247}]$$

Całkując to równanie w granicach od $r = r_0$ do $r = R$ (promień rury) otrzymamy równanie rozkładu prędkości w strefie laminarnej

$$u = \frac{1}{\eta} \frac{\Delta P}{4L} [(R^2 - r^2) - \sigma_0(R - r)] \quad \text{[II-248]}$$

Równanie to dla $r = r_0$ daje prędkość przesuwania się sztywnego trzonu (żelu)

$$u_0 = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\Delta P R^2}{4L} + \frac{L \sigma_0}{\Delta P} - \sigma_0 R \right) \quad \text{[II-249]}$$

Prędkość objętościowa całego strumienia (zarówno zolu jak żelu) może być przedstawiona następująco:

$$V = \pi r_0^2 u_0 + 2\pi \int_{r_0}^R u r dr \quad \text{[II-250]}$$

Wyrażając wartości u_0 i u w tym równaniu za pomocą wyrażeń [II-248] i [II-249] — po scałkowaniu otrzymamy

$$V = \frac{\pi R^3}{4\eta} \left(\frac{R \Delta P}{2L} - \frac{4}{3} \sigma_0 + \frac{8}{3} \frac{L^3 \sigma_0^4}{\Delta P^3 R^3} \right) \quad \text{[II-251]}$$

Stosunek tej prędkości objętościowej do przekroju strumienia (πR^2) daje średnią prędkość liniową \bar{u} . Uwzględniając, że zależność typu [II-246] jest też aktualne dla warunków przysięciennych ($r = R$)

$$R = \frac{2L}{\Delta P} \sigma_s \quad \text{[II-252]}$$

Otrzymamy stąd następujące wyrażenie dla prędkości średniej

$$\bar{u} = \frac{D \sigma_s}{8\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_s} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_s} \right)^4 \right] \quad \text{[II-253]}$$

gdzie D — to średnica rury ($2R$).

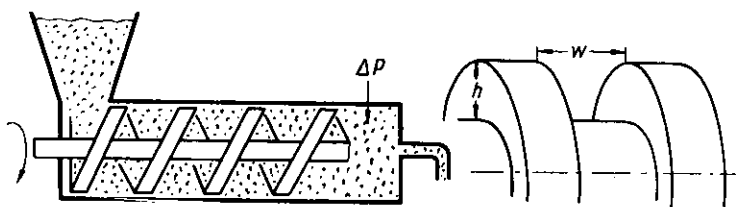
Ale ponieważ jest $\sigma_0 < \sigma_s$, stąd wyraz $(\sigma_0/\sigma_s)^4/3$ jest mały w porównaniu z jednością, więc można go odrzucić. Po takim odrzuceniu i wyeliminowaniu wartości σ_s za pomocą wyrażenia [II-252] otrzymamy po przekształceniu równanie strat ciśnienia przepływu plastycznego

$$\frac{\Delta P}{L} = 32 \left(\frac{\sigma_0}{6D} + \frac{\eta \bar{u}}{D^2} \right) \quad \text{[II-254]}$$

W przypadku $\sigma_0 = 0$ (ciecz lepka) otrzymamy stąd równanie Poiseilla dla przepływu laminarnego cieczy niutonskiej.

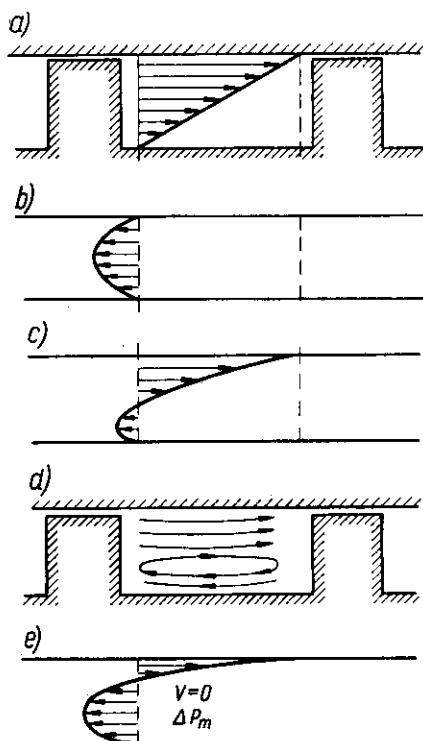
d. Wytłaczanie cieczy plastycznej. W procesie formowania z cieczy plastycznych (np. tworzywa sztuczne), stosuje się prasy śrubowe (rys. II-78). Podajnik ślimakowy przetłacza tu ciecz do komory z profilowa-

nym otworem. W komorze wytwarza się przez to pewne nadciśnienie ΔP , powodujące wypływ przez otwór z określoną prędkością. Między zwojami podajnika ciecz przesuwana jest strumieniem o wysokości h , i szerokości



Rys. II-78. Wytłaczarka do cieczy plastycznych

w . Na powierzchni wału ślimaka ciecz obraca się wraz z nim, a więc składowa prędkość cieczy po linii spiralnej jest tu równa zero. Natomiast przy ścianie osłony przesuwana się z największą prędkością (rys. II-79a).



Rys. II-79. Rozkład prędkości przy wytłaczaniu

Stąd też jeżeli prędkość na obwodzie po linii spiralnej (wypadkowa) jest U — wówczas teoretyczna wydajność (prędkość objętościowa) podajnika wyrazi się równaniem

$$V_m = w \cdot h \frac{U}{2} \quad [\text{II-255}]$$

W rzeczywistości wydajność jest niższa, gdyż wskutek wytworzenia nadciśnienia ΔP w komorze istnieje tendencja do przepływu wstecznego między zwojami ślimaka (po linii spiralnej). Rozkład prędkości w takim ruchu wstecznym ilustruje wykres (rys. II-79b). Sumowanie się obu prędkości, wywołanej ruchem ślimaka (rys. II-79a) i przepływem wstecznym (rys. II-79b) — daje wypadkową (rys. II-79c). Wskazuje ona że część cieczy przy osi ślimaka będzie się cofać (rys. II-79d). Przy maksymalnym ciśnieniu ΔP_m w komorze, strumień postępowy i wsteczny zrównoważa się (rys. II-79e) i wydajność podajnika spadnie do zera. Jeżeli zaś nadciśnienie w komorze spadnie do zera ($\Delta P = 0$), wskutek np. zdjęcia pokrywki z otworem, wówczas wydajność osiągnie wartość maksymalną, równą teoretycznej. Można określić charakterystykę tego rodzaju prasy śrubowej o sensie zależności ciśnienia ΔP od wydajności V (analogicznie jak dla pompy odśrodkowej). Jej skrajne punkty mają współrzędne ($V_m, \Delta P = 0$), oraz ($V = 0, \Delta P_m$). Moc teoretyczną mierzy się iloczynem ($\Delta P \cdot V$). Rzeczywiste zużycie mocy jest jednak większe, co jest spowodowane nieszczelnościami i cofaniem się cieczy. Stąd wynika sprawność η wykazująca maksimum przy odpowiedniej wydajności $V < V_m$. Charakterystyki tego rodzaju zależą oczywiście od reologicznych właściwości cieczy.

Proces wytłaczania może być też połączony z oddzielaniem cieczy z zawiesiny. W tym przypadku ślimak ma profil stożkowy, przez co maleje przekrój strumienia. Ściana tłoka jest dziurkowana, dzięki czemu pod działaniem nadciśnienia ΔP zachodzi filtracja cieczy. Na końcu zaś wytłaczarki odchodzi względnie sucha masa.

c. Transport hydrauliczny. Transport hydrauliczny odbywa się w sposób analogiczny do transportu pneumatycznego. Stężenie ciała stałego musi być odpowiednio niskie, aby nie wytworzyć cieczy plastycznej, ale łatwo rozdzielającą się zawiesinę.

Podobnie jak przy poziomym transporcie pneumatycznym tak i przy poziomym hydraulicznym niezbędne jest utrzymanie prędkości przepływu, większej od pewnej wartości krytycznej U_K . W przeciwnym bowiem przypadku następuje osadzanie się materiału w przewodzie. Przekrój strumienia ulega przez to zwężeniu aż do osiągnięcia w nim prędkości U_K .

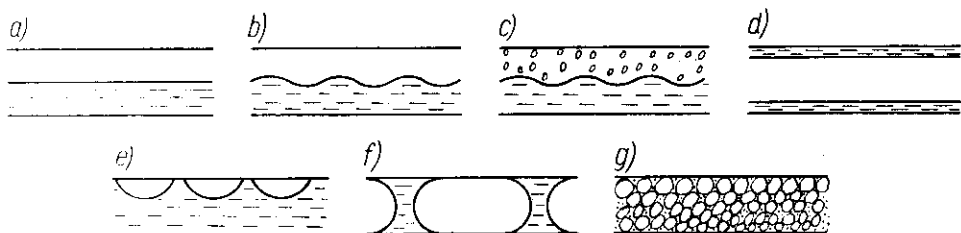
Najmniejsze zużycie energii odpowiada warunkom procesu z przeciętną prędkością krytyczną U_K w rurze. Zużycie mocy na jednostkę objętości cieczy można wyrazić w postaci

$$E_K = \frac{\Delta P}{L} U_K \quad \text{[II-256]}$$

Wartość E_K stanowi cechę charakterystyczną danego układu hydraulicznego.

f. Przepływ mieszaniny cieczy i gazu. Podczas przepływu rurą poziomą gazu i cieczy mogą zachodzić różne zjawiska zależnie od ułamka objętościowego gazu w mieszaninie C , oraz od prędkości objętościowej przepływu mieszaniny V_m (rys. II-80).

Ruch „wyrównany” (rys. II-80a) cechuje płaska powierzchnia strumienia cieczy, płynącego we współprądzie z gazem. Przy większej prędkości ma miejsce ruch „falowy” (rys. II-80b). Charakterystyczne fale na powierzchni strumienia cieczy są spowodowane różnymi prędkościami



Rys. II-80. Różne przypadki przepływu dwufazowego: ciecz-gaz

liniowymi gazu i cieczy (poślizg). Dalsze zwiększenie prędkości, powoduje ruch „falowy z mgłą” (rys. II-80c), gdzie część cieczy jest rozbita na drobne kropelki unoszone przez gaz nad powierzchnią strumienia cieczy. Jeżeli prędkość ulegnie dalszemu zwiększeniu, wówczas wystąpi ruch „warstwowy” (rys. II-80d). Ciecz płynie tu w postaci warstewki pokrywającą całą wewnętrzną powierzchnię rury. Częścią centralną zaś płynie strumień gazu wraz z rozpyloną w nim częścią cieczy.

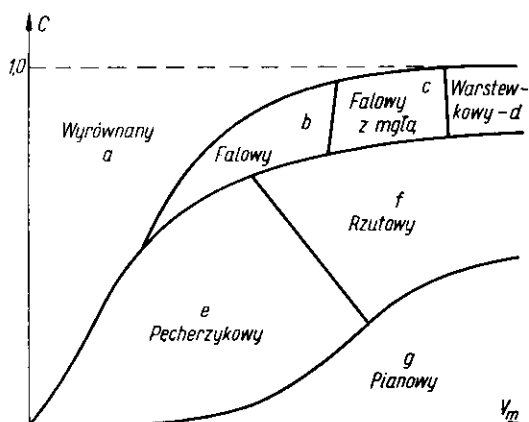
Przy większych stężeniach cieczy i umiarkowanych prędkościach ma miejsce ruch „pęcherzykowy” (rys. II-80e). Gaz płynie tu w postaci pęcherzyków wzdłuż górnej części rury. Przy nieco większej prędkości takiej mieszaniny występuje ruch „rzućkowy” — przy którym ciecz jest chlustana porcjami. Wreszcie dalsze zwiększenie prędkości powoduje ruch „pianowy”, gdzie gaz płynie w postaci pęcherzyków, lub piany w strumieniu cieczy (rys. II-80d).

Zakres występowania tych różnych rodzajów ruchu może być przedstawiony na wykresie (C, V_m) uzyskanym doświadczalnie dla danego układu. Jego charakter przedstawiono na rys. II-81. W rzeczywistości przejście od jednego rodzaju ruchu do innego nie jest ostre, ale występują regiony przejściowe.

Brak jest poza tym jeszcze uogólnień charakteryzujących występowanie tych odrębnych rodzajów ruchu.

Charakterystycznym zjawiskiem jest tu poślizg ΔU — czyli różnica prędkości liniowych gazu i cieczy w rurze. Jeżeli pozorna prędkość gazu jest U_g , a ułamek objętości w mieszaninie zajęty przez gaz w rurze jest

ϵ , wówczas U_g/ϵ — daje przeciętną prędkość liniową gazu. Analogicznie stosunek prędkości pozornej cieczy U_c — do jej ułamka objętości $(1 - \epsilon)$, to średnia prędkość liniowa cieczy w rurze $U_c/(1 - \epsilon)$. Stąd poślizg wynosi



Rys. II-81. Zakresy różnych przepływów dwufazowych

$$\Delta U = \frac{U_g}{\epsilon} - \frac{U_c}{1 - \epsilon} \quad [\text{II-257}]$$

Stwierdzono doświadczalnie (11) zależność

$$\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} = 0,60 (\epsilon \cdot \Delta U)^{0,85} \quad [\text{II-258}]$$

Za pomocą obu tych równań, można określać ułamek objętości w rurze ϵ zajęty przez gaz. Prędkości pozorne U_g i U_c to stosunki prędkości objętościowych gazu i cieczy do przekroju całej rury.

Straty ciśnienia (opory) opisywane są w każdym z regionów ruchu innego typu funkcjami (11) w części tylko znanymi. I tak dla ruchu pęcherzykowego i pianowego jest

$$\Delta P = \Delta P_{cf} \left(\frac{L}{G}, \frac{\rho_c}{\rho} \right) \quad [\text{II-259}]$$

gdzie L i G — to prędkości masowe cieczy i gazu, ρ_c i ρ — gęstości cieczy i gazu, zaś ΔP_c to strata ciśnienia jaką dałby przepływ samej tylko cieczy, ale przy prędkości masowej $(L + G)$.

W przypadku ruchu warstwowego funkcja ma następującą postać:

$$\Delta P = a G^{1/4} \left(\frac{L_R}{D} \right) \frac{G^2}{2\rho} \quad [\text{II-260}]$$

gdzie L_R i D to długość i średnica rury, zaś a — stała dla danej cieczy.

W przypadku ruchu wyrównanego i falowego jest

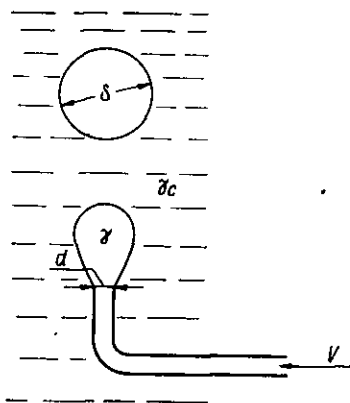
$$\Delta P = C \left(\frac{G}{G+L} \right)^{1.45} \cdot \left(\frac{L_R}{D} \right) \cdot \frac{(G+L)^2}{2\varrho} \quad [\text{II-261}]$$

gdzie C — współczynnik zależny od średnicy rury, lepkości cieczy i szorstkości ścian rury.

7. Procesy między gazem i cieczą

a. Barbotaż swobodny. Podczas wypływu gazu z kapilary zanurzonej w cieczy (rys. II-82) powstaje pęcherzyk o średnicy δ , a więc objętości

Rys. II-82. Zasada barbotażu



$\pi\delta^3/6$. Siła wyporu tego pęcherzyka ciągnąca go w górę według zależności [I-11] wynosi

$$S = \frac{\pi\delta^3}{6} (\gamma_c - \gamma) \quad [\text{II-262}]$$

gdzie γ_c — ciężar właściwy cieczy, γ — gazu.

Pęcherzyk ten jest utrzymywany na wylocie z kapilary siłą napięcia powierzchniowego, mierzoną iloczynem obwodu wylotu kapilary (πd), oraz napięcia powierzchniowego σ

$$S' = \pi d \sigma \quad [\text{II-263}]$$

gdzie d — średnica otworka kapilary.

Gdy siła wyporu przewyższy nieco siłę napięcia powierzchniowego pęcherzyk urywa się i płynie do góry. Przyjmując $S = S'$ otrzymamy graniczną średnicę płynącego pęcherzyka

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{6d\sigma}{\gamma_c - \gamma}} \quad [\text{II-264}]$$

Charakterystyczne jest, że średnica pęcherzyków nie zależy tu od prędkości objętościowej przepływu gazu V , natomiast zależy od średnicy otworka kapilary d .

Liczba N pęcherzyków powstających w jednostce czasu jest związana z prędkością objętościową gazu

$$V = \frac{\pi \delta^3}{6} \cdot N \quad [\text{II-265}]$$

Ze wzrostem prędkości objętościowej V , rosnąć będzie liczba pęcherzyków N . Będzie zatem maleć odległość jednego pęcherzyka od drugiego podczas ich ruchu w górę. Każdy jednak z pęcherzyków płynie oddzielnie i dlatego proces taki nosi nazwę barbotażu swobodnego.

b. Barbotaż łańcuchowy. Po przekroczeniu pewnej krytycznej prędkości objętościowej gazu V_K , odległość między pęcherzykami spadnie do zera. Spowoduje to powstanie łańcucha złożonego z tych pęcherzyków, stąd określenie — barbotaż łańcuchowy.

Prędkość ruchu w górę takiego łańcucha U — jest równa iloczynowi

$$U = N \cdot \delta \quad [\text{II-266}]$$

Uwzględniając to wyrażenie w równaniu [II-265], aktualnym i przy barbotażu łańcuchowym, otrzymamy

$$V = \frac{\pi}{6} \delta^2 U \quad [\text{II-267}]$$

Wyrażenie to wskazuje, że przy barbotażu łańcuchowym średnica pęcherzyków jest zależna od prędkości objętościowej przepływu gazu.

Określenie tej średnicy jest uwarunkowane znajomością prędkości ruchu pęcherzyków U . W zasadzie ruch ten jest analogiczny do opadania kul w cieczy.

W przypadku małych pęcherzyków ruch może być laminarny i wtedy aktualne jest równanie [II-58]

$$U = \frac{\delta^2 (\varrho_c - \varrho) g}{18 \mu_c} \quad [\text{II-268}]$$

gdzie ϱ_c i ϱ — to gęstości cieczy i gazu, zaś μ_c — lepkość cieczy.

W przypadku ruchu burzliwego stwierdzono (12) aktualność równania [II-60] z nieco zmodyfikowanym współczynnikiem liczbowym

$$U = 0,70 \cdot \sqrt{\frac{\delta (\varrho_c - \varrho) g}{\varrho_c}} \quad [\text{II-269}]$$

Równania te dają wykres typu przedstawionego na rys. II-83. W rejonie przejściowym między laminarnym i burzliwym obserwuje się (12) spadek prędkości przy wzroście średnicy.

Uwzględniając wyrażenia [II-268] w równaniu [II-267] otrzymamy średnicę pęcherzyków w łańcuchu płynącym ruchem laminarnym

$$\delta = \left[\frac{108 \mu_c}{\pi (\rho_c - \rho) g} V \right]^{1/4} \quad [\text{II-270}]$$

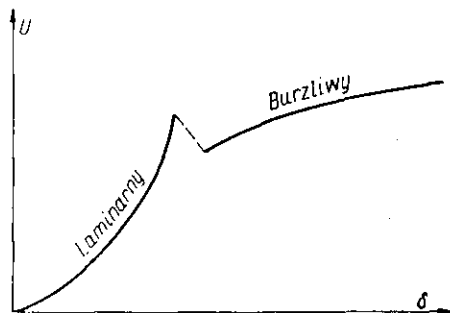
Analogicznie za pomocą równania [II-267] i [II-269] otrzymamy średnicę pęcherzyków w przypadku burzliwego przepływu łańcucha

$$\delta = \left[\frac{72 \cdot \rho_c}{\pi^2 \cdot g \cdot (\rho_c - \rho)} V^2 \right]^{1/5} \quad [\text{II-271}]$$

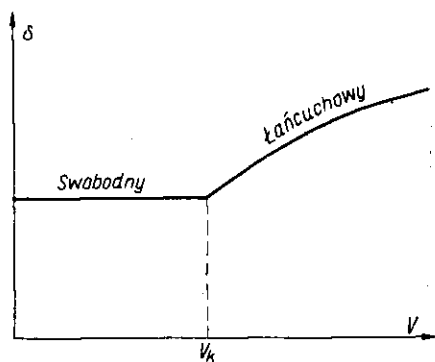
Kryterium sprawdzającym czy ruch jest laminarny, czy burzliwy może stanowić stwierdzona (12) maksymalna wielkość liczby Reynoldsa dla ruchu laminarnego

$$\text{Re} = \frac{U \cdot \delta \cdot \rho_c}{\mu_c} = 9 \quad [\text{II-272}]$$

Wystarczy dla danego przepływu gazu obliczyć δ z równania [II-270] a dalej prędkość U z równania [II-268], w założeniu, że ruch jest laminarny. O ile obliczona stąd według [II-272] liczba Reynoldsa jest mniejszą od 9, założenie to jest słuszne.



Rys. II-83. Prędkość ruchu pęcherzyków



Rys. II-84. Wielkość pęcherzyków

Na podstawie równań [II-270] lub [II-271] oraz [II-264], można sporządzić wykres wielkości pęcherzyka w zależności od prędkości objętościowej przepływu gazu. Dla $V < V_K$ wielkość ta jest stała (barbotaż swobodny). Natomiast przy $V > V_K$ średnica pęcherzyka zmienia się z prędkością objętościową gazu stosownie do równań [II-270] lub [II-271] zależnie od rodzaju ruchu (rys. II-84).

Przepływ gazu V_K rozgraniczający barbotaż swobodny od łańcuchowego może być określony przez przyrównanie aktualnych dla tego momen-

tu wyrażeni dla średnic pęcherzyków w obu rodzajach przepływu. I tak przyrównując wyrażenia [II-264] i [II-270] otrzymamy prędkość krytyczną gazu V_K , przy której barbotaż swobodny przechodzi w łańcuchowy laminarny

$$V_K = \left[\frac{0,03 \sigma^4 \cdot d^4}{\mu_c^3 (\varrho_c - \varrho) g} \right]^{1/3} \quad [\text{II-273}]$$

Analogiczne przyrównanie wyrażeni [II-264] i [II-271] daje wartości V_K dla ruchu burzliwego

$$V_K = \left[\frac{20 \cdot \sigma^5 \cdot d^5}{\varrho_c^3 (\varrho_c - \varrho)^2 \cdot g^2} \right]^{1/6} \quad [\text{II-274}]$$

W rozważaniach tych prędkość objętościowa (V , V_K) odnosiła się tylko do jednego otworka kapilary.

c. Powierzchnia międzyfazowa przy barbotażu. Znajomość powierzchni międzyfazowej odgrywa dużą rolę w szeregu procesów prowadzonych metodą barbotażu. Z pewnym przybliżeniem można ją obliczyć. Jeżeli prędkość liniowa przepływu pęcherzyków w górę jest U , wtedy czas przepływu przez jednostkę wysokości słupa cieczy jest $(1/U)$. Ponieważ w jednostce czasu powstaje N pęcherzyków łańcucha, stąd na wysokości jednostki słupa cieczy znajdzie się (N/U) pęcherzyków (pochodzących z jednej kapilary).

Ponieważ powierzchnia jednego pęcherzyka jest $(\pi \delta^2)$, stąd łączna powierzchnia szeregu pęcherzyków znajdujących się na jednostce wysokości słupa cieczy jest

$$F_1 = \frac{N \pi \delta^2}{U} \quad [\text{II-275}]$$

Uwzględniając wyrażenie [II-265] dla liczby pęcherzyków N , otrzymamy stąd

$$F_1 = \frac{6V}{U \delta} \quad [\text{II-276}]$$

Wyrażenie to podaje wielkość powierzchni międzyfazowej na jeden otwór bełkotki i jednostkę wysokości słupa cieczy.

W przypadku barbotażu swobodnego określimy δ według równania [II-264] zaś U — według równań [II-269] i [II-268].

Natomiast w przypadku ruchu łańcuchowego, dzięki aktualnej tu zależności [II-267] wyrażenie [II-276] sprowadza się do postaci

$$F_1 = \pi \delta \quad [\text{II-277}]$$

Znając liczbę otworów w bełkotce n na 1 m^2 podstawy słupa cieczy, możemy wyrazić iloczynem (nF_1) powierzchnię międzyfazową na 1 m^3 cieczy.

d. Straty ciśnienia przy barbotażu. Wytworzenie małego pęcherzyka wymaga pewnego nadciśnienia zawartego w nim gazu w stosunku do otaczającej go cieczy, dla pokonania sił napięcia powierzchniowego.

Na obwodzie przekroju pęcherzyka o promieniu r — równym $(2\pi r)$, działa siła napięcia powierzchniowego $(2\pi r\sigma)$. Siła ta usiłuje zredukować objętość pęcherzyka. Przeciwdziała temu przeciwcisnienie wewnątrz pęcherzyka Δp . Wywołuje ono parcie na przekroje pęcherzyka równe iloczynowi tego przekroju (πr^2) i nadciśnienia Δp , czyli $(\Delta p \cdot \pi r^2)$.

W stanie równowagi sił parcia i napięcia powierzchniowego jest zatem

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 \Delta p \quad [\text{II-278}]$$

Skąd otrzymuje się

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad [\text{II-279}]$$

Jest to sformułowanie prawa Laplace'a według którego ciśnienie wewnątrz fazy rozproszonej jest zawsze wyższe niż wewnątrz fazy ciągłej.

Podczas wypływu pęcherzyka przez otwór (lub dna z otworkami) o średnicy d — w pierwszej chwili powstaje pęcherzyk o tej samej średnicy (a potem dopiero rośnie do wielkości δ). Stąd do wytworzenia tego pęcherzyka konieczne jest nadciśnienie Δp_0 , stosownie do formuły [II-279]

$$\Delta p_0 = \frac{4\sigma}{d} \quad [\text{II-280}]$$

To nadciśnienie w stosunku do otaczającej cieczy może być znaczne w przypadku otworów o małej średnicy d .

Gaz barbotażowy musi też pokonać ciśnienie statyczne słupa cieczy Δp_s w aparacie

$$\Delta p_s = h \cdot \gamma_c \quad [\text{II-281}]$$

gdzie h — wysokość słupa cieczy, γ_c — jej ciężar właściwy.

Wreszcie dochodzą jeszcze straty ciśnienia na pokonanie oporów przepływu przez otworki belkotki (dna dziurkowanego), które można przedstawić następująco (stosownie do rozdz. 1.5):

$$\Delta p_z = \varphi \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho \quad [\text{II-282}]$$

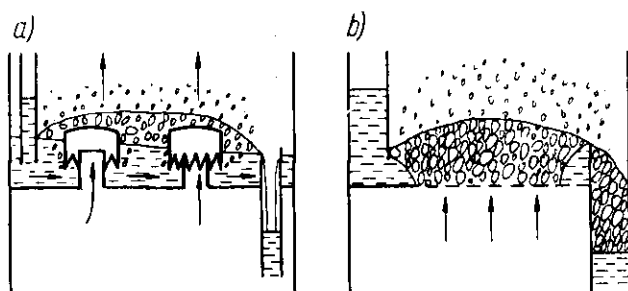
gdzie: u — prędkość liniowa gazu w otworze, zaś φ — współczynnik charakterystyczny dla danego układu.

Pełne straty ciśnienia gazu podczas barbotażu wyrażą się stąd następująco:

$$\Delta p_B = \Delta p_0 + \Delta p_s + \Delta p_z = \frac{4\sigma}{d} + h \cdot \gamma_c + \varphi \frac{u^2 \rho}{2} \quad [\text{II-283}]$$

Wyrażenie to oznacza nadciśnienie gazu wlotowego w stosunku do opuszczającego aparatu. Może być ono znacznie wyższe od ciśnienia statycznego Δp_s cieczy, zwłaszcza w przypadku małych otworków w bełkotce.

e. Hydraulika półek barbotażowych. Półka stanowi typowy przykład urządzenia barbotażowego. Ciecz dostaje się na nią przelewem (rys. II-85) i płynie w poprzek półki do przelewu na niższą półkę. Gaz dostaje się przez otwory nakryte kapslami (rys. II-85a). Kapsle mają wycięcia na obwodzie rozdzielające gaz na małe pęcherzyki. W przypadku półki siatowej (rys. II-85b) para dostaje się do cieczy przez małe otworki w dnie półki. Siły napięcia powierzchniowego i nadciśnienie gazu zapobiegają spływaniu cieczy przez te otworki.



Rys. II-85. Hydrodynamika półki barbotażowej

Faza gazowa posiada nadciśnienie pod półką, co wywołuje charakterystyczne obniżenie poziomu cieczy pod kapslami, a stąd wytworzenie pęcherzyków odpowiedniej wielkości.

Znaczną część przestrzeni nad cieczą zajmuje piana, a nad nią krople cieczy posuwane przez gaz. Ciecz wykazuje gradient hydrauliczny, tj. spadek jej poziomu w kierunku przepływu.

Przy zbyt dużej prędkości gazu, lub cieczy następuje „zalanie” półki charakteryzujące się zwiększeniem spadku ciśnienia gazu. Ciecz nagromadza się na półkach, wskutek przekroczenia przepustowości przelewów. Silne jest też poruszanie cieczy przez gaz i przerzucanie jej na wyższą półkę, co znacznie zakłóca wielostopniowy proces biegnący w aparacie.

Prędkość pozorna przepływu gazu U_z (liczona na całą powierzchnię półki) może być określona za pomocą równania

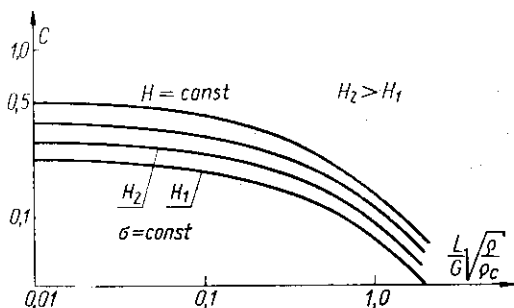
$$U_z = C \sqrt{\frac{\rho_c - \rho}{\rho}} \quad [\text{II-284}]$$

gdzie współczynnik C jest funkcją kilku parametrów

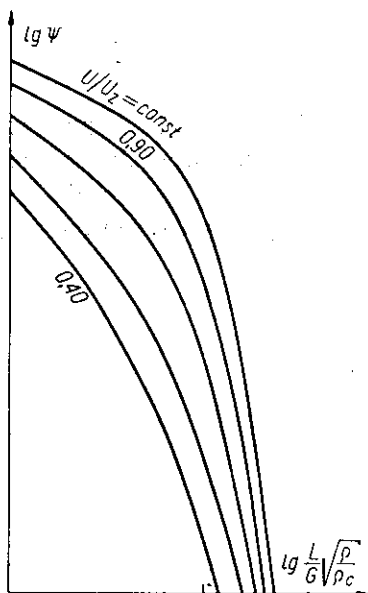
$$C = f\left(H, \sigma, \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_c}}\right) \quad [\text{II-285}]$$

przy czym H oznacza odległość półek od siebie, σ , ϱ_c , L — napięcie powierzchniowe, gęstość i prędkość masową cieczy zaś ϱ , G — gęstość i prędkość masową gazu.

Charakter tej funkcji przedstawiono na rys. II-86. Stąd można określać maksymalne prędkości liniowe pary, a zatem i średnicę kolumny półkowej dla określonej wydajności.



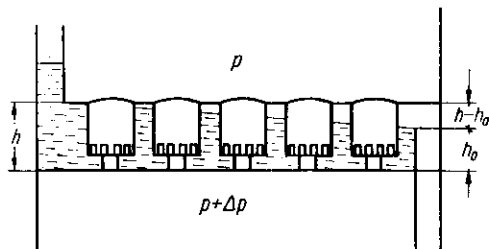
Rys. II-86. Kryteria prędkości gazu na półce



Rys. II-87. Kryteria porywania cieczy

Stopień porywania cieczy przez parę Ψ można określić stosunkiem ilości cieczy porwanej e do ilości ogólnej $(L + e)$. Jest on funkcją kilku parametrów

$$\Psi = \frac{e}{L + e} = f\left(\frac{U}{U_z}, \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\varrho}{\varrho_c}}\right) \quad [\text{II-286}]$$



Rys. II-88. Gradient hydrauliczny

której charakter przedstawiono na rys. II-87. Przez U — oznacza się tu aktualną prędkość pary (pozorną), zaś U_z — odpowiadającą zalewaniu przy danym stosunku (L/G) .

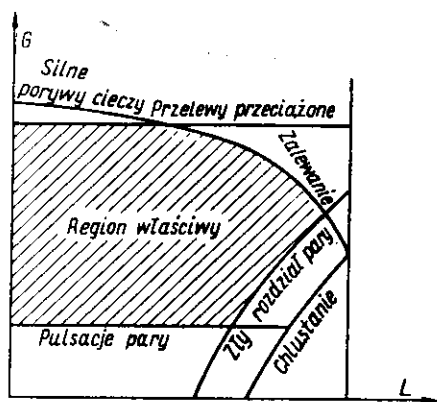
Na półce występuje gradient hydrauliczny w cieczy, czyli spadek poziomu (rys. II-88). Jest on spowodowany oporami stworzonymi przez kapsle. Jeżeli gradient ten jest za wysoki, następuje nierównomierny przepływ gazu przez kapsle, a nawet w części kapsli przepływ gazu może być wstrzymany, jeżeli ciśnienie statyczne spiętrzonej na nich cieczy przewyższy nadciśnienie gazu na danej półce.

Na zasadzie rozważań hydromechanicznych można określić różnicę ($h - h_0$) czyli spiętrzenie cieczy z równania

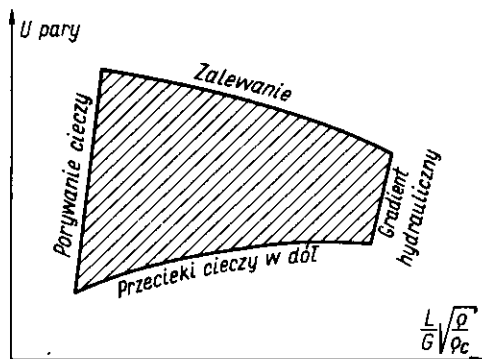
$$h^3 - h_0^3 = KV^2n \quad [\text{II-287}]$$

gdzie K — stała, V — prędkość objętościowa cieczy, zaś n — liczba rzędów kapsli w poprzek kierunku przepływu.

Z charakteru tej zależności wynika też, że im wyższy poziom h_0 , tym mniejsze jest spiętrzenie cieczy ($h - h_0$).



Rys. II-89. Charakterystyka półki kapslowej



Rys. II-90. Charakterystyka półki sitowej

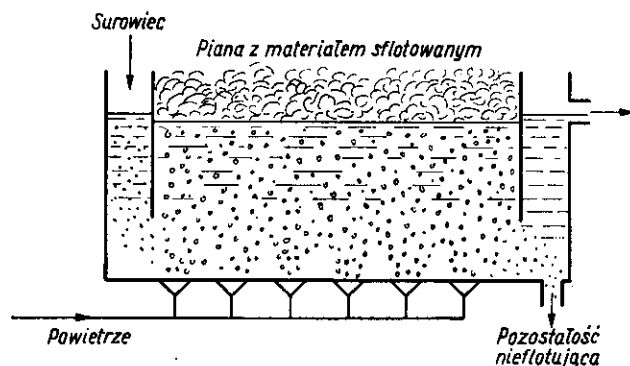
Z omówionych ograniczeń wynika charakterystyka półki kapslowej (rys. II-89). Wskazuje ona (pole kreskowane) jaki reżim należy wybrać aby uniknąć zalewania, zbyt dużego gradientu hydraulicznego (złego rozdziału gazu), lub innych niepożądanych zjawisk, a więc np. występujących pulsacji gazu zbyt małym jego przepływie i chłustania cieczy.

Analogiczną charakterystykę dla półki sitowej przedstawiono na rys. II-90. Zakres użyteczny (pole kreskowane) jest tu ograniczony również zalewaniem (spiętrzeniem cieczy na półce), porywaniem cieczy przez gaz, gradientem hydraulicznym i zjawiskiem przeciekania cieczy przez otwórki półki sitowej (przy bardzo małych przepływach gazu).

f. Zasady flotacji. Proces flotacji, czyli wzbogacenia rud wiąże się z barbotażem. Mieszanina rozdrobnionej rudy i złoża wprowadzona jest

w postaci zawiesiny wodnej do zbiornika, w którym zachodzi barbotaż powietrza (rys. II-91). Przy zetknięciu się ziarn z pęcherzykami powietrza, zależnie od zwilżalności tych ziarn mogą zachodzić różne połącze-

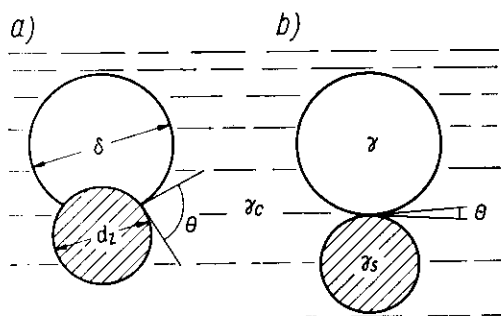
Rys. II-91. Zasada flotacji



nia przedstawione na rys. II-92. W przypadku słabej zwilżalności (rys. II-92a) określonej dużym kątem zwilżania Θ (między stycznymi w punkcie zetknięcia trzech faz), obwód zwilżony ($\pi \cdot d$) jest dość duży. Stąd siła napięcia powierzchniowego będzie większa od ciężaru ziarna

$$\pi d \sigma > \frac{\pi \delta_s^3}{6} (\gamma_s - \gamma_c) \quad [\text{II-288}]$$

gdzie γ_s i γ_c — ciężary właściwe ciała stałego i cieczy, zaś δ_s — średnica ziarna.



Rys. II-92. Interpretacja flotacji

Stąd też utworzony agregat (ziarno—pęcherzyk) nie ulegnie rozerwaniu. Jeżeli średnica ziarn δ_s jest wystarczająco mała, w porównaniu ze średnicą pęcherzyków powietrza δ , wówczas wypór pęcherzyka będzie większy niż ciężar ziarna

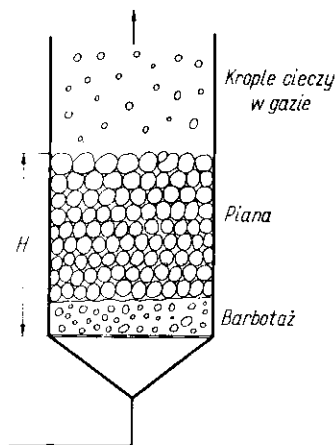
$$\frac{\pi \delta^3}{6} (\gamma_c - \gamma) > \frac{\pi \delta_s^3}{6} (\gamma_s - \gamma_c) \quad [\text{II-289}]$$

Pod wpływem różnicy tych sił pęcherzyk wraz z przyczepionym do niego ziarnem będzie wypływał do góry, zbierając się w pianie na powierzchni cieczy skąd może być usunięty.

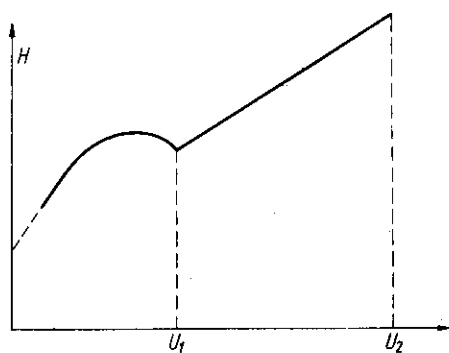
Składnik dobrze zwilżalny przez ciecz (rys. II-91b) wykazuje mały kąt θ , a więc bardzo mały obwód na zetknięciu ziarna z pęcherzykiem. Stąd siła napięcia powierzchniowego będzie mniejsza od ciężaru ziarna. A zatem utworzony agregat (ziarno—pęcherzyk) ulegnie rozerwaniu. Ziarna składnika dobrze zwilżalnego nie będą zatem unoszone z pęcherzykami powietrza, ale będą tonąć zbierając się na dnie aparatu.

Aby uzyskać sprawne rozdzielanie składników stałych, należy materiał surowy drobno zemleć i stworzyć warunki różnej ich zwilżalności przez ciecz. Osiąga się to przez dodatki tzw. kolektorów (małe dodatki olejów, nafty, różnych soli, zmiany kwasowości), które działają selektywnie powodując zwilżanie przez ciecz tylko jednego składnika stałego. Działanie ich omawia chemia zjawisk powierzchniowych. Dobór odpowiedniego kolektora stanowi zasadnicze zagadnienie tego procesu. Mając szereg selektywnie działających kolektorów można rozdzielać mieszaniny wieloskładnikowe w procesie flotacji wielostopniowej.

Poza tym dodaje się też środki pianotwórcze, w celu wytworzenia trwałej piany na powierzchni cieczy, tak aby możliwe było jej zebranie wraz z zawartym w niej składnikiem.



Rys. II-93. Proces pianowy



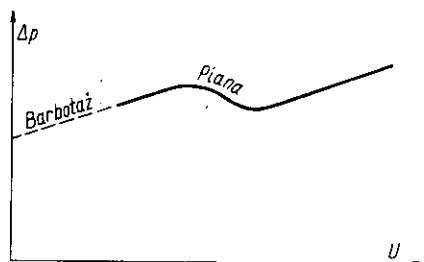
Rys. II-94. Wysokość piany

g. Metoda pianowa. Podczas przepływu gazu przez warstwę cieczy znajdującą się w zbiorniku z dnem dziurkowanym (na półce sitowej) ma miejsce barbotaż. Przy zwiększeniu jednak prędkości przepływu następuje przejście części cieczy w warstwę piany. Piana ta może być nie trwałą tzn. natychmiast zniknąć przy wstrzymaniu przepływu gazu, lub

też w części trwałej, zależnie od napięcia powierzchniowego. Nad warstwą piany (rys. II-93) tworzy się zwykle sfera bryzgów cieczy.

Stwierdzono¹³⁾, że ze wzrostem prędkości gazu wysokość piany rośnie (rys. II-94), a jednocześnie maleje sfera barbotażu, aż do zupełnego jej zaniku. Przy pewnej pozornej prędkości powietrza U_K (ok. 1 m/sek w układzie: powietrze—woda), następuje zmiana struktury piany. Początkowo

Rys. II-95. Straty ciśnienia w pianie



duże, nieruchliwe pęcherze piany, ulegają teraz zmianie na pęcherzyki drobne o wysokiej ruchliwości. Tej zmianie struktury piany towarzyszy chwilowe zmniejszenie jej objętości, dalsze zwiększenie przepływu gazu powoduje jednak już regularny prostoliniowy wzrost objętości piany. Jednocześnie rośnie intensywność wybrygów cieczy z piany, aż przy pewnej prędkości pozornej U_2 — następuje wyrzucenie cieczy z aparatu.

Zwiększenie przepływu gazu powoduje charakterystyczne straty ciśnienia (rys. II-95). Ciśnienie wzrasta od wartości początkowej zależnej od wielkości otworków w dnie, stosownie do praw barbotażu [II-283]. W regionie pianowym występuje dalszy wzrost, a następnie spadek w regionie prędkości krytycznej U_K zmiany rodzaju piany. Po tym następuje wzrost spowodowany oporami rosnącego słupa.

h. Atomizacja cieczy. Rozpylenie lub atomizacja cieczy polega na wytworzeniu cienkich strumyków o bardzo małym przekroju, które działaniem sił napięcia powierzchniowego ulegają rozerwaniu na drobne kropelki.

Objętość kropki o średnicy d jest równa objętości odcinka strumienia o długości L i średnicy D

$$\frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot L \quad [\text{II-290}]$$

Energia powierzchniowa mierzy się iloczynem powierzchni i napięcia powierzchniowego σ . Wartość ta dąży do minimum, a więc trwalszy jest układ o mniejszej powierzchni. Jeżeli mają powstać kropelki z odcinków strumienia musi być

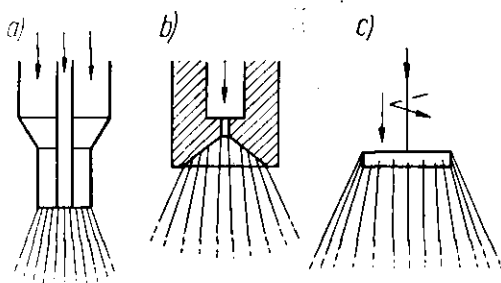
$$\sigma \cdot \pi d^2 \leq \sigma \pi D L \quad [\text{II-291}]$$

Dzieląc przez siebie równanie [II-291] i [II-290] otrzymamy wielkość powstających samorzutnie kropli d ze strumienia o średnicy D

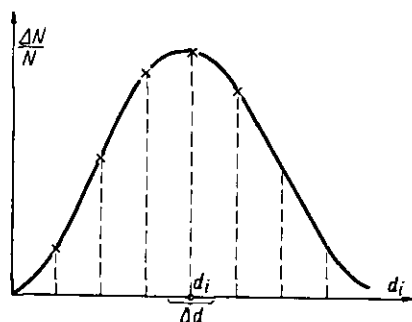
$$d \geq \frac{3}{2} D \quad [\text{II-292}]$$

Jeżeli chcemy wytworzyć krople mniejsze, konieczny jest układ energii na pracę wytworzenia większej powierzchni właściwej (głównie energii kinetycznej), kosztem której duże krople ulegają deformacji i podzieleniu na krople małe.

Wkład energii przejawia się w nadciśnieniu cieczy w urządzeniu rozpylającym Δp .



Rys. II-96. Metody atomizacji cieczy



Rys. II-97. Rozdział wielkości kropli w strumieniu

Stosuje się trzy metody atomizacji (rys. II-96). Pierwsza z nich — dwupłynowa (rys. II-96a), stosuje drugi płyn (np. powietrze), które pomagają w wytworzeniu cienkich strumyków cieczy. Druga stosuje dyszę ciśnieniową (rys. II-96b), gdzie ciecz wypływa z otworka lub szczeliny przybierając postać stożka, lub wachlarza złożoną z cienkich strumyczków. Trzecia metoda (rys. II-96c) polega na działaniu szybko wirującego talerza, z którego ciecz jest wyrzucana działaniem sił bezwładności tworząc strumyki dzielące się następnie na krople.

Krople w strumieniu nie mają jednakowej wielkości, ale występuje charakterystyczna zależność liczby kropli od ich wielkości, zgodnie z prawami statystyki. Cały zakres średnic kropli można podzielić na równe odcinki Δd (rys. II-97). Ogólna liczba kropli w jednostce masy strumienia niech wynosi N . Dla każdego zaś z przedziałów przypada ich liczba ΔN (o przeciętnej średnicy $d \pm \Delta d/2$). Wyniki doświadczalnego pomiaru ΔN dają krzywą analogiczną do krzywej „różniczkowej” z analizy sitowej. Występuje maksimum liczebności kropli w pewnym zakresie wokół śred-

nicy d_0 . Przebieg takiej krzywej można przedstawić równaniem statycznym tzw. normalnego rozdziału Gaussa

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(\frac{-u^2}{2}\right) \quad [\text{II-293}]$$

Dobrą zgodność z tym równaniem osiąga się zwłaszcza gdy za zmienną niezależną przyjąć: $\ln d$ (a nie d), a więc gdy na osi odkłada się regularnie zmiany $\Delta \ln d$. Wtedy „odchylenie standartowe” jest określone następująco:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\ln d_i - \ln \bar{d})^2}{n - 1} \quad [\text{II-294}]$$

gdzie d_i to przeciętna średnica w danej próbce ($\Delta N, \Delta \ln d$) zaś \bar{d} — to wartość średnia (średnia arytmetyczna $\ln d_i$) z dużej liczby próbek n . Wartość u — ma tu następujące znaczenie

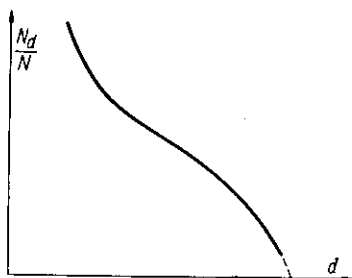
$$u = \frac{\ln d_i - \ln \bar{d}}{\sigma} \quad [\text{II-295}]$$

Stosuje się też równanie empiryczne o postaci

$$\Delta N = a d^2 \cdot \Delta d \cdot \exp(-b d^c) \quad [\text{II-296}]$$

które jednak wymagają znajomości stałych a, b, c .

Rys. II-98. Rozdział kropli w strumieniu



Rozdział kropli można też przedstawić w postaci „krzywej całkowitej” (rys. II-98). Podaje ona liczbę kropli N_d (z ogólnej liczby N) mających średnicę większą od d . Jej przebieg można określić przez całkowanie równania [II-293]:

$$\frac{N_d}{N} = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = 1 - F(u) \quad [\text{II-297}]$$

Wartość funkcji $F(u)$ — można znaleźć w tablicach statystycznych (u — odpowiada wartości d , od której N_d kropli ma średnicę większą).

Dla celów praktycznych dogodnie jest stosować pojęcie średniej zastępczej wielkości kropli d_z , takiej w której stosunek powierzchni do objętości jest taki sam jak w całym strumieniu kropli

$$d_z = \frac{\sum d^3 \cdot \Delta N}{\sum d^2 \cdot \Delta N} \quad [\text{II-298}]$$

Obliczenie d_z jest zatem oparte na znajomości krzywej rozdziału. Stąd powierzchnia właściwa strumienia cieczy (na jednostkę jej objętości) będzie taka jak dla kropli, czyli

$$a = \frac{6}{d_z} \quad [\text{II-299}]$$

Wartość d_z może być ujęta metodą analizy wymiarowej w równanie kryterialne

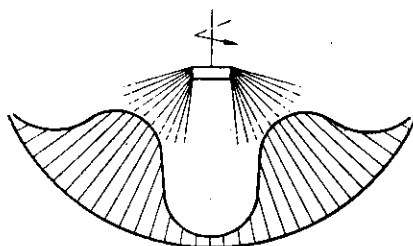
$$\frac{d_z}{D} = \Phi \left(\frac{\rho V}{\mu D}, \frac{\rho V^2}{\sigma D^3}, \dots \right) = \Phi(\text{Re}_z, \text{We}, \dots) \quad [\text{II-300}]$$

gdzie D — średnica dyszy, ρ , μ , σ — to gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe cieczy, zaś V — to prędkość objętościowa przepływu cieczy. Ułamek $(\rho V / \mu \cdot D)$ to zmodyfikowana liczba Reynoldsa Re_z , zaś $(\rho V^2 / \sigma D^3)$ jest określany mianem liczby Webera.

Dla dyszy ciśnieniowej (ze spiralą wewnętrzną) funkcję tę przedstawia równanie

$$\frac{d_z}{D} = C \cdot \text{Re}_z^{-0,1} \text{We}^{-0,38} \quad [\text{II-301}]$$

gdzie C — to stała dla danej dyszy.



Rys. II-99. Charakterystyka kierunkowa atomizera

Dla atomizera z tarczą wirującą o średnicy D i wykonującą n — obrotów na jednostkę czasu jest

$$\frac{d_z}{D} = C \text{Re}_z^{0,2} \cdot \text{We}^{-0,1} \left(\frac{V}{n D^3} \right)^{0,6} \quad [\text{II-302}]$$

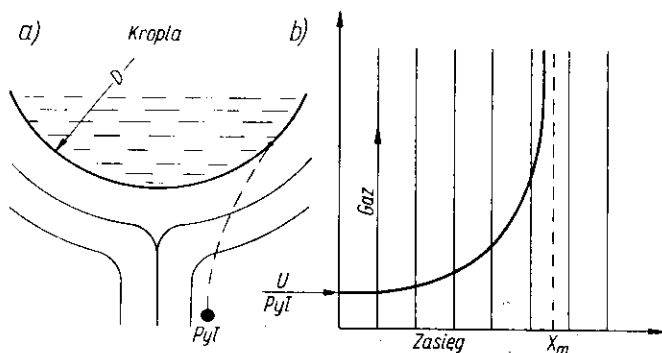
Straty ciśnienia w dyszy rozpylającej (skąd wynika zużycie energii) można przedstawić równaniem kryterialnym

$$\frac{\Delta P D^4}{\rho V^2} = c \text{Re}^m \quad [\text{II-303}]$$

gdzie stałe c, m — zależą od rodzaju atomizera.

Prędkości masowe przepływu cieczy w strumieniu rozpylanym nie są jednakowe we wszystkich kierunkach jak to wskazuje charakterystyka (rys. II-99) dla atomizera z wirującą tarczą.

i. **Mokre odpylanie i odemglanie gazu.** Mokre odpylanie i odemglanie gazu polega na zetknięciu strumienia tego gazu z cieczą. Można tu stosować zasadę barbotażu, atomizacji cieczy, lub kolumn wypełnionych.



Rys. II-100. Zasada mokrego odpylania

Pylinki osiadają na powierzchni cieczy i są na niej zatrzymywane pod działaniem napięcia powierzchniowego.

Ruch pylinek w strumieniu w kierunku powierzchni cieczy może być spowodowany kilku przyczynami. Pylinki o wymiarach $d > 2$ mikronów, poruszają się głównie pod działaniem sił bezwładności. Ruch pylinek mniejszych jest spowodowany siłami dyfuzyjnymi i elektrostatycznymi. Dyfuzja ta jest bardzo powolna (wskutek jednak dużych wymiarów tych pylinek względem cząsteczek gazu), a stąd ich wymywanie jest mało efektywne.

Stosunkowo najlepiej jest poznane wymywanie pylinek w zakresie sił bezwładności pod działaniem rozpylonej cieczy.

Średnica kropli cieczy D jest duża w porównaniu ze średnicą pylinek d . Gaz zapyłony ma prędkość U — względem rozpryskiwanych, czy też opadających kropli (rys. II-100).

Warunkiem zderzenia się pylinki z kroplą jest odpowiednie usytuowanie pylinki względem tej kropli, pozwalając na jej przebicie się przez

poprzeczny strumień gazu i dotarcie do powierzchni (rys. II-100). Jak wskazano na rys. II-100b istnieje maksymalny zasięg X_m dla pylinki rzuconej z prędkością u do poprzecznego strumienia gazu. Zasięg ten można obliczyć, gdyż siła oporu ośrodka R — musi być równą iloczynowi masy pylinki i jej przyspieszenia (ujemnego)

$$R = -m \frac{dU_x}{dX} \quad [\text{II-304}]$$

Opór R — według prawa Stokesa jest równy iloczynowi $(3\pi\mu dU_x)$. Masa zaś pylinki wynosi $(\rho_s \pi d^3/6)$. Stąd otrzymujemy równanie

$$\frac{dU_x}{U_x} = \left(\frac{18\mu}{d^2\rho_s} \right) d\tau = K d\tau \quad [\text{II-305}]$$

gdzie K — oznacza ułamek w nawiasie.

Po scałkowaniu tego równania otrzymamy

$$U_x = U_0 \cdot e^{-Kx} \quad [\text{II-306}]$$

gdzie U_0 — początkowa prędkość pylinki (w kierunku poprzecznym do strumienia).

Stąd można określić drogę X w tym kierunku przebytą przez pylinkę (zasięg)

$$X = \int U_x d\tau = \frac{U_0}{K} (1 - e^{-Kx}) = \frac{U_0 - U_x}{K} \quad [\text{II-307}]$$

Maksymalny zasięg odpowiada warunkowi $U_x = 0$, skąd wynika

$$X_m = \frac{d^2 U_0 \rho_s}{18 \mu} \quad [\text{II-308}]$$

Ważnym parametrem jest stosunek tego maksymalnego zasięgu (odległości od powierzchni kropki X_m) do średnicy tej kropki — czyli tzw. efekt bezwładności

$$\psi = \frac{X_m}{D} \quad [\text{II-309}]$$

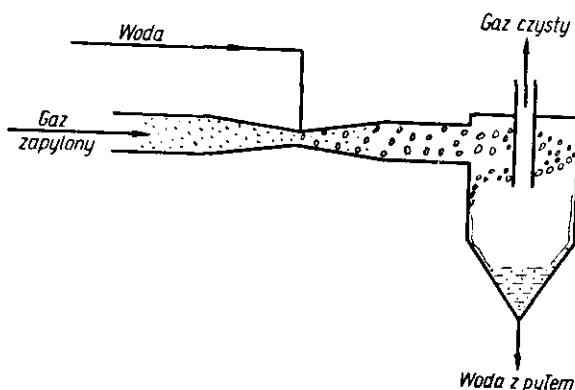
Doświadczenie wykazuje, że tylko część zderzeń kropki z pylinkami leżącymi w jej zasięgu X_m jest efektywna, tj. pył pozostaje na kropki. Efektywność zderzeń η (ułamek zderzeń) może być przedstawiona następująco:

$$\eta = a \sqrt{\psi} = a \cdot d \sqrt{\frac{U_0 \rho_s}{18 \mu D}} \quad [\text{II-310}]$$

gdzie a — stała dla danego układu.

Wyrażenie to wskazuje, że efektywność wymywania rośnie ze wzrostem wielkości pylinek i zmniejszeniem średnicy kropki.

j. Odpylanie w skruberze Venturiego. Szczególnym przypadkiem urządzenia do mokrego odpylania jest skruber Venturiego (rys. II-101). Jeżeli do miejsca zwężenia na rurze z przepływającym zapyłonym gazem („dy-



Rys. II-101. Skruber Venturiego

sza Venturiego”) doprowadzamy ciecz, wówczas następuje jej atomizacja w tym miejscu. Pylinki osiadają na kropkach, które można już łatwo usunąć w cyklonie.

Średnica zastępcza kropki d_z określa równanie empiryczne typu

$$d_z = \frac{a}{u} + b \left(\frac{V_c}{V_g} \right)^c \quad [\text{II-311}]$$

gdzie u — prędkość liniowa gazu w zwężeniu, (V_c/V_g) — stosunek objętości cieczy do objętości gazu.

Efektywność odpylania w skruberze Venturiego jest określana podobnie jak w cyklonach jako stosunek ilości usuniętego pyłu, do ilości pyłu w gazie wlotowym

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad [\text{II-312}]$$

gdzie C_0 — stężenie pyłu na wlocie, zaś C — stężenie pyłu na wylocie z aparatu.

Charakterystyka tego typu dla skrubera jest podobna jak dla cyklonu (rys. II-29). Szybki spadek efektywności ma zwykle miejsce przy średnicy pylinek mniejsze od 2 mikronów.

Można wysnuć wnioski co do wpływu pewnych parametrów na sprawności skrubera. Jeżeli kropka o średnicy D , a więc przekroju $(\pi D^2/4)$, prze-

bywa drogę dL , opisuje wówczas objętość $(\pi D^2/4) dL$. Objętość samej kropli wynosi $(\pi D^3/6)$, więc w objętości V_c zawarta jest liczba kropli $(6V_c/\pi D^3)$. Wszystkie te krople opisują objętość

$$dV = \left(\frac{6V_c}{\pi D^3} \right) \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) dL = \frac{3}{2} \frac{V_c}{D} dL \quad [\text{II-313}]$$

W tej objętości zawarte jest (CdV) pyłu. Z tego pyłu jednak tylko η będzie usunięte $(\eta \cdot C \cdot dV)$. Tę samą ilość pyłu zatrzymanego można określić jako iloczyn objętości gazu V_g i ubytku stężenia pyłu — dC . Otrzymamy stąd równanie różniczkowe

$$-V_g dC = \frac{3}{2} \frac{V_c}{R} \cdot \eta C dL \quad [\text{II-314}]$$

Całkując to równanie w granicach początkowego C_0 i końcowego stężenia pyłu C_1 i efektywnej drogi kropli L otrzymamy

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{3}{2} \eta \left(\frac{V_c}{V_g} \right) \cdot \frac{L}{D} \quad [\text{II-315}]$$

Stąd zaś stosownie do definicji [II-312] otrzymamy sprawność odpylania

$$E = 1 - \exp \left(-\frac{3}{2} \eta \frac{V_c}{V_g} \frac{L}{D} \right) \quad [\text{II-316}]$$

Stosownie do równania [II-310] efektywność η jest proporcjonalna do pierwiastka z efektu bezwładności Ψ' . Ponieważ stosunek (L/D) jest wielkością stałą dla danych warunków pracy dyszy, więc ostatecznie możemy przedstawić sprawność odpylania następująco:

$$E = 1 - \exp \left(-K \frac{V_c}{V_d} \sqrt{\Psi'} \right) \quad [\text{II-316a}]$$

gdzie K — to wielkość stała w danym układzie.

k. Ruch kropli cieczy w cieczy. Jeżeli ciecz wypływa przez kapilarę, lub otworek o średnicy d — do drugiej cieczy (ciągłej) i wzajemnie nierozpuszczalnej pozostają krople o określonej wielkości ($\delta \neq d$), płynąc w dół, lub w górę zależnie od różnicy ciężarów właściwych obu cieczy. W zasadzie jest to proces analogiczny do barbotażu. Stąd też aktualne jest wyrażenie [II-264] dla średnic swobodnie płynących kropli

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{6\sigma d}{\gamma_c - \gamma_r}} \quad [\text{II-317}]$$

gdzie γ_r — to ciężar właściwy cieczy rozproszonej (kropli), zaś γ_c — cieczy ciągłej.

Gdy $\gamma_r > \gamma_c$ — kropelki będą opadały, a gdy $\gamma_r < \gamma_c$ — będą się wznosiły.

Prędkość opadania, lub wznoszenia się kropli cieczy wyraża się równaniami nieco różniącymi się od równań dla opadania ciał stałych. Jest to spowodowane deformacją i pulsacjami kropli w czasie ich ruchu oraz cyrkulacją cieczy wewnątrz kropli spowodowaną tarciem.

Doświadczenie wykazuje (14), że przy laminarnym ruchu kropli ich prędkości wyraża równanie

$$u = \frac{d^2(\gamma_c - \gamma_r)}{18\mu_c} \left[\frac{0,9 \cdot \gamma_c^{0,04}}{(\gamma_c - \gamma_r)^{0,2}} \right] \quad [\text{II-318}]$$

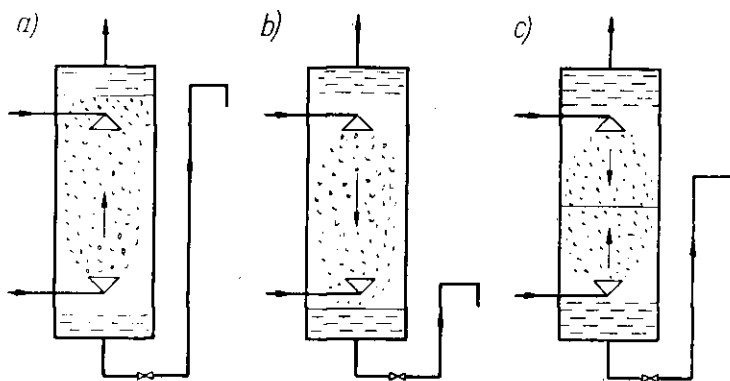
a więc wyraz w nawiasie kwadratowym wyraża odchylenie od prawa Stokesa.

Natomiast przy ruchu burzliwym występuje analogicznie odchylenie od prędkości wyrażonej prawem Newtona

$$U = 1,74 \sqrt{\frac{d(\gamma_c - \gamma_r) \cdot g}{\gamma_c}} \left[\frac{0,75 \cdot \gamma_c^{0,02}}{(\gamma_c - \gamma_r)^{0,1}} \right] \quad [\text{II-319}]$$

Dla regionu pośredniego równania są bardziej skomplikowane.

1. Przeciwnieprądowy przepływ dwóch cieczy. Do kolumny (rys. II-102) wprowadza się od góry przez belkotkę (rurę dziurkowaną) ciecz cięższą, zaś od dołu ciecz lżejszą. Ciecze nie mieszają się ze sobą, stąd następuje



Rys. II-102. Przeciwnieprądowy przepływ dwóch cieczy

ich przeciwnieprądowy przepływ. W górnej i dolnej części kolumny następuje odpływ tych cieczy z aparatu. Układ taki ma duże znaczenie w procesie ciągłej ekstrakcji.

W aparacie musi wytworzyć się powierzchnia międzyfazowa rozgraniczająca warstwę cieczy cięższej od lżejszej. Poziom powierzchni międzyfazowej może być regulowany zmianą położenia rury przelewowej odprowadzającą cięższą ciecz lub zaworem na tej rurze. Od ustawienia tej powierzchni zależeć będzie, która z cieczy wystąpi w postaci rozproszonej.

W przypadku (rys. II-102a) wysokiego poziomu powierzchni międzyfazowej rozproszeniu ulega ciecz lżejsza, której krople płyną w górę, aż do powierzchni międzyfazowej, znikając w ciągłej fazie lżejszej. Ciecz cięższa wypływa z otworków bełkotki do ciągłej fazy złożonej z tej samej cięższej cieczy i dlatego nie pojawiają się krople tej cieczy.

W przypadku (rys. II-102b) niskiego poziomu powierzchni międzyfazowej, poniżej dolnej bełkotki, rozproszeniu ulega ciecz cięższa, której krople opadają do dołu, mijają dolną bełkotkę i rozplývają się w ciągłej, cięższej fazie.

Wreszcie w przypadku ustawienia powierzchni międzyfazowej pomiędzy bełkotkami (rys. II-102c) poniżej tej powierzchni mamy ruch w górę kropli cieczy lżejszej, zaś powyżej tej powierzchni opadanie kropli cieczy cięższej. Mamy tu zatem dwa strumienie kropli, jeden opadający, a drugi wznoszący się. Oba strumienie spotykają się na powierzchni międzyfazowej i zanikając tworzą fazy ciągłe, opuszczające aparat.

Wybór spośród tych metod zetknięcia faz ciekłych jest uwarunkowany względami kinetycznymi ewentualnych procesów dyfuzyjnych zachodzących między tymi fazami.

8. Mieszanie

a. Mieszanie cieczy. Celem mieszania cieczy jest wyrównanie temperatury, lub stężenia. W przypadku cieczy niejednorodnych (zawiesin, emulsji) mających tendencję do grawitacyjnego rozwarstwienia, mieszanie stwarza stan równowagi dynamicznej. Stężenie jest więc wyrównane, ale tylko tak długo jak ciecz jest mieszana.

Ważną dla techniki mieszania własnością cieczy jest jej lepkość. Dla zwykłych cieczy (niutonowskich) oznacza to, że w wyższych temperaturach mieszanie jest łatwiejsze.

W przypadku cieczy plastycznych lub pseudoplastycznych lepkość zależy od prędkości ruchu mieszadła (od gradientu prędkości w cieczy). Dla cieczy plastycznych Binghama (rys. II-75), lepkość ta jest wielka przy wolnym mieszaniu, natomiast spada przy wyższych prędkościach. Wskazuje na to konieczność zachowania pewnego minimum prędkości mieszania.

Natomiast dla cieczy inwertowanych (rys. II-76), lepkość jest niska przy małych gradientach prędkości. Przy ich zwiększaniu natomiast gwałtownie wzrasta. W tym więc przypadku tempo mieszania nie może być zbyt wielkie.

Ruch cieczy względem elementu ruchomego (łapy, wirnika, propelera) może mieć charakter laminarny, z łagodnym opływem względem tego elementu, lub też z tworzeniem się wirów za tym elementem (ruch burzliwy).

Miarą rodzaju ruchu może być liczba Reynoldsa definiowana następująco:

$$Re = \frac{uL\rho}{\mu} \quad [\text{II-320}]$$

gdzie ρ , μ — to gęstość i lepkość cieczy mieszanej, zaś L — to wymiar liniowy (długość łapy mieszadła, średnicy propelera).

Prędkość obwodowa u — jest związana z liczbą obrotów mieszadła na jednostkę czasu n

$$u = \pi L n \quad [\text{II-321}]$$

Uwzględniając to w poprzednim wyrażeniu, po opuszczeniu π jako wielkości stałej otrzymamy zmodyfikowaną liczbę Reynoldsa

$$Re_z = \frac{nL^2\rho}{\mu} \quad [\text{II-322}]$$

Stwierdzono, że przy $Re_z < 50$ ruch ma charakter laminarny.

h. Zużycie mocy na mieszanie. Weźmy pod uwagę zwykle mieszadło łapowe. Element mieszający ma kształt płaskownika o długości L i wysokości h .

Dla różniczkowego odcinka tej łapy o długości dx (i wysokości h) siła oporu stwarzanego przez ciecz może być wyrażona równaniem [II-48]

$$dR = \lambda \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho \cdot dF \quad [\text{II-323}]$$

Powierzchnie elementu dF wyraża się iloczynem ($h \cdot dx$). Prędkość obwodowa analogicznie do wyrażenia [II-321] wyrazi się następująco:

$$u = 2\pi x n \quad [\text{II-324}]$$

gdzie x — odległość rozpatrywanego elementu od osi obrotów.

Iloczyn siły dR i drogi wykonanej przez element w jednostce czasu (czyli prędkości obwodowej u), to zużycie mocy

$$dN = u \cdot dR \quad [\text{II-325}]$$

Uwzględniając wyrażenia [II-323] i [II-324] w równaniu [II-325] otrzymamy następujące wyrażenie dla różniczkowej mocy mieszania:

$$dN = \frac{\lambda \cdot (2\pi)^3 \cdot n^3 \cdot h_\rho x^3 dx}{2} \quad [\text{II-326}]$$

Zależność tę można scałkować w granicach x od $-L/2$ do $+L/2$. Ze względu na symetrię ten sam wynik da podwójną wartość całki w granicach od 0 do $L/2$. Oznaczając stosunek (h/L) charakteryzujący kształt łapy, przez a — otrzymamy

$$N = \lambda (2\pi)^3 \cdot n^3 a L_\rho \int_0^{L/2} x^3 dx = C_\rho \lambda n^3 L^5 \quad [\text{II-327}]$$

gdzie C — obejmuje wszystkie stałe.

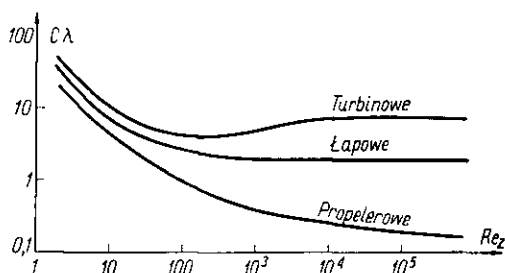
Zależność tę można przedstawić w postaci

$$\frac{N}{L^5 n^3 \rho} = C \cdot \lambda \quad [\text{II-328}]$$

Współczynnik oporów λ jest funkcją liczby Reynoldsa i może być przedstawiony równaniem

$$\lambda = \frac{b}{\text{Re}^m} \quad [\text{II-329}]$$

Wartość stałych b i m zależy od typu mieszadła. W przypadku ruchu laminarnego $m = 1$, natomiast przy silnej burzliwości $m \rightarrow 0$, a więc λ dąży do wartości stałej.



Rys. II-103. Współczynniki λ dla mieszadeł

Najdogodniej posługiwać się wykresami typu przedstawionego orientacyjnie na rys. II-103, a podanym w literaturze. Dla każdego typu mieszadła o określonych wymiarach dotyczy linia krzywa „liczby mocy” ($c\lambda$) jako funkcja Re , co pozwala na łatwe obliczanie mocy według równania [II-328].

Uwzględniając wyrażenia [II-329] wartość $m = 0$, dla ruchu laminarnego, oraz znaczenie Re_z [II-322] w wyrażeniu [II-328], otrzymamy moc mieszania laminarnego

$$N = KL^3 n^2 \mu \quad [\text{II-330}]$$

gdzie K — wartość stała dla danego mieszadła.

Natomiast przy ruchu burzliwym ($\lambda = \text{const}$), mamy analogicznie

$$N = K' \cdot L^5 n^3 \rho \quad [\text{II-331}]$$

Przy ruchu laminarnym odgrywa zatem rolę lepkość, zaś przy burzliwym gęstość cieczy. Inny też jest wpływ długości mieszadła L i obrotów n .

Współczynnik C — występujący w ogólnym równaniu [II-328] jest funkcją proporcji geometrycznych i może być przedstawiony w postaci funkcji

$$C = \left(\frac{h}{L}\right)^p \cdot \left(\frac{H}{L}\right)^r \cdot \left(\frac{D}{L}\right)^q \quad [\text{II-332}]$$

gdzie H — głębokość zanurzenia mieszadła w zbiorniku o średnicy D .

Wykładniki, p , r , q — mogą być oznaczone doświadczalnie. Np. dla mieszadła łapowego ($p = 0,3$, $r = 0,6$, $q = 1,1$), a dla propelerowego ($p = 0$, $r = 0$, $q = 0,93$).

c. Intensywność mieszania. Podczas mieszania łatwo rozwarstwiających się mieszanin ustala się, zależnie od obrotów mieszadła, określona zmienność składu z wysokością. Im bliżej dna mieszadła, tym większe jest stężenie składnika cięższego.

Można pobrać szereg próbek cieczy w czasie mieszania z różnych wysokości i określić stężenia $C_1, C_2, \dots, C_i \dots C_n$. Stopień ich odchylenia od znanego przeciętnego stężenia cieczy \bar{C} — jest miarą intensywności wymieszania.

Stopień ten można określić na zasadzie statystyki, analogicznie jak to miało miejsce dla mieszania ciał stałych [II-9]. Stosuje się również prosty sposób empiryczny, a mianowicie skład cieczy przedstawia się w postaci ułamków masowych zawartości jednego ze składników (np. cięższego). Dla miejsc, w których $C_i < \bar{C}$ (górne części mieszadła), można następująco określić „odchylenia”:

$$X_i = \frac{C_i}{\bar{C}} \quad [\text{II-333}]$$

Natomiast dla miejsc, w których $C_i > \bar{C}$ (dolne części mieszadła) definiuje się te odchylenie nieco inaczej

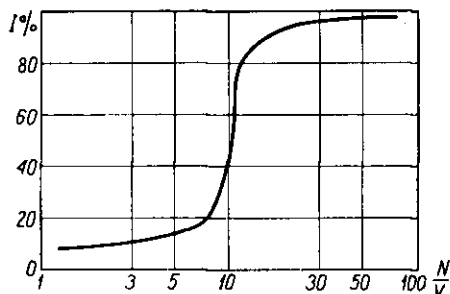
$$X_i = \frac{1 - C_i}{1 - \bar{C}} \quad [\text{II-334}]$$

Przy takich definicjach otrzymuje się wszystkie wartości $X_i < 1$. Średnia arytmetyczna tych „odchyłań” to tzw. „indeks mieszania”

$$I = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_c \dots + X_n}{n} \quad [\text{II-335}]$$

Indeks ten może być miarą intensywności wymieszania.

Indeks mieszania zależy od liczby obrotów mieszadła, lub też od zużycia mocy na jednostkę objętości cieczy mieszanej (N/V). Jak wskazano na rys. II-104 występuje tu charakterystyczna zależność. Indeks jest mały (a więc wymieszanie słabe) przy zbyt małym zużyciu mocy. Następ-

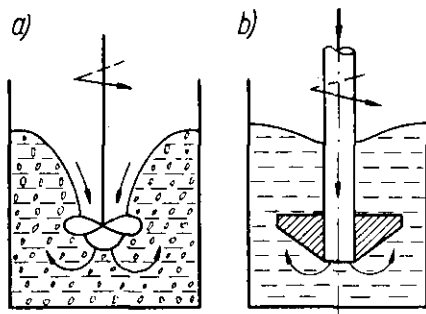


Rys. II-104. Indeks mieszania

nie wykazuje szybki wzrost, aby następnie przy dalszym dużym zwiększeniu mocy wzrastać już nieznacznie. Dysponując tego typu wykresem dla określonego układu można określić optymalne zużycie mocy. Jego przekroczenie jest nieopłacalne ze względu na nieznaczne już tylko zwiększenie indeksu mieszania.

d. Mieszanie cieczy i gazu. Mieszanie cieczy i gazu tzw. napowietrzanie stanowi ważny element reakcji chemicznych. W zasadzie polega na wy-

Rys. II-105. Mieszanie cieczy i gazu



tworzeniu za pomocą mieszadła miejsc niskiego ciśnienia w mieszanej cieczy i doprowadzeniu do tego miejsca strumienia gazu (rys. II-105). Może to być prosty układ (rys. II-105a), gdzie mieszadło wytwarza charak-

terystyczną powierzchnię mieszanej cieczy. Na dnie wytworzonego leja następuje zasysanie gazu i jego rozpuszczanie. Inne metody stosują turbinki, propelery, gdzie strefa niskiego ciśnienia powstaje za poruszającą się łopatką wirnika (rys. II-105b). Tam też doprowadza się strumień gazu.

Zużycie mocy w takim aparacie jest prawie takie samo jak podczas mieszania samej cieczy.

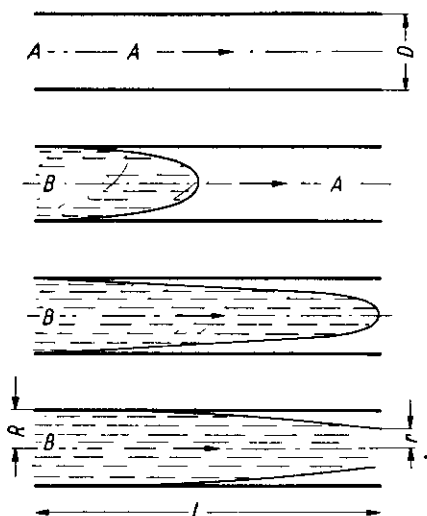
Średnia wielkość pęcherzyków gazu rozproszonych w cieczy jest związana z liczbą obrotów n , napięciem powierzchniowym σ , gęstością cieczy ρ_s i lepkościami gazu μ_g i cieczy μ .

Doświadczenia (15) dają następującą zależność dla przeciętnej (powierzchniowej) średnicy pęcherzyków

$$d = K \cdot \frac{\sigma}{L} \left(\frac{\mu}{n^6 \rho^2 \mu_g^3} \right)^{1/4} \quad [\text{II-336}]$$

gdzie K — stała charakterystyczna, dla danego układu zależna też od ułamka objętościowego zajmowanego przez gaz w mieszaninie.

e. Mieszanie podczas przepływu w rurze. Płyn rzeczywisty nie płynie ruchem „tłokowym”, ale wykazuje gradient prędkości w przekroju poprzecznym. Stąd jeżeli nagle odetniemy dopływ płynu A do rurociągu, a dopuścimy inny płyn B , wówczas w miarę postępu czasu wytworzą się



Rys. II-106. Mieszanie
cieczy w rurze

warunki takie, jak przedstawiono na rys. II-106. Z chwilą pojawienia się cieczy B u wylotu z rurociągu, będzie ona znacznie zanieczyszczona cieczą A . Zawartość cieczy A będzie następnie stale malała w miarę postępu czasu.

Dla przepływu laminarnego można teoretycznie określić (16) objętość V mieszaniny jaka musi opuścić rurociąg, zanim ułamek objętościowy składnika A spadnie w niej od wartości X_1 do X_2 . W przypadku gdy lepkości kinematyczne płynu A i B mało się różnią otrzymuje się

$$V = \frac{V_L}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{X_2}} - \frac{1}{\sqrt{X_1}} \right) \quad [\text{II-337}]$$

gdzie V_L — objętość rurociągu.

Średnia zawartość składnika A w tej porcji mieszaniny wyraża się teoretycznym wzorem

$$\bar{X} = \sqrt{X_1 \cdot X_2} \quad [\text{II-338}]$$

W przypadku ruchu burzliwego aktualne jest równanie empiryczne (16)

$$\lg \left(\frac{V}{V_L} \right) = C - 0,4 \lg \left(\frac{L}{D} \right) \quad [\text{II-339}]$$

gdzie L — długość, D — średnica rurociągu zaś C — to funkcja wartości X_1 , X_2 , oraz liczby Reynoldsa dla przepływu.

Dla zakresu ($X_1 = 0,98$, $X_2 = 0,02$) zależność C od Re podano przykładowo w tablicy VI.

Tablica VI

Wartości współczynnika C

Re	2300	3000	5000	10^4	10^5	10^6
C	1,07	0,84	0,65	0,48	0,16	0,07

f. Dynamika mieszania idealnego. Przyjmujemy, że zbiornik jest zaopatrzony w doskonałe mieszkadło wyrównujące idealnie stężenie w każdym jego miejscu. Przez ten zbiornik odbywa się przepływ płynu z prędkością objętościową q (rys. II-107).

W pewnym momencie do strumienia wlotowego dodaje się nagle wskaźnika (barwnik, roztwór soli), tak że jego stężenie w strumieniu będzie równe y_0 . U wylotu ze zbiornika wskaźnik ten zaczyna się pojawiać stopniowo, co jest spowodowane mieszaniem i pojemnością zbiornika. A więc skokowej zmianie na wlocie odpowiada stopniowa zmiana na wylocie z układu.

W różniczkowym czasie $d\tau$ stężenie w zbiorniku rośnie o dy , a więc przyrost wskaźnika w zbiorniku wynosi Vdy . Ta sama ilość może być obliczona z ilości wskaźnika doprowadzonego (qy_0) $d\tau$ oraz opuszczającego układ w czasie różniczkowym (qy) $d\tau$. Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe

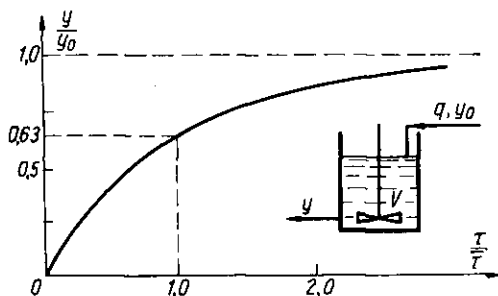
$$Vdy = q(y_0 - y)d\tau \quad [\text{II-340}]$$

Całkując to równanie w granicach ($\tau = 0, y = 0$) oraz (τ, y), otrzymamy stężenie wskaźnika w strumieniu odlotowym po czasie τ

$$\frac{y}{y_0} = 1 - \exp\left(-\frac{q}{V}\tau\right) \quad [\text{II-341}]$$

Przebieg tej funkcji ilustruje krzywa na wykresie (rys. II-107).

Rys. II-107. Dynamika mieszania w zbiorniku



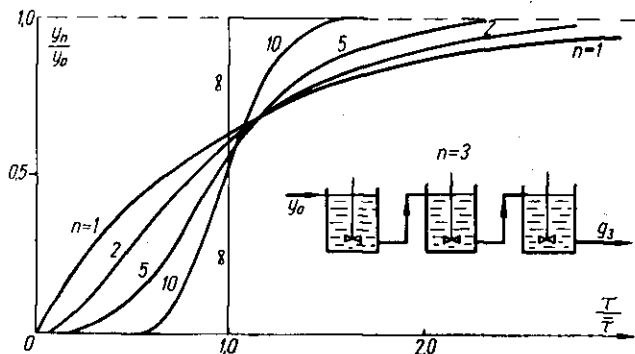
Zauważmy, że stosunek (V/q) pojemności zbiornika do prędkości objętościowej, to średni czas przebywania płynu w aparacie

$$\bar{\tau} = \frac{V}{q} \quad [\text{II-342}]$$

Stąd można przedstawić stężenie y na wylocie w postaci następującej

$$\frac{y}{y_0} = 1 - \exp(-\tau/\bar{\tau}) \quad [\text{II-343}]$$

Szczególne znaczenie ma wartość tej funkcji przy $\tau = \bar{\tau}$ wynosząca wówczas $y/y_0 = 0,632$.



Rys. II-108. Dynamika mieszania w baterii zbiorników

Można też rozpatrzyć analogiczny problem dla baterii szeregowo ustawionych zbiorników (rys. II-108). Każdy zbiornik powoduje dalsze złagodzenie gwałtownej zmiany na wlocie do baterii.

Bilans indykatora w n -tym zbiorniku wyraża się równaniem analogicznym do [II-342]

$$V dy_n = q (y_{n-1} - y_n) d\tau \quad [\text{II-344}]$$

Czas przebywania $\bar{\tau}$ w całej baterii złożonej z n -zbiorników wyrazi się następująco:

$$\bar{\tau} = \frac{nV}{q} \quad [\text{II-345}]$$

Co prowadzi do równania różniczkowego

$$\frac{dy_n}{d\tau} + \frac{n}{\bar{\tau}} y_n = \frac{n}{\bar{\tau}} y_{n-1} \quad [\text{II-346}]$$

Całkując od warunków początkowych ($y = 0, \tau = 0$), mamy

$$y_n = \exp\left(-\frac{n\tau}{\bar{\tau}}\right) \cdot \int_0^{\tau} \frac{n}{\bar{\tau}} y_{n-1} \cdot \exp\left(\frac{n\tau}{\bar{\tau}}\right) \cdot d\tau \quad [\text{II-347}]$$

Obliczenie dla pierwszego zbiornika gdzie $y_{n-1} = y_0$, a następnie dla kolejnych zbiorników daje stężenie strumienia opuszczającego baterię

$$\begin{aligned} \frac{y_n}{y_0} = 1 - \exp\left(-\frac{n\tau}{\bar{\tau}}\right) \cdot \left[1 + \frac{n\tau}{\bar{\tau}} + \frac{1}{2!} \left(\frac{n\tau}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{n\tau}{\bar{\tau}}\right)^3 + \dots + \right. \\ \left. + \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{n\tau}{\bar{\tau}}\right)^{n-1}\right] \end{aligned} \quad [\text{II-348}]$$

Przebieg tej funkcji ilustruje pęk krzywych na rys. II-108. Krzywe te ilustruje też rozkład rzeczywistych czasów przebywania płynu w zbiorniku. Ponieważ wskaźnik pojawia się od razu u wylotu znaczy to, że część płynu przebywa w zbiorniku krótko. Fakt, że nawet po długim czasie na wylocie jest $y < y_0$ świadczy, że część płynu pozostaje w zbiorniku bardzo długo. Fakty te mają duże znaczenie, jeżeli w zbiorniku zachodzi reakcja chemiczna (różne czasy reakcji). Dlatego te krzywe mają duże znaczenie w teorii reaktorów chemicznych.

Jak wskazuje równanie [II-348], lub też wykres (rys. II-108) ze zwiększeniem liczby zbiorników przepływ zbliża się do tłokowego, tzn. stężenie wskaźnika na wylocie jest początkowo znikomo małe, a potem szybko wzrasta, po niemal całkowitym jego wyrównaniu w całej baterii. Przy przepływie tłokowym stężenie byłoby na wylocie przez pewien czas równe zero, a potem skokowo wzrastało do wartości y_0 .

g. Dynamika mieszania przy przepływie rurą. Dynamika mieszania przy przepływie rurą może być określona w przypadku ruchu laminarnego.

Jeżeli w pewnym momencie doprowadzi się do niej płyn ze wskaźnikiem o stężeniu y_0 , wówczas jak to wskazano na schemacie (rys. II-106) wskutek profilu prędkości ruchu laminarnego, po pewnym czasie τ_0 , u wylotu pojawi się ten wskaźnik. Jego stężenie średnie u wylotu y będzie asymptotycznie wzrastać do y_0 .

W pewnym momencie zasięg strumienia ze wskaźnikiem (B), wyraża się promieniem r . Stąd przekrój różniczkowego pierścienia płynu B wynosi $(2\pi r \cdot dr)$. Jeżeli prędkość liniowa płynu w odległości r — od osi jest u , wtedy różniczką prędkości objętościowej płynu B przypadająca na rozważony pierścień jest

$$dV = u \cdot 2\pi r dr \quad [\text{II-349}]$$

Uwzględniając charakterystyczny dla ruchu laminarnego rozkład prędkości

$$u = u_m \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad [\text{II-350}]$$

gdzie u_m — prędkość maksymalna, dwukrotnie większa od średniej \bar{u} , otrzymamy prędkość objętościową płynu B (ze wskaźnikiem) w tym momencie

$$V_B = \int_0^R u_m \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] 2\pi r \cdot dr = 2\pi u_m \left(\frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4R^2} \right) \quad [\text{II-351}]$$

Pełny przepływ objętościowy w rurze (mieszaniny obu płynów)

$$V = \pi R^2 \cdot \bar{u} = \pi R^2 \cdot \frac{u_m}{2} \quad [\text{II-352}]$$

Stosunek prędkości (V_B/V) będzie równy stosunkowi średniego ułamka objętościowego, wskaźnika y w danym przekroju u wylotu, do ułamka y_0 w strumieniu czystego płynu B . Po uwzględnieniu wyrazów [II-351] i [II-352] otrzymamy stąd

$$\frac{y}{y_0} = \frac{V_B}{V} = 2 \left(\frac{r}{R} \right)^2 - \left(\frac{r}{R} \right)^4 \quad [\text{II-353}]$$

Co można przekształcić do postaci

$$1 - \frac{y}{y_0} = \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]^2 \quad [\text{II-354}]$$

Uwzględniając wyrażenie [II-350] otrzymamy stąd

$$\frac{y}{y_0} = 1 - \left(\frac{u}{2\bar{u}} \right)^2 \quad [\text{II-355}]$$

Prędkość lokalna u — jest równa stosunkowi długości rury L do czasu przepływu τ elementów płynu odległych o r od osi (L/τ).

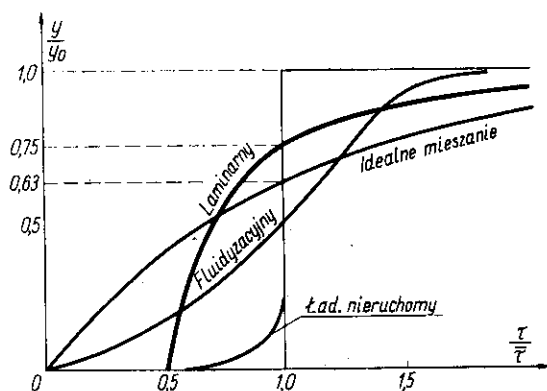
Prędkość średnia \bar{u} to analogiczny stosunek $(L/\bar{\tau})$ — gdzie $\bar{\tau}$ — średni czas przebywania płynu (mieszaniny) w rurze (równy jak wiemy stosunkowi prędkości objętościowej V do objętości rury V_R). Stąd wynika

$$\frac{u}{\bar{u}} = \frac{\bar{\tau}}{\tau} \quad [\text{II-356}]$$

Daje to po podstawieniu do zależności [II-355] równanie charakterystyki dynamicznej przepływu laminarnego

$$\frac{y}{y_0} = 1 - \frac{1}{4(\tau/\bar{\tau})^2} \quad [\text{II-357}]$$

Równaniu temu odpowiada krzywa w układzie $(\tau/\bar{\tau})$, (y/y_0) — podstawiona na rys. II-109. Jej początek ($y = 0$) odpowiada wartości: $\tau = \bar{\tau}/2$, a więc u wylotu pojawia się wskaźnik po upływie czasu dwa razy mniejszym od średniego czasu przebywania. Przy $\tau = \bar{\tau}$, jest $y = 0,75 y_0$.



Rys. II-109. Dynamika mieszania w różnych układach

Linia ta daje pogląd na dynamikę przepływu laminarnego, na rozkład czasów przebywania płynu, a również wykazuje, że warunki tu są pośrednie między idealnym mieszaniem i przepływem tłokowym.

h. Dynamika mieszania przepływowego w wypełnieniu. Podczas przepływu gazu przez wypełnienie nie ma również warunków przepływu tłokowego (rys. II-109).

Gdyby w zbiorniku miało miejsce idealne mieszanie, wówczas aktualna byłaby krzywa odpowiadając równaniu [II-343].

Rzeczywiste układy stanowią stan pośredni między tymi granicznymi.

W przypadku przepływu przez ładunek nieruchomy sypki, znajdujący się w aparacie, charakterystyka dynamiczna zbliża się do przepływu

tłokowego. Natomiast jeżeli gaz przepływa przez ładunek fluidalny, charakterystyka dynamiczna jak wskazuje doświadczenie zbliża się do krzywej idealnego mieszania.

Te charakterystyki mają znaczenie dla techniki reaktorowej, ponieważ korzystne są tam szczególnie warunki przepływu tłokowego.

Przebieg krzywej dynamiki mieszania w zakresie jej zmiany można przedstawić dla układów rzeczywistych (np. ładunek nieruchomy, fluidalny), równaniem (17) analogicznym jak dla układu idealnego [II-343]

$$\frac{y}{y_0} = 1 - \exp \left[-S \left(\frac{\tau}{\bar{\tau}} - \frac{S-1}{S} \right) \right] \quad [\text{II-358}]$$

gdzie S — stała dla danego układu.

W przypadku $S = 1$ — jest idealne mieszanie i wtedy ostatnie równanie przekształca się do postaci [II-343]. Przy $S \rightarrow \infty$ ma miejsce przepływ tłokowy. Dla ładunku nieruchomego stwierdzono (17) wartość $S = 8,4$, zaś dla fluidyzacyjnego $S = 1,05-2$. Wskazuje to, że mieszanie gazu w ładunku fluidyzacyjnym jest bardzo intensywne, co jest niepożądane w przypadku reakcji chemicznej tam przebiegającej.

III. PROCESY NATURY TERMODYNAMICZNEJ

1. Własności gazów pod ciśnieniem

a. **Gęstość gazu rzeczywistego.** Gęstość gazu rzeczywistego może być określana za pomocą równań stanu. Dla wysokich ciśnień zaleca się stosowanie równania Beattie-Bridgemana:

$$p = \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{C}{vT^3} \right) \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{A_0}{v^2} \left(1 - \frac{a}{v} \right) \quad [\text{III-1}]$$

Wartości 5-ciu stałych tego równania: a , b , c , A_0 , B_0 dla ważniejszych gazów podano w tablicy VII. Użytkowując je należy stosować objętość molową v — w m^3/kmol temperaturę T w $^\circ\text{K}$. Przyjmując stałą gazową $R = 848$ (at $\text{m}^3/^\circ\text{K mol}$) — otrzymujemy ciśnienie p — w atmosferach (kg/cm^2), stosując $R = 8316$ ($\text{N}\cdot\text{m}/^\circ\text{K kmol}$) otrzymujemy wynik p w niutonach/ m^2 .

Tablica VII

Stałe w równaniu Beattie — Bridgemana

p — Atm V — $\text{m}^3/\text{K mol}$ T — $^\circ\text{K}$

Substancja	A_0	a	B_0	b	c
Amoniak	2,3930	0,17031	0,03415	0,19112	4768700
Azot	1,3445	0,02617	0,05046	—0,00691	42000
Dwutlenek węgla	5,0065	0,07132	0,10476	0,07235	660000
Etylen	6,1520	0,04964	0,12156	0,03597	226800
Metan	2,2769	0,01855	0,05587	—0,01587	128300
Powietrze	1,3012	0,01931	0,04611	—0,01101	43400
Tlen	1,4911	0,02562	0,04624	0,004208	48000
Tlenek węgla	1,3445	0,02617	0,05046	—0,00691	420000
Wodór	0,1975	—0,00506	0,02096	—0,04359	504

Znając ciśnienie p i temperaturę gazu T możemy za pomocą metody graficznej określić objętość molową v m^3/kmol , a stąd i gęstość danego gazu (m^3/kg)

$$\rho = \frac{M}{v} \quad [\text{III-2}]$$

gdzie M — masa cząsteczkowa gazu w (kg/kmol).

W przypadku mieszanin gazowych zawartość każdego ze składników jest określona odpowiednim ułamkiem molowym x_i (czyli stosunkiem liczby moli danego składnika do ogólnej liczby moli w określonej masie mieszaniny). Stałe równania Beattie-Bridgema dla mieszaniny są określone za pomocą wartości odpowiednich stałych dla składników. Zaleca się obliczanie stałych a , b , c , B_0 — według addytywności

$$K_m^p = \sum K_i \cdot x_i \quad [\text{III-3}]$$

gdzie K_i — odpowiednie stałe dla składników, zaś K_m — dla mieszaniny. Natomiast stałą A_0 równania [III-1] należy określać inaczej

$$\sqrt{A_{0m}} = \sum (x_i \sqrt{A_{0i}}) \quad [\text{III-4}]$$

Łatwiej, ale mniej dokładnie można określić gęstość gazu za pomocą uogólnionego wykresu współczynników ściśliwości.

Współczynnik ten jest definiowany następująco:

$$\mu = \frac{pv}{RT} \quad [\text{III-5}]$$

Wartości jego mogą być przedstawione w postaci funkcji uogólnionej

$$\mu = \Phi(T_R, P_R) \quad [\text{III-6}]$$

gdzie T_R — temperatura zredukowana, czyli stosunek danej temperatury absolutnej T do temperatury krytycznej T_K

$$T_R = T/T_K \quad [\text{III-7}]$$

Analogiczny stosunek ciśnienia gazu P do ciśnienia krytycznego P_K , to ciśnienie zredukowane P_R

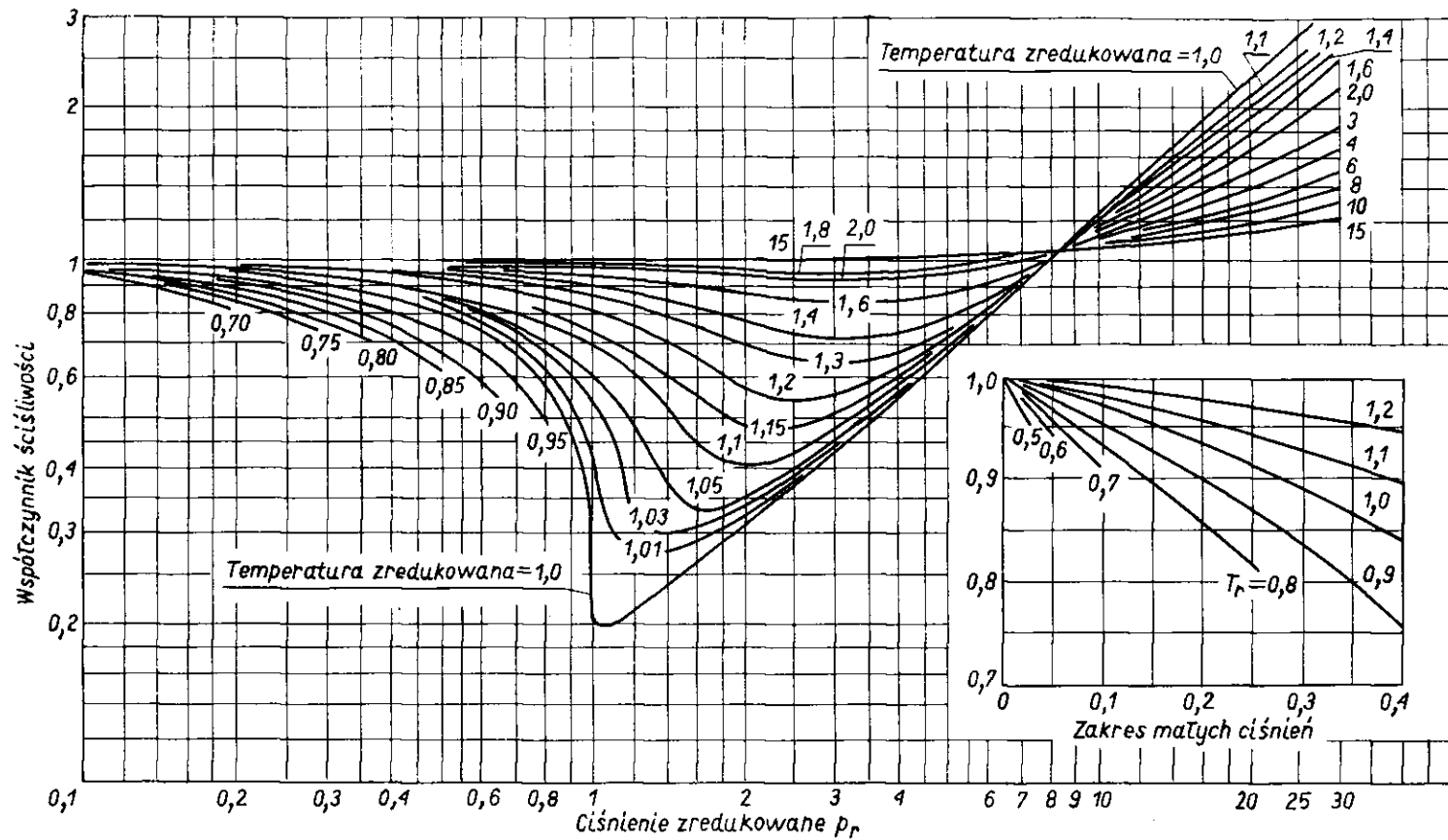
$$P_R = P/P_K \quad [\text{III-8}]$$

W stanie krytycznym ($P_R = 1$, $T_R = 1$) współczynnik ściśliwości μ_K waha się w granicach od 0,23 do 0,29. Najczęściej jest on bliski $\mu_K = 0,27$. Dla tego przypadku stosuje się wykres funkcji [III-6] przedstawiony na rys. III-1. Wykres ten jest przydatny dla większości gazów. Zawodzi w nielicznych przypadkach (np. dla H_2 , He) gazów dla których wartość μ_K jest różną od 0,27. Wtedy stosuje się empiryczne poprawki. Np. dla wodoru parametry zredukowane oblicza się następująco:

$$T_R = \frac{T}{T_K + 8}; \quad P_R = \frac{P}{P_K + 8} \quad [\text{III-9}]$$

i wówczas wykres (rys. III-1) daje poprawne wartości (P_K — at).

Dla danego gazu o stałych krytycznych (T_K , P_K) w określonym stanie (P , T), można znaleźć zatem zredukowane (P_R , T_R), a za pomocą wykresu



Rys. III-1. Współczynnik ściśliwości

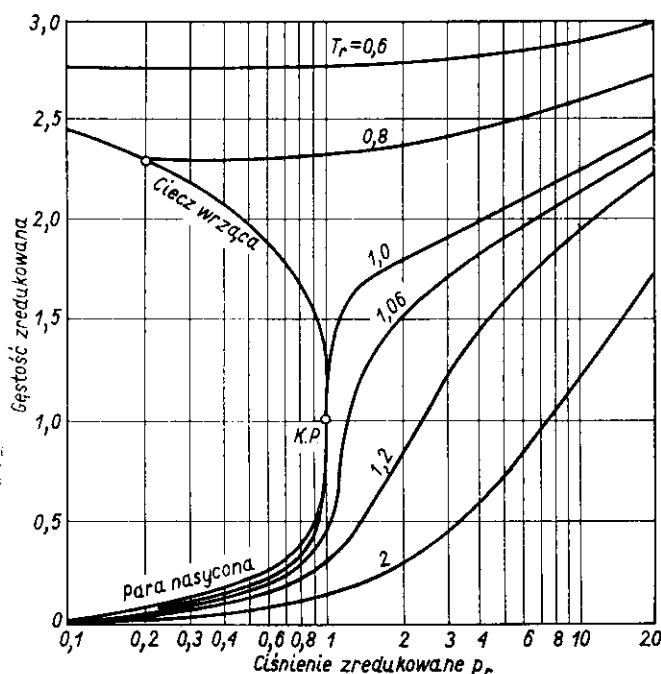
współczynnik ściśliwości μ . Stosownie do definicji [III-5] znajdziemy stąd objętość właściwą v , a dalej według zależności [III-2] gęstość gazu.

Wykresem współczynników ściśliwości można też posługiwać się w przypadku mieszanin gazowych. Wówczas należy obliczać parametry zredukowane mieszaniny, za pomocą pozornych stałych krytycznych T'_K , P'_K — dla mieszaniny. Stałe te (nie mające zresztą żadnego znaczenia fizycznego) należy obliczyć addytywnie za pomocą rzeczywistych parametrów krytycznych składników T_{Ki} , P_{Ki} , oraz ich ułamków molowych x_i

$$T'_K = \sum x_i T_{Ki} \quad [\text{III-10}]$$

$$P'_K = \sum x_i P_{Ki} \quad [\text{III-11}]$$

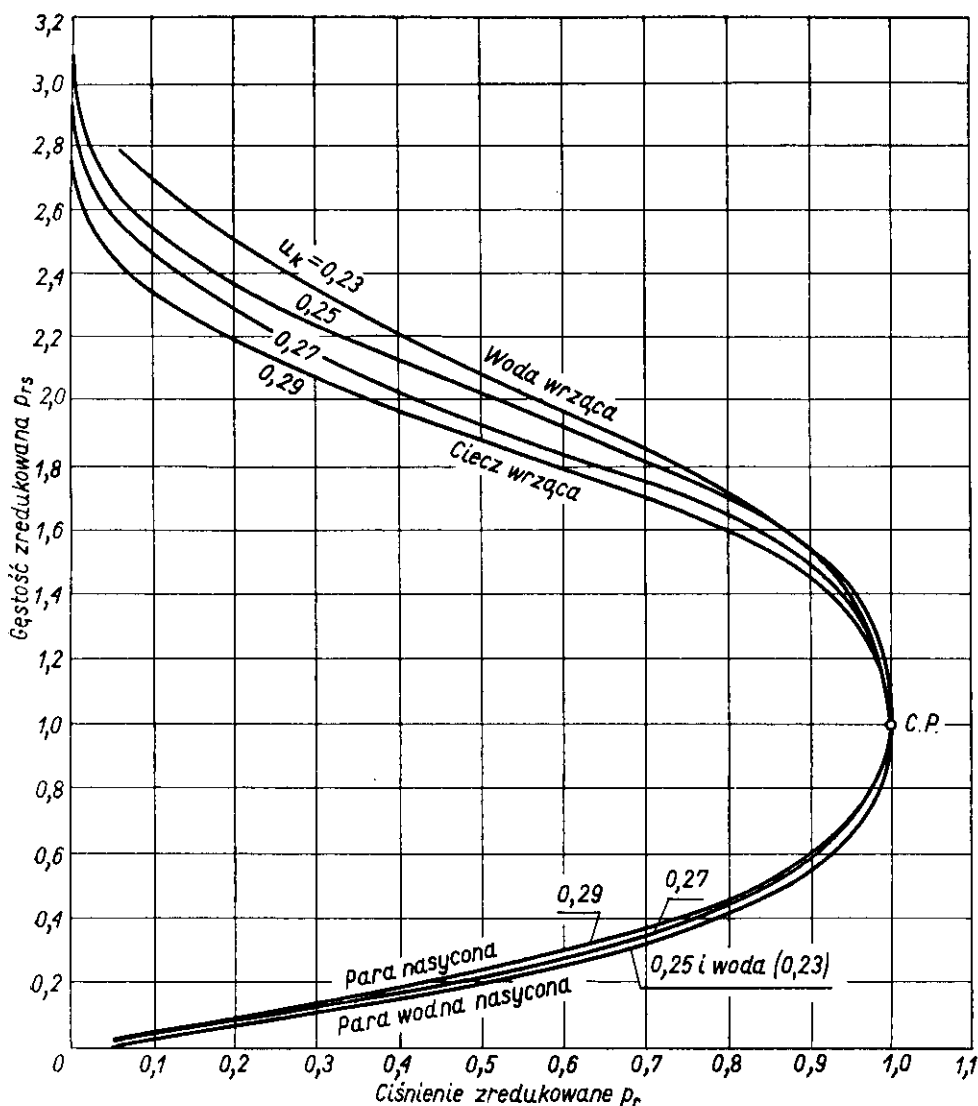
Możliwe jest też bezpośrednie przedstawienie na wykresie gęstości zredukowanej ϱ_R (stosunku gęstości w danym stanie do gęstości krytycznej obliczonej za pomocą wartości $\mu_K = 0,27$). Wykres taki przedstawia ϱ_R



Rys. III-2. Uogólniony wykres gęstości

jako funkcję parametrów zredukowanych T_K i P_K (rys. III-2). Można tam też przedstawić „krzywą graniczną” dla stanów pary nasyconej i będącej z nią w równowadze cieczy wrzącej, a również krzywe gęstości cieczy. Znajomość gęstości pary nasyconej i cieczy wrzącej ma szczegól-

ne znaczenie. Z tego powodu przydatny jest wykres (rys. III-3) podający przebieg tylko krzywych granicznych (gęstości zredukowanych), dla układów o różnych wartościach μ_K (np. dla wody $\mu_K = 0,23$).



Rys. III-3. Gęstość cieczy i pary nasyconej

h. Ciepło molowe gazów. Ponieważ w technice procesy z gazami przebiegają przeważnie pod stałym ciśnieniem, stąd interesuje nas głównie ciepło molowe pod stałym ciśnieniem — C_p .

W tradycyjnym układzie jednostek ciepło molowe wyrażamy w (kcal/kmol grd) — gdzie — grd to przyrost temperatury o 1 °C, lub 1 °K. W angielskim układzie ciepło molowe ma miano (BTU/1 bmoł °F). Ponieważ jednostka cieplna (BTU) jest definiowana jako ilość ciepła potrzebna do podgrzania 1 mola funtowego (1 bmoł) wody w 1° Fahrenheidta wynika stąd, że wartości liczbowe ciepła molowego są jednakowe w obu tych układach jednostek.

W układzie jednostek MKS — miano ciepła molowego jest: (KJ/kmol grd) — gdzie KJ to kilodżul, przy czym jest 1(kcal/kmol grd) = 4,187 (KJ/kmol grd), zaś 1(KJ/kmol grd) = 0,239 (kcal/kmol grd).

Ciepło molowe gazu rzeczywistego C_p jest funkcją temperatury i ciśnienia. Można je przedstawić w postaci następującej:

$$C_p = C_p^* + \Delta C_p \quad [\text{III-12}]$$

gdzie C_p^* — ciepło molowe danego gazu pod ciśnieniem zerowym ($P = 0$) i w aktualnej temperaturze, zaś ΔC_p — poprawka na wpływ ciśnienia.

Wartość C_p^* ciepła molowego w stanie „idealnym” ($T, P = 0$) można przedstawić w zależności od temperatury następującą formułą empiryczną (T °K):

$$C_p^* = a + bT + cT^2 \quad [\text{III-13}]$$

Wartość stałych (a, b, c) dla ważniejszych gazów podano w tablicy VIII — dającą wyniki w C_p w (kcal/kmol grd).

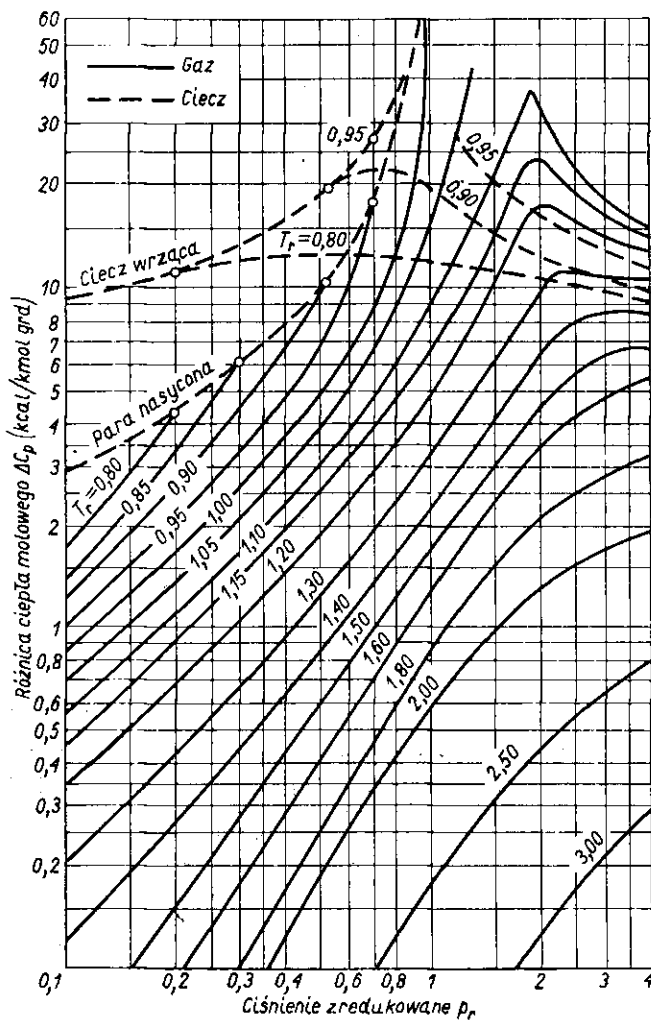
Tablica VIII

Stale w równaniu ciepła molowego gazu pod stałym ciśnieniem
($p = 0$) $C_p = a + bT + cT^2$ T — °K, zakres temp. 300—1500°K

Wzór	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
H ₂	6,946	-0,196	0,4757
N ₂	6,457	1,389	-0,069
O ₂	6,117	3,167	-1,005
CO	6,350	1,811	-0,2675
NO	6,440	2,069	-0,4206
H ₂ O	7,136	2,640	0,0459
CO ₂	6,339	10,14	-3,415
SO ₂	6,945	10,01	-3,794
SO ₃	7,454	19,13	-6,628
NH ₃	5,92	8,963	-1,764
Cl ₂	7,653	2,221	-0,8733
Powietrze	6,386	1,762	-0,2656
CH ₄	3,381	18,044	-4,300

Poprawka ciśnieniowa ΔC_p jest równa całce

$$\Delta C_p = \int_0^P \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T dP \quad [\text{III-14}]$$



Rys. III-4. Poprawki ciśnieniowe ciepła molowego

W termodynamice ogólnej wykazano, że pochodna występująca w ostatnim wyrażeniu może być przekształcona do następującej postaci:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad [\text{III-15}]$$

Prawa strona ostatniego równania jest funkcją parametru występującego w równaniu stanu (p, v, T). Stąd wynika wniosek, że całka [III-14] może być przedstawiona jako uogólniona funkcja parametrów zredukowanych

$$\Delta C_p = \Phi(T_R, P_R) \quad \text{[III-16]}$$

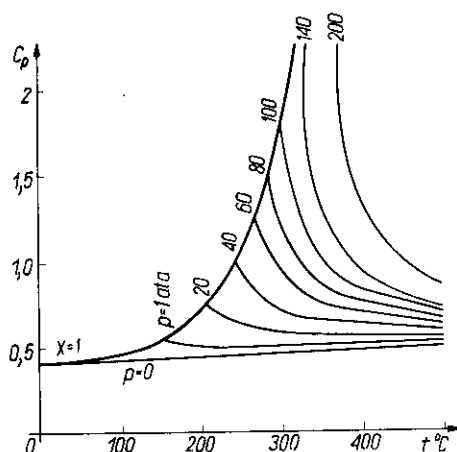
Wartość tej funkcji przedstawiono na rys. III-4. Charakterystyczne jest, że dla temperatury krytycznej poprawka $\Delta C_p \rightarrow \infty$, skąd wynika, że w stanie krytycznym ($P_R = 1, T_R = 1$), ciepło molowe $C_p \rightarrow \infty$. Wykres taki podaje też krzywą graniczną dla pary nasyconej, a również dla cieczy. Należy jednak pamiętać, że wtedy wartości ΔC_p oznaczają różnice ciepła molowego cieczy, oraz jej pary nienasyconej w tej samej temperaturze, ale pod znikomym ciśnieniem ($P = 0$). W przypadku cieczy dokładniejsze są bezpośrednie dane doświadczalne, które można znaleźć w literaturze.

Ciepło właściwe mieszanin gazowych jest obliczone addytywnie

$$C_p = \sum x_i \cdot C_{pi} \quad \text{[III-17]}$$

gdzie x_i — ułamki molowe składników, zaś C_{pi} — ciepła molowe tych składników w stanie (P i T), obliczone według podanych zasad.

Rys. III-5. Ciepło właściwe pary wodnej



Dla bardzo ważnych czynników np. pary wodnej opracowane są wykresy podające wprost wartości ciepła właściwego. Typ tego rodzaju wykresu podano na rys. III-5.

c. Entalpia gazu rzeczywistego. Entalpia jest funkcją termodynamiczną definiowaną jako suma energii wewnętrznej U i objętościowej (pv)

$$i = U + pV \quad \text{[III-18]}$$

Termodynamika ogólna udowadnia, że entalpia jest potencjałem, tj. jej zmiany zależą tylko od stanu początkowego i końcowego układu, a nie zależą od drogi przemiany. Jej znaczenie dla techniki polega na łatwym obliczaniu przy jej pomocy efektów cieplnych w procesach izobarycznych, oraz przepływowych, a także pracy w procesach adiabatycznych.

Pierwsza zasada termodynamiki jest wyrażana następującym równaniem różniczkowym

$$dQ = dU + dW \quad [\text{III-19}]$$

gdzie dQ — ciepło doprowadzane do układu, zaś dW — praca pokonania sił zewnętrznych. Jak poprzednio umotywowano [I-62] praca ta w przypadku przemiany odwracalnej wyraża się iloczynem ($p \cdot dV$). Stąd dla takiej odwracalnej przemiany jest według I-szej zasady termodynamiki

$$dQ = dU + p dV \quad [\text{III-20}]$$

Stosownie do definicji [III-18] różniczka entalpii wyraża się następująco:

$$di = dU + p dv + v dp \quad [\text{III-21}]$$

Uwzględniając równanie [III-21] otrzymamy

$$di = dQ + v dp \quad [\text{III-22}]$$

Dla przemiany izobarycznej ($p = \text{const}$) i odwracalnej otrzymamy

$$di = dQ \quad [\text{III-23}]$$

A więc ciepło procesu Q jest równe zmianie entalpii

$$Q = i_2 - i_1 \quad [\text{III-24}]$$

Wynik ten motywuje układanie bilansów entalpowych dla znajdowania efektów cieplnych procesów technicznych, które przeważnie przebiegają pod stałym lub prawie stałym ciśnieniem.

Dla procesów przepływowych (nieodwracalnych), jak omówiono poprzednio [I-69], równanie [III-24] jest też aktualne z zastrzeżeniem niewielkich zmian energii kinetycznej, potencjalnej oraz nie doprowadzanie ani doprowadzanie pracy. Oznacza to przepływy nieodwracalne z towarzyszącą niewielką zmianą ciśnienia i powiększa znaczenie równania [III-24].

Entalpia gazu rzeczywistego jest funkcją temperatury i ciśnienia, skąd wynika

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_T \cdot dP \quad [\text{III-25}]$$

Stosownie do zależności [III-24] jest

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_p \quad \text{[III-26]}$$

Jeżeli ciśnienie $P = 0$, wówczas otrzymuje się wartość C_p^* .

Absolutne wartości entalpii nie mogą być określone. Można obliczać tylko wartości względem stanu umownego (P_0, T_0). Zwykle przyjmuje się $P_0 = 0$, zaś $T_0 = 273^\circ\text{K}$. Na zasadzie ostatniej zależności entalpia względna wyrazi się następująco:

$$i - i_0 = \int_{T_0}^T C_p^* dT + \int_0^P \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{[III-27]}$$

Wartość pierwszej całki, czyli entalpia względna w temperaturze aktualnej T i pod ciśnieniem $P_0 = 0$ może być określona dzięki wyrażeniu [III-13] dla ciepła molowego C_p^* .

$$i^* - i_0 = \int_{T_0}^T (a + bT + cT^2) dT = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) \quad \text{[III-28]}$$

Druga całka to poprawka ciśnieniowa dla entalpii

$$\Delta i = \int_0^P \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{[III-30]}$$

A więc entalpia ($i - i_0$) jest równa sumie

$$i - i_0 = (i^* - i_0) + \Delta i \quad \text{[III-31]}$$

Stąd poprawkę ciśnieniową Δi można też wyrazić jako różnicę ($i - i^*$) entalpii w stanie (P, T) oraz w stanie ($P_0 = 0, T$).

Termodynamika ogólna pozwala przedstawić pochodną występującą w poprawce ciśnieniowej w postaci

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{[III-32]}$$

Pochodną $(\partial V / \partial T)_P$ — można wyrazić za pomocą równania stanu, lub za pomocą współczynnika ściśliwości [III-5], co prowadzi do równania

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T = - \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P \quad \text{[III-33]}$$

Wstawiając zamiast P — iloczyn ($P_K \cdot P_R$), a zamiast T — iloczyn ($T_K \cdot T_R$), otrzymamy wyrażenie

$$\frac{1}{T_K} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T dP = - \frac{RT_R^2}{P_R} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T_R}\right)_P dP_R \quad \text{[III-34]}$$

Widoczne jest, że stosunek poprawki ciśnieniowej entalpii do temperatury krytycznej będzie funkcją ogólną parametrów zredukowanych, lub też

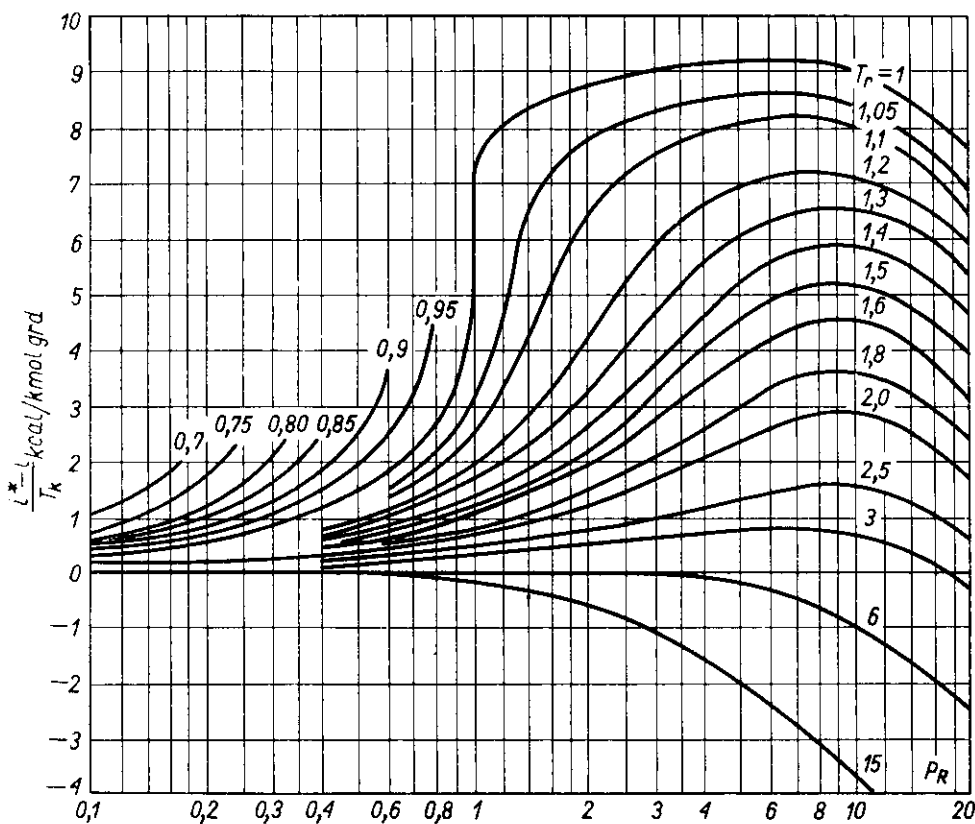
$$-\frac{\Delta i}{T_K} = \frac{i^* - i}{T_K} = \Phi(T_R \cdot P_R) \quad [\text{III-35}]$$

Miano tej funkcji jest takie samo jak ciepła molowego, a stąd jej wartości są jednakowe w tradycyjnym jak i angielskim układzie jednostki.

Wykres tej funkcji przedstawiono na rys. III-6, co umożliwia łatwe obliczanie poprawek ciśnieniowych entalpii.

W literaturze można też spotkać wykres uogólniony podający stosunek $(i^* - i)T$ jako funkcję parametrów zredukowanych. Związek między wartościami tej zmiennej i poprzedniej [III-35] można łatwo ustalić

$$\frac{i^* - i}{T} = \frac{i^* - i}{T_K} \left(\frac{T_K}{T} \right) = \frac{i^* - i}{T_K} \cdot \frac{1}{T_R} \quad [\text{III-37}]$$



Rys. III-6. Poprawki ciśnieniowe entalpii

Entalpia mieszanin jest obliczona addytywnie z udziałem ułamków molowych składników x_i oraz wartości entalpii molowych składników w aktualnym stanie (P, T).

Należy jeszcze dodać, że uwzględniając równanie stanu gazu doskonałego ($pV = RT$) w wyrażeniu [III-32] otrzymuje się wniosek niezależności entalpii gazu doskonałego od ciśnienia

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \text{[III-38]}$$

Uwzględniając to w wyrażeniu [III-26] otrzymamy

$$\frac{di}{dT} = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P = C_p \quad \text{[III-39]}$$

A więc dla gazu doskonałego pochodna (di/dT) niezależnie od rodzaju przemiany jest równa ciepłu molowemu pod stałym ciśnieniem.

d. Entropia gazu rzeczywistego. Zmiana entropii przy przejściu od stanu (T_0, P_0) stanu (P, T) w sposób odwracalny jest definiowana następująco:

$$S - S_0 = \int \frac{dQ}{T} \quad \text{[III-40]}$$

Entropia jest potencjałem, a więc jej zmiana nie zależy od drogi przemiany, byle przemiana ta była odwracalna.

Znaczenie entropii polega na łatwym obliczaniu przy jej pomocy ciepła przemiany (również przy zmiennym ciśnieniu).

Stan odniesienia (T_0, P_0) jest określany zwykle jako $T_0 = 273^\circ \text{K}$, $P_0 = 1 \text{ at}$. W przeciwieństwie bowiem do entalpii, pod ciśnieniem zerowym entropia nie ma wartości skończonej. Absolutne wartości entropii można określić na zasadzie III-ciej zasady termodynamiki, ale jest to na ogół zbędne (chyba, że zachodzi reakcja chemiczna).

Z względu na to, że entropia gazu doskonałego zależy od ciśnienia (w przeciwieństwie do entalpii) i jest nieokreślona pod ciśnieniem zerowym, stosuje się nieco inny sposób wyrażenia jej wartości dla gazu rzeczywistego w stanie (P, T) względem stanu (T_0, P_0)

$$S_p - S_0 = (S_p^* - S_0) + \Delta S \quad \text{[III-41]}$$

W równaniu tym ($S_p^* - S_0$) oznacza przyrost entropii jaki miałyby miejsce gdyby dany gaz stosował się do równania gazu doskonałego ($pV = RT$), ale zachował zmienność ciepła molowego C_p^* z temperaturą, stosownie do zależności [III-13]. Natomiast ΔS — to poprawka na stan rzeczywisty (inne równanie stanu), czyli różnica ($S_p - S_p^*$)_T między en-

tropią gazu rzeczywistego i doskonałego w temperaturze T i pod ciśnieniem P .

Z definicji entropii [III-40], oraz równania entalpowego [III-22] wynika

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{di}{T} - \frac{vdp}{T} \quad [\text{III-42}]$$

Dla gazu doskonałego według zależności [III-39] o różniczkę di — można zastąpić iloczynem ($C_p dT$). Zaś według równania stanu tego gazu stosunek (v/T) jest równy (R/p). Uwzględniając to, po scałkowaniu otrzymamy

$$S_p^* - S_0 = \int_{T_0}^T C_p d \ln T - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad [\text{III-43}]$$

Ponieważ ciśnienie $P_0 = 1$ at, a wówczas wartości ciepła molowego C_p są praktycznie równe wartościom C_p^* (dla $P = 0$), stąd po uwzględnieniu wyrażenia [III-13] dla C_p^* otrzymamy

$$S_p^* - S_0 = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad [\text{III-44}]$$

Poprawka entropii na stan rzeczywisty może być określona w oparciu o zależność podawaną przez termodynamikę ogólną

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad [\text{III-45}]$$

Stąd różnica między entropią w stanie rzeczywistym i idealnym może być wyrażona następująco:

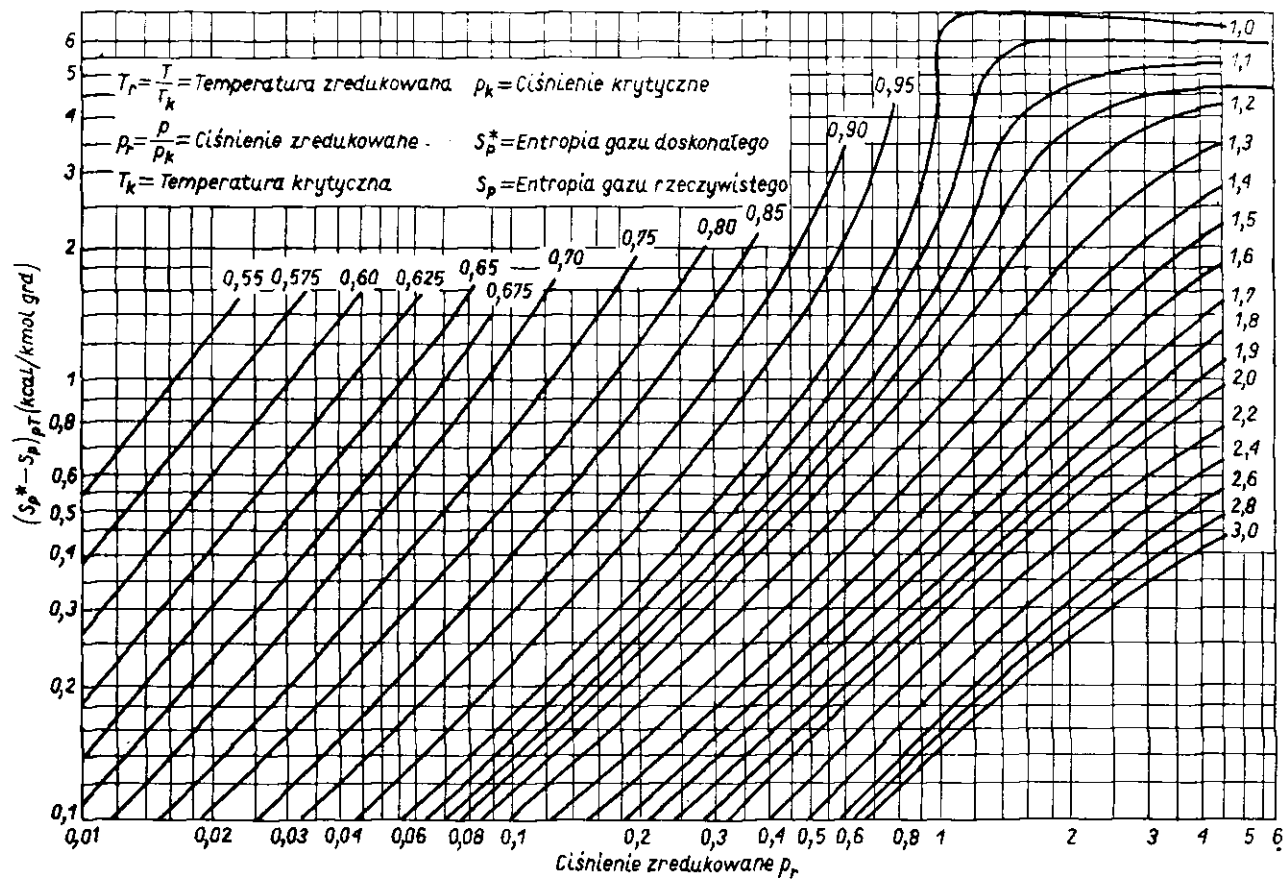
$$(S_p^* - S_p)_T = - \int_0^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^* - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad [\text{III-46}]$$

Pochodna $(\partial v / \partial T)_P^*$ w stanie idealnym może być określona z równania stanu ($pV = RT$) dając (R/p). Dla stanu rzeczywistego można ją wyrazić za pomocą współczynnika ściśliwości μ [III-5], co daje ostatecznie

$$(S_p^* - S_p)_T = R \int_P^0 \left[1 - \frac{\partial(\mu T)}{\partial T} \right] \frac{dP}{P} \quad [\text{III-47}]$$

Dzieląc licznik i mianownik w ułamkach, odpowiednio przez T_K i P_K otrzymamy

$$(S_p^* - S_p)_T = R \int_{P_R}^0 \left[1 - \frac{\partial(\mu \cdot T_R)}{\partial T_R} \right] \frac{dP_R}{P_R} \quad [\text{III-48}]$$



Rys. III-7. Poprawki dla entalpii

Ponieważ współczynnik ściśliwości μ jest funkcją parametrów zredukowanych, stąd i poprawka entropii na stan rzeczywisty będzie ogólną funkcją parametrów P_R i T_R

$$\Delta S = (S_p - S_p^*)_T = \Psi(T_R, P_R) \quad [\text{III-49}]$$

Wartości tej funkcji np. określone za pomocą uogólnionego wykresu dla współczynnika ściśliwości i równania [III-48], przedstawiono na rys. III-7. Wykres taki łącznie z równaniem [III-41] pozwala łatwo obliczać entropię gazu rzeczywistego.

Entropia mieszaniny gazowej w stanie (P, T) nie może być obliczana addytywnie z entropii składników w stanie (P, T) . Proces mieszania się tych składników jest bowiem typowo nieodwracalny, a więc według zasad termodynamiki ogólnej, entropia przy takim zmieszaniu musi wzrosnąć. Można to sformułować następująco:

$$S_m = \sum x_i S_i + \Delta S_m \quad [\text{III-50}]$$

gdzie S_m — entropia molowa mieszaniny, S_i — entropia molowa składników, x_i — ich ułamki molowe, zaś ΔS_m — to „entropia mieszania”.

Entropia mieszaniny S_m jest równa natomiast sumie entropii $\sum x_i S_i$ — składników po zmieszaniu, a więc mających ciśnienie cząsteczkowe p_i . W przypadku gazu doskonałego stosownie do równania [III-43] entropia S_i składnika po zmieszaniu ($T = \text{const}$) wynosi

$$S'_i = S_i - R \ln \frac{P_i}{P} = S_i - R \ln X_i \quad [\text{III-51}]$$

gdyż stosunek ciśnienia cząsteczkowego P_i składnika po zmieszaniu do ciśnienia całkowitego P jest równy ułomkowi molowemu X_i tego składnika. Uwzględniając, że $\sum X_i S'_i$ jest równa S_m — na zasadzie ostatnich równań otrzymamy entropię mieszania równą

$$\Delta S_m = -R \sum X_i \ln X_i \quad [\text{III-52}]$$

W przypadku gazów rzeczywistych, o ile znamy ciśnienia cząsteczkowe P_i składników w mieszaninie najlepiej określać entropię mieszaniny jako sumę $\sum (X_i S'_i)$ — gdzie entropia S_i składnika odnosi się do warunku (T, P_i) i jest określana według omówionych metod.

c. Aktywność gazów rzeczywistych. Równania opisujące zachowanie się układów z fazą gazową doskonałą można zastosować do układów rzeczywistych. Należy tylko ciśnienia w tych równaniach zastąpić funkcją (P, T) zwaną aktywnością kompensującą różnice między tymi układami. Metodyka taka jest szczególnie przydatna w przypadku równowag fazo-

wych (np. ciecz-para). Jak wykazuje termodynamika ogólna kryterium równowagi stanowi równość entalpii swobodnej G dla każdej z faz

$$G = i - T \cdot S \quad [\text{III-53}]$$

Tak więc np. dla pary nasyconej entalpia jest większa od entalpii cieczy wrzącej o ciepło parowania r zaś entropia pary jest większa od entropii cieczy o wartość r/T . Stąd wynika równość entalpii swobodnej G dla tych faz.

Z definicji [III-53] wynika po zróżniczkowaniu

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad [\text{III-54}]$$

Uwzględniając wyrażenia [III-32] i [III-45] dla pochodnych entalpii i entropii, otrzymamy

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad [\text{III-55}]$$

W przypadku gazu doskonałego otrzymamy stąd

$$dG^* = V^* dp = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \quad [\text{III-56}]$$

Dla gazu rzeczywistego przy tym samym wzroście ciśnienia dp , przyrost entalpii swobodnej będzie równy dG i da się wyrazić w postaci analogicznej do poprzedniego równania, z wprowadzeniem aktywności a zamiast ciśnienia

$$dG = v \cdot dP = RT d \ln a \quad [\text{III-57}]$$

Odejmując stronami ostatnie równanie, otrzymamy po scałkowaniu

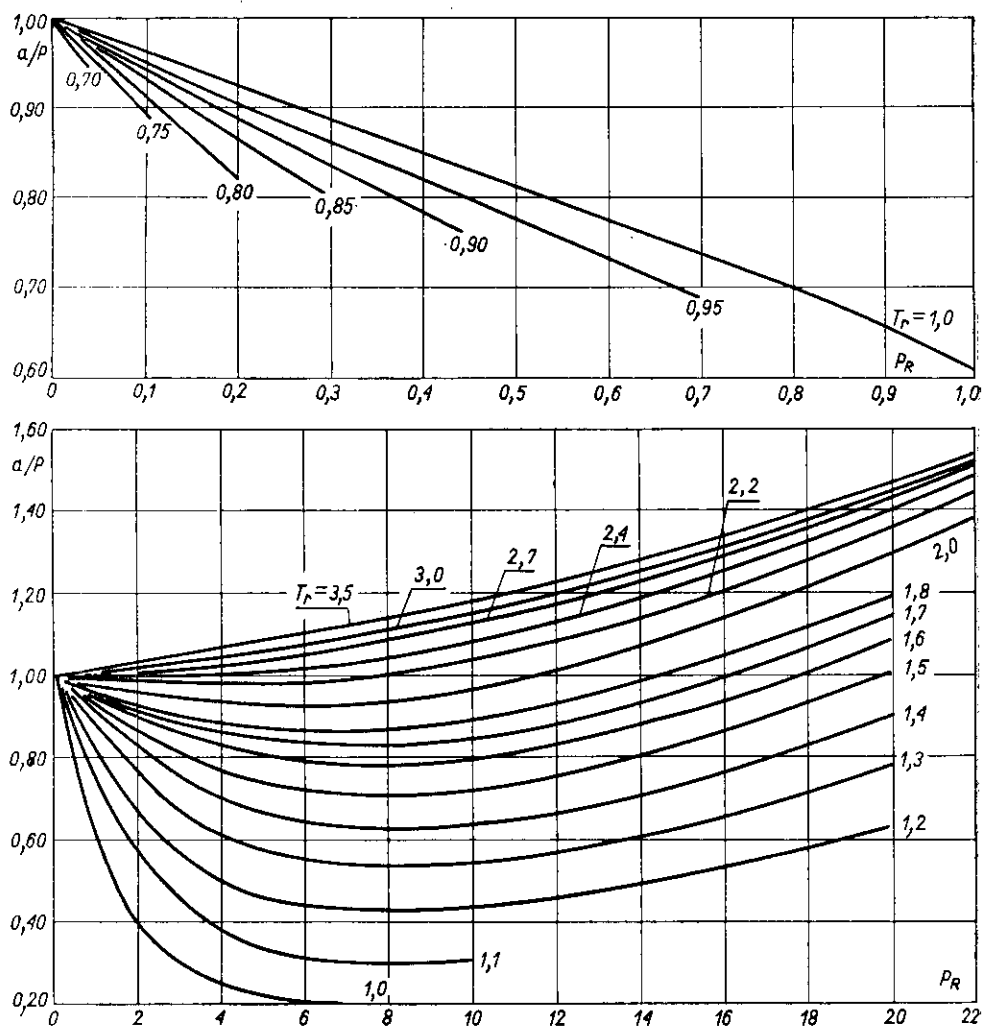
$$RT \ln \left(\frac{a}{P}\right) = \int_0^P (V - V^*) dP \quad [\text{III-58}]$$

Przy całkowaniu uwzględniony był fakt, że dla $P = 0$ jest $(a/P) = 1$, gdyż gaz rzeczywisty przybiera wtedy własności gazu doskonałego.

Wartość V^* w ostatnim równaniu można zastąpić stosunkiem (RT/P) , zaś V — przez wyraz $(\mu RT/P)$ gdzie μ — to współczynniki ściśliwości gazu rzeczywistego. Stąd otrzymamy:

$$\ln \left(\frac{a}{P}\right) = \int_0^P \frac{(\mu - 1)}{P} dP = \int_0^{PR} \frac{(\mu - 1)}{P_R} dP_R = \Phi(T_R, P_R) \quad [\text{III-59}]$$

Współczynnik ściśliwości jest bowiem funkcją parametrów zredukowanych. Wartości współczynnika aktywności (a/P) obliczonego według tej zasady są przedstawione na rys. III-8.



Rys. III-8. Wykres uogólniony aktywności

W przypadku mieszanin gazowych, aktywność można odczytywać z wykresu (rys. III-8) na zasadzie parametrów pseudokrytycznych dla mieszaniny obliczanych według równań [III-10] i [III-11] (analogicznie jak przy określeniu współczynnika ściśliwości dla mieszaniny).

f. Prężność pary nasyconej. Prężność pary nasyconej może być obliczana w oparciu o równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v'' - v')} \quad \text{[III-60]}$$

gdzie p — prężność pary w temperaturze absolutnej T , L — ciepło molowe parowania, zaś v'' i v' — objętości molowe pary i cieczy (nasyconych).

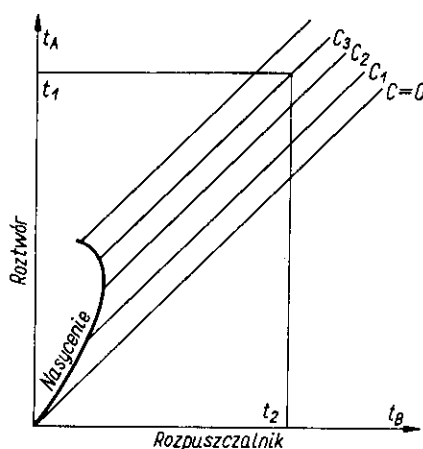
Pomijając objętość cieczy jako małą w porównaniu z objętością pary ($v' \ll v''$) i przyjmując ciepło parowania jako stałe w niewielkim zakresie temperatur, po scałkowaniu ostatniego równania dojdziemy do postaci następującej:

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \quad [\text{III-61}]$$

gdzie A i B = stałe dla danej cieczy.

Równanie to wskazuje, że linia prężności pary jest prostą w układzie $(\lg p, 1/T)$ co umożliwia jej konstrukcję na zasadzie tylko dwóch danych prężności, oraz łatwą interpolację i ekstrapolację.

Rys. III-9. Metoda
Duhringa



Dokładniejsze, ale wymagające znajomości 3-ch stałych (A , B , τ) jest równanie Cox-Antoine'a

$$\ln p = B - \frac{A}{T - \tau} \quad [\text{III-62}]$$

Można również stosować metodę Duhringa (stosowana do obliczeń lepkości), w oparciu o dane prężności pary cieczy badanej A , oraz o daną krzywą (lub tablice) prężności pary cieczy wzorcowej B (zwykle wody). Wówczas stały jest stosunek

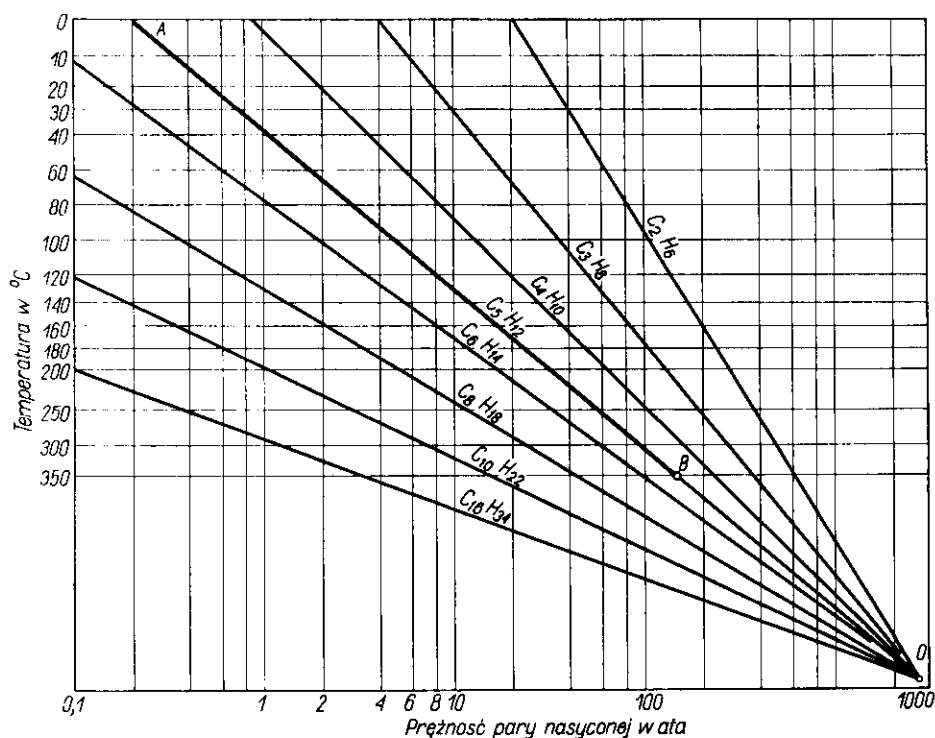
$$\frac{t'_A - t_A}{t'_B - t_B} = K \quad [\text{III-63}]$$

gdzie t_A i t_B — temperatury, w których obie cieczy mają tę samą prężność pary p , zaś w temperaturach t'_A , t'_B prężność ta wynosi p' .

W układzie (t_A, t_B) zależności tej odpowiada linia prosta o nachyleniu K (rys. III-9). Dla dowolnej temperatury t_1 — znajdujemy, że ciecz badana ma prężności pary takie, jak ciecz wzorcowa w temperaturze t_2 . Za pomocą tablic prężności pary cieczy wzorcowej znajdujemy tę wartość.

Metoda jest szczególnie przydatna dla określenia prężności par nad roztworami ciał stałych. W tym przypadku cieczą wzorcową jest czysty rozpuszczalnik. Dla każdego stężenia roztworu otrzymujemy inną linię Duhringa (rys. III-9). W przybliżeniu linie te są równoległe, co oznacza, że wystarczy dysponować jedną daną prężności dla roztworu o określonym stężeniu.

Przebieg linii Duhringa jest ograniczony rozpuszczalnością ciała stałego (roztwór nasycony).



Rys. III-10. Metoda Coxa

W przypadku homologów przydatną może być metoda Coxa (rys. III-10). Dla najlepiej znanego homologu wykreśla się linią prostą AB w układzie z osią odciętych: $\lg p$. Znając prężności par tego homologu można wyznaczyć skalę (nieregularną) na osi temperatur. Okazuje się, że w takim układzie współrzędnych dla innych homologów otrzymuje się też linie

proste przecinające się w punkcie 0. Stąd wystarcza w zasadzie jedna dana prężności dla określonego homologu do wykreślenia jego linii prężności pary.

g. Ciepło parowania. Najprostsza metoda obliczania molowego ciepła parowania opiera się na regule Troutona, według której molowa entropia parowania pod normalnym ciśnieniem jest w przybliżeniu jednakowa dla wszystkich cieczy

$$\frac{I_w}{T_w} \simeq 21 \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \text{ } ^\circ\text{K}} \quad [\text{III-64}]$$

gdzie L_w — ciepło molowe parowania w temperaturze absolutnej T_w wrzenia pod normalnym ciśnieniem.

Nieco lepsze wyniki (też dla normalnego ciśnienia) daje reguła Kistjakowskiego

$$\frac{L_w}{T_w} = 8,75 + 4,575 \lg T_w \quad [\text{III-65}]$$

Jeszcze dokładniejsze (dla normalnego ciśnienia) wyniki daje wzór Riedela

$$L_w = T_w \frac{(5 \lg P_K - 2,17)}{0,930 - T_{RW}} \quad [\text{III-66}]$$

gdzie T_{RW} — zredukowana temperatura wrzenia (T_w/T_K), zaś (P_K, T_K) — parametry krytyczne.

Przy przeliczeniu ciepła parowania na dowolną temperaturę T może być przydatny prosty wzór Watsona

$$L = L_w \left(\frac{1 - T_R}{1 - T_{RW}} \right) \quad [\text{III-67}]$$

Dogodne jest również równanie Giacalone dla dowolnej temperatury T

$$L = \frac{RT \ln P_R}{T_R - 1} \quad [\text{III 68}]$$

Wzór ten wymaga jednak znajomości prężności pary cieczy P w temperaturze T , dla określenia ciśnienia zredukowanego P_R .

Jeżeli znany jest przebieg krzywej prężności pary, a stąd i nachylenie (dp/dT) tej krzywej, wówczas z równania Clausiusa-Clapeyrona [III-60], przy pominięciu objętości cieczy v' i wyrażeniu objętości molowej pary v'' za pomocą równania stanu (RT/p), otrzymamy ciepło parowania w temperaturze T równe

$$L = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \quad [\text{III-69}]$$

Wykorzystanie tej zależności jest szczególnie dogodne, jeżeli znamy nachylenie K linii Duhringa [III-63]. Układając bowiem analogiczne do [III-69] równanie dla cieczy wzorcowej (dla tego samego zakresu ciśnień dp), otrzymamy po ich podzieleniu przez siebie

$$L = L_1 \left(\frac{T}{T_1} \right)^2 \left(\frac{dT}{dT_1} \right) = \frac{L_1}{K} \left(\frac{T}{T_1} \right)^2 \quad \text{[III-70]}$$

gdzie L_1 ciepło molowe parowania cieczy wzorcowej dla określonego ciśnienia, któremu odpowiada temperatura wrzenia T_1 , zaś L — odnosi się do cieczy badanej pod tym samym ciśnieniem (temperatura wrzenia jest dla niej T). Stosunek (dT/dT_1) odpowiadający temu samemu ciśnieniu i tej samej różnicy prężności pary dp — to nachylenie linii Duhringa.

Tablica IX

Stale krytyczne ważniejszych gazów

Składnik	T_k °K	p_k Atm
Amoniak	405,6	111,5
Azot	126,1	33,5
Chlor	417,2	76,1
Dwutlenek siarki	430,4	77,7
Dwutlenek węgla	304,3	73
Powietrze	132,5	37,2
Tlenek węgla	134,2	35
Woda	647,2	217,7
Wodór	33,3	12,8

h. Określenie parametrów krytycznych. Stale krytyczne określane doświadczalnie dla ważniejszych gazów podane są w tablicy IX. Może też zachodzić niekiedy w braku tego rodzaju danych potrzeba ich obliczenia. Dyskusja równania Van der Waalsa pozwala je przedstawić w następującej postaci

$$T_k = \frac{8a}{27b} \quad \text{[III-71]}$$

$$P_k = \frac{a}{27b^3} \quad \text{[III-72]}$$

gdzie wartości a i b — stała równania Van der Waalsa.

Jednakże otrzymuje się wtedy wyniki mało dokładne. Według metody Thodosa (18) można uzyskać poprawne wyniki obliczając a i b addytywnie z udziałów atomowych, według następującej zasady:

$$a^{0,262} = \sum \Phi_a \quad [\text{III-73}]$$

$$b^{0,76} = \sum \Phi_b \quad [\text{III-74}]$$

Wartości udziałów atomowych Φ_a , Φ_b , zależą od sposobu ustawienia węgla i całych grup w cząsteczkach węglowodorów. Tablice tych udziałów można znaleźć w literaturze (18).

W przypadku bardzo orientacyjnych obliczeń można określać temperaturę krytyczną następująco:

$$T_K = 1,5 T_w \quad [\text{III-75}]$$

gdzie T_w — absolutna temperatura wrzenia pod normalnym ciśnieniem.

2. Wykresy termodynamiczne

a. Rodzaje wykresów. Na zasadzie doświadczalnych oznaczeń gęstości gazu, ciepła właściwego i ciepła parowania obliczane były dla ważniejszych gazów technicznych wartości entalpii i entropii jako funkcji stanu. Wyniki takich obliczeń podawane są w tablicach, lub też w postaci znacznie dogodniejszej — wykresów.

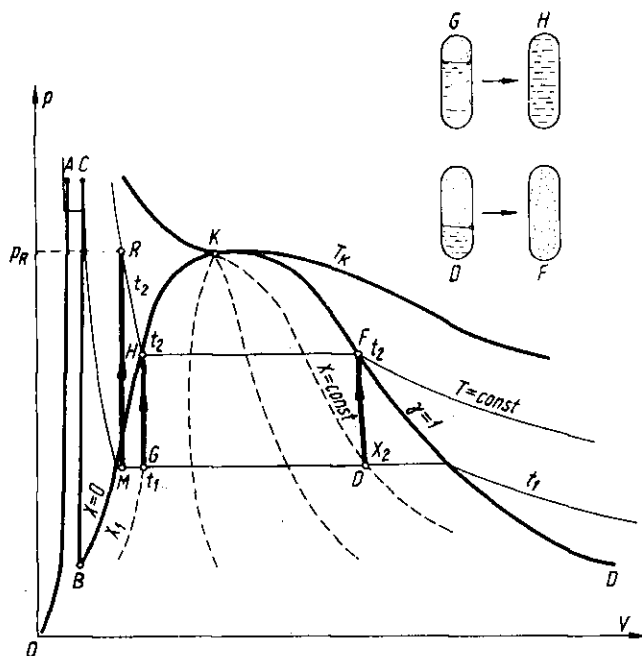
Wykresy takie obejmują również własności fazy ciekłej, a niekiedy i stałej. Umożliwiają one łatwe określanie zmiany stanu czynnika (gazu, cieczy) w różnych przemianach, a również ciepła i pracy tych przemian. Określenia te są łatwiejsze przy użyciu wykresów niż przeprowadzaniu rachunków termodynamicznych, które zresztą nie zawsze są możliwe.

W technice stosuje się kilka rodzajów wykresów. Zależnie od rozwiązywanego zagadnienia, ten lub inny rodzaj wykresu może być dogodniejszy. Wykresy te operują sześcioma parametrami. Stan czynników określają parametry ciśnienia P , temperatura T , oraz ułamek masowy jednej fazy x (w przypadku czynnika dwufazowego np.: ciecz-para). Wtórny parametrem są: objętość właściwa v , entalpia i , oraz entropia S — odnośzone najczęściej do 1 kg czynnika (a nie mola).

Stosuje się 5 rodzajów wykresów o współrzędnych: (p,v) , (T,S) , (i,S) , (i,P) , (T,i) . Na każdym z nich można przedstawić przebieg linii odpowiadających stałym wartościom powstałych 4-ch parametrów (np. na wykresie T,S — mamy linie stałych wartości: p,v,i,x).

b. Wykres (p, V) . Obejmuje zwykłą fazę ciekłą i gazową, choć można też na nim przedstawić objętości fazy stałej (rys. III-11). Linia graniczna OA daje objętość fazy stałej w warunkach topnienia, zaś linia BC — objętości fazy ciekłej krzepnącej (w równowadze z tą fazą stałą), — linia BK — daje objętości cieczy wrzącej v' (w stanie równowagi ze swą parą),

zaś linia KD — objętości właściwe tej pary v'' . Krzywa graniczna ciecz-para posiada maksimum w punkcie krytycznym K ($v' = v''$), któremu odpowiada zatem warunek $(\partial p / \partial v)_K = 0$.



Rys. III-11. Wykres (p, v)

Na wykresie tym przedstawia się zwykle pęk izoterm. W zakresie dwufazowym ciecz-para (lub ciała stałe-ciecz) mają one przebieg poziomy, pokrywają się izobarami. Zmiana fazy (parowanie, topnienie) jest bowiem procesem izobaryczno-izotermicznym. W zakresie cieczy, (między liniami BC i BK), lub też w zakresie fazy stałej (na lewo od linii OA), mają one przebieg bardzo stromy, co jest wynikiem znikomej ściśliwości tych faz skondensowanych. W zakresie pary nienasyconej (na prawo od krzywej) KD , izotermie te mają małą pochyłość przybierając w miarę oddalania od stanu krytycznego przebieg hyperboliczny, stosownie do prawa Boyle'a ($pv = \text{const}$).

Na wykresie tym można też przedstawić linie stałego ułamka masowego pary x , w mieszaninie (ciecz-para nasycona).

Objętość właściwą mieszaniny ciecz-para wyraża równanie

$$v = v'(1 - x) + v''x \quad [\text{III-76}]$$

gdzie wartości v' odczytuje się dla określonej temperatury lub ciśnienia z przebiegu linii granicznej cieczy, $BK(x = 0)$, zaś wartości v'' z linii

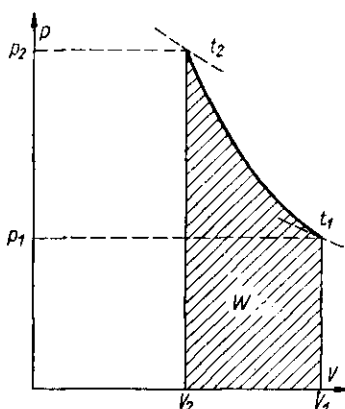
$KD(x = 1)$. Tak określone linie stałej wilgotności pary ($x = \text{const}$) są przedstawione na wykresie w postaci linii przerywanych.

Wykresy (p, v) są szczególnie przydatne do określenia pracy zewnętrznej. Stosownie bowiem do termodynamicznego określenia tej pracy w przemianie odwracalnej

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad [\text{III-77}]$$

Na wykresie (rys. III-12) będzie jej odpowiadać pole pod krzywą przemiany, czyli krzywą zależnością p od v dla danej przemiany, między stanami (p_1, v_1) i (p_2, v_2) .

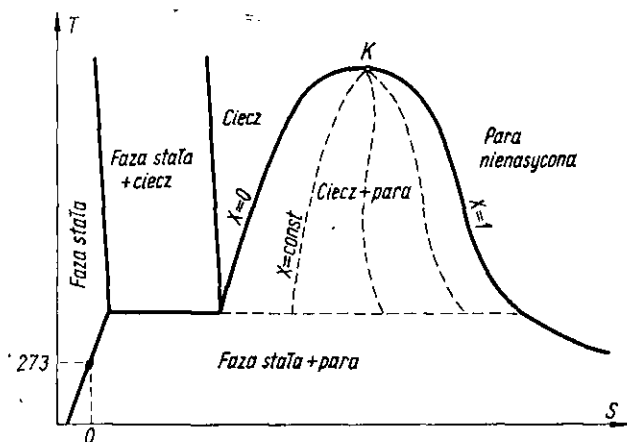
Rys. III-12. Przemiany na wykresie (p, v)



Wykres (p, v) jest przydatny do badania przemian izochorycznych (przy stałej objętości $v = \text{const}$). A więc np. można stwierdzić, która z faz zniknie przy ogrzewaniu mieszaniny cieczy i pary (rys. III-11). Widoczne jest, że przy dużym udziale cieczy x_1 i ogrzewaniu od t_1 do t_2 nastąpi zanik pary (H). Natomiast przy dużej zawartości pary x_2 , w stanie początkowym D , i ogrzaniu do temperatury t_2 następuje zupełny zanik cieczy F .

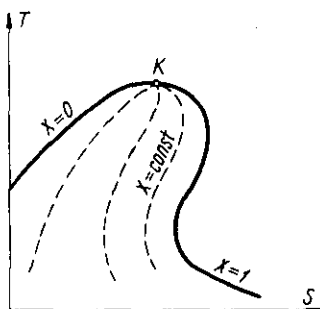
Problem ten odgrywa dużą rolę przy napełnianiu butli stalowych skroplonym gazem. Butla taka może być napełniona tylko częściowo tak, że ułamek objętości pary nie może być mniejszy od x_1 . Chodzi o to, by przy przypadkowym ogrzaniu się butli do temperatury t_2 pozostała w niej zawsze faza gazowa. Wówczas ciśnienie osiągnie umiarkowaną wartość p_1 równą prężności tej pary w temperaturze t_2 . Natomiast przy zbyt dużym napełnieniu butli cieczą $x < x_1$ i ogrzaniu jej do t_2 (MR) nastąpi zanik pary. Wobec bardzo stromego przebiegu izoterm w sferze cieczy, temperaturze t_2 odpowiada bardzo wysokie ciśnienie p_R , które może przewyższyć wytrzymałość butli i spowodować jej wybuch.

c. Wykres (T, S) . Obliczone według omawianych zasad wartości entropii mogą być przedstawiane na wykresie (T, S) . Przedstawione są tam wartości względne entropii 1 kg czynnika (np. względem stanu $T_0 = 273^\circ\text{K}$, $p = 1 \text{ at.}$, określona faza). Stąd możliwe są wartości ujemne



Rys. III-13. Krzywe graniczne na wykresie (T, S)

tej entropii. Charakter krzywych granicznych współistnienia poszczególnych faz przedstawiono na rys. III-13. Najczęściej jednak interesuje nas tylko zakres fazy ciekłej i gazowej. Kształt krzywej granicznej (ciecz-para) może być różny jak np. dla pary wodnej (rys. III-13) lub pewnych węglowodorów (rys. III-14). Dzieliąc odległości poziome między gałęziami



Rys. III-14. Zakres cieczy i pary na wykresie (T, S)

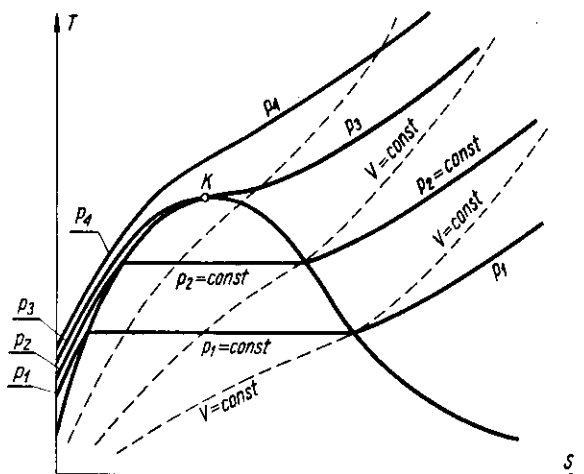
krzywej granicznej cieczy i pary w stałym stosunku można też przedstawić linie stałej wilgotności ($x = \text{const}$). Podczas izotermicznego bowiem parowania zużycie ciepła i wzrost entropii jest proporcjonalny do stopnia odparowania (ułamka x — wytworzonej pary).

Na wykresie (T, S) przedstawiono przebieg linii stałych wartości (p, v, i) . Izobary ($p = \text{const}$) mają przebieg przedstawiony na rys. III-15. W za-

kresie dwufazowym pokrywają się one z izotermami, gdyż wrzenie cieczy jest procesem izobaryczno-izotermicznym. W zakresie cieczy izobary te niemal pokrywają się z krzywą graniczną dla cieczy (wrzącej). Z ogólnej zależności termodynamicznej [III-45]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad [\text{III-78}]$$

wobec niewielkiej rozszerzalności cieplnej cieczy $(\partial v / \partial T)_P$, można wnioskować bardzo mały wpływ ciśnienia na entropię cieczy, a stąd zbieżny charakter wszystkich izobar w zakresie cieczy.



Rys. III-15. Izobary i izochory na wykresie (TS)

W zakresie fazy gazowej izobary mając przebieg stromy, stosownie do równania wynikającego z zależności [III-40]

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T \quad [\text{III-79}]$$

gdzie C_p — odnosi się do określonego ciśnienia, zaś S_2 i S_1 — odnoszą się też do tego ciśnienia. Można też oprzeć się na równaniach [III-44], [III-49].

Izochory ($v = \text{const}$) odpowiadają równaniu analogicznemu

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v d \ln T \quad [\text{III-80}]$$

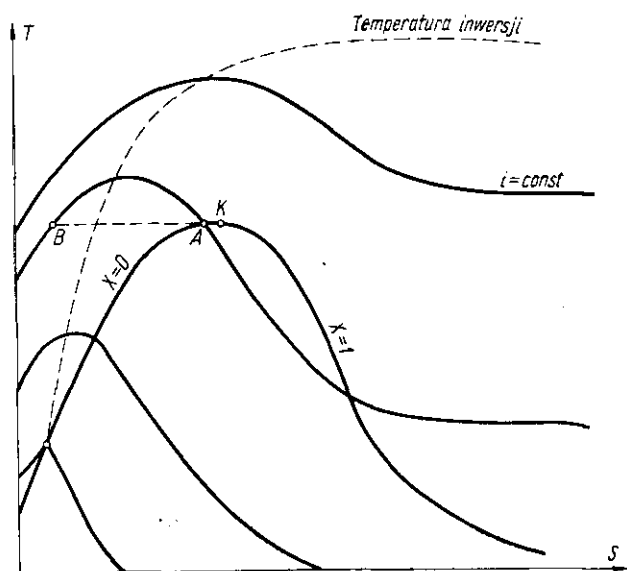
gdzie C_v — ciepło molowe (lub właściwe) w stałej objętości.

Ponieważ jest $C_v < C_p$, stąd danemu zakresowi (T_2, T_1) odpowiada w procesie izochorycznym mniejsza zmiana $(S_2 - S_1)$ niż w izobarycznym. Stąd też wynika bardziej stromy przebieg izochor niż izobar na wykresie (TS) rys. III-15.

Linie stałej entalpii — izentalpy ($i = \text{const}$) mają na wykresie (TS) charakterystyczny przebieg (rys. III-16), linie te mają stromy przebieg w zakresie dwufazowym. Entalpia bowiem mieszaniny $(1 - x)$ kg cieczy x — kg pary wnosi

$$i = i'(1 - x) + i''x = i' + r x'' \quad [\text{III-81}]$$

gdzie i' , i'' — entalpia cieczy wrzącej i pary nasyconej, zaś r — ciepło parowania ($i'' - i'$).



Rys. III-16. Izentalpy na wykresie TS

Parowanie jest procesem izobarycznym, więc ciepło tego procesu jest równe zmianie entalpii.

Można wykazać, że przy $i = \text{const}$ i obniżaniu temperatury wskutek dużego spadku entalpii cieczy i' , mimo niewielkiego wzrostu ciepła parowania r_1 , stopień odparowania x'' będzie silnie wzrastał.

W zakresie fazy gazowej linie wykazują niedużą pochyłość, malejącą w miarę oddalania się od stanu krytycznego K , dążąc do przebiegu poziomego ($i = \text{const}$). Jest to zgodne z faktem [III-38], że dla gazu doskonałego entalpia nie zależy od ciśnienia, oznacza to wówczas identyczny przebieg izoterm i izentalp.

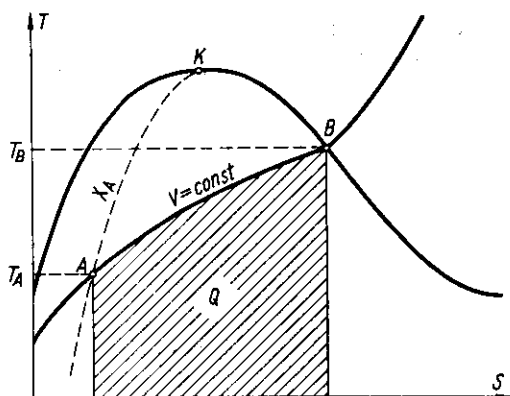
W zakresie cieczy występują charakterystyczne maksima. Przez maksima te można przeprowadzić tzw. krzywą „temperatur inwersji”. W miarę wzrostu S , a więc spadku ciśnień krzywa ta dąży asymptotycznie do przebiegu izotermicznego.

Wykresy entropowe (TS) stosowane są głównie do określania ciepła przemian. Stosowane bowiem do definicji entropii [III-40] ciepło przemiany odwracalnej może być obliczone następująco:

$$Q = \int T dS \quad \text{[III-82]}$$

Stosownie do tego równania Q jest równe polu pod linią przemiany na wykresie (TS), przy uwzględnieniu „obciętej” części wykresu, a więc pola aż do $T = 0$. W ten sposób można łatwo określić ciepło w przypadkach, gdy obliczenie rachunkowe byłoby bardzo skomplikowane.

Tak więc np. można łatwo określić ciepło potrzebne do całkowitego odparowania cieczy zamkniętej w autoklawie. Stan początkowy A (rys. III-17) jest określony ułamkiem masowym pary oraz temperaturą ukła-

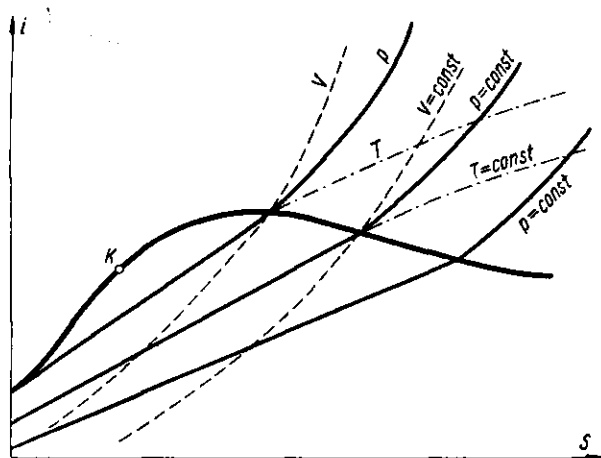
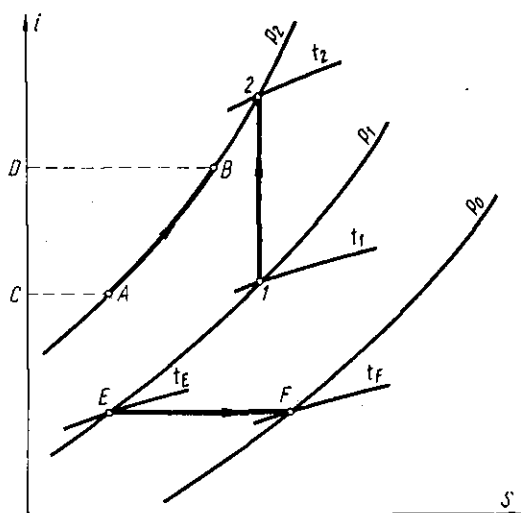


Rys. III-17. Określenie ciepła z wykresu TS

du T_A . Proces parowania AB przebiega wzdłuż izochory AB , gdzie punkt B na linii granicznej wskazuje końcową temperaturę. Pole pod krzywą AB , to ciepło dostarczone w tym złożonym procesie, gdzie zachodzi zmiana fazy, temperatury i ciśnienia.

Wykres jest też przydatny do badania przemian adiabatycznych, odwracalnych ($dQ = 0$, $dS = 0$, $S = \text{const}$). Jeżeli więc para nasycona A (rys. III-18) zostanie rozprężona od ciśnienia p_2 do p_1 w rozprężarce (z wykonaniem pracy), lub w dyszy (z wytworzeniem energii kinetycznej), a więc w warunkach zbliżonych do przemiany adiabatycznej odwracalnej, wówczas linią przemiany przedstawia odcinek AB (przy $S =$

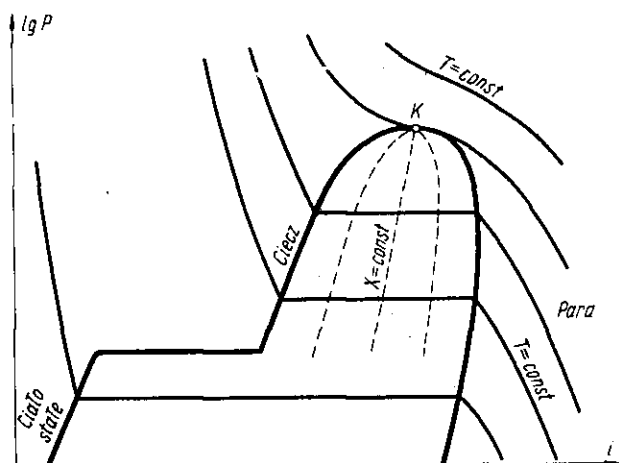
Na wykresie takim można przedstawić przebieg izoterm, które w sferze gazu są krzywymi, zaś w zakresie dwufazowym mają przebieg prostoliniowy. Dzieląc izotermi zakresu dwufazowego w stałej proporcji, odpowiadający stałej wilgotności pary x , można stąd otrzymać krzywe stałej wilgotności ($X = \text{const}$), jak to przedstawiają linie kreskowane.

Rys. III-20. Izobary na wykresie (i, S)Rys. III-21. Przemiany na wykresie (i, S)

Przebieg izobar na wykresie (i, S) jest przedstawiony na rys. III-20. W zakresie dwufazowym pokrywają się one z izotermami, natomiast dla gazu izobary są bardziej strome od izoterm. Jeszcze bardziej strome są izochory (rys. III-20).

Wykres tego typu jest szczególnie dogodny do badania przemian, jakie zachodzą w kotłach, turbinach i zagrzewaczach. Z tego też powodu został szczegółowo opracowany dla pary wodnej. Ciepło izobarycznego ogrzewania AB (rys. III-21) jest równe według zależności [III-24] różnicy entalpii, którą odczytamy jako odcinek CD na osi i . Dla przemiany adiabatecznej odwracalnej ($S = \text{const}$) od stanu (p_1, T_1) do ciśnienia p_2 , pozwala określić temperaturę T_2 po takiej kompresji. Przyrost entalpii mierzony tu odcinkiem $(1,2)$ oznacza (jak to będzie później omówione) pracę tej przemiany. Wreszcie można też łatwo przedstawić przemianę przy stałej entalpii EF zachodzącą (jak to będzie później wyjaśnione) podczas przepływu przez zawór dławiący. Znając stan początkowy (p_1, t_E) oraz ciśnienie końcowe p_0 odczytamy prosto temperaturę końcową t_F .

e. **Wykres (P, i) .** Wykres ten stosowany jest głównie w technice chłodniczej, gdyż pozwala przedstawiać ważne dla techniki przemiany izobaryczne, izentalpowe, liniami prostymi. Oś ciśnień podaje się zwykle w skali logarytmicznej.

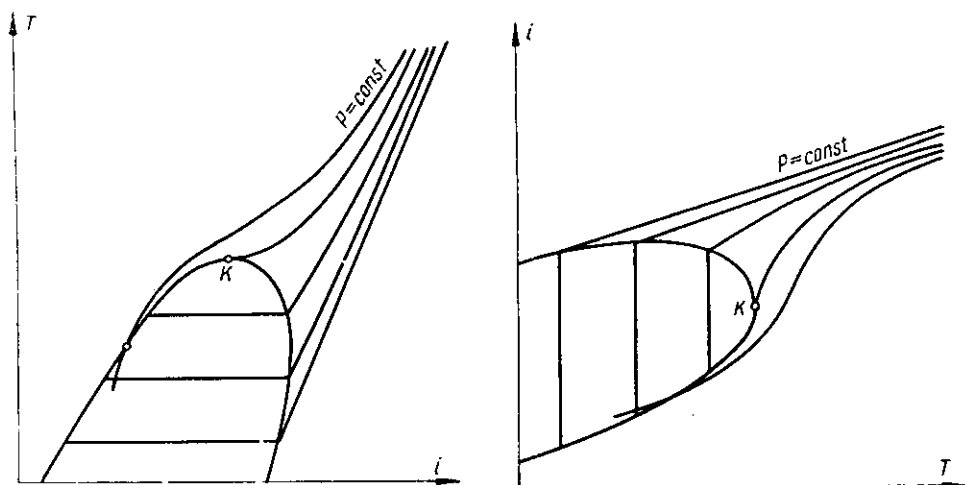


Rys. III-22. Wykres (p, i)

Przebieg linii granicznych (ciało stałe-ciecz-para), przedstawiono na rys. III-22. Tam też jest przedstawiony charakter przebiegu izoterm, a również linii stałej wilgotności pary. Natomiast przebieg linii stałej entropii, oraz izochor podano na rys. III-23.

Na wykresie takim ciepło przemiany izobarycznej $(1,2)$ jest równe długości odpowiedniego odcinka poziomego ($P = \text{const}$) między izotermami T_1 i T_2 — czyli zmianie entalpii. Analogicznie pozioma odległość między krzywymi granicznymi (A,B) oznacza ciepło parowania, lub sublimacji

entalpowe, przedstawiane na tym wykresie liniami prostymi. Przebieg krzywej granicznej oraz izobar ilustruje rys. III-25 — dla dwóch stosowanych sposobów ustawienia osi współrzędnych. W miarę oddalania się od stanu krytycznego K izobary coraz bardziej zbliżają się do siebie, co jest zgodne z faktem, że dla gazu doskonałego entalpia nie zależy od ciśnienia.



Rys. III-25. Wykres (T, i)

Charakterystyczne jest, że izobary ciśnienia wyższego od krytycznego mogą przecinać krzywą graniczną (gałąź dla cieczy nasyconej). Jest to zgodne z istnieniem maksimów izentalp na wykresie TS (rys. III-16). Tę samą bowiem temperaturę i entalpię może mieć ciecz nasycona (na linii granicznej), jak również ciecz pod wyższym ciśnieniem B . Poniżej maksimum każda z izentalp na wykresie TS ma zawsze dwa stany o jednakowych wartościach T oraz i — co na wykresie (T, i) będzie przedstawione jednym wspólnym punktem.

3. Przepływy gazowe

a. Odwracalna ekspansja gazu przy wypływie. Dla wypływu gazu ze zbiornika (w którym panuje ciśnienie p_1 i temperatura T_1), przez otwór do otoczenia o ciśnieniu p_2 można zastosować równanie bilansu energetycznego przepływu [I-68]

$$\frac{u_1^2}{2\alpha_1} + z_1 g + Q + L = \frac{u_2^2}{2\alpha_2} + z_2 g + (i_2 - i_1) \quad [\text{III-83}]$$

Rozpatrywany wypływ jest adiabatyczny ($Q = 0$), nie ma wkładu pracy ($L = 0$), nie odgrywa roli zmiana poziomu ($z_1 = z_2$), prędkość w zbiorniku jest znikoma ($u_1 = 0$), a wreszcie wypływ gazu ma z reguły charakter burzliwy ($\alpha_2 = 1$). Stąd wynika prędkość liniowa wypływu za otworkami na zewnątrz zbiornika

$$u_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2)} \quad [\text{III-84}]$$

Rozwinięcie prędkości lub wzrost energii kinetycznej strumienia odbywa się zatem kosztem spadku entalpii strumienia.

Traktując wypływający gaz jako doskonały, stosownie do wyrażenia [III-39], zmiana entalpii jest równa iloczynowi zmiany temperatury ($T_1 - T_2$) oraz ciepła właściwego C_p . Równanie bilansowe [III-83], a również zmiany entalpii dotyczą 1 kg gazu (a nie mola). Stąd otrzymujemy wyrażenie

$$u_2 = \sqrt{2 C_p (T_1 - T_2)} \quad [\text{III-85}]$$

gdzie T_2 — temperatura strumienia po ekspansji.

Przyjmując dalej, że wypływ odbywa się bez tarcia (co jest tylko przybliżeniem), a więc przemiana ta jest w sensie termodynamicznym odwracalną, wtedy aktualne jest równanie [III-22]. Przyjmując $dQ = 0$ otrzymujemy

$$di = v dp \quad [\text{III-86}]$$

Dla gazu doskonałego można stosownie do [III-39] zastąpić di iloczynem $C_p dT$, zaś według równania stanu objętość właściwa v (1 kg) jest równa (RT/pM) , — gdzie M — masa molowa gazu (gdyż stałą gazową R — odnosimy do 1 mola). Stąd otrzymujemy równanie dla przemiany adiabatycznej

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{Mc_p} \cdot \frac{dp}{p} \quad [\text{III-87}]$$

Termodynamika ogólna wykazuje, że różnica ciepł molowych, a więc i iloczyn $M(C_p - C_v)$ jest równy stałej gazowej R . Oznaczając przez k stosunek tych ciepł (C_p/C_v) mamy

$$\frac{R}{MC_p} = \frac{C_p - C_v}{C_p} = 1 - \frac{C_v}{C_p} = 1 - \frac{1}{k} = \frac{k-1}{k} \quad [\text{III-88}]$$

Całkując równanie różniczkowe [(III-87) i względniacząc wyrażenie [III-88] otrzymamy równanie adiabaty odwracalnej gazu doskonałego w układzie (p, T)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad [\text{III-89}]$$

Uwzględniając wyrażenie [III-89] oraz [III-88] w równaniu [III-85], po przekształceniu otrzymamy prędkość wypływu ze zbiornika jako funkcję ciśnień p_1 i p_2

$$u_2 = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \left(\frac{R}{M} \right) T_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad \text{[III-90]}$$

Prędkość liniowa u_2 nie charakteryzuje jednak w pełni wypływu, ponieważ wskutek spadku ciśnienia i temperatury przy ekspansji, zmienia się też gęstość gazu ϱ . Istotnym parametrem będzie natomiast prędkość masowa wypływu G , czyli

$$G = u_2 \cdot \varrho_2 = \frac{u_2}{v_2} \quad \text{[III-91]}$$

gdzie v_2 — objętość właściwa po ekspansji (odwrotność gęstości ϱ_2). Można ją obliczyć z równania adiabaty w układzie (p, v) , które otrzymamy z równania [III-89] po zastąpieniu w nim temperatur wartościami (pv/RM) — stosownie do równania stanu gazu doskonałego

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k \quad \text{[III-92]}$$

Uwzględniając wartość v_2 — obliczoną z tego równania, oraz wartość u_2 [III-90] w wyrażeniu [III-91] otrzymamy prędkość masową G jako funkcję ciśnienia p_2

$$G = \sqrt{2 \left(\frac{k}{k-1} \right) \frac{M p_1^2}{R T_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{2/k} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad \text{[III-93]}$$

Można stwierdzić istnienie maksimum G jako funkcji p_2 . Da się je znaleźć obliczając pochodną dG/dp_2 i przyrównując ją do zera. Po takim obliczeniu otrzymalibyśmy ciśnienie „krytyczne” p_K — odpowiadające maksimum G

$$p_K = p_1 \cdot \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \quad \text{[III-94]}$$

Ponieważ współczynnik k dla gazów waha się w niewielkich granicach (1,3—1,6), stąd wynika wartość wyrażenia w potęgze bliska 0,5. A więc ciśnienie „krytyczne” p_K — jest niemal równe połowie ciśnienia w zbiorniku p_1 .

Uwzględniając tak obliczoną wartość p_K w równaniu adiabaty [III-89] otrzymamy temperaturę T_K w „krytycznych” warunkach wypływu

$$T_K = T_1 \left(\frac{2}{k+1} \right) \quad \text{[III-95]}$$

Znając parametry T_K i p_K — łatwo określimy za pomocą równania stanu objętość „krytyczną” v_K równą (RT_K/Mp_K) .

Podstawiając zaś wartość p_K [III-94] do równania prędkości liniowej [III-90] otrzymujemy po przekształceniu prędkość krytyczną wypływu

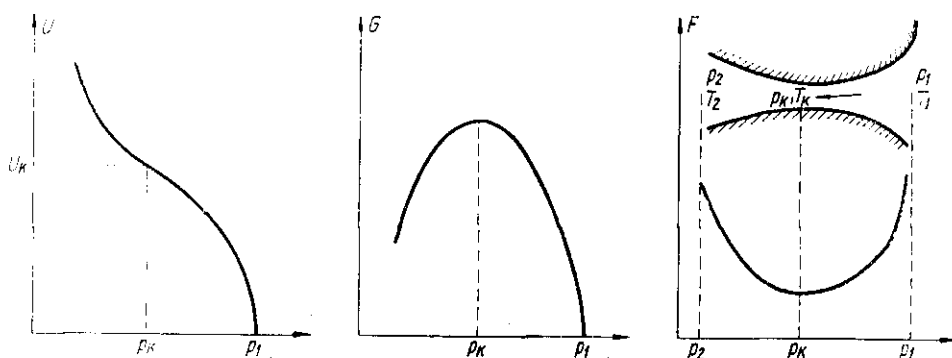
$$u_K = \sqrt{k \cdot p_K v_K} \quad [\text{III-96}]$$

Stosownie do zasad akustyki tym samym wyrażeniem przedstawia się prędkość dźwięku w danym gazie. A więc prędkość krytyczna jest równomierna z prędkością dźwiękową.

Na zasadzie równania [III-93] można też określić przekrój F strumienia ekspandującego gazu przy danym natężeniu strumienia W

$$F = W/G \quad [\text{III-97}]$$

Ponieważ prędkość masowa G wykazuje maksimum przy ciśnieniu „krytycznym” p_K , stąd w tym momencie gdy strumień osiąga to ciśnienie, przekrój jego będzie miał wartość minimalną. Przedstawiono to na rys. III-26 wykazując, że podczas spadku ciśnienia strumienia prędkość liniowa stale wzrasta, prędkość masowa przechodzi przez maksimum, a przekrój strumienia przez minimum.

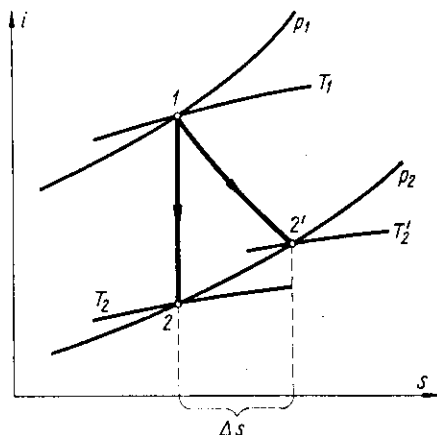


Rys. III-26. Charakterystyka wypływu gazu pod ciśnieniem

Stąd też można wnioskować, że jeżeli ciśnienie na zewnątrz zbiornika p_2 jest większe od krytycznego ($p_K = 0,5 p_1$), wówczas prędkość liniowa, masowa i przekrój strumienia mogą być odczytane z tych charakterystyk. Natomiast przy $p_2 < p_K$ w otworze osiągnięte zostaje maksimum prędkości masowej. W tym miejscu prędkość liniowa osiąga wartość krytyczną u_K (dźwiękową), zaś ciśnienie wartość p_K . Dalsza ekspansja do ciśnienia p_2 i dalsze rozwinięcie prędkości do wartości ponaddźwiękowej u_2 zachodzi już poza otworem. O ile chcemy wykorzystać pełne rozwinięcie prędkości (np. w turbinie), musimy zastosować dyszę, czyli rurę o zmiennym przekroju dopasowanym do zmiany przekroju strumienia. W największym zwężeniu tej dyszy gaz osiąga warunki „krytyczne”

(u_K, p_K, T_p), zaś na wylocie posiada odpowiednio wysoką prędkość liniową $u_2 > u_K$.

Przebieg takiego procesu adiabatycznego odwracalnej ekspansji przedstawia na wykresie i, s (rys. III-27), a więc również dla gazu rzeczywistego odpowiednia izentropa 1,2 ($S = \text{const}$) w zakresie ciśnień (p_1, p_2). W rzeczywistości jednak podczas ekspansji występuje pewne tarcie,



Rys. III-27. Wpływ gazu przez dyszę

a więc pewien stopień nieodwracalności procesowych. Stosownie do II-giej zasady termodynamiki wystąpi pewien przyrost entropii strumienia ΔS . Stąd przemianę przedstawia obecnie linia (1,2'). Widoczne jest, że wówczas po ekspansji gaz będzie miał temperaturę wyższą — T'_2 (niż podczas ekspansji odwracalnej T_2). Natomiast zmiana entalpii ($i_1 - i'_2$) podczas ekspansji nieodwracalnej będzie mniejsza niż podczas odwracalnej ($i_1 - i_2$). Stosownie do równania [III-84] po ekspansji nieodwracalnej prędkość liniowa u'_2 będzie stąd mniejsza od u_2 (dla przemiany odwracalnej). Nieodwracalności powodują więc zmniejszenie energii kinetycznej gazu, a więc i ewentualnie wykonanej pracy kosztem tej energii. Redukcja uzyskanej pracy (energii kinetycznej) może być przyjęta za miarę nieodwracalności procesowych.

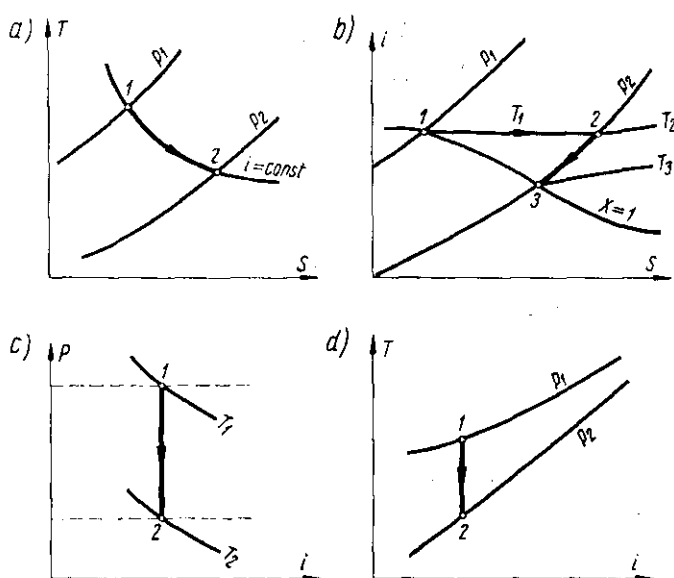
b. Ekspansja nieodwracalna (dławienie). Podczas przepływu gazu przez zawór dławiący ciśnienie ulega redukcji od p_1 do p_2 bez wykonania pracy, bez istotnej zmiany energii kinetycznej. Jest to proces adiabatyczny, nieodwracalny, lub ściślej o wysokim stopniu nieodwracalności. Uwzględniając warunki ($z_1 = z_2, Q = 0, L = 0, u_1 = u_2$ (w równaniu bilansu energii [III-83] otrzymamy kryterium procesu dławienia

$$i_1 = i_2 \quad \text{[III-98]}$$

Proces dławienia jest więc izentalpowy, a sposób jego przedstawienia w różnych układach współrzędnych podano na rys. III-28. Znajac wa-

runki (T_1, p_1) przed ekspansją gazu rzeczywistego możemy z tego rodzaju wykresów odczytać temperaturę T_2 po ekspansji do ciśnienia p_2 . Dla gazu doskonałego nie będzie zmiany temperatury ($T_1 = T_2$), gdyż entalpia tego gazu nie zależy od ciśnienia.

Na wykresie (T, S) izentropa jest linią krzywą. Ponieważ jednak przemiana dławienia jest typowo nieodwracalna, więc definicja [III-40] nie jest tu aktualna. Stąd pole pod izentalpą nie oznacza ciepła i w ogóle nie ma żadnego znaczenia fizycznego. Nachylenie tych linii maleje w miarę oddalania się od stanu krytycznego (brak zmian temperatury przy dławieniu gazu doskonałego).



Rys. III-28. Proces dławienia

Z przebiegu izentalpy na wykresie (iS) dla pary wodnej, (rys. III-28b) można wnioskować, że podczas ekspansji pary wodnej nasyconej (z kotła) 1, następuje jej przejście w parę nienasyconą, lub przegrzaną 2. W celu polepszenia własności grzejnych takiej pary (polepszenia konwekcji ciepła) należy ją przeprowadzić w stan nasycenia 3, najlepiej przez nawilżenie jej kondensatem o tym samym ciśnieniu p_2 . Temperatura pary podczas takiego nawilżania spada do wartości T_3 . Ciepło przegrzania pary ($i_2 - i_3$), powoduje odparowanie y kg kondensatu na 1 kg pary nienasyconej. Ilość ta wynika z bilansu entalpowego

$$i_2 + y i' = (1 + y) i_3 \quad \text{[III-99]}$$

gdzie i' — entalpia kondensatu (o temperaturze T_3).

c. Efekt Joule-Thomsona. Efekt ten określa zmianę temperatury gazu podczas dławienia w postaci różniczkowej

$$j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i \quad [\text{III-100}]$$

Efekt ten jest zwykle dodatni ($j > 0$), a więc ma miejsce spadek temperatury podczas dławienia. Istnieją jednak i sytuacje, gdy efekt ten jest ujemny ($j < 0$), a więc podczas dławienia temperatura rośnie.

Znaczenie termodynamiczne tego efektu można określić wychodząc z wyrażenia [III-25] dla różniczki entalpii. Dając $di = 0$, dla tego procesu izentalpowego, otrzymamy stąd

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i = - \frac{(\partial i / \partial p)_T}{(\partial i / \partial T)_p} \quad [\text{III-101}]$$

Wartość pochodnej w liczniku określało wyrażenie [III-32], natomiast mianownik przedstawia wyrażenie [III-26]. Uwzględniając to otrzymujemy

$$j = \frac{T (\partial v / \partial T)_p - v}{C_p} \quad [\text{III-102}]$$

Dla gazu doskonałego z równania stanu ($pv = RT$) wynika pochodna $(\partial v / \partial T)_p$, równa (v/T) — co daje dalej $j = 0$. A więc potwierdza to brak zmian temperatury przy ekspansji gazu doskonałego (entalpia nie zależy tu od ciśnienia).

Dla gazu rzeczywistego można określić pochodną $(\partial v / \partial T)_p$ — z równania stanu jako funkcję ciśnienia, co daje też zależność efektu j od p . Stąd, o ile nie dysponujemy wykresem, można obliczyć zmianę temperatury podczas dławienia następująco:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} j \cdot dp \quad [\text{III-103}]$$

Efekt j — oznaczony doświadczalnie stanowi zaś ważną podstawę do konstrukcji wykresów termodynamicznych.

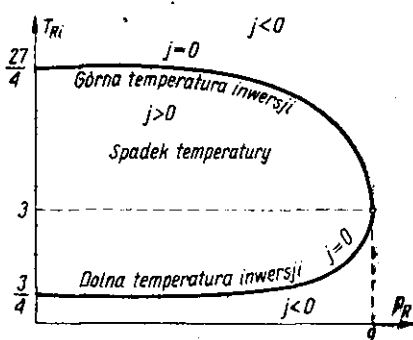
W pewnym stanie dla każdego gazu rzeczywistego następuje zmiana znaku efektu Joule-Thomsona ($j = 0$). Odpowiada temu tzw. temperatura inwersji T_i , której znajomość ma duże znaczenie dla techniki skraplania gazów. Okazuje się, że temperatura inwersji jest funkcją ciśnienia, a co więcej każdy gaz posiada (dla danego ciśnienia) dwie temperatury inwersji (górną i dolną). Technika interesuje wyższą lub „górną” temperaturę inwersji. Powyżej jej przy ekspansji temperatura gazu rośnie. Dla powietrza temperatura inwersji jest wysoka ($t_0 = +487^\circ\text{C}$), zaś dla wodoru jest ona niska ($t_i = -73^\circ\text{C}$). O ile chcielibyśmy wywołać „chłodzenie” się wodoru przez dławienie, należałoby najprzód ochłodzić

go inną metodą poniżej temperatury -73°C , a dopiero potem dławić, uzyskując wtedy spadek temperatury.

Wartości temperatur inwersji dowolnego gazu mogą być odczytane z wykresu uogólnionego (rys. III-29). Dla temperatury inwersji ($j = 0$) licznik równania [III-102] musi być równy zeru. A więc $T_{Ri}(\partial v/\partial T)$ jest równe v . Wniosek ten można przedstawić parametrami zredukowanymi

$$T_{Ri} \left(\frac{\partial v_R}{\partial T_R} \right) = V_R \quad \text{[III-104]}$$

Rys. III-29. Wykres uogólniony temperatur inwersji



Wartość pochodnej $(\partial v_R/\partial T_R)$ może być obliczona z tzw. uogólnionego równania van der Waalsa (niezbyt zresztą dokładnego, a stąd nie używanego do obliczeń gęstości gazu)

$$\left(p_R + \frac{3}{v_R^3} \right) (3v_R - 1) = 8T_R \quad \text{[III-105]}$$

Obliczając z tego równania pochodną $(\partial v_R/\partial T)_p$ — i podstawiając ją do wyrażenia [III-104] otrzymamy

$$T_{Ri} = \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{V_R} \right)^2 \quad \text{[III-106]}$$

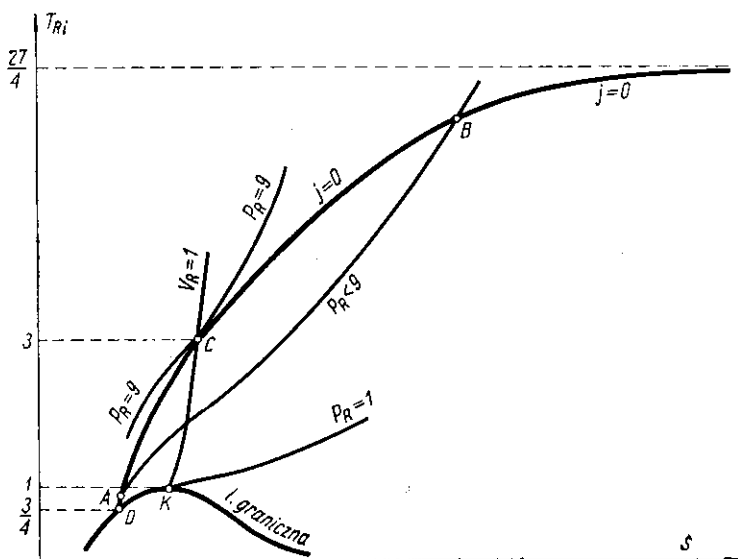
Za pomocą tego wyrażenia, można wyeliminować V_R — w równaniu [III-105] otrzymując zależność zredukowanej temperatury inwersji T_{Ri} od zredukowanego ciśnienia P_R

$$P_R = 9 \left(3 - \sqrt{\frac{4}{3} T_{Ri}} \right) \left(\sqrt{\frac{4}{3} T_{Ri}} - 1 \right) \quad \text{[III-107]}$$

Równanie to ma punkty szczególne (podane na rys. III-29), a mianowicie dla niskich ciśnień ($P_R = 0$) górna temperatura inwersji osiąga wartość $T_{Ri} = 27$, zaś dolna $T_{Ri} = 3/4$. Natomiast obie temperatury zrównają się w warunkach $P_R = 9$, $T_{Ri} = 3$, oraz jak wynika z równania [III-106] przy $V_R = 1$.

A więc dla ciśnienia $P_R > 9$ efekt Joule-Thomsona jest zawsze ujemny ($j < 0$), czyli następuje zawsze wzrost temperatur przy dławieniu. Przy $P_R < 9$ występuje zakres dodatniego efektu spadku temperatury podczas dławienia ograniczony dwiema temperaturami inwersji.

Przebieg krzywej inwersji na wykresie (TS) odpowiada linii przechodzącej przez maksima izentalp (rys. III-16). Linia ta przecina krzywą graniczną cieczy ($T_R = \frac{3}{4}$), w punkcie D (rys. III-30) dążąc asymptotycznie do wartości $T_R = 27/4$ dla malejącego ciśnienia. Izobara $P_R = 9$ jest styczną do linii inwersji ($j = 0$) w punkcie C, o współrzędnej $T_R = 3$.



Rys. III-30. Linia inwersji na wykresie (T, S)

Przez ten punkt przechodzi też izochora krytyczna ($V_R = 1$). Izobary dla ciśnień niższych ($P_R < 9$) przecinają linię inwersji w dwóch punktach, odpowiadających górnej i dolnej temperaturze inwersji. Pole pod linią inwersji daje stany dodatniego efektu Joule-Thomsona ($j > 0$), czyli spadku temperatury podczas dławienia.

d. Izotermiczny, nieodwracalny przepływ gazu. Podczas przepływu gazu przez poziomą rurę o stałym przekroju, prędkości masowe są jednakowe dla każdego przekroju, a więc

$$u_1 \varrho_1 = u_2 \varrho_2 \quad \text{[III-108]}$$

Gęstość może być związana z ciśnieniem za pomocą równania stanu. Dla gazu doskonałego jest

$$\varrho = \frac{M}{v} = \frac{M}{R} \cdot \frac{p}{T} \quad [\text{III-109}]$$

Stąd wynika, że stosunek prędkości w dwóch przekrojach dla przepływu wynosi

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} \quad [\text{III-110}]$$

Jeżeli przepływ ma charakter izotermiczny ($T_1 = T_2$), wówczas

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad [\text{III-111}]$$

Entropia gazu doskonałego nie zależy od ciśnienia, ale tylko od temperatury, a więc dla przepływu izotermicznego jest ($i_1 = i_2$). Ruch gazu jest z reguły burzliwy — więc współczynniki — α w wyrażeniach energii kinetycznej ($\alpha_1 = \alpha_2$). Równanie bilansu energetycznego [I-68] dla poziomego przepływu izotermicznego bez wkładu pracy ($L = 0$) sprowadza się stąd do postaci

$$\frac{u_1^2}{2} + Q = \frac{u_2^2}{2} \quad [\text{III-112}]$$

gdzie Q — oznacza ciepło, które musi być doprowadzone z zewnątrz do strumienia gazu, dla utrzymania jego stałej temperatury.

Uwzględniając wyrażenie [III-111] można to ciepło przedstawić następująco:

$$Q = \frac{u_1^2}{2} \left[\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 - 1 \right] \quad [\text{III-113}]$$

Równanie różniczkowe Bernoulliego [I-74] dla przepływu poziomego ($dz = 0$) ma postać następującą

$$\frac{dp}{\gamma} + u \frac{du}{g} + dZ = 0 \quad [\text{III-114}]$$

Ciężar właściwy γ , to iloczyn gęstości i przyspieszenia ($\varrho \cdot g$). Uwzględniając ponadto różniczkową postać równania [I-107] dla oporu dZ , otrzymamy

$$v dp + u du + \lambda \frac{dL}{D} \frac{u^2}{2} = 0 \quad [\text{III-115}]$$

gdzie v — odwrotność gęstości czyli objętość właściwa.

Dzieląc to równanie przez v^2 i uwzględniając, że prędkość masowa przepływu G — jest równa ($u \cdot \varrho$), lub (u/v), otrzymamy

$$\frac{dp}{v} + \frac{G^2 dv}{v} + \frac{G^2}{2D} \lambda \cdot dL = 0 \quad [\text{III-116}]$$

Objętość v --- w pierwszym członie może być przedstawiona za pomocą równania stanu gazu doskonałego (RT/Mp). Pozwala to scałkować ostatnie równanie

$$-\frac{M}{RT} \int_{p_1}^{p_2} p dp = G^2 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} + \frac{G^2}{2D} \int_0^L dL \quad [\text{III-117}]$$

Ponieważ lepkość gazu nie zależy od ciśnienia, więc przy przepływie izotermicznym jest ona stałą, co oznacza stałość liczby Reynoldsa, a więc i współczynnika oporów λ . Stąd można określić wszystkie całki ostatniego równania, otrzymując stąd po uwzględnieniu że (v_2/v_1) jest równe (p_1/p_2)

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{2RTG^2}{M} \ln \frac{p_1}{p_2} + \lambda \frac{RTL G^2}{MD} \quad [\text{III-118}]$$

Znając warunki wlotowe gazu (p_1, T, G) można znaleźć ciśnienie p_2 w odległości L rury rozwiązując ostatnie równanie metodą graficzną lub metodą prób i błędów.

Za pomocą ostatniego równania można wyrazić następująco prędkość masową przepływu

$$G = \sqrt{\frac{p_1^2 - p_2^2}{2(R/M)T[\ln(p_1/p_2) + \lambda L/D]}} \quad [\text{III-119}]$$

Okazuje się, że G jako funkcja p_2 posiada maksimum. Ciśnienie „krytyczne” p_K — odpowiadające temu maksimum można określić obliczając pochodną (dG/dp_2) z ostatniego równania i przyrównując ją do zera. Otrzymamy wtedy równanie

$$\ln \frac{p_1}{p_K} + \frac{\lambda L}{D} = \frac{p_1^2 - p_K^2}{2p_K^2} \quad [\text{III-120}]$$

Rozwiązując graficznie to równanie można znaleźć ciśnienie „krytyczne” p_K . Jeżeli ciśnienie w przestrzeni za wylotem z rury jest niższe od p_K , wówczas na wylocie panować będzie ciśnienie p_K , a dalsza ekspansja nastąpi w przestrzeni poza wylotem. Przepływ w rurze osiągnie wtedy wartość maksymalną G_m , którą można obliczyć przedstawiając wartość prawej strony wyrażenia [III-120] do mianownika równania [III-119]

$$G_m = \frac{p_K}{\sqrt{\frac{RT}{M}}} \quad [\text{III-121}]$$

Obniżanie ciśnienia p_2 za wylotem z rury, nie powoduje już dalszego wzrostu prędkości przepływu.

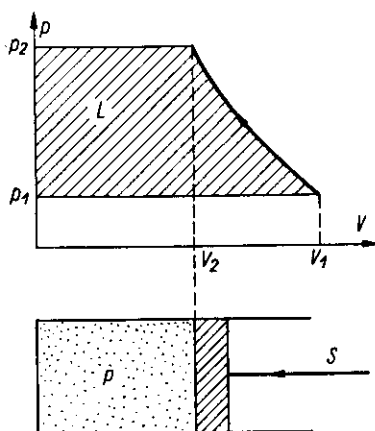
4. Problemy procesów ciśnieniowych

a. **Praca techniczna sprężania.** Sprężanie gazu traktujemy w przybliżeniu jak proces odwracalny, a więc zakładamy, że parcie gazu na tłok w sprężarce jest równe sile zewnętrznej działającej na ten tłok (rys. III-31). Stąd też praca zewnętrzna, czyli wykonana przez tę siłę zewnętrzną stosownie do równania [III-77] przedstawia się następująco:

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad [\text{III-122}]$$

Należy uwzględnić tę pracę dla wszystkich przemian, którym podlega 1 kg gazu przepływającego przez układ, a więc pracę ssania, sprężania

Rys. III-31. Praca techniczna sprężania



i wytłoczenia. Praca izobarycznego zassanego 1 kg gazu pod ciśnieniem p_1 do objętości v_1 (zajęta przez ten 1 kg gazu w cylindrze), stosownie do wyrażenia [III-122] wynosi

$$W_1 = p_1 \cdot v_1 \quad [\text{III-123}]$$

Analogicznie można określić bezwzględną wartość przy wydmuchu gazu z objętości v_2 po sprężeniu do ciśnienia p_2

$$W_2 = p_2 v_2 \quad [\text{III-124}]$$

Praca samego sprężania (po zassaniu) może być obliczona według całki [III-122], w założeniu, że znany jest charakter termodynamiczny przemiany właściwego sprężania, czyli zależność ciśnienia p od objętości właściwej v .

Sumując te trzy prace z uwzględnieniem znaku otrzymamy całkowitą pracę włożoną w jeden cykl procesowy, zwaną pracą techniczną

$$L = p_2 v_2 + \int_{v_1}^{v_2} p dv - p_1 v_1 \quad [\text{III-125}]$$

Stosownie do definicji [III-122] pracę zewnętrzną przedstawia pole pod krzywą przemiany na wykresie (p, v) , a więc między tą krzywą i osią v . Sumując takie pola dla omawianych 3-ch przemian stosownie do równania [III-125], otrzymamy ostatecznie pracę techniczną jako pole zawarte między krzywą właściwego sprężania oraz osią p , czyli

$$L = \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad [\text{III-126}]$$

A więc wystarczy rozpatrzyć tylko przemianę właściwego sprężania, aby według ostatniej całki znaleźć pracę techniczną, czyli odnoszącą się do całego cyklu.

b. Sprężanie izotermiczne. W przypadku gazu doskonałego, zależność p od v przedstawia dogodnie równanie stanu, co daje

$$L = \int_{p_1}^{p_2} v dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad [\text{III-127}]$$

Należy też uwzględnić, że przy zmianie ciśnienia gazu doskonałego, jego entalpia nie ulega zmianie ($di = 0$), a więc stosownie do równania [III-22] będzie

$$dQ = -v \alpha p \quad [\text{III-128}]$$

skąd wynika dla tego procesu:

$$Q = -L \quad [\text{III-129}]$$

A więc warunkiem stałej temperatury sprężania gazu doskonałego jest odprowadzanie przez ścianki cylindra ilości ciepła Q , równej ilości włożonej pracy L .

Podczas sprężania izotermicznego gazu rzeczywistego praca techniczna różni się od ciepła odprowadzonego. Ciepło to można określić z wykresu entropowego TS (rys. III-32) jako pole pod izotermą sprężania od stanu $(p_1 T)$ do $(p_2 T)$. Stosownie do definicji entropii będzie stąd

$$Q = \int T dS = T(S_2 - S_1) \quad [\text{III-130}]$$

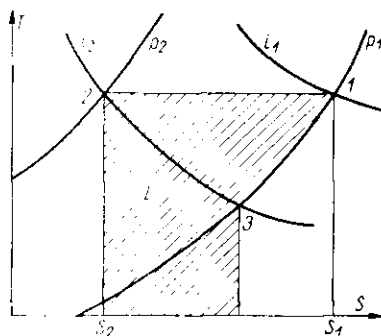
Przy obliczaniu pracy technicznej możemy oprzeć się na wyrażeniach [III-126] w postaci różniczkowej, oraz [III-22], skąd otrzymamy

$$dL = -dQ + di \quad [\text{III-131}]$$

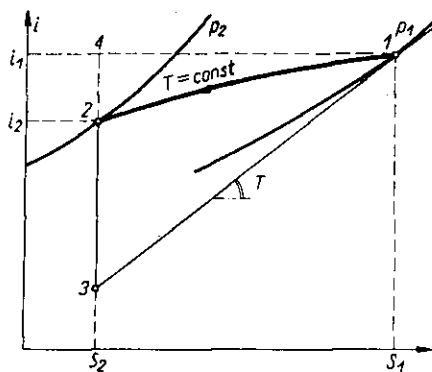
Opierając się na zależności [III-130] otrzymamy stąd pracę techniczną izotermicznej kompresji

$$L = T(S_1 - S_2) - (i_1 - i_2) \quad \text{[III-132]}$$

Zauważmy, że stosownie do równania [III-23] różnica entalpii ($i_1 - i_2$) jest równa ciepłu przemiany izobarycznej między stanami określonymi parametrami (p, i_1) (p, i_2). Stąd różnica ($i_1 - i_2$) będzie wyrażać się polem pod izobarą (p_1, p_2), otrzymanego przez przecięcie izobary p_1 i izentalpą przechodzącą przez punkt 2. Ponieważ pierwszy wyraz równania [III-132] przedstawia pole pod izotermą (1, 2) stąd pracą techniczną przedstawi pole zakreskowane na rys. III-32.



Rys. III-32. Praca sprężania izotermicznego na wykresie (T, S)



Rys. III-33. Praca sprężania izotermicznego na wykresie (i, S)

Praca sprężania gazu rzeczywistego może być też przedstawiona na wykresie (i, S). Zauważmy bowiem, że dla procesu izobarycznego stosownie do zależności [III-26] i [III-42] jest

$$\left(\frac{\partial i}{\partial S}\right)_p = \frac{C_p \cdot dT}{C_p \cdot dT/T} = T \quad \text{[III-133]}$$

A więc na wykresie (i, S) nachylenie stycznej do izobary p w punkcie odpowiadającym temperaturze T jest równe tej temperaturze (rys. III-33). Stąd można wnioskować, że odcinek (4, 3) musi być równy $T(S_1 - S_2)$, zaś odcinek (4, 2) wynosi ($i_1 - i_2$). Stąd stosownie do równania [III-132] różnica tych odcinków czyli odcinek (2, 3) musi być równy pracy technicznej L .

Jeżeli dla danego gazu rzeczywistego dysponujemy wykresem (p, v) — wówczas pracę L odczytamy stosownie do rys. III-31 jako pole między izotermą przemiany w zakresie aktualnych ciśnień i osią p .

c. **Sprężanie adiabatyczne.** Podczas sprężania w idealnie izolowanym cylindrze uwzględniając ($dQ = 0$) stosownie do zależności [III-126] oraz [III-22], różniczkowa praca techniczna procesu adiabatycznego wynosi

$$dL = vdp = di \quad \text{[III-134]}$$

a stąd

$$L = i_2 - i_1 \quad \text{[III-135]}$$

A więc praca techniczna jest tu równa wzrostowi entalpii.

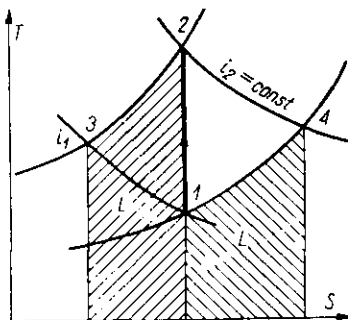
W przypadku gazu rzeczywistego przyrost entalpii jest równy iloczynowi ciepła właściwego C_p i przyrostu temperatury, skąd wynika

$$L = C_p(T_2 - T_1) = \frac{C_p}{R} RT_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \quad \text{[III-136]}$$

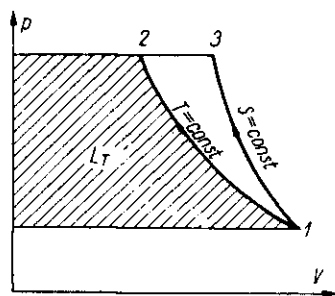
Uwzględniając zależności [III-88], [III-89] otrzymamy stąd pracę techniczną sprężania gazu doskonałego

$$L = \frac{k}{k-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad \text{[III-137]}$$

W przypadku gazów rzeczywistych zmianę entalpii ($i_2 - i_1$) równą według [III-135] pracy technicznej odczytuje się najdogodniej z wykresu (i, S). Przemianę adiabatyczną odwracalną cechuje warunek ($dS = 0$) stałość entropii. Stąd na wykresie (i, S) kompresję adiabatyczną przedstawia prosta „pionowa” ($S = \text{const}$) między odpowiednimi izobarami jak



Rys. III-34. Praca sprężania adiabatycznego na wykresie (T, s)



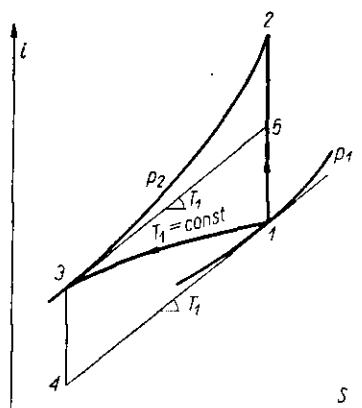
Rys. III-35. Porównanie sprężania adiabatycznego i izotermicznego (p, v)

to przedstawia na rys. [III-21] odcinek (1, 2). Analogicznie na wykresie (P, i) przemianę tę przedstawia odcinek (1, 2) na odpowiedniej izentalpii ($S = \text{const}$), przechodzącej przez punkt (p, T_1). Rzut tego odcinka na oś i (rys. III-24) daje pracę techniczną L .

Pracę sprężania adiabatycznego można też przedstawić na wykresie TS — rys. III-34. Przemianę przedstawia odcinek „pionowy” ($S = \text{const}$) 1, 2. Różnica entalpii ($i_2 - i_1$) oznaczając pracę sprężania jest równa według zależności [III-24] ciepłu przemiany izobarycznej (pod dowolnym ciśnieniem) w granicach tych entalpii. Może to więc być przemiana (2, 3) lub (1, 4). Stąd pracę oznacza pole pod każdym z tych odcinków.

Interesujące jest porównanie pracy sprężania adiabatycznego oraz izotermicznego. Dla gazu doskonałego linia sprężania izotermicznego jest określona równaniem ($pv = \text{const}$), zaś dla sprężania adiabatycznego

Rys. III-36. Porównanie kompresji izotermicznej i adiabatycznej na wykresie (i, s)



($p\dot{v}^k = \text{const}$). Stąd wynika bardziej stromy przebieg adiabaty wychodzącej z punktu (p_1, v_1) na wykresie (p, v) niż izotermy przechodzącej przez ten sam punkt. W zakresie tej samej zmiany ciśnienia wynika stąd mniejsze pole pracy technicznej dla sprężania izotermicznego (rys. III-35).

Dla gazów rzeczywistych można przedstawić obie prace w postaci odcinków „pionowych” na wykresie i, s (rys. III-36). Odcinek (1, 2) oznacza pracę sprężania adiabatycznego ($S = \text{const}$), zaś odcinek (4, 3) według poprzednio objaśnionej konstrukcji (rys. III-33) oznacza pracę sprężania izotermicznego ($T_1 = \text{const}$). Nachylenie stycznych do izobar w punktach 1, 3 (rys. III-36) musi być jednakowe, gdyż jest ono równe temperaturze T_1 , wspólnej dla tych punktów. Stąd też wynika, że odcinki (4, 3) i (1, 5) są równe. A więc praca sprężania adiabatycznego (1, 2) jest większa niż izotermicznego (4, 3).

d. Sprężanie politropowe. W celu zmniejszenia zużycia pracy cylinder sprężarki podlega zwykle intensywnemu chłodzeniu dla zbliżenia do procesu izotermicznego. Proces taki jest pośredni między izotermicznym i adiabatycznym i określony jest mianem politropowego. Podczas tego

procesu zmienia się temperatura układu (dT) i występuje pewien efekt cieplny (dQ). Stąd można zdefiniować ciepło właściwe układu

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{[III-138]}$$

Dla warunków granicznych przemiany izotermicznej jest $C \rightarrow \infty$ zaś dla przemiany adiabatycznej $C \rightarrow 0$.

W przypadku gazu doskonałego praca sprężania politropowego może być obliczona [III-20]. Wynika stąd, że przy $v = \text{const}$ jest

$$dU = dQ_v = c_v dT \quad \text{[III-139]}$$

Opierając się na zależności [III-138] i [III-139] równanie I-szej zasady termodynamiki [III-20] można przedstawić następująco:

$$(C - C_v) dT = p dv \quad \text{[III-140]}$$

Ale według równania stanu gazu doskonałego jest

$$\frac{R}{M} dT = d(pv) = p dv + v dp \quad \text{[III-141]}$$

Za pomocą tej zależności można wyeliminować dT w równaniu [III-140]. Uwzględniając, że według termodynamiki ogólnej różnica ciepł ($C_p - C_v$) jest równa stałej gazowej (R/M), otrzymamy po przekształceniu

$$\left(\frac{C - C_p}{C - C_v} \right) p dv + v dp = 0 \quad \text{[III-141a]}$$

Wyraz w nawiasie określamy mianem wykładnika politropy m :

$$\frac{C - C_p}{C - C_v} = m \quad \text{[III-142]}$$

Po scałkowaniu równania [III-141] otrzymamy równanie politropy w układzie (pv)

$$p_1 v_1^m = p_2 v_2^m \quad \text{[III-143]}$$

Po uwzględnieniu równania stanu otrzymamy stąd równanie politropy w układzie (p, T)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} \quad \text{[III-144]}$$

Wyrażenie [III-141] podaje zależności ciśnienia p od objętości właściwej w przemianie politropowej. Uwzględniając ją w ogólnym wyrażeniu pracy technicznej, otrzymamy stąd dla tej przemiany politropowej

$$L = \frac{m}{m-1} \frac{R}{M} T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] = \frac{m}{m-1} \frac{R}{M} (T_2 - T_1) \quad \text{[III-145]}$$

Ciepło przemiany politropowej jest zaś równe

$$Q = C(T_2 - T_1) \quad [\text{III-146}]$$

Dzieliąc stronami ostatnie równanie przy uwzględnieniu definicji [III-142] oraz, że $(C_p - C_v) = (R/M)$, zaś $C_p/C_v = k$ otrzymamy związek między ciepłem i pracą

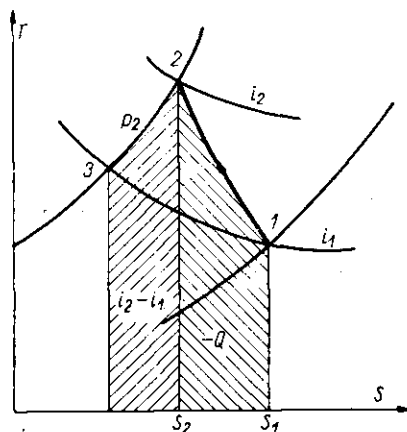
$$Q = L \frac{k - m}{(k - 1)m} \quad [\text{III-147}]$$

Dla gazów rzeczywistych można odczytać pracę i ciepło politropy z wykresu (TS). Stosownie bowiem do równania [III-131] jest

$$L = -Q + (i_2 - i_1) \quad [\text{III-148}]$$

Pozycji cieplnej (Q) odpowiada na wykresie TS (rys. III-37) pole pod linią przemiany (1, 2). Różnica zaś entalpii ($i_2 - i_1$) jest jak poprzednio omówiono równa polu pod odcinkiem (2, 3) izobary p_2 w zakresie entalpii od i_1 do i_2 . Stąd według równania [III-148] suma obu zakreskowanych pól daje pracę L .

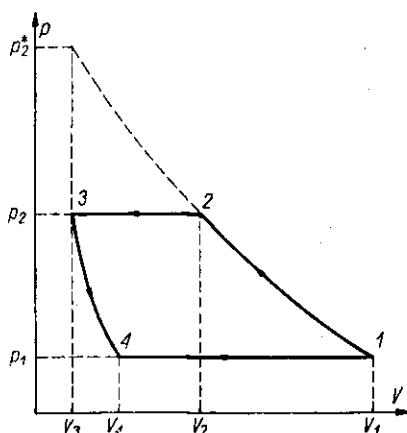
Rys. III-37. Ciepło i praca przemiany politropowej



e. Wpływ przestrzeni szkodliwej przy sprężaniu. Ze względów konstrukcyjnych musi istnieć minimalna odległość między tłokiem i dnem cylindra zwana przestrzenią szkodliwą. Powoduje ona ograniczenie ciśnienia osiąganego przy sprężaniu.

Przebieg przemian w cylindrze ilustruje tzw. wykres indykatora (rys. III-38) w układzie (p, v) — gdzie v — oznacza objętość gazu zawartego w cylindrze (a nie 1 kg). Przemiana (1, 2) odnosi się do sprężania pełnej ilości gazu zawartego w cylindrze, natomiast przemiana (3, 4) oznacza ekspansję resztki gazu jaka pozostała po sprężeniu w przestrzeni szkodliwej. Widoczne jest, że gdyby sprężać gaz do granicznego ciśnienia

p_2^* , wówczas cała jego ilość po kompresji zostałaby w przestrzeni szkodziwej, a stąd nie byłoby w ogóle wydmuchu (2, 3). Oznacza to spadek wydajności kompresora do zera przy tym granicznym możliwym do osiągnięcia ciśnieniu p_2^* .



Rys. III-38. Wykres indykatora

Stosunek objętości gazu ($V_1 - V_4$) zassanego do ogólnej objętości opisananej przez tłok ($V_1 - V_3$) jest określana mianem współczynnika zassania

$$\lambda = \frac{V_1 - V_4}{V_1 - V_3} \quad [\text{III-149}]$$

Ale przemiana rozprężania może być też określona równaniem politropy

$$p_2 V_3^m = p_1 \cdot V_4^m \quad [\text{III-150}]$$

Przestrzeń szkodliwa może być określona następującym ułamkiem:

$$\varepsilon = \frac{V_3}{V_1 - V_3} \quad [\text{III-151}]$$

Uwzględniając dwie ostatnie zależności w równaniu [III-149] otrzymamy

$$\lambda = 1 - \varepsilon \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/m} - 1 \right] \quad [\text{III-152}]$$

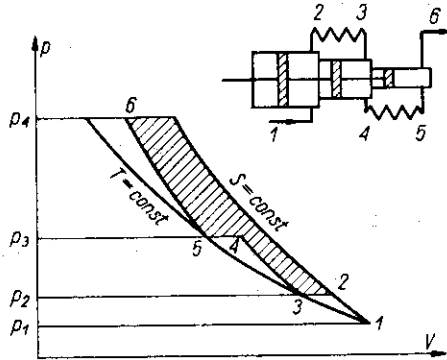
Graniczne, maksymalne ciśnienie p_2^* odpowiada zerowemu współczynnikowi zassania ($\lambda = 0$). Uwzględniając to w ostatnim równaniu mamy

$$p_2^* = p_1 \left(\frac{1}{\varepsilon} + 1 \right)^m \quad [\text{III-153}]$$

Równanie to ilustruje trudności otrzymania wysokiego ciśnienia podczas jednego etapu sprężania.

f. **Sprężanie wielostopniowe.** Jeżeli zachodzi potrzeba osiągnięcia wysokiego ciśnienia, można pokonać skutki spowodowane przestrzenią szkodziwą, stosując sprężanie wielostopniowe. Zachodzi wówczas podział tych skutków na kilka stopni, a stąd redukcję tych skutków, zwłaszcza jeżeli stosuje się chłodzenie między stopniami (rys. III-39).

Rys. III-39. Sprężanie wielostopniowe



Ciśnienie międzystopniowe dobiera się tak, aby ogólne zużycie pracy było najmniejsze. Pracę na każdym stopniu można przedstawić równaniem [III-145]. Stąd suma prac dla n -stopniowej sprężarki (przy chłodzeniu do temperatury T_1 przed każdym stopniem) przedstawi się następująco:

$$L_n = \left(-\frac{m}{m-1} \right) \frac{R}{M} T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{\frac{m-1}{m}} + \dots + \left(\frac{p_n}{p_{n-1}} \right)^{\frac{m-1}{m}} - n \right] \quad [\text{III-154}]$$

gdzie: p_1, p_2, p_3 to ciśnienia pod kolejnymi stopniami.

W celu określenia minimum pracy L_n należy obliczyć pochodne cząstkowe względem ciśnień międzystopniowych ($p_2, p_3 \dots p_{n-1}$) i przy

$$\left(\frac{\partial L}{\partial p_2} \right)_{p_1, p_3} = \left(\frac{\partial L}{\partial p_3} \right)_{p_1, p_2} = \dots = \left(\frac{\partial L}{\partial p_{n-1}} \right)_{p_1, p_2, \dots} = 0 \quad [\text{III-155}]$$

Po obliczeniu każdej z tych pochodnych i przyrównaniu ich do zera otrzymamy

$$r = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} = \dots = \frac{p_n}{p_{n-1}} \quad [\text{III-156}]$$

A więc na każdym stopniu musi być ten sam stosunek sprężeń r . Wynika też stąd, że ciśnienie między danymi stopniami musi być średnią geometryczną ciśnień na stopniach sąsiednich np.

$$p_2 = \sqrt{p_1 \cdot p_3} \quad [\text{III-157}]$$

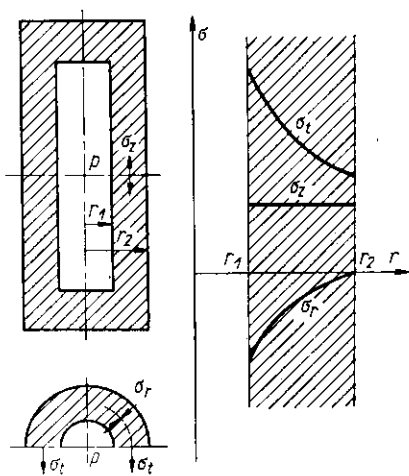
Zwykle stopień sprężania jest utrzymany w zakresie $r = 4 \div 5$, w celu utrzymania dobrego współczynnika λ [III-152]. Stąd też można określić liczbę stopni potrzebną do żądanej kompresji.

g. Naprężenia w naczyniach grubościennych. Należy znać charakter naprężeń występujących w ścianach naczyń ciśnieniowych (grubościen-nych walczaków).

Teoria Lamego wyraża naprężenie w przekrojach wzdłuż osi walca (obwodowe) następująco:

$$\sigma_t = \frac{1 + (r_2/r)^2}{K^2 - 1} \cdot p \quad \text{[III-158]}$$

gdzie r_2 — zewnętrzny promień naczynia, K — stosunek promieni (r_2/r_1) zewnętrznego i wewnętrznego, r — odległość danego miejsca gdzie panuje naprężenie σ_t — od osi naczynia walcowego, zaś p — ciśnienie panujące wewnątrz naczynia (wysokie w porównaniu z ciśnieniem zewnętrznym).



Rys. III-40. Naprężenia ciśnieniowe w naczyniu grubościennym

Charakter zmienności σ_t z promieniem r przedstawiono na rys. III-40. Jak wskazują te równania jest zawsze $\sigma_t > 0$, a więc w kierunku osiowym działają zawsze naprężenia rozrywające.

Naprężenie promieniowe σ_r przedstawia teoria Lamego następująco:

$$\sigma_r = \frac{1 - (r_2/r)^2}{K^2 - 1} \cdot p \quad \text{[III-159]}$$

Otrzymuje się tu zawsze $\sigma_r < 0$, a więc w kierunku promienistym występują w ścianie naprężenia ściskające. Na powierzchni zewnętrznej

($r = r_2$) otrzymuje się naprężenie zerowe ($\sigma_{r_2} = 0$) natomiast dla wewnętrznej powierzchni ($r = r_1$) otrzymuje się największą wartość bezwzględną ($\sigma_{r_1} = -p$) — co ilustruje rys. III-40.

Trzeci rodzaj naprężeń osiowych $-\sigma_z$ wyraża się następująco:

$$\sigma_z = \frac{1}{K^2 - 1} \cdot p \quad [\text{III-160}]$$

Naprężenie to jest więc stałe w całym przekroju ściany, a poza tym jest $\sigma_z > 0$, czyli w kierunku osiowym występują naprężenia rozrywające, także przedstawione na rys. III-40. Największe z tych naprężeń nie może przekroczyć granicy elastyczności materiału ściany σ_e — gdyż wówczas nastąpiłyby trwałe odkształcenia naczynia. Można obliczyć, że graniczne naprężenie wystąpi wówczas, gdy ciśnienie wewnątrz naczynia cylindrycznego wyniesie

$$p_e = \frac{K^2 - 1}{K^2 + 1} \cdot \sigma_e \quad [\text{III-161}]$$

Drugą wartością charakterystyczną jest naprężenie rozrywające σ_b , które mieć będzie miejsce, gdy ciśnienie wewnątrz naczynia wyniesie

$$p_b = \frac{2 \sigma_b}{\sqrt{3}} \ln K \quad [\text{III-162}]$$

h. Naprężenie termiczne w naczyniu grubościennym. Tego typu naprężenia występują wtedy, gdy wewnętrzna i zewnętrzna powierzchnia naczynia mają różne temperatury. A więc zachodzą podczas ogrzewania, lub chłodzenia naczynia. Ich przyczyną jest rozszerzalność cieplna materiału.

Występują tu analogicznie naprężenia termiczne σ_r , σ_t , σ_z . Ich wartości mogą być obliczone z równań teoretycznych. Dla naprężenia promienistego ma ono następującą postać:

$$\sigma_r = \frac{\beta}{2} \left\{ \frac{K^2}{K^2 - 1} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r} \right)^2 \right] - \frac{\ln(r/r_1)}{\ln K} \right\} \quad [\text{III-163}]$$

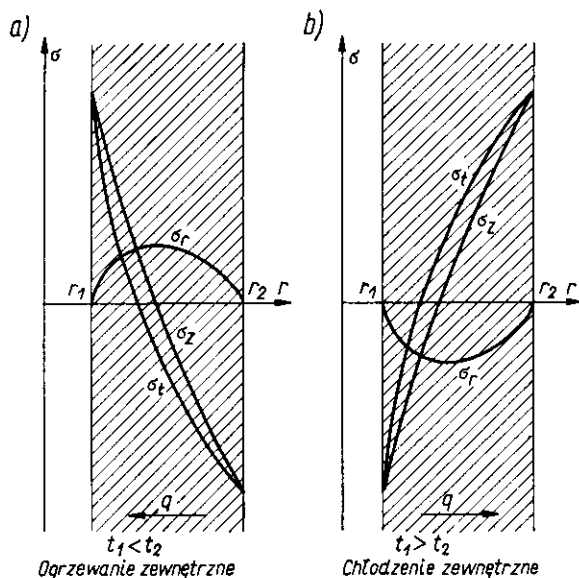
gdzie β — to wyrażenie

$$\beta = \frac{\alpha E \cdot \Delta t}{1 - \nu} \quad [\text{III-164}]$$

gdzie Δt — różnica temperatur ($t_1 - t_2$) wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni naczynia, α — współczynnik rozszerzalności temperaturowej materiału ściany, E — współczynnik elastyczności tego materiału, zaś ν — to również charakterystyczny dla danego materiału tzw. współczynnik Poissona.

Charakter naprężeń σ_r odpowiadający równaniu [III-163] jest podany

na rys. III-41. W przypadku ogrzewania zewnętrznego ściany ($t_1 < t_2$) naprężenia $\sigma_r > 0$ są rozrywające. W przypadku zaś zewnętrznego chłodzenia ($t_1 > t_2$ ogrzewania wewnątrz), występują naprężenia ($\sigma_r < 0$) ściskające.



Rys. III-41. Naprężenia termiczne w naczyniach grubościennych

Naprężenia termiczne obwodowe (w przekrojach pionowych) σ_t — przedstawia następujące równanie:

$$\sigma_t = -\frac{\beta}{2} \left\{ \frac{K^2}{K^2 - 1} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r} \right)^2 \right] - \frac{\ln(r/r_1)}{\ln K} - \frac{1}{\ln K} \right\} \quad [\text{III-165}]$$

Jak przedstawiono na rys. III-41 naprężenie to zmienia znak przy ogrzewaniu zewnętrznym (a) przechodząc od $\sigma_t > 0$ (rozrywanie) do $\sigma_t < 0$ (ściskanie). W przypadku ogrzewania wewnętrznego (b) kolejność zmian jest odwrotna.

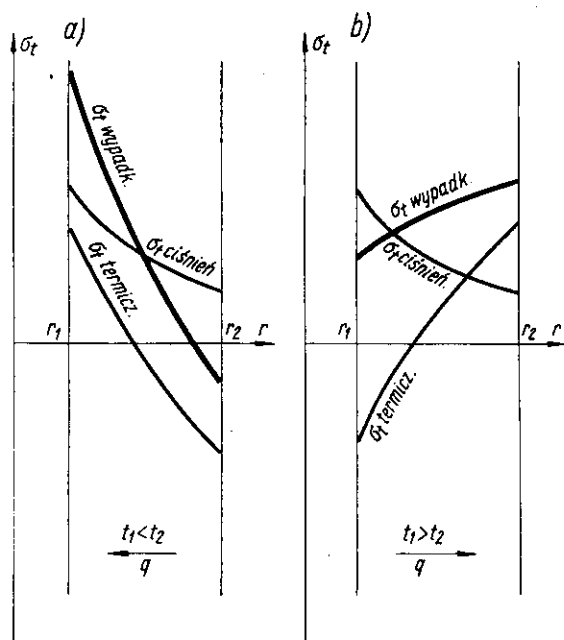
Wreszcie naprężenia σ_z w kierunku osiowym wyraża równanie

$$\sigma_z = -\beta \left[\frac{K^2}{K^2 - 1} - \frac{\ln(r/r_1)}{\ln K} - \frac{1}{2 \ln K} \right] \quad [\text{III-166}]$$

Naprężenie to jak wskazuje rys. III-41 mają podobną zmienność do naprężeń σ_t — zmieniając znak, tj. w części ścianki (bardziej gorącej) występuje naprężenie ściskające, a w części zimniejszej rozrywające.

i. Naprężenie ciśnieniowo-termiczne. Najczęściej w naczyniu grubościennym (np. reaktorze) ma miejsce wysokie ciśnienie, a także ogrzewa-

nie, lub chłodzenie. Występują stąd omówione dwa rodzaje naprężeń. Nakładając się na siebie dają naprężenia wypadkowe trzech rodzajów: σ_r , σ_z , σ_t .



Rys. III-42. Wypadkowe naprężenia ciśnieniowych i termicznych

W przypadku ogrzewania zewnętrznego należy odpowiednio sumować naprężenie ciśnieniowe (rys. III-40) oraz termiczne dla tego przypadku (rys. III-41a). Charakter otrzymanych naprężeń wypadkowych dla σ_t przedstawiono na rys. III-42. Widoczne jest, że naprężenie σ_t po stronie wewnętrznej ściany osiąga wtedy pokąźną wartość.

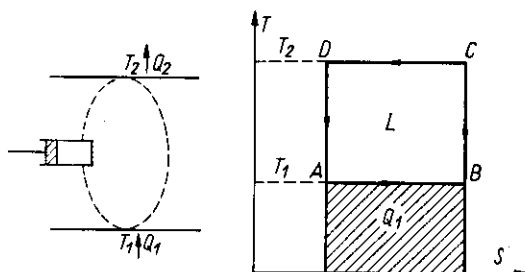
Natomiast przy sumowaniu najważniejszych naprężeń σ_t dla przypadku naczynia ogrzewanego od wewnątrz, jak wskazuje rys. III-42b, następuje pewne wyrównanie tego naprężenia w całej grubości ścianki. Jest to spowodowane innymi znakami ciśnieniowego i termicznego naprężenia σ_t po wewnętrznej stronie ściany.

5. Procesy chłodnicze

a. **Zasada cyklu chłodniczego — Carnota.** Proces chłodzenia polega na pobieraniu przez czynnik ciepła z ośrodka o temperaturze niższej T_1 i oddaniu tego ciepła w ośrodku o wyższej temperaturze T_2 . Również kierunek

ruchu ciepła jest tu przeciwny do naturalnej tendencji jego przepływu (w kierunku spadku temperatury, konieczny jest tu wkład pracy).

Najsprawniejszy proces to taki, w którym wszystkie przemiany prowadzone są w sposób odwracalny. W takim tzw. cyklu Carnota (rys. III-43) ma miejsce izotermiczne pobieranie ciepła przy zetknięciu cylindra z dolnym zbiornikiem ciepła (o temperaturze T_1) i zachodzącej wówczas ekspansji AB . Następnie ma miejsce adiabaticzne sprężanie BC , któremu to-



Rys. III-43. Zasada cyklu chłodniczego Carnota

warzyszy wzrost temperatury czynnika w cylindrze do T_2 . Dalej ma miejsce izotermiczna kompresja CD z oddawaniem ciepła do „górnego” zbiornika. Wreszcie zachodzi adiabaticzna ekspansja DA , po której czynnik wraca do stanu początkowego.

Jak wskazuje wykres entropowy jest tu

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad [\text{III-167}]$$

gdzie Q — ciepło pobrane, zaś Q_2 — ciepło oddane przez czynnik. Różnica tych wartości jest równą właściwej pracy technicznej

$$L = Q_2 - Q_1 \quad [\text{III-168}]$$

Stąd można określić sprawność chłodniczą tego cyklu czyli ilość ciepła pobraną ze zbiornika o niższej temperaturze kosztem jednostki włożonej pracy

$$\beta = \frac{Q_1}{L} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad [\text{III-169}]$$

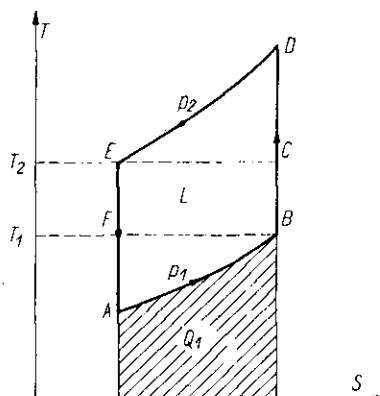
Sprawność ta stanowi wzorzec maksymalnej wartości. Dla procesów nieodwracalnych prowadzonych w granicach tych samych temperatur T_1 , T_2 , sprawności są niższe od wartości β dla cyklu Carnota [III-169].

b. Cykl rzeczywisty Rankina. Niemożliwość zrealizowania izotermicznych przemian odwracalnych zmusza do zastąpienia ich przemianami izo-

barycznyni (rys. III-44), których charakter zależy już od rodzaju czynnika. Podczas sprężania adiabatycznego BD trzeba znacznie przekroczyć temperaturę T_2 , tak aby pod wpływem tej nadwyżki temperaturowej (stąd nieodwracalność) w następującym po tym procesie izobarycznym ciepło mogło być oddane do zbiornika o temperaturze T_2 . Z tych samych przyczyn podczas ekspansji FA trzeba osiągnąć temperaturę znacznie niższą od T_1 .

Ciepło pobrane przez czynnik podczas izobarycznego ogrzewania wyraża się polem pod linią AB . Sama bowiem ekspansja gazu w cylindrze może przebiegać odwracalnie w sensie równowagi parcia gazu i siły działającej na tłok. Ciepło to jest mniejsze od odpowiedniej pozycji w cyklu Carnota, mierzonej polem pod izotermą FB . Analogicznie ciepło oddane przez czynnik w cyklu Rankina mierzy się polem pod linią ED . Różnica tych pozycji czyli pole $ABDE$ to praca techniczna tego cyklu. Jest ona większa od pracy cyklu Carnota w tych samych granicach temperatur

Rys. III-44. Zasada cyklu Rankina

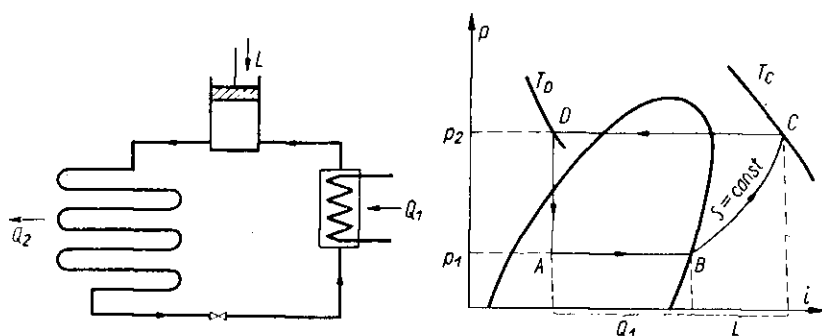


$ECBF$. Stąd wynika, że sprawność chłodnicza cyklu Rankina będzie znacznie niższa niż odwracalnego cyklu Carnota. Przyczyną tej nadwyżki zużycia pracy są nieodwracalności samego pobierania i oddawania ciepła przez czynnik.

Cykl Rankina operujący gazem, np. powietrzem, jest nieopłacalny. Ze względu bowiem na małą pojemność cieplną gazu należałoby mieć w obiegu olbrzymie jego ilości, co wymagałoby użycia dmuchów o wielkiej wydajności.

c. Cykl dwufazowy. W celu zwiększenia pojemności cieplnej czynnika, a stąd zredukowania jego ilości w obiegu, stosuje się czynnik dwufazowy: ciecz—para. Pozwala to wykorzystać duże ciepło parowania cieczy podczas izobarycznego ogrzewania lub chłodzenia czynnika. Ze względów

praktycznych zastępuje się ponadto ekspansję odwracalną (w rozprężarce z uzyskaniem pracy), przez nieodwracalną w zaworze dławiącym (rys. III-45).



Rys. III-45. Cykl dwufazowy

Podczas adiabatycznej kompresji par czynnika (najczęściej amoniaku) od ciśnienia p_1 do p_2 (BC), przechodzą one w stan przegrzania. Przez izobaryczne chłodzenie przeponowe za pomocą zimnej wody następuje dochłodzenie tej pary do temperatury kondensacji, skroplenie i dochłodzenie cieczy do temperatury T_D (równiej w przybliżeniu temperaturze wody). Dławienie w zaworze DA redukuje ciśnienie do p_1 . Następuje też redukcja temperatury czynnika. Zimny czynnik odparowuje następnie kosztem ciepła Q_1 dobraneo w parowniku od nośnika zimna (np. solanki). Solanka ta jest następnie prowadzona rurami do komory chłodni.

Przebieg tego cyklu na wykresie (P, i) pozwala określić ciepło pobrane jako różnicę entalpii ($i_B - i_A$) podczas izobarycznego odparowania czynnika. Praca adiabatycznej kompresji BC jest zaś równą wzrostowi entalpii ($i_C - i_B$). Stąd sprawność chłodnicza to stosunek

$$\beta = \frac{i_B - i_A}{i_C - i_B} \quad [\text{III-170}]$$

Widoczne jest, że im większe jest dochłodzenie skroplonego czynnika po kondensacji, tym większa jest pozycja Q_1 , a stąd lepsza sprawność chłodnicza. Sprawność tego cyklu zależy od rodzaju czynnika. Sprawności dla szeregu czynników odpowiadającym różnym wymaganiom praktycznym (np. niewysoka prężność pary, mała objętość właściwa, niekorozyjność itp.) podane są (20) porównawczo w tablicy X. Odnoszą się one do warunków: $t = -15^\circ\text{C}$, $t_2 = 30^\circ\text{C}$, $Q_1 = 50 \text{ kcal/min}$. W tablicy tej ciśnienia p_1 i p_2 podane są w atmosferach, v_0 — objętość właściwą czynnika przy wlocie do sprężarki w m^3/kg , M — ilość cyrkulującego czyn-

Tablica X

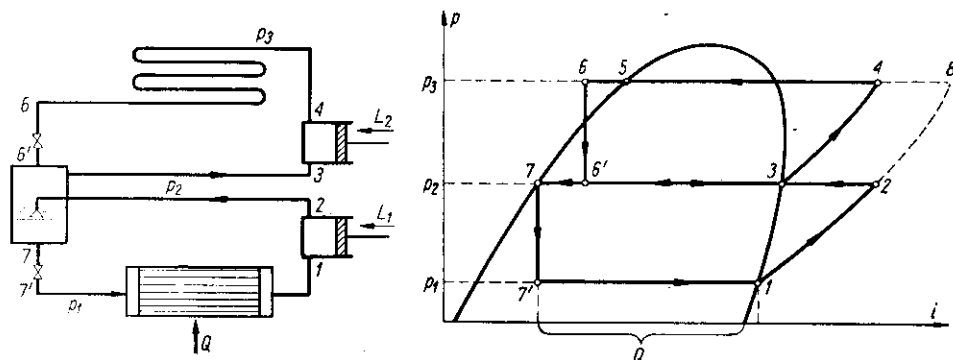
Charakterystyki czynników chłodniczych

Plyn	p_1	p_2	v_0	M	V	β	N
Cykl Carnota	—	—	—	—	—	5,74	0,83
Dwutlenek węgla	23,55	73,1	0,017	1,60	0,026	2,56	1,87
Amoniak	2,34	11,9	0,51	0,19	0,094	4,85	0,99
Propan	2,95	10,9	0,15	0,75	0,115	4,88	0,98
Freon 1—2	1,86	7,57	0,093	1,78	0,164	4,72	1,01
Chlorek metylu	1,47	6,70	0,283	0,65	0,180	4,67	1,02
Dwutlenek siarki	0,831	4,67	0,40	0,64	0,250	4,74	1,01
Chlorek etylu	0,327	1,90	1,07	0,64	0,680	5,32	0,90
Eter dwuetylowy	0,105	0,865	2,18	0,69	1,55	4,86	0,99
Chlorek metylenu	0,082	0,71	3,16	0,67	2,07	4,90	0,98
Dwuchloroetylen	0,058	0,49	3,97	0,79	3,60	5,14	0,93
Tróchloroetylen	0,011	0,13	14,4	0,99	4,1	5,09	0,94

nika w kg/min, V — objętość czynnika zassaną przez sprężarkę w m³/min, zaś N — moc dostarczoną do czynnika w KM.

Odechylenie sprawności od odpowiedniej wartości cyklu Carnota przy tych samych temperaturach, solanki T_1 i wody chłodzącej T_2 jest miarą wartości cyklu rzeczywistego.

d. Cykl dwustopniowy. Jedną z przyczyn większego wkładu pracy w cyklu rzeczywistym w porównaniu z idealnym (Carnota) są nieodwracalności spowodowane zaworem redukcyjnym. W celu ich pewnego zmniejszenia stosuje się zasadę dwustopniowej ekspansji (rys. III-46).



Rys. III-46. Cykl dwustopniowy

W zaworze pierwszym cała masa czynnika ekspanduje do ciśnienia pośredniego, a tylko część czynnika ekspanduje dalej w zaworze drugim. Stąd jak wskazuje wykres entalpowy można uzyskać powiększenie ciepła

Q pobranego od solanki ($i_1 - i_7$) w porównaniu z cyklem jednostopniowym ($i_1 - i_6$).

Bilans mieszalnika (gdzie panuje ciśnienie pośrednie przedstawia równanie

$$G_1 i_2 + G_2 i_6 = G_1 i_7 + G_2 i_3 \quad [\text{III-171}]$$

gdzie indeksy przy entalpiach odpowiadają stanom podanym na rys. III-46.

Stąd znajdziemy stosunek ilości czynnika w każdym z obiegów

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{i_2 - i_7}{i_3 - i_6} \quad [\text{III-172}]$$

Sprawność chłodnicza przedstawia się tu następująco:

$$\beta = \frac{G_1 Q_1}{G_1 L_1 + G_2 L_2} = \frac{Q_1}{L_1 + \frac{G_2}{G_1} L_2} \quad [\text{III-173}]$$

Praca pierwszego stopnia kompresji L_1 jest równa różnicy entalpii ($i_2 - i_1$), stopnia drugiego L_2 wynosi ($i_4 - i_3$), zaś ciepło pobrane Q jest równe ($i_1 - i_7$). Stąd znajdujemy sprawność chłodniczą

$$\beta = \frac{i_1 - i_7}{(i_2 - i_1) + \left(\frac{i_2 - i_7}{i_3 - i_6} \right) (i_4 - i_3)} \quad [\text{III-174}]$$

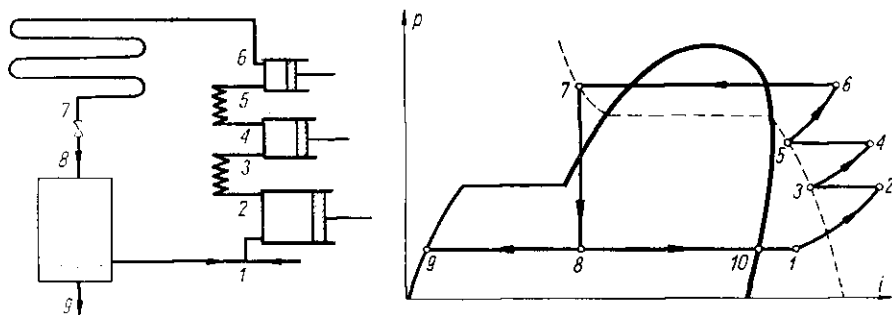
Można obliczyć, że sprawność ta jest lepsza niż dla cyklu jednostopniowego w granicach tych samych temperatur (T_6, T_1). Wówczas bowiem praca mierzylaby się różnicą entalpii ($i_3 - i_1$), większą niż dla cyklu dwustopniowego, zaś ciepło pobrane w cyklu jednostopniowym byłoby ($i_1 - i_6$), a więc mniejsze.

e. Inne cykle chłodnicze. Proces otrzymywania suchego lodu (stałego CO_2), stanowi przykład cyklu chłodniczego (rys. III-47).

Gazowy dwutlenek węgla 1 powstały przez zmieszanie gazu surowego (np. z gorzelni) wraz z parą CO_2 zawracaną do obiegu, ulega sprężaniu 3-stopniowemu (1—6) do 64 at. Następnie ulega skropleniu pod działaniem chłodzącym zimnej wody (6, 7). Dochłodzony kondensat (7) rozpręża się w zaworze dławiącym do ciśnienia atmosferycznego dając mieszaninę (8), fazy stałej (9) oraz pary (10). Faza stała jest oddzielona i sprasowana w kostki. Para zaś mieszając się ze świeżym gazem o tym samym ciśnieniu, ale nieco wyższej temperaturze daje stan (1) przed wejściem do kompresora.

Inny przykład to zużytkowanie cyklu chłodniczego do wysokosprawnej metody ogrzewnictwa z pomocą energii elektrycznej. Układ pracuje na zasadzie zwykłej jednostopniowej maszyny chłodniczej. Ciepło Q_1 jest

pobierane z rzeki, jeziora (ze względu na dobrą konwekcję ciepła w wodzie, w odróżnieniu od powietrza). Następnie włożona zostaje energia elektryczna L do poruszania kompresora. Ciepło w ilości $(Q + L)$ jest zaś oddawane w kaloryferach domowych. Stąd widoczne jest, że przy zużyciu energii L , można dostarczyć w kaloryferach ciepło $(Q + L)$, lub βL , a więc znacznie więcej od L . Natomiast przy oporowym ogrzewaniu elektrycznym, otrzymalibyśmy tylko L ciepła, co wskazuje jakim marnotrawstwem energii jest ogrzewanie oporowe.



Rys. III-47. Produkcja suchego lodu

Ten nowoczesny system ogrzewnictwa ma też tę zaletę, że w lecie można odwrócić kierunek biegu czynnika powodując chłodzenie domu, a oddawanie ciepła w rzecę.

f. **Minimalna praca chłodzenia.** Weźmy pod uwagę proces ochłodzenia określonej masy czynnika (np. gazu) w sposób izobaryczny od temperatury T_0 do T przy odwracalnym oddawaniu ciepła do zbiornika o temperaturze T_0 . Odwracalne przenoszenie ciepła może być zrealizowane za pomocą maszyn chłodniczych Carnota. Ponieważ jednak temperatura chłodzonego czynnika spada, więc trzeba pracować z szeregiem maszyn „różniczkowych”, a których każda pracuje kolejno przy innej różnicy temperatur $(T_0 - T)$ jak to wskazano na rys. III-48. Praca cyklu jednej z takich maszyn „różniczkowych” wyraża się stosownie do zależności [III-168] i [III-167] następująco:

$$dL_m = (T_0 - T) dS \quad \text{[III-175]}$$

Praca całego procesu ochłodzenia czynnika od T_0 do temperatury T , wyniesie stąd

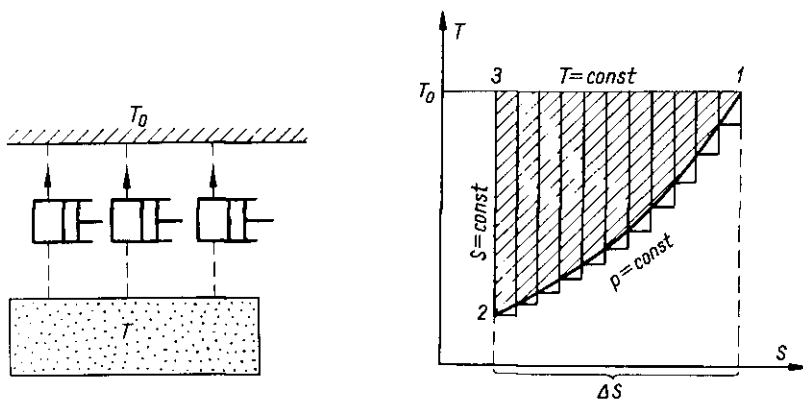
$$L_m = \int_1^2 (T_0 - T) dS = T_0 \Delta S - \int_1^2 T dS \quad \text{[III-176]}$$

Przy czym ΔS oznacza bezwzględną zmianę entropii w czasie tej przemiany ($S_1 - S_2$), zaś ostatnia całka to ciepło przemiany izobarycznego chł-

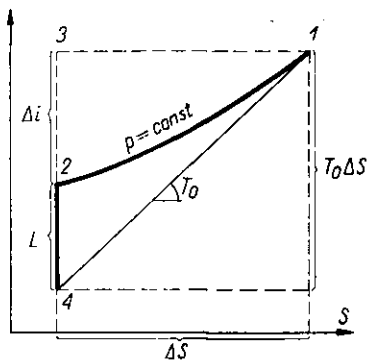
dzenia Q_p . Ale ciepło przemiany izobarycznej jest jak wiemy równe zmianie entalpii Δi , lub $(i_1 - i_2)$. Ostatecznie mamy stąd bezwzględną wartość pracy chłodzenia czynnika od T_0 do T przy oddawaniu ciepła do zbiornika o temperaturze T_0

$$L_m = T_0 \Delta S - \Delta i \quad [\text{III-177}]$$

Wynik ten oznacza najmniejszy wkład pracy jaki odpowiada procesowi odwracalnemu. W procesie rzeczywistym wkład pracy wskutek nieodwracalności będzie zawsze większy od tej pracy minimalnej. Nadwyżka zużycia pracy jest miarą tych nieodwracalności. O ile przyjąć znakowanie termodynamiczne pracy włożonej jako ujemnej, wówczas w skali względnej będzie to praca „maksymalna” — lub „najmniej ujemna”.



Rys. III-48. Minimalna praca chłodzenia



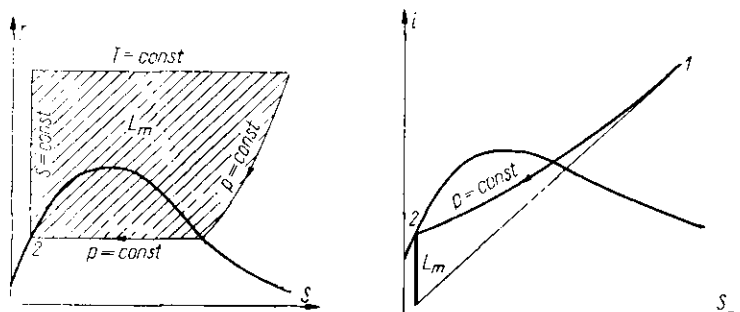
Rys. III-49. Odczyt pracy minimalnej

Stosownie do równania [III-177] „minimalna” bezwzględna praca chłodzenia w przemianie izobarycznej 1, 2 (rys. III-48) na wykresie (TS) będzie wyrażona polem między izotermą (1, 3), izobarą (1, 2) i adiabatą (2, 3). Pole pod izotermą jest bowiem równe $(T_0 \Delta S)$, zaś pod izobarą Δi .

Na wykresie (i, S) praca ta jest równa (rys. III-49) odległości między punktem 2 na izobarze i punktem 4 (przy tej samej wartości S_2) na stycz-

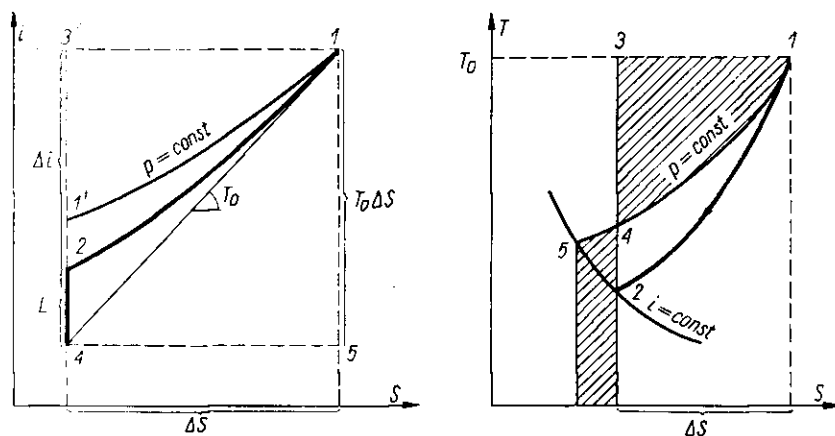
nej do izobary w punkcie 1 odpowiadającym temperaturze T_0 . Stosownie bowiem do zależności [III-133] nachylenie tej stycznej wynosi T_0 . Stąd odcinek (3, 4) jest równy $(T_0 \Delta S)$, zaś odcinek (3, 2) to różnica entalpii (Δi). Stąd stosownie do równania [III-177] odcinek (2, 4) jest równy pracy „minimalnej” — L .

Metoda wyrażania pracy minimalnej nie jest związana z kształtem izobary. Stąd można analogicznie określać pracę minimalną potrzebną



Rys. III-50. Minimalna praca skraplania

do izobarycznego i odwracalnego skroplenia 1 kg gazu (rys. III-50). Wielkość ta stanowi ważną pozycję porównawczą w technice kriogenicznej (np. dla powietrza praca minimalna, czyli graniczne najmniejsze zużycie energii wynosi 161 kcal/kg).



Rys. III-51. Minimalna praca w procesie przepływowym

Analogicznie można też określać pracę minimalną procesu przepływowego, a więc gdy ciśnienie czynnika spada podczas przepływu, a więc i w miarę chłodzenia. Jeżeli odbieranie ciepła od strumienia odbywa się

odwracalnie (przez maszyny chłodnicze Carnota), wówczas aktualne jest równanie [III-176]. Ostatnia całka tego równania jest też równą ciepłu oddanemu przez strumień. Aczkolwiek sam przepływ jest nieodwracalny, to jednak według zależności [I-34] ciepło procesu przepływowego jest w przybliżeniu też równe zmianie entalpii Δi . Stąd i w tym przypadku aktualna jest zależność [III-177] — choć przemiana nie jest ściśle izobaryczna. Znając stan początkowy (1) i końcowy (2) procesu przepływowego można określić na wykresie pracę minimalną (rys. III-51).

Na wykresie (TS) na przykład pole pod izotermą (1, 3) to wyraz ($T_0 \Delta S$), zaś pole pod izobarą (1, 5) to wartość Δi . Stąd różnica tych pól lub pól zakreskowanych (1, 3, 4) i (5, 4, 2) to praca minimalna. Na wykresie (i, S) odcinek (1, 5), lub (3, 4) to wartość ($T_0 \Delta S$) — gdzie styczna (1, 4) do izobary w punkcie 1 ma nachylenie T_0 . Odcinek (3, 2) to Δi , stąd różnica tych odcinków, czyli (2, 4) to praca minimalna.

Pojęcie pracy minimalnej można też rozszerzyć na proces sprężania. Dla adiabatycznego, odwracalnego sprężenia jak poprzednio omówiono praca jest równa zmianie entalpii ($i_2 - i_1$) lub $-\Delta i$. Jest to całkowicie zgodne z równaniem ogólnym [III-177] — gdyż dla procesu adiabatycznego jest $\Delta S = 0$. Dla procesu kompresji izotermicznej więc z natury odwracalnej, praca sprężania wyrażała się równaniem [III-132] identycznym z równaniem [III-177].

Ponieważ każdą przemianę termodynamiczną odwracalną, można zastąpić szeregiem przemian izobarycznych i izotermicznych (np. różniczkowych) stąd wypływa wniosek, że równanie [III-177] jest aktualne dla każdej przemiany odwracalnej. Równanie to zaś wskazuje, że praca minimalna wobec tego zależy tylko od stanu początkowego i końcowego procesu, a nie zależy od jego drogi.

Było to widoczne już wcześniej np. z konstrukcji na rys. III-51 dla procesu przepływowego gdzie widać, że praca L zależy tylko od stanów 1 i 2, a nie zależy od kształtu krzywej (1, 2).

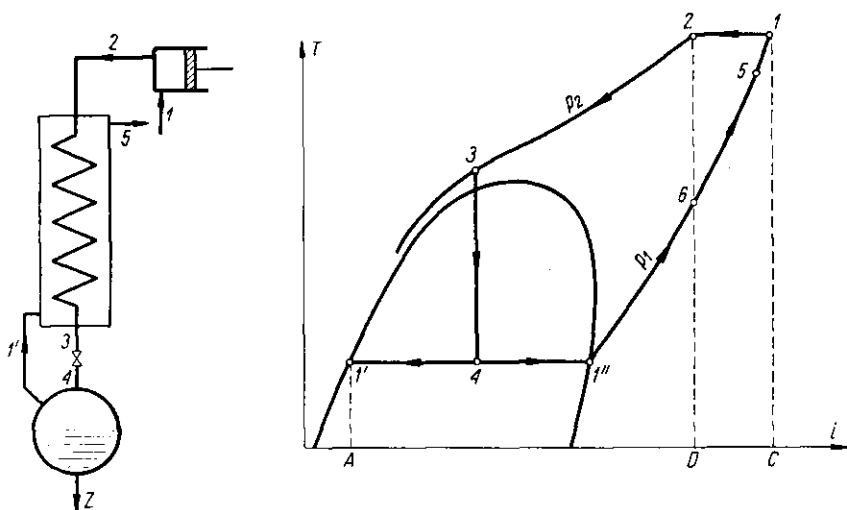
g. Skraplanie gazów metodą Lindego. Metoda Lindego polega na połączeniu procesu dławienia sprężonego uprzednio gazu, z przeciwprądową wymianą ciepła (rys. III-52). Gaz po kompresji do ciśnienia p_2 (dla powietrza 200 at) jest chłodzony w wymienniku ciepła (2, 3), a następnie rozpręża się w zaworze dławiącym (3, 4). Uzyskana mieszanina cieczy pary rozdziela się dając ułamek masowy z — cieczy ($1'$), oraz $(1 - z)$ pary ($1''$). Para wraca przez wymiennik ciepła ogrzewając się do stanu 5 (bliskiego stanowi gazu wlotowego przed kompresorem 1). Bilans entalpowy wymiennika ciepła na 1 kg gazu przedstawia równanie

$$i_2 = z i_1 + (1 - z) i_5 \quad \text{[III-178]}$$

Zakładając dobrą konwekcję ciepła w wymienniku, można w granicznym przypadku przyjąć ($i_5 = i_1$), skąd wynika stopień kondensacji

$$z = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i'_1} \quad [\text{III-179}]$$

Na wykresie (T, i) wartość ta reprezentuje stosunek odcinka DC/AC . Ponieważ entalpie: i_1 oraz i'_1 są ustalone, gdyż są to entalpie gazu, oraz cieczy wrzącej pod ciśnieniem p_1 (normalnym), więc stopień kondensacji zależy tylko od zmian entalpii ($i_1 - i_2$) podczas izotermicznego sprężania, a więc od ciśnienia p_2 po kompresji.



Rys. III-52. Zasada cyklu Lindego

Ponieważ stopień kondensacji z może być też wyrażony stosunkiem odcinków $(4, 1'')$ do $(1', 1'')$ stąd wynika, że stan (3) — czyli temperatura przed zaworem ustala się samoczynnie.

Gdyby konwekcja w wymienniku nie była bardzo dobra, wówczas byłoby $i_5 < i_1$. Stosownie do równania [III-178] w równaniu [III-179] należałoby dać i_5 zamiast i_1 . Oznaczałoby to zmniejszenie stopnia kondensacji z . Stan graniczny $z = 0$ byłby osiągnięty wówczas gdy ($i_5 = i_2$), a więc gdy strumień pary odlotowej ogrzałby się tylko do temperatury odpowiadającej punktowi (6) na rys. III-52. Stan gazu odlotowego (5) z wymiennika może się więc zmieniać tylko w granicach (6, 1).

Jak wynika z przebiegu izentalp na wykresie TS (rys. III-16) izotermicznemu wzrostowi ciśnienia towarzyszy początkowo wzrost bezwzględnej różnicy entropii ($i_1 - i_2$). Po pewnym jednak ciśnieniu osiągnięta zostaje linia inwersji, a więc linia maksimum izentalp. Dalszy wzrost

ciśnienia powoduje już wzrost entalpii i_2 , czyli zmniejszenie się różnicy ($i_1 - i_2$).

Dla każdego gazu w temperaturze kompresji występuje więc ciśnienie, któremu odpowiada maksimum różnicy ($i_1 - i_2$), a więc stosownie do zależności [III-179] maksimum stopnia kondensacji (dla powietrza o parametrach $t_1 = 15^\circ\text{C}$, $p_1 = 1$ at, ciśnienie to wynosi 350 at).

Ważniejszym od maksimum stopnia kondensacji jest jednak minimum zużycia pracy w sprężarce na 1 kg otrzymanych skroplin. Oznaczając przez L_1 — pracę sprężania 1 kg gazu do ciśnienia p_2 , mamy pracę przypadającą na 1 kg skroplin

$$L = \frac{L_1}{z} \quad [\text{III-180}]$$

Ponieważ praca sprężania 1 kg gazu L_1 jak również wydajność kondensacji z zależą od ciśnienia p_2 , więc i praca L na 1 kg skroplin jest funkcją tego ciśnienia.

Stosownie do wyrażenia [III-133] dla pracy izotermicznego sprężania oraz [III-179] otrzymamy zużycie pracy na 1 kg skroplin

$$L = \left(\frac{i_1 - i'}{\eta} \right) \cdot \left(T_0 \frac{S_1 - S_2}{i_1 - i_2} - 1 \right) \quad [\text{III-181}]$$

gdzie η — to sprawność kompresora. Wyrażając entalpię i_2 i entropię S_2 jako funkcję ciśnienia temperatury T_0 kompresji można stwierdzić, że praca L posiada minimum dla określonego ciśnienia (dla powietrza 275 at). Temu ciśnieniu odpowiadać będą minimalne koszty produkcyjne procesu.

Koszty inwestycyjne tego procesu rosną z podwyższeniem ciśnienia i mogą być określone. Suma obu rodzajów kosztów posiadać stąd będzie też swoje minimum, odpowiadając ciśnieniu, które jest ostatecznie stosowane w tym procesie (dla powietrza 200 at).

h. Nieodwracalności cyklu Lindego. Zużycie pracy w maszynie Lindego jest znacznie wyższe od pracy minimalnej L_m . Nadwyżka liczona na 1 kg gazu sprężanego wynosi

$$\Delta L = L - z L_m \quad [\text{III-182}]$$

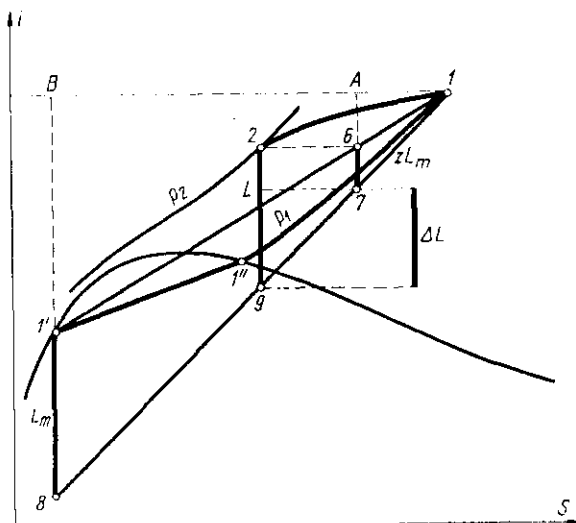
gdzie L — praca sprężania 1 kg gazu, zaś L_m — praca minimalna liczona na 1 kg skroplin. Nadwyżka ta jest miarą nieodwracalności procesowych.

Sposób określania pracy izotermicznego sprężania 1 kg gazu przedstawiono na rys. III-32, zaś sposób określania pracy minimalnej skroplenia 1 kg gazu rys. III-50. Uwzględniając stopień kondensacji z (obliczamy też z entalpii i_1 , i_2 , i'_1) znajdziemy według ostatniego równania nadwyżkę pracy (straty pracy).

Wykres (i, S) pozwala znaleźć ΔL w postaci odcinka (rys. III-53). Pracę L izotermicznego sprężania 1 kg gazu (1, 2) przedstawia stosownie do wcześniejszych rozważań (rys. III-33) odcinek (2, 9) na rys. III-53. Natomiast pracę minimalną L_m skroplenia 1 kg gazu według (rys. III-50) podaje odcinek (1', 8) na rys. III-53. Prowadzimy następnie linie (1, 1'). Opierając się na wyrażeniu [III-179] mamy

$$z = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i'_1} = \frac{(A\ 6)}{B\ 1'} = \frac{(6,7)}{(1',8)} = \frac{(6,7)}{L_m} \quad [\text{III-183}]$$

Stąd wynika, że odcinek (6, 7) jest równy iloczynowi (zL_m) , czyli pracy minimalnej skroplenia, licząc na 1 kg gazu. Stąd wynika, że stosownie do wyrażenia [III-182] różnica odcinków (2, 9) i (6, 7), to strata pracy ΔL na nieodwracalności procesowe.



Rys. III-53. Nieodwracalności cyklu Lindego

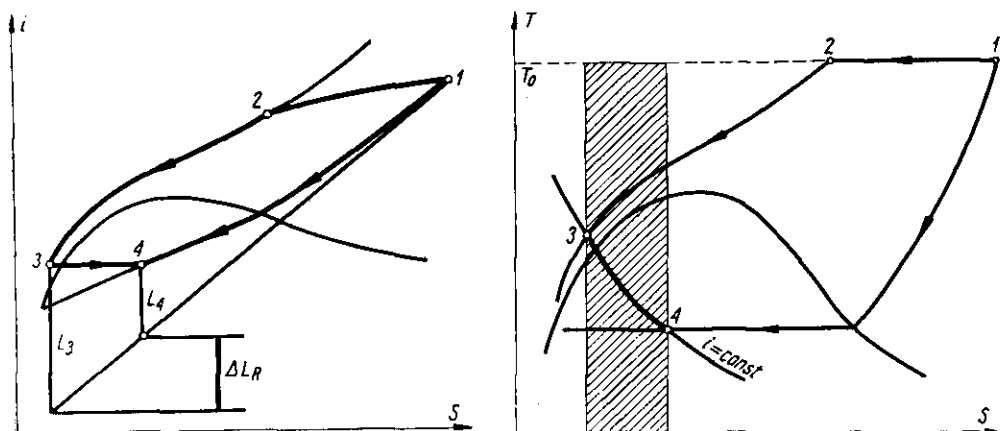
Nieodwracalności te są sumą nieodwracalności spowodowanych zaworem dławiącym ΔL_r , oraz wymiennikiem ciepła ΔL_w :

$$\Delta L = \Delta L_R + \Delta L_w \quad [\text{III-184}]$$

W wymienniku bowiem ma miejsce nieodwracalne przenikanie ciepła. Jeżeli nawet temperatura gazu odlotowego (5) będzie niemal równa temperaturze gazu po sprężeniu (2), to jednak na drugim końcu wymiennika jak wskazano na rys. III-52 ma miejsce duża różnica temperatur. Gaz sprężony, opuszczający wymiennik (3) ma zawsze znacznie wyższą temperaturę niż niskociśnieniowa para nad gazu skroplonego (4). Stąd nawet przy doskonałej konwekcji występują w tym wymienniku skończone różnice temperatur, a więc i nieodwracalności.

Nieodwracalność spowodowaną zaworem redukcyjnym można określić rozpatrując pracę minimalną L_3 otrzymania stanu gazu jaki ma on przed zaworem (3), wychodząc ze stanu (1) — rys. III-54, oraz pracę minimalną L_4 otrzymania stanu (4) — a więc takiego jak za zaworem redukcyjnym. Widoczne jest, że $L_3 > L_4$, a więc jeżeli stan (4) osiągnęliśmy ze stanu (3) w sposób nieodwracalny, czyli proces biegłby po linii (1, 2, 3, 4) w tym (1, 2, 3) odwracalnie wówczas w porównaniu z odwracalnym procesem (1, 4) konieczna jest nadwyżka wkładu pracy

$$\Delta L_R = L_3 - L_4 \quad [\text{III-185}]$$



Rys. III-54. Nieodwracalności zaworu redukcyjnego

Nadwyżka ta jest miarą nieodwracalności spowodowanych zaworem. Również łatwo wyznaczyć nieodwracalność zaworu ΔL_R na wykresie (TS) przedstawionym na rys. III-54. Stosownie do równania [III-177] praca odwracalnej przemiany (1, 2, 3) wynosi

$$L_3 = T_0 (S_1 - S_3) - (i_1 - i_3) \quad [\text{III-186}]$$

zaś dla (1, 4)

$$L_4 = T_0 (S_1 - S_4) - (i_1 - i_4) \quad [\text{III-187}]$$

Odejmując od siebie te wyrażenia przy uwzględnieniu, że ($i_3 = i_4$) otrzymamy stosownie do wyrażenia [III-185] nieodwracalności zaworu

$$\Delta L_R = T_0 (S_1 - S_3) \quad [\text{III-188}]$$

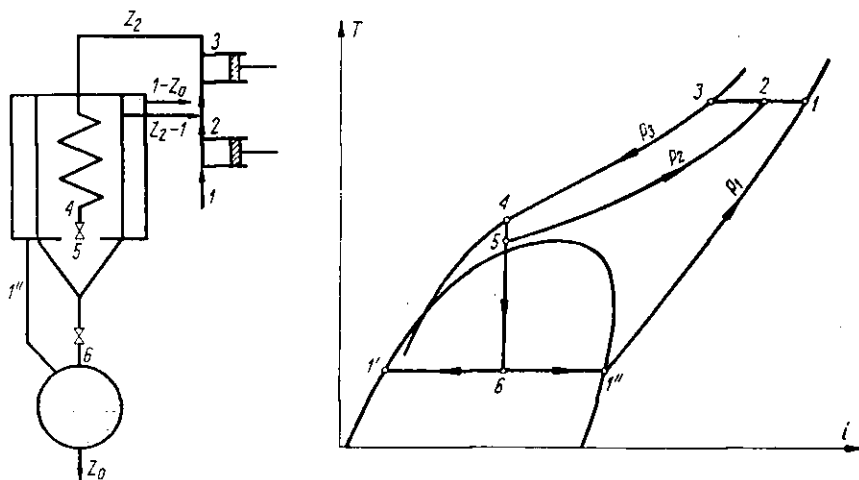
Wartości tej odpowiada rys. III-54 zakreskowane pole pod izotermą T_0 (temperatury kompresji) w zakresie zmian entropii w zaworze dławiącym.

Znając nieodwracalności ogólne ΔL — oraz zaworu dławiącego z równania [III-184] znajdziemy nieodwracalności wymiennika ΔL_W .

i. Ulepszenia cyklu Lindego. Ulepszenia te polegają na zredukowaniu nieodwracalności procesowych. Nieodwracalności zaworu można zredukować przez zastosowanie cyklu dwustopniowego (rys. III-55).

Stosuje się tu dwustopniową kompresję i dwustopniową ekspansję w zaworach dławiących. W stopniu pierwszym spręża się gaz do ciśnienia pośredniego p_2 (dla powietrza 100 at). Do tak sprężonego gazu dołącza się pewną ilość gazu z wewnętrznego wymiennika ciepła, tak że w stopniu drugim ulega sprężeniu ilość z_2 (licząc na 1 kg gazu surowego). Ta ilość gazu po przejściu przez wewnętrzny wymiennik ciepła rozpręża się od ciśnienia pośredniego p_2 w pierwszym zaworze. Część tego gazu ($z_2 - 1$) zawraca przez wymiennik do drugiego kompresora, zaś reszta (1 kg) przepływa przez drugi zawór dławiący ekspandujący do ciśnienia normalnego. Powstaje z_0 cieczy, zaś $(1 - z_0)$ pary wraca przez zewnętrzny wymiennik.

W pierwszym zaworze rozpręża się tu $z_2 > 1$ kg gazu (licząc na 1 kg gazu surowego), zaś ostatecznemu rozprężeniu do ciśnienia normalnego w zaworze drugim, będącym źródłem większych nieodwracalności, podlega już tylko część gazu ($1 \text{ kg} < z_2$). Stąd ogólne nieodwracalności są mniejsze niż w cyklu jednostopniowym, gdzie cała masa gazu rozpręża

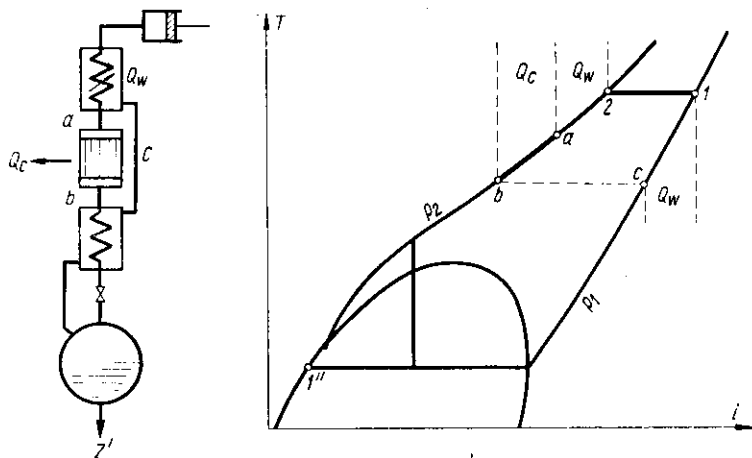


Rys. III-55. Cykl dwustopniowy

się do ciśnienia końcowego. Oznacza to zmniejszenie zużycia pracy w cyklu dwustopniowym rzędu 30% (dla powietrza zużycie energii w cyklu dwustopniowym jest rzędu $L = 488 \text{ Kcal/kg}$ w porównaniu z pracą minimalną $L_m = 161 \text{ Kcal/kg}$).

Drugi sposób polepszenia cyklu Lindego wiąże się z wymiennikiem ciepła. Stosuje się tu dochładzanie gazu sprężonego za pomocą maszyny chłodniczej (rys. III-56). Chłodzenie wprost za kompresorem byłoby jednak niesłuszne, gdyż wtedy nie wykorzystywałoby się całego zapasu

„zimna” gazu odlotowego (który ogrzałby się tylko do temperatury jaką miałby gaz sprężony opuszczający chłodnicę). Stąd wymiennik ciepła jest tu rozdzielony i między te części jest ustawiona chłodnica odprowadzająca ciepło Q_C — do maszyny chłodniczej. Tę ilość ciepła Q_C oraz ilość



Rys. III-56. Cykl z dochładzaniem

ciepła odpowiadającą pierwszej sekcji wymiennika Q_W można łatwo odczytać na wykresie (T, i) , jako zmiany entalpii na odpowiednich izobarach.

Bilans wymiennika wraz z chłodnicą przedstawia następujące równanie:

$$i_2 = Q_C + (1 + z') i_1 + i'_1 \cdot z' \quad [\text{III-189}]$$

Stąd można określić stopień kondensacji z'

$$z' = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i'_1} + \frac{Q_C}{i_2 - i'} \quad [\text{III-190}]$$

Ale pierwszy z ułamków stosownie do wyrażenia [III-179], to stopień kondensacji zwykłego cyklu z , stąd wynika

$$z' = z + \frac{Q_C}{i_2 - i'_1} \quad [\text{III-191}]$$

A więc wydajność (stopień kondensacji) w cyklu z dochładzaniem jest wyższa, niż w cyklu zwykłym.

Zużycie pracy w cyklu z dochładzaniem obejmuje pracę kompresora maszyny Lindego L_K , oraz maszyny chłodniczej L_C . Na 1 kg otrzymanej cieczy, mamy więc

$$L = \frac{L_K}{z'} + \frac{Q_C}{z' \beta} \quad [\text{III-192}]$$

gdzie L_K — odnosi się do 1 kg gazu sprężanego, zaś β to sprawność chłodnicza maszyny dochładzającej.

Uwzględniając wartość z' [III-191] w ostatnim równaniu [III-192] można wykazać, że zużycie pracy jest ok. 30% niższe niż w maszynie zwykłej (a więc tego rzędu jak w maszynie 2 stopniowej).

j. Metoda Clauda. Metoda ta redukuje o nieodwracalności zaworu redukcyjnego) przez ekspansję część gazu w rozprężarce (rys. III-57) (a więc w sposób niemal odwracalny) — dostarczając przez to pracę L_e . Ze względu na trudności techniczne (smarowania w niskiej temperaturze) nie udaje się rozprężać w tym silniku całego gazu, ale tylko część i to w temperaturze wyższej od tej jaka panuje za zaworem redukcyjnym.

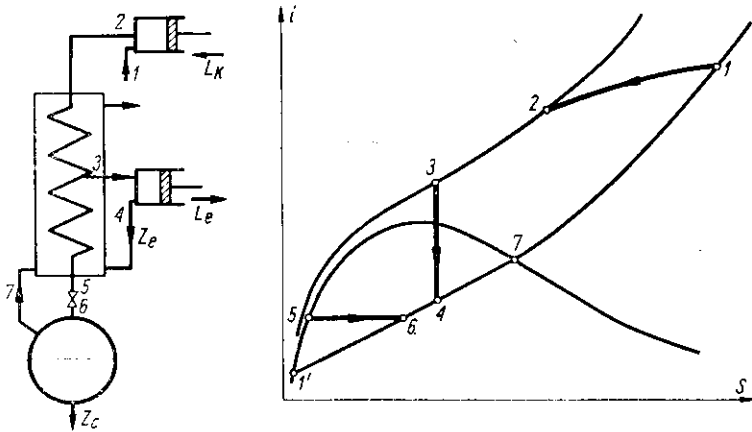
Bilans tego procesu (bez sprężarki) przedstawia równanie

$$i_2 = z_c \cdot i'_1 + (1 - z_c) i_1 + L_e \quad [\text{III-193}]$$

Pracę uzyskaną w rozprężarce można przedstawić w postaci iloczynu

$$L_e = z_e (i_3 - i_4) \quad [\text{III-194}]$$

gdzie z_e — to część gazu jaka przepływa przez rozprężarkę.



Rys. III-57. Zasada cyklu Clauda

Stąd otrzymujemy stopień kondensacji cyklu Clauda

$$z_c = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i'_1} + z_e \left(\frac{i_3 - i_4}{i_1 - i'_1} \right) \quad [\text{III-195}]$$

Pierwszy z ułamków to według zależności [III-179] stopień kondensacji w zwykłym cyklu Lindego z , skąd wynika

$$z_c = z + z_e \frac{i_3 - i_4}{i_1 - i'_1} \quad [\text{III-196}]$$

A więc stopień kondensacji (wydajność) metody Clauda jest wyższa niż w jednostopniowym cyklu Lindego.

Zużycie pracy w maszynie Clauda można określić następująco:

$$L = \frac{L_K}{z_c} - \frac{z_e (i_3 - i_4)}{z_c} \quad \text{[III-197]}$$

gdzie L_K — praca sprężania 1 kg gazu.

Uwzględniając wartość z_c [III-196] można wykazać, że zużycie pracy L jest tu tego samego rzędu jak w dwustopniowej maszynie Lindego.

Pewną modyfikacją procesu Clauda jest system Heylandta, gdzie ekspansja w silniku przebiega w rejonie wyższych temperatur. Gaz po ekspansji w rozprężarce wprowadza się tu nie w dolnej części, ale w pewnej wysokości wymiennika.

IV. PROCESY CIEPLNE

1. Przewodzenie ciepła

a. **Równanie przewodzenia.** Ciepło może przenikać przez przewodzenie, promieniowanie i konwekcję.

Przewodzenie ciepła podaje empiryczne równanie Fouriera

$$dQ = -\lambda F \frac{dt}{dx} d\tau \quad [\text{IV-1}]$$

gdzie dQ — ilość ciepła przewodzona w czasie różniczkowym $d\tau$ przez powierzchnię F ustawioną normalnie do kierunku ruchu ciepła.

Ponieważ kierunkowi temu odpowiada spadek temperatury, stąd jej gradient z odległością (dt/dx) jest ujemny. Aby uniknąć stąd ujemnych współczynników proporcjonalności (zakładamy $dQ > 0$) daje się znak „minus” w równaniu, a stąd współczynnik λ zwany przewodnictwem cieplnym właściwym jest dodatni. Współczynnik λ stanowi ważną własność fizyczną ośrodka przewodzącego ciepło.

Należy zaznaczyć, że linie temperatury w danym ośrodku są zawsze normalne do kierunków przewodzenia ciepła. Gdyby bowiem było inaczej, wówczas można by było rozłożyć kierunek ruchu ciepła na dwie składowe, z których jednak pokrywałaby się z kierunkiem izotermy. Oznaczałoby to przepływ ciepła bez różnicy temperatur, co nie jest możliwe.

W przypadku przewodzenia ustalonego w czasie natężenie przepływu q określamy następująco

$$q = \frac{dQ}{dt} \quad [\text{IV-2}]$$

Stąd równanie przewodzenia ustalonego będzie miało następującą postać

$$q = -\lambda F \frac{dt}{dx} \quad [\text{IV-3}]$$

Całkowanie tego równania jest uwarunkowane zależnością zmian temperatury z odległością.

b. Miana przewodnictwa cieplnego. Miano przewodnictwa cieplnego w jednostkach fizycznych (CGS) ma postać następującą

$$(\lambda)_{\text{CGS}} = \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{grad} \cdot \text{sec}} \quad [\text{IV-4}]$$

Tablice fizykochemiczne podają najczęściej wartości λ w tych jednostkach.

W tradycyjnym technicznym układzie jednostek miano to jest równe

$$(\lambda)_{\text{tech}} = \frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{grad} \cdot \text{h}} \quad [\text{IV-5}]$$

Tablice techniczne podają obecnie wartości λ przeważnie w tych jednostkach.

W literaturze anglosaskiej stosowane są następujące wartości jednostki

$$(\lambda)_{\text{ang}} = \frac{\text{BTU}}{\text{ft} \cdot ^\circ\text{F} \cdot \text{h}} \quad [\text{IV-6}]$$

Wreszcie w systemie jednostek MKS λ określone jest następująco:

$$(\lambda)_{\text{MKS}} = \frac{\text{J}}{\text{m} \cdot \text{grad} \cdot \text{sec}} \quad [\text{IV-7}]$$

Zależność między $(\lambda)_{\text{CGS}}$ i $(\lambda)_{\text{tech}}$ można łatwo ustalić, stąd wynika, że znając wartość λ w jednostkach CGS, mnożąc ją przez 360 otrzymamy λ_{tech} .

$$\lambda_{\text{tech}} = 360 \lambda_{\text{CGS}} \quad [\text{IV-8}]$$

Wartość λ w jednostkach można przeliczyć na układ techniczny uwzględniając, że 1 ft (stopa) = 0,3048 m, 1 BTU (brytyjska jednostka cieplna), to ciepło potrzebne do podgrzania 1 lb (funt) wody o 1 $^\circ\text{F}$ Fahrenheida) i równe 0,252 Kcal, zaś między skalą Fahrenheida i Celsjusza jest zależność

$$t^\circ\text{C} = \frac{5}{9}(t^\circ\text{F} - 32) \quad [\text{IV-9}]$$

Krzepnięciu wody odpowiada bowiem 32 $^\circ\text{F}$, zaś jej wrzeniu pod normalnym ciśnieniem 212 $^\circ\text{F}$. Stąd można ustalić, że mnożąc wartości λ w jednostkach angielskich przez 1,49 otrzymamy λ techniczne

$$\lambda_{\text{tech}} = 1,49 \lambda_{\text{ang}} \quad [\text{IV-10}]$$

Z związku między J (dżulem) i kcal (kcal = 4187 J), wynika związek między wartościami λ w systemie MKS i λ_{tech}

$$\lambda_{\text{MKS}} = 1,1630 \lambda_{\text{tech}} \quad [\text{IV-11}]$$

Stąd też można także przeliczać wartości λ w systemach (CGS) (ang) na układ MKS.

c. Przewodnictwo ciał stałych. Przewodnictwo ciał stałych jest funkcją liniową temperatury

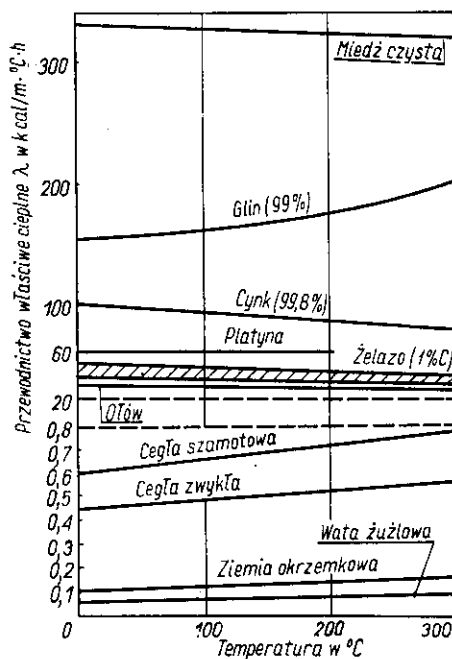
$$\lambda = \lambda_0(1 + at) \quad [\text{IV-12}]$$

gdzie λ_0 --- wartość odpowiadająca temperaturze $t = 0^\circ\text{C}$.

Dla większości metali jest $a < 0$, a więc przewodnictwo maleje przy wzroście temperatury, co jest niekorzystne. Dla większości niemetali (np. tworzywa ceramiczne) jest $a > 0$, czyli ma miejsce wzrost przewodnictwa ze zwiększeniem temperatury, co też jest niedogodne.

Ze względów praktycznych można podzielić ciała stałe na 3 grupy. Pierwsza z nich to metale o zakresie od $\lambda = 7,5 \text{ kcal/m}\cdot\text{grad}\cdot\text{h}$ (rtęć), $\lambda = 50$ (stal) do $\lambda = 394$ (srebro). Wartości te zależą jednak w dużym stopniu od domieszek i zanieczyszczeń. Drugą grupę stanowią materiały

Rys. IV-1. Wartości λ dla ciał stałych



budowlane o wartościach od $\lambda = 0,34$ (cegła budowlana) do $\lambda = 16$ (karborund). Trzecia grupa to izolatory cieplne mające wartości przewodnictwa od $\lambda = 0,03 \text{ kcal/m}\cdot\text{grad}\cdot\text{h}$ (korek) do $\lambda = 0,13$ (azbest). Wartość λ dla różnych materiałów przedstawiono poglądowo na rys. IV-1.

W przypadku ciał stałych porowatych, o porach wypełnionych powietrzem, przewodnictwo można przedstawić równaniem empirycznym Jakoba

$$\lambda = \lambda_s \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon/2} \quad [\text{IV-13}]$$

gdzie λ_s — przewodnictwo fazy stałej ciągłej, zaś ε — to porowatość. Zależność ta wskazuje, że przewodnictwo zależy od stopnia ubicia (porowatości) materiału (dobre własności izolacyjne waty, cegieł porowatych).

d. Przewodnictwo cieplne gazów. Aczkolwiek ciepło przenika w gazach głównie przez konwekcję, to jednak można stworzyć warunki gdy ta konwekcja będzie wyeliminowana i decydować będzie przewodnictwo (np. w cienkiej poziomej warstwie ogrzewanej od góry). Teoria kinetyczna gazów stwierdza, że bezwymiarowy stosunek zwany liczbą Prandtla (Pr) nie zależy dla danego gazu od ciśnienia i temperatury

$$\text{Pr} = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{4}{9 - \frac{5}{C_p/C_v}} \quad [\text{IV-14}]$$

Wartości tej liczby według teorii kinetycznej są funkcją stosunku ciepła właściwych (C_p/C_v). Ponieważ stosunek taki ma na ogół małą zmienność, stąd wynika też wąski zakres liczb Prandtla (0,72—0,80).

Znając ciepło właściwe gazu C_p — określimy C_v ze znanej zależności termodynamicznej ($C_p - C_v = R$). Stąd określimy liczbę Prandtla, a dalej znając lepkość gazu μ — znajdziemy przewodnictwo cieplne.

Ponieważ lepkość gazu (w granicach umiarkowanych ciśnień) nie zależy od ciśnienia, więc i przewodnictwo właściwe cieplne też jest niezależne od ciśnienia.

Wpływ temperatury na przewodnictwo wynika z definicji liczby Prandtla

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{C_p}{C_{p0}} \frac{\mu}{\mu_0} \quad [\text{IV-15}]$$

Stosunek lepkości (μ/μ_0) w temperaturach (T, T_0) przedstawiało równanie Sutherlanda [I-19]. Stąd otrzymuje się

$$\lambda = \lambda_0 \frac{C_p}{C_{p0}} \left(\frac{T_0 + S}{T + S} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad [\text{IV-16}]$$

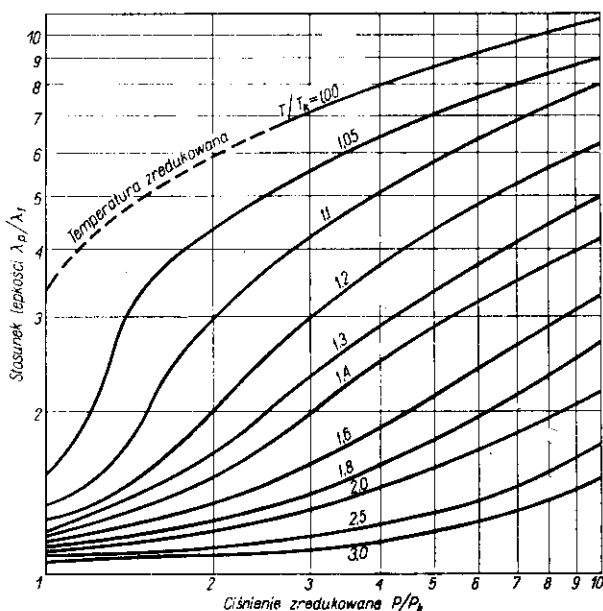
Wartości stałych Sutherlanda podano w tabl. I (str. 25). Znając wpływ temperatury na ciepło właściwe lub molowe [III-14] można stąd określić

zmiennosc λ . Okazuje się, że ze wzrostem temperatury, przewodnictwo gazów rośnie analogicznie jak lepkość.

W przypadku wyższych ciśnień występuje wpływ ciśnienia na przewodnictwo. Najdogodniej posługiwać się wykresem uogólnionym (rys. IV-2) podającym funkcję

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = \Phi(T_R, P_R) \quad [\text{IV-17}]$$

gdzie λ_1 — to przewodnictwo w temperaturze T i pod normalnym ciśnieniem ($P = 1$ at) określonym według równania [IV-16], zaś λ — odnosi się do warunków (P, T), przy czym konieczna jest znajomość stałych krytycznych do obliczenia parametrów zredukowanych.

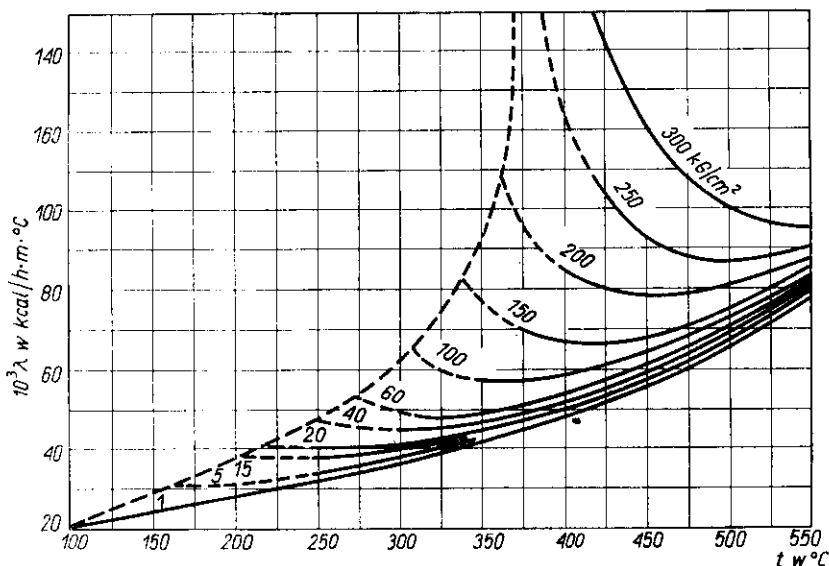


Rys. IV-2. Przewodnictwo ciepłne gazów pod ciśnieniem

Wykresy te dają wyniki za mało dokładne w przypadku pary wodnej. Ze względu na szczególną ważność został opracowany indywidualny wykres przewodnictw pary wodnej (rys. IV-3).

W przypadku mieszanin gazowych, kinetyczna teoria gazów przedstawia przewodnictwo λ_m równaniem analogicznym jak dla lepkości mieszanin [1-25]

$$\lambda_m = \frac{\lambda_1}{1 + A_{1,2} \frac{x_2}{x_1}} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{2,1} \frac{x_1}{x_2}} \quad [\text{IV-18}]$$



Rys. IV-3. Przewodnictwo pary wodnej

gdzie x_1, x_2 — to ułamki molowe (lub objętościowe) składników mieszaniny, w przewodnictwach λ_1, λ_2 . Dla mieszaniny wieloskładnikowej jest analogiczne

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{1 + \frac{1}{x_i} \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq i}}^n x_K \cdot A_{Ki}} \quad [\text{IV-19}]$$

Współczynniki $A_{1,2}, A_{2,1}, \dots$ określa się za pomocą równań empirycznych ⁽²¹⁾ typu

$$A_{1,2} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_1}{\mu_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{3/4} \left(\frac{1 + \frac{S_1}{T}}{1 + \frac{S_2}{T}} \right) \right]^{1/2} \right\}^2 \frac{1 + \frac{S_{1,2}}{T}}{1 + \frac{S_1}{T}} \quad [\text{IV-20}]$$

gdzie M_1, M_2 — masy cząsteczkowe składników, μ_1, μ_2 — (ich lepkości, a S_1, S_2 — stałe Sutherlanda składników (tabl. I, str. 25). Przez $S_{1,2}$ oznaczono średnią geometryczną $\sqrt{S_1 S_2}$, lub w przypadku bardzo polarnych gazów wartość $0,735 \sqrt{S_1 S_2}$. Zmieniając indeksy w tym równaniu otrzymamy wyrażenie dla $S_{2,1}, \dots$ itp.

Dla mieszanin gazów nie polarnych można stosować również proste równanie

$$\lambda_m = 0,5 \left(\sum x_i \lambda_i + \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\lambda_i}} \right) \quad [\text{IV-21}]$$

W przypadku mieszanin pod wyższymi ciśnieniami stosuje się wykres uogólniony (rys. IV-2), przy czym parametry zredukowane określa się za pomocą pseudokrytycznych stałych mieszanin, obliczonych addytywnie ze stałych krytycznych składników [I-28] i [I-29] (i stąd odczytuje się ułamek λ/λ_i). Wartość λ_i (niskie ciśnienie) jest obliczone za pomocą równania [IV-18].

c. Przewodzenie cieplne cieczy. Przewodnictwo cieplne cieczy niemetalicznych jest zawarte w przedziale 0,08—0,6 kcal/m·grd·h. Ze wzrostem temperatury, przewodnictwo cieczy z reguły maleje. Ciśnienie praktyczne nie wpływa na przewodnictwo.

Obliczenia przewodnictwa opierają się na wzorach czysto empirycznych, np. we wzorze Webera

$$\lambda = \frac{94,7 \cdot 10^{-3} \varrho \cdot C (\varrho/M)^{1/3}}{L_w/T_w} \quad \text{[IV-22]}$$

gdzie λ — w cal/cm·grd·sec, ϱ — gęstość (g/cm³), C — ciepło właściwe cieczy (cal/g·grd), M — masa cząsteczkowa, L_w — ciepło parowania w temperaturze absolutnej wrzenia T_w pod normalnym ciśnieniem.

Przewodnictwo właściwe cieplne mieszanin ciekłych (roztworów), obliczone addytywnie z udziałów składników λ_1 i λ_2 , jest zwykle za mało dokładne i stanowi duże przybliżenie. Należy oprzeć się raczej na równaniu empirycznym Barrata

$$\lambda = \frac{\lambda_1 \sinh(x_1 \cdot b) + \lambda_2 \sinh(x_2 \cdot b)}{\sinh \cdot b} \quad \text{[IV-23]}$$

gdzie — x_1, x_2 oznaczają ułamki składników, b — stałą charakterystyczną dla danej pary składników, którą można obliczyć, jeżeli mamy dane doświadczalne dla jednej przynajmniej mieszaniny.

Należy pamiętać, że w równaniu podanym występuje funkcja „sinus hyperbolicus” definiowana w znany sposób

$$\sinh \cdot x = \frac{(e^x - e^{-x})}{2} \quad \text{[IV-24]}$$

Dla cieczy nie polarnych można stosować równanie empiryczne (22)

$$\lambda_m = \lambda_2 w_2 + \lambda_1 w_1 - 0,72(\lambda_2 - \lambda_1) w_1 w_2 \quad \text{[IV-25]}$$

gdzie ułamek masowy w_2 — odnosi się do składnika o wyższej wartości $\lambda_2 > \lambda_1$.

f. Przewodzenie w prostych układach. Jeżeli znamy zależności przewodnictwa właściwego λ od temperatury, możemy scałkować równanie

[IV-3] w granicach grubości warstwy przewodzącej ciepło od x_1 do x_2 i odpowiadających temperatur t_1 i t_2

$$q \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{F} = - \int_{t_1}^{t_2} \lambda \cdot dt \quad \text{[IV-26]}$$

Całka występująca po prawej stronie tego równania może być przedstawiona przy pomocy średniej całkowej wartości λ_m

$$- \int_{t_1}^{t_2} \lambda \cdot dt = \lambda_m \cdot (t_1 - t_2) \quad \text{[IV-27]}$$

Stąd zasadnicze równanie przekształci się w następującą postać

$$q \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{F} = \lambda_m \cdot (t_1 - t_2) \quad \text{[IV-28]}$$

W przypadku liniowej zmienności przewodnictwa wraz z temperaturą, co — jak wiemy z reguły — obowiązuje dla ciał stałych, łatwo wyprowadzić, że średnia całkowita λ_m jest równa średniej arytmetycznej wartości λ w temperaturach t_1 i t_2 (λ_1 i λ_2)

$$\lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \quad \text{[IV-29]}$$

Obliczenie całki występującej po lewej stronie równania jest uwarunkowane zależnością przekroju F od miejsca x . W najprostszym przypadku dużej, płaskiej ściany, gdzie przekrój F prostopadły do kierunku przepływu ciepła jest stały, otrzymamy po obliczeniu tej całki następujące równanie

$$q = \frac{\lambda_m}{\delta} \cdot (t_1 - t_2) \cdot F \quad \text{[IV-30]}$$

gdzie δ oznacza różnicę ($x_2 - x_1$), czyli grubość ściany.

Przy przepływie ciepła przez ścianę rury grubościenną (w kierunku promienistym) o promieniach r_1 i r_2 , powierzchnia przez którą ciepło przenika jest zależna od promienia

$$F = 2\pi r L \quad \text{[IV-31]}$$

gdzie L oznacza długość rurki. Podstawiając tę wartość F do równania [IV-28] i całkując w granicach od r_1 do r_2 otrzymamy przepływ ciepła

$$q = \lambda_m (t_1 - t_2) \cdot \frac{2 \cdot \pi L}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad \text{[IV-32]}$$

Wynik ten można przedstawić w postaci

$$q = \frac{\lambda_m}{\delta} (t_1 - t_2) F_m \quad [\text{IV-33}]$$

gdzie δ to grubość ściany ($r_2 - r_1$), zaś F_m to średnia logarytmiczna wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni rury

$$F_m = \frac{F_2 - F_1}{\ln(F_2/F_1)} = 2\pi L \frac{r_2 - r_1}{\ln(r_2/r_1)} = 2\pi L r_m \quad [\text{IV-34}]$$

Dla ściany o kształcie sferycznym (czasza grubościenna) powierzchnia zależy od promienia stosownie do zależności

$$F = 4\pi r^2 \quad [\text{IV-35}]$$

Po uwzględnieniu tego wyrażenia w równaniu [IV-28] i po scałkowaniu otrzymamy wynik kształtu [IV-33], z tym, że obecnie F_m oznacza średnią geometryczną powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej czaszy

$$F_m = \sqrt{F_1 \cdot F_2} = 4\pi(r_1 \cdot r_2) \quad [\text{IV-36}]$$

Ogólnie biorąc dla omówionych kształtów można przedstawić równanie przewodnictwa w postaci analogicznej do prawa Ohma

$$q = \frac{\Delta t}{R} \quad [\text{IV-37}]$$

gdzie Δt to spadek „potencjału” ($t_1 - t_2$) zaś R — to opór cieplny

$$R = \frac{\delta}{\lambda \cdot F_m} \quad [\text{IV-38}]$$

Równanie przewodzenia można też podać w postaci

$$q = \alpha \cdot \Delta t \cdot F_m \quad [\text{IV-39}]$$

gdzie α — to tzw. współczynnik wnikania ciepła

$$\alpha = \frac{\lambda}{\delta} \quad [\text{IV-40}]$$

Współczynnik ten posiada duże znaczenie zwłaszcza w procesach konwekcji. Miano współczynnika α w różnych systemach jednostek jest następujące

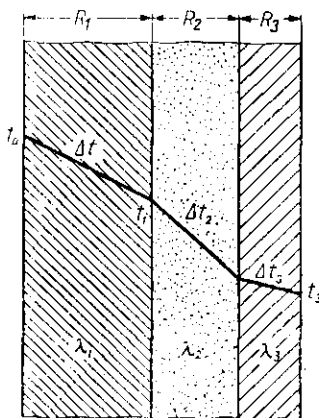
$$(\alpha) = \left(\frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \cdot \text{grd} \cdot \text{h}} \right)_{\text{tech}}, \quad \left(\frac{\text{BTU}}{\text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F} \cdot \text{h}} \right)_{\text{ang}}, \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{grd} \cdot \text{sec}} \right)_{\text{MKS}} \quad [\text{IV-41}]$$

Łatwo można wprowadzić związek między wartościami liczbowymi α w różnych systemach jednostek

$$\alpha_{\text{tech}} = 4,88 \alpha_{\text{ang}} = \frac{\alpha_{\text{MKS}}}{1,163} \quad [\text{IV-42}]$$

g. **Przewodzenie ścian wielowarstwowych.** Natężenie strumienia ciepłego q — przez każdą warstwę (rys. IV-4) można przedstawić równaniem typu [IV-39]

$$q = \frac{\Delta t_1}{R_1} = \frac{\Delta t_2}{R_2} = \frac{\Delta t_3}{R_3} \quad (\text{IV-43})$$



Rys. IV-4. Przewodzenie ściany wielowarstwowej

Ogólny spadek temperatury Δt w ścianie wielowarstwowej jest sumą spadków w kolejnych warstwach

$$\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 \quad [\text{IV-44}]$$

Eliminując w tym równaniu spadki temperatur za pomocą poprzedniego równania otrzymamy

$$q = \frac{\Delta t}{R_1 + R_2 + R_3} = \frac{\Delta t}{R} \quad [\text{IV-45}]$$

A więc ogólny opór cieplny R jest sumą oporów kolejnych warstw (opory szeregowo).

Uwzględniając wyrażenie [IV-40] oraz definicję współczynnika wnikania otrzymamy stąd dla ściany wielowarstwowej

$$q = \frac{\Delta t}{\frac{1}{\alpha_1 F_1} + \frac{1}{\alpha_2 F_2} + \frac{1}{\alpha_3 F_3}} \quad [\text{IV-46}]$$

gdzie F_1, F_2, F_3 to średnie wielkości powierzchni każdej z warstw.

Dla ściany płaskiej jest ($F_1 = F_2 = F_3 = \dots F$), co prowadzi do

$$q = \frac{\Delta t \cdot F}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3}} \quad [\text{IV-47}]$$

W następujący sposób określamy współczynnik „sumaryczny” przenikania ciepła

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3} \quad [\text{IV-48}]$$

Prowadzi to do ogólnej postaci równania przewodzenia przez ścianę wielowarstwową

$$q = k \cdot \Delta t F \quad [\text{IV-49}]$$

Z definicji współczynnika k — wynika, że jest on mniejszy od najmniejszego ze współczynników wnikania ciepła α . Ponadto, jeżeli który z tych współczynników jest niewspółmiernie duży (np. $\alpha_3 \gg \alpha_1, \alpha_2$), wówczas można go opuścić, gdy odwrotność jego jest znikomo mała. Oznacza to duże ułatwienie w obliczeniach.

W przypadku rur grubościennych wielowarstwowych w równaniu [IV-46] przez F_1, F_2, F_3 należy rozumieć średnie logarytmiczne wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni każdej warstwy. Mnożąc licznik i mianownik tego równania [IV-46] przez powierzchnię wewnętrzną F_w , lub zewnętrzną F_z całego układu (skrajnych warstw) możemy przedstawić natężenie przepływu dwoma wyrażeniami

$$q = k_w \Delta t F_w = k_z \Delta t F_z \quad [\text{IV-50}]$$

gdzie współczynniki przenikania ciepła k_z i k_w są określone następująco

$$\frac{1}{k_z} = \frac{1}{\alpha_1} \cdot \left(\frac{F_z}{F_1} \right) + \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{F_z}{F_2} \right) + \frac{1}{\alpha_3} \left(\frac{F_z}{F_3} \right) \quad [\text{IV-51}]$$

$$\frac{1}{k_w} = \frac{1}{\alpha_1} \left(\frac{F_w}{F_1} \right) + \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{F_w}{F_2} \right) + \frac{1}{\alpha_3} \left(\frac{F_w}{F_3} \right) \quad [\text{IV-52}]$$

Obydwa współczynniki k_z i k_w są związane z sobą stosownie do równania [IV-50]

$$k_w F_w = k_z \cdot F_z \quad [\text{IV-53}]$$

Znając współczynnik k i współczynniki α — można przedstawić natężenie przepływu następująco

$$q = k \cdot \Delta t F = \alpha_1 (t_0 - t_1) F_1 = \alpha_2 (t_2 - t_1) F_2 = \alpha_3 (t_3 - t_2) F_3 \quad [\text{IV-54}]$$

Równanie to daje możliwość obliczania temperatur na granicach warstw (t_1, t_2), gdy znane są temperatury skrajne (t_0 i t_3).

h. Szczególne przypadki przewodzenia. Jeżeli przekrój warstwy F , ani jego grubość δ nie jest możliwa osobno do określeń, opieramy się na równaniu [IV-37].

Sytuacja taka ma miejsce w przypadku poziomej rury (pręta) o średnicy d i długości L ($L \gg d$) zakopanej na głębokości z w ziemi ($z \ll L$). Temperatura ściany tej rury jest t_1 , zaś ziemi w dużej odległości od rury t_2 (a więc Δt jest równe $t_1 - t_2$). Ciepło jest przewodzone od rury przez ziemię, płynąc (teoretycznie biorąc) nieskończenie daleko. Zakładamy, że z powierzchni gruntu strat nie ma. Układ taki nosi też nazwę półnieskończonego. Dla takiego układu matematycznie ustalono (Ruddenberg) wartość oporu cieplnego

$$R = \frac{1}{2\pi L \lambda} \cdot \ln \frac{2L}{d} \left[1 + \frac{\ln(L/2z)}{\ln(2d)} \right] \quad [\text{IV-55}]$$

gdzie λ — przewodnictwo układu półnieskończonego.

Stąd można określać np. straty ciepła od rur zakopanych w ziemi.

W przypadku rury pionowej zakopanej w ziemi na swej długości L ($L \gg d$), teoretycznie obliczany opór cieplny wynosi

$$R = \frac{1}{2\pi L \lambda} \ln \frac{4L}{d} \quad [\text{IV-56}]$$

Wreszcie dla kuli o średnicy d , zakopanej na głębokości z jest

$$R = \frac{1}{2\pi d \lambda} \left(1 + \frac{d}{4z} \right) \quad [\text{IV-57}]$$

i. Jednoczesne wytwarzania i przewodzenia ciepła. Tego typu wytwarzanie i przewodzenie ciepła ma miejsce np. w przewodach elektrycznych. W bryle o objętości V_0 powstaje na jednostkę czasu ciepło q_0 . Stąd w części tej bryły odgraniczonej powierzchnią F od reszty tej bryły i posiadającej objętości V — powstaje ciepło (qV/V_0). Ciepło to jest przewodzone przez powierzchnię F , stąd wynika równanie

$$\frac{q_0}{V_0} V = -\lambda \left(\frac{dt}{dx} \right) F \quad [\text{IV-58}]$$

Całkowanie tego równania zależy od sytuacji geometrycznej. Tak więc np. dla ściany płaskiej grubości δ , jednostronnie izolowanej, można wybrać powierzchnię F jako płaszczyznę równoległą do powierzchni izolacji i odległą od niej x . Stąd wynika stosunek (V/V_0) równy (x/δ). Całkowanie równania prowadzi do wyniku

$$q_0 = \frac{2\lambda_m F (t_1 - t_2)}{\delta} \quad [\text{IV-59}]$$

Równanie to podaje różnicę temperatur na powierzchni zaizolowanej (t_1 , $x = 0$), oraz drugiej, odprowadzającej ciepło (t_2 , $x = \delta$).

W przypadku pręta o długości L powierzchnia F na kształt walcowy o promieniu x i równa się ($2\pi x \cdot L$). Objętość przez nią opisana v — wynosi ($\pi x^2 L$), zaś objętość V_0 pręta ($\pi R^2 L$). Podstawiając te wartości do równania [IV-58] po jego scałkowaniu, w granicach (t_1 , $x = 0$), (t_2 , $x = R$), otrzymamy następujący wynik:

$$q_0 = \lambda_m(t_1 - t_2) \cdot 4\pi L \quad [\text{IV-60}]$$

Stąd można znaleźć różnicę między temperaturą na osi walca i na jego powierzchni ($t_1 - t_2$).

Analogiczne rozwiązanie dla kuli o promieniu R przy (V/V_1) równym $(x/R)^3$, zaś F wynoszącym $4\pi x^2$ daje wynik

$$q_0 = \lambda_m(t_1 - t_2) 8\pi R \quad [\text{IV-61}]$$

gdzie t_1 — temperatura w środku kuli, a t_2 — temperatura na jej powierzchni.

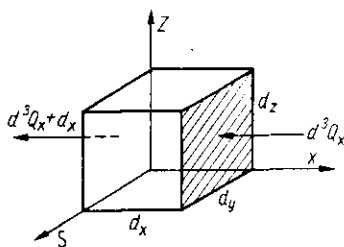
Dla rury grubościenniej izolowanej od strony wewnętrznej (r_1 , t_1) otrzymamy w wyniku analogicznych obliczeń

$$q_0 = \lambda_m(t_1 - t_2) \frac{2\pi L}{\left[\frac{1}{2} - \frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} \ln \frac{r_2^2}{r_1^2} \right]} \quad [\text{IV-62}]$$

gdzie L — długość rury, zaś r_2 — promień zewnętrzny.

Zmieniając w tym równaniu indeksy przy (t i r) otrzymamy równanie dla rury grubościenniej izolowanej od strony zewnętrznej (t_2 , r_2).

Rys. IV-5. Nieustalone przewodzenie ciepła



j. **Równanie różniczkowe przewodzenia nieustalonego.** Weźmy pod uwagę różniczkowy prostopadłościan przewodnika ciepła, o krawędziach dx , dy , dz (rys. IV-5). Strumień ciepła przewodzony przez ten element można rozłożyć na 3 składowe w kierunkach osi współrzędnych. W kierunku osi x dopływa w czasie $d\tau$ do ściany o powierzchni (dy, dz) — stosownie do równania [IV-1] ciepło

$$d^3Q_x = -\lambda(dy \cdot dz) \frac{\partial t}{\partial x} d\tau \quad [\text{IV-63}]$$

Z drugiej strony odległej o dx odpływa analogiczne ciepło: d^3Q_{x+dx} . Można je przedstawić równaniem analogicznym do równania [IV-63] przy uwzględnieniu, że w tym nowym miejscu gradient temperatury różni się od gradientu w miejscu poprzednim o różniczkę — $d(\partial t/\partial x)$. Zakładamy przy tym, że przewodnictwo λ nie zależy od temperatury. Aby zaznaczyć, że chodzi nam o różniczkę gradientu temperatur wywołaną zmianą miejsca a nie czasu, należy go ściślej oznaczyć jako iloczyn pochodnej tego gradientu $\partial(\partial t/\partial x)/\partial t$ oraz przyrostu dx , lub też jako iloczyn drugiej pochodnej temperatury i przyrostu odległości $(\partial^2 t/\partial x^2) \cdot dx$. Stąd zatem należy napisać

$$d^3Q_{x+dx} = -\lambda(dydz) \left[\frac{\partial t}{\partial x} + \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} dx \right] \quad [\text{IV-64}]$$

Różnica ciepła doprowadzonego i odprowadzonego w kierunku osi x , a więc gromadzące się w elemencie z tej składowej strumienia cieplnego jest różnicą wyrażenia [IV-64] i [IV-63]

$$d^4Q_x = \lambda \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} dx dy dz d\tau \quad [\text{IV-65}]$$

Analogicznie można przedstawić ciepło nagromadzone w elemencie ze składowych strumienia w kierunku osi y i z . Suma takich wyrazów daje pełne ciepło nagromadzone w elemencie w czasie $d\tau$

$$d^4Q = \lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) dx dy dz d\tau \quad [\text{IV-66}]$$

Zakładamy przy tym, że przewodnik jest izotropowy tj., że przewodnictwo λ nie zależy od kierunku.

To samo ciepło może być przedstawione jako iloczyn ciepła właściwego przewodnika c , masy elementu $(\rho dx dy dz)$ — gdzie ρ to gęstość przewodnika, oraz przyrostu temperatury z czasem $(\partial t/\partial \tau)d\tau$

$$d^4Q = c \cdot \rho \left(\frac{\partial t}{\partial \tau} \right) dx dy dz d\tau \quad [\text{IV-67}]$$

Przyrównując ostatnie dwa wyrażenia [IV-66], [IV-67] otrzymamy ogólne równanie różniczkowe rozkładu temperatur w czasie i przestrzeni przy nieustalonym przewodzeniu ciepła

$$a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial t}{\partial \tau} \quad [\text{IV-68}]$$

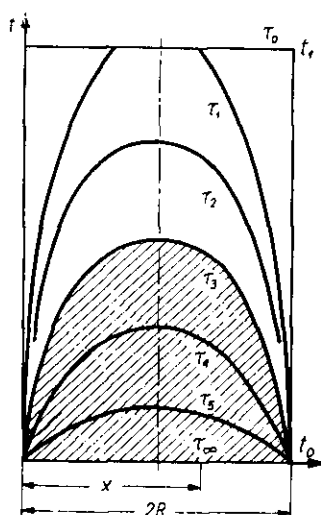
przy czym przez a — określono wyraz

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \quad [\text{IV-69}]$$

Jest on określony mianem współczynnika dyfuzji cieplnej, lub przewodnictwa temperaturowego. Posiada on miano (m^2/sec), a więc takie samo jak lepkość kinetyczną.

k. Nieustalone przewodzenie ciepła w płycie. Weźmy pod uwagę płytę nieskończoną (brak efektów brzegowych) o grubości $2R$ i początkowej temperaturze t_1 . W pewnym momencie przez działanie czynnika chłodzącego temperatura obu powierzchni płyty zostaje obniżona do t_0 i na tym poziomie przez dalszy czas utrzymywana. W wyniku tego nastąpi charakterystyczny rozkład temperatur w płycie zależny od czasu (rys. IV-6).

Rys. IV-6. Rozkład temperatur w płycie



Rozkład ten można określić przez całkowanie równania [IV-68], które dla tego jednokierunkowego przewodzenia ciepła (normalne od powierzchni płyty) ma postać następującą:

$$a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = \frac{\partial t}{\partial \tau} \quad [\text{IV-70}]$$

Jeżeli bowiem w kierunku y i z nie ma przepływu ciepła, więc gradienty $(\partial t / \partial y)$ i $(\partial^2 t / \partial y^2)$ są równe zero (analogiczne dla osi z).

Całkowanie tego równania oparte jest na 4-ch warunkach granicznych.

- | | |
|------------------------------------|-----------|
| 1) $\tau = 0$, dla dowolnego x | $t = t_1$ |
| 2) $\tau \rightarrow \infty$ „ „ „ | $t = t_0$ |
| 3) $x = 0$, dla dowolnego τ | $t = t_0$ |
| 4) $x = 2R$ „ „ „ | $t = t_0$ |

Odległość x — mierzymy tu od jednej z powierzchni płyt. Na zasadzie tych warunków równanie [IV-70] może być scałkowane, co zresztą stanowi odrębny problem matematyczny. Wynik ma postać zbieżnego szeregu

$$\frac{t - t_0}{t_1 - t_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{i=1,3,5,7}^{\infty} \frac{1}{i} \exp \left[-i^2 \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \cdot \frac{a\tau}{R^2} \right] \sin \left(\frac{i\pi x}{2R} \right) \quad [\text{IV-71}]$$

Stosunek temperaturowy oznaczony symbolem Δ , zaś przez liczbę Fouriera (Fo) oznaczymy wyraz

$$Fo = \frac{a\tau}{R^2} \quad [\text{IV-72}]$$

Miejsce w płycie wygodniej jest określać odległością względną od płaszczyzny symetrii płyty

$$n = \frac{R - x}{R} \quad [\text{IV-73}]$$

Stąd równanie [IV-71] można przedstawić w postaci funkcji

$$\Delta = \Phi(Fo, n) \quad [\text{IV-74}]$$

Funkcja ta podaje zatem przebieg krzywych temperaturowych w płycie w zależności od czasu (rys. IV-6) podczas chłodzenia lub ogrzewania.

Zagadnienie może być rozszerzone, obejmując udział konwekcji w płycie czynnika chłodzącego lub ogrzewającego powierzchnię płyty. Opór cieplny konwekcji w płycie jest określony odpowiednim współczynnikiem wnikania ciepła α_k . Metody określania α_k dla konwekcji będą omówione w rozdziale 3.

Można jednak dobrać dodatkową grubość zastępczej warstwy z tego samego materiału co płyta δ_z — wykazującą ten sam współczynnik wnikania. Grubość δ_z wynika stąd z zależności [IV-40], a więc

$$\delta_z = \frac{\lambda}{\alpha_k} \quad [\text{IV-75}]$$

Rozkład temperatur w płycie o grubości: $2(R + \delta_z)$ ma charakter zgodny z równaniem [IV-71]. Obecnie jednak t_0 oznacza temperaturę płynu chłodzącego, lub grzejącego. Stąd można też ograniczyć przebieg takich krzywych do grubości płyty rzeczywistej (rys. IV-7). Jak widać temperatura powierzchni płyty ulega tu zmianom w czasie.

Zamiast operować grubościami fikcyjnymi ($R + \delta_z$), wygodniej przedstawić wprost stosunek temperaturowy w płycie Δ jak funkcję

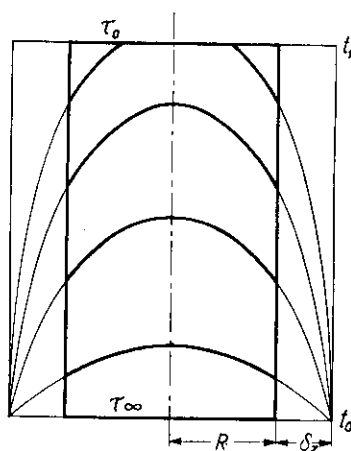
$$\Delta = \Phi(Fo, n, m) \quad [\text{IV-76}]$$

gdzie m — odpowiada określonym warunkom konwekcji i jest równe

$$m = \frac{\delta_z}{R} = \frac{\lambda}{\alpha_k R} \quad [\text{IV-77}]$$

Wykresy takich funkcji zostały sporządzone (rys. IV-8). Każdy z pęków linii odnosi się do innej wartości m (konwekcji). Dla doskonałej konwekcji jest $m = 0$, co daje stałość temperatury na powierzchniach płyty. W każdym z pęków pojedyncze linie odnoszą się do innej wartości n — względnego położenia.

Rys. IV-7. Uwzględnienie konwekcji



Stąd już dla dowolnego czasu (a więc liczby Fo), danego miejsca w płycie (n) i określonych warunków konwekcji (m) łatwo odczytamy z takiego wykresu wartości Δ . Znając temperaturę początkową płyty t_1 , oraz temperaturę płynu t_0 , określamy stąd temperaturę t panującą w rozpatrywanym miejscu w danym czasie od początku trwania procesu τ .

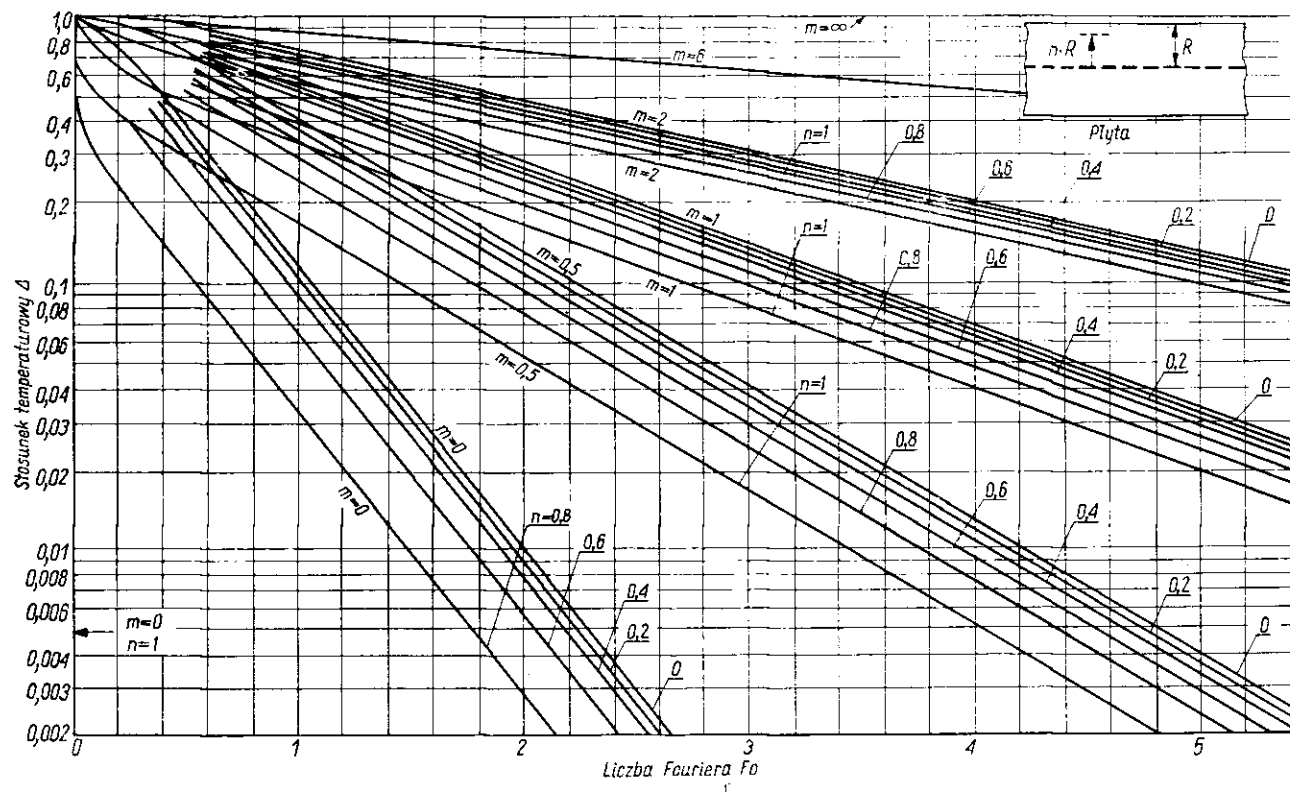
1. Zawartość ciepła w płycie. Znając rozkład temperatur w płycie (rys. IV-6) można określić zawartość cieplną (entalpię) płyty w danej chwili. W przypadku gdy temperatura przewodzenia jest stała (t_0), można tę entalpię prosto obliczyć. Na początku procesu entalpia płyty liczona względem temperatury t_0 wyraża się następująco:

$$i_1 - i_0 = c \cdot \varrho (2RF) (t_1 - t_0) \quad [\text{IV-78}]$$

gdzie F — powierzchnia płyty (dowolnie przyjęta).

W chwili gdy płyta ma temperaturę t , entalpia różniczkowej warstwy płyty o grubości dx wyrazi się analogicznie

$$di = c \varrho F (t - t_0) dx \quad [\text{IV-79}]$$



Rys. IV-8. Wykres przewodzenia nieustalonego w płycie

Entalpia całej płyty w tym momencie będzie wtedy równa

$$i - i_0 = c \rho F \int_0^{2R} (t - t_0) dx \quad [\text{IV-80}]$$

Całka ta wyraża pole kreskowane pod odpowiednią krzywą temperaturową na rys. IV-6. Można ją obliczyć przez całkowanie równania [IV-71]. Najwygodniej określić entalpię względną dla określonego czasu. Dzieliąc wyrażenia [IV-80] i [IV-78] przy uwzględnieniu definicji stosunku temperaturowego Δ otrzymamy

$$\frac{i - i_0}{i_1 - i_0} = \frac{1}{2R} \int_0^{2R} \Delta dx \quad [\text{IV-81}]$$

Po całkowaniu stosownie do równania [IV-71] dla Δ otrzymamy

$$\frac{i - i_0}{i_1 - i_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{j^2} \exp \left[-j^2 \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \text{Fo} \right] \quad [\text{IV-82}]$$

Z charakteru zbieżności tego szeregu wynika, że dla niezbyt krótkiego czasu ściślej gdy $\text{Fo} > 0,5$, można poprzestać na pierwszym członie szeregu, co daje

$$\ln \left(\frac{i - i_0}{i_1 - i_0} \right) \cong \ln \frac{8}{\pi^2} - \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \cdot \frac{a\tau}{R^2} \quad [\text{IV-83}]$$

Wynik ten daje przybliżoną zależność entalpii płyty od czasu.

m. Metoda graficzna rozkładu temperatur w płycie. Metoda ta oparta jest na zastąpieniu równania różniczkowego [IV-70] przez ilorazy przyrostów skończonych

$$\Delta_x t = a \frac{\Delta \tau}{(\Delta x)^2} \Delta_x^2 t \quad [\text{IV-84}]$$

Dzielimy płytę na szereg cienkich warstewek o grubości Δx każda. W pewnym momencie rozkład temperatur w dwóch sąsiadujących warstewkach jest określony wartościami: t_0 , t_1 , t_2 . W następnej chwili po upływie krótkiego czasu $\Delta \tau$ temperatura na styku tych warstewek jest t_1 . Stąd można określić przyrosty temperaturowe z odległością $\Delta_x t$ równe dla tych warstewek $(t_1 - t_0)$, oraz $(t_2 - t_1)$. Różnica tych wartości to przyrost drugiego rzędu

$$\Delta_x^2 t = t_2 - 2t_1 + t_0 \quad [\text{IV-85}]$$

Przyrost temperatury spowodowany zmianą czasu $\Delta_x t$ wynosi $(t_1 - t)$. Uwzględniając te wartości w równaniu [IV-84] otrzymamy

$$t'_1 - t_1 = \frac{a \Delta \tau}{(\Delta x)^2} (t_1 - 2t_1 + t_0) \quad [\text{IV-86}]$$

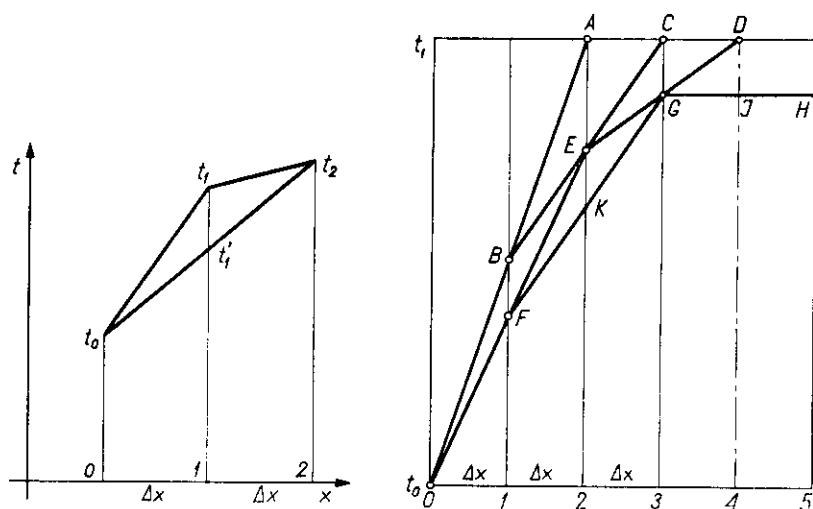
Przyrosty $\Delta\tau$ można w zasadzie dobrać dowolnie. Przyjmujemy je w ten sposób, żeby

$$a \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} = \frac{1}{2} \quad [\text{IV-87}]$$

Uwzględniając to w poprzednim równaniu mamy

$$t'_1 = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad [\text{IV-88}]$$

Stąd przy zachowaniu tego sposobu określania zmian czasu $\Delta\tau$, można określić temperaturę w danym przekroju t'_1 jako punkt leżący na prostej łączącej punkty, odpowiadające temperaturom t_1 i t_2 dla momentu poprzedniego w sąsiednich przekrojach (rys. IV-9).



Rys. IV-9. Metoda graficzna rozkładu temperatur w płycie

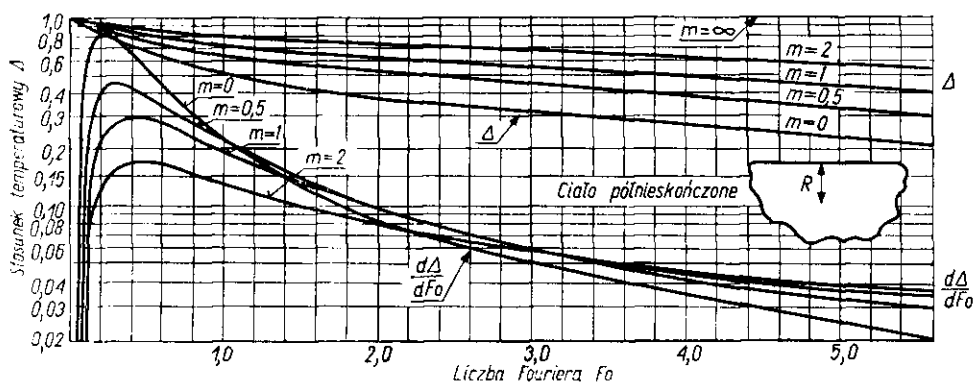
Jeżeli zaś mamy rozkład temperatur ABO w chwili początkowej, możemy określić rozkład $OBEC$ po upływie czasu $\Delta\tau$, a następnie $OFKGD$ po czasie $2\Delta\tau$ itd. Metoda ta posiada tę zaletę, że rozkład temperatur w chwili początkowej może być dowolny. Możliwe jest też badanie rozkładu temperatur w ścianie wielowarstwowej. Wówczas każdej z warstw będą odpowiadać inne grubości Δx , spełniające warunek [IV-87] przy innych wartościach współczynnika dyfuzji cieplnej każdej z warstw. Dokładność metody jest tym większa, im mniejsze są przyjęte przyrosty czasu $\Delta\tau$.

n. Nieustalone przewodzenie w innych bryłach. Krzywe temperaturowe dla płyty nieskończonej (rys. IV-6) wykazują maksimum na płasz-

czyźnie symetrii. Oznacza to, że gradient $(\partial t / \partial x)$ jest tam równy zeru. Nie ma zatem przepływu ciepła przez tę płaszczyznę. Gdyby więc odrzucić połowę płyty (po jednej stronie płaszczyzny symetrii), a część odrzuconą zastąpić doskonałą izolacją, wtedy rozkład krzywych temperaturowych w części powstałej płyty nie ulegałby zmianie. Stąd wynika wniosek, że wykres przedstawiony na rys. IV-8 aktualny dla płyty obustronnie chłodzonej, lub ogrzewanej może być też użytkowany w przypadku płyty jednostronnie zaizolowanej, z warunkiem jednak, że obecnie R (występujące w liczbach Fo i n) oznacza całą grubość płyty.

Analogiczne obliczenia jak dla płyty były przeprowadzone dla walca nieskończonego dając w wyniku wykres podobnego charakteru jak dla płyt. To samo dotyczy też ogrzewania, lub chłodzenia kul.

Również opracowany został ośrodek „półnieskończony” przedstawiony na wykresie (rys. IV-10). Jest to układ ograniczony tylko płaszczyzną (nagrzewaną lub chłodzoną) i rozciągający się do nieskończoności po drugiej stronie tej płaszczyzny. Dla tego przypadku liczba Fo jest definio-

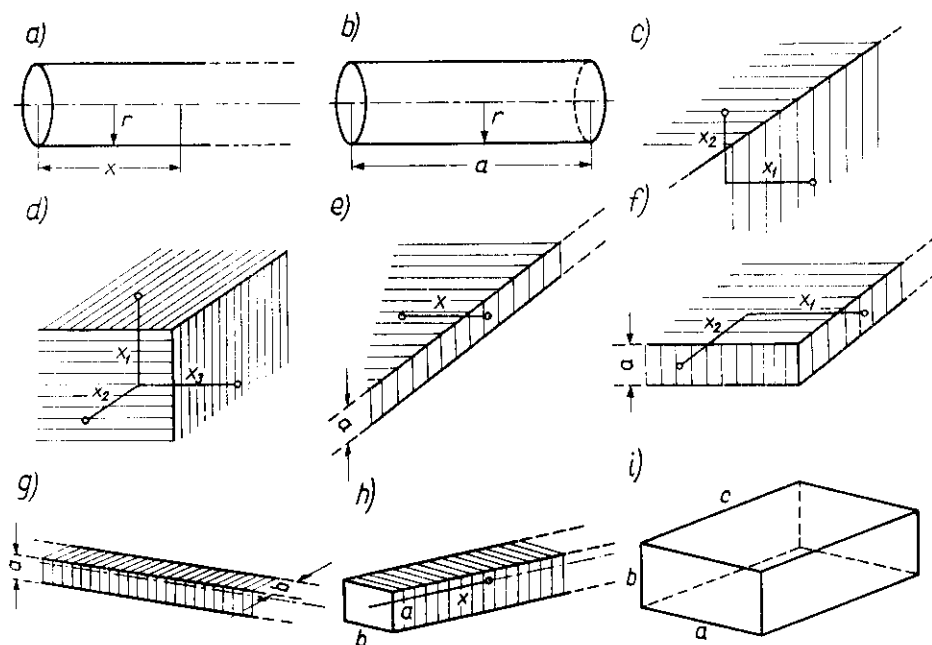


Rys. IV-10. Wykres dla ośrodka pół-nieskończonego

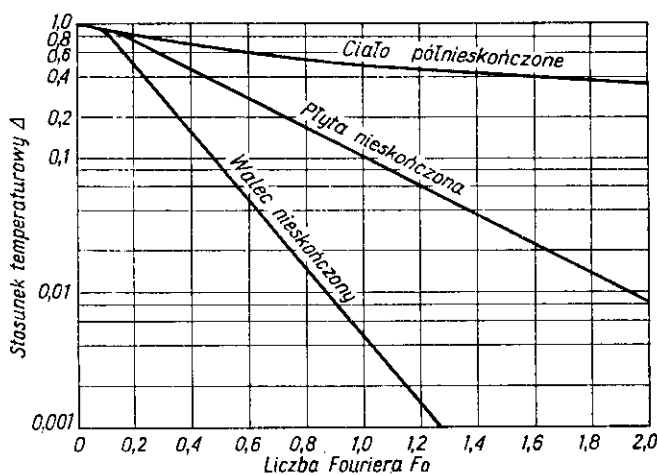
wana odległością R danego miejsca od tej płaszczyzny. Stąd stosunek temperaturowy Δ jest funkcją tylko dwóch zmiennych Fo i m (tylko jeden pęk krzywych na wykresie).

Dla brył będących kombinacjami geometrycznymi (przenikanie) tych kształtów podstawowych (płyty nieskończonej P , walca nieskończonego W i ośrodka półnieskończonego C), można określać zmienność temperatur w czasie, ale tylko dla określonych miejsc lub osi symetrii. Dotyczy to przypadku, gdy temperatura na powierzchni bryły jest stała (doskonała konwekcja w płynie otaczającym).

Układ takich brył utworzonych z kształtów podstawowych (P, W, C) jest przedstawiony na rys. IV-11. Tak więc np. walec skończony jest



Rys. IV-11. Bryły utworzone w wyniku przenikania



Rys. IV-12. Wykres dla kształtów podstawowych

wynikiem przenikania płyty nieskończonej i walca nieskończonego (P, W), zaś prostokątów pozostaje przez przenikanie się 3-ch płyt nieskończonych (P, P, P). Na rys. IV-12 przedstawione są wartości Δ w zależności od Fo (doskonała konwekcja $m = 0$) dla osi symetrii walca (W), płyty (P) i dla ośrodka półnieskończonego (C). Okazuje się (23) że dla

brył „pochodnych” wartości Δ w miejscach wymienionych w związku z rys. IV-12 można obliczyć jako iloczyn wartości Δ dla kształtów podstawowych. Tak więc np. dla walca skończonego (P, W) będzie

$$\Delta = \Delta_W \cdot \Delta_P \quad [\text{IV-89}]$$

Przy czym Δ jest aktualne dla miejsca przecięcia się płaszczyzny symetrii płyty z osią walca, a więc dla symetrii walca skończonego. Stąd też dla danego czasu τ oblicza się przy pomocy promienia walca R_W — liczba Fouriera Fo_W i z przebiegu linii wykresu (rys. IV-12) W znajduje się Δ_W . Następnie przy pomocy połowy wysokości walca skończonego R_P określa się Fo_P i z wykresu (linia P) odczytuje się wartość Δ_P . Iloczyn tych wartości stosownie do [IV-89] daje Δ . Znając temperaturę początkową t_1 powierzchnia bryły t_0 stosownie do znaczenia Δ znajdziemy temperaturę t w środku symetrii walca skończonego po czasie τ .

Analogicznie można określać zmiany temperatur w czasie dla dowolnych punktów walca półnieskończonego (C, W), w każdym punkcie ośrodka „1/4 — nieskończonego” (C, C) — rys. IV-11c, w każdym punkcie ośrodka „1/8 — nieskończonego” (C, C, C) — rys. IV-11d, w każdym punkcie płaszczyzny symetrii płyty pół-nieskończonej (P, C) — rys. IV-11e. Jeżeli dana bryła powstała z trzech kształtów przedstawionych, wówczas Δ jest iloczynem trzech wyrazów np. dla prostopadłościanu ($\Delta_P \cdot \Delta'_P \cdot \Delta''_P$).

2. Promieniowanie ciepłe

a. **Promieniowanie ciała czarnego.** Ciało stałe absorbujące całkowicie podające nań promieniowanie nosi nazwę czarnego. Jest to właściwie stan graniczny, do którego ciała rzeczywiste mogą się tylko zbliżać.

Ciało czarne, podobnie jak każde ciało stałe emituje promieniowanie o wszystkich długościach fal λ — czyli posiada widmo ciągłe. Energia promieniowania E (w jednostce czasu i z jednostki powierzchni) zależy od długości fali i od temperatury. Dla ciała czarnego zależność tę podaje równanie teoretyczne Plancka

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1} \quad [\text{IV-90}]$$

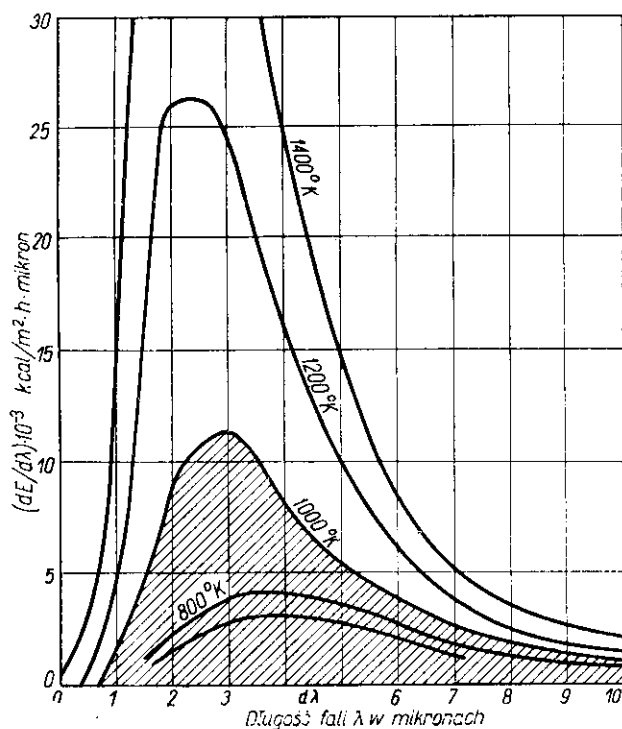
gdzie $C_1 = 3,17 \cdot 10^{-6} \text{ kcal} \cdot \text{m}^2/\text{h}$, zaś $C_2 = 0,0143 \text{ m}^2 \text{ grd}$ (stałe uniwersalne). Charakter tej zależności przedstawia też szereg izoterm na rys. IV-13.

Ze wzrostem temperatury maksimum energii widma przesuwa się w kierunku fal krótszych. Różniczkując ostatnie równanie względem λ

i przyrównując otrzymaną pochodną do zera otrzymuje się kryterium tych maksimów w postaci prawa Wiena

$$\lambda_m \cdot T = 0,002885 \text{ m} \cdot \text{grad} \quad [\text{IV-91}]$$

Dla temperatur spotykanych w technice maksimum energii odpowiada podczerwonej części widma. Stąd ogrzewanie promieniowaniem cieplnym (pochodzącym z wysokiej temperatury źródła promieniowania) określone jest też mianem ogrzewania podczerwienią.



Rys. IV-13. Promieniowanie ciała czarnego

Pełna energia promieniowania E z jednostki powierzchni ciała czarnego w danej temperaturze może być określone przez całkowanie równania [IV-91]

$$E_c = \int_0^{\infty} \frac{C_1 \cdot \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1} d\lambda \quad [\text{IV-92}]$$

Wartość ta jest równa polu pod odpowiednią izotermą na rys. IV-13. Wynik obliczenia tej całki można ostatecznie przedstawić w postaci prawa Stefana

$$E_c = \sigma \cdot T^4 \quad [\text{IV-93}]$$

gdzie σ — to uniwersalna stała, równa $4,9 \cdot 10^{-8}$ kcal/m² grd⁴h, lub też $5,7 \cdot 10^{-8}$ J/m² grd⁴sec, T — oznacza temperaturę bezwzględną °K.

Prawo to stanowi podstawę do ekstrapolacji skali temperaturowej poza zasięg możliwości termometru gazowego (pomiar promieniowania emitowanego).

Do stanu ciała czarnego można się zbliżyć wykonując wgłębienie w bryle ciała rzeczywistego i czerniąc np. sadzą powierzchnię tego wgłębienia. Wówczas promień padający do tego wgłębienia przy wielokrotnym odbiciu od dobrze absorbującej sadzy będzie praktycznie całkowicie zaabsorbowany.

b. Promieniowanie ciał rzeczywistych. Ciało rzeczywiste emituje mniej energii E niż ciało czarne E_c (w tej samej temperaturze). Stosunek tych energii to współczynnik emisji ε — stanowiący ważną własność fizyczną źródeł promieniowania

$$E = \varepsilon E_c \quad [\text{IV-94}]$$

Wartości tego współczynnika podane są w tablicach fizycznych. Ze wzrostem temperatury współczynniki ε rosną. Duży jest też wpływ szorstkości powierzchni, a mianowicie im większa jest ta szorstkość, tym bardziej jak było poprzednio wyjaśnione (wgłębienie) powierzchnia zbliża się do stanu czarnego ($\varepsilon_c = 1$). Tak więc dla polerowanej miedzi jest $\varepsilon = 0,02$, zaś dla utlenionej, szorstkiej $\varepsilon = 0,80$.

Wartość ε dla metali (nie polerowanych) zawiera się w granicach od $\varepsilon = 0,6$ — $0,95$, zaś dla nie metali jest rzędu $\varepsilon = 0,80$ — $0,98$.

Każde ciało rzeczywiste absorbuje tylko ułamek α z energii podającego nam promieniowania — zwany współczynnikiem absorpcji (reszta promieniowania jest odbita lub przepuszczona). W układzie o stałej temperaturze, gdzie panuje natężenie promieniowania J jednostka powierzchni ciała rzeczywistego absorbuje (αJ) energii i emituje E . Ponieważ temperatura jest stała, więc te ilości energii są równe

$$\alpha J = E \quad [\text{IV-95}]$$

Ciało czarne absorbuje wszystkie promieniowania (według definicji), a więc jest $\alpha = 1$, oraz emituje energię E_c , dając wyniki

$$J = E_c \quad [\text{IV-96}]$$

Dzieląc stronami te równania przy uwzględnieniu wyrażenia [IV-94] otrzymamy sformułowanie prawa Kirchhoffa

$$\varepsilon = \alpha \quad [\text{IV-97}]$$

W układzie izotermicznym współczynnik emisji każdego ciała jest równy współczynnikowi absorpcji.

Jeżeli jednak w danym układzie ciało absorbujące promieniowanie ma temperaturę T_1 , różną od temperatury źródła promieniowania T_2 , wówczas współczynnik absorpcji może się różnić od współczynnika emisji (ciała absorbującego). Współczynnik absorpcji α jest bowiem zależny od obu tych temperatur

$$\alpha = f(T_1, T_2) \quad [\text{IV-98}]$$

(podczas gdy współczynnik emisji zależy tylko od temperatury ciała emitującego). Fakt ten można wyjaśnić selektywnością współczynnika absorpcji. Można mówić o współczynnikach lokalnych α_λ dla danej długości fali λ . Ponieważ rozkład energii w widmie zależy od temperatury źródła promieniowania, stąd też średni współczynnik musi zależeć od tej temperatury.

W szczególnym przypadku gdy współczynnik lokalny α_λ nie zależy od długości fali, mamy do czynienia z ciałem „szarym”. W tym przypadku rozkład energii w widmie, a więc i temperatura źródła promieniowania nie będą odgrywać roli. Stąd współczynnik absorpcji będzie zależny tylko od temperatury ciała absorbującego, co oznacza aktualność prawa Kirchhoffa pomimo, że temperatura źródła promieniowania może się różnić od temperatury ciała absorbującego. Stąd też w przypadku ciał szarych (a większość technicznych tworzyw można traktować jako szare), wartość współczynników absorpcji, można odczytywać z tablicy współczynników emisji dla tych tworzyw.

c. Promieniowanie gazów. Promieniowanie gazów jest wybitnie selektywne. Emitowane jest promieniowanie w wąskich określonych zakresach długości fal (prążki w widmie). Dla innych zaś długości jest $\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 0$.

Z natury promieniowania podczerwonej części widma wynika, że gazy o budowie niesymetrycznej emitują podczerwień. Gazy zaś o cząsteczkach symetrycznych (O_2 , N_2 , H_2) są zatem zupełnie przezroczyste, a więc i nieaktywne w zakresie promieniowania cieplnego.

W przeciwieństwie do ciał stałych, absorpcja w gazach zachodzi nie na powierzchni, lecz w głębi fazy. Jeżeli na powierzchnię pada promieniowanie o natężeniu E , wówczas w warstwie gazu o grubości dL , wskutek absorpcji natężenie to spada o dE . Spadek ten jest proporcjonalny do liczby cząsteczek gazu, czyli do iloczynu grubości warstwy i gęstości, lub ciśnienia gazu ($p dL$). Stąd względny spadek natężenia promieniowania można przedstawić następująco:

$$-\frac{dE}{E} = K p dL \quad [\text{IV-99}]$$

gdzie K — współczynnik charakterystyczny dla danego gazu.

Całkując to równanie dla całej grubości warstwy L otrzymamy prawo Beera, ekstynkcji promieniowania

$$E_2 = E_1 \cdot e^{-KpL} \quad [\text{IV-100}]$$

Współczynnik absorpcji w tej warstwie gazu wyrazi się stąd następująco:

$$\alpha = \frac{E_1 - E_2}{E_1} \frac{1}{1 - e^{-K(pL)}} \quad [\text{IV-101}]$$

Ogólnie biorąc współczynnik absorpcji gazu jest funkcją temperatury gazu T_g , źródła promieniowania T_s i iloczynu (pL)

$$\alpha = f(T_g, T_s, pL) \quad [\text{IV-102}]$$

Współczynnik emisji będzie zaś funkcją tylko T_g i (pL)

$$\varepsilon = q(T, pL) \quad [\text{IV-103}]$$

Jeżeli warstwa gazowa ma kształt bardziej złożony, powstaje problem określenia zastępczej jej grubości L_z . Drogi promieni w takiej warstwie będą bowiem różne dla różnych kierunków. Wartości L_z obliczone teoretycznie (24) przedstawione są w tablicy XI.

Tablica XI

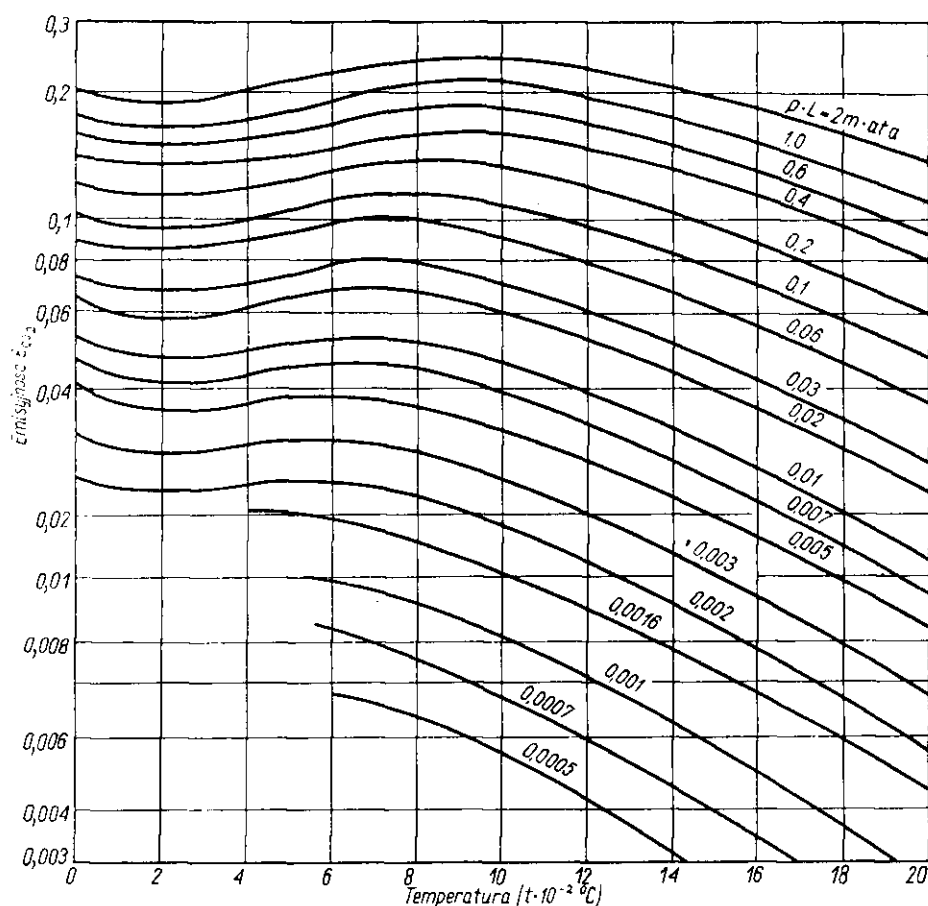
Zastępcze grubości warstwy L_z

Lp	Kształt	Wymiar charakterystyczny D	L_z/D
1	Kula	średnica	0,60
2	Cylinder nieskończony	średnica	0,90
3	Cylinder o średnicy równej wysokości, promieniujący do środka podstawy	średnica	0,77
4	Cylinder o średnicy $D = H$ (wysokości), promieniujący do całej powierzchni	średnica	0,60
5	Cylinder nieskończony o przekroju półkolistym, promieniujący do środka płaskiej ściany	średnica	0,63
6	Dwie równoległe płaszczyzny nieskończone	odstęp	1,8
7	Sześcian	krawędź	0,60
8	Prostopadłościan o krawędziach: $1 \times 2 \times 6$	najkrótsza krawędź	1,06
9	Przestrzeń międzyrurkowa, rozstawienie trójkątne, prześwit równy średnicy	prześwit	2,8
10	Przestrzeń międzyrurkowa, rozstawienie kwadratowe, prześwit równy średnicy	prześwit	3,5

Wartości emisyjności obliczone są na zasadzie znajomości widma podczerwonego. Dane dla CO_2 w postaci funkcji [IV-103] są przedstawione na rys. IV-14. Iloczyn (pL_z) obliczony jest za pomocą ciśnienia cząstecz-

kowego danego gazu. Ten sam wykres może być też użytkowany do określenia współczynników absorpcji gazu. Jeżeli temperatura gazu jest wyższa niż ścianki promieniującej ($T_g > T_s$), wówczas wartości ϵ odczytuje się wprost z tego wykresu. Natomiast gdy $T_g < T_s$, wtedy określa się α według metody wyrażonej wzorem

$$\alpha_c = \left(\frac{T_g}{T_s} \right)^{0,65} \varphi \left(T_s, \frac{pLT_s}{T_g} \right) \quad [\text{IV-104}]$$



Rys. IV-14. Emisyjność CO_2

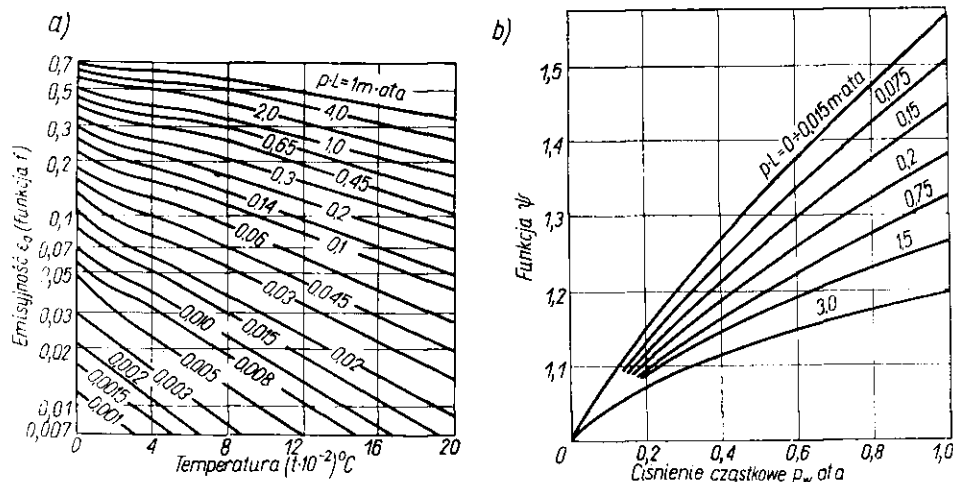
a więc odczytuje się z wykresu wartości dla temperatury T_s i z krzywej o nominalnej wartości „ pL ” równej (pLT_s/T_g) . Wynik odczytany mnoży się przez $(T_g/T_s)^{0,65}$.

Podobny wykres został też sporządzony dla pary wodnej (rys. IV-15). Współczynnik emisji jest tu iloczynem dwóch funkcji

$$\varepsilon_w = f(T_g, pL) \cdot \Psi(p, pL) \quad [\text{IV-105}]$$

gdzie p — ciśnienie cząstkowe pary wodnej.

Wartości każdej z tych funkcji podaje osobny wykres. Jeżeli na osi temperatur odczytamy temperaturę ścianek T_s naczynia zawierającego gaz, otrzymamy wówczas współczynnik absorpcji a_w .



Rys. IV-15. Emisyjność pary wodnej

W przypadku wystąpienia mieszaniny pary wodnej i dwutlenku węgla współczynnik emisji mieszaniny ε wyraża się następująco:

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_w - \Delta\varepsilon \quad [\text{IV-106}]$$

gdzie ε_c i ε_w odnoszą się do CO_2 i H_2O , zaś poprawka $\Delta\varepsilon$ jest funkcją następującą:

$$\Delta\varepsilon = f \left[T_g, \frac{p_w}{p_w + p_c} (p_w + p_c) \cdot L \right] \quad [\text{IV-107}]$$

gdzie p_w i p_c — ciśnienie cząstkowe H_2O i CO_2 .

Wartości tej funkcji przedstawiono na rys. IV-16. Z wykresów tych można też określać poprawkę Δa , którą też odejmuje się od sumy ($a_w + a_c$). Należy tylko odczytywać wartość $\Delta\varepsilon$ z wykresu (rys. IV-16) biorąc pod uwagę temperaturę ścianki T_s , a nie temperaturę gazu.

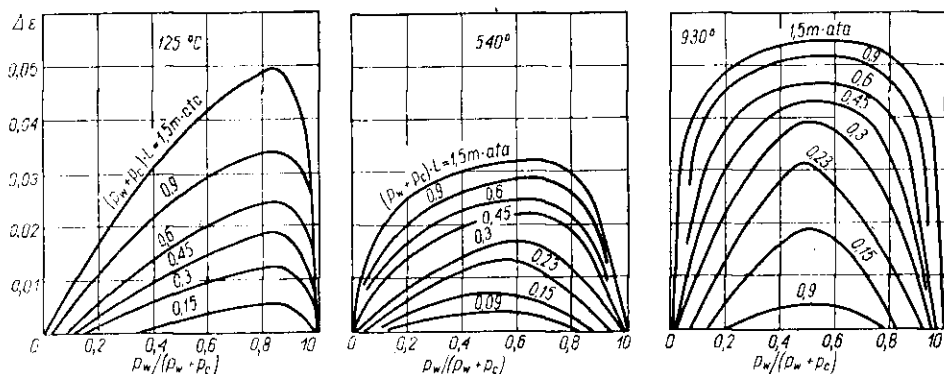
Znając współczynniki absorpcji α_g , emisji ε_g gazu o temperaturze T_g zamkniętego w naczyniu o ścianach czarnych, posiadających temperatu-

rę T_s i powierzchnię F , można przedstawić promieniowanie powierzchni „bryły” gazowej stosownie do prawa Stefana

$$q_1 = \varepsilon_g \cdot \sigma \cdot T_g^4 \cdot F \quad [\text{IV-108}]$$

Energia emitowana przez czarną ścianę naczynia według prawa Stefana wynosi $(\sigma T_s^4 F)$. Z tego gaz absorbuje część α_g , czyli

$$q_2 = \alpha_g \cdot \sigma \cdot T_s^4 \cdot F \quad [\text{IV-109}]$$



Rys. IV-16. Poprawki na emisyjność mieszanin

Całkowita ilość ciepła jaką pobierają ścianki naczynia od bardziej gorącego gazu (lub odwrotnie) będzie różnicą tych pozycji

$$q = \sigma (\varepsilon_g \cdot T_g^4 - \alpha_g \cdot T_s^4) F \quad [\text{IV-110}]$$

Jeżeli ściana naczynia jest szara, o współczynniku emisji ε_s , wówczas ścianka otrzyma nieco więcej niż $(\varepsilon_s \cdot q)$ energii, gdyż niezaabsorbowane przez ściankę promieniowanie, zostaje odbite i po przejściu przez warstwę gazu (gdzie jest absorbowane tylko nieznacznie) pada znów na przeciwną ściankę naczynia. Ponieważ ε_s jest dość bliskie jedności, więc w przybliżeniu można [IV-110] pomnożyć przez średnią ε_s i jedności

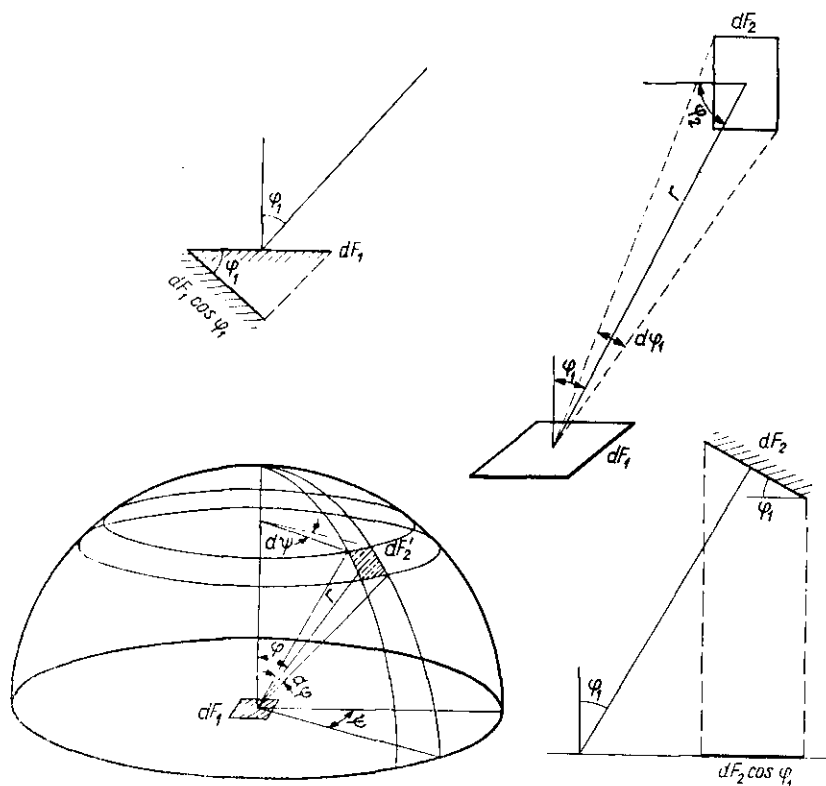
$$q = \frac{\varepsilon_s + 1}{2} \cdot \sigma (\varepsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_s^4) F \quad [\text{IV-111}]$$

W przypadku płomienia pyłu węglowego (świecącego), a więc zawierającego duże ilości ciała stałego o wysokim współczynniku absorpcji, można przyjąć współczynnik emisji równy jedności.

d. Promieniowanie między powierzchniami czarnymi. Jeżeli dwie czarne powierzchnie dF_1 i dF_2 odległe o r — są nachylone pod kątami φ_1 , φ_2 względem linii łączącej (rys. IV-17), wówczas ilość energii promienistej jaką otrzymuje powierzchnia dF_2 od powierzchni dF_1 musi być propor-

ejonalną do rzutów obu powierzchni na płaszczyzny normalne do linii łączącej czyli do $(dF_1 \cos \varphi_1)$ i $(dF_2 \cos \varphi_2)$. Według podstawowego prawa optyki natężenie promieniowania jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu odległości. Stąd ilość tej energii (ciepła) przedstawi się następująco w postaci tzw. prawa Lamberta

$$dq_1 = J \frac{dF_1 dF_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} \quad [\text{IV-112}]$$



Rys. IV-17. Interpretacje prawa Lamberta

Współczynnik proporcjonalności J może być określony. Jeżeli powierzchnia dF_2 leży na powierzchni półkuli (klosza) na środku podstawy której jest powierzchnią dF_1 , wówczas jest $\varphi_2 = 0$, $\cos \varphi_2 = 1$, $r = \text{const.}$ Całkując ostatnie równanie przy tych warunkach, dla powierzchni dF_2 na całą półkulę otrzymamy warunki, gdy całe promieniowanie z powierzchni dF_1 pada na powierzchnię F_2 (półkulę), a więc

$$EdF_1 = J \frac{dF_1}{r^2} \int \cos \varphi_1 \cdot dF_2 \quad [\text{IV-113}]$$

Ale zauważmy, że $(dF_2 \cos \varphi_1)$ oznacza rzut powierzchni dF_2 na podstawę półkuli. Stąd całka będzie równa polu tej podstawy πr^2 . Stąd otrzymamy po obliczeniu

$$J = E/\pi \quad [\text{IV-114}]$$

Wyrażając natężenie promieniowania E za pomocą prawa Stefana mamy stąd

$$dq_1 = \frac{\sigma T_1^4}{\pi} \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} dF_1 dF_2 \quad [\text{IV-115}]$$

Analogicznym też równaniem można wyrazić ciepło dq_2 jaką powierzchnia dF_2 (temperatura T_2) oddaje do powierzchni dF_1 . Różnica tych wartości $(dq_1 - dq_2)$ da wypadkową ilość ciepła, jaka w ostatecznym bilansie powierzchnia dF_2 otrzymała od powierzchni dF_1

$$dq = \sigma(T_1^4 - T_2^4) \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 dF_1 dF_2}{\pi r^2} \quad [\text{IV-116}]$$

Po scałkowaniu otrzymamy stąd

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4) F_1 \iint \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 dF_1 dF_2}{\pi F_1 r^2} \quad [\text{IV-117}]$$

Całkę podwójną, której wartość zależy od sytuacji geometrycznej, nazywamy czynnikiem geometrycznym (od powierzchni F_1 do F_2)

$$\Psi_{1,2} = \iint \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 dF_1 dF_2}{\pi r^2 F_1} \quad [\text{IV-118}]$$

Ostateczne podstawowe równanie przenikania ciepła przez promieniowanie ma postać

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4) \cdot F_1 \Psi_{1,2} \quad [\text{IV-119}]$$

Punkt ciężkości zagadnienia polega na określeniu czynnika geometrycznego.

e. Czynniki geometryczne. Obliczenie czynnika stanowi osobny problem matematyczny dla każdej sytuacji przestrzennej. Okazuje się jednak, że wystarcza znajomość tylko kilku zasadniczych sytuacji.

W przypadku gdy powierzchnie F_1 i F_2 mają kształt jednakowych kół o średnicy D , ustawionych równolegle w odległości L , (i normalnie do prostej łączącej ich środki), wówczas obliczenie całki [IV-118] prowadzi do wyniku

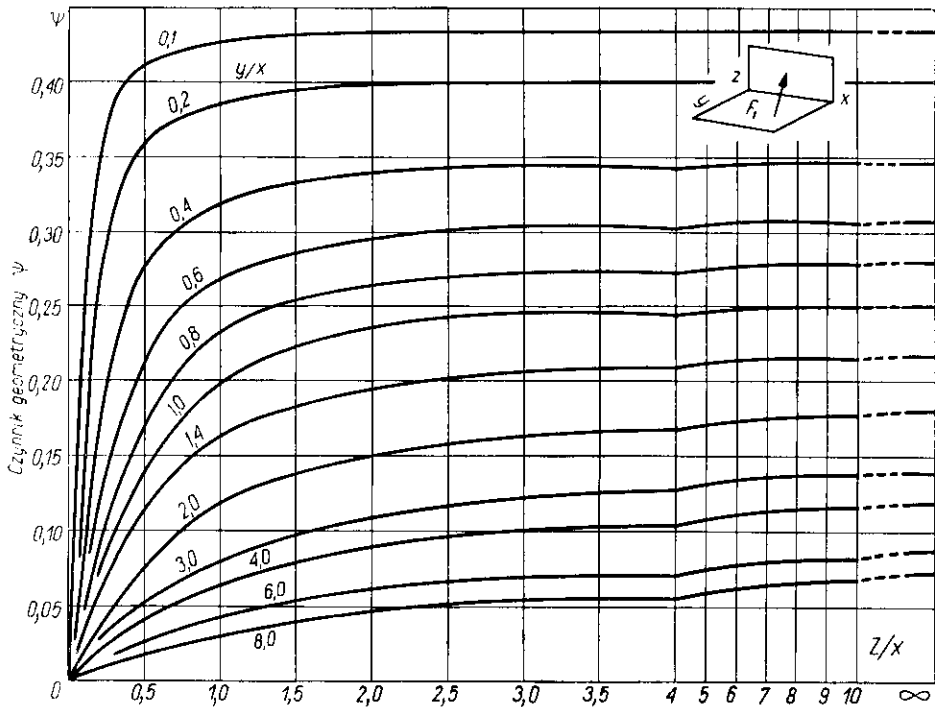
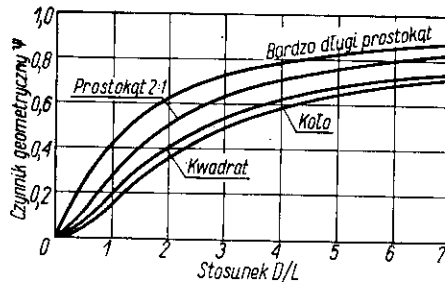
$$\Psi_{1,2} = 1 + 2\left(\frac{L}{D}\right)^2 - \sqrt{\left[1 + 2\left(\frac{L}{D}\right)^2\right] - 1} \quad [\text{IV-120}]$$

Dla równolegle ustawionych prostokątów wartości czynnika geometrycznego uzyskane na zasadzie analogicznych obliczeń przedstawiono na rys. IV-18. Natomiast rys. IV-19 dotyczy dwóch prostokątów wzajemnie prostopadłych i posiadających wspólną krawędź x . Wartości $\Psi_{1,2}$ są funkcją stosunku (y/x) i (z/x) gdzie y — to druga z krawędzi powierzchni F_1 , zaś z — dotyczy powierzchni F_2 .

Jeżeli w mianowniku równania [IV-118] zastąpić F_1 przez F_2 , wówczas otrzymamy czynnik $\Psi_{2,1}$ (od powierzchni F_2 do F_1). Równanie przenikania ciepła będzie miało wtedy postać

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4) \cdot F_2 \cdot \Psi_{2,1} \quad [\text{IV-121}]$$

Rys. IV-18. Czynnik geometryczny



Rys. IV-19. Czynnik geometryczny

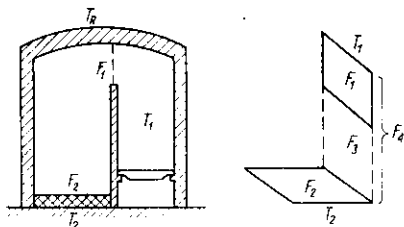
Porównując wyrażenia [IV-119] i [IV-121] znajdujemy związek między obu czynnikami

$$F_1 \Psi_{1,2} = F_2 \Psi_{2,1} \quad [\text{IV-122}]$$

Druga ważna zależność wynika stąd, że jeżeli powierzchnia F_1 styka się z układem czarnych powierzchni: F_2, F_3, \dots tworząc układ zamknięty, wówczas całe promieniowanie z powierzchni F_1 zostaje pochłonięte przez sąsiadujące powierzchnie. Ponieważ czynnik $\Psi_{1,2}$ wskazuje jaką część promieniowania z powierzchni F_1 jest pochłonięta przez powierzchnię F_2 , stąd dla takiego zamkniętego układu będzie

$$\Psi_{1,2} + \Psi_{1,3} + \Psi_{1,4} + \dots = 1 \quad [\text{IV-123}]$$

Zależności [IV-122] i [IV-123] ułatwiają obliczenie czynników geometrycznych. Tak więc z zależności [IV-122] wynika, że dla układu dwóch rur koncentrycznych czynnik od rury wewnętrznej do zewnętrznej jest równy stosunkowi powierzchni lub średnicy rury mniejszej do większej.



Rys. IV-20. Promieniowanie w piecu

Można też określić ile ciepła otrzymuje w piecu (rys. IV-20) ładunek o temperaturze T_2 bezpośrednio przez promieniowanie z paleniska o temperaturze T_1 . Palenisko można traktować jako wgłębienie o stałej temperaturze. A więc jego działanie jest równoważne promieniowaniu powierzchni czarnej o wielkości F_1 (rys. IV-20) u wylotu z tego paleniska. Zauważmy, że dla konfiguracji prostokątów F_1, F_2 (bez wspólnej krawędzi) brak jest wykresów Ψ . Ale jak wskazano na rysunku musi być

$$\Psi_{2,4} = \Psi_{2,1} + \Psi_{2,3} \quad [\text{IV-124}]$$

Uwzględniając równanie [IV-122] otrzymamy stąd

$$\Psi_{1,2} = (\Psi_{2,4} - \Psi_{2,3}) \frac{F_2}{F_1} \quad [\text{IV-125}]$$

Czynniki $\Psi_{2,4}$ i $\Psi_{2,3}$ dla prostokątów o wspólnej krawędzi można określić za pomocą wykresu (rys. IV-19). Dalej wg ostatniego równania znajduje się czynnik $\Psi_{1,2}$, a dalej za pomocą wyrażenia [IV-119] przenikające ciepło.

W literaturze traktującej o zagadnieniach cieplnych można znaleźć rozwiązania czynników geometrycznych dla innych bardziej skomplikowanych układów.

1. **Wpływ ścian odbijających.** Weźmy pod uwagę układ, w którym poza czynnymi powierzchniami F_1 i F_2 (doprowadzającą i odprowadzającą ciepło), występują też powierzchnie adiabatyczne zamykające układ (np. dobrze zaizolowane ściany pieca).

W takim przypadku powierzchnia F_2 otrzymuje nie tylko energię z bezpośredniego promieniowania powierzchni F_1 , ale też część energii odbitej przez ściany adiabatyczne. Ściany te otrzymują od powierzchni F_1 ciepło odpowiadające czynnikowi Ψ_{1R} (R — symbol ścian odbijających). Z tego promieniowania ścian odbijających część Ψ_{RR} pada z powrotem na te ściany (wynik wklęsłości jakie ściany te zwykle posiadają). Różnica $(1 - \Psi_{RR})$ jest emitowana na ściany F_1 i F_2 . Z tego zaś z kolei część Ψ_{R2} jest emitowana ku ścianie F_2 . Ogólny przepływ ciepła od ściany F_1 do F_2 bezpośrednio i za pośrednictwem ścian odbijających będzie określony stąd następującym tzw. czynnikiem refrakcyjnym

$$\bar{\Psi}_{1,2} = \Psi_{1,2} + \Psi_{1R} \frac{\Psi_{R2}}{1 - \Psi_{RR}} \quad [\text{IV-126}]$$

Z zależności [IV-123] wynika, że dla tego zamkniętego układu jest

$$\Psi_{R,1} + \Psi_{R,2} + \Psi_{R,R} = 1 \quad [\text{IV-127}]$$

Zakładając, że powierzchnie F_1 i F_2 nie mają wklęsłości mamy ponadto

$$\Psi_{1,2} + \Psi_{1,1} = 1 \quad [\text{IV-128}]$$

$$\Psi_{2,2} + \Psi_{2,1} = 1 \quad [\text{IV-129}]$$

Uwzględniając ponadto zależność analogiczną do równania [IV-122] mamy

$$\frac{\Psi_{R,1}}{\Psi_{R,2}} = \frac{\Psi_{1,R}}{\Psi_{2,R}} \frac{(F_1/F_R)}{(F_2/F_R)} = \frac{\Psi_{1,R}}{\Psi_{2,R}} \cdot \frac{F_1}{F_2} \quad [\text{IV-130}]$$

Uwzględniając ostatnie 4 zależności w równaniu [IV-126] można otrzymać następujące wyrażenie dla czynnika refrakcyjnego

$$\bar{\Psi}_{1,2} = \frac{F_2 - F_1 \cdot \Psi_{1,2}^2}{F_1 + F_2 - 2F_1 \cdot \Psi_{1,2}} \quad [\text{IV-131}]$$

Widoczne jest, że czynnik refrakcyjny nie zależy od wielkości, kształtu i ustawień powierzchni odbijających o ile tylko zamykają one układ. Nie odgrywa też roli współczynnik emisji z tych ścian. Obojętne jest czy promieniowanie jest całkowicie odbite, czy też w części odbite a w części pochłonięte i następnie wyemitowane, byle powierzchnie te były rzeczywiście adiabatyczne od zewnątrz.

Ciepło przenikające przy obecności ścian odbijających wyraża równanie

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4)F_1 \cdot \Psi_{1,2} \quad [\text{IV-132}]$$

Aktualna jest również zależność typu [IV-122] wiążąca czynniki refrakcyjne $\bar{\Psi}_{1,2}$ oraz $\bar{\Psi}_{2,1}$.

g. Wpływ emisyjności powierzchni czynnych. Jeżeli powierzchnie czynne F_1 i F_2 nie są czarne, ale szare o współczynnikach emisji ε_1 i ε_2 , wówczas przepływ ciepła zmienia się i może być przedstawiony równaniem analogicznym do wyrażen [IV-119] i [IV-132]

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4)F_1 \cdot \varphi_{1,2} \quad [\text{IV-133}]$$

gdzie $\varphi_{1,2}$ — to tzw. czynnik emisyjny.

Jego wartość można łatwo wyprowadzić w przypadku dwóch równoległych nieskończonych ($\Psi = 1$) powierzchni szarych o emisyjnościach ε_1 i ε_2 .

Ciepło przenikające między tymi powierzchniami będzie różnicą energii całkowitego promieniowania Q_1 opuszczającego powierzchnię F_1 oraz energii promieniowania Q_2 padającego na tę powierzchnię i pochodzącego z powierzchni F_2

$$q_1 = Q_1 - Q_2 \quad [\text{IV-134}]$$

Energia Q_1 jest sumą energii promieniowania własnego powierzchni F_1 , którą można wyrazić jako $\varepsilon_1 \cdot E_1$ (E_1 — promieniowanie powierzchni czarnej o tej samej temperaturze), oraz promieniowania odbitego od tej płaszczyzny, które można określić iloczynem $(1 - \alpha_1) \cdot Q_2$. Padającemu promieniowaniu odpowiada wartość Q_2 , z czego $(\alpha_1 \cdot Q_2)$ będzie zaabsorbowane, reszta odbita. Zatem wyrazimy energię Q_1 za pomocą równania

$$Q_1 = \varepsilon_1 \cdot E_1 + (1 - \alpha_1) \cdot Q_2 \quad [\text{IV-135}]$$

Analogiczne równanie możemy też napisać dla energii Q_2 całkowitego promieniowania opuszczającego powierzchnię F_2 . Rozwiązując takie dwa równania znajdziemy wartość Q_1

$$Q_1 = \frac{\varepsilon_1 \cdot E_1 + (1 - \alpha_1) \cdot \varepsilon_2 \cdot E_2}{1 - (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)} \quad [\text{IV-136}]$$

Odcjmując od siebie te wyrażenia otrzymamy ciepło przenikające [IV-134]. Uwzględniając, że dla ciał szarych jest ($\alpha = \varepsilon$), oraz że E to σT^4 , otrzymamy stąd ciepło liczone na powierzchnię F

$$q = \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4) \cdot F}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad [\text{IV-137}]$$

Porównując ten wynik wyrażeniem [IV-133] znajdziemy czynnik emisyjny dla tego układu

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \quad [\text{IV-138}]$$

W ogólnym przypadku ustawienia powierzchni F_1 i F_2 , przy obecności ścian odbijających promieniowanie i tworzących układ zamknięty o czynniku refrakcyjnym $\bar{\Psi}_{1,2}$ można wyprowadzić analogicznie

$$\frac{1}{\varphi_{1,2}} = \frac{1}{\bar{\Psi}_{1,2}} + \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - 1 \right) + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \quad [\text{IV-139}]$$

Czynniki $\varphi_{1,2}$ i $\varphi_{2,1}$ są też związane ze sobą zależnością typu [IV-122].

h. Izolacja przed promieniowaniem. Izolacja przed promieniowaniem polega na zestawieniu ekranów.

Przypuśćmy, że ciepło przenika przez promieniowanie między dwiema równoległymi i równymi płaszczyznami o temperaturach T_1 i T_2 . Przepływ tego ciepła jest w tym przypadku określony równaniem [IV-133]

$$q = \sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4) \cdot F \cdot \varphi_{1,2} \quad [\text{IV-140}]$$

Jeżeli między te płaszczyzny wstawimy płytę o tej samej powierzchni, w wyniku równowagi dynamicznej płyta osiągnie temperaturę T_x . Równowagę tę przedstawia równanie

$$q_x = \sigma \cdot (T_1^4 - T_x^4) \cdot F \cdot \varphi_{1x} = \sigma \cdot (T_x^4 - T_2^4) \cdot F \varphi_{2x} \quad [\text{IV-141}]$$

Jeżeli obie powierzchnie oraz płyta mają te same współczynniki emisyjności, to stosownie do równania [IV-138] wszystkie czynniki emisyjne będą sobie równe. Po rozwiązaniu równania ostatecznego otrzymamy temperaturę płyty

$$T_x^4 = \frac{T_1^4 - T_2^4}{2} \quad [\text{IV-142}]$$

Uwzględniając ten wynik w równaniu przepływu ciepła q_x [IV-141], porównując z równaniem przepływu ciepła w przypadku braku płyty q [IV-140] otrzymamy

$$q_x = \frac{q}{2} \quad [\text{IV-143}]$$

Widzimy więc, że skutek wstawienia płyty między emitujące i absorbujące powierzchnie przepływ ciepła malał dwukrotnie. Przykład ten wykorzystywany jest dla izolacji drzwiczek pieców (ochronna płyta wnętrza). Analogicznie można obliczyć, że przy ustawieniu dwóch płyt prze-

plyw ciepła zmaleje trzykrotnie. Ogólnie, jeżeli wstawimy n płyt, wtedy przepływ ciepła byłby $(n + 1)$ razy mniejszy niż w przypadku braku płyt

$$q_n = \frac{q}{(n + 1)} \quad \text{[IV-144]}$$

Równanie to wyjaśnia stosowanie materiałów porowatych jako dobrej izolacji przed promieniowaniem.

i. Ogrzewanie promiennikowe. Przenoszenie ciepła przez promieniowanie może mieć miejsce nie tylko wewnątrz pieców lub aparatów, w których ściany są nagrzane do bardzo wysokiej temperatury, ale może zachodzić również w aparatach, w których panuje dużo niższa temperatura. Stosuje się bowiem sztuczne źródła promieniowania ciepłego (radiatory), zasilane energią z zewnątrz. Rolę takiego radiatora może spełniać lampa gazowa albo częściej lampa elektryczna o stosunkowo niskiej temperaturze żarzenia ($T < 2500^\circ\text{K}$). Lampy zwykle są zaopatrzone w reflektor kształtu parabolicznego, kulistego, eliptycznego lub kombinowanego w celu skierowania promieniowania w określone miejsce. Taki radiator może więc emitować duże ilości energii promienistej, choć temperatura jego otoczenia pozostaje niska.

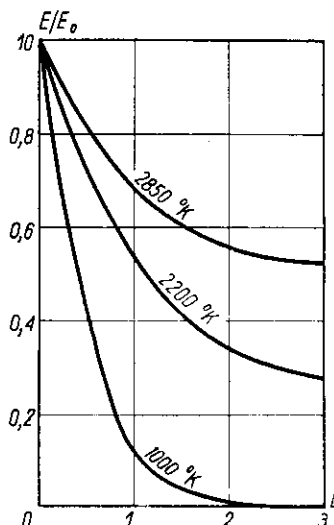
Jeżeli promieniowanie z tych lamp padnie na powierzchnię materiału, nad którą przepływa gaz o niewysokiej temperaturze (materiał jest więc zimny), to — jak wiemy — tuż przy powierzchni występuje absorpcja promieniowania. W przypadku niezbyt wysokiego przewodnictwa ciepłego tych materiałów cienka warstwa przy powierzchni ulega szybkiemu ogrzewaniu, natomiast wewnątrz, jeżeli czas naświetlania nie będzie zbyt długi, pozostanie zimne. Metoda ta ma specjalne znaczenie przy suszeniu powierzchni malowanych i lakierowanych; stosowana jest również dla innych powłok ochronnych.

Istotną rzeczą jest dobór właściwej temperatury źródła promieniowania. Jest to uwarunkowane przenikliwością promieniowania. Jeżeli na danej powierzchni natężenie absorbowanego promieniowania wynosi E_0 wtedy natężenie to w głębi materiału w odległości L wynosi E i można przedstawić go równaniem Beera [IV-100].

Wiadomo, że im mniejsza jest odległość fali promieniowania, tym większa jest przenikliwość (wielka przenikliwość promieni Roentgena). Stosunek E/E_0 , jako funkcję temperatury promieniowania i grubości warstwy (wody) L mm przedstawiono na wykresie (rys. IV-21). Temperatura żarzenia lampy musi być tak dobrana, aby niemal cała absorpcja promieniowania zachodziła na grubości ogrzewanej powłoki (farby, lakieru). Gdyby temperatura była za wysoka, wówczas bardziej przenikliwe promieniowanie ogrzewałoby nieużytecznie (lub szkodliwie) przedmiot

pod warstwą farby. Gdyby temperatura była za niska, wówczas następowaloby tylko powierzchniowe schnięcie farby, a pod nią pozostałyby warstwa ciekła. Wyjaśnia to czemu temperatura żarzenia lampy podczerwieni wynosząca ok. 2200 °K jest niższa niż w żarówkach oświetleniowych.

Rys. IV-21. Przenikliwość promieniowania



Weźmy pod uwagę jednostkę powierzchni naświetlanej, płytę o niewielkiej grubości. Na powierzchnię tę pada promieniowanie o natężeniu E które można odczytać z charakterystyki stosowanych lamp. W czasie $d\tau$ zostanie zaabsorbowane ciepło dQ , które wynosi $(\alpha E d\tau)$, gdzie α — oznacza współczynnik absorpcji powierzchni. Część tego zaabsorbowanego ciepła jest zużyta na podgrzanie płyty. Jeżeli gęstość płyty wynosi ρ , a ciepło właściwe c , wtedy ciepło potrzebne do podgrzania płyty o dt i przypadające na jednostkę powierzchni wynosi $(c \cdot \rho \cdot L dt)$. Pozostała część ciepła zaabsorbowanego będzie oddana przez konwekcję do gazu przepływającego wzdłuż powierzchni płyty. Oznaczając przez α_k współczynnik przenikania ciepła przez konwekcję od płyty do gazu wyrażamy tę część ciepła jako

$$n \cdot \alpha_k (t - t_g) \cdot d\tau \quad [\text{IV-145}]$$

gdzie t temperatura płyty, t_g — temperatura gazu.

Wyraz n to stosunek powierzchni oddającej ciepło przez konwekcję do powierzchni naświetlanej. Płyta bowiem może być naświetlana jednostronnie, a chłodzona przez gaz dwustronnie (wtedy $n = 2$). Ponieważ tyle samo ciepła dopływa do płyty przez promieniowanie, ile się w niej gromadzi i odpływa przez konwekcję, więc

$$\alpha \cdot E \cdot d\tau = c \cdot \rho \cdot L \cdot dt + n \alpha_k (t - t_g) \cdot d\tau \quad [\text{IV-146}]$$

Z zależności tej otrzymamy równanie różniczkowe

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{\alpha \cdot E}{c \cdot \rho \cdot L} - \frac{n\alpha_k \cdot (t - t_g)}{c \cdot \rho \cdot L} \quad [\text{IV-147}]$$

Traktując temperaturę gazu t_g i współczynnik konwekcji α_k jako stałe, można stąd obliczyć maksymalną temperaturę nagrzewania się płyty ($di/d\tau = 0$)

$$t_m = t_g + \frac{\alpha E}{n\alpha_k} \quad [\text{IV-148}]$$

Uwzględniając to wyrażenie w równaniu poprzednim, po przekształceniu możemy je scałkować

$$\int_{t_0}^t \frac{dt}{t_m - t} = \frac{n\alpha_k}{c\rho L} \tau \quad [\text{IV-149}]$$

Po obliczeniu całki znajdziemy temperaturę płyty t jako funkcję czasu naswietlania τ

$$t = t_m - (t_m - t_0) \exp\left(-\frac{n\alpha_k}{c\rho L} \tau\right) \quad [\text{IV-150}]$$

Można też określić sprawność nagrzewania, czyli stosunek ciepła pobieranego przez płytę $c\rho L (t - t_0)$ do energii promieniowania ($\alpha E\tau$). Uwzględniając wyrażenia [IV-148] i [IV-150] otrzymamy (25) stąd

$$\eta = \left(\frac{t_m - t_0}{t_m - t_g} \right) \frac{1 - \exp\left(-\frac{n\alpha_k}{c\rho L} \tau\right)}{\frac{n \cdot \alpha_k}{c\rho L} \tau} \quad [\text{IV-151}]$$

Wynika stąd, że im wyższa temperatura gazu t_g , tym wyższa sprawność η . Przy $t_g > t_0$ może nawet $\eta > 0$, gdyż wówczas gaz nie chłodzi, ale ogrzewa płytę.

j. Promieniowanie i konwekcja. Promieniowanie i konwekcja zachodzi jednocześnie podczas przepływu gorących gazów (w piecach i paleniskach). Ciepło przenikające do ogrzewanej powierzchni od gazu jest sumą ciepła konwekcji q_k i promieniowania q_r

$$q = q_k + q_r \quad [\text{IV-152}]$$

Natężenie ciepła konwekcji można przedstawić równaniem [IV-39]

$$q_k = \alpha_k (t_2 - t_1) F \quad [\text{IV-153}]$$

gdzie t_2 — temperatura gazu, t_1 — powierzchni F , α_k — współczynnik konwekcji.

Analogicznie można wyrazić natężenie ciepła przez promieniowanie

$$q_r = \alpha_r(t_2 - t_1)F \quad [\text{IV-154}]$$

Znaczenie współczynnika promieniowania α_r — można wyprowadzić porównując ostatnie wyrażenie z równaniem [IV-133]

$$\alpha_r = \sigma \cdot \varphi_{1,2} \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2 - T_1} \quad [\text{IV-155}]$$

Jeżeli teraz przyjmiemy, że średnia arytmetyczna T_m temperatur T_1 i T_2 jest w przybliżeniu równa ich średniej geometrycznej, wówczas możemy przekształcić iloraz różnicowy

$$\begin{aligned} \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2 - T_1} &= (T_2^2 + T_1^2)(T_2 + T_1) = [(T_2 + T_1)^2 - 2T_m] \cdot 2T_m = \\ &= [(2T_m)^2 - 2T_m^2] 2T_m = 4T_m^3 \end{aligned} \quad [\text{IV-156}]$$

co pozwala wyrazić współczynnik promieniowania w postaci

$$\alpha_r = 4\sigma\varphi_{1,2} \cdot T_m^3 \quad [\text{IV-157}]$$

W przypadku gdy promieniuje gaz i jedna powierzchnia (np. gaz przepływający rurą), wtedy stosownie do równania [IV-111], przy założeniu ($\epsilon_g \approx \alpha_g$) otrzymamy analogiczne wyniki

$$\alpha_r = 4\sigma\epsilon_g \left(\frac{\epsilon_s + 1}{2} \right) \cdot T_m^3 \quad [\text{IV-158}]$$

Obliczając tak α_r wyrażamy pełne natężenie ciepła następująco:

$$q = (\alpha_r + \alpha_k)(t_2 - t_1)F_1 \quad [\text{IV-159}]$$

Niekiedy ciało stałe może pobierać ciepło przez konwekcję a oddawać przez promieniowanie (lub odwrotnie), jak to ma miejsce przy pomiarze temperatury gazu t_g płynącego rurą o temperaturze t_s różniącej się znacznie od temperatury tego gazu. Termometr wskazuje wtedy temperaturę t — różniącą się znacznie od szukanej temperatury gazu.

W tym przypadku ilość ciepła pobierana przez termometr, np. od bardziej gorącego gazu musi być równa ciepłu wypromieniowanemu przez termometr do zimniejszej ścianki rury, co można wyrazić następująco:

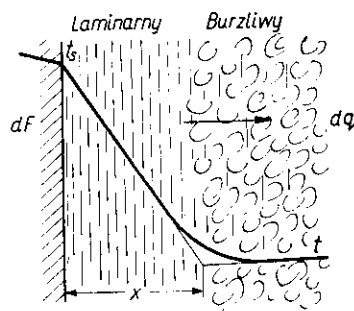
$$\frac{q}{F} = \alpha_k(t - t_g) = \alpha_r(t - t_s) \quad [\text{IV-160}]$$

Znając współczynniki α_k i α_r i temperatury t_s i t można stąd określić błąd termometryczny $(t - t_g)$, a więc i prawdziwą temperaturę gazu t_g . Błąd ten może być poważny przy znacznej różnicy temperatur gazu i ściany.

Aby go obniżyć jak wskazuje ostatnie równanie, należy zwiększyć współczynnik konwekcji, lub zmniejszyć współczynnik promieniowania α_r . Według rozważań o konwekcji ciepła (rozdz. 3) przy przepływie gazu normalnie do rur i prętów (termometr, termopara) współczynnik α_k rośnie przy zwiększeniu prędkości gazu, oraz przy zmniejszeniu średnicy pręta. Daje to wytyczne do zmniejszenia błędu temperaturowego (zweżdanie strumienia przed przyrządem, lub termopara z cienkich drutów). Inny sposób obciążenia tego błędu polega na pokryciu przyrządu osłoną o niskim współczynniku emisji ϵ_1 (np. posrebrzenie). Wtedy stosownie do równania [IV-139] będzie maleć czynnik emisyjny $\varphi_{1,2}$ ($F_1/F_2 \cong 0$), a według zależności [IV-157] wywołuje to redukcję współczynnika promieniowania α_r .

3. Konwekcja ciepła

a. **Zasady konwekcji ciepła.** Jeżeli ściana ma temperaturę t_s , zaś strumień płynący wzdłuż tej ściany ma w danym przekroju średnią temperaturę t , wówczas w bliskości ściany ma miejsce zmiana temperatury płynu od t do t_s (rys. IV-22). Największy spadek występuje w bezpośredniej bliskości ściany, gdzie przepływ jest jak wiemy laminarny (choć główny strumień może płynąć ruchem burzliwym). W tej strefie laminarnej (warstwie granicznej) ciepło przenika tylko przez przewodnictwo. Zwykle



Rys. IV-22. Zasada konwekcji ciepła

opór cieplny jest tu wysoki, czemu odpowiada duży spadek temperatury. Natomiast w strefie burzliwej ciepło przenika również przez konwekcję, co jest spowodowane mieszaniem płynu. Stąd w tej strefie temperatura szybko zrównuje się ze średnią temperaturą strumienia.

Natężenie wnikania ciepła dq z różniczkowej powierzchni dF można przedstawić równaniem empirycznym

$$dq = \alpha (t_s - t) dF \quad [\text{IV-161}]$$

gdzie α — to współczynnik wnikania ciepła (znany z zagadnień przewodnictwa).

W zasadzie można sobie wyobrazić grubość zastępczą fikcyjnej warstwy granicznej x (płynącej ruchem laminarnym), w której miałyby miejsce pełny spadek temperatury płynu ($t_s - t$), a więc dla której współczynnik przenikania ciepła (λ/x) — byłby taki sam jak dla rzeczywistej konwekcji

$$\frac{\lambda}{x} = \alpha \quad [\text{IV-162}]$$

W równaniu tym λ oznacza przewodnictwo cieplne właściwe płynu.

Określenie współczynnika α , (lub co jest równoważne, grubości zastępczej warstewki granicznej x) opiera się na danych empirycznych.

Jest rzeczą jasną, że znacznie korzystniejsze warunki przenikania ciepła istnieją przy ruchu burzliwym płynu, gdzie mieszanie powoduje dobrą konwekcję, niż przy ruchu laminarnym, gdzie przenikanie ciepła następuje tylko na zasadzie powolnego przewodnictwa.

Z rozważań nad ruchem laminarnym wiemy, że ze wzrostem prędkości przepływu maleje zasięg laminarny warstewki granicznej przy ścianie, która choć ma znikomą grubość stwarza jednak główny opór cieplny. Maleć więc musi też grubość warstewki zastępczej x , a stąd wzrastać będzie współczynnik wnikania ciepła α , a zatem i natężenie strumienia cieplnego. Stanowi to ważną regułę techniki cieplnej, że zwiększenie prędkości przepływu zwiększa intensywność przenikania ciepła.

Natężenie strumienia cieplnego stosownie do równania [IV-161] wyrazi się

$$q = \int \alpha \Delta t dF \quad [\text{IV-163}]$$

gdzie: Δt — to różnica temperatur ($t_s - t$) zmienna w zasadzie z powierzchnią.

Można wyrazić średnią całkową funkcji $(\alpha \cdot \Delta t)_m$

$$(\alpha \cdot \Delta t)_m = \frac{1}{F} \int \alpha \cdot \Delta t dF \quad [\text{IV-164}]$$

Jeżeli przyjmiemy pewien umowny sposób wyrażania średniej różnicy temperatur Δt_m (np. jako średnią arytmetyczną różnicy Δt na obu końcach powierzchni grzejnej), wówczas możemy wyrazić tzw. średni współczynnik wnikania ciepła

$$\alpha_m = \frac{1}{F \cdot \Delta t_m} \int \alpha \Delta t \cdot F = \frac{q}{F \cdot \Delta t_m} \quad [\text{IV-165}]$$

W wielu przypadkach operuje się właściwym pojęciem tego współczynnika średniego.

b. Równanie różniczkowe konwekcji. Weźmy pod uwagę różniczkowy prostopadłościan w płynie (rys. IV-5). W kierunku osi x — dopływa ciepło przez konwekcję i przewodzenie. Przez konwekcję dopływa ciepło wraz z płynem o temperaturze t . Można obliczyć przyrost entalpii płynu dopływającego jako iloczyn ciepła właściwego c , masy płynu dopływającego w czasie różniczkowym $d\tau$ i temperatury t (entalpię możemy określać względem 0°C). Masa zaś płynu jest iloczynem gęstości ρ , i prędkości objętościowej ($U_x \cdot dy \cdot dz$) i czasu $d\tau$

$$d^2 i_x = c \cdot \rho \cdot U_x \cdot t \cdot dy \cdot dz \cdot d\tau \quad [\text{IV-166}]$$

Z przeciwnej strony dopływa strumień o temperaturze różniącej się o $(\partial t / \partial x) dx$, czyli ubytek entalpii wyniesie

$$d^3 i_{x, dx} = c \cdot \rho \cdot U_x \left(t + \frac{\partial t}{\partial x} dx \right) dy \cdot dz \cdot d\tau \quad [\text{IV-167}]$$

Różnica tego przyrostu i ubytku entalpii będzie oznaczać ciepło nagromadzone w prostopadłościanie (udział strumienia konwekcyjnego w kierunku x)

$$d^1 Q_x = -c \cdot \rho \cdot U_x \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\tau \quad [\text{IV-168}]$$

Analogicznie można przedstawić udziały składowych strumienia konwekcyjnego z kierunku y i z . Suma tych udziałów da pełne nagromadzenie ciepła spowodowane konwekcją

$$d^4 Q = -c \cdot \rho \left(U_x \frac{\partial t}{\partial x} + U_y \frac{\partial t}{\partial y} + U_z \frac{\partial t}{\partial z} \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\tau \quad [\text{IV-169}]$$

Niezależnie od konwekcji zachodzi też przewodzenie ciepła, które według równań z przewodnictwa [IV-66] powoduje ze swej strony nagromadzenie ciepła w prostopadłościanie

$$d^4 Q_p = \lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\tau \quad [\text{IV-170}]$$

Całkowite ciepło nagromadzone przez konwekcję i przewodnictwo wynosi stąd

$$d^1 Q = \left[-c \cdot \rho \left(U_x \frac{\partial t}{\partial x} + U_y \frac{\partial t}{\partial y} + U_z \frac{\partial t}{\partial z} \right) + \lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \right] \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad [\text{IV-171}]$$

Nagromadzone ciepło powoduje wzrost temperatury płynu w prostopadłościanie o $(\partial t / \partial \tau) d\tau$

Odpowiada temu przyrost zawartości ciepła

$$d^4Q = c \cdot \varrho (dx dy dz) \cdot \frac{\partial t}{\partial \tau} \cdot d\tau \quad [\text{IV-172}]$$

Przyrównując dwa ostatnie wyrażenia otrzymamy równanie Kirchhoffa Fouriera

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + \left(U_x \frac{\partial t}{\partial x} + U_y \frac{\partial t}{\partial y} + U_z \frac{\partial t}{\partial z} \right) = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \quad [\text{IV-173}]$$

gdzie a — to współczynnik dyfuzji cieplnej ($\lambda/c \cdot \varrho$).

Jest to ogólne równanie różniczkowe konwekcji ciepła, stanowiące podstawę wszystkich możliwych rozwiązań. Niestety równanie to daje się scałkować tylko w bardzo szczególnych przypadkach.

Gdyby w układzie powstało ciepło q na jednostkę objętości i czasu (np. przez reakcję chemiczną), wówczas po prawej stronie ostatniego równania należałoby dodać wyraz $(q/c \cdot \varrho)$, co można umotywić dodatkową pozycją przy układaniu powyższego bilansu.

Równanie to jest słuszne dla ruchu laminarnego, a zawodzi w przypadku ruchu burzliwego.

c. Kryteria podobieństwa konwekcji. Kryteria podobieństwa konwekcji mogą być wyprowadzone na drodze analizy wymiarowej. Metoda taka była objaśniona przy oporach hydraulicznych. Drugi sposób opiera się na wyciągnięciu wniosków z podstawowego równania różniczkowego dla danego zjawiska [IV-173].

Weźmy pod uwagę dwa „podobne” procesy konwekcji. Pierwszy jest opisany równaniem [IV-173]. W drugim natomiast wszystkie wymiary liniowe są C_L razy większe, temperatury C_t — prędkości C_u , czas C i współczynnik dyfuzji cieplnej C_a — razy większe, co jest warunkiem definiującym „podobieństwo”. Równanie różniczkowe drugiego przypadku przedstawia się następująco:

$$\begin{aligned} \left(\frac{C_t}{C_\tau} \right) \frac{\partial t}{\partial \tau} + \left(\frac{C_u \cdot C_t}{C_L} \right) \left(U_x \frac{\partial t}{\partial x} + U_y \frac{\partial t}{\partial y} + U_z \frac{\partial t}{\partial z} \right) = \\ = \left(\frac{C_a \cdot C_t}{C_L^2} \right) \cdot a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad [\text{IV-174}]$$

Ale równanie typu [IV-174] jest też ogólnie słuszne dla każdego układu. Stąd wynika, że współczynniki przy wyrazach równania [IV-174] muszą być jednakowe

$$\frac{C_t}{C_\tau} = \frac{C_u C_t}{C_L} = \frac{C_a \cdot C_t}{C_L^2} \quad [\text{IV-175}]$$

Analogiczny wniosek można też wyciągnąć z definicji współczynnika wnikania ciepła [IV-162]. W układach rozpatrywanych wartości λ różnią się C_λ razy, zaś $\alpha - C_\alpha$ razy. Stąd podobne równania dają zależność

$$\frac{C_\lambda}{C_L} = C_\alpha \quad [\text{IV-176}]$$

Z równań tych wynika, że pewne ułamki bezwymiarowe będą jednakowe w obu układach, stanowiąc kryteria podobieństwa konwekcji ciepła. Tak więc z równania [IV-176] wynika jeden z tych ułamków zwany liczbą Nusselta

$$\text{Nu} = \frac{\alpha L}{\lambda} = \frac{\alpha' L'}{\lambda'} \quad [\text{IV-177}]$$

Porównując pierwszy i trzeci wyraz równania [IV-175] znajdziemy drugie kryterium podobieństwa, znaną nam liczbą Fouriera

$$\text{Fo} = \frac{a \cdot \tau}{L^2} \quad [\text{IV-178}]$$

Przyrównanie drugiego i trzeciego wyrazu równania [IV-175] daje tzw. liczbę Pecleta

$$\text{Pe} = \frac{u \cdot L}{a} = \frac{u \cdot L \cdot c \cdot \rho}{\lambda} \quad [\text{IV-179}]$$

Z równań hydromechanicznych znane było kryterium Reynoldsa ($u \cdot L \cdot \rho / \mu$), które można było też wyprowadzić na drodze analogicznych rozwiązań z równania Naviera-Stokesa. Dzieląc [IV-179] przez Re — otrzymamy liczbę Prandtla

$$\text{Pr} = \frac{\text{Pe}}{\text{Re}} = \frac{c \cdot \mu}{\lambda} \quad [\text{IV-180}]$$

Jeżeli uwzględnić, że występuje kilka charakterystycznych wymiarów liniowych (np. długość rury, średnica rury itp.), wówczas otrzymalibyśmy jeszcze kryteria geometryczne np.

$$\frac{L}{D} = \frac{L'}{D'} = \dots \dots \quad [\text{IV-181}]$$

Ostatecznie dla konwekcji ustalonej w czasie (a więc gdy ułamek zawierający czas nie będzie odgrywał roli) otrzymamy następującą funkcję ułamków bezwymiarowych

$$\text{Nu} = \Phi \left(\text{Re}, \text{Pr}, \frac{L}{D}, \dots \right) \quad [\text{IV-182}]$$

Funkcję tę można by również wyprowadzić na zasadzie analizy wymiarowej.

d. Konwekcja wymuszona, burzliwa. Dla przepływu burzliwego wymuszonego funkcja [IV-182] może być przedstawiona równaniem typu

$$Nu = C \cdot Re^a \cdot Pr^b \quad [IV-183]$$

Jeżeli wchodzi w rachubę szeroki zakres liczb Re (obejmujący część zakresu laminarnego), równanie będzie miało postać nieco inną

$$Nu = (A + B \cdot Re^m) \cdot Pr^n \quad [IV-184]$$

Dla przepływu przez długą rurę $L > 50 \cdot D$ równanie ma postać

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \quad [IV-185]$$

przy czym Re i Nu — określane są za pomocą średnicy rury D .

Równanie takie można rozwinąć przedstawiając współczynnik wnikania ciepła

$$\alpha = 0,023 \left[\frac{\lambda^{0,6} C_p^{0,4}}{\mu^{0,4}} \right] \frac{G^{0,8}}{D^{0,2}} \quad [IV-186]$$

Równanie to wskazuje, że współczynnik α wyraźnie rośnie ze zwiększeniem prędkości masowej przepływu G zaś znacznie maleje przy zwiększeniu średnicy D .

Dla krótkich rur $L < 50 D$ wynik otrzymamy z ostatniego równania [IV-185] należy mnożyć przez współczynnik ε

$$\varepsilon = 1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{0,7} \quad [IV-187]$$

otrzymując równanie na średni współczynnik dla całej rury (nie lokalny).

Dla płynu o wysokiej lepkości (przewyższającej dwukrotnie lepkość wody), należy do równania typu [IV-187] wprowadzić wyraz uwzględniający lepkość w temperaturze ścianki μ_s — oraz w temperaturze średniej płynu μ

$$C = 0,027 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \quad [IV-188]$$

poza tym $a = 0,8$, $b = 0,33$.

Dla innych przypadków konwekcji ciepła przy przepływach burzliwych współczynniki równania [IV-183] podano przykładowo w tablicy XII. W literaturze dotyczącej zagadnień cieplnych można znaleźć wiele danych doświadczalnych dla różnych układów wyrażonych w postaci wymienionych równań.

Tablica XII

Współczynniki równania [IV-183] konwekcji ciepła przy przepływach burzliwych

Rodzaj przepływu	C	a	b
Przepływ prostopadły do rurki ($Re > 1000$ Re, Nu wyraż. średnicą zewn. rurki)	0,26	0,6	0,3
Pęk rurek, przepł. prostop. ($Re > 2000$ ustawienie przestawne)	0,33	0,6	0,3
Pęk rurek, przepł. prostop. ($Re > 2000$ ustawienie proste)	0,26	0,6	0,33
Wężownica o promieniu R i średnicy rury d , przepływ wewnętrzny	$0,23 [1 + 77d/R]$	0,8	0,4
Warstwa sypka w rurze, ogrzewana ścianą-płyn, Nu, Re, wyraż. średnicą ziarna d , a nie rury D	$0,81 \exp [-6D/d]$	0,9	0
Warstwa sypka — konwekcja ziarno-płyn $Re > 350$	1,064	0,59	0,33
Ściana płaska (Re wyraż. odległością od początku płyty)	$0,33 (\mu/\mu_s)^{0,14}$	0,8	103
Mieszadło łopowe z płaszczem grzejn. ($Re = n \cdot L^2 \rho / \mu$)	$0,37 (\mu/\mu_s)^{0,14}$	2/3	1/3

Szczególny przypadek stanowi przepływ stopionego metalu, dla którego zawiodą poprzednie wzory ze względu na bardzo niskie liczby Pr rzędu: 0,006—0,03 (wysokie przewodnictwo metalu), co zmienia propozycję udziałów przewodnictwa i konwekcji. Przepływ burzliwy w takim metalu zachodzi gdy iloczyn $Re \cdot Pr > 50$. Stwierdzono, że wówczas współczynnik konwekcji można przedstawić równaniem

$$Nu = 7 + 0,025 \cdot (Re \cdot Pr)^{0,8} \quad [IV-189]$$

o dokładności rzędu 50%.

e. **Konwekcja wymuszona laminarna.** Podczas laminarnego przepływu ciepło wnika przez przewodnictwo. Na zasadzie praw tego ruchu dla przepływu przez rurę można określić teoretycznie zależność dla średniego współczynnika przenikania ciepła a_m , obliczonego za pomocą średniej z różnic temperatur i ścianki płynu ($t_s - t$) na obu końcach rury. Rozważanie takie prowadzi do wniosku, że liczba Nu_m (wyrażona za pomocą współczynnika a_m) jest funkcją liczby Graetza

$$Nu_m = f(Gz) \quad [IV-190]$$

Liczba Graetza jest definiowana następująco

$$Gz = \frac{G \cdot C_p}{\lambda \cdot L} = Re \cdot Pr \frac{D}{L} = Pe \frac{D}{L} \quad [IV-191]$$

gdzie Pe to liczba Pecleta, równa iloczynowi (Re, Pr) . Równanie tej funkcji poprawione doświadczalnie ma następujący charakter:

$$Nu_m = 1,86 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \cdot Gz^{1/3} = 1,86 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \cdot \left(Re \cdot Pr \frac{D}{L} \right)^{1/3} \quad [IV-192]$$

Widoczny jest tu duży wpływ długości rury L na wartość współczynnika α_m .

Równanie to zawodzi dla wolnych przepływów gdy $Gz < 4,5$, gdyż wówczas aktualne jest równanie teoretyczne

$$Nu = 0,5 \cdot Gz \quad [IV-193]$$

Dla laminarnego przepływu przekrojem pierścieniowym o średnicach d i D , równanie ma nieco zmodyfikowaną postać

$$Nu_m = 1,86 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \left(Re \cdot Pr \frac{D+d}{L} \right)^{1/3} \quad [IV-194]$$

przy czym Re i Nu obliczone są za pomocą średnicy zastępczej strumienia ($D \dots d$).

Przy laminarnym przepływie wzdłuż ściany płaskiej przy $Re < 5 \cdot 10^5$ (Re — obliczone za pomocą odległości od początku ściany), konwekcję określa równanie teoretyczne

$$Nu = 0,331 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad [IV-195]$$

W przypadku spływania laminarnego cieczy w postaci warstewki po ścianie pionowej, jak wiemy liczba Reynoldsa jest określona [I-149] następująco

$$Re = \frac{4\Gamma}{\mu} \quad [IV-196]$$

gdzie Γ — to masowe natężenie przepływu na jednostkę szerokości ściany.

Grubość warstewki δ zaś określona była [I-155] następująco

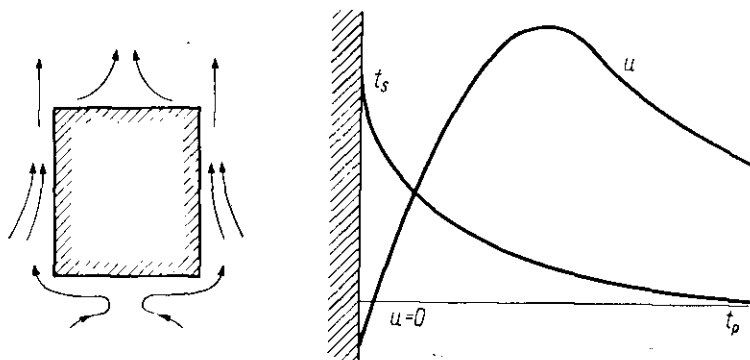
$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\Gamma\mu}{\rho^2 g}} \quad [IV-197]$$

Dla tego procesu średni współczynnik α_m (określony ze średniej logarytmicznej różnic temperatur) wyraża równanie

$$Nu_m = 0,63 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{1/4} Gz^{1/3} = 0,63 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{1/4} \left(Re \cdot Pr \frac{\delta}{L} \right)^{1/3} \quad [IV-198]$$

f. Konwekcja naturalna. Konwekcja naturalna zachodzi wskutek ruchów płynu spowodowanych zmianami jego ciężaru właściwego. A więc

np. przy zetknięciu powietrza ze ścianami gorącego aparatu (rys. IV-23) nagrzewa się ono i jako lżejsze pod działaniem ciągu naturalnego płynie od góry, ustępując miejsca nowym porcjom zimnego powietrza. Widoczne jest, że mechanizm konwekcji naturalnej jest inny dla ścian pionowych, a inny dla poziomych (zwróconych w górę lub w dół).



Rys. IV-23. Konwekcja naturalna

Podczas konwekcji pionowej gorącej ściany, występuje spadek temperatur w stykającym się z tą ścianą płynie (rys. IV-23), oraz charakterystyczna zmiana prędkości ruchu płynu, osiągająca maksimum w pewnej odległości od ściany. Konwekcja naturalna jest najczęściej niepożądana — gdy chodzi o straty ciepła. Ale też może być wykorzystana np. przy ogrzewaniu pomieszczeń grzejnikami, które umieszcza się celowo nisko aby nagrzane powietrze napełniło równomiernie całe pomieszczenie. Natomiast przy chłodzeniu komór rury z nośnikiem „zimna” (solanką) przebiegają w górnej ich części, aby oziębione powietrze opadając wypełniło je równomiernie.

Na zasadzie analizy wymiarowej można uzasadnić, że przy tej naturalnej konwekcji aktualną jest funkcja

$$\text{Nu} = \Phi(\text{Pr} \cdot \text{Gr}) \quad [\text{IV-199}]$$

gdzie Gr — oznacza liczbę Grashoffa

$$\text{Gr} = \frac{L^3 \cdot \rho^2 \cdot g \beta \Delta t}{\mu^2} \quad [\text{IV-200}]$$

gdzie L — wymiar liniowy ściany, Δt — różnica temperatur, ściany i płynu ($t_s - t$), μ — lepkość i ρ — gęstości płynu odnoszą się do średniej arytmetycznej temperatur t i t_s .

Do tej samej temperatury odnosi się współczynnik rozszerzalności objętościowej płynu

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad [\text{IV-201}]$$

Można wykazać, że dla gazu doskonałego współczynnik rozszerzalności β jest równy odwrotności absolutnej temperatury gazu ($\beta = 1/T$).

Doświadczenie wykazuje, że funkcja [IV-199] może być przedstawiona w postaci równania

$$\text{Nu} = C \cdot (\text{Pr} \cdot \text{Gr})^n \quad [\text{IV-202}]$$

Wartości C , n — zależą od sposobu ustawienia ściany i od zakresu wartości iloczynu $(\text{Gr} \cdot \text{Pr})$.

Dla ściany pionowej, płaskiej lub cylindrycznej przez L w liczbie Nu , Gr należy rozumieć wysokość ściany. Przy bardzo małych wartościach $(\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 10^{-3}$ liczba Nu jest niemal stała (równa ok. 0,5) — co świadczy, że zachodzi tylko przewodzenie. Dla zakresu $10^{-3} < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 5 \cdot 10^2$ ruch płynu wzdłuż ściany pionowej jest laminarny i w ostatnim równaniu $C = 1,18$, $n = 1/8$.

Dla najczęściej spotykanego zakresu przejściowego $5 \cdot 10^2 < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 2 \cdot 10^7$, równania ma postać

$$\text{Nu} = 0,54 (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{1/4} \quad [\text{IV-203}]$$

Wreszcie w regionie o przeważającej burzliwości, gdy $(\text{Pr} \cdot \text{Gr}) > 2 \cdot 10^7$, współczynniki równania [IV-202] wynoszą: $C = 0,135$, $n = 1/3$.

Dla ściany poziomej grzejącej płyn, zwróconej w górę, lub chłodzącej, zwróconej w dół, a więc w warunkach ułatwionej konwekcji dla zakresu $10^5 < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 2 \cdot 10^7$ aktualne jest identyczne równanie [IV-202], natomiast dla zakresu $2 \cdot 10^7 < (\text{Pr} \cdot \text{Gr}) < 3 \cdot 10^{10}$, $C = 0,14$, $n = 1/3$. Dla ściany poziomej zwykle prostokątnej przez L rozumie się wartość mniejszego boku (gdy $L < 0,6$ m). Przy $L > 0,6$ m zwiększanie długości nie wpłynie na współczynniki.

Dla ściany poziomej grzejącej płyn, zwróconej w dół, lub chłodzącej zwróconej w górę (a więc w utrudnionych warunkach konwekcji), przy $3 \cdot 10^5 < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 3 \cdot 10^{10}$, współczynniki równania [IV-202] mają wartości: $C = 0,27$, $n = 1/4$.

Dla rury poziomej przez L — należy rozumieć średnicę rury. Aktualne jest wówczas przy $(\text{Pr} \cdot \text{Gr}) > 10^3$ równanie [IV-202] ze współczynnikami $C = 0,53$, $n = 1/4$.

W przypadku kul przy $(\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 10^2$ zaleca się stosowanie równania

$$\text{Nu} = 2 + 0,282 (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{0,37} \quad [\text{IV-204}]$$

Natomiast przy $10^2 < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 10^6$ jest aktualne wyrażenie

$$\text{Nu} = 2 + 0,5 (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{1/4} \quad [\text{IV-205}]$$

W przypadku najczęściej aktualnego równania [IV-203], można je rozwinąć do postaci wymiarowej

$$\alpha = K \left(\frac{\Delta t}{L} \right)^{1/4} \quad [\text{IV-206}]$$

przy czym K — to współczynnik charakterystyczny dla danego płynu i zależny od średniej temperatury $(t + t_s)/2$.

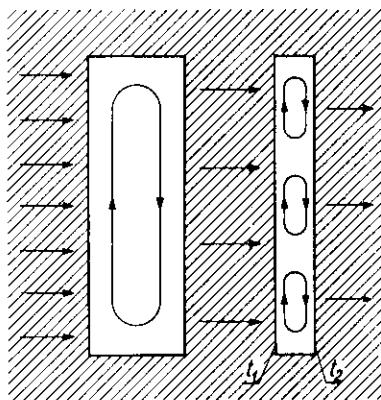
Obliczone (według ogólnego równania) wartości tego współczynnika dla powietrza i wody są przedstawione w tabl. XIII.

Tablica XIII

Współczynniki konwekcji naturalnej dla powietrza i wody

Powietrze	$t^\circ\text{C}$	0	50	100	200	300	500	1000
	C	1,22	1,14	1,09	1,05	0,95	0,85	0,70
Woda	$t^\circ\text{C}$	0	20	40	60	100	150	200
	C	60	96	128	153	195	235	262

W szczególnych przypadkach np. rur ożebrowanych, grzejników współczynniki α — są podawane w postaci równań empirycznych różnych dla każdego z tych przypadków.



Rys. IV-24. Konwekcja w komorach zamkniętych

Podczas przenikania ciepła przez komory zamknięte, w których ma miejsce naturalna cyrkulacja (prąd opadający i wznoszący się (rys. IV-24), ciepło przenikające można określać z równania przewodnictwa

$$q = \frac{\lambda_z}{\delta} \cdot \Delta t \cdot F \quad [\text{IV-207}]$$

gdzie Δt — różnica temperatur ścian komory, δ — jej szerokość w kierunku ruchu ciała, zaś λ_z to zastępcze przewodnictwo właściwe.

W przypadku gdy $(Pr \cdot Gr) < 10^3$, to zastępcze przewodnictwo λ_z jest równe rzeczywistemu λ płynu wypełniającego komorę. Natomiast przy $(Gr \cdot Pr) > 10^3$ aktualne jest równanie

$$\frac{\lambda_z}{\lambda} = 0,18 (Gr \cdot Pr)^{1/4} \quad [IV-208]$$

Tego rodzaju konwekcja ma miejsce pomiędzy podwójnymi szybami w oknach.

g. Wysokie prędkości przepływu. Przy wysokich prędkościach przepływu gazu zachodzą szczególne zjawiska. Jeżeli strumień gazu o prędkości U oraz entalpii i — zostanie zahamowany przez przeszkodę, wówczas prędkość $U_0 = 0$, zaś entalpia gazu w miejscu zahamowania będzie i_0 . Z bilansu energetycznego przepływu [I-68] otrzymamy związek

$$i + \frac{U^2}{2} = i_0 \quad [IV-209]$$

Uwzględniając, że zmiana entalpii gazu jest związana ze zmianą temperatury znaną zależnością ($di = C_p dT$) otrzymamy stąd

$$C_p(T_0 - T) = \frac{U^2}{2} \quad [IV-210]$$

Uwzględniając, że prędkość głosu [III-96] wyraża się zależnością:

$$C = \sqrt{k \cdot RT/M} \quad [IV-211]$$

gdzie $k = C_p/C_v$, zaś $R = C_p - C_v$, oraz uwzględniając definicję tzw. liczby Macha:

$$Ma = \frac{U}{C} \quad [IV-212]$$

znajdziemy stąd ostateczną temperaturę „stagnacji”:

$$T_0 = T \left[1 + \frac{k-1}{2} \cdot Ma^2 \right] \quad [IV-213]$$

Rzeczywiste jednak hamowanie jest procesem nieodwracalnym i dlatego gaz osiąga temperaturę $T_n < T_0$. Miarą nieodwracalności jest tzw. czynnik odzyskania:

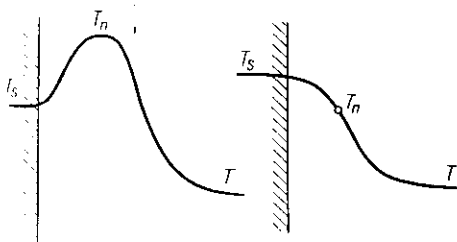
$$Rf = \frac{T_n - T}{T_0 - T} \quad [IV-214]$$

który jest funkcją liczby Prandtla. Dla warstwy laminarnej na ścianie płaskiej, o którą gaz uderza jest R_f równe: $Pr^{1/2}$, zaś dla warstwy burzliwej jest: $Pr^{1/3}$.

Przenikanie ciepła między gazem i ścianką zależy od różnic temperatury wyhamowania T_n (a nie strumienia) oraz ścianki T_s ,

$$q = \alpha (T_n - T_s) \cdot F = \alpha (t_n - t_s) F \quad [IV-215]$$

A więc jeżeli temperatura gazu $T < T_s$, ścianka może się mimo to nagrzewać od zimnego gazu, gdy temperatura wyhamowania T_n będzie wysoka (rys. IV-25). W szczególnym przypadku gdy $T_s = T_n$ nie będzie w ogóle wymiany ciepła (mimo różnic temperatury strumienia i ściany).



Rys. IV-25. Konwekcja przy wysokich prędkościach przepływu

W przypadku rur ustawionych prostopadle do kierunku strumienia gazu przy zakresie liczb Macha (0,12—0,94) współczynnik konwekcji można przedstawić równaniem [IV-183], gdzie $C = 0,664$, $a = 1/2$, $b = 1/3$, natomiast dla: $Ma = 1,15—2,03$ jest aktualne równanie [IV-184], gdzie $A = -0,795$, $B = 0,58$, $m = 1/2$, $n = 0$.

Problemy takiej konwekcji odgrywają głównie rolę w balistyce.

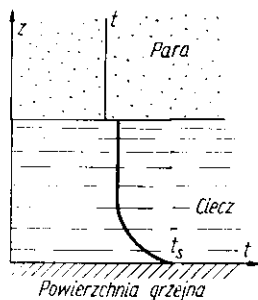
h. Wrzenie cieczy. Stwierdzono, że podczas wrzenia temperatura cieczy jest nieco wyższa niż temperatura pary. Nadwyżka ta rośnie w miarę zbliżania się do powierzchni grzejnej (rys. IV-26). Pewne przegrzanie cieczy jest jak się okazuje w ogóle warunkiem możliwości wrzenia.

Wewnątrz pęcherzyka pary ciśnienie pary — p_g — musi być wyższe niż w otaczającej cieczy p_c . Nadwyżka bowiem tego ciśnienia działając na każdą z połówek pęcherzyka wytwarza parcie $(p_g - p_c) \pi r^2$ — gdzie r — promień pęcherzyka. Przeciwdziała temu siła napięcia powierzchniowego na obwodzie przekroju pęcherzyka $(\sigma \cdot 2\pi r)$ — gdzie σ — napięcie powierzchniowe cieczy wrzącej.

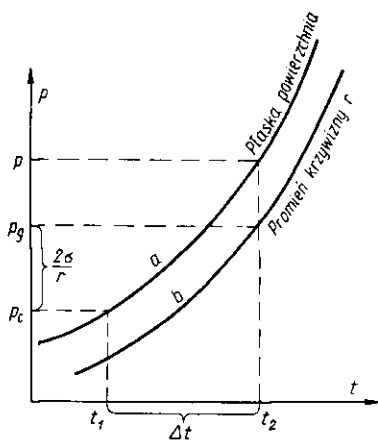
Przyrównując te siły otrzymamy nadciśnienie wewnątrz pęcherzyka

$$p_g - p_c = \frac{2\sigma}{r} \quad [IV-216]$$

Jest to sformułowanie prawa Laplace'a głoszącego, że wewnątrz fazy rozproszonej układu niejednorodnego ciśnienie w stanie równowagi musi być zawsze wyższe niż w fazie ciągłej.



Rys. IV-26. Temperatury podczas wrzenia cieczy



Rys. IV-27. Wpływ krzywizny pęcherzyków pary

Wysokie ciśnienie pary p_g (zwłaszcza dla małych pęcherzyków) jest wytworzone dzięki silnemu przegrzewaniu otaczającej cieczy. Nie można jednak określić tego przegrzania z krzywej prężności cieczy gdyż wewnątrz pęcherzyków występuje znaczna krzywizna meniska cieczy, co obniża prężność pary. Według prawa Kelvina, obniżanie prężności pary nad wklęsłą powierzchnią cieczy, może być wyrażone następującą (przybliżenie) zależnością

$$p - p_g \cong \frac{2\sigma}{r} \left(\frac{\rho_p}{\rho_c - \rho_p} \right) \quad [\text{IV-217}]$$

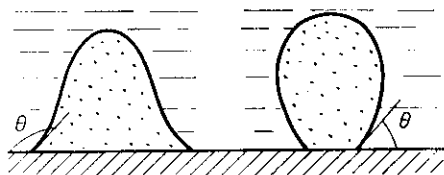
gdzie r — promień krzywizny powierzchni, a więc w naszym przypadku promień pęcherzyka, ρ_c i ρ_p gęstości cieczy i pary, p — prężność pary nad płaską powierzchnią cieczy.

Dysponując danymi prężności pary p (nad płaską powierzchnią), a więc odpowiednią krzywą a (rys. IV-27) dla pęcherzyka o danym promieniu, można według prawa Kelvina określić obniżenia prężności, a stąd otrzymać krzywą prężności pary w tych pęcherzykach b . Znając temperaturę t_1 pary nad płaską powierzchnią cieczy wrzącej, odpowiadającą ciśnieniu zewnętrznemu p_c (z krzywej a), po obliczeniu według prawa Laplace'a ciśnienia wewnątrz pęcherzyków pary p_g , znajdziemy (z krzywej b) jaką temperaturę t_z — musi posiadać otaczająca pęcherzyk ciecz, aby pęche-

ryzyk ten był z nią w równowadze. Stąd znajdziemy niezbędne przegrzanie Δt cieczy jako warunek istnienia pęcherzyka o promieniu r .

Wynika stąd, że przy pewnej temperaturze powierzchni grzejnej t_s , a więc przegrzaniu stykającej się z nią cieczy ($t_s - t_p$) — mogą powstawać pęcherzyki pary o określonym promieniu r (nie mniejsze). Przez t_p należy rozumieć temperaturę pary nasyconej o prężności równej ciśnieniu zewnętrznemu. Jeżeli na szorstkiej powierzchni istnieją miejsca o tym promieniu krzywizny pęcherzyki będą tworzyć się w tych miejscach. Potwierdza to znany z obserwacji fakt, że pęcherzyki pary tworzą się tylko na określonych miejscach powierzchni grzejnej. Przy podwyższeniu temperatury powierzchni grzejnej t_s , rośnie stopień przegrzania cieczy ($t_s - t_p$), stąd mogą powstawać pęcherzyki o jeszcze mniejszym promieniu. Stąd para zacznie powstawać jeszcze w innych miejscach powierzchni grzejnej (uaktywnienie nowych miejsc). Odwrotnie przy obniżeniu temperatury powierzchni grzejnej t_s — stopniowo maleje liczba miejsc produkujących parę (fakty znane z obserwacji).

Powstający pęcherzyk rośnie pobierając ciepło od otaczającej cieczy. Bezpośrednio od powierzchni grzejnej znajdujący się na niej pęcherzyk ciepła prawie nie pobiera (wskutek niskiego przewodnictwa) pary. Gdy siła wyporu ciągnąca pęcherzyk w górę przewyższy siłę napięcia powierzchniowego u obwodu pęcherzyka w miejscu jego styku z powierzchnią, urywa się on i płynie do góry. Istotne znaczenie ma tu kąt zwilżania powierzchni przez ciecz (rys. IV-28).



Rys. IV-28. Wpływ zwilżalności powierzchni

Przy dobrej zwilżalności ($\Theta < 90^\circ$) odrywać się będą małe pęcherzyki, gdyż mały jest ich obwód na powierzchni. Natomiast dla słabej zwilżalności ($\Theta > 90^\circ$) pęcherzyk w chwili odrywania będzie duży, aby mógł przezwyciężyć siłę napięcia powierzchniowego na dużym obwodzie jego podstawy. Średnica odrywającego się pęcherzyka może być określona ze wzoru empirycznego

$$d = 0,0207 \cdot \Theta \sqrt{\frac{\sigma}{(\varrho_c - \varrho_p)g}} \quad [\text{IV-218}]$$

Przypadek słabej zwilżalności (duże Θ) nie jest korzystny dla techniki cieplnej, ponieważ wtedy znaczna część powierzchni grzejnej nie jest zwilżona (jest zajęta przez duże podstawy pęcherzyków). Ponieważ ciepło

oddaje powierzchnia grzejna tylko do cieczy (a nie pary), więc oznacza to zredukowanie wydajności cieplnej z przeciętnej jednostki tej powierzchni.

Ze wzrostem ciśnienia lub temperatury wrzenia, zmienia się też wielkość pęcherzyków. Jest to spowodowane spadkiem napięcia powierzchniowego przy wzroście temperatury. Zależność tę przedstawia równanie Baczynskiego

$$\sigma = C (\varrho_c - \varrho_p)^4 \quad [\text{IV-219}]$$

gdzie C — stała charakterystyczna.

Uwzględniając to w poprzednim równaniu otrzymamy wielkość pęcherzyków

$$d = c \theta (\varrho_c - \varrho_p)^{3/2} \quad [\text{IV-220}]$$

Ze wzrostem temperatury różnica $(\varrho_c - \varrho_p)$ maleje, gdyż w temperaturze krytycznej $\varrho_c = \varrho_p$. Stąd podczas wrzenia pod wysokim ciśnieniem będą powstawać małe pęcherzyki, zaś przy wrzeniu pod próżnią obserwuje się duże pęcherze pary.

Zagadnienie częstotliwości powstawania pęcherzyków i wpływu materiału powierzchni grzejnej nie są jeszcze dostatecznie wyjaśnione. Stwierdzono tylko, że iloczyn średnicy pęcherzyków i częstotliwości ich powstawania jest niemal stały.

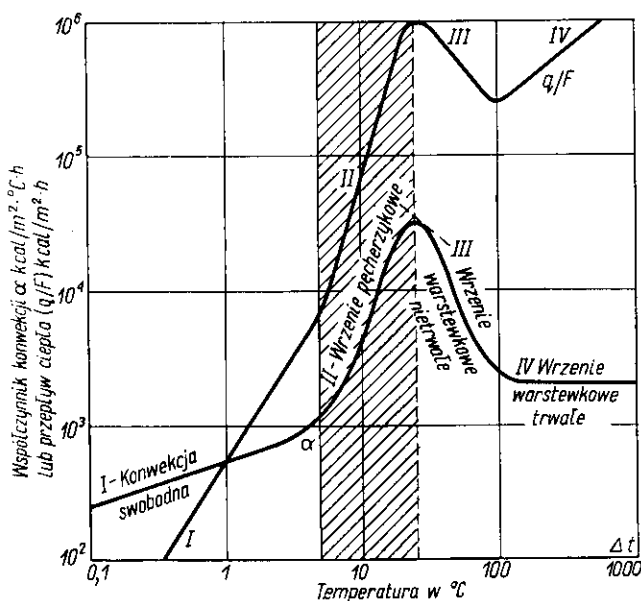
i. Konwekcja przy wrzeniu cieczy. Znajomość mechanizmu wrzenia cieczy, pozwala też wyjaśnić pewne zaobserwowane prawidłowości przy konwekcji ciepła. Zasadniczym parametrem jest tu nadwyżka temperatury powierzchni t_s — w stosunku do temperatury pary nad cieczą t_p , czyli Δt .

Przy niewielkiej wartości Δt ze znanych przyczyn nie będzie wrzenia, ale ciecz będzie ogrzewać się przez konwekcję naturalną. Współczynnik α konwekcji jest tu określony jako

$$\alpha = \frac{q}{F \cdot \Delta t} \quad [\text{IV-221}]$$

Stosownie do rozważań o konwekcji naturalnej [IV-206] będzie on proporcjonalny dla $(\Delta t^{1/4})$, a więc mieć będzie miejsce stopniowy jego wzrost (rys. IV-29). Po osiągnięciu dostatecznej wartości Δt zaczną tworzyć się pęcherzyki pary. Im większa jest wartość Δt , tym większa jest liczba powstających pęcherzyków. Powoduje to lepsze mieszanie cieczy ułatwiające konwekcję. Stąd też obserwuje się bardzo szybki wzrost współczynników α w zakresie wrzenia pęcherzyków. Jednak największa liczba miejsc aktywnych na powierzchni grzejnej oznacza redukcję jej czynnej części. Rośnie bowiem część nieczynna pokryta pęcherzykami

pary. Stąd też sprzyja to zmniejszeniu współczynnika α — liczonego na całą powierzchnię grzejną. Wpływ redukcji czynnej powierzchni przeważa przy dużych wartościach Δt , co powoduje zmniejszenie się α — po przejściu przez maksimum. Wreszcie cała powierzchnia grzejna pokryta jest jedną, słabo przewodzącą warstewką pary. Ma wówczas miejsce wrzenie warstewkowe (zjawisko Leidenfrosta). Zachodzi ono wolno (powolne odparowanie kropli cieczy na rozpalonej płycie), i ma miejsce stosunkowo rzadko w technice (np. przy hartowaniu).



Rys. IV-29. Współczynniki wnikania ciepła przy wrzeniu

Maksymalna wartość α jest wysoka np. dla wody pod normalnym ciśnieniem ok. $40.000 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{grd} \cdot \text{h}$ i odpowiada wartości „krytycznej” $\Delta t_0 = 25^\circ \text{C}$.

Mnożąc wartości α przez Δt z takiego wykresu otrzymamy obciążenia powierzchni grzejnej (q/F), czyli natężenie przepływu ciepła z jednostki powierzchni

$$\frac{q}{F} = \alpha \cdot \Delta t \quad [\text{IV-222}]$$

Na podstawie danych α można wykreślić linię zależności obciążenia powierzchni (q/F) od stopnia przegrzania tej powierzchni Δt posiadającą jak przedstawiono na rys. IV-30 dwa ekstrema. W zakresie wrzenia pęcherzykowego występuje maksimum (q/F). Dla wody pod normalnym

ciśnieniem wynosi ono $10^6 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{grd} \cdot \text{h}$. Zwykle w technice stosuje się warunki wrzenia pęcherzykowego w zakresie wzrostu obciążenia powierzchni przy powiększeniu Δt .

Optymalna wartość Δt odpowiadająca maksymalnej wartości α , jak również maksimum obciążenia powierzchni $(q/F)_m$ zależą od ciśnienia p , pod którym odbywa się wrzenie. Wartości Δt stopniowo maleją przy zwiększeniu p . Natomiast wartości $(q/F)_m$ osiągają maksimum pod ciśnieniem zredukowanym $P_R = 0,35—0,40$, której odpowiada wartość $(q/F)_m$ ok. 3—3,5 razy wyższa od $(q/F)_m$ dla ciśnienia normalnego.

Nie ma obecnie możliwości przedstawienia przebiegu całej krzywej współczynnika konwekcji α jednym ogólnym równaniem. Pewne uogólnienia mogą dotyczyć tylko odpowiednich odcinków tej krzywej.

Interesuje nas głównie wrzenie pęcherzykowe i to zakres wzrostu α przy zwiększeniu Δt (nagrzewanie cieczy bez wrzenia można obliczać z praw konwekcji naturalnej). Jako przykład można podać znane równanie empiryczne dla wody

$$\alpha = 22p^{0.58} \cdot \Delta t^{2.33} \quad [\text{IV-223}]$$

gdzie p — ciśnienie w at.

Pewną próbą uogólnienia dla różnych cieczy może być równanie (26) dla wrzenia pęcherzykowego

$$\text{Nu} = 4,41 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\varrho_c \cdot C \Delta t}{\varrho_p \cdot r} \right)^{1/5} \left(\frac{p^2}{\varrho_c \cdot \sigma \cdot g} \right)^{0.88} \quad [\text{IV-224}]$$

gdzie r — ciepło parowania pod ciśnieniem P , C — ciepło właściwe cieczy.

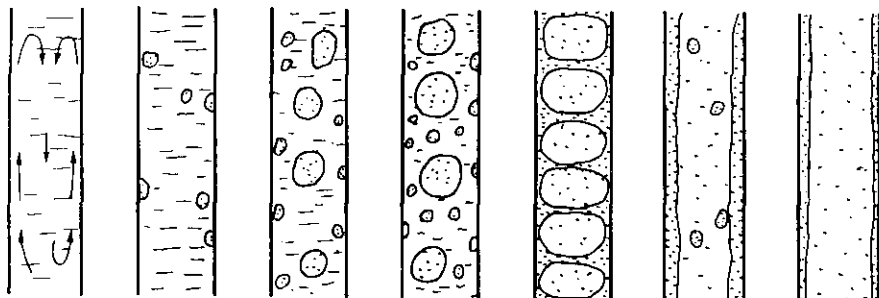
Liczba Nusselta jest tu określona za pomocą wielkości liniowej δ_z , $(\alpha \delta_z / \lambda)$ równej

$$\delta_z = \sqrt[3]{\frac{\mu^2}{\varrho_c \cdot g}} \quad [\text{IV-225}]$$

Należy też dodać, że wrzeniu towarzyszą efekty akustyczne umiarkowane w zakresie wrzenia pęcherzykowego, a wzrastające skokowo w regionie warstewkowym.

Proces wrzenia na swobodnej powierzchni zbiornika cieczy przebiega przy ogrzewaniu ścian tego zbiornika gazami spalinowymi (kotły walczkowe) lub też przy pomocy płaszcza parowego (wyparki). W takich układach jest dość niski stosunek powierzchni grzejnej do objętości cieczy (F/V) . Stąd stosuje się je dość rzadko. Z reguły stosuje się wrzenie w aparatach rurkowych dla których stosunek ten jest znacznie wyższy. Aparaty, w których ciecz wrze na zewnątrz rurek są rzadziej stosowane ze względu na trudności czyszczenia rurek z osadów pochodzących z rozpuszczonych w cieczy stałych składników. Najczęściej zatem ciecz wrze w rurkach ogrzewanych z zewnątrz.

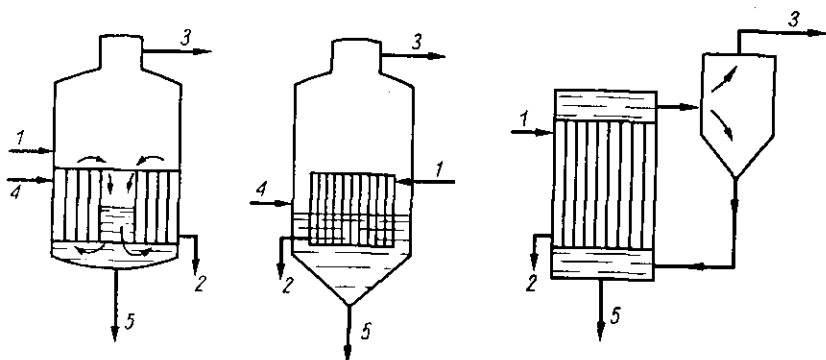
j. **Wrzenie cieczy w rurkach.** Podczas wrzenia cieczy w rurkach zachodzi silny wpływ czynników hydrodynamicznych, a mianowicie w miarę posuwania się cieczy w rurze (zwykle pionowej), wskutek odparowania rośnie objętość właściwa mieszaniny ciecz—para co powoduje wzrost prędkości liniowej pępszającej znów konwekcję ciepła.



Rys. IV-30. Wrzenie cieczy w rurkach

W miarę zwiększenia obciążenia cieplnego powierzchni grzejnej (q/F) zachodzą zjawiska przedstawione na rys. IV-30.

Początkowo przy bardzo małym obciążeniu ma miejsce konwekcja ciepła bez wrzenia, następnie wrzenie pęcherzykowe. W miarę jego wzrostu pęcherzyki łączą się w wielkie zespoły, które stopniowo mogą zapęłnić rurkę dając w granicznym przypadku warstwę pełzającej cieczy, posuwającej się też we współprądzie z parą do góry.

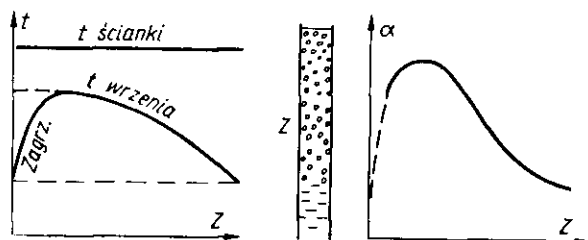


Rys. IV-31. Sposób cyrkulacji cieczy w wyparce

Najczęściej ma miejsce samoczynna cyrkulacja cieczy. Ciecz wznosi się w rurkach do góry, a następnie po oddzieleniu pary, ciecz opada rurką przelewową. Rurka przelewowa może być umieszczona centralnie, w stosunku do rurek a) (rys. IV-31) obwodowo b), lub z boku c). W takim układzie istotne znaczenie ma ciśnienie hydrostatyczne cieczy w rurkach.

W miarę posuwania się w dół rurki, rośnie ciśnienie hydrostatyczne co powoduje wzrost temperatury wrzenia t_w . Wskutek jednak cyrkulacji cieczy dopływa od dołu ciecz o niższej temperaturze (równej temperaturze wrzenia na górnym poziomie cieczy w rurkach). Stąd w najniższej części rurki nie będzie wrzenia ale tylko zagrzewanie cieczy (rys. IV-32) do odpowiedniej wysokiej dla tej części rurki temperatury wrzenia. W miarę ruchu w górę ciecz staje się coraz bardziej przegrzaną w stosunku do malejącej temperatury wrzenia. Stąd będzie coraz większa intensywność wrzenia.

Wpływ tych efektów sprawia, że współczynnik średni α_m jest najlepszy przy ok. 30% zapełnienia rurki (cieczą niewrzącą). Przy większym stopniu zalania sfera zagrzewania (bez wrzenia) jest bowiem zbyt wy-



Rys. IV-32. Charakterystyki wrzenia w rurkach

soką. Jednak przy zbyt małym stopniu zalania ciecz wrząca zajmie tylko odcinek rurki (bez recyrkulacji), a więc górna część rurki będzie sucha, niewyżytkowana. Stąd współczynnik średni α_m liczony na całą powierzchnię grzejną będzie maleć. Oznacza to występowanie maksimum tego współczynnika.

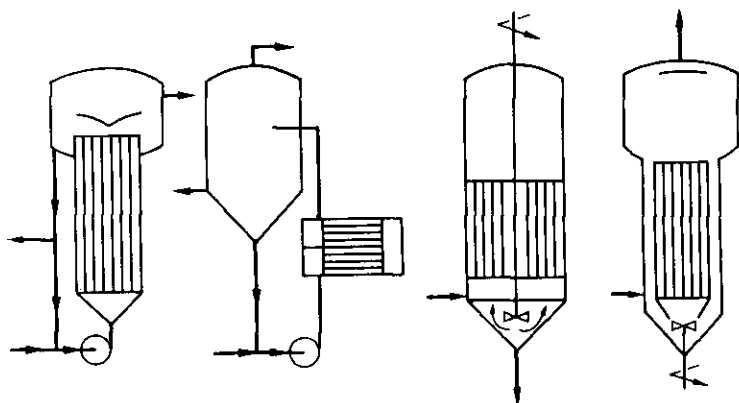
Wartości współczynnika α_m dla tego przypadku wrzenia mogą być wyrażone wzorem Kirschbauma

$$\frac{\alpha_m \cdot \sigma}{\lambda \cdot P} = K \left(\frac{c \cdot \Delta t}{r} \right) \left(\frac{\rho_c}{\rho_p} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_s}{\mu} \right)^{1/4} \quad [\text{IV-226}]$$

gdzie współczynnik K — zależy od stopnia zapełnienia rurek, μ_s — to lepkość w temperaturze ścianki, P — ciśnienie.

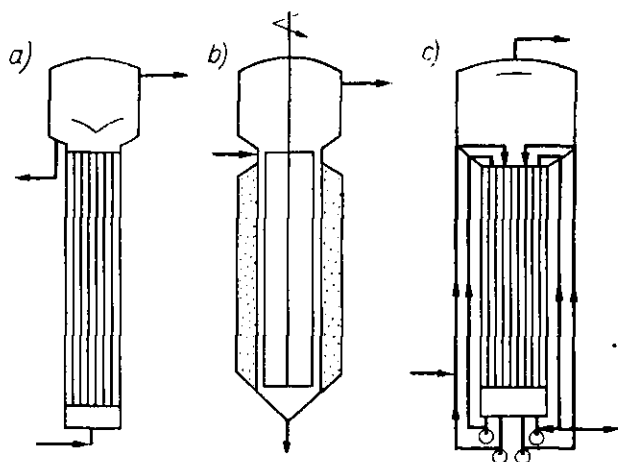
W celu zwiększenia intensywności wrzenia stosuje się również recyrkulację wymuszoną (rys. IV-33) za pomocą pompy. Powoduje to podwyższenie współczynników α_m . Brak jest daleko idących uogólnień dla tego procesu poza równaniem (aktualnym zresztą dla niewielkiego 4% stopnia odparowania) typu [IV-183] — gdzie $C = 0,021$, $a = 0,8$, $b = 0,4$, co wymaga znajomości prędkości przepływu, a więc Re (zwykle rzędu 60 000—300 000).

Inny typ procesu polega na jednokierunkowym przelocie cieczy wrzącej przez wysokie rurki wyparki typu Kestnera (rys. IV-34a). Odparowanie zachodzi w warunkach pełzania w górę warstewki cieczy we współprądzie ze strumieniem pary.



Rys. IV-33. Wrzenie z cyrkulacją wymuszoną

Prędkość przepływu jest duża i odpowiada stopniowi 1/6 zapelnienia rurek. Osiąga się tu wysokie współczynniki cieplne α_m , dla których brak jest jednak zadowalających uogólnień. Następną zaletą jest tu dość krót-



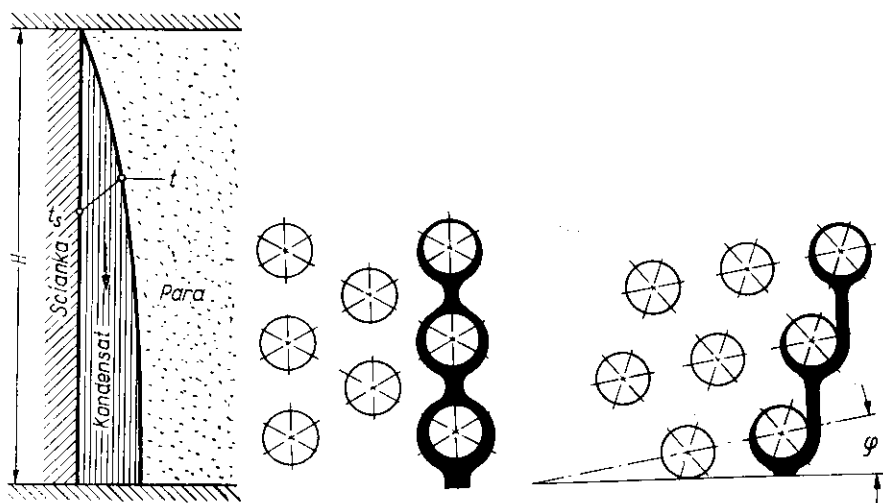
Rys. IV-34. Wrzenie warstewkowe

ki czas przebywania cieczy w aparacie (odpowiadający małemu stopniowi zapelnienia), co jest szczególnie ważne dla cieczy wrażliwych na podwyższoną temperaturę.

Gdy ciecz jest bardzo wrażliwa na temperaturę stosuje się odparowanie warstewkowe b), c) (rys. IV-34) gdzie ciecz spływa w dół grawita-

cyjnie, po ścianie wewnętrznej pionowej rury. Ilość cieczy znajdującej się w aparacie jest mała, stąd czas przebywania krótki. Zastosowanie próżni jeszcze dalej obniża ujemne skutki temperatury. Dla tego przypadku brak jest również prostych uogólnień dla współczynnika konwekcji.

k. Kondensacja pary. Kondensacja pary nasyconej na powierzchni chłodzącej może zachodzić „warstewkowo” — gdy kondensat spływa w dół w postaci warstewki, lub w „kropelkowo”, gdy powierzchnia jest słabo zwilżona i kondensat powstaje tylko miejscami w postaci kropelek opadających oddzielnie. Kondensacja kropelkowa daje bardzo wysokie



Rys. IV-35. Kondensacja warstewkowa

współczynniki konwekcji rzędu $\alpha = 20\,000\text{--}40\,000 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{grd} \cdot \text{h}$, lecz zachodzi rzadko (gdy para zawiera składniki, które powodują niezwilżalność powierzchni chłodzącej). Proces ten jest też mało zbadany.

Podczas konwekcji warstewkowej powierzchnia chłodząca zostaje pokryta warstwą kondensatu (rys. IV-35). W miarę spływania narasta jej grubość zwiększająca opór cieplny. Jeżeli w danym miejscu grubość warstwy kondensatu jest δ , wówczas lokalny współczynnik przenikania ciepła wyrazi się następująco:

$$\alpha = \frac{dq/dF}{t_p - t_s} = \frac{\lambda}{\delta} \quad [\text{IV-227}]$$

gdzie: t_p — temperatura pary, t_s — temperatura ścianki zaś λ — przewodnictwo kondensatu w temperaturze średniej $(t_p + t_s)/2$.

Grubość warstewki cieczy δ spływającej po pionowej ścianie jest związana z natężeniem przepływu na jednostkę szerokości ściany Γ , znanym równaniem [I-155]

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\Gamma \cdot \mu}{\varrho^2 g}} \quad [\text{IV-228}]$$

Jeżeli kondensacja następuje na zewnętrznej powierzchni pionowej rurki wówczas na różniczkowej wysokości dy , narasta grubość kondensatu $d\delta$ — czemu odpowiada zwiększenie natężenia przepływu $d\Gamma$. Stosownie do ostatniej zależności jest

$$d\Gamma = \frac{\varrho^2 g}{\mu} \delta^2 \cdot d\delta \quad [\text{IV-229}]$$

Ilość ciepła, oddana przez tą ilość $d\Gamma$ kondensatu wynosi $(r \cdot d\Gamma)$ — gdzie r — ciepło kondensatu. Ta sama ilość ciepła może być określona z równania przewodnictwa przez warstwę kondensatu o grubości δ

$$dq = \frac{\lambda}{\delta} (t_p - t_s) dy = r \cdot \frac{\varrho^2 g \delta^2}{\mu} d\delta \quad [\text{IV-230}]$$

gdzie dy — różniczka wysokości rurki na której nastąpił wzrost $d\Gamma$ natężenia przepływu kondensatu (szerokość warstwy jednostkowej).

Całkując to równanie w granicach grubości warstwy kondensatu od 0 do δ , oraz wysokości rurki od 0 do y , otrzymamy grubość warstwy kondensatu jako funkcję wysokości

$$\delta = \left[\frac{4 \cdot \lambda \cdot \mu \cdot y (t_p - t_s)}{\varrho^2 g \cdot r} \right]^{1/4} \quad [\text{IV-231}]$$

Na tej zasadzie można określić lokalny współczynnik kondensacji (λ/δ)

$$\alpha = \left[\frac{\lambda^3 \varrho^2 \cdot g \cdot r}{4 \mu \cdot y \cdot \Delta t} \right]^{1/4} \quad [\text{IV-232}]$$

gdzie Δt — to równanie $(t_p - t_s)$. Stąd można znaleźć współczynnik średni α_m

$$\alpha_m = \frac{1}{H} \int_0^H \alpha \cdot dy \quad [\text{IV-233}]$$

gdzie H — to wysokość rurki. Po scałkowaniu otrzymamy równanie Nusselta

$$\alpha_m = 0,943 \sqrt[4]{\frac{\varrho^2 \cdot g \cdot r \cdot \lambda^3}{H \cdot \Delta t \cdot \mu}} \quad [\text{IV-234}]$$

Doświadczenie jednak poprawia współczynnik wartości 1,13. Widoczny jest niekorzystny wpływ wysokich rurek (duża grubość kondensatu).

Analogiczny wywód dla kondensacji na zewnętrznej powierzchni rury poziomej o średnicy D daje następujący wynik

$$\alpha_m = 0,725 \sqrt[4]{\frac{\varrho^2 \cdot g \cdot \tau \cdot \lambda^3}{D \cdot \Delta t \cdot \mu}} \quad [\text{IV-235}]$$

Obliczenie α_m wymaga z reguły metody prób i błędów gdyż na ogół temperatura ścianki t_s nie jest znana, lecz obliczono ją za pomocą współczynnika sumarycznego k wymagającego znajomości wszystkich szczegółowych oporów danego układu, a więc również α_m dla kondensacji (właśnie poszukiwanej).

Równanie dla współczynnika kondensacji może być też przedstawione w postaci kryterialnej

$$\text{Nu} = K \left(\frac{\varrho \tau}{c \cdot \Delta t} \right)^{1/4} \cdot \text{Pr}^{1/4} \left(\frac{\varrho^2 g H^3}{\mu^2} \right)^{1/4} \quad [\text{IV-236}]$$

gdzie liczba Pr i inne parametry dotyczą kondensatu w jego średniej temperaturze. Współczynnik K ma wartości zależne od sytuacji geometrycznej powierzchni (tabl. XIV). W przypadku kondensacji na dolnej powierzchni poziomej wymiarem liniowym H jest wielkość: $(\sigma/\varrho g)^{1/2}$ — gdyż siły napięcia powierzchniowego decydują o wielkości urywających się kropli kondensatu.

Tablica XIV

Współczynniki K równania kondensacji

Charakterystyka układu	Współczynnik K
Sciana pionowa lub rura pionowa	1,13
Rura pozioma	0,725
N rzędów rur poziomych (N w pionie)	$0,725 N^{-1/4}$
Rura pozioma ożebrowana (para zewnątrz)	0,689
Płaska pozioma powierzchnia (para pod nią)	0,149

W przypadku pęków poziomych rur współczynnik średni dla całego układu maleje, gdyż rurki dolne oblewane są kondensatem spływającym z górnych rzędów. Stosuje się dlatego ukośne ustawienie rzędów rurek, aby zredukować te wpływy.

Prędkość przepływu pary ma też pewien wpływ na współczynnik α_m . Ma to zwłaszcza miejsce gdy kondensacja zachodzi wewnątrz rurek pionowych przy szybkim przepływie pary.

Może się też zdarzyć, że para kondensacyjna jest przegrzana (nienasycona). Jeżeli wypełnia ona cały aparat tak, że nie można mówić o oddzielnej sferze schładzania (do stanu nasycenia) i sferze kondensacji, wówczas na podstawie szeregu obserwacji stwierdzono, że natężenie przepływu ciepła (q/F) jest mniejsze, niż w przypadku pary nasyconej o tej samej temperaturze. Obliczenie tego ciepła opiera się na wzorze

$$\frac{q}{F} = \alpha (t_k - t_s) \quad [\text{IV-237}]$$

gdzie α — współczynnik konwekcji pary nasyconej o temperaturze t_k nasycenia danej pary.

W różnicy temperatur ($t_k - t_s$) występuje nie temperatura pary przegrzanej, ale temperatura jej nasycenia t_k . Stopień przegrzania się nie odgrywa więc niemal roli.

Obecność gazu obojętnego nieskrapającego odgrywa też rolę, gdyż tworzy się na powierzchni kondensatu warstwa tego gazu, przez którą musi dyfundować para. Powoduje to zmniejszenie współczynnika kondensacji. Mechanizm procesu jest złożony (proces dyfuzyjny). Dla pary wodnej z powietrzem są opracowane pewne zależności.

Kondensacja mieszanin par wieloskładnikowych jest zagadnieniem złożonym gdyż wymaga uwzględnienia równowag fizykochemicznych (ciecz—para) dla układu para—kondensat. Istnieje też cały szereg szczególnych typów tych układów (np. rozwarstwienie się kondensatu). Brak jest jednak obecnie zadawalających uogólnień.

1. Analogia wnikania ciepła i pędu. Przy przepływie laminarnym stwierdzić można szereg analogii w równaniach dla przepływu, oraz konwekcji. Podobna jest postać równania lepkości którą można przedstawić w postaci („dyfuzyjności pędu”)

$$\frac{\sigma}{\varrho} = -\nu \frac{du}{dx} \quad [\text{IV-238}]$$

gdzie σ — to naprężenie styczne, oraz równanie Fouriera dla ciepła q na jednostkę powierzchni

$$\frac{q}{c \cdot \varrho} = -a \cdot \frac{dt}{dx} \quad [\text{IV-239}]$$

Uderzająca jest identyczność mian (m^2/sec), lepkości kinematycznej ν , oraz dyfuzyjności cieplnej a .

Analogiczna też jest postać równania Nariera-Stokesa, [I-89] dla przepływu, oraz Kirchoffa-Fouriera [IV-173] dla kondensacji.

Szczególne znaczenie ma analogia tego typu przy przepływie burzliwym (gdzie równania poprzednie nie mają zastosowania). Badania ruchu burzliwego umożliwiły przedstawienie następującego równania dla naprężenia stycznego

$$\frac{\sigma}{\rho} = -(\nu + \varepsilon) \frac{du}{rx} \quad [\text{IV-240}]$$

gdzie ε — to tzw. „lepkość wirowa”. Również przewodzenie i kondensacja przy ruchu burzliwym może być ujęta równaniem analogicznym jak dla czystego przewodzenia

$$\frac{q}{c \cdot \rho} = -(a + E_H) \frac{dt}{dx} \quad [\text{IV-241}]$$

gdzie E_H — to „przewodnictwo wirowe”. Stąd otrzymamy

$$\frac{du}{dx} = \frac{\sigma \cdot C}{q} \left(\frac{a + E_H}{\nu + E} \right) \frac{dt}{dx} \quad [\text{IV-242}]$$

Jest to zależność między rozkładem prędkości i temperatury. Po scałkowaniu mamy stąd

$$\bar{u} = \frac{\sigma_s C}{q} \left(\frac{a + E_H}{\nu + E} \right) (t - t_s) \quad [\text{IV-243}]$$

gdzie σ_s i t_s — dają warunki strumienia przy ścianie.

Ale współczynnik konwekcji α — jest określony równaniem

$$\alpha = \frac{q}{t - t_s} \quad [\text{IV-244}]$$

zaś współczynnik oporów λ_0 może być określony zależnością [IV-198]

$$\frac{\sigma_s}{\bar{u}^2 \rho} = \frac{\lambda_0}{8} \quad [\text{IV-245}]$$

Stąd otrzymamy po pewnym przekształceniu i uwzględnieniu, że iloczyn $(\rho \cdot \bar{u})$ jest masową prędkością przepływu G

$$\frac{\lambda_0}{8} = \frac{\alpha}{C \cdot G} \left(\frac{\nu + E}{a + E_H} \right) \quad [\text{IV-246}]$$

Równanie to daje związek między współczynnikiem oporów λ_0 i współczynnikiem konwekcji. Stosunek (ν/a) jest równy liczbie Prandla. Uwzględniając, że poza sferą burzliwą jest też zakres ruchu laminarnego (wyraz w nawiasie ostatniego równania można przedstawić jako funkcję liczby Prandtla) otrzymamy ogólne równanie analogii

$$\frac{\lambda_0}{8} = \frac{\alpha}{C \cdot G} \Psi(\text{Pr}) \quad [\text{IV-247}]$$

Wartość tej funkcji była określona kilku sposobami (Reynolds, Prandtl, Karman, Martinelli) dając równanie o różnych stopniach dokładności. Przykładowo funkcja Karmana ma postać

$$\Psi = 1 + 5 \sqrt{\frac{\lambda_0}{8}} \left\{ \text{Pr} - 1 + \ln \left[1 + \frac{5}{6} (\text{Pr} - 1) \right] \right\} \quad [\text{IV-248}]$$

W zagadnieniach inżynierii chemicznej najbardziej dogodną jest analogia doświadczalna Chiltona-Colburna, według której funkcja Ψ jest wprost $\text{Pr}^{2/3}$ co prowadzi do równania

$$\frac{\lambda_0}{8} = \frac{\alpha}{C \cdot G} \cdot \text{Pr}^{2/3} \quad [\text{IV-249}]$$

Niekiedy prawa strona tego równania jest określona mianem modułu cieplnego j_H

$$j_H = \frac{\alpha}{c \cdot G} \cdot \text{Pr}^{2/3} = \text{St} \cdot \text{Pr}^{2/3} \quad [\text{IV-250}]$$

gdyż stosunek (α/cG) to tzw. bezwymiarowa liczba Stanton — St.

Równanie analogii doświadczalnej ma więc postać

$$\frac{\lambda_0}{8} = j_H \quad [\text{IV-251}]$$

Pozwala ono określić współczynniki konwekcji α ze znajomości oporów λ_0 . Nie zawsze jednak daje zadawalającą dokładność. Mówimy, że wówczas analogia ta nie jest spełniona. Tak więc np. równanie jest aktualne dla ściany płaskiej, przepływu normalnego do cylindra, dla ruchu kul w płynie, dla spływania warstewkowego cieczy w kolumnie. Zawodzi zaś lub wymaga poprawek w przypadku konwekcji naturalnej i przy przepływie przez warstwę syrką.

4. Problemy wymiany ciepła

a. Intensywność przenikania ciepła. Miarą intensywności przenikania ciepła przy ustalonych temperaturach układu jest współczynnik przenikania ciepła k . Zwykle w układzie są dwa ośrodki konwekcyjne (o współczynnikach wnikania α_1 i α_2), podzielone przeponą grzejną np. ścianką rurki (o współczynniku wnikania α_2) równym według praw przewodzenia stosunkowi (λ/δ) przewodnictwa właściwego do grubości przepony.

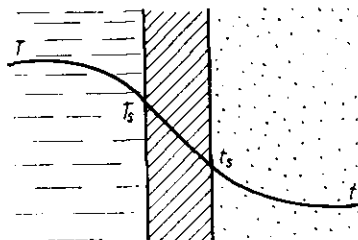
Mamy sytuację zupełnie analogiczną jak podczas przewodzenia ciepła przez ścianę trzywarstwową. Stąd aktualna jest również definicja współczynnika przenikania ciepła

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{(\lambda/\delta)} + \frac{1}{\alpha_3} \quad [\text{IV-252}]$$

Stąd też wynika, że natężenie przepływu ciepła może być obliczone za pomocą temperatur obu strumieni płynów T i t (bez wprowadzenia do obliczeń temperatur powierzchni ściany t_s , T_s (rys. IV-36)

$$dq = k(T - t) dF \quad [\text{IV-253}]$$

Rys. IV-36. Przenikanie ciepła



Temperatury powierzchni ściany t_s i T_s mogą być określone w sposób zupełnie analogiczny, do obliczeń temperatury na powierzchniach ścian przy przewodzeniu wielowarstwowym

$$\frac{dq}{dF} = k(T - t) = \alpha_1(T - T_s) = \alpha_3(t_s - t) \quad [\text{IV-254}]$$

Z definicji współczynnika k — wynika, że jest on mniejszy od najmniejszego współczynnika wnikania (α_1 , α_3 , λ/δ). Stąd największy wpływ mają najniższe z tych współczynników. Współczynnik niewspółmiernie wysoki w porównaniu z innymi może być w ogóle odrzucony, gdyż jego odwrotność ma wartość znikomo małą. Tak więc np. przy ogrzewaniu parą (α_1) strumienia powietrza (α_3 , jest $\alpha_3 \ll \alpha_1$, λ/δ).

Stąd $1/\alpha_1$, $\delta/\lambda \ll 1/\alpha_3$, a dalej wynika $k \cong \alpha_3$. Można więc w ogóle nie brać pod uwagę współczynników wnikania dla pary i dla ścianki.

Z definicji współczynnika wnikania k — można też wnioskować, czy materiał ścianki odgrywa rolę, a więc czy np. opłaci się zastąpić słabo przewodzącą stal ($\lambda = 50 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{grad} \cdot \text{h}$) na dobrze przewodzącą ale kosztowną miedź ($\lambda = 360 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{grad} \cdot \text{h}$). Przy normalnie spotykanych grubościach ścianek (rurek) δ — wynika współczynnik wnikania dla ścianki (λ/δ) bardzo wysoki, tego rzędu jak dla kondensacji pary nasyconej. Jeżeli zatem po jednej przynajmniej stronie współczynnik konwekcji α — jest znacznie niższy (np. zagrzewania powietrza), wówczas współczynnik dla ścianki więc i rodzaj materiału ścianki nie będzie odgrywał roli. W przypadku jednak gdy α_1 i α_3 będą współmierne z (λ/δ) np. wrzenie cieczy i ogrzewanie parą nasyconą, wówczas zamiana stali na miedź

pozwole powiększyć k — a więc zwiększyć intensywność procesu cieplnego.

Możemy też wyciągnąć wniosek, że jeżeli chcemy zintensyfikować proces cieplny należy poprawić najniższy współczynnik wnikania α , np. przez zwiększenie burzliwości i mieszania tego strumienia, który wykazuje niski współczynnik α . Powiększenie zaś współczynnika wyższego nie da na ogół wyniku. Tak więc np. przy wrzeniu cieczy ogrzewanej przeponowo gazami, zwiększenie burzliwości strumienia gazowego (o niskim współczynniku konwekcji) zwiększy współczynnik k — a więc i intensywność procesu. Natomiast mieszanie cieczy wrzącej, dla której współczynniki α są z reguły bardzo wysokie nie pomoże, gdyż podwyższenie już i tak niewspółmiernie wysokiego współczynnika α nie wpływa na podwyższenie współczynnika k .

Jeszcze inny sposób zwiększania intensywności procesu może polegać na rozwinięciu powierzchni ściany od strony płynu posiadającego bardzo niski współczynnik α . Najczęściej stosuje się zewnętrzne ożebrowanie rur, kolanek parowych itp. (przepływ powietrza po stronie ożebrowanej).

Jeżeli powierzchnia wewnętrzna rury wynosi F_1 , powierzchnia rury z ożebrowaniem F_2 , zaś temperatury płynu grzejnego wewnątrz rury są t , gazu na zewnątrz rury (po stronie ożebrowania) t_0 , wówczas natężenie przepływu ciepła można przedstawić równaniem:

$$q = \alpha_1(t - t_1) F_1 = \frac{\lambda}{\delta} (t_1 - t_2) F_1 = \alpha_2(t'_2 - t_0) F_2 \quad [\text{IV-255}]$$

gdzie α_1 , α_2 — współczynniki konwekcji dla płynów wewnątrz i na zewnątrz (od strony żeber), λ i δ — to przewodnictwo i grubość ścianki rury, zaś t'_2 — to średnia temperatura powierzchni żebra $t_0 < t'_2 < t_2$.

Można określić współczynnik

$$\varepsilon = \frac{t'_2 - t_0}{t_2 - t_0} \quad [\text{IV-256}]$$

Stąd ostatni wyraz poprzedniego równania będzie miał postać $\varepsilon \cdot \alpha_2(t_2 - t_1) F_2$. Stąd można obliczyć kolejne spadki temperatury i wynik w postaci

$$q = k(t - t_0) \cdot F_2 \quad [\text{IV-257}]$$

gdzie współczynnik przenikania ma wartość

$$\frac{1}{k} = \frac{F_2/F_1}{\alpha_1} + \frac{(F_2/F_1)\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2\varepsilon} \quad [\text{IV-258}]$$

Gdyby nie było żeber strumień cieplny wynosiłby

$$q_0 = k_0(t - t_0) F_1 \quad [\text{IV-259}]$$

gdzie k_0 — to współczynnik przenikania (bez żeber)

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \quad [\text{IV-260}]$$

wskutek wstawienia żeber strumień wzrasta więc w stosunku

$$\frac{q}{q_0} = \frac{k}{k_0} (F_2/F_1) \quad [\text{IV-261}]$$

Gdy decyduje główny opór na zewnątrz rur, wtedy $k_0 \cong \alpha_2$ zaś $k = \varepsilon \alpha_2$, stąd strumień cieplny rośnie $\varepsilon (F_2/F_1)$ razy.

Stwierdzono, że efektywność działania żeber (celowość ich instalowania) może być wyrażona warunkiem

$$\frac{2\lambda}{\alpha_2 \cdot \delta_z} > 5 \quad [\text{IV-262}]$$

gdzie δ_z — grubość blachy żebra.

Gdy wyraz ten jest mniejszy od 5 a współczynnik α_2 jest wysoki, żebra praktycznie nie odgrywają roli.

Współczynnik ε jest określony za pomocą funkcji typu

$$\varepsilon = f\left(h \sqrt{\frac{2\alpha_2}{\lambda\delta_z}}, \frac{r_2}{r_1}\right) \quad [\text{IV-263}]$$

podawanej w tablicach, gdzie h — wysokość żebra, (r_2/r_1) — promienie żebra (zewnątrzny i wewnętrzny).

Istotny wpływ na intensywność ogrzewania ma osad narastający na powierzchni grzejnej (zanieczyszczenia, kryształy), zwłaszcza podczas wrzenia cieczy. Pozostaje nowa warstewka grubości δ' , stwarzając duży opór cieplny wskutek niskiego na ogół przewodnictwa właściwego λ' tego osadu. Oznacza to dość duży spadek temperatury w tej warstwie osadu, a stąd np. przy wrzeniu w kotłach parowych wysoką temperaturę blachy pod osadem. Przypadkowe odłupanie osadu, stąd zetknięcie wody z tą rozpaloną blachą powoduje gwałtowne wytworzenie pary przewyższające możliwości jej odbioru z kotła, co może spowodować wybuch.

Dla ściany z osadem współczynnik przenikania ciepła wyraża się analogicznie do przewodzenia wielowarstwowego następująco:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda/\delta} + \frac{1}{\lambda'/\delta'} + \frac{1}{\alpha_3} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{\lambda/\delta} \quad [\text{IV-264}]$$

gdzie k_0 — współczynnik dla czystej powierzchni (bez osadu).

Grubość powstałego osadu δ' na danej powierzchni jest proporcjonalna do przeprowadzonego przez t_2 powierzchni ciepła Q . Znając bowiem roz-

puszczalność osadu i ilość odparowanej cieczy, a więc zużytego ciepła Q , można określić ilość osadu zużytego, a więc i grubość jego warstwy. Można więc przedstawić, że

$$\frac{\delta'}{\lambda'} = a \cdot Q \quad [\text{IV-265}]$$

gdzie a — znany współczynnik proporcjonalności.

Uwzględniając to w poprzednio rozpatrywanym przypadku mamy stąd

$$Q = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{k_0} \right) \quad [\text{IV-266}]$$

Ta zależność Q od k — w postaci różniczkowej będzie następująca:

$$dQ = - \frac{dk}{a \cdot k^2} \quad [\text{IV-267}]$$

Ale pochodna ($dQ/d\tau$) to natężenie przepływu ciepła czyli

$$\frac{dQ}{d \cdot \tau} = k \cdot \Delta t \cdot F \quad [\text{IV-268}]$$

Uwzględniając w tym równanie wyrażone poprzednio mamy

$$- \frac{dk}{k^3} = a \cdot \Delta t \cdot d\tau \quad [\text{IV-269}]$$

Całkując, otrzymamy stąd zależność k od czasu

$$\frac{1}{k^2} = b + c\tau \quad [\text{IV-270}]$$

gdzie stała b ma wartość ($1/k^2$), zaś stałe c — to ($2a \cdot \Delta t$).

Uwzględniając ten wynik w równaniu [IV-266] przedstawimy zależność ilości ciepła Q od czasu

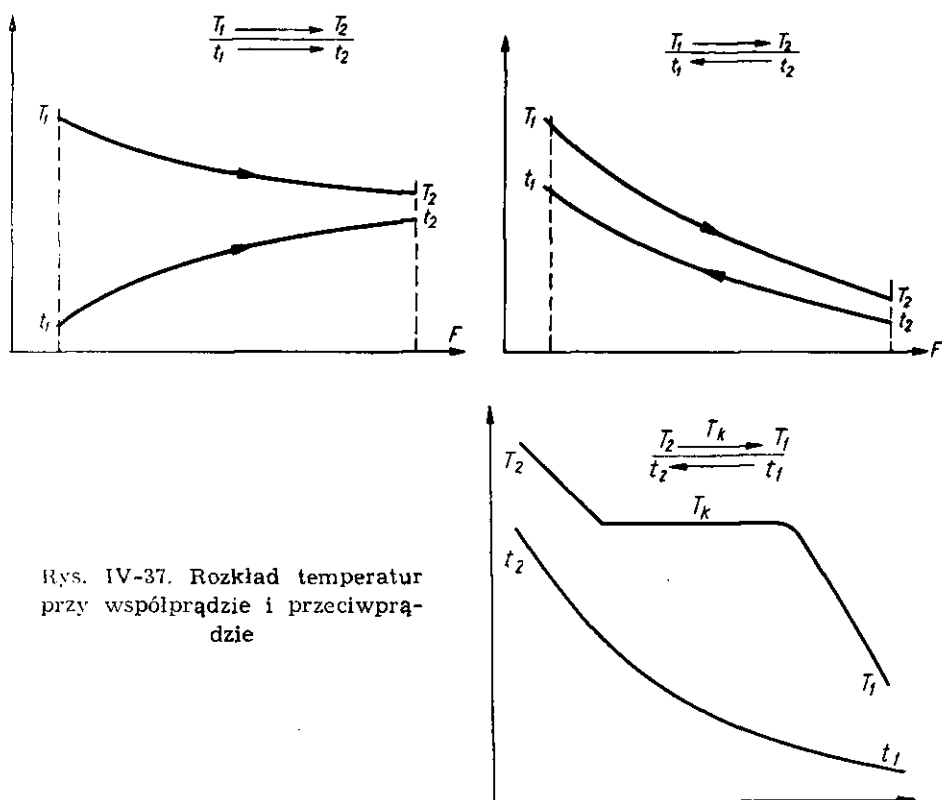
$$Q = \frac{1}{a} (\sqrt{b + c\tau} - \sqrt{b}) \quad [\text{IV-271}]$$

Znając czas czyszczenia powierzchni grzejnej τ_c — można określić średnią wydajność

$$\frac{Q}{\tau + \tau_c} = \frac{1}{a} \left(\frac{\sqrt{b + c\tau} - \sqrt{b}}{\tau + \tau_c} \right) \quad [\text{IV-272}]$$

Daje to możliwość określenia czasu optymalnego pracy aparatu, odpowiadający maksymalnej wydajności. Możliwa jest metoda graficzna, oraz analogiczna do obliczenia czasu trwania filtracji (rys. II-58).

b. Określenie powierzchni grzejnych. Podstawowe kierunki przepływu w wymiennikach to współprąd i przeciwpład. Jeżeli obydwa płyny przepływają bez zmiany fazy (skroplenia, wrzenia), wówczas otrzymuje się charakterystyczny rozkład temperatur (rys. IV-37). Widoczne jest, że przy współprądzie wszystkie temperatury t płynu zimniejszego są niższe od najniższej wylotowej temperatury płynu gorącego T_2 . Natomiast przy przeciwpładzie temperatura t płynu zimnego może być w znacznej części aparatu, wyższą od wylotowej temperatury płynu gorętszego T_1 . Stąd większe możliwości zagrzania przy przeciwpładzie lub przy żądanym odbiorze ciepła mniejsze zużycie płynów. Z tego powodu najczęściej stosuje się przeciwpład.



Rys. IV-37. Rozkład temperatur przy współprądzie i przeciwpładzie

Natężenie przepływu ciepła q oddanego przez płyn bardziej gorący (T) do płynu zimniejszego (t), wyrazi się bilansem cieplnym

$$q = w \cdot c(t_2 - t_1) = \pm W \cdot C(T_2 - T_1) \quad [\text{IV-273}]$$

gdzie w , W — natężenie przepływu płynu zimniejszego i gorętszego, zaś c , C — ich ciepła właściwe. Znak $(-)$ odnosi się do współprądu.

Różniczkowa ilość ciepła dq wyrazi się analogicznie

$$dq = w \cdot c \cdot dt = \pm W \cdot C \cdot dT \quad [\text{IV-274}]$$

Stąd można wnioskować, że ilość ciepła dq jest proporcjonalna również do różnicy $(T - t)$ temperatur między obu płynami w danym miejscu powierzchni grzejnej czyli do Δt . Stąd też wynika, że

$$\frac{d\Delta t}{dq} = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{q} \quad [\text{IV-275}]$$

gdzie Δt_1 i Δt_2 to różnice temperatur na końcach (wlot i wylot) wymiennika.

Stosownie do podstawowego równania przenikania ciepła

$$dq = k \cdot \Delta t \cdot dF \quad [\text{IV-276}]$$

możemy wyrazić powierzchnię grzejną następująco

$$F = \int \frac{dq}{k \cdot \Delta t} \quad [\text{IV-277}]$$

W przypadku gdy można przyjąć współczynnik przenikania jako stały ($k = \text{const}$), równanie to można scałkować wykorzystując poprzednie wyrażenie [IV-275] otrzymując

$$q = k \cdot F \left[\frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \Delta t_2 - \ln \Delta t_1} \right] \quad [\text{IV-278}]$$

Wyrażenie w nawiasie to średnia logarytmiczna różnic Δt_2 i Δt_1 , określana „zastępczą różnicą” temperatur

$$\Delta t_z = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \left(\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} \right)} \quad [\text{IV-279}]$$

Stąd podstawowe równanie obliczenia powierzchni grzejnych ma następującą postać:

$$q = k \cdot \Delta t_z \cdot F \quad [\text{IV-280}]$$

Jeżeli temperatura jednego płynu jest stała (np. kondensacja pary nasyconej o temperaturze T), wówczas aktualne są też te zależności, przy czym obojętny jest kierunek przepływu pary (współprąd, czy przeciwprąd). Natomiast jeżeli poza kondensacją zachodzi jednocześnie ale szeregowe dochładzanie pary, od T_2 do T_K , oraz dochładzanie kondensatu od T_K do T_1 , wówczas kierunki wzajemne przepływu mają znaczenie. W tym przypadku najlepiej rozbić wymiennik na 3 sekcje odpowiadające tym trzem kolejnym etapom procesu i dla każdego z nich oddzielnie obliczać powierzchnię grzejną, w oparciu o inne w każdym przypadku

współczynniki cieplne. Temperatury cieczy zimnej na granicach etapów t' i t'' określimy z bilansu cieplnego każdego z nich.

Mogą być jednak przypadki, gdy współczynnik k — nie może być uznany za stały, wówczas można ciepło przedstawić następująco:

$$q = \int k \cdot \Delta t dF = (k \cdot \Delta t)_m \cdot F \quad [\text{IV-281}]$$

gdzie $(k \cdot \Delta t)_m$ to średnica całkowita iloczynu zmiennych wielkości k i Δt oparta na równaniu [IV-277]

$$F = \frac{q}{(k \cdot \Delta t)_m} = \int \frac{dq}{k \cdot \Delta t} \quad [\text{IV-282}]$$

Ale ponieważ q jest równe $w \cdot c (t_2 - t_1)$, zaś $dq = w \cdot c dt$, stąd otrzymamy

$$(k \cdot \Delta t)_m = \frac{t_2 - t_1}{\int \frac{dt}{k \cdot \Delta t}} \quad [\text{IV-283}]$$

W przypadku gdy współczynnik k — zmienia się liniowo z temperaturą płynu

$$k = a + b \cdot t \quad [\text{IV-284}]$$

Otrzymamy po scałkowaniu wartość średnią

$$(k \cdot \Delta t)_m = \frac{k_1 \cdot \Delta t_2 - k_2 \Delta t_1}{\ln \frac{k_1 \Delta t_2}{k_2 \Delta t_1}} \quad [\text{IV-285}]$$

Wynik ten pozwala łatwo za pomocą równania [IV-282] określić powierzchnię grzejną.

W przypadku innej zależności k od t można określić graficznie całkę wydajności w równaniu [IV-283]. Dla kilku wartości t — można z bilansu określić temperatury T , a więc Δt i wówczas przedstawić wyraz

$$\frac{1}{k \cdot \Delta t} = f(t) \quad [\text{IV-286}]$$

Pole pod krzywą tej funkcji w granicach od t_1 do t_2 to wartości całki. Można też stosować nie graficzne ale numeryczne metody całkowania.

W przypadku prądu skrzyżowanego, lub kierunków kombinowanych, np. współprądu z przeciwprądem (rys. IV-38) określa się różnicę temperatur Δt_1 i Δt_2 jakie miałyby dany układ, gdyby pracował przeciwprądowo (różnice temperatur między temperaturami, wlotową jednego i wylotową drugiego płynu). Następnie oblicza się stąd zastępczą różnicę tempe-

ratur: Δt_m (średnia logarytmiczna). Rzeczywista zastępcza różnica temperatur dla danego układu wyraża się następująco

$$\Delta t_z = \Delta t_m \cdot Y \quad [\text{IV-287}]$$

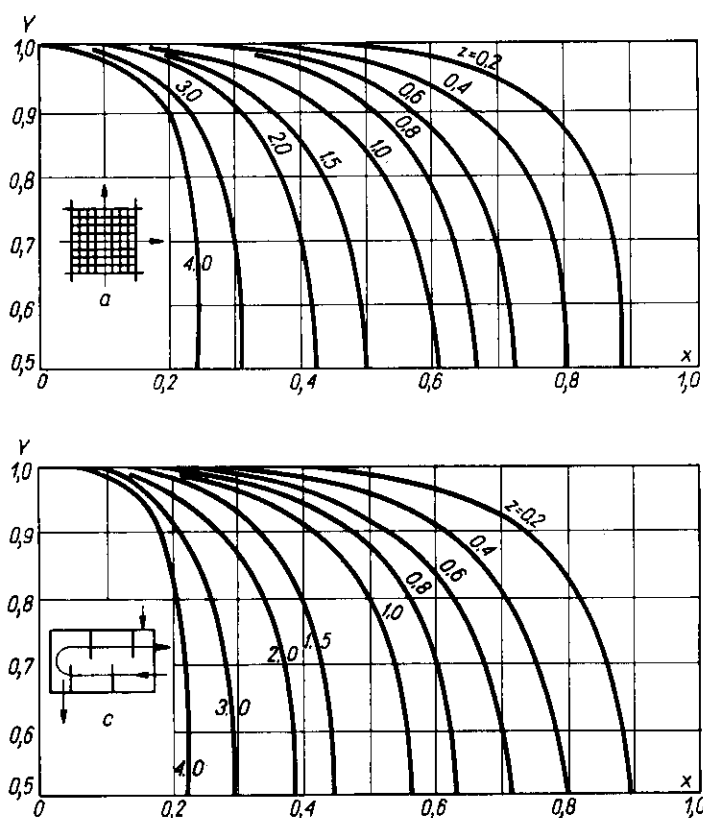
gdzie Y — to funkcja ilorazów temperaturowych (X, Z) określonych następująco

$$X = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1} \quad [\text{IV-288}]$$

$$Z = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} = \frac{w \cdot c}{W \cdot C} \quad [\text{IV-289}]$$

gdzie T_1, t_1 — temperatury wlotowe, T_2, t_2 — wylotowe płynów.

Wartości funkcji Y — przedstawione w postaci wykresów dla każdego typu układu przykładowo podano na rys. IV-38.



Rys. IV-38. Wykres dla prądu skrzyżowanego

c. Określenie temperatur wylotowych w wymienniku. Jeżeli w zagrzewaczu parowym ($T = \text{const}$) jest znana temperatura wlotowa cieczy zagrzewanej t_1 , jak również powierzchnia grzejna F i współczynnik konwekcji k , wówczas wyniknie temperatura odlotowa cieczy t_2 . Natężenie przepływa ciepło q — może być określone następująco:

$$q = w \cdot c (t_2 - t_1) = k \cdot F \frac{(T - t_1) - (T - t_2)}{\ln \left(\frac{T - t_1}{T - t_2} \right)} \quad [\text{IV-290}]$$

Równanie to redukuje się do postaci

$$\ln \left(\frac{T - t_1}{T - t_2} \right) = \frac{kF}{wc} \quad [\text{IV-291}]$$

Stąd można już znaleźć temperaturę t_2 .

W przypadku gdy temperatura płynu grzejnego ulega zmianie zadanie bardziej się komplikuje, gdyż wynika również temperatura odlotowa płynu grzejnego. Zasadnicze równanie dla przeciwpływu ma wtedy postać

$$q = W \cdot C (T_1 - T_2) = w \cdot c (t_2 - t_1) = kF \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \left(\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1} \right)} \quad [\text{IV-292}]$$

Są to właściwie 2 równania z 2-ma niewiadomymi (T_2 i t_2), których rozwiązanie algebraiczne daje

$$T_2 = \frac{(1 - A) T_1 + (e^{kF \cdot B} - 1) t_1}{e^{kF \cdot B} - A} \quad [\text{IV-293}]$$

gdzie przez A i B oznaczono wyrażenia

$$A = \frac{WC}{wc} \quad [\text{IV-294}]$$

$$B = \frac{1}{WC} - \frac{1}{wc} \quad [\text{IV-295}]$$

Temperatura t_2 — może być już znaleziona z bilansu wymiennika

$$t_2 = (T_1 - T_2) \frac{WC}{wc} + t_1 \quad [\text{IV-296}]$$

Szczególny przypadek gdy ($WC = wc$), więc $B = 0$ może być łatwo rozwiązany, gdyż jest $\Delta t = T_2 - T_1 = \text{const}$, stąd zadanie polega na rozwiązaniu równania

$$W \cdot C (T_1 - T_2) = k (T_2 - t_1) F \quad [\text{IV-297}]$$

Analogiczne zagadnienie dla współprądu polega na rozwiązaniu układu równań

$$q = WC(T_1 - T_2) = wc(t_2 - t_1) = kF \cdot \frac{(T_1 - t_1) - (T_2 - t_2)}{\ln\left(\frac{T_1 - t_1}{T_2 - t_2}\right)} \quad [\text{IV-298}]$$

co po rozwiązaniu daje

$$T_2 = \frac{(T_1 - t_1)e^{-kF \cdot D} + AT_1 + t_1}{1 + A} \quad [\text{IV-299}]$$

gdzie D oznacza wyrażenie

$$D = \frac{1}{WC} + \frac{1}{wc} \quad [\text{IV-300}]$$

Temperatura t_2 — jest również określona z bilansu wymiennika.

d. Optima pracy wymiennika. Przy projektowaniu skraplaczy do pary o temperaturze T , wydajności cieplnej q , przy zużyciu wody chłodzącej o temperaturze t_1 powstaje dowolność wyboru natężenia przepływu w . Od tego zależeć będzie temperatura wody odlotowej t_2 , gdyż według bilansu jest

$$q = w(t_2 - t_1) \quad [\text{IV-301}]$$

Przy zmniejszeniu ilości wody rosnać będzie temperatura wody odlotowej t_2 . Nie może ona jednak przekraczać temperatury T nawet przy nieskończenie wielkiej powierzchni grzejnej. Daje to wartość minimalną zużycia wody

$$w_m = \frac{q}{T - t_1} \quad [\text{IV-302}]$$

Przy użyciu ilości wody mniejsze od w_m — nie uzyska się wydajności cieplnej q — nawet na nieskończenie wielkiej powierzchni grzejnej.

Właściwe zużycie wody w_0 — powinno odpowiadać najniższemu kosztowi procesu. Koszt produkcyjny określi równanie

$$K_p = w \cdot \tau \cdot C_w = \frac{\tau \cdot C_w \cdot q}{t_2 - t_1} \quad [\text{IV-303}]$$

gdzie τ — czas pracy aparatu w roku, C_w — cena jednostki wody (rys. IV-39).

Koszt inwestycyjny K_i może być określony następująco:

$$K_i = F \cdot C_a \cdot a \quad [\text{IV-304}]$$

gdzie a — stopa amortyzacji rocznej, C_a — cena jednostki powierzchni grzejnej F .

Powierzchnię grzejną można obliczyć z zasadniczego równania przenikania ciepła, skąd otrzymamy ostatecznie

$$K_i = \frac{q \cdot C_a \cdot a}{k} \frac{\ln[(T - t_1)/(T - t_2)]}{t_2 - t_1} \quad [\text{IV-305}]$$

Można też zastąpić t_2 przez $(q/w + t_1)$ i stąd wyrazić K_i jako $f(w)$ (rys. IV-39). Sumując te koszty mamy

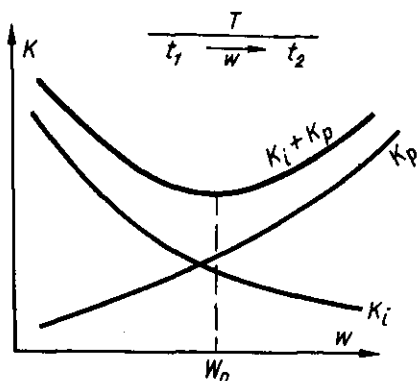
$$K = K_i + K_p \quad [\text{IV-306}]$$

co pozwala znaleźć na wykresie (rys. IV-39) od razu optymalny przepływ w_0 . Możliwe jest też rozwiązanie analityczne. Obliczenie pochodnej (dK/dt_2) i przyrównanie jej do zera, daje równanie

$$\frac{t_2 - t_1}{T - t_2} - \ln\left(\frac{T - t_1}{T - t_2}\right) = \frac{\tau \cdot C_w \cdot k}{C_a \cdot a} \quad [\text{IV-307}]$$

którego rozwiązanie graficzne daje optymalną temperaturę wody odlotowej t_2 , a stąd można obliczyć optymalny przepływ wody w_0 .

Rys. IV-39. Optymalne warunki pracy skraplacza .



Analogiczne zagadnienie dla wymiennika, gdzie czynnikiem grzejnym nie jest para ale ciecz gorąca o cieple właściwym C , przepływająca z natężeniem W , przy spadku temperatur od T_1 do T_2 , daje na zasadzie podobnych rozważań równanie

$$\left(\frac{t_2 - t_1}{T_1 - T_2 + t_1 - t_2}\right)^2 \left[\frac{T_2 - t_1}{T_1 - t_2} - 1 + \ln\left(\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}\right)\right] = \frac{\tau \cdot C_w \cdot k \cdot Y}{C_a \cdot a} \quad [\text{IV-308}]$$

gdzie Y — oznacza znany czynnik zależny od rodzaju kierunków w wymienniku [IV-287].

Rozwiązanie graficzne tego równania, daje optymalną temperaturę wody odlotowej t_2 gwarantującą minimum kosztów. Stąd też ustala się ilość wody chłodzącej gdyż

$$q = WC \cdot (T_1 - T_2) = w \cdot (t_2 - t_1) \quad [\text{IV-309}]$$

W podobny sposób można znaleźć inne optima ekonomiczne np. optymalną prędkość liniową lub masową cieczy w parowym grzewaczu szybkoprądowym. Wzrost prędkości cieczy przez zastępowanie kilku biegów pozwala zwiększyć współczynnik przenikania ciepła k — a stąd przy określonych wymaganiach grzewania danej ilości cieczy można zredukować powierzchnię grzejną, a stąd i koszt inwestycyjny. Natomiast koszty produkcyjne będą rosły wskutek wzrostu oporów, a więc zwiększenie zużycia energii na pompowanie. Suma tych kosztów będzie też miała minimum, odpowiadające optymalnej prędkości przepływu, które można określić graficznie. Stąd wynika przekrój strumienia cieczy, a więc biegów przy ustalonej długości przegrzewacza. Należy też dodać, że redukcja powierzchni grzejnej będąca konsekwencją zwiększenia prędkości przepływu, oznacza również zmniejszenie objętości wymiennika. Wynika stąd również zmniejszenie czasu przebywania w niej cieczy grzewanej. Jest to ważne zwłaszcza w przypadku gdy ciecz jest wrażliwa na wyższą temperaturę (jaką ma powierzchnia grzejna).

c. Określenie przepływu dla żadanego podgrzania. Przez rurę (grzewacz) o znanej długości L i średnicy d — ma przepływać płyn o cieple właściwym C z taką prędkością masową G , aby nagrzał się od temperatury t_1 do t_2 . Ciepło przeniesione można przedstawić następująco:

$$q = G \frac{\pi d^2}{4} \cdot C (t_2 - t_1) = \alpha \cdot \Delta t_z (\pi d L) \quad [\text{IV-310}]$$

gdzie Δt_z — średnia zastępcza różnica temperatur między płynem i parą grzejną.

Współczynnik α określa znane równanie [IV-185] dla ruchu burzliwego, które można przedstawić w postaci

$$\text{St} = \frac{\text{Nu}}{\text{Re}} = 0,023 \cdot \text{Re}^{-0,2} \cdot \text{Pr}^{2/3} \quad [\text{IV-311}]$$

Biorąc pod uwagę znaczenie liczby Stanton (α/cG) możemy po określeniu stąd α i podstawieniu do poprzedniego równania znaleźć liczbę Re odpowiadającą żadanemu przepływowi

$$\text{Re} = \left(\frac{0,092}{\text{Pr}^{2/3}} \frac{\Delta t_z}{t_2 - t_1} \frac{L}{D} \right)^5 \quad [\text{IV-312}]$$

Stąd z definicji liczby Re znajdziemy szukaną prędkość masową G .

Analogicznie zagadnienie dla przepływu prostopadłego do pęku rurek wyraża równanie

$$q = G \cdot y \cdot L \cdot c (t_2 - t_1) = \alpha \cdot (\pi d \cdot L \cdot N) \Delta t_z \quad [\text{IV-313}]$$

gdzie y — szerokość prześwitów między rurkami, N — liczba rzędów rurek o długości L . Prędkość masowa G odnosi się do prześwitów.

Współczynnik α — wyraża równanie [IV-183] i tablica XII, przekształcone do postaci

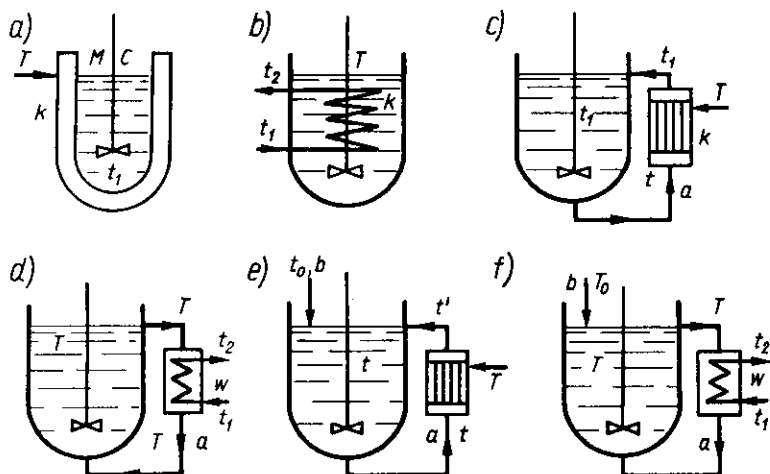
$$St = 0,33 Re^{-0,4} \cdot Pr^{2/3} \quad [IV-314]$$

Stąd można znaleźć, że dla żadanego przepływu

$$Re = \left(\frac{1,04}{Pr^{2/3}} \cdot \frac{d}{y} \cdot \frac{\Delta t_z}{t_2 - t_1} \cdot N \right)^{2,5} \quad [IV-315]$$

Z wartości Re określa się prędkość masowa G w prześwitach między rurkami.

f. Ogrzewanie i chłodzenie cieczy w zbiornikach. W zbiorniku znajduje się M kg cieczy o cieple właściwym c , intensywnie mieszanej co wyrównuje temperaturę w jej całej masie (rys. IV-40).



Rys. IV-40. Ogrzewanie i chłodzenie cieczy w zbiornikach

W przypadku gdy zbiornik jest ogrzewany parą w płaszczu o temperaturze T (rys. IV-40a) ciecz zagrzewa się od temperatury początkowej t_1 aby po czasie τ osiągnąć temperaturę t_2 . W czasie różniczkowym $d\tau$ — ilość ciepła pobierana przez ciecz wynosi

$$dQ = M \cdot c \cdot dt \quad [IV-316]$$

Natężenie przepływu ciepła w tym momencie jest

$$\frac{dQ}{d\tau} = k \cdot F (T - t) \quad [IV-317]$$

Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe

$$\frac{dt}{T-t} = \frac{k \cdot F \cdot d\tau}{M \cdot c} \quad [\text{IV-318}]$$

Zakładając $k = \text{const}$, równanie to można scałkować otrzymując

$$\ln \frac{T-t_1}{T-t_2} = \frac{kF}{Mc} \cdot \tau \quad [\text{IV-319}]$$

Równanie to można przekształcić, oznaczając przez Δt_z — średnią logarytmiczną różnic ($T-t$) na początku i w końcu procesu

$$\Delta t_z = \frac{(T-t_1) - (T-t_2)}{\ln \frac{T-t_1}{T-t_2}} \quad [\text{IV-320}]$$

Wówczas ilość ciepła pobranego przez ciecz w czasie τ wynosi

$$Q = Mc(t_2 - t_1) = k \cdot F \cdot \Delta t_z \cdot \tau \quad [\text{IV-321}]$$

Równanie to pozwala określić czas τ lub przy znanym czasie powierzchnię grzejną.

Gdy ciecz ulega chłodzeniu wodą przepływającą przez węzownicę (rys. IV-40b), temperatura wlotowa wody wynosi t_1 , wylotowa (zmienna) t_2 , natężenie przepływu wody jest w . Ciecz w zbiorniku ulega chłodzeniu od T_1 do T_2 . Dla tego układu aktualny jest zespół równań

$$dQ = -McdT = w(t'_2 - t_1)d\tau = K \cdot F \frac{(T-t_1) - (T-t_2)}{\ln \frac{T-t_1}{T-t_2}} d\tau \quad [\text{IV-322}]$$

Można stąd wyeliminować zmienną temperaturę t_2 i układ rozwiązań, otrzymując w wyniku

$$\ln \left(\frac{T_1 - t_1}{T_2 - t_1} \right) = \left(1 - \frac{1}{e^{kF/w}} \right) \cdot \frac{w}{M \cdot c} \cdot \tau \quad [\text{IV-323}]$$

co pozwala obliczać ten układ.

Zagrzewanie cieczy może odbywać się też za pomocą cyrkulatora zewnętrznego (rys. IV-40c) ogrzewanego parą o temperaturze T . Ciecz przepływa na wlocie od zagrzewacza t , (jak w zbiorniku) a na wylocie z zagrzewacza $t' > t$. Układ równań ma następujący charakter:

$$dQ = Mcdt = ac(t' - t)d\tau = k \cdot F \frac{(T-t) - (T-t')}{\ln \left(\frac{T-t}{T-t'} \right)} \cdot d\tau \quad [\text{IV-324}]$$

Stąd można wyeliminować temperaturę t' i układ rozwiązać otrzymując

$$\ln \left(\frac{T - t_1}{T - t_2} \right) = \frac{a(e^{kF/ac} - 1)}{M \cdot e^{kF/ac}} \cdot \tau \quad [\text{IV-325}]$$

gdzie t_2 — temperatura cieczy w zbiorniku po czasie τ .

Można też ciecz gorącą w zbiorniku o temperaturze T_1 chłodzić w bocznym wymienniku (rys. IV-40d), do którego doprowadza się wodę w temperaturze t_1 . Woda opuszczająca wymiennik ma temperaturę t_2 (zmienną). Ciecz chłodzona dopływa do wymiennika w temperaturze T (jak w zbiorniku), a opuszcza go w temperaturze T' (zmienna). Układ równań dla tego procesu jest następujący:

$$dQ = Mcdt = ac(T - T')d\tau = w(t_2 - t_1)d\tau = kF \frac{(T - t_2) - (T - t_1)}{\ln \frac{(T - t_2)}{(T - t_1)}} d\tau \quad [\text{IV-326}]$$

Po wyeliminowaniu z tych równań zmiennych temperatur T' i t_2 układ można rozwiązać otrzymując

$$\ln \left(\frac{T_1 - t_1}{T_2 - t_1} \right) = \frac{w \cdot a \left[e^{\frac{kF}{ac}} - \frac{1}{w} - 1 \right]}{M \left[w e^{\frac{kF}{ac}} \left(\frac{1}{ac} - \frac{1}{w} \right) - ac \right]} \quad [\text{IV-327}]$$

Rozwiązany był też przypadek ogrzania cieczy w zagrzewaczu zewnętrznym parą o temperaturze T przy dodawaniu do początkowej masy cieczy M nowych ilości tej cieczy z natężeniem b i w temperaturze t_0 (rys. IV-40e). Wówczas ilość ciepła doprowadzona w czasie $d\tau$ wyrazi się następująco:

$$dQ = (M + b \cdot \tau) \cdot c \cdot d \cdot t = a \cdot c(t' - t) d\tau + b \cdot c(t_0 - t) d\tau \quad [\text{IV-328}]$$

Jest ona bowiem sumą ciepła w zagrzewaczu oraz z cieczą doprowadzoną. Dla samego zagrzewacza aktualne jest równanie

$$ac(t' - t) = k \cdot F \frac{(T - t) - (T - t')}{\ln \left(\frac{T - t}{T - t'} \right)} \quad [\text{IV-329}]$$

pozwalające wyeliminować t' z równania poprzedniego. Po rozwiązaniu otrzymamy

$$\ln \frac{t_1 - t_0 - \frac{a}{b}(1 - e^{-kF/ac})(T - t_1)}{t_2 - t_0 - \frac{a}{b}(1 - e^{-kF/ac})(T - t_2)} = \left[\frac{a}{b}(1 - e^{-kF/ac}) + 1 \right] \ln \left(\frac{M + b\tau}{M} \right) \quad [\text{IV-330}]$$

W przypadku chłodzenia zewnętrznego z dodawaniem cieczy o temperaturze t_0 (rys. IV-40f) ciepło w czasie $d\tau$ wynosi

$$dQ = (M + b \cdot \tau) c \cdot dT = [b \cdot c (T_0 - T) + ac(T' - T)] d\tau \quad \text{[IV-331]}$$

Dla chłodnicy zaś aktualny jest zespół równań

$$a \cdot c (T - T') = w (t_2 - t_1) = k \cdot F \cdot \frac{(T - t_2) - (T' - t_1)}{\ln \frac{T - t_2}{T' - t_1}} \quad \text{[IV-332]}$$

gdzie T' — temperatura cieczy na wylocie z chłodnicy, zaś t_2 — wody chłodzącej opuszczającej chłodnicę.

Rozwiązanie tych równań daje wynik

$$\ln \left[\frac{T_0 - T_1 - \frac{aw(A-1)(T_1 - t_1)}{b(wA - ac)}}{T_0 - T_2 - \frac{aw(A-1)(T_2 - t_1)}{b(wA - ac)}} \right] = \left[\frac{aw(A-1)}{b(wA - ac)} + 1 \right] \ln \left(\frac{M + b\tau}{M} \right) \quad \text{[IV-333]}$$

gdzie A — oznacza wyrażenie

$$A = \exp \cdot kF \frac{(w - ac)}{a \cdot c \cdot w} \quad \text{[IV-334]}$$

Jeżeli ciecz w zbiorniku jest ogrzewana płaszczem parowym o temperaturze pary T , ale bez mieszania, wówczas decyduje współczynnik konwekcji naturalnej po stronie cieczy, który można przedstawić w postaci

$$\alpha = B \cdot \Delta t^n = B(T - t)^n \quad \text{[IV-335]}$$

gdzie B — stała, zaś $n = 1/3 \div 1/4$, Δt — różnica temperatur pary i cieczy w danej chwili w zbiorniku ($T - t$).

Ilość ciepła dQ pobraną przez ciecz w ciągu czasu $d\tau$ można stąd przedstawić równaniem

$$dQ = B \cdot (T - t)^{n+1} \cdot F \cdot d\tau = M \cdot c \cdot dt \quad \text{[IV-336]}$$

co daje równanie różniczkowe

$$\frac{dt}{(T - t)^{n+1}} = \frac{B \cdot F}{MC} \cdot d\tau \quad \text{[IV-337]}$$

Po scałkowaniu tego równania w granicach od ($\tau = 0, t_0$) i do (τ i t) otrzymamy czas potrzebny do zagrzewania cieczy w zbiorniku od t_0 do t

$$\tau = \frac{M \cdot C}{B \cdot n} \left[\frac{1}{(T - t)^n} - \frac{1}{(T - t_0)^n} \right] \quad \text{[IV-338]}$$

Stygnięcie zbiornika cieczy nie mieszanej przez straty ciepłone do powietrza o stałej temperaturze t_0 — różni się tym od poprzedniego zagad-

nienia, że występuje również współczynnik konwekcji po stronie powietrza. Współczynniki te dla powietrza A i cieczy B , można przedstawić równaniem

$$\alpha_A = A \cdot \Delta t_A^m \quad \alpha_B = B \cdot \Delta t_B^m \quad [\text{IV-339}]$$

gdzie Δt_A i Δt_B to spadki temperatury po stronie powietrza jak i cieczy. Oczywiście jest

$$T - t_0 = \Delta t_A + \Delta t_B \quad [\text{IV-340}]$$

gdzie T — temperatura cieczy w danej chwili, zaś t_B — powietrza otaczającego.

Analogiczne rozważania prowadzą do wyniku

$$\tau = \frac{M \cdot c}{F \cdot B \cdot m} \left(\frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{m+1}} \left[\frac{1}{(T_k - t_0)^m} - \frac{1}{(T - t_0)^m} \right] \quad [\text{IV-341}]$$

gdzie T_k — początkowa temperatura cieczy w zbiorniku.

g. Izolacja cieplna. Współczynnik przenikania dla rury otaczanej warstwą izolacji o grubości δ , przewodnictwa λ może być przedstawiony analogicznie jak przy przewodzeniu ciepła przez 3-warstwową powierzchnię rurową [IV-53]. Licząc na wewnętrzną powierzchnię izolacji d (i pomijając opór cieplny samej rury metalowej jako znikomy) mamy

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda/\delta} \left(\frac{d}{D_m} \right) + \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{d}{D} \right) \quad [\text{IV-342}]$$

gdzie α_1 współczynnik wnikania przez konwekcję dla płynu wewnątrz rury, α_2 — współczynnik konwekcji naturalnej strat ciepłych do otoczenia. Przez D_m — określamy średnią logarytmiczną wewnętrzną i zewnętrzną średnicy izolacji

$$D_m = \frac{D - d}{\ln(D/d)} \quad [\text{IV-343}]$$

Uwzględniając, że różnica $(D - d)$ to dwukrotna grubość izolacji 2δ , strata ciepła dq — odpowiadające różniczkę długości rury dL , lub powierzchni różniczkowej rury, $(\pi d \cdot dL)$ wynosi

$$\frac{dq}{dL} = \frac{\pi (t_1 - t_2)}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{2\lambda \ln(D/d)} + \frac{1}{\alpha_2 D}} \quad [\text{IV-344}]$$

gdzie $(t_1 - t_2)$ to ogólny spadek temperatury między płynem w rurce i otaczającym powietrzem.

Równanie to daje zależność między stratami ciepła (na jednostkę długości rury o średnicy d) i średnicą zewnętrzną izolacji D . Ze wzrostem

D — wartość straty ciepła maleje. Jednakże przy bardzo małych wartościach d (np. druty, przewody elektryczne), może wystąpić wzrost strat przy zwiększeniu D , aż do pewnej średnicy krytycznej D_k . Wartość jej można określić różniczkując ostatnie wyrażenie (dq/dL) względem D i przyrównując pochodną do zera. Stąd znajduje się

$$D_k = \frac{2\lambda}{\alpha_2} \quad [\text{IV-345}]$$

Jest to wartość na ogół mała, gdy zwykle średnica rur $d > D_k$. Zjawisko to jest wykorzystane w elektrotechnice, gdzie przy odpowiednim zaizolowaniu przewodów zwiększa się straty ciepła (zapobiegając ich przegrzaniu).

Ekonomiczna grubość izolacji odpowiada minimum kosztów. Koszt produkcyjny oznacza wartość ciepła utraconego z jednostki długości przewodu w ciągu roku

$$K_p = Y \cdot C_q \cdot \left(\frac{dq}{dL} \right) \quad [\text{IV-346}]$$

gdzie straty (dq/dL) określa się z poprzedniego równania, Y — oznacza czas pracy rury w ciągu roku, zaś C_q — cenę jednostki ciepła utraconego.

Można obliczyć tę pozycję dla kilku grubości izolacji. Koszt inwestycyjny jest zwykle proporcjonalny do grubości izolacji

$$K_i = a(c_i \delta + c_s) \quad [\text{IV-347}]$$

gdzie a — stopa roczna amortyzacji (określona z przewidzianego czasu, egzystencji rurociągu), $c\delta$ — cena jednostki długości izolacji (c_i — wys. proporcjonalności), c_s — koszty stałe na jednostkę długości (np. montaż).

Suma tych kosztów $(K_i + K_p)$ posiada minimum odpowiadające optymalnej grubości izolacji δ_0 .

Możliwe jest również analityczne obliczenie δ_0 za pomocą pochodnej sumy kosztów. W analogiczny też sposób można określić optymalną grubość na ścianie płaskiej.

h. Regeneracja ciepła. Do ładunku sypkiego lub porowatego, o początkowo równomiernej temperaturze T_x , dopływa gaz z prędkością masową G i w temperaturze t_0 . Po dowolnym czasie τ w miejscu odległości x od wlotu gazu będzie miał temperaturę t , zaś ładunek T (rys. IV-41). Zależność tych temperatur od miejsca i czasu można określić. W czasie $d\tau$ — ciepło pobrane przez strumień gazu (na jednostkę przekroju poprzecznego przy zagrzaniu gazu wynosi

$$d^2Q = C_p \cdot G \cdot dt \cdot d\tau \quad [\text{IV-348}]$$

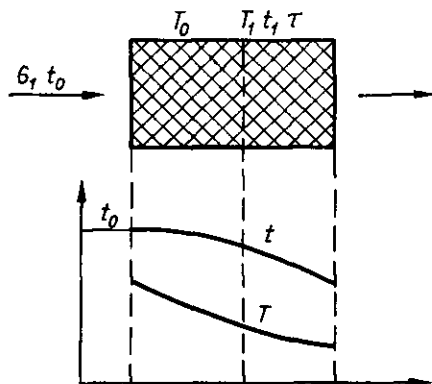
gdzie dt — oznacza zmianę temperatury gazu na odcinku dx jego drogi.

Ciepło oddane przez ciało stałe (równe poprzedniemu) można wyrazić następująco

$$d^2Q = -C_s \cdot \varrho_s (1 - \varepsilon) dx \cdot dT \quad [\text{IV-349}]$$

gdzie ε — porowatość ładunku, więc $(1 - \varepsilon) dx$ to objętość ciała stałego, ϱ_s — jego gęstości, C_s — jego ciepła właściwe, dt — zmiana temperatury ciała stałego.

Rys. IV-41. Zagrzewanie w ładunku porowatym



To samo ciało można też wyrazić równaniem przenikania

$$d^2Q = (\alpha \cdot a)(T - t) dx \cdot d\tau \quad [\text{IV-350}]$$

gdzie a — to powierzchnia właściwa ładunku (np. jednostka objętości), więc $(a \cdot dx)$ to powierzchnia fazy stałej.

Ten układ równań różniczkowych można scałkować otrzymując rozwiązanie w postaci funkcji

$$\frac{t - t_0}{t_0 - T_0} = \Phi(Y, Z) \quad [\text{IV-351}]$$

$$\frac{T - T_0}{t_0 - T_0} = \Psi(Y, Z) \quad [\text{IV-352}]$$

Gdzie przez Y i Z oznaczono następujące wyrazy:

$$Y = \frac{(\alpha \cdot a)}{C_p \cdot G} \cdot \tau \quad [\text{IV-353}]$$

$$Z = -\frac{(\alpha a)}{C_s(1 - \varepsilon)\varrho_s} \left(\tau - \frac{x}{u} \right) \quad [\text{IV-354}]$$

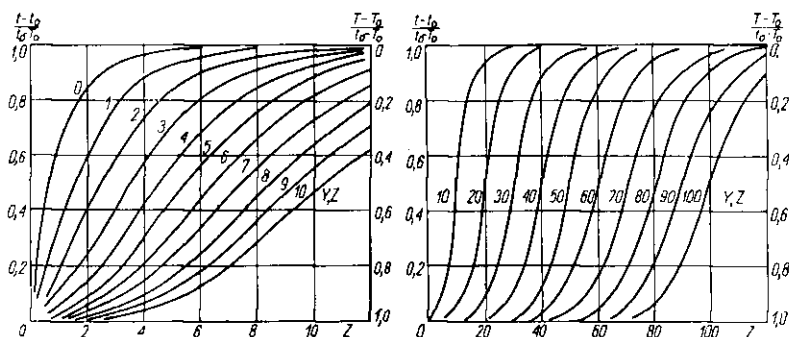
gdzie u — to prędkość pozorną przepływu gazu (obliczona z prędkości masowej G i gęstości gazu).

Charakter funkcji jest skomplikowany, ale sporządzone zostały wykresy (rys. IV-42) pozwalające odczytywać wprost wartości tej funkcji.

Współczynnik konwekcji najwygodniej podawać w postaci $(\alpha \cdot a)$ dla danego rodzaju ładunku. Stosuje się empiryczne równania Löffla

$$\alpha \cdot a = 1,815 \cdot \left(\frac{G}{d} \right)^{0,7} \text{ kcal/m}^3 \cdot \text{grad} \cdot \text{h} \quad [\text{IV-355}]$$

gdzie G — prędkość masowa pozorna (bez ładunku), d — średnica zastępcza ziarn wypełnienia.



Rys. IV-42. Wykres dla ogrzewania w ładunku porowatym

Należy też podkreślić, że w tym ujęciu pomija się przewodnictwo ciepła w fazie stałej w kierunku przepływu gazu.

Omawiany proces stanowi podstawę działania regeneratorów ciepła. W zasadzie regenerator to aparat wypełniony materiałem porowatym lub sypkim, przez który przedmucha się gaz gorący o temperaturze t_B przez czas τ_B , w ciągu którego materiał się nagrzewa. Następnie zmienia się dopływ i kierunek dopuszczając zimne powietrze o temperaturze t_A , w ciągu czasu τ_A , co powoduje wzrost temperatury powietrza i oziębienie ładunku. Następnie cały cykl się powtarza.

Przy obliczeniu aktualne są poprzednio podane 3 równania różniczkowe [IV-348—IV-350], które przez odpowiednie skojarzenia dają

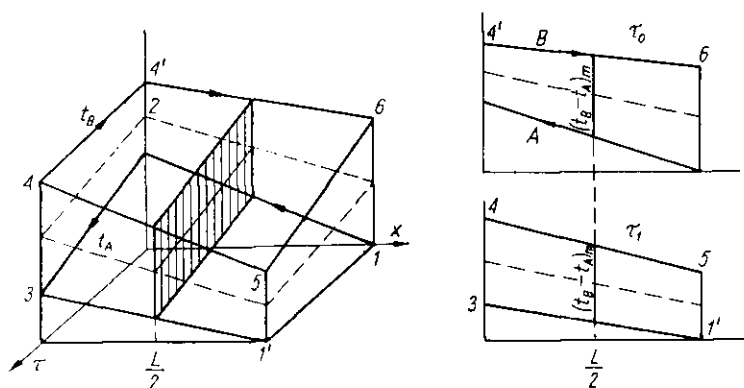
$$\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_\tau = \frac{\alpha \cdot a}{G \cdot C_p} \cdot (T - t) \quad [\text{IV-356}]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_x = \frac{\alpha \cdot a}{C_s (1 - \varepsilon) \rho_s} (t - T) \quad [\text{IV-357}]$$

Równania te są aktualne zarówno dla okresu nagrzewania jak i chłodzenia ładunku.

Przy obliczeniu wprowadza się jednak pewne uproszczenia. Dla długiego regeneratora L , przy podobnej pojemności cieplnej $(C_p \cdot G)$, współczynnikach $(\alpha \cdot a)$ i czasach τ dla obu czynników (nagrzewającego i chłod-

dzącego wypełnienie), stwierdzono, że przez cały czas cyklu w połowie długości regeneratora ($x = L/2$) można przyjąć, że różnica między temperaturą danego czynnika i wypełnienia ($t - T$) nie ulega zmianie. Z równania [IV-357] (wynika że $(\partial T / \partial \tau)_{x=L/2} = \text{const}$, a więc, że temperatura wypełnienia (a więc i gazu) zmienia się w miejscu $x = L/2$ proporcjonalnie do czasu. W przybliżeniu można ten wniosek rozciągnąć na cały regenerator. Analogiczne uproszczenie przyjmuje też liniowe zmienności temperatur gazu i ładunku z odległości. Schematy zmian temperatur gazu gorącego t_B , powietrza t_A i ładunku T w czasie τ i z odległością x przedstawiono na rys. IV-43. Linia (1, 2) to nagrzanie powietrza w momencie



Rys. IV-43. Schemat regeneracji ciepła

początkowym. (1', 3) w — końcowym cyklu nagrzania (zmiany z odległością). Linie (1, 1'), (2, 3) to zmiany temperatur powietrza w ciągu nagrzania na wlocie ($t_1 = t'_1 = \text{const}$) i na wylocie. Analogicznie linie (4, 5) i (4', 6) ilustrują zmiany temperatur gazu gorącego z odległością na początku i końcu okresu nagrzania. Linia (4', 4') to stała temperatura tego gazu na wlocie, zaś linia (5, 6) to zmienność w czasie temperatur gazu na wylocie z regeneratora. Analogicznie linie przerywane ilustrują zmiany temperatur ładunku w czasie i przestrzeni.

Przy prostoliniowych założeniach można scałkować równanie [IV-356] otrzymując dla powietrza

$$Q = (\alpha_A \cdot a) \cdot (T - t_A)_m \cdot V \cdot \tau_A \quad [\text{IV-358}]$$

gdzie $(T - t_A)_m$ — to średnia arytmetyczna różnica temperatur $(T - t_A)$ na obu końcach aparatu w dowolnej chwili, lub w dowolnym miejscu dla chwili początkowej i końcowej, zaś V — to objętość regeneratora.

Analogicznie można ułożyć równanie dla gazu B

$$Q = (\alpha_B \cdot a) (t_B - T)_m \cdot V \cdot \tau_B \quad [\text{IV-359}]$$

Z obu tych równań otrzymamy wynik

$$Q = \left[\frac{1}{\frac{1}{(\alpha_A a) \tau_A} + \frac{1}{(\alpha_B a) \tau_B}} \right] V (t_B - t_A)_m \quad [\text{IV-360}]$$

W równaniu tym $(t_B - t_A)_m$ to średnia arytmetyczna różnic temperatur między gazem i powietrzem najdogodniej dla obu końców aparatu w jednym ze skrajnych momentów τ_0 lub τ_1 (linie grube na rys. IV-43).

Mianownik ostatniego równania może być określony jako współczynnik (ka) . Uwzględniając jeszcze poprawkę na przewodnictwo w wypełnieniu w kierunku przepływu β mamy

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_A \tau_A} + \frac{1}{\alpha_B \tau_B} + \frac{1}{\beta} \quad [\text{IV-361}]$$

Stąd równanie regeneracji będzie miało prostą postać

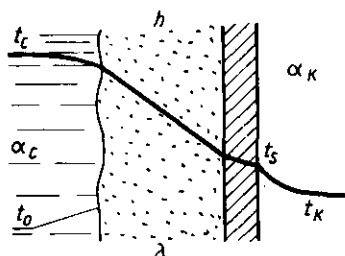
$$Q = (k \cdot a) \cdot V (t_B - t_A)_m \quad [\text{IV-362}]$$

Określenie poprawki β — stanowi osobne zagadnienie. Wzór Hausena przedstawia je w postaci

$$\frac{1}{\beta} = \left(\frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \right) \frac{\delta_s}{3\lambda_s} \quad [\text{IV-363}]$$

gdzie δ_s — zastępcza grubość elementu wypełnienia, równa stosunkowi czynnej objętości elementu do czynnej powierzchni.

i. Krzepnięcie i topnienie. Przypuśćmy, że w zbiorniku lub w rurze podczas przepływu cieczy, następuje jej krzepnięcie wskutek przepływu chłodzenia przez ściankę (rys. IV-44). Medium chłodzące ma temperaturę $t_K = \text{const}$ i odpowiedni współczynnik konwekcji α_K .



Rys. IV-44. Krzepnięcie cieczy

Ciecz ma temperaturę t_c i współczynnik konwekcji α_c . Temperatura krzepnięcia wynosi t_0 wskutek chłodzenia na ścianie narasta faza stała o grubości warstwy h — zależnej od czasu procesu i przewodnictwa λ .

W tej warstwie występuje spadek temperatury tak, że temperatura ścianki t_s — też zmienia się z czasem. Opór cieplny samej ścianki można pominąć.

Ilość ciepła dQ jaką pobiera mechanizm chłodzący w ciągu czasu $d\tau$ (licząc na jednostkę powierzchni ściany) może być wyrażona równaniem

$$dQ = \alpha_k (t_s - t_k) d\tau \quad [\text{IV-364}]$$

To samo ciepło jest przewodzone w danej chwili przez warstwę skrzepu

$$dQ = \frac{\lambda}{h} (t_0 - t_s) \cdot d\tau \quad [\text{IV-365}]$$

Ciepło to powstaje przez zsumowanie się trzech pozycji cieplnych: a) ciepła oddanego przez ciecz przez konwekcję, b) ciepła krzepnięcia warstewki skrzepu o grubości dh , oraz c) ciepła oddanego przez tę warstwę wskutek obniżania się przeciętnej temperatury skrzepu. Oznaczając przez r_s — ciepło krzepnięcia mamy

$$dQ = \alpha_c (t_c - t_0) d\tau + r_s \cdot \varrho \cdot dh + \varrho \cdot c_s d \left[\frac{(t_0 - t_s) h}{2} \right] \quad [\text{IV-366}]$$

W czasie różniczkowym $d\tau$ obniża się nieco temperatura ścianki t_s . Średnia zaś temperatura warstwy w tym momencie jest $(t_0 + t_s)/2$, a wartość cieplna $c_s \cdot h (t_0 + t_s)/2$.

Występują tu zmienne τ , h , t_s . Można jednak t_s — wyeliminować za pomocą równań [IV-364] i [IV-365], skąd wynika

$$h = \frac{\lambda (t_0 - t_s)}{\alpha_k (t_s - t_k)} \quad [\text{IV-367}]$$

Stąd też można określić różniczkę dt_s

$$dt_s = - \frac{\alpha_k}{\lambda} \frac{(t_w - t_k)^2}{t_s - t_k} dh \quad [\text{IV-368}]$$

Wyeliminowanie zmiennej t_s z układu równań różniczkowych pozwala ułożyć jedno równanie przedstawiając zależność między grubością warstwy h i czasem krzepnięcia. Oznaczając następująco bezwymiarowe ułamki stałe $A = \alpha_c (t_c - t_0) / \alpha_k (t_0 - t_k)$, $B = C_s (t_0 - t_k) / 2 r_s$, oraz bezwymiarowe ułamki zmienne, $X = \alpha_k h / \lambda$, oraz $Y = \alpha_k^2 (t_s - t_k) \tau / r_s \varrho \lambda$, skąd otrzymamy równanie różniczkowe [IV-368] można przedstawić w następującej postaci

$$dY = \left[\frac{(1+B)(1+X)}{(1-A)(1+X)} - \frac{B}{(1+X) - A(1+X)^2} \right] dX \quad [\text{IV-369}]$$

Równanie to można scałkować otrzymując

$$Y = -\frac{1}{A^2} \ln \left(1 - \frac{AX}{1-A} \right) - \frac{X}{A} - B \left[\left(\frac{1}{A^2} - 1 \right) \ln \left(1 - \frac{AX}{1-A} \right) + \frac{X}{A} + \ln(1+X) \right] \quad [\text{IV-370}]$$

co wyraża zależność między τ i h . Wyrażenie to dąży asymetrycznie $Y \rightarrow \infty$ dla X maksymalnego (gdy wyrażenie w nawiasie pod znakiem pierwszego logarytmu będzie równe zero) skąd wynika

$$X_m = \frac{1}{A} - 1 \quad [\text{IV-371}]$$

czemu odpowiada graniczna grubość warstwy skrzepu h_m po czasie $\tau \rightarrow \infty$

$$h_m = \left(\frac{t_0 - t_k}{t_c - t_0} \right) \frac{\lambda}{\alpha_c} - \frac{\lambda}{\alpha_k} \quad [\text{IV-372}]$$

Przy tej grubości warstwy h_m — może ona przewodzić ciepło równe ciepłu, które oddaje ciecz do warstwy skrzepu

$$\frac{1}{\frac{1}{\alpha_k} + \frac{h_m}{\lambda}} \cdot (t_0 - t_k) = \alpha_c (t_c - t_0) \quad [\text{IV-373}]$$

Stąd otrzymamy również poprzednie wyrażenie na h_m .

Inny przypadek krzepnięcia ma miejsce, gdy krople cieczy o promieniu R i temperaturze topnienia t_0 znajdują się w strumieniu płynu chłodzącego (powietrze, inna ciecz) o temperaturze t_g , oraz współczynniku konwekcji α .

W pewnym momencie wewnątrz kropki powstaje strefa ciepła o promieniu r_0 , otoczona skrzepem o przewodnictwie λ . Natężenie ciepła q oddanego do medium chłodzącego z powierzchni kuli ($4\pi R^2$) wynosi

$$q = \alpha \cdot (t_k - t_g) \cdot 4\pi R^2 \quad [\text{IV-374}]$$

gdzie t_k — to temperatura powierzchni kuli.

To samo ciepło można wyrazić równaniem przewodnictwa przez warstewkę skrzepu

$$q = -\lambda \cdot \frac{dt}{dr} \cdot 4\pi r^2 \quad [\text{IV-375}]$$

Wreszcie to samo ciepło oddaje krzepnącą ciecz zamarzającą w postaci warstewki o grubości dr_0 i powierzchni ($4\pi r_0^2$), a więc

$$q = -4\pi r_0^2 \cdot \rho \cdot s \cdot \frac{dr_0}{d\tau} \quad [\text{IV-376}]$$

gdzie s — ciepło krzepnięcia, ρ — gęstość cieczy.

Otrzymujemy układ równań, przy czym przez całkowanie w granicach (r_0, t_0) , (R, t_g) , można określać zmienną temperaturę powierzchni kropli

$$t_k = t_g + \frac{t_0 - t_g}{1 + \frac{\alpha R}{\lambda} \left(\frac{R}{r_0} - 1 \right)} \quad [\text{IV-377}]$$

Uwzględniając ten wynik w pierwszym równaniu i kojarząc je z trzecim mamy równanie różniczkowe dające zależność między r_0 i τ

$$\frac{\alpha(t_0 - t_g)R^2}{1 + \frac{\alpha R}{\lambda} \left(\frac{R}{r_0} - 1 \right)} = -\varrho \cdot S \cdot r_0^2 \frac{dr_0}{d\tau} \quad [\text{IV-378}]$$

Całkując to równanie w granicach r_0 do $(R \text{ do } 0)$ otrzymamy czas całkowitego zakrzepnięcia kropli

$$\tau = \frac{\varrho \cdot S \cdot R}{\alpha(t_0 - t_g)} \left(\frac{1}{3} + \frac{\alpha R}{6 \cdot \lambda} \right) \quad [\text{IV-379}]$$

Oczywiście współczynnik konwekcji α zależy od warunków procesów hydrodynamicznych. Można go wyrazić równaniem Frösslinga

$$\text{Nu} = 2 + 0,55 \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \quad [\text{IV-380}]$$

gdzie liczby Nu, Re — wyrażone są z pomocą średnicy kropli i prędkości względnej w płynie.

W przypadku topnienia ciała stałego we własnym stopie o odpowiednio wysokiej temperaturze t_c obliczenie jest proste o ile możemy założyć, że cała bryła ma stałą temperaturę równą temperaturze topnienia t_0 . Wówczas ciepło pobrane przez konwekcję jest zużyte wyłącznie na topnienie bryły (nie ma skomplikowanego, nieustalonego dogrzewania bryły). Przyjmując bryłę kształtu kulistego powierzchni F , w danej chwili ciepło pobrane przez nią w czasie $d\tau$ — można przedstawić równaniem

$$dQ = \alpha \cdot F(t_c - t_0) \cdot d\tau = F \cdot dr \cdot \varrho \cdot r_s \quad [\text{IV-381}]$$

gdzie $(F \cdot dr)$ to objętość warstwy stopionej w czasie $d\tau$.

Stąd równanie to można scałkować otrzymując czas topnienia kuli

$$\tau = \frac{\varrho \cdot r_s}{(t_c - t_0)} \cdot R \quad [\text{IV-382}]$$

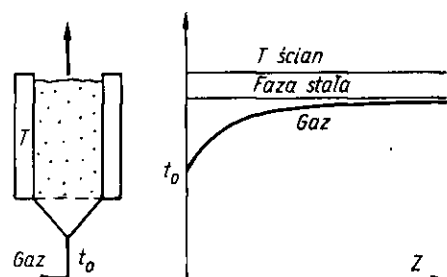
To uproszczone ujęcie ma tym mniejszy błąd, im większe jest przewodnictwo temperaturowe bryły $(\lambda/c\varrho)$.

j. Ciepło przy fluidacji. Przy przepływie gazu przez ładunek fluidalny ogrzewany przeponowo parą grzejną o temperaturze T (rozkład temperatur z wysokością ma charakter przedstawiony na rys. IV-45). Tempe-

ratura gazu (zimnego) szybko rośnie w dolnej części aparatu, zbliżając się asymptotycznie do temperatury ścianki. Temperatura zaś fazy stałej wykazuje większą równomierność. U wylotu z układu temperatury obu faz są niemal równe. Współczynnik średni przenikania ciepła

$$\alpha_m = \frac{q}{\Delta t_m F} \quad [\text{IV-383}]$$

może być oparty na średniej różnicy temperatur między ścianką i gazem α lub między ścianką z fazą stałą α_n . Stąd dwa rodzaje tych współczyn-



Rys. IV-45. Wnikanie ciepła przy fluidyzacji

ników. Również różnica temperatur Δt_m może być średnią całkową lub też umownie średnią logarytmiczną różnic na początku i końcu układu. Należy przestrzegać, aby przy stosowaniu współczynnika α wiedzieć jakiej zdefiniowanej różnicy temperatur to dotyczy, gdyż tylko wówczas można obliczyć natężenie strumienia ciepła z jednostki powierzchni grzejnej

$$\frac{q}{F} = (\alpha_m \cdot \Delta t_m) \quad [\text{IV-384}]$$

Ze względów praktycznych (analogia z przepływem przez pustą rurę) można stosować średnią logarytmiczną różnic temperatur gazu i ścianki i stąd odpowiedni współczynnik średni α_{lg} .

Przykładowe, oznaczone empirycznie (27) wartości α_{lg} mogą być przedstawione równaniem typu

$$\lg = A \cdot \varphi^m \cdot d^n \cdot (G - G_k)^p \quad [\text{IV-385}]$$

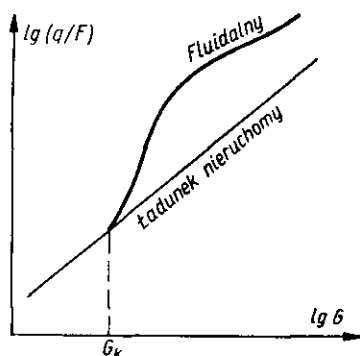
gdzie φ — czynnik kształtu, d — średnia zastępcza, G_k — krytyczna masowa prędkość przepływu.

Dla zakresu G/G_0 ($1,05 \div 1,08$) i średnic d ($0,163 \div 0,590$ mm), współczynniki $A = 55$, $m = 0$, $n = 0,468$, $p = 0,52$, zaś dla zakresu ziarn d ($1,00 - 2,16$ mm), jest: $A = 50$, $m = -0,54$, $p = 0,27$.

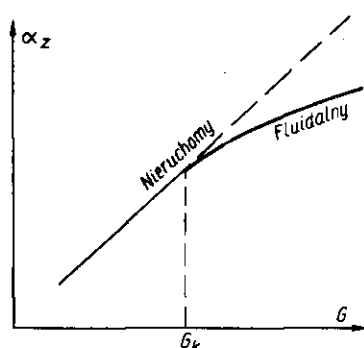
W literaturze można znaleźć szereg danych dla tak rozmaicie zdefiniowanych współczynników wnikania ciepła. W większości są to współczynniki oparte na średniej całkowitej różnicy temperatur, wymagające znajo-

mości rozkładu temperatur gazu (dla obliczenia Δt_m , a więc mało przydatne praktycznie).

Na ogół współczynniki α_m są znacznie wyższe niż dla przepływu przez warstwę nieruchomą. Jest to jednak pozór, gdyż w układzie fluidalnym występuje (pomijając bliskość dna) bardzo mała różnica temperatur Δt (między ścianką i gazem). Stąd miarodajny jest raczej iloczyn ($\alpha_m \Delta t_m$), czyli obciążenie powierzchni grzejnej (rys. IV-46). Okazuje się, że w układzie fluidalnym obciążenie powierzchni jest tylko nieco większe niż przy przepływie przez ładunek nieruchomy. Zaletą układu fluidalnego nie jest więc wielka wydajność cieplna, ale równomierność temperatury w ładunku ciała stałego.



Rys. IV-46. Współczynniki ścianka—układ przy fluidyzacji



Rys. IV-47. Współczynniki gaz—ziarna przy fluidyzacji

Różnica temperatur Δt — między ścianką i gazem szybko maleje już w dolnej części układu (rys. IV-45), a w głównej jego części ma wartości niewielkie. Ponieważ lokalny współczynnik wnikania powinien być jednakowy na całej wysokości, więc górne części powierzchni ścianki mają małe obciążenia lokalne (q/F). Stąd też wynika, że ze wzrostem wysokości układu fluidalnego średnie obciążenie powierzchni grzejnej (q/F) musi maleć. Nie opłaca się zatem stosować zbyt wysokich ładunków w aparatach fluidalnych.

Analogiczne zależności dotyczą też przenikania ciepła między powierzchnią grzejnika zanurzonego w fazie fluidalnej i przepływającym gazem.

Osobne zagadnienie stanowi problem przenikania ciepła między gazem i ziarnami ładunku (np. w aparacie adiabatycznym). Jak wskazano na rys. IV-45 różnica temperatur między gazem i ziarnami szybko maleje niemal się zrównując u wylotu z aparatu. Ogólnie współczynniki przeni-

kania ciepła między gazem i ziarnami można przedstawić równaniem empirycznym

$$\alpha_z = c \cdot G^a \cdot d^b \quad [\text{IV-386}]$$

gdzie wykładnik $b = 0,3 \div 0,5$ wskazuje na wzrost α_z — przy zwiększeniu średnic ziarna.

Wartości a są zawarte w zakresie $(1,3 \div 1,7)$, a więc ma miejsce pewien wzrost α_z przy zwiększeniu średnic ziarna. W porównaniu ze współczynnikami dla ładunku nieruchomego współczynniki w układzie fluidalnym są na ogół mniejsze (rys. IV-47) co można tłumaczyć mniejszą burzliwością gazu lub też tworzeniem się pęcherzy w układzie fluidalnym, którym ucieka część gazu (bez dobrego kontaktu z ziarnami).

Interesujący jest wreszcie przykład fluidalnego wymiennika ciepła, gdzie w sposób ciągły dopływa ciało stałe o temperaturze t_0 , zaś gaz dopływa w temperaturze T_0 , a odpływa w temperaturze T_1 . Natężenie przepływu ciała stałego jest w_s , zaś gazu w . Przez c_s i c określamy ciepło właściwe ciała stałego i gazu, α — to współczynnik konwekcji między gazem i ziarnami, zaś λ — przewodnictwo właściwe ziarn o promieniu R .

Układ taki został matematycznie rozwiązany (28) dając wynik, który w postaci uproszczonej jest następujący

$$\frac{w_s c_s (t_0 - T_1)}{w \cdot c (T_1 - T_0)} \cong 1 + \frac{w_s c_s \rho_s R}{3W \cdot \alpha} \quad [\text{IV-387}]$$

Skąd można znaleźć temperaturę T_1 gazu odlotowego (W — to masa ładunku).

Temperatura ciała stałego opuszczającego wymiennik może być obliczona z równania bilansu

$$t_1 = t_0 - \frac{w \cdot c}{w_s c_s} (T_1 - T_0) \quad [\text{IV-388}]$$

Fluidalne wymienniki mogą być stosowane do ogrzewania i chłodzenia ciał sypkich.

k. Specjalne metody ogrzewania i chłodzenia. Ogrzewanie elektryczne oporowe polega najczęściej na przepływie gazu o temperaturze wlotowej t_1 , przez grzejnik (rys. IV-48) gdzie elektryczna grzałka ma temperaturę (T, t) , zaś dobrze zaizolowana ściana grzejnika od wewnętrznej strony ma temperaturę t_s . Temperatura gazu odlotowego równa jest t_2 , a natężenie jego przepływu W .

Jeżeli nie ma strat w układzie wówczas całe ciepło wytworzone przez grzałkę musi pobrać gaz

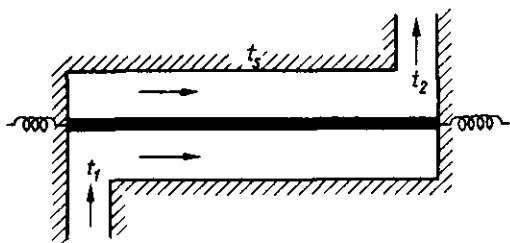
$$q = W \cdot C_p (t_2^1 - t_1) \quad [\text{IV-389}]$$

Grzałka oddaje to ciepło przez promieniowanie do ścianki oraz przez konwekcję do gazu

$$q = \sigma(T^4 - T_s^4) \varphi \cdot F + \alpha(t - t_g) \cdot F \quad [\text{IV-390}]$$

gdzie t_g — średnia temperatura gazu (w przybliżeniu średnia arytmetyczna temperatur t_1 i t_2).

Rys. IV-48. Ogrzewanie oporowe



Ciepło pobrane przez promieniowanie, przez ściankę zostaje oddane przez konwekcję do gazu

$$\sigma(T^4 - T_s^4) \varphi \cdot F = \alpha_s(t_s - t_g) \cdot F_s \quad [\text{IV-391}]$$

Zwykle powierzchnia ścianki F_s — stoi w pewnej proporcji do powierzchni grzejnika F_1 czyli, że zamiast F_s można dać $(F \cdot \beta)$.

Jeżeli ustalimy pewną dopuszczalną dla danego materiału grzałki temperaturę (T, t) , wówczas z obu ostatnich równań znajdziemy dwie niewiadome t_s i F , a więc określimy jaką powinna być powierzchnia grzałki.

Czynnik emisyjny grzałki φ — zależy od jej kształtu i współczynników emisji grzałki ϵ i ściany ϵ_s . W przypadku grzałki w postaci prostego drutu lub pręta czynnik geometryczny jest równy jedności, więc

$$\varphi = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon} + \frac{F}{F_s} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - 1 \right)} \quad [\text{IV-392}]$$

W przypadku spirali grzejnej czynnik ten ulega dalszej redukcji, gdyż część promieniowania spirali pada na nią z powrotem. Zaleca się, mnożenie tej wartości [IV-392] przez wyraz $(1 - \epsilon d/c)$ gdzie d — średnica drutu grzejnego, c — skok spirali.

Natężenie zużytego ciała q jest równe zapotrzebowaniu mocy P (w tych samych jednostkach). Ale moc prądu jest związana z użytym napięciem U , oraz oporem R , znaną zależnością

$$P = \frac{U^2}{R} \quad [\text{IV-393}]$$

Opór elektryczny R — przewodnika przedstawia zależność

$$R = \varrho \cdot \frac{L}{F_0} \quad [\text{IV-394}]$$

gdzie ϱ — opór elektryczny właściwy, L — długość przewodnika, zaś F_0 — przekrój przewodnika. Stąd też wynika, że stosunek (L/F_0) dla danego grzejnika wynika z zapotrzebowania ciepła.

Z obliczonej poprzednio powierzchni grzejnika F wynika

$$F = B \cdot L \quad [\text{IV-395}]$$

gdzie B obwód elementu grzejnego (w kształcie taśma, drut) związany z jego przekrojem F_0 . Mając zatem ustalone wartości (L/F_0) , oraz $(B \cdot L)$ dla przewodnika, można określić jego długość L i przekrój lub inny wymiar poprzeczny.

Ogrzewanie pojemnościowe — polega na umieszczeniu bryły materiału (dielektryka) w szybkozmiennym polu elektrycznym powstałym między okładkami kondensatora przez który przepływa prąd wysokiej częstotliwości. Szybkim zmianom pola towarzyszą zmiany w dielektryku w pełni nieodwracalne (histereza). W wyniku tego jest powstawanie ciepła w całej masie bryły. Zaletą procesu jest niemal jednakowa temperatura w każdym miejscu bryły w przeciwieństwie do ogrzewania konwekcyjnego, gdzie występują silne gradienty temperaturowe często szkodliwe dla materiału (np. wskutek znacznej rozszerzalności cieplnej mogą powstawać silne naprężenia, a stąd i pękanie).

Moc prądu zmiennego wyraża równanie

$$P = U \cdot J \cos \varphi = \frac{U^2}{R} \cos \varphi \quad [\text{IV-396}]$$

gdzie φ — kąt międzyfazowy, J — natężenie prądu.

Opór w układzie pojemnościowym wyraża się następująco:

$$R = \frac{\sin \varphi}{2\pi \cdot n \cdot C} \quad [\text{IV-397}]$$

gdzie n — częstotliwość ziarn, C — pojemność kondensatora.

W przypadku kondensatora płaskiego C wyraża się równaniem

$$C = \frac{F \cdot D}{4\pi \cdot L} \cdot \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} \text{ faradów} \quad [\text{IV-398}]$$

gdzie F — powierzchnia płyty kondensatora (cm^2), L — ich odległość (cm), D — stała dielektryczna ośrodka między płytami ($1 \text{ farad} = 9 \cdot 10^{11} \text{ cm}$). Stąd moc prądu P — wyniesie

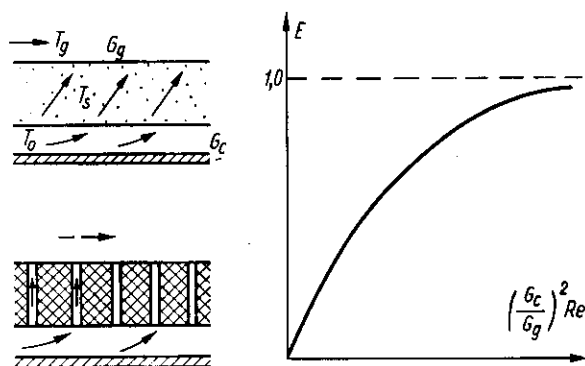
$$P = \frac{5}{9} \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{U}{L} \right)^2 \cdot (F \cdot L) n \cdot D \cdot \text{ctg } \varphi \text{ (wat)} \quad [\text{IV-399}]$$

Iloczyn $(D \cdot \text{ctg } \varphi)$ określamy mianem ε — czyli współczynnika strat danego dielektryku. Stąd wynika ilość wytworzonego ciepła w jednostce objętości

$$q = \frac{5}{9} \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{U}{L} \right)^2 n \varepsilon \text{ (wat/cm}^3\text{)} \quad [\text{IV-400}]$$

Zwykle daje się (U/L) nad (1000—2000) wat/cm, n (2—40) megacykli.

W przypadku konieczności chronienia ściany aparatu przed bardzo wysoką temperaturą, stosuje się chłodzenie transpiracyjne. Między ścianką i strumieniem gazu o bardzo wysokiej temperaturze T_g , ustawiona jest warstwa porowata, lub perforowana. Przez tę warstwę w przeciwnym kierunku do przewodzonego przez nią ciepła płynie zimny gaz lub ciecz



Rys. IV-49. Chłodzenie transpiracyjne

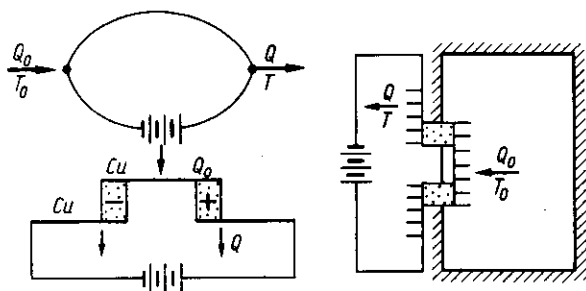
chłodząca o temperaturze T_0 . W wyniku ciepła pobranego przez ten płyn, temperatura warstwy porowatej od strony ściany ulega znacznemu obniżeniu do wartości T_s (rys. IV-49). Efektywność temperaturowa chłodzenia „transpiracyjnego” jest określona stosunkiem

$$\varepsilon = \frac{T_g - T_s}{T_g - T_0} \quad [\text{IV-401}]$$

W miarę zwiększenia przepływu gazu chłodzącego G_c (przy stałym przepływie) gazu gorącego G_g efektywność ta dąży do jedności. Można to przedstawić w postaci zależności od stosunku $(G_c/G_g)^2 \cdot Re$ — gdzie Re — odnosi się do przepływu płynu chłodzącego, którego charakter przedstawiono na rys. IV-49.

Chłodzenie termoelektryczne opiera się na uzyskaniu zjawiska Peltiera, a mianowicie przy przepływie prądu stałego przez dwa spojenia

różnych metali (rys. IV-50) lub półprzewodników w jednym z nich następuje pochłanianie ciepła Q_0 , a w drugim wydzielanie Q . Zależnie od warunków konwekcji i przewodzenia wytwarzają się temperatury T_0 i T w tych spojeniach. Metale tworzące ten układ muszą mieć różne współczynniki siły termoelektrycznej (stąd oznaczenie $+$, $-$). Przeważnie me-



Rys. IV-50. Chłodzenie termoelektryczne

tale te łączy się pośrednio przewodami miedzianymi, co ułatwia połączenie takiego układu z komorą (chłodnią), a również ułatwia pobranie i odbieranie ciepła Q_c i Q . Układ taki jest wykorzystywany do celów chłodniczych (pobieranie ciepła Q_0 z komory). Sprawność chłodzenia tego typu urządzenia jest nieco niższa niż w urządzeniach sprężarkowych.

Gdyby nie było przewodzenia ciepła i oporu elektrycznego, wtedy ilość ciepła pobranego Q_0 można by przedstawić równaniem

$$Q_0 = (\alpha_p - \alpha_n) T_0 \cdot i \quad [\text{IV-402}]$$

gdzie i — natężenie prądu, α_p , α_n — to współczynniki dla elementu ($+$, $-$). Uwzględniając przewodzenie proporcjonalne do różnicy temperatur $(T - T_0)$, oraz ciepło oporu elektrycznego (R_p, R_n) tych elementów mamy

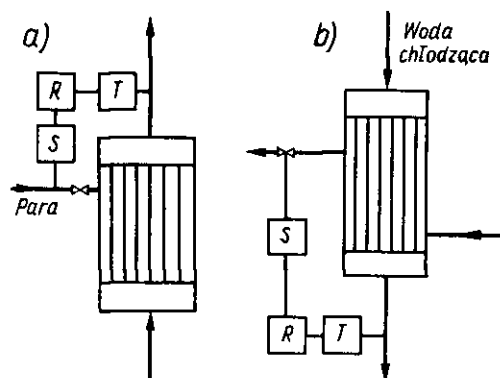
$$Q_0 = (\alpha_p - \alpha_n) T_0 i - \frac{1}{2} i^2 (R_p + R_n) - K(T - T_0) \quad [\text{IV-403}]$$

Ważne jest takie dobranie elementów aby były małe opory (R_p, R_n) , zaś duże różnice współczynników $(\alpha_p - \alpha_n)$ oraz słabe przewodzenie ciepła. Wymagania te spełniają najlepiej półprzewodniki.

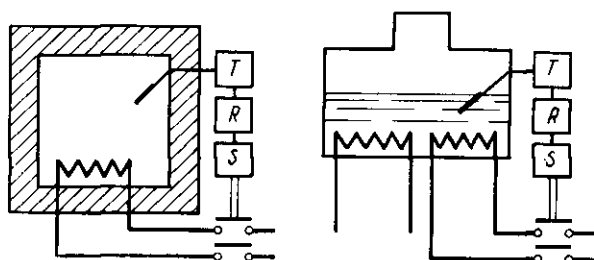
1. Regulacja automatyczna procesów cieplnych. Regulacja automatyczna procesów cieplnych sprowadza się zasadniczo do regulacji temperatury. W przypadku zagrzewacza parowego (rys. IV-51) regulacja polega na pomiarze temperatury cieczy zagrzewanej i stąd na regulacji dopływu pary, z czym związana jest ilość dopływającego ciepła, gdyż para jest

jego nośnikiem. W miarę zmian ilości lub temperatury wlotowej cieczy zagrzewanej, uwarunkowanych względami technologicznymi dopływ tej pary będzie doregulowany.

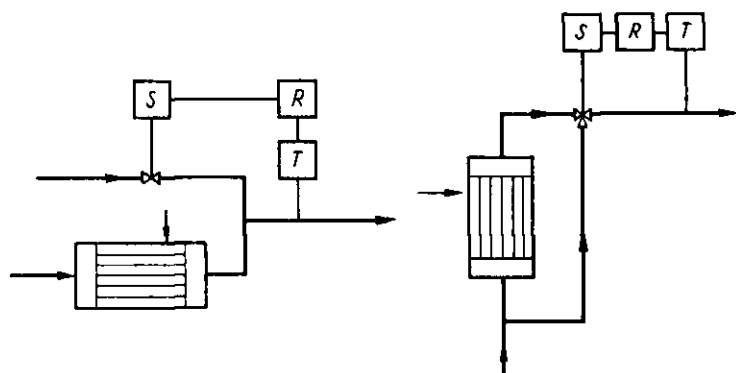
Rys. IV-51. Zasada automatycznej regulacji zagrzewaczy



W przypadku chłodnicy (rys. IV-51b) na zasadzie pomiaru temperatury cieczy chłodzącej na odlocie stosuje się regulację ilości przepływającej wody chłodzącej. W ten sposób zależnie od zmian technologicznych tej



Rys. IV-52. Automatyczna regulacja zagrzewanego zbiornika



Rys. IV-53. Automatyczna regulacja przez mieszanie

cieczy dopasowana jest ilość zużytej wody chłodzącej. Celem regulacji jest tu nie tyle idealna stabilizacja temperatury cieczy chłodzącej, ale oszczędność wody.

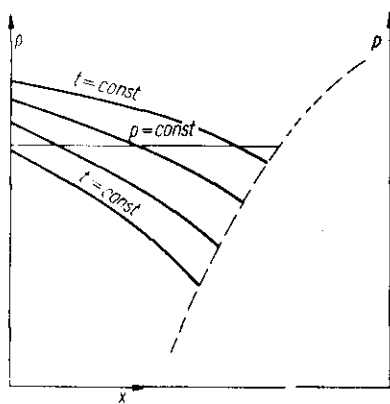
Schemat regulacji zbiorników, pieców jest przedstawiony (rys. IV-52), na przykładzie regulacji elektrycznej. Można regulować cały prąd grzejny, lub też tylko jeden z obwodów grzejnych.

Regulacja może też polegać na mieszaniu strumienia płynu ze strumieniem gorącym, lub też na zbocznikowaniu części płynu (rys. IV-53). Przy mieszaniu reguluje się strumień zimny, gdyż zmiana przepływu strumienia gorącego odbiłaby się zaraz na pracy zagrzewacza.

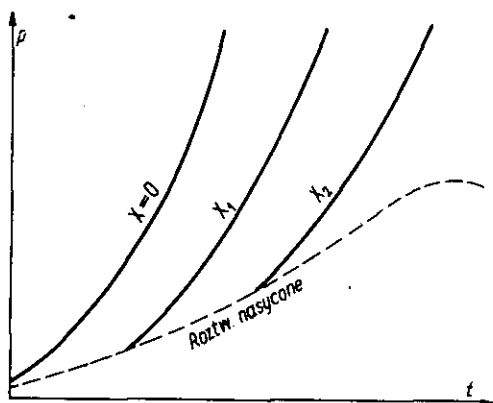
V. PROCESY PRZEMIAN FAZOWYCH

1. Zależność rozтворów

a. **Wykresy fazowe dla roztworu nielotnego ciała stałego.** Prężność pary nad roztworem maleje ze wzrostem jego stężenia. W przypadku niewielkich stężeń, obniżenie to w danej temperaturze jest proporcjonalne do ułamka ciała rozpuszczonego (prawo Raoult'a). Przy wyższych stężeniach występują odchylenia. Opierając się na danych doświadczalnych prężności pary, lub na obliczeniach np. według metody Duhringa (rozdz. III.1) można przedstawić pęk izoterm prężności par w zależności od ułamka molowego, lub stężenia ciała rozpuszczonego (rys. V-1). Możliwy jest też inny układ, a mianowicie pęk linii stałego stężenia (rys. V-2) w zależności od temperatury. Przebieg linii na tych wykresach jest ograniczony stanami roztworu nasyconego (linia przerywana).



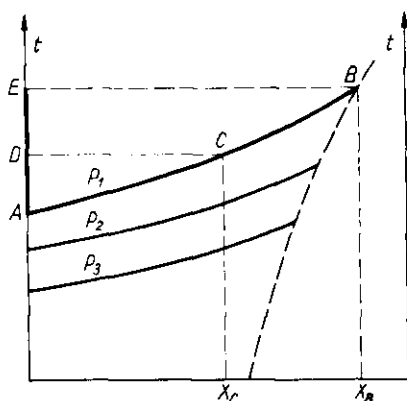
Rys. V-1. Izotermy dla roztworu



Rys. V-2. Prężności par nad roztworami

Prowadząc linię stałego ciśnienia ($p = \text{const}$) na wykresie izoterm można określić (z przecięć z tymi izotermami) temperatury wrzenia w zależności od stężenia pod określonym ciśnieniem (na rys. V-1). Wyniki te można przedstawić na osobnym wykresie (rys. V-3). Linia AB przedstawia izobarę P_1 . Wykres ten wskazuje, że roztwór o stężeniu X_c — ma temperaturę wrzenia odpowiadającą punktowi C. W stanie równowa-

gi z tym roztworem jest para przegrzana o stanie odpowiadającym punktowi D . Para nasycona pod ciśnieniem P_1 ma temperaturę odpowiadającą punktowi A (para nad czystym rozpuszczalnikiem $x = 0$). Stąd odcinek DA określa stopień przegrzania pary nad roztworem o stężeniu X_c . Najbardziej przegrzaną będzie para nad roztworem nasyconym X_B . Stan tej pary określa punkt E .



Rys. V-3. Izobary dla roztworów

Tak więc układ linii AB i AE określa izobarę równowagi P_1 , przy czym linia AB odnosi się do cieczy (stężenie cieczy w zależności od temperatury wrzenia), zaś linia AE do pary będącej w równowadze z tą cieczą. Dla innych ciśnień otrzymamy analogicznie krzywe cieczy przedstawiające temperatury wrzenia roztworów w zależności od stężenia pod tymi ciśnieniami.

b. Wykresy entalpowe dla roztworów. Przy określaniu entalpii roztworu trzeba zdefiniować stany odniesienia entalpii. Ponieważ interesują nas nie tylko różnice entalpii (efekty cieplne), stąd stany te można przyjmować dowolnie, a co więcej inny stan odniesienia można przyjąć dla rozpuszczalnika, a inny dla ciała rozpuszczonego.

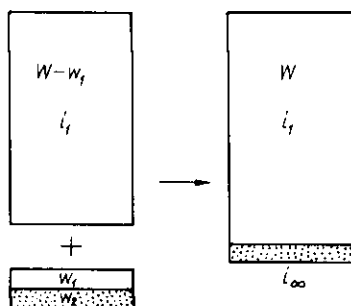
Zwykle dla rozpuszczalnika przyjmuje się ten stan przy temp. 0°C , zaś dla ciała rozpuszczonego stan nieskończonego rozcieńczenia w standardowej temperaturze (20°C , 18°C lub 25°C). Chodzi o to by nie wprowadzać do obliczeń własności fazy stałej.

Zasadniczy problem to wykreślenie izotermi podstawowej dla roztworu w tej temperaturze standardowej. Przypuśćmy, że do roztworu zawierającego W_1 kg, lub moli rozpuszczalnika i w_2 ciała stałego dodaje się dużą ilość rozpuszczalnika ($W - w_1$), gdzie $W \gg w_1$ (rys. V-4). Po zmieszaniu otrzymamy więc roztwór niemal nieskończenie rozcieńczony zawierający W — rozpuszczalnika, oraz w_2 — ciała stałego.

Mieszanie zachodziło w stałej temperaturze (20 °C) stąd może mieć miejsce efekt cieplny Q równy różnicy entalpii układu po zmieszaniu i_m , oraz entalpia składników przed zmieszaniem i_s

$$Q = i_m - i_s \quad [V-1]$$

Rys. V-4. Schemat rozcieńczenia



Entalpia roztworu przed zmieszaniem wynosiła i (wartość szukana) zaś rozpuszczalnika i_1 (na jednostkę masy). Stąd otrzymamy

$$i_s = i + (W - w_1)i_1 \quad [V-2]$$

Po zmieszaniu mamy dla roztworu nieskończone rozcieńczonego

$$i_m = Wi_1 + w_2 \cdot i_{\infty} \quad [V-3]$$

ale według definicji stanu podstawowego dla ciała stałego, jest $i_{\infty} = 0$. Uwzględniając to obliczymy efekt cieplny

$$Q = W \cdot i_1 - [i + (W - w_2)i_1] = w_1 \cdot i_1 - i \quad [V-4]$$

Jeżeli teraz przyjmiemy, że ilość roztworu przed zmieszaniem była równa 1 kg lub 1 molowi ($w_1 + w_2 = 1$), stąd symbole w_1 , w_2 można zastąpić ułamkami molowymi, lub masowymi x_1 , x_2 . Oznaczmy również przez q — efekt cieplny na 1 kg ciała stałego rozpuszczonego

$$q = \frac{Q}{x_2} \quad [V-5]$$

Wówczas otrzymamy równanie izotermi podstawowej

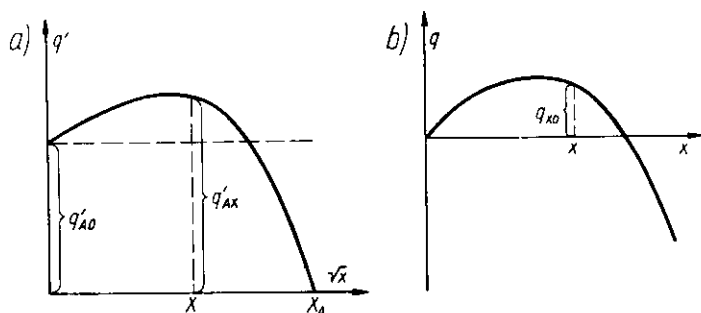
$$i = (1 - x) \cdot i_1 - qx \quad [V-6]$$

gdzie x — oznacza zawartość składnika rozpuszczonego ($x = x_2$).

Według tego równania można określać entalpie roztworów o stężeniu x , jeżeli znamy ciepło nieskończonego rozcieńczenia tego roztworu Q oraz entalpię rozpuszczalnika i_1 w temperaturze standardowej.

W literaturze termochemicznej można znaleźć dane ciepła rozcieńczania q' (na 1 kg ciepła rozpuszczonego) roztworu o określonym składzie x_1 do

składu dowolnego x . Wartości te oznaczane są w literaturze jako dodatnie w przypadku oddawania ciepła przez układ do otoczenia. Przedstawiając te dane (dla temperatury standardowej) w układzie (q', \sqrt{x}) mamy możliwość ekstrapolowania ich prostoliniowego do $x = 0$, gdyż wg teorii elektrochemii dla rozcieńczonych roztworów jest q' — proporcjonalne do \sqrt{x} (rys. V-5).



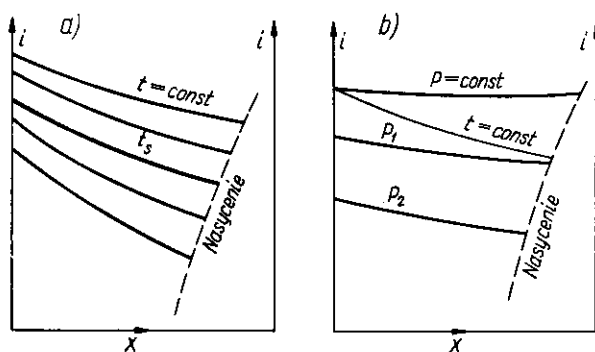
Rys. V-5. Ciepło rozcieńczania

Stąd dla dowolnego x' można odczytać q'_{Ax} — czyli ciepło rozcieńczania roztworu A do stężenia x oraz wyekstrapolowaną wartość q'_{A0} czyli ciepło nieskończonego rozcieńczenia roztworu A (do $x = 0$).

Różnica tych pozycji to ciepło nieskończonego rozcieńczenia roztworu x

$$q'_{x0} = q'_{A0} - q'_{Ax} \quad [V-7]$$

Uwzględniając też zmianę znaku w odniesieniu do rozważań technicznych, gdzie ciepło doprowadzone do układu traktujemy jako dodatnie,



Rys. V-6. Izotermy na wykresie entalpowym

można stąd określić wartość q_{x0} (równe: $-q'_{x0}$), i przedstawić je w zależności od x (rys. V-5). Otrzymany wykres podaje wartości ciepła nieskończonego rozcieńczenia, które możemy wykorzystać w równaniu izotermy

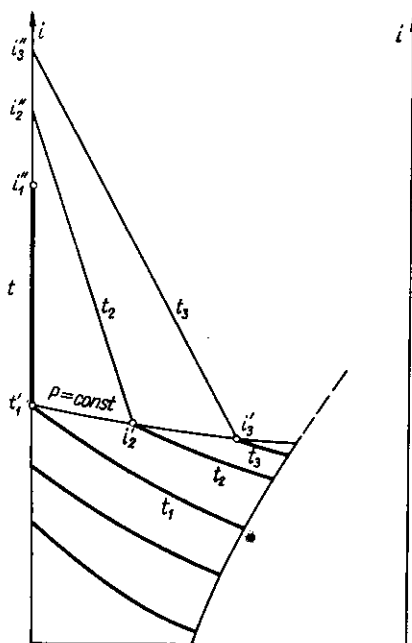
podstawowej. Dysponując entalpią rozpuszczalnika i_1 w temperaturze standardowej (np. 20 °C) względem stanu odniesienia dla rozpuszczalnika (0 °C), możemy na zasadzie tego równania $q = f(x)$, wykreślić przebieg izotermy podstawowej (rys. V-6a). Izoterma ta t_s jest ograniczona co wynika z rozpuszczalności fazy stałej podanej na wykresie fazowym. Zwykle jednak oblicza się tę izotermę dla stężeń większych (ekstrapolacja) w celu ułatwienia potem obliczeń innych izoterm.

Inne izotermy określa się za pomocą ciepła właściwego roztworu C_x — w zależności od stężenia. Dla określonego stężenia, różnica współrzędnej izotermy t — względem izotermy podstawowej t_s — wyrazi się następująco:

$$i - i_s = \int_{t_s}^t C_x dt \cong C_x (t - t_s) \quad [V-8]$$

W przypadku niewielkiej zależności C_x od temperatury można uniknąć całkowania. W ten sposób określamy inne współrzędne tej izotermy (dla innych stężeń). Analogicznie też wykreśla się izotermy dla innych temperatur. Oczywiście podają one entalpie na 1 kg roztworu.

Rys. V-7. Izotermy dla roztworu i pary



Przebieg krzywej nasycenia na tym wykresie opiera się na danych wykresu fazowego. Również w oparciu o wykres fazowy można na wykresie entalpowym z pękiem izoterm przedstawić przebieg izobar (rys. V-6b).

Dla określonego ciśnienia można też przedstawić wykres dla układu: roztwór — para rozpuszczalnika (rys. V-7). Dla temperatur t_1, t_2, t_3 i ciśnienia P można określić entalpię par rozpuszczalnika i_1'', i_2'', i_3'' . Pary te są w równowadze z roztworami o stanach i_1', i_2', i_3' . Linie proste (i_1, i_1'') (i_2, i_2'') (i_3, i_3'') — określają entalpie 1 kg mieszaniny roztworu, oraz pary z nim współistniejącej. Przy mieszaniu bowiem tych faz entalpia zmienia się proporcjonalnie do udziału składników (pary i cieczy).

c. Reguły wykresu entalpowego. Bilans materiałowy mieszania A kg roztworu o stężeniu X_A , (ułamek masowy) oraz B kg roztworu o stężeniu X_B ma następującą postać:

$$A + B = M \quad [V-9]$$

gdzie M — masa mieszaniny.

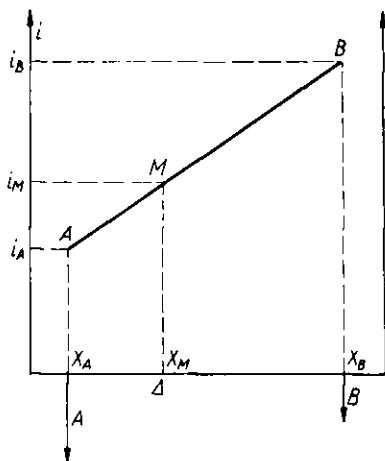
Bilans składnika rozpuszczonego przedstawi się równaniem

$$A \cdot X_A + B \cdot X_B = M \cdot X_M \quad [V-10]$$

gdzie X_M — stężenie powstałej mieszaniny. Eliminując z ostatniego równania M otrzymujemy po przekształceniu

$$B(X_B - X_M) = A(X_M - X_A) \quad [V-11]$$

Równanie to ma postać równania równowagi dźwigni o ciężarach A i B i ramionach $(X_B - X_M)$, oraz $(X_M - X_A)$ co można przedstawić na wykresie (rys. V-8).



Rys. V-8. Reguła linii prostej dla mieszania adiabatycznego

Reguła dźwigni aktualna zarówno dla mieszania jak i rozdziału bardzo ułatwia rachunki bilansu materiałowego.

Bilans cieplny mieszania adiabatycznego przedstawia równanie

$$A \cdot i_A + B \cdot i_B = M \cdot i_M \quad [V-12]$$

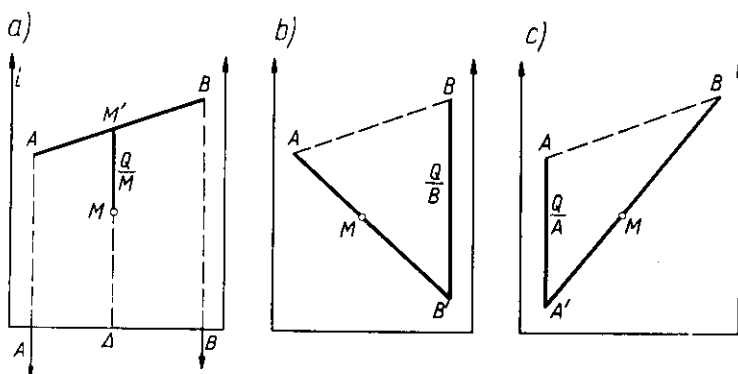
Zastępując tu M sumą $(A + B)$ otrzymamy również równania reguły dźwigni dla entalpii (ale przy mieszaniu tylko adiabatycznym)

$$B(i_B - i_M) = A(i_M - i_A) \quad [\text{V-13}]$$

Dzieląc obydwa równania dźwigni (dla składów i entalpii) otrzymamy

$$\frac{i_M - i_A}{X_M - X_A} = \frac{i_B - i_M}{X_B - X_M} \quad [\text{V-14}]$$

Jest to równanie linii prostej, i wskazuje, że punkt M na wykresie (X, i) leży na prostej łączącej punkty A i B . Jest to reguła linii prostej dla adiabatycznego mieszania, stanowiąca też ważne ułatwienie obliczeń cieplnych.



Rys. V-9. Reguła przeliczania ciepła

W przypadku mieszania nieadiabatycznego np. przy oddawaniu ciepła równanie entalpowe ma postać

$$Ai_A + Bi_B = M \cdot i_M + Q \quad [\text{V-15}]$$

Gdyby ciepło było doprowadzone, wówczas pozycja Q (dodatnia) figurowałaby po lewej stronie równania.

Oznaczmy przez i'_m — sumę entalpii i_m — oraz ciepła na 1 kg mieszaniny Q/M

$$i'_m = i_m + \frac{Q}{M} \quad [\text{V-16}]$$

Wówczas równanie bilansu cieplnego będzie miało postać:

$$Ai_A + Bi_A = M \cdot i'_m \quad [\text{V-17}]$$

Analogicznie jak dla mieszania adiabatycznego dojdziemy do reguły linii prostej dla p. p. A, B, M' (rys. V-9a). A więc od punktu M' znalezione z reguły linii prostej i reguły dźwigni odejmujemy wartość Q/M znajdując stan M mieszaniny.

Jeżeli jednak wyrażenie ciepła Q połączymy z wyrazem $(B \cdot i_B)$ przez oznaczenie

$$i_B' = i_B - \frac{Q}{B} \quad [V-18]$$

wówczas otrzymamy równanie

$$A i_A + B \cdot i_B' = M \cdot i_m \quad [V-19]$$

Stwierdzamy tu aktualność reguły linii prostej dla punktów A , B' , M . A więc od punktu B odkładamy „w dół” odcinek (Q/B) , znajdujemy punkt B' . Dalej z reguły linii prostej i reguły dźwigni znajdujemy punkt M (stan mieszaniny) na odcinku AB' (rys. V-19b).

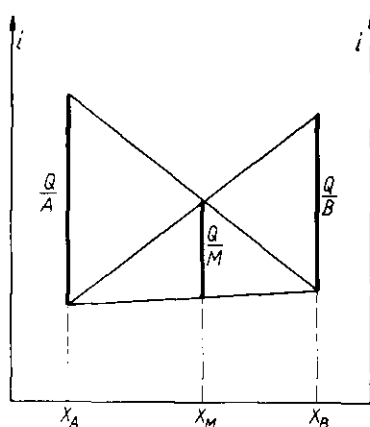
Wreszcie podstawienie

$$i_A' = i_A - \frac{Q}{A} \quad [V-20]$$

prowadzi do równania

$$A i_A' + B i_B = M \cdot i_m \quad [V-21]$$

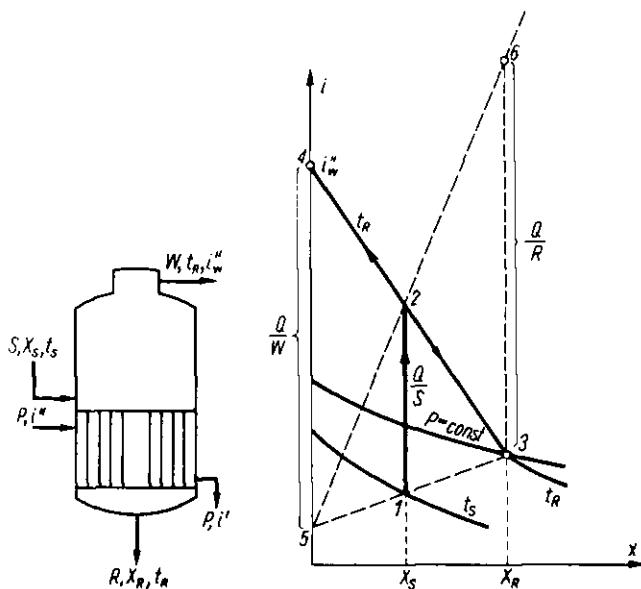
a więc do reguły linii prostej na odcinku $A'MB$ (rys. V-9c). Można więc od punktu A odłożyć „w dół” odcinek (Q/A) i z reguły dźwigni i linii prostej określić stan mieszaniny M na odcinku $A'B$.



Rys. V-10. Związek między ciepłami przemiany

Rozważania te dają prosty sposób graficzny przeliczenia efektu cieplnego towarzyszącego procesowi mieszania (lub rozdzielania) na jednostkę masy składników, lub mieszaniny. Jeżeli mamy efekt cieplny na kg składnika A (Q/A) jak wskazuje rys. V-10, wystarczy odłożyć w dowolnym miejscu dla x_A wartość (Q/A) , a dalej według wskazanej konstrukcji łatwo znajdziemy (Q/M) na linii $X_M = \text{const}$ oraz (Q/B) na linii $X_B =$

= const. Zależność między wielkościami (Q/A) , (Q/B) , (Q/M) — ujmując więc prosta konstrukcja geometryczna (reguła graficzna). Położenie odcinków (Q/A) , (Q/B) , (Q/M) , nie jest w żadnym stopniu związane z wartościami entalpii i_A , i_B , i_n (nie muszą być znane). Reguła ta ma duże znaczenie praktyczne.



Rys. V-11. Bilans wyparki jednodziałowej

d. Bilans wyparki jednodziałowej. Do wyparki (rys. V-11) dopływa S kg surówki o zawartości X_S — składnika rozpuszczonego. Wyparkę opuszcza R — kg roztworu zatężonego do X_R , oraz W kg oparów. Równanie bilansu ogólnego ma tu postać

$$S = R + W \quad [V-22]$$

zaś bilansu składnika rozpuszczonego

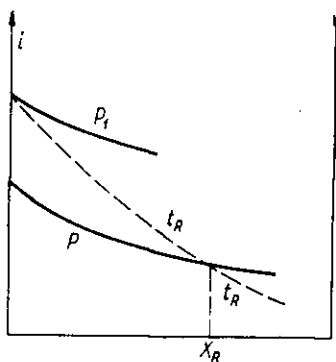
$$S \cdot X_S = R \cdot X_R \quad [V-23]$$

Eliminując z tych równań R — można obliczyć ilość oparów

$$W = S \left(1 - \frac{X_S}{X_R} \right) \quad [V-24]$$

Te ilości oparów są na ogół duże np. przy zatężeniu $S = 100$ kg roztworu o stężeniu $X_S = 0,05$ do stężenia $X_R = 0,50$ otrzymuje się oparów aż $W = 90$ kg.

Bilans cieplny przedstawia konstrukcja na wykresie rys. V-11. Surówka o składzie: X_s i temperatura t_s jest odparowana tak, że roztwór opuszczający skład ma X_R i temperaturę t_R . Tą samą temperaturę ma mieszanina cieczy i pary w wyparce, co daje położenie punktu 2. Odcinek (1, 2) oznacza ilość ciepła (Q/S) na 1 kg surówki. Punkt 3 oznacza stan roztworu stężonego, zaś 4 stan oparów. To samo ciepło ale na 1 kg oparów (Q/W) przedstawia według poprzednio podanej reguły odcinek (4, 5), zaś ciepło na 1 kg stężonego roztworu (Q/R) odcinek (3, 6).



Rys. V-12. Określenie spadku ciśnienia w wyparce

Wyparka jest ogrzewana parą wodną nasyconą. Ciśnienie tej pary musi być wyższe od ciśnienia panującego wewnątrz wyparki. Kondensat bowiem pary grzejnej musi mieć temperaturę nieco wyższą od temperatury roztworu wrzącego t_R . Przedłużając izotermę t_R — w zakresie cieczy aż do $X = 0$ (kondensat) znajdziemy przechodząc przez punkt ($X = 0$), t_R izobarę P_1 (rys. V-12). Ciśnienie pary musi być nieco wyższe od tej wartości (dla pokonania oporów konwekcji ciepła). A więc widoczne jest, że w wyparce musi występować różnica ciśnień między parą grzejną i oparami większa niż ($P_1 - P$).

Ilość zużytej pary grzejnej na 1 kg oparów (P/W) może być obliczona przez podzielenie ciepła (Q/W) z wykresu przez ciepło kondensacji pary grzejnej lub ($i'' - i'$):

$$\frac{P}{W} = \frac{Q/W}{i'' - i'} \quad [V-25]$$

gdzie iloczyn $P(i'' - i')$ oznacza też ilość ciepła doprowadzonego Q .

Jeżeliby surówka była podgrzana przed wejściem do wyparki do temperatury t_R , wówczas ilość ciepła (Q/W) będzie bliską ciepła kondensacji pary grzejnej ($i'' - i'$), skąd wynika, że ($P/W \cong 1$), czyli że na 1 kg oparów przypada 1 kg pary grzejnej.

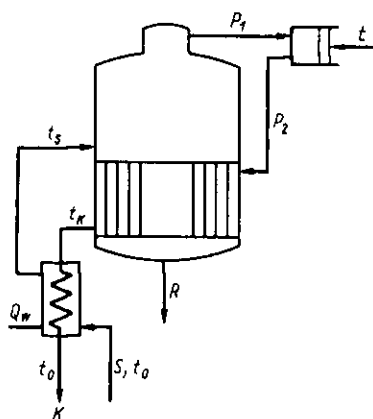
Wyparka może pracować w sposób ciągły lub periodyczny. Przy sposobie ciągłym w komorze znajduje się roztwór o stężeniu wysokim: X_R .

stąd o znacznej lepkości — a więc o względnie niskim współczynniku konwekcji α , co powoduje umiarkowaną intensywność parowania. Natomiast przy periodycznym odparowaniu lub półperiodycznym (ze stałym dopływem surowki), stężenie cieczy w komorze wyparki stopniowo wzrasta od X_s do X_R , a więc średni współczynnik konwekcji jest wyższy niż w procesie ciągłym. Również temperatura wrzenia w komorze stopniowo wzrasta od t_s do t_R a więc różnica średnia temperatur Δt pary grzejnej (stała) i cieczy w wyparce jest wyższa niż w procesie ciągłym. Stąd natężenie przepływu ciepła ($\alpha \Delta t$), a więc i średnia intensywność zateżenia będzie większa w procesie periodycznym.

Za pomocą wykresu można też rozwiązywać inne problemy np. zagrzewania roztworu przez bezprzeponowe wprowadzenie pary wodnej grzejnej. Towarzyszy temu wzrost temperatury i rozcieńczenie roztworu. Znając entalpię wprowadzonej pary, oraz entalpię roztworu zimnego, za pomocą reguły linii prostej i reguły dźwigni znajdziemy stan roztworu po zagrzaniu.

c. **Bilans wyparki mechanicznej.** Wyparka mechaniczna jest ogrzewana własnymi oparami po adiabatycznym ich sprężaniu od p_1 do p_2 , w celu podwyższenia ich temperatury (rys. V-13). Zwykle wyparka taka posiada wymiennik ciepła, gdzie kosztem ciepła kondensatu K zostaje podgrzany roztwór surowy S .

Rys. V-13. Schemat wyparki mechanicznej



Ponieważ ilość kondensatu K — jest mniejsza od ilości surowki, więc spadek temperatury kondensatu musi być większy niż wzrost temperatury surowki (rys. V-14). W przypadku dużej powierzchni wymiennika i dobrych warunków konwekcji można dojść do wyrównania temperatur na „zimnym” końcu wymiennika t_0 . W końcu „gorącym” jest temperatura kondensatu $t_k > t_s$ (t_s — temperatura gorącej surowki). W wymien-

niku przebiega więc proces typowo nieodwracalny (przepływ ciepła przy skończonej różnicy temperatur).

Temperatura surówki gorącej t_s może być znaleziona graficznie (rys. V-14). Znając ciśnienie p_2 (po kompresji) można znaleźć temperaturę t_K kondensatu (izoterma przechodząca przez punkt A o współrzędnych $(X = 0, p_2)$). Odcinek AB oznacza ciepło oddane w wymienniku przez 1 kg kondensatu podczas jego ochłodzenia do temperatury t_0 , (Q_w/K) . Ponieważ w wyparce zachodzi rozkład

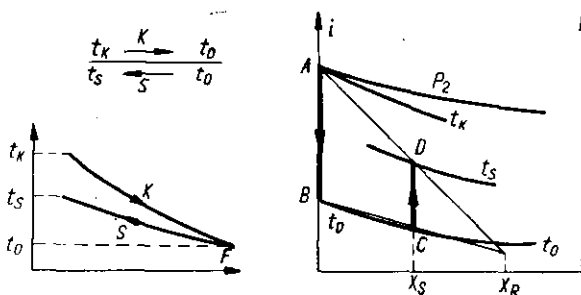
$$S = K + R \quad [V-26]$$

surówki S o składzie X_S — na roztwór stężony R ciała stałego („soli”) X_R , oraz kondensat K , więc aktualną jest poprzednio poznana reguła wykresu entalpowego. Więc odcinek CD oznacza to samo ciepło wymiennika na 1 kg roztworu surowego. Stąd izoterma przechodząca przez punkt D daje temperaturę zagrzanego roztworu przed wejściem jego do wyparki.

Zużycie pracy w wyparce może być znalezione z bilansu cieplnego (bez wymiennika)

$$S \cdot i_s + L = K \cdot i_k + R i_R \quad [V-27]$$

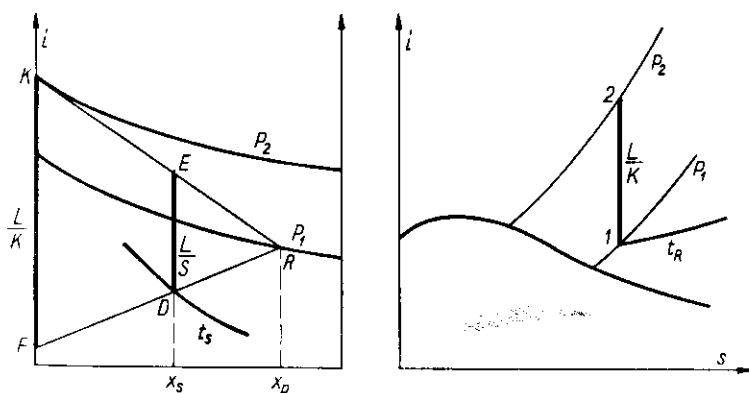
gdzie i_s — entalpia surówki wchodzącej do wyparki, i_k — entalpia kondensatu opuszczającego komorę wyparki, i_R — to entalpia zatężonego roztworu, a L — zużycie pracy w kompresorze.



Rys. V-14. Bilanse wyparki mechanicznej

Bilans ten można rozwiązać graficznie. Entalpię i_k — oznacza punkt K na izobarze p_2 ($X = 0$) na rys. V-15. Entalpię i_R — oznacza zaś punkt R — na izobarze p_1 (X_R). Stąd według poznanych reguł graficznych wykresu entalpowego odcinek DE będzie oznaczał doprowadzoną energię sprężania na 1 kg surówki (L/S). Stąd według poznanych reguł odcinek KF — oznaczać będzie tę pracę na 1 kg kondensatu (L/K), lub na 1 kg oparów sprężonych (rys. V-15). To samo zużycie pracy (L/K) musi być równe odcinkowi $(1, 2)$ na wykresie (i, S) dla pary wodnej jeżeli opary o ciśnieniu p_1

i temperaturze t_R zostają adiabatycznie ($S = \text{const}$) sprężone do ciśnienia p_2 (praca jest równą zmianie entalpii w procesie adiabatycznym). Porównanie to stanowi kryterium sprawdzające przyjęte ciśnienie p_2 .



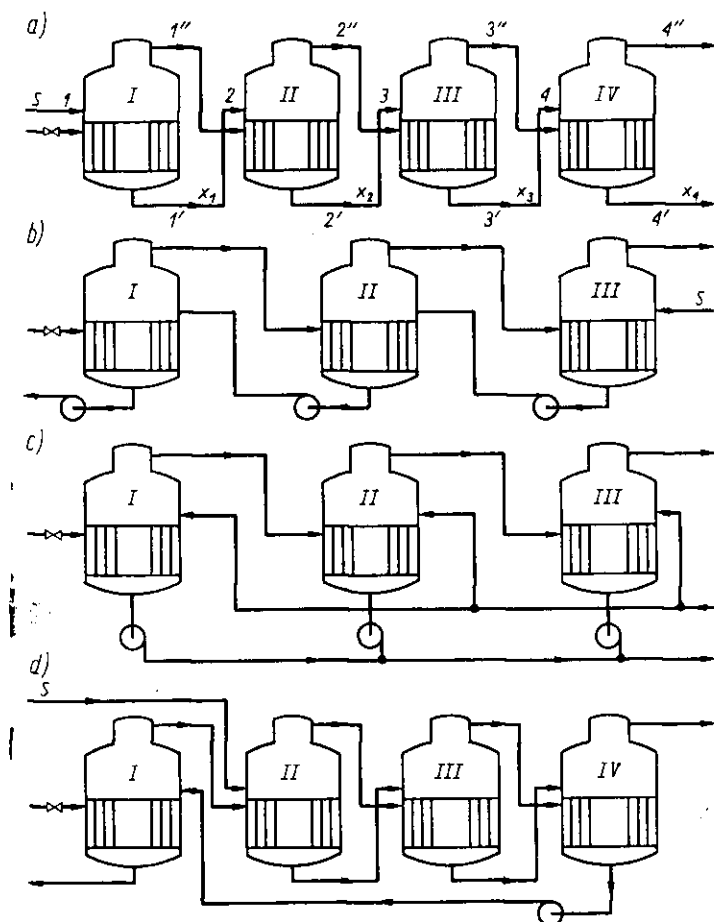
Rys. V-15. Sprawdzenie obliczenia wyparki

f. Wyparowanie wielostopniowe. Koncepcja polega na przeprowadzeniu zateżenia w kilku szeregowo połączonych wyparkach, z których pierwsza jest ogrzewana parą grzejną (kotłową lub odlotową z turbiny), zaś każdy następny dział jest ogrzewany oparami z działu poprzedniego. Przez to osiąga się kilkakrotne zmniejszenie zużycia pary grzejnej w porównaniu z tym samym zateżeniem w wyparce jednodziałowej.

Najczęściej stosuje się baterię współprądową (rys. V-16a). Ponieważ jak poprzednio wyjaśniono ciśnienie pary grzejącej dany dział musi być wyższe od ciśnienia oparów, stąd występuje spadek ciśnienia w całej baterii. Pod wpływem tych różnic ciśnienia następuje samoczynny przepływ roztworu. W ostatnim dziale ciśnienie może być niskie (próżnia). Wtedy skraplacz kondensujący pod działaniem zimnej wody (przeponowo, lub bezprzeponowo) musi być podłączony do pompy próżniowej. Wadą tego układu jest to, że roztwór w miarę zateżenia przechodzi do działów o coraz to niższym ciśnieniu. Maleje stąd temperatura wrzenia, a wzrasta lepkość. Stąd w ostatnim dziale współczynniki konwekcji są względnie niskie, co wymaga odpowiedniego zwiększenia powierzchni grzejnej, o ile chcemy utrzymać wydajność odparowania współmierną we wszystkich działach.

Wadą tej nie posiada układ przeciwpływowy (rys. V-16b), gdzie do działu ostatniego o najniższym ciśnieniu, wchodzi roztwór surowy. Wskutek niskiego stężenia lepkość jest tu mała co daje dobry współczynnik konwekcji. Natomiast w dziale I-szym jest roztwór ostatecznie zatężony, ale wskutek wysokiej temperatury tego działu lepkość pozostaje nie wy-

soka, a więc dobra jest też konwekcja. Wadą tego układu jest jednak konieczność pompowania roztworu z działu do działu (przepływ w kierunku rosnącego ciśnienia).

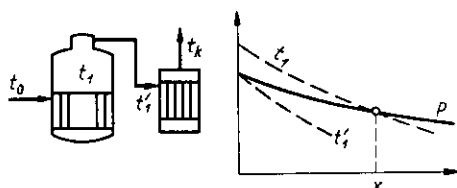


Rys. V-16. Wyparki wielostopniowe

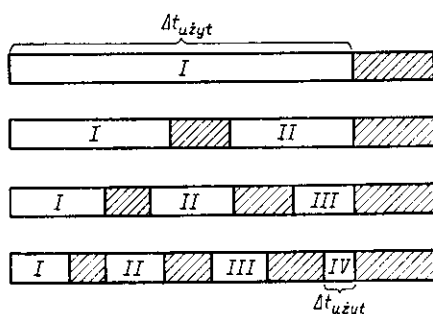
Niekiedy stosuje się też system równoległego zasilania każdego działu (rys. V-16c) względnie stosuje się system mieszany (rys. V-16d) łączący w sobie zalety baterii współprądowej i przeciwprądowej.

g. Straty temperaturowe w wyparce. Straty temperaturowe w wyparce są zjawiskiem charakterystycznym. Para powstająca z roztworu wrzącego w temperaturze t_1 (rys. V-17) jest parą przegrzaną. W przewodach prowadzących ją do komory skraplacza traci ona niewielkie na ogół ciepło przegrzania i przechodzi w stan pary nasyconej w temperaturze t'_1 .

W skraplaczu pracującym z czynnikiem chłodzącym o temperaturze t_k , różnica temperatur Δt warunkująca konwekcję jest równą $(t'_1 - t_k)$. Jest to użytkowa różnica temperatur w przeciwieństwie do $(t_1 - t'_1)$ straty



Rys. V-17. Straty temperaturowe w wyparce



temperaturowej. Zjawisko strat temperaturowych ogranicza liczbę działów wyparki wielodziałowej. Ustalone są temperatury pary grzejnej nasyczonej $-t_0$, oraz temperatura czynnika chłodzącego w kondensatorze t_k . Ogólna różnica temperatur $(t_0 - t_k)$ rozkłada się na kolejne działy. Temperatury w każdym z działów ustalają się samoczynnie

$$t_0 - t_k = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 \dots \quad [\text{V-28}]$$

gdzie $\Delta t_1, \Delta t_2 \dots$ — to spadki temperaturowe przypadające na każdy dział (różnica temperatur wrzenia w sąsiednich działach). Gdyby nie było strat temperaturowych, wówczas te różnice Δt decydowałyby o konwekcji. W przybliżeniu bowiem ilość ciepła przenikająca w każdym z działów (jednakowa), wyrażałaby się równaniem

$$q_n = k_1 \Delta t_1 F_1 = k_2 \Delta t_2 F_2 = k_3 \Delta t_3 \cdot F_3 = \dots \quad [\text{V-29}]$$

Ze zwiększeniem liczby działów n ilość ciepła q_n jest w przybliżeniu n -razy mniejsza od ciepła potrzebnego w wyparce jednostopniowej q_1

$$q_n = \frac{q_1}{n} \quad [\text{V-30}]$$

W tym samym też stosunku maleć będzie Δt w każdym z działów (o ile przyjmimy jednakowe współczynniki konwekcji)

$$\Delta t = \frac{t_0 - t_k}{n} \quad [\text{V-31}]$$

Stąd wynika, że powierzchnia F w każdym z działów pozostanie w przybliżeniu stała gdyż

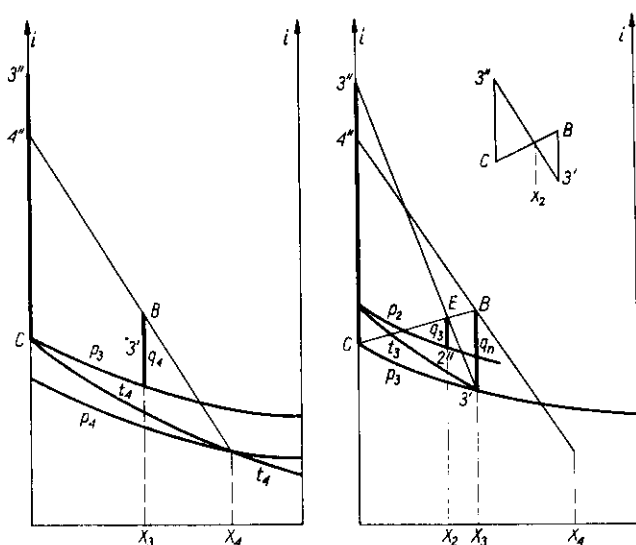
$$q_n = \frac{q_1}{n} = \frac{k(t_0 - t_k)}{n} \quad [V-32]$$

a stąd suma powierzchni $\Sigma F = nF$.

Jeżeli jednak uwzględnimy straty temperaturowe (rys. V-17), wówczas widoczne jest, że ze wzrostem liczby działów użytkowa różnica temperatur maleje znacznie szybciej od liczby działów, a nawet przy pewnej maksymalnej ich liczbie może spaść do zera. Oznacza to konieczność wzrostu powierzchni grzejnych każdego działu (zwłaszcza ostatniego), a stąd bardzo szybki wzrost kosztów inwestycyjnych ze zwiększeniem liczby działów.

Znana metoda obliczenia sumy kosztów inwestycyjnych K_i oraz produkcyjnych K_p (głównie ciepła q_n zużytego w pierwszym dziale) można określić optymalną liczbę działów n_0 (zwykle $n_0 = 3-5$).

h. Metoda graficzna obliczenia wyparki (Bosnjakovica). W wyparce wielodziałowej (rys. V-16a) ma miejsce różnica ciśnień między oparami

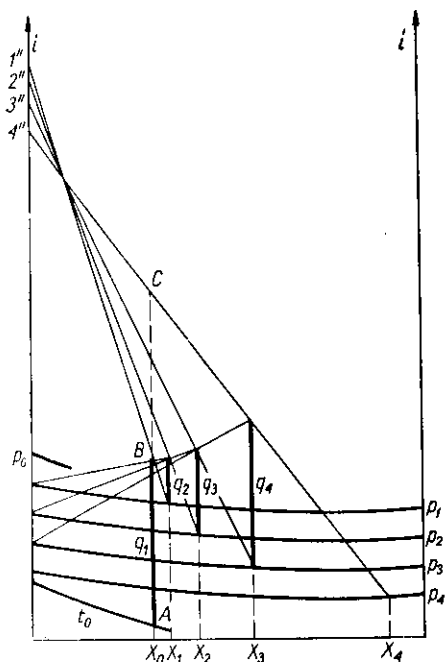


Rys. V-18. Metoda obliczania wyparki

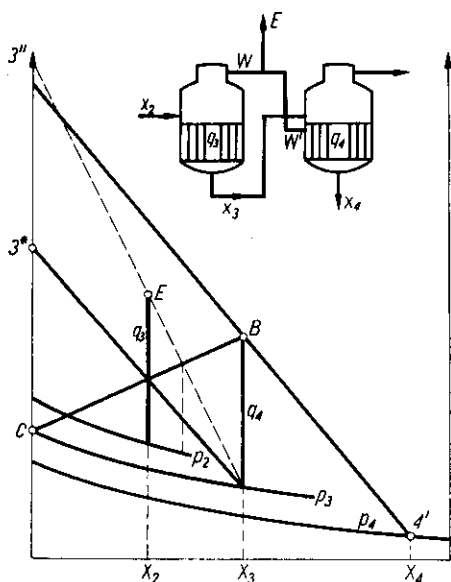
grzejącymi dany dział i oparami powstającymi w nim, co było uprzednio omawiane ($p_1 > p_2 > p_3 > p_4$). Roztwory opuszczające każdy z działów tracą ciśnienie w przewodach (efekt dławiący), a więc można przyjąć

stałość entalpii ($i'_1 = i_2$, $i'_2 = i_3$, $i'_3 = i_4$). Metoda polega na założeniu stężenia w dziale przedostatnim (X_3).

Znane jest ciśnienie p_4 i skład roztworu X_4 opuszczającego ostatni dział. Według znanej metody określamy ciśnienie w dziale trzecim (założenie o bardzo dobrej konwekcji ciepła), a następnie znajdujemy ciepło q_4 równe odcinkowi ($3', B$), aby z roztworu wrzącego X_3 , otrzymać opary



Rys. V-19. Bilans graficzny wyparki wielodziałowej



Rys. V-20. Boczny odbiór pary

$4''$, roztwór X_4 w dziale czwartym (rys. V-18). Odcinek ($3', B$) oznacza ciepło q_4 na 1 kg roztworu $3'$. To samo ciepło na 1 kg oparów kondensujących się w 4-tym dziale $3'$, a pochodzących z działu trzeciego oznacza odcinek ($3''C$), gdzie $3''$ to entalpie tych oparów grzejnych, zaś C — entalpia powstałego z nich kondensatu.

Zwróćmy jednak uwagę, że w dziale 3-im ma miejsce rozkład roztworu x_2 na roztwór x_3 i opary. Jeżeli teraz odcinki ($B, 3'$) oraz ($3'', C$) oznaczają to samo ciepło liczone na 1 kg każdego z tych produktów rozkładu, wówczas na zasadzie poznanych reguł wykresu entalpowego można wnioskować, że przecięcie linii CB , oraz ($3', 3''$) da skład roztworu x_2 . Dalej według znanego sposobu znajdujemy ciśnienie w dziale drugim p_2 , a stąd ciepło q_3 odpowiadające odcinkowi ($D'2'$), gdyż w dziale 3-im roztwór x_2 o stanie $2'$ ulega rozkładowi na opary $3''$, oraz roztwór $3'$ (rys. V-18).

Analogicznie określamy dla działu 2-go i 1-go wartości ciepła q_2 i q_1 , przy czym q_1 — zależy od temperatury t_0 roztworu surowego, doprowadzonego do baterii (rys. V-19). Znajdujemy też podobnie ciśnienie p_1 , oraz stężenie x_1 i x_0 . Jeżeli x_0 jest zgodne z aktualnym stężeniem roztworu surowego, wówczas założone stężenie x_3 w dziale przedostatnim było prawidłowe. W razie różnicy należy przyjąć inną wartość x_3 i obliczenie powtórzyć (metoda prób i błędów).

Metoda ta pozwala określić efekty cieplne, w każdym z działów (na 1 kg odpowiedniego roztworu zasilającego dany dział). W szczególności daje zużycie ciepła w dziale pierwszym decydujące o ekonomice procesu (AB). Możliwe jest też porównanie tego ciepła z jego zużyciem w wyparce jednodziałowej, czemu odpowiada odcinek AC (rys. V-19).

Dalszym etapem zagadnienia jest obliczenie powierzchni grzejnych w oparciu o znane współczynniki konwekcji zależne od stężenia roztworu i ciśnienia w każdym dziale. Wymaga to uwzględnienia pewnych różnic Δt temperatur pary grzejnej i cieczy wrzącej w każdym dziale, co oznacza pewne przesunięcie (korektę) położenia izobar. Stąd również wynika odpowiednie ciśnienie p_0 — pary grzejnej działu pierwszego. Stanowi to zatem dalsze rozwinięcie zagadnienia.

Również dalszym rozwinięciem zagadnienia jest układ z pobieraniem „ekstra pary” między działami (rys. V-20). Obecnie ilość pary W dopływająca do danego działu jest mniejsza od ilości pary W — opuszczającej dział poprzedni

$$W' = W - E \quad [V-33]$$

gdzie E — ilość pary odprowadzonej na bok.

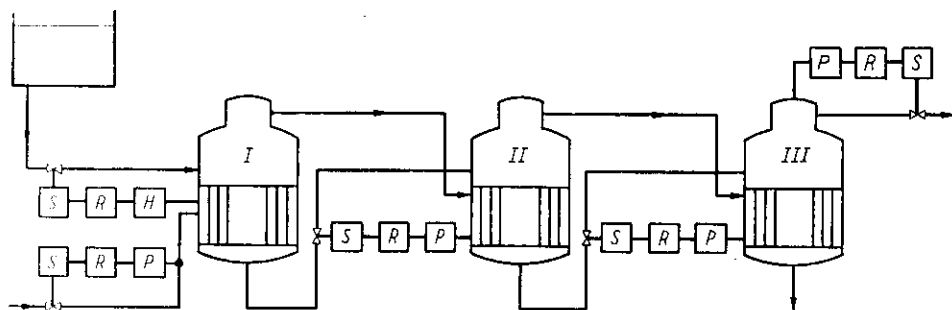
Ciepło na dziale 4-tym przypadające obecnie na 1 kg pary opuszczającej dział 3-ci nie równa się ciepłu kondensacji pary z działu trzeciego ($3''C$) lecz jest mniejsze. Wyraża się odcinkiem (3^*C) przy czym

$$3^*C = \frac{q_4}{W' + E} = (3''C) \cdot \frac{W}{W + E} \quad [V-34]$$

Oznacza to modyfikację sposobu określenia stężenia X_2 (przecięcie odcinka CB, oraz 3^*C , a nie $3''C$). Ciepło q_3 wyraża się odcinkiem między izobarą p_2 , oraz izotermą ($3''$) dla tego znalezionej stężenia X_2 . Analogicznie określa się działły inne przy pobieraniu bocznym pary.

i. Zasady automatycznej regulacji wyparki. Podczas pracy baterii wyparnej wahać może się ciśnienie pary grzejnej, skład roztworu surowego i ciśnienie w skraplaczu. Wskutek wahań tych parametrów może się też wahać stopień zapełnienia roztworem każdego działu.

W prostym układzie regulującym stabilizuje się ciśnienie pary I-go działu przez regulację pracy doprowadzającego ją zaworu. Również stabilizuje się ciśnienie w dziale ostatnim przez regulację zaworu odprowadzającego opary z tego działu (rys. V-21). W bardziej złożonych układach reguluje się również temperaturę pary grzejnej (I dział) przez wtrysk do niej wody, o ile para ta jest przegrzana.



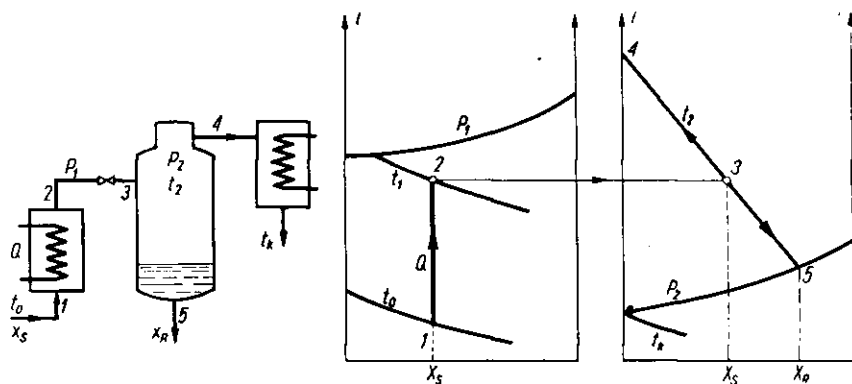
Rys. V-21. Zasada automatycznej regulacji wyparki

W każdym dziale reguluje się też poziom cieczy, czyli zapewnia najbardziej korzystny stopień zapelnienia rurek. Mogą to spełniać odpowiednie rury przelewowe, lub też układy regulacyjne w każdym dziale oddziałujące na zawory na przewodach, którymi przepływa roztwór zatężony.

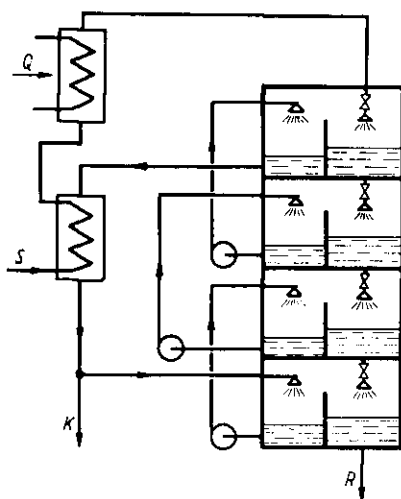
Stężenie roztworu surowego powinno być też ustalone. Zwykle jednak stosuje się tu zbiornik kompensacyjny dla roztworu surowego, wyrównuje (na zasadzie znanej dynamiki mieszania w zbiornikach) wahania w składzie roztworu zasilającego wyparkę, mimo znacznych wahań roztworu doprowadzonego do tego zbiornika.

j. **Zatężenie przez samooodparowanie.** Roztwór surowy podgrzany pod wyższym ciśnieniem P_1 ekspanduje przez zawór dławiący ($i = \text{const}$) do niższego ciśnienia P_2 . W tych warunkach ($X = \text{const}$, $i = \text{const}$) przechodzi on w mieszaninę pary i roztworu stężonego (rys. V-22). Ciśnienie p_2 jest wytworzone przez działanie skraplacza kondensującego parę w temperaturze t_k . Ponieważ dławienie przebiega przy ($i = \text{const}$, $x = \text{const}$), więc punkt 2 przedstawiający stan roztworu przed dławieniem (ciśnienie P_1) ma to samo położenie jak punkt 3 oznaczający stan po zdławieniu do ciśnienia P_2 . Punkt 3 znajdzie się na odpowiedniej izotermie t_2 (ciecz—para). Stąd reguła dźwigni pozwoli określić ilość roztworu otrzymanego o stężeniu X_R — oraz ilość pary (przegrzanej), którą trzeba skroplić.

Z wykresu można również odczytać ilość ciepła Q jaką zużywa grzewacz. Zwykle ciśnienie P_1 jest wyższe lub równe ciśnieniu atmosferycznemu, zaś ciśnienie P_2 niższe, zależne od temperatury wody chłodzącej w skraplaczu. Im niższe ciśnienie P_2 tym większe będzie stężenie roztworu X_R .



Rys. V-22. Zateżenie przez samoodparowanie



Rys. V-23. Wielostopniowe samoodparowanie

Proces stężenia przez odparowanie może być też prowadzony wielostopniowo (np. przy odsalaniu wody morskiej). Schemat takiego układu przedstawiono na rys. V-23. Działy umieszczone jeden nad drugim tworzą kolumnę. Roztwór surowy S po przejściu przez wymiennik i grzewacz jest dławiony i ulega samoodparowaniu w dziale pierwszym. Opary są skraplane przez zetknięcie z kondensatem z działu niższego. Proces ulega powtórzeniu (przeciwną). Najniższy dział jest zasilany częścią

zawracanego kondensatu, opuszczającego układ K. Najniższy dział opuszcza roztwór zatężony R. Ciepło Q jest zużywane w zagrzewaczu do roztworu surowego.

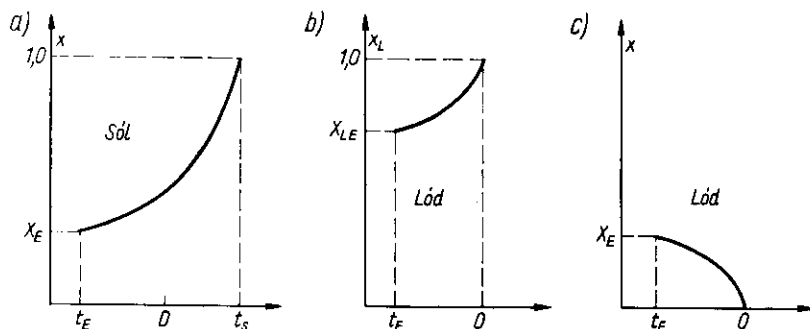
2. Krystalizacja

a. **Wykresy fazowe krystalizacji.** Rozpuszczalność ciała stałego (określonego tu mianem „soli”) zwykle wzrasta z podwyższeniem temperatury. Krzywa rozpuszczalności jest ograniczona. Najniższa temperatura t_E odpowiada stanowi, w którym zamarza też rozpuszczalnik (punkt eutektyczny). Najwyższa temperatura odpowiada topnieniu czystej soli (o ile wrzenie lub zjawiska krytyczne nie komplikują procesu). Jeżeli zawartość soli w roztworze wyrazimy w postaci ułamka molowego lub masowego, otrzymamy układ przedstawiony na rys. V-24a.

Jeżeli roztwór będzie bardzo rozcieńczony, wtedy przy ochładzaniu krystalizować będzie nie sól lecz rozpuszczalnik (lód z wolnych roztworów). Można więc mówić o rozpuszczalności lodu (lub rozpuszczalnika). Krzywa będzie miała przebieg analogiczny w układzie: temperatura — ułamek molowy (masowy) lodu X_L (rys. V-24b). Ponieważ jednak jest

$$X_L = 1 - X \quad [V-35]$$

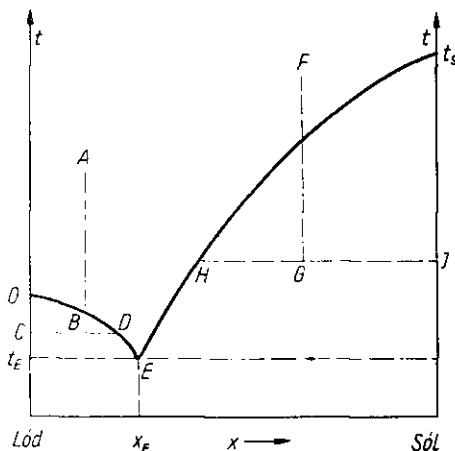
więc można przedstawić krzywą rozpuszczalności lodu w zależności od zawartości soli w roztworze X . Krzywa ta jest zawarta w zakresie temperatur od t_E do 0°C (temperatury topnienia rozpuszczalnika na rys. V-24c).



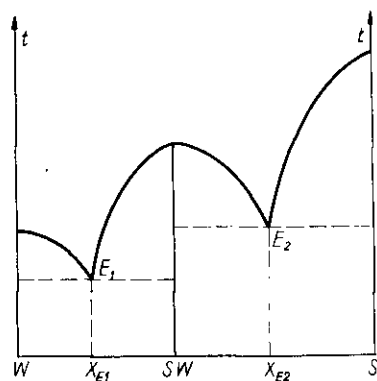
Rys. V-24. Rozpuszczalności soli i lodu

Przeważnie wykresy te łączymy razem zmieniając ustawienie osi i otrzymując typowy wykres fazowy (rys. V-25). Wykres wskazuje, że jeżeli roztwór A będzie rozcieńczony ($X < X_E$), wówczas przy ochłodzeniach temperatury odpowiadającej stanowi B, wykrystalizuje lód C i zostanie

roztwór bardziej stężony D . Ilości tych produktów rozdziału można określić za pomocą reguły dźwigni. Natomiast chłodzenie roztworu stężonego F ($X > X_E$) — do stanu G , powoduje krystalizację soli I , oraz powstanie roztworu bardziej rozcieńzonego H .

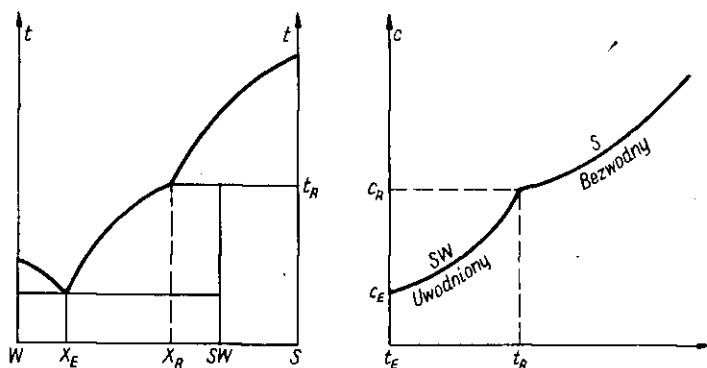


Rys. V-25. Wykres fazowy dla krystalizacji



Rys. V-26. Wykres układu z solą uwodnioną

Możliwe są też układy bardziej złożone w których rozpuszczalnik (woda), tworzy sole uwodnione (rys. V-26). W najprostszym przypadku mamy jakby dwa związane wykresy dla układów (sól uwodniona, sól bezwodna).



Rys. V-27. Układ z nietrwałą solą uwodnioną

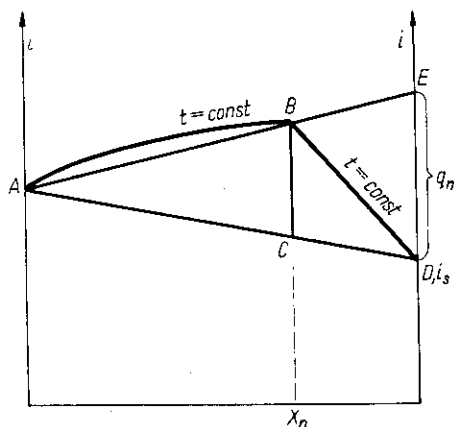
Może też występować kilka stopni uwodnienia co daje kilka maksimum na krzywej rozpuszczalności. Zależnie od doboru początkowego stężenia można w takim układzie otrzymać kryształy o określonym uwodnieniu lub sól bezwodną. W zakresie ($x_{E1} - x_{E2}$) — krystalizuje sól uwodniona, zaś w zakresie ($x_{E2} - 1$) sól bezwodna.

Może się też zdarzyć, że sól uwodniona rozkłada się w temperaturze t_R niższej od temperatury jej topnienia (rys. V-27). Wówczas sól uwodnioną można otrzymać, o ile roztwór surowy ma skład zawarty w granicach od x_E do x_R — gdzie x_R odpowiada rozpuszczalności w temperaturze rozkładu. Układ taki ma dość charakterystyczny przebieg krzywej rozpuszczalności soli w układzie (t, C) — temperatura-stężenie roztworu nasyconego.

Zdarzają się też przypadki, że ze wzrostem temperatury maleje rozpuszczalność soli bezwodnej (w pewnym przynajmniej zakresie temperatur). Wówczas wykresy mają nieco odmienny charakter. Mogą wtedy zachodzić przemiany dość nieoczekiwane np. rozpuszczanie się mieszaniny soli bezwodnej i uwodnionej we własnej wydzielonej wodzie krystalizacyjnej.

b. Wykresy entalpowe krystalizacji (Bosniakoviča). Wykres entalpowy obejmuje zarówno zakres dla roztworu (poprzednio omawiany przy zagadnieniach zateżenia), jak też zakres: roztwór nasycony — faza stała.

Rys. V-28. Izoterma na wykresie entalpowym



Niezbędna jest znajomość ciepła rozpuszczania q_n — soli w roztworze nasyconym (na kg soli). Wartość ta może być obliczona z różnicy

$$q_n = q_{so} - q_{no} \quad [V-36]$$

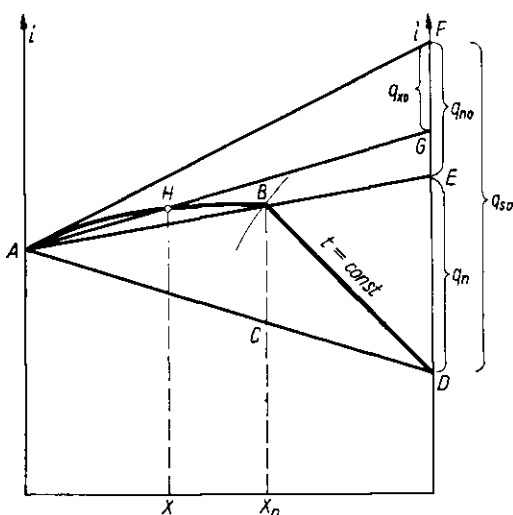
gdzie: q_{so} — ciepło rozpuszczania soli w roztworze nieskończenie rozcieńczonym (dana doświadczalna), zaś q_{no} — ciepło nieskończonego rozcieńczenia roztworu nasyconego określona według metody omawianej przy zateżeniu roztworu.

Znając wartość q_n — oraz przebieg izotermy roztworu nienasyconego dla tej samej temperatury można znaleźć entalpię fazy stałej (czystej soli) według sposobu przedstawionego na rys. V-28.

łej o temperaturze krzepnięcia, a więc odcinek AB jest równy znanemu ciepłu krzepnięcia. Znając ciepło właściwe stałego rozpuszczalnika (lodu) znajdziemy jego entalpię w dowolnych temperaturach, co pozwala przedstawić odpowiednie izotermę.

Poniżej temperatury eutektycznej izotermę w całym zakresie stężeń są prostymi, gdyż wtedy może mieć miejsce tylko mieszanie stałych składników bez efektu cieplnego. Wynika stąd, że izotermę eutektyczną przed-

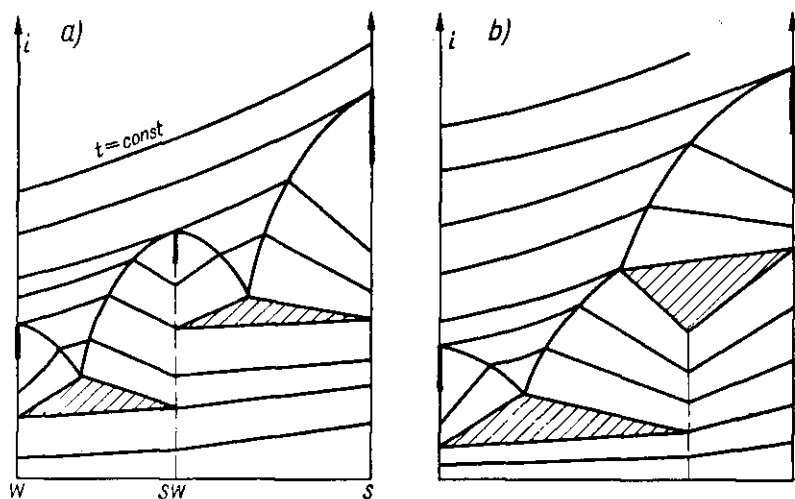
Rys. V-30. Związki między ciepłami rozpuszczania



stawia pole CDE . E oznacza tu roztwór ciekły, C — lód w temperaturze t_E , D — sól o tej samej temperaturze, F — mieszaninę lodu i roztworu eutektycznego, H — soli i roztworu eutektycznego, K — mieszanina soli i lodu o temperaturze t_E . Punkt I — oznacza mieszaninę 3-ch faz: roztworu eutektycznego i obu faz stałych. Na zasadzie reguły linii prostej i reguły dźwigni możemy rozdzielić mieszaninę I na roztwór eutektyczny E , oraz mieszaninę faz stałych K i obliczyć ilość produktów rozdziału. Dalej można rozdzielić mieszaninę K na fazy stałe C i D oraz określić ich ilości.

Wykres ten oparty był na założeniu tych samych stanów odniesienia dla entalpii czystych składników przy omawianiu zatężenia (rozdz. V.1b) dla roztworów (rozpuszczalnik ciekły w 0°C , oraz sól w stanie nieskończonego rozcieńczenia w 18°C lub 25°C). Możliwe są jednak inne stany odniesienia np. dla czystej soli w 0°C można przyjąć entalpię równą zeru, lub też taką entalpię przyjąć w temperaturze topnienia czystej soli (jak w chłodnictwie). Otrzymamy za każdym razem inny wykres, ale różnice entalpii między tymi samymi stanami, czyli efekty cieplne, będą te same na każdym z wykresów.

Jeżeli przyjmiemy za stan odniesienia pewien stan soli w fazie stałej, wówczas zmienia się sposób rysowania przebiegu izoterm (rys. V-30). Dla określonej temperatury znane są punkty A i D odpowiadające entalpii czystego rozpuszczalnika i czystej soli. Znając stężenie roztworu nasyconego x_n — w tej temperaturze, oraz ciepło rozpuszczania q_n — soli w roztworze nasyconym ED , znajdziemy położenie punktu B , czyli przebieg linii izoterm BD . Jeżeli przeprowadzimy styczną do izotermy w punkcie A wtedy odcinek FD — musi dać stosownie do reguł wykresu entalpowego ciepło rozpuszczania i nieskończonego rozcieńczania q_{so} . Ale różnica pozycji q_{so} i q_n — to według podanego równania ciepła nieskończonego rozcieńczania roztworu nasyconego q_{no} (na kg soli).

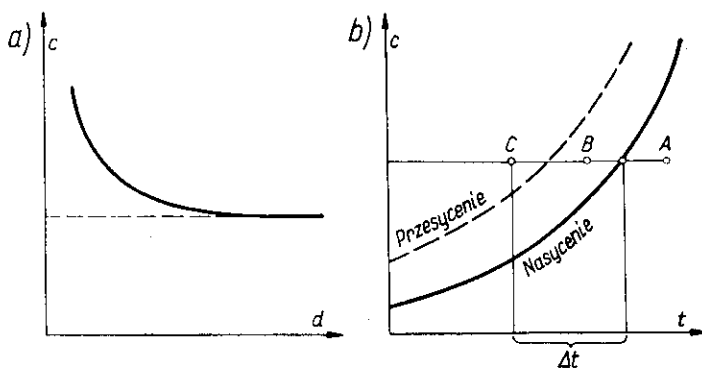


Rys. V-31. Wykresy entalpowe układów z solą uwodnioną

Dysponując danymi ciepła nieskończonego rozcieńczenia (jak objaśniono przy omówieniu zateżenia roztworów), a więc i dana q_{no} — można określić odcinek EF , a stąd wyrysować linię FA . Dla dowolnego stężenia x roztworu nienasyconego aktualne jest ciepło nieskończonego rozcieńczenia q_{xo} , czyli odcinek GF . Stąd można określić punkt H izoterm. Analogicznie w oparciu o ciepła rozcieńczania dla innych stężeń określa się inne punkty tej izoterm.

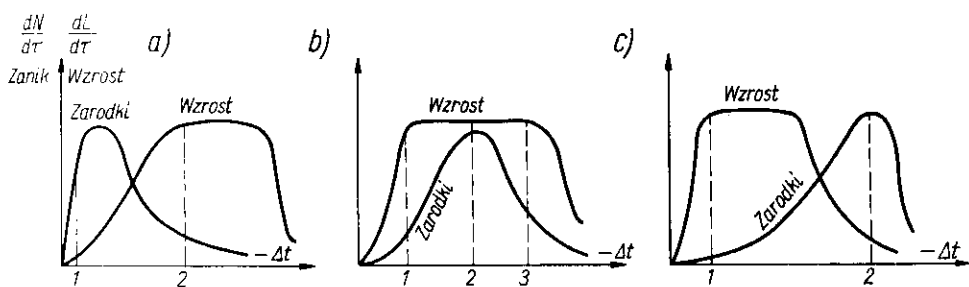
Przedstawiony wykres entalpowy (rys. V-29) dotyczył najprostszego układu. W przypadku występowania soli uwodnionej wykres będzie miał charakter przedstawiony na rys. V-31, zarówno dla przypadku występowania obu eutektyków (a) lub gdy występuje rozkład soli uwodnionej (b). W tym ostatnim przypadku izotermą rozkładu t_r jest odpowiednie pole na wykresie.

c. **Prędkość krystalizacji.** Stwierdzono, że rozpuszczalność bardzo małych (mikroskopowych) kryształków jest większa niż kryształów o wymiarach makroskopowych (rys. V-32a). Jest to zjawisko analogiczne do dużej prężności pary nad bardzo małymi kropelkami cieczy. Stąd też, aby mogło nastąpić utworzenie się pierwszych kryształków, roztwór musi być w pewnym stopniu przechładzany w stosunku do równowagi



Rys. V-32. Rozpuszczalność małych kryształków

(aktualnej dla kryształów makroskopowych). Stąd też można stwierdzić krzywą „przesycenia” (rys. V-32b). Żeby w roztworze o stężeniu C_A mogły powstawać nowe zarodki kryształów musi on być przechłodzony o Δt np. do stanu C. Przy mniejszym przechłodzeniu np. do stanu B zarodki nie będą powstawać, ale rosnąć będą tylko istniejące już kryształy.



Rys. V-33. Prędkość tworzenia się i wzrostu kryształów

Szybkość powstawania zarodków zależy więc od stopnia przechłodzenia roztworu. Poniżej pewnej wartości jest ona znikomo mała (wskutek wysokiej rozpuszczalności mikroskopijnych zarodków). Przy zbyt jednak dużym przechłodzeniu — Δt (względem nasycenia) maleje wskutek wzrostu lepkości cieczy otaczającej zarodki (rys. V-33).

Prędkość wzrostu kryształu zależy od stopnia przesylenia roztworu C w stosunku do stężenia C_0 — odpowiadająca roztworowi nasyconemu w danej temperaturze. Ma tu miejsce proces konwekcji masy (składnika z roztworów do ściany F kryształu). Prędkość osadzania się ciała stałego można wyrazić równaniem analogicznym w konwekcji ciepła

$$\frac{dM}{d\tau} = K(C - C_0)F \quad [V-37]$$

gdzie $(C - C_0)$ aktualna tu różnica potencjału, K — współczynnik kinetyczny „przenikania masy”, F — powierzchnia ściany kryształu, zaś dM — masa osadzona w czasie $d\tau$.

Analogiczne równanie można ułożyć dla każdej ze ścian kryształu

$$\frac{dM_1}{d\tau} = K_1(C - C_0)F_1 \quad [V-38]$$

$$\frac{dM_2}{d\tau} = K_2(C - C_0)F_2 \quad \text{itd.}$$

Zę względu na prawidłowość formy geometrycznej kryształu każda ze ścian stanowi pewien ułamek całej powierzchni kryształu

$$F_1 = a_1F \quad F_2 = a_2F \quad \text{itd.} \quad [V-39]$$

Suma wzrostu poszczególnych ścian jest miarą prędkości wzrostu całego kryształu

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{dM_1}{d\tau} + \frac{dM_2}{d\tau} \dots = (K_1a_1 + K_2a_2 \dots)/(C - C_0) \cdot F \quad [V-40]$$

Powierzchnia kryształu jest proporcjonalna do kwadratu charakterystycznego wymiaru liniowego (np. głównej osi)

$$F = A \cdot L^2 \quad [V-41]$$

Objętość zaś będzie analogicznie proporcjonalna do L^3

$$V = B \cdot L^3 \quad [V-42]$$

Stąd różniczkową masę kryształu można przedstawić następująco:

$$dM = 3 \cdot \varrho \cdot B \cdot L^2 \cdot dL \quad [V-43]$$

Uwzględniając to w równaniu prędkości wzrostu kryształu otrzymamy

$$\frac{dL}{d\tau} = \frac{(K_1a_1 + K_2a_2 + \dots)}{3 \cdot \varrho B} A(C - C_0) \quad [V-44]$$

Oznaczając wszystkie stałe symbolem K — mamy

$$\frac{dL}{d\tau} = K(C - C_0) \quad [V-45]$$

A więc w danym roztworze wszystkie kryształy (małe i duże) rosną z jednakową prędkością liniową. W ciągu tego samego czasu wszystkie kryształy powiększają swój charakterystyczny wymiar liniowy o tą samą wartość.

Charakterystyczny jest wpływ stopnia przesylenia ($C - C_0$) lub przechłodzenia ($-\Delta t$) na prędkość wzrostu kryształu. Według ostatniego równania, prędkość ta jest proporcjonalną do przesylenia ($C - C_0$). Przy większych przesyleniach zależność ta zawodzi, gdyż wskutek wzrostu lepkości roztworu maleje współczynnik kinetyczny. Otrzymuje się dość charakterystyczny przebieg zależności prędkości wzrostu kryształu od stopnia przesylenia lub przechłodzenia (rys. V-33). Przy bardzo szybkim przechłodzeniu można zahamować w ogóle wzrost kryształów. Roztwór przybiera zaś bardzo wysoką lepkość dając szkliwo o własnościach ciała stałego. Łatwość tworzenia się szkliwa jest tym większa im niższa jest regularność form kryształów.

Wielkość otrzymanych kryształów zależy od stopnia przechłodzenia, a także od wzajemnego położenia krzywych wzrostu kryształu i krzywej powstawania zarodków (rys. V-33). Przy sytuacji (a) przy małym przekładaniu (1) tworzy się dużo wolnorosnących kryształów co daje drobnoziarnisty produkt. Zaś przy silniejszym przechładzaniu (2) mamy sytuację odwrotną, czyli otrzymamy małą liczbę gruboziarnistych kryształów.

W sytuacji (b) małe przechłodzenie (1) i duże (3) dają produkt gruboziarnisty, zaś przechładzanie średnie (2) produkt drobny.

W sytuacji (c) małe przechłodzenie (1) daje produkt gruboziarnisty, zaś duże przechłodzenia (2) drobnoziarnisty.

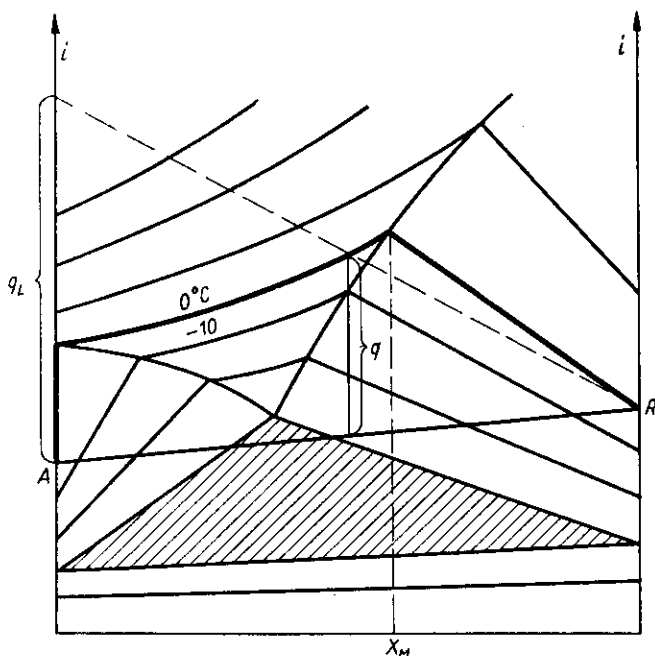
Należy do tego dodać, że dodatki pewnych substancji mogą powodować hamowania wzrostu pewnych ścian kryształu, a stąd dają inne formy kryształów.

Zgodnie też z zasadami krystalografii ściany o szybkim wzroście (dL/dr) prędko znikają przy wzroście kryształu, a pozostają ściany rosnące wolno.

d. Mieszaniny mrozące. Jeżeli zmieszamy adiabatycznie lód w 0°C i sól o tej samej temperaturze, wówczas według reguły linii prostej stany po zmieszaniu będą przedstawione punktami leżącymi na linii prostej AR (rys. V-34).

Widoczne jest, że przy każdej ilości dodanej soli mieszanina będzie miała temperaturę niższą od 0°C . Otrzymujemy mieszaninę mrozącą. Można też przedstawić wykres temperatur tej mieszaniny w zależności od jej składu, czyli proporcji lodu i soli (rys. V-35). Łatwo wywnioskować, że najniższą temperaturę jaką można osiągnąć jest temperatura eutektyku.

Odległości adiabaty mieszania AR od izotermy zerowej na wykresie entropowym dają ciepło jakie mieszanina mroząca może pobrać ogrzewając się do 0°C , przypadające na jednostkę masy mieszaniny (rys. V-34). Ciepło to łatwo przeliczyć na jednostkę masy lodu q_L . Można stwierdzić,



Rys. V-34. Działanie mieszanin mrozących

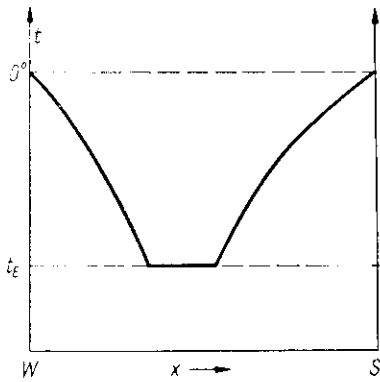
że największą zdolność pochłaniania ciepła na 1 kg lodu posiada mieszanina o zawartości soli równej, lub większej niż w roztworze nasyconym w 0°C (x_m).

Analogicznie można przewidzieć wyniki procesu, jeżeli lód w 0°C zmieszany jest z solą o wyższej temperaturze.

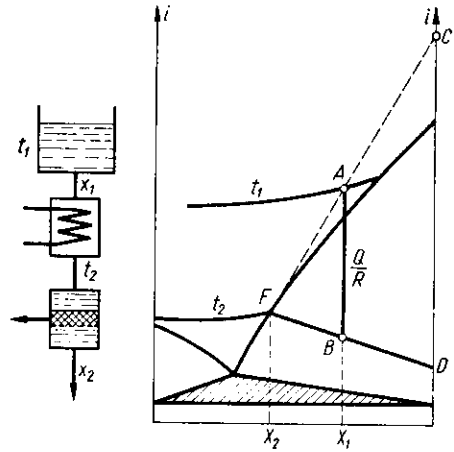
e. Krystalizacja przez chłodzenie. Najprostszy proces krystalizacji polega na ochłodzeniu roztworu nienasyconego (zwykle w korycie z mieszadłem chłodzonym przeponowo zimną wodą), i na oddzieleniu na filtrze otrzymanych kryształów (rys. V-36). Ilość ciepła na kg surówki (Q/R) odebrana w krystalizatorze odpowiada odcinkowi AB . To samo ciepło na 1 kg wykrystalizowanej soli podaje odcinek CD .

Skład roztworu pokryształicznego określa punkt $F(X_2)$. Stąd z reguły dźwigni można znaleźć ilość otrzymanych kryształów z jednostki roztworu surowego, a stąd również ułamek soli jaka wykrystalizowała.

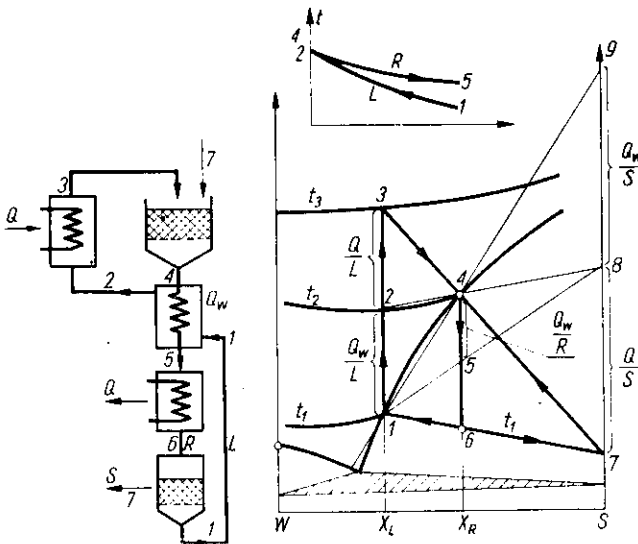
Wykres entalpowy pozwala też zanalizować proces jednoczesnego ługowania soli z jej mieszaniny ze złożem i następującej krystalizacji (Bosnjakovic), rys. V-37. Proces jest regulowany działaniem pary zagrzewającej roztwór mieszaniny do temperatury t_3 oraz działaniem wody, chłodzącej



Rys. V-35. Temperatury mieszanin chłodzących



Rys. V-36. Krystalizacja przez chłodzenie

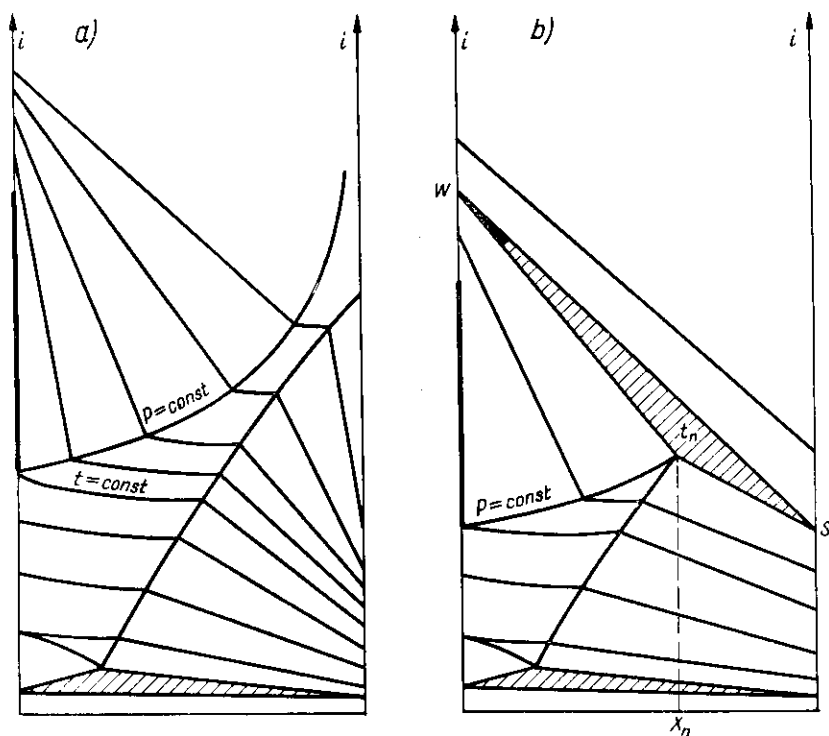


Rys. V-37. Proces ługowania soli

dzającej roztwór stężony do temperatury t_1 . Jak wykazuje bilans ogólny, ilość ciepła dostarczona do zagrzewacza musi być równa ilości ciepła odprowadzonej w chłodnicy, jeżeli założymy, że ruda dostarczona jest w temperaturze t_1 (i pomijamy zawartość cieplną złoża).

W ekstraktorze surowa sól o stanie (7) — temperaturze t_1 jest ługowana roztworem L o stężeniu niskim X_L i stanie (3). W wyniku mieszania według reguły linii prostej (3, 7) otrzymuje się roztwór nasycony o stanie (4), a więc stężeniu większym X_R i temperaturze t_2 , które można odczytać z wykresu.

W wymienniku ciepła roztwór rozcieńczony L (pokrystaliczny) ogrzewa się do stanu (2), kosztem gorącego roztworu stężonego R o stanie (4). Ponieważ ilość roztworu $L < R$, więc wzrost temperatury ługu L — musi być większy niż spadek temperatury roztworu R (schemat na rys. V-37). Stąd przy dobrej konwekcji i dużej powierzchni grzejnej może dojść do zrównania temperatur na „gorącym” końcu wymiennika. A więc punkt 2, 4 w przybliżeniu leży na tej samej izotermie t_2 .



Rys. V-38. Wykres entalpowy z fazą parową

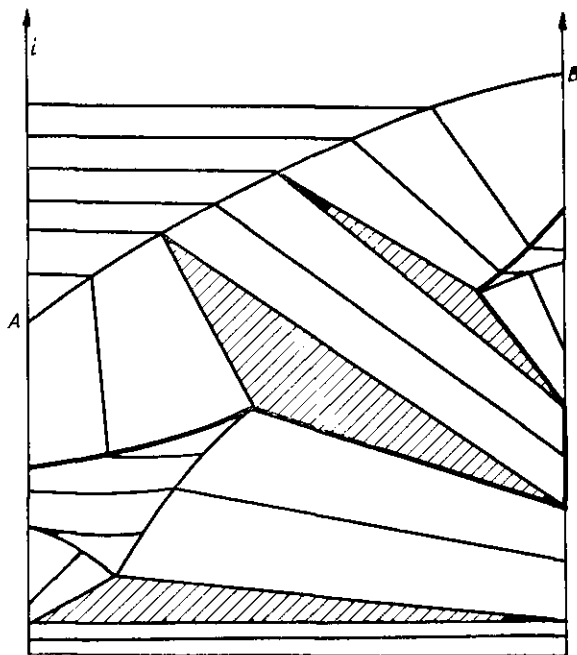
Stąd odcinek (1, 2) na wykresie oznacza ciepło w wymienniku na 1 kg ługu (Q_w/L). Według reguł wykresu entalpowego odcinek (4, 5) oznacza to samo ciepło na kg roztworu stężonego (Q_w/R). Pozwala to znaleźć stan 5 roztworu stężonego. Według tych reguł wynika również, że ciepło to na kg wykryształizowanej soli (Q_w/S) jest równe odcinkowi (8, 9).

Odcinek (2, 3) oznacza ciepło pobrane w zagrzewaczu parowym (Q/L) na kg ługu, zaś odcinek (5, 6) to samo ciepło oddane w chłodnicy na kg roztworu stężonego (Q/R). Stan 6 jest określony izotermą t_1 . To samo ciepło na kg otrzymanej soli wyraża odcinek (7, 8).

W filtrze następuje rozdział w temperaturze t_1 mieszaniny (6) na ług (l_1) oraz sól (7). Z reguły dźwigni można określić wydajność krystalizacji.

W ten sposób wykres daje kompletny bilans cieplny i materiałowy procesu, oraz wszystkich jego etapów.

f. Wykresy entalpowe krystalizacji z fazą parową. Znając charakter wykresu entalpowego dla roztworów nienasyconych z fazą parową możemy je złączyć z wykresami krystalizacyjnymi w jedną całość (rys. V-38). Dla soli o wysokiej temperaturze topnienia i wrzenia pod wysokim ciśnieniem izobara nie przecina się z linią rozpuszczalności (a). Natomiast dla



Rys. V-39. Wykres krystalizacji soli lotnej

ciśnienia niższego otrzymujemy charakterystyczne przecięcie izobary z krzywą rozpuszczalności soli. Odpowiada ona roztworowi nasyconemu N_N wrzącemu pod ciśnieniem P . Izoterma t_N ma postać pola. Punkty na niej leżące oznaczają mieszaniny trójfazowe pary, roztworu nasyconego i soli stałej S . Z reguły linii prostej i reguły dźwigni można znaleźć ilości tych faz. Wyższe izotermy $t > t_N$ odpowiadają mieszaninom pary oraz stałej soli (bez cieczy).

Może się też zdarzyć, że sól jest lotna, a stąd będzie wrzeć pod aktualnym ciśnieniem w stosunkowo dostępnej temperaturze. Wówczas tworzyć się będzie para zawierająca nie tylko rozpuszczalnik, ale również sól. Zagadnienie składu pary nad roztworem dwu lotnych składników jest przedmiotem procesu destylacji. W tym miejscu poprzestaniemy tylko na wskazaniu (rys. V-39), że skład pary wyraża się wówczas linią AB i zależy od składu fazy skondensowanej. Przebieg izoterm wskazuje jaką parę tworzy się nad daną fazą skondensowaną o znanym składzie. Ponad izobarą pary AB występują izotermy (proste) dla fazy gazowej (pary dwuskładnikowej).

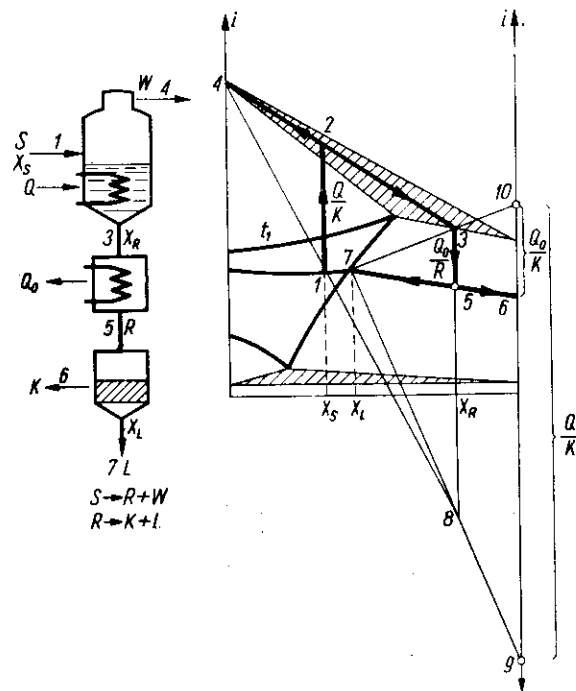
W przypadku ograniczonej rozpuszczalności faz stałych wykres taki jest jeszcze bardziej skomplikowany.

g. Krystalizacja przez odparowanie. Do warnika (rys. V-40) doprowadzona zostaje taka ilość ciepła, że surówka (1) osiąga stan (2), a więc rozkłada się na opary (4), oraz na mieszaninę ciekłą (3). Ciecz ta ulega chłodzeniu do temperatury t_1 (jak surówka) i w filtrze ulega rozłożeniu na roztwór nasycony (7) i kryształy (6). Ilość doprowadzonego ciepła na kg surówki wyraża się odcinkiem (1, 2). Stąd według reguł wykresu to samo ciepło na kg mieszaniny R opuszczającej warnik wyraża się odcinkiem (3, 8). Ma bowiem miejsce rozkład ($S \rightarrow W + R$). Ponieważ mieszanina R --- rozkłada się na lęg L i kryształy K , więc skoro odcinek (3, 8) oznacza zużycie ciepła na kg tej mieszaniny to odcinek (9, 10) da ciepło na kg otrzymanych kryształów.

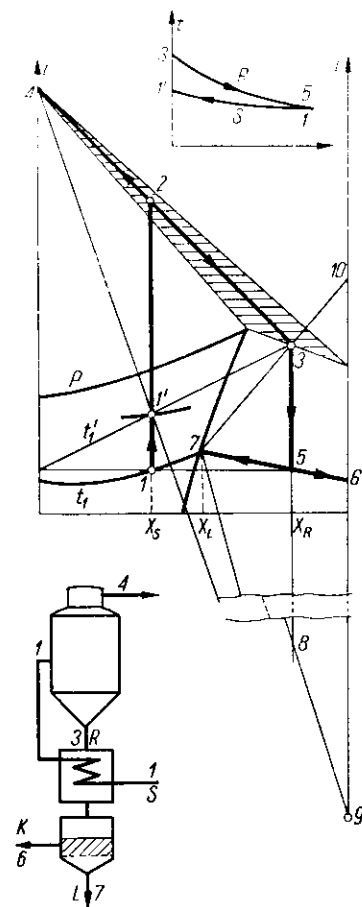
Od ilości tego doprowadzonego ciepła zależy skład X_R mieszaniny R , a stąd wydajność krystalizacji fazy stałej (reguła dźwigni).

Odcinek (3, 5) oznacza ciepło Q_0 oddane w chłodnicy na kg mieszaniny R , zaś to samo ciepło oddane na kg otrzymanej soli przedstawia odcinek (10, 6).

Proces taki może być ulepszony przez zastosowanie wymiennika ciepła (rys. V-41). W wymienniku tym mieszanina R kryształów i roztworu nasyconego — temperatura wrzenia (3) chłodzi się do temperatury t_1 , osiąga stan (5). Ilość ciepła oddana w wymienniku na kg roztworu wyraża się odcinkiem (3, 5). Ponieważ surówka S rozkłada się na opary W i mieszaninę R , więc według reguł wykresu to samo ciepło na kg surówki wyraża się odcinkiem (1, 1'). Znając stan surówki (1) znajdziemy jej stan po zagrzaniu (1'), a więc i temperaturę t_1' . Zużycie ciepła w samym warniku będzie o tyle mniejsze niż w procesie poprzednim (bez wymiennika), a mianowicie wyrazi się odcinkiem (1', 2) — licząc na kg surówki S . To samo ciepło na kg mieszaniny R wyrazi się odcinkiem (3, 8). Zużycie ciepła na kg otrzymanych kryształów wyraża odcinek (9, 10) stosownie do rozkładu ($R \rightarrow L + K$).

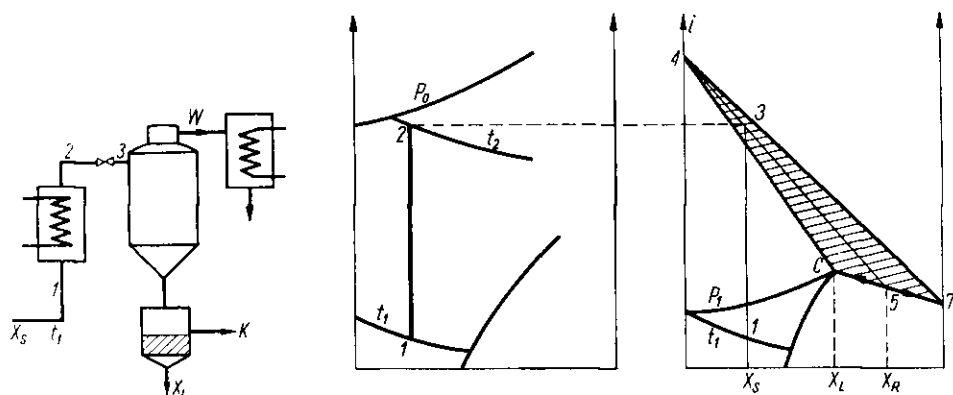


Rys. V-40. Krystalizacja w wurniku



Rys. V-41. Krystalizacja z wymiennikiem ciepła

Krystalizacja może nastąpić też przez samoodparowanie. Proces polega na wstępnym ogrzaniu surówki pod ciśnieniem P_0 do temperatury t_2 , a następnie na ekspansji tej cieczy w zaworze redukcyjnym do ciśnienia niższego P (rys. V-42). Ciśnienie P jest regulowane pracą skraplacza, w którym woda ma temperaturę t_1 , skąd wynika wartość P . W czasie dławienia entalpia i skład nie ulega zmianie, więc punkty 2 i 3 mają te



Rys. V-42. Krystalizacja przez samoodparowanie

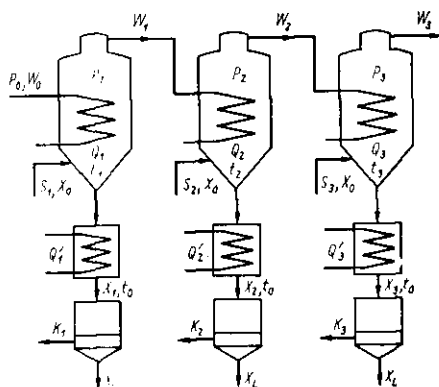
same położenia na wykresie dla ciśnienia P_0 i P . Otrzymuje się mieszaninę (5) złożoną z soli i roztworu o temperaturze nieco wyższej od t_1 , (para nad roztworem jest przegrzana), i zawartości soli X_R . Mieszanina ta rozkłada się na roztwór nasycony (6) i kryształy (7). Zużycie ciepła w zagrzewaczu na kg surówki określa odcinek (1, 2). Ciepło to możemy przeliczyć analogicznie jak w poprzednich przykładach na kg otrzymanej soli. Od ilości tego ciepła zależeć będzie wydajność krystalizacji.

h. Krystalizacja wielostopniowa. Poznane zasady graficznego rozwiązywania krystalizacji z odparowaniem, oraz znana zasada wyparki wielodziałowej pozwala określić przebieg procesu krystalicznego wielostopniowego.

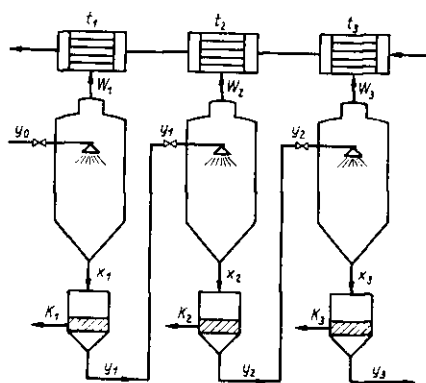
Proces może przebiegać według schematu przedstawionego na rys. V-43. Każdy dział jest osobno zasilany surówką i produkt z każdego działu jest chłodzony do temperatury t_0 . Ciśnienie w ostatnim dziale jest regulowane temperaturą skraplania t_n . Ciśnienie w działach jest określone w ten sam sposób jak w wyparce wielodziałowej.

Ilości surowca S_1, S_2, S_3 dopływające do każdego działu są odpowiednio regulowane aby ciepło kondensacji oparów z działu poprzedniego pokryło zapotrzebowanie ciepła na żądany rozkład.

Inny system krystalizacji wielostopniowej może polegać na samoodparowaniu co przedstawiono na rys. V-44. Ciśnienie w każdym dziale odpowiada temperaturze kondensacji w odpowiednim skraplaczu. Rozkład tych temperatur zależy od ilości wody chłodzącej. W każdym dziale w wyniku dławienia zachodzi samoodparowanie. Kryształy zostają oddzielone na filtrze.

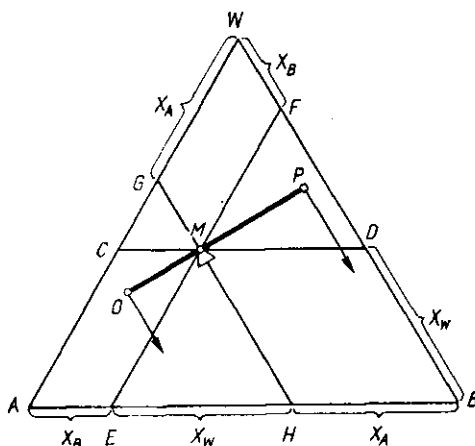


Rys. V-43. Krystalizacja wielostopniowa



Rys. V-44. Krystalizacja wielostopniowa przez samoodparowanie

i. Reguły wykresu trójkątnego. W przypadku roztworu dwóch soli A i B w rozpuszczalniku W skład roztworu nie może być przedstawiony



Rys. V-45. Reguły wykresu trójkątnego

na osi lecz na trójkącie (rys. V-45). Wierzchołki oznaczają składniki A, B, W. Boki określają roztwory lub mieszaniny dwuskładnikowe AB, AW, BW. Punkty na powierzchni trójkąta określają składy mieszanin trój-

składnikowych (A, B, W). Oś AB oznacza stany gdy ułamek (lub procent) składnika W czyli $X_W = 0$. Stąd linia CD przechodząca przez punkt M określająca dany roztwór odpowiada określonej wartości X_W , którą można odczytać na bokach AW , lub BW .

Analogicznie EF równoległa do AW przechodząca przez punkt M — odpowiada stałym wartościom X_B , co też odczytujemy na odpowiednim boku. To samo tyczy się linii GH — dającej możliwość znalezienia wartości X_A . Ponieważ jest $AC = EM = EH$, stąd EH jest równe: X_W , skąd też wynika, że

$$X_A + X_B + X_W = 1 \quad [V-46]$$

jeżeli przyjmiemy każdy bok trójkąta za jednostkę.

Przypuśćmy, że roztwór trójskładnikowy O mieszamy z roztworem trójskładnikowym P . Bilans ogólny materiałowy ma postać

$$O + P = M \quad [V-47]$$

gdzie M — to masa otrzymanej mieszaniny. Analogicznie można ułożyć bilans składnika A i B :

$$O \cdot X_{AO} + P \cdot X_{AP} = M \cdot X_{AM} \quad [V-48]$$

$$O \cdot X_{BO} + P \cdot X_{BP} = M \cdot X_{BM} \quad [V-49]$$

Dla składnika W równania nie układamy, gdyż jego zawartości wynikają z danych X_A i X_B . Eliminując w tych równaniach M otrzymamy

$$P(X_{AP} - X_{AM}) = O(X_{AM} - X_{AO}) \quad [V-50]$$

$$P(X_{BP} - X_{BM}) = O(X_{BM} - X_{BO}) \quad [V-51]$$

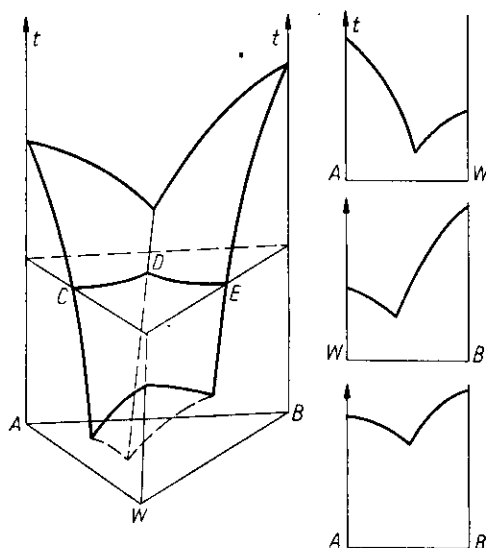
Otrzymujemy dwa równania odpowiadające regule dźwigni. Dzieląc zaś je przez siebie mamy

$$\frac{X_{AP} - X_{AM}}{X_{BP} - X_{BM}} = \frac{X_{AM} - X_{AO}}{X_{BM} - X_{BO}} \quad [V-52]$$

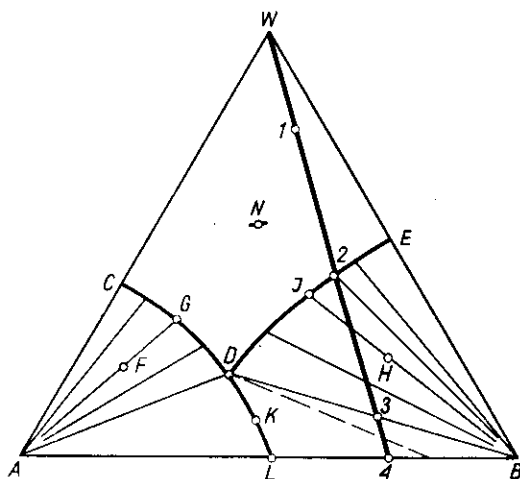
Jest to równanie linii prostej, wskazujące, że reguła linii prostej obok reguły dźwigni ma zastosowanie w wykresie trójkątnym. Sposób ich zastosowania przedstawiono na rys. V-45. Punkt M leży na prostej OP , zaś odległości OM i MP mają się do siebie jak masy składnika P do O .

j. Roztwory dwóch soli. Stosunki fazowe (temperatury nasycenia, topnienia) ilustruje model przestrzenny (rys. V-46), gdzie na podstawie trójkąta składów (ABW) wznoszą się osie temperatur. Ściany boczne tego modelu dają wykresy fazowe dwuskładnikowe AB , AW , BW . Przekrój poziomy daje trójkąt izotermiczny (rys. V-47), gdzie linie CD oznaczają roztwory nasycone względem soli A , linie DE roztwory nasycone (w tej

stałej temperaturze) względem soli B , zaś punkt „eutoniczny” D oznacza stan nasycenia względem obu soli. Stan N — oznacza roztwór nienasycony. F — według reguły linii prostej i reguły dźwigni oznacza miesza-



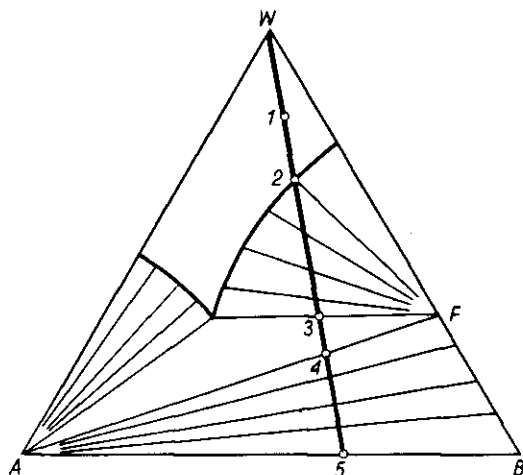
Rys. V-46. Model fazowy dla dwóch soli



Rys. V-47. Izotermy rozтворu dwóch soli

niny soli stałej A i roztworów nasyconych (G). Analogicznie H — to mieszaniny soli B i roztworu nasyconego I . Punkt K oznacza układ trójfazowy złożony z roztworu nasyconego D względem obu soli, oraz mieszaniny faz stałych L zawierające odpowiednie ilości (według reguły dźwigni) soli A i B .

Na zasadzie takiego wykresu można zilustrować proces krystalizacji przez zateżenie roztworu nienasyconego. Stosownie do reguły linii prostej przy zateżeniu roztworu (1) kolejne stany odpowiadają punktom leżącym na prostej (W, 1). Przy odparowaniu odpowiedniej ilości wody (reguła dźwigni) osiąga się stan (2), czyli roztwór nasycony w sól B. W okresie (2, 3) ma miejsce wydzielanie się czystej soli B. Podczas dalszego zateżenia (3, 4) wydzielają się będzie mieszanina soli A i B, o zmiennym składzie odpowiadającym punktom odcinka (4, B).



Rys. V-48. Układ z jedną z soli uwodnioną

W przypadku występowania soli uwodnionej (B.W), wykres ulega modyfikacji (rys. V-48). Sól uwodnioną przedstawia punkt F. Przy zateżeniach roztworu w okresie (2, 3) wydzielą się sól uwodnioną F, zaś w okresie (3, 4) mieszaniny soli A i soli uwodnionej F. W okresie (4, 5) ma miejsce oddawanie wody krystalizacyjnej i stopniowe przechłodzenie soli uwodnionej (w jej mieszaninie z solą F) w sól bezwodną B.

k. Krystalizacja frakcjonowana soli o wspólnym jonie. Krystalizacja frakcjonowana soli (np. NaCl i KCl) przedstawia odrębne zagadnienie. W danej temperaturze rozpuszczalność jednej soli maleje przy wzroście stężenia soli drugiej. Według prawa działania mas

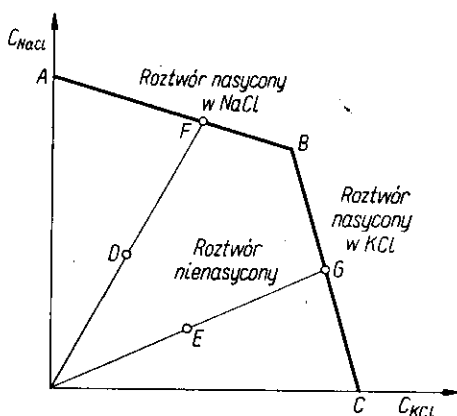
$$\frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}]} = \text{const} \quad [\text{V-53}]$$

W roztworze nasyconym stężenia soli niezjonizowanej $\text{NaCl} = \text{const}$, więc iloczyn stężeń jonów $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ musi być też stały. Stąd jeżeli

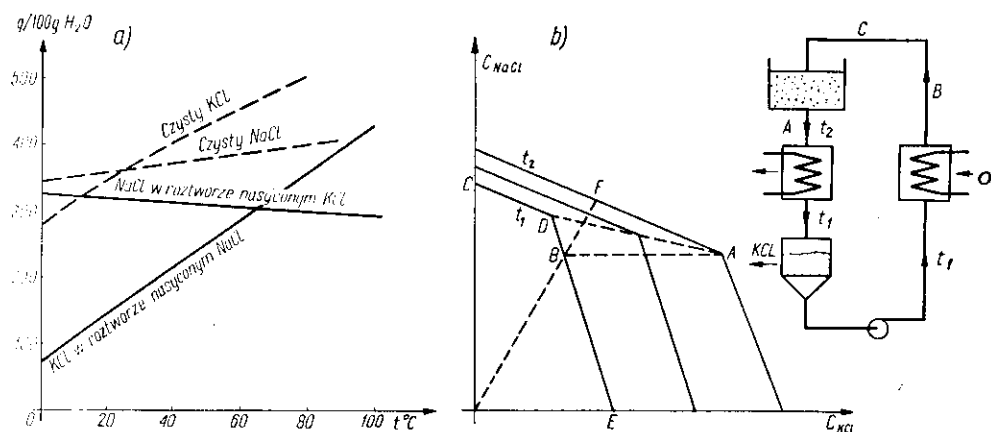
rozpuści się nieco KCl, wówczas rośnie stężenie $[Cl^-]$, a więc musi zmaleć stężenie jonów $[Na^+]$, a więc i ogólna rozpuszczalność NaCl.

Stąd też przy $t = \text{const}$ na rys. V-49 punkt A oznacza rozpuszczalność czystego składnika NaCl, zaś C — rozpuszczalność KCl. Linia AB to rozpuszczalność NaCl w obecności odpowiedniej ilości KCl, analogicznie linia BC — to rozpuszczalność KCl w obecności NaCl. Punkt B — oznacza roztwór nasycony względem obu soli.

Rys. V-49. Rozpuszczalność dwóch soli o wspólnym jonie



Jeżeli zatem roztwór nienasycony D będzie zateżniony, wówczas stosunek (NaCl/KCl) pozostaje niezmienny w roztworze i odparowaniu roztworu nienasyconego odpowiada linia DF. Z chwilą osiągnięcia stanu



Rys. V-50. Proces rozdzielania soli przez krystalizację

P roztwór jest nasycony względem NaCl i dalsze odparowanie będzie powodować wydzielanie NaCl i zmianę składu roztworu wzdłuż linii FB. Po osiągnięciu punktu B będzie następować wydzielanie obu soli przy ciągle stałym składzie roztworu.

Przy wyjściowym roztworze E i odparowaniu EG wydziela się KCl i następuje zmiana stężeń roztworu nasyconego GB , a dalej również dojście do stanu B .

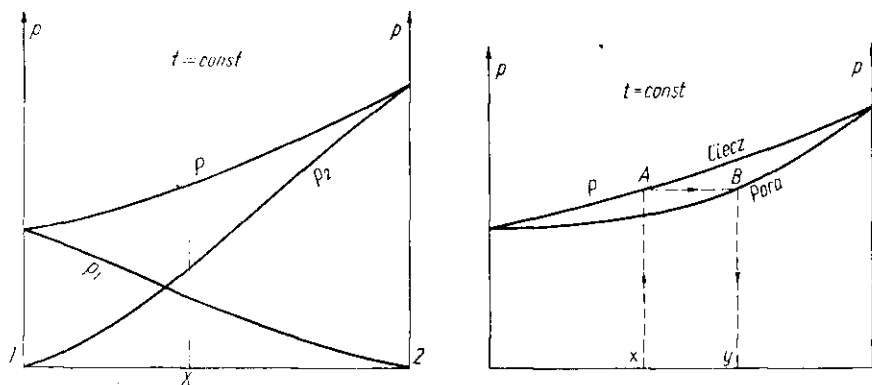
W różnych temperaturach otrzymamy pęk linii (rys. V-50b). Widoczne jest, że w roztworach nasyconych względem obu soli, stężenie KCl rośnie, zaś $NaCl$ maleje przy wzroście temperatury (rys. V-50a).

Znajomość tych krzywych pozwala projektować proces ługowania soli KCl z mieszaniny soli $NaCl$ i KCl (rys. V-50c).

Roztwór nasycony względem obu soli A odpływający z ekstraktora w temperaturze t_2 zostaje ochłodzony do temperatury t_1 , stając się przez to przesycony względem KCl . Następuje krystalizacja tej soli i jej oddzielenie. Otrzymamy ług — roztwór nasycony B — po odpowiednim zagrzaniu jest użyty do ługowania mieszaniny soli.

3. Destylacja

a. Wykresy fazowe ciec—para. Proces destylacji, którego celem jest rozdzielanie roztworów ciekłych składników, opiera się na fakcie, że skład pary nad roztworem dwuskładnikowym jest w zasadzie różny od składu cieczy.



Rys. V-51. Izotermie destylacyjne

Skład pary może być określony na zasadzie znajomości (np. z pomiarów) ciśnień cząstkowych składników w parze. W stałej temperaturze ciśnienia te mogą być przedstawione na wykresie (rys. V-51). Oś $(1, 2)$ podaje ułamki molowe składnika 2, a odpowiednie krzywe przedstawiają ciśnienie cząstkowe p_1 i p_2 obu składników. Suma tych wartości daje całkowitą prężność pary nad roztworem

$$P = p_1 + p_2 \quad [V-54]$$

Odpowiednia krzywa wskazuje zależności tej prężności od składu roztworu. Ułamek molowy danego składnika w parze jest też równy stosunkowi ciśnień

$$y_1 = \frac{p_1}{P} \quad [V-55]$$

$$y_2 = \frac{p_2}{P} \quad [V-56]$$

Stąd dla danego roztworu A o składzie X_2 i prężności P można znaleźć wartość y_1 , a następnie przedstawić ten wynik punktem B (rys. V-51). Odcinek AB daje równowagę, a mianowicie zarówno skład pary nad roztworem w stężeniu x_1 i wyznacza prężność pary P . Analogicznie punkty dla innych roztworów dadzą krzywą składów pary obok krzywej poprzedniej (prężności pary) podającą składy cieczy — posiadających te prężności pary. Otrzymujemy „izotermę” równowagi destylacyjnej (ciecz—para).

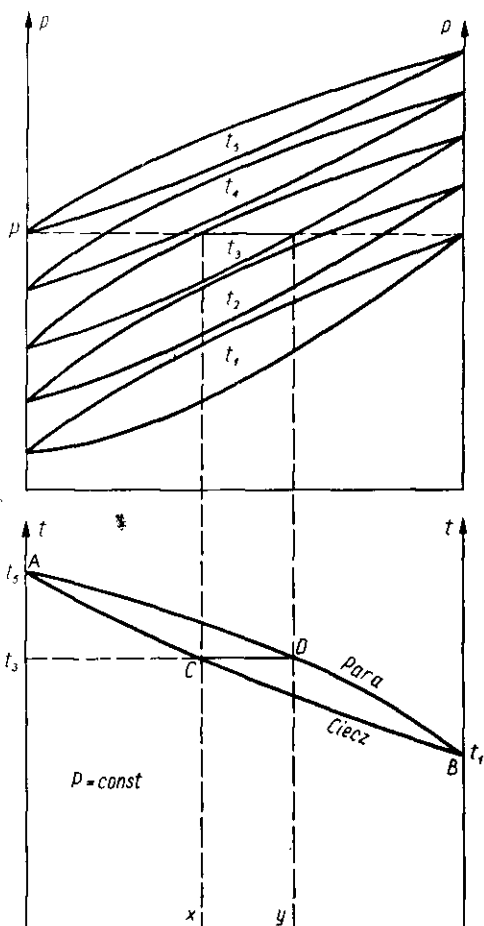
Zwykle interesuje nas jednak „izobara” równowagi, ponieważ procesy destylacji prowadzone są zwykle pod stałym ciśnieniem. Dysponując szeregiem izoterm można stąd dla określonego ciśnienia P znaleźć temperaturę wrzenia, oraz składy roztworu i pary w tym stanie. Szereg takich odczytów pozwala skonstruować izobarę równowagi ciecz—para. Izobara ta daje temperatury wrzenia czystych składników AB pod ciśnieniem P (rys. V-52) a dalej dla dowolnego składu cieczy x — temperaturę wrzenia tej cieczy (punkt C) oraz skład pary odpowiadający punktowi D (ta sama temperatura). Linia ACB to krzywa składów cieczy i ich temperatura wrzenia, zaś linia ADB to krzywa pary, podająca skład pary nad określoną cieczą.

Dla różnych ciśnień otrzymujemy różne izobary (rys. V-53). Im wyższe ciśnienie tym wyżej leży dana izobara ze względu na wyższą temperaturę wrzenia. Stwierdza się też, że im wyższe ciśnienie tym izobary cieczy i pary są bliżej siebie położone. Oznacza to mniejsze różnice między składem cieczy i pary, a więc pod wyższymi ciśnieniami mniej dogodne warunki dla destylacji.

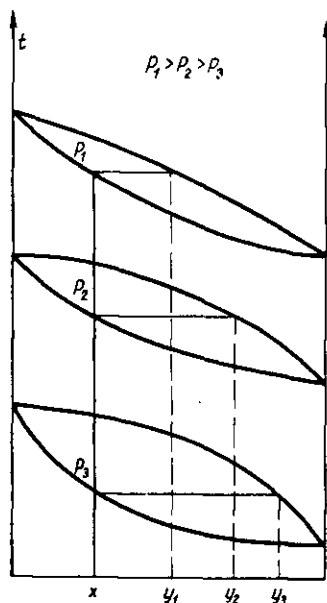
W wielu przypadkach nie interesuje nas temperatura wrzenia roztworu, ale tylko zależność między składem cieczy i pary (pod stałym ciśnieniem). Zależność tą można odczytać z wykresu izobary i przedstawić w postaci jednej tylko krzywej w układzie x, y (rys. V-54).

Należy zaznaczyć, że z reguły skład pary różni się od składu cieczy. Możliwe są jednak układy w których pod danym ciśnieniem istnieje stan zwany azeotropem, dla którego układ pary jest równy składowi cieczy. Termodynamika wykazuje, że dla azeotropu ($x = y$), krzywa równowagi posiada ekstremum: maksimum lub minimum (reguła Konowalowa). Wy-

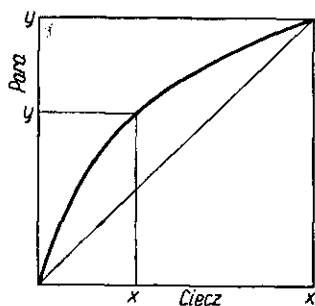
kresy (izobary) dla układów z azeotropami (maksimum i minimum temperatury wrzenia) przedstawiono na rys. V-55. Charakterystyczne jest, że przy przejściu przez skład azeotropu zmienia się znak różnicy ($y - x$) składu pary, cieczy. A więc jeżeli dla składnika (2) „na lewo” od azeotro-



Rys. V-52. Izobary destylacyjne



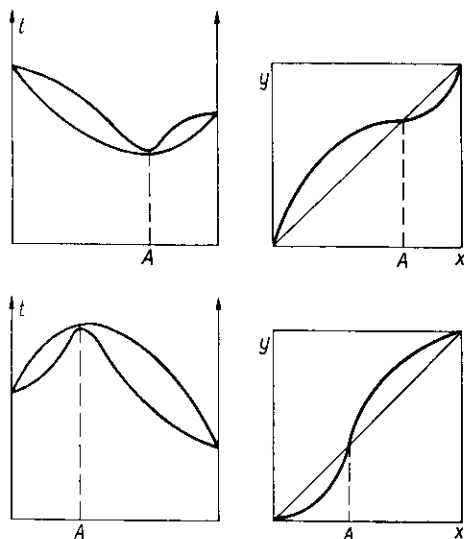
Rys. V-53. Wpływ ciśnienia na równowagę



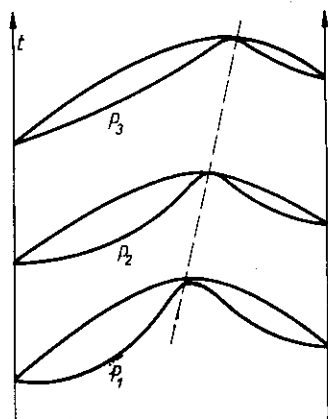
Rys. V-54. Równowaga w układzie x, y

pów było $y > x$, czyli był on bardziej „lotny” od składnika (1), wówczas „na prawo” jest $y < x$, czyli składnik (1) staje się bardziej „lotny”. Fakt występowania azeotropu ogranicza proces zwykłej destylacji do zakresu stężeń po jednej, lub po drugiej stronie azeotropu.

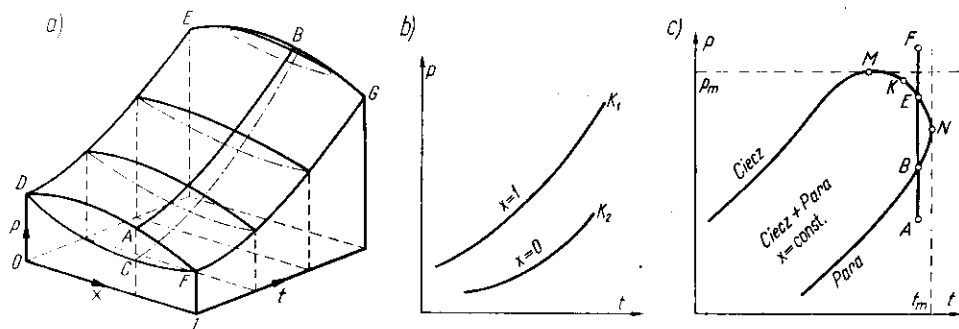
Dość istotnym jest fakt, że skład azeotropu zmienia się z ciśnieniem (rys. V-56). Zjawisko to można wyzyskiwać prowadząc proces dwustopniowo pod wysokim, a następnie pod niskim ciśnieniem, co pozwala „przeskoczyć” azeotrop.



Rys. V-55. Równowaga układów z azeotropem



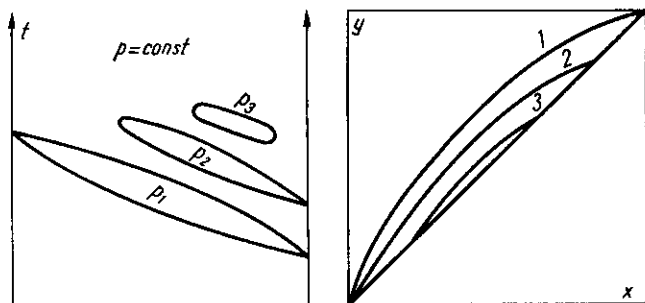
Rys. V-56. Wpływ ciśnienia na skład azeotropu



Rys. V-57. Równowaga w bliskości stanu krytycznego

Szczególne zjawiska zachodzą w bliskości stanu krytycznego. Krzywe prężności pary dla czystych składników kończą się w odpowiednich stanach krytycznych K_1 , K_2 (rys. V-57), natomiast roztwory wykazują właściwe im inne stany krytyczne. Krzywa „prężności” pary dla mieszaniny posiada 2 gałęzie, przy czym dla mieszaniny stan krytyczny nie odpowiada

maksimum temperatury T_m , ani maksimum ciśnienia P_m . Z tego też względu możliwe jest zjawisko „wstecznej kondensacji”, a mianowicie gaz F przy izotermicznej ekspansji do stanu A przechodzi przez zakres dwufazowy (między krzywymi), co oznacza częściową kondensację.



Rys. V-58. Izobary w bliskości stanu krytycznego

Można też wywnioskować, że w bliskości stanów krytycznych charakter izobar ulega zmianie (rys. V-58). Mogą być one ograniczone tylko do pewnego zakresu składów. Poza tym zakresem nie występuje już faza ciekła.

b. Obliczenie równowagi destylacyjnej. Termodynamicznie można założyć, że w przypadku gdy parę można traktować jako gaz doskonały zaś fazę ciekłą jako roztwór doskonały (brak efektu cieplnego i zmiany objętości przy mieszaniu), wówczas ciśnienie cząstkowe każdego ze składników w parze jest proporcjonalne do ułamka molowego tego składnika w roztworze (prawo Raoult'a)

$$p_1 = x_1 P_1 \quad [V-57]$$

$$p_2 = x_2 P_2 \quad [V-58]$$

gdzie P_1 i P_2 to prężności par nasyconych czystych składników w danej temperaturze.

Uwzględniając związek między ciśnieniem cząstkowym i ułamkiem molowym y — składnika w parze, można zależności te przedstawić w innej postaci

$$y_1 P = x_1 P_1 \quad [V-59]$$

i analogicznie dla składnika 2), gdzie P — to prężność pary nad roztworem ($p_1 + p_2$).

Zależności te można zilustrować na wykresie (rys. V-59). Linie są prostymi. Widoczny jest również sposób znajdowania graficznego składu

pary y nad danym składem cieczy (stosownie do ostatniego równania). Stosunek bowiem odcinka DB/CA jest równy (P/P_1) co wynika z proporcji geometrycznych (y_1/x_1) i zgodnie z ostatnimi równaniami.

W przypadku stałego ciśnienia $P = \text{const}$ jest

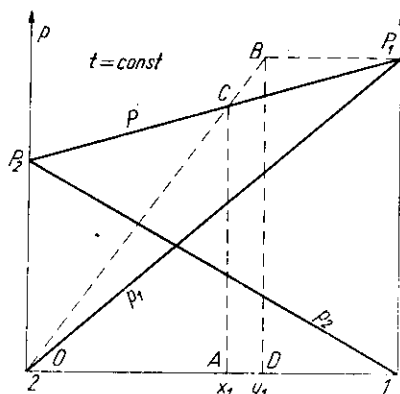
$$P = P_1 x_1 + (1 - x_1) P_2 \quad [\text{V-60}]$$

gdyż suma $(x_1 + x_2)$ jest równą jedności. Stąd można określić skład cieczy

$$x_1 = \frac{P - P_2}{P_1 - P_2} \quad [\text{V-61}]$$

W celu znalezienia współrzędnych izobary P , dla określonej temperatury, znając prężności par P_1 i P_2 znajdziemy z tego równania skład cieczy x_1 , które pod danym ciśnieniem P — ma tę temperaturę wrzenia. Skład pary określamy według równania prawa Raoult'a (IV-57).

Rys. V-59. Interpretacja prawa Raoult'a



W niektórych zagadnieniach przydatne jest choćby przybliżone równanie krzywej równowagi destylacyjnej w układzie (x, y) — pod stałym ciśnieniem.

Wychodzi się tu z definicji lotności składnika

$$\beta_1 = \frac{p_1}{x_1} \quad [\text{V-62}]$$

$$\beta_2 = \frac{p_2}{x_2} \quad [\text{V-63}]$$

Na tej zasadzie określa się lotność względną

$$\alpha = \frac{\beta_1}{\beta_2} \quad [\text{V-64}]$$

Stąd uwzględniając znaczenie β_2 , β_1 oraz ($x_2 = 1 - x_1$) ($y_2 = 1 - y_1$) otrzymamy

$$\alpha = \frac{y_1(1 - x_1)}{(1 - y_1)x_1} \quad [\text{V-65}]$$

Po rozwiązaniu mamy dla składnika (1)

$$y = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad [\text{V-66}]$$

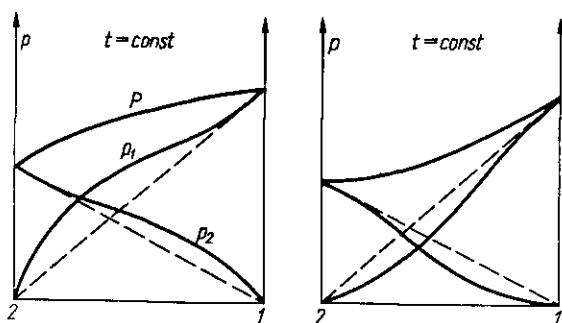
Jest to równanie ogólne — przenoszące punkt ciężkości na określenia α . W przypadku układu idealnego można uzyskać, że

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \quad [\text{V-67}]$$

Dla określonej izobary w zakresie temperatur wrzenia czystych składników ma miejsce pewna zmienność α . Określając z prężności par te lotności α_1 i α_2 w skrajnych temperaturach t_1 i t_2 (wrzenie składników) można operować w przybliżeniu wartością średnią

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \quad [\text{V-68}]$$

Daje to możliwość wyrażenia izobary prostym (choć nieco przybliżonym równaniem).



Rys. V-60. Izotermy roztworu rzeczywistego

W przypadku układu rzeczywistego składniki wykazują odchylenia dodatnie lub ujemne od prawa Raoult'a (rys. V-60). Izotermy są liniami krzywymi. W tym przypadku można stosować równanie typu Raoult'a, ale zamiast ciśnień należy wprowadzić aktywności ciśnieniowe, zaś za-

miast ułamka molowego x , aktywność stężeniową lub iloczyn ($\gamma \cdot x$) współczynnika aktywności i ułamka molowego. Dla określonej temperatury mamy

$$a_1 = \gamma_1 \cdot x_1 a_{1P1} \quad [\text{V-69}]$$

$$a_2 = \gamma_2 \cdot x_2 a_{2P2} \quad [\text{V-70}]$$

gdzie a_1, a_2 — to aktywności cząstkowe (odpowiadające ciśnieniom cząstkowym), zaś a_{1P1}, a_{2P2} to aktywności składników pod ciśnieniem równym prężności ich par w aktualnej temperaturze.

Doświadczenie wykazuje (reguła Lewisa i Randalla), że gdy ciśnienie ogólne jest mniejsze od połowy krytycznego ($P < 0,5 P_K$), aktywność cząstkowa może być wyrażona w postaci związku analogicznego jak ciśnienie cząstkowe (co nie jest oczywiste)

$$a = y \cdot a_p \quad [\text{V-71}]$$

gdzie a_p — aktywność pod ciśnieniem całkowitym P .

Stąd otrzymamy w tym aktualnym przypadku ($P < P_K$) z reguły w procesach destylacji

$$y_1 a_{1P} = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot a_{1P1} \quad [\text{V-72}]$$

$$y_2 a_{2P} = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot a_{2P2} \quad [\text{V-73}]$$

Aktywności są funkcją temperatury i ciśnienia mogą być odczytane z wykresu uogólnionego (rozdz. III).

W przypadku umiarkowanych ciśnień (bliskich, lub niższych od normalnych) aktywności są niemal równe ciśnieniu, skąd dla roztworów rzeczywistych otrzymamy równanie

$$y_1 \cdot P = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_1 \quad [\text{V-74}]$$

$$y_2 \cdot P = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot P_2 \quad [\text{V-75}]$$

Zagadnienie sprowadza się w zasadzie do otrzymania współczynników aktywności γ_1 i γ_2 .

Okazuje się, że istnieje określony związek między tymi współczynnikami. Termodynamika podaje go w postaci równania Duhema

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{PT} = x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} \right)_{PT} \quad [\text{V-76}]$$

Dla niewielkich ciśnień (w przybliżeniu dla stałej temperatury) aktywności te można zastąpić ciśnieniami cząstkowymi p_1 i p_2 :

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_1} \right)_T = x_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} \right)_T \quad [\text{V-77}]$$

Uwzględniając zaś zamiast a_1 i a_2 równania aktywności (IV-69, 70) po zróżniczkowaniu otrzymamy

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_T = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_T \quad [\text{V-78}]$$

Równania te wyjaśniają szereg problemów. Postać „ciśnieniowa” równania może być przekształcona następująco:

$$\frac{\frac{dp_1}{dx_1}}{(p_1/x_1)} = \frac{\frac{dp_2}{dx_2}}{(p_2/x_2)} \quad [\text{V-79}]$$

Stąd wynika, że gdy $(dp_1/dx_1) < p_1/x_1$, to również musi być $(dp_2/dx_2 < p_2/x_2$. Inaczej mówiąc, gdy jeden składnik wykazuje odchylenie dodatnie od prawa Raoult'a i składnik drugi musi mieć odchylenie dodatnie (dla prawa Raoult'a $dp_1/dx_1 = p_1/x_1$). To samo się tyczy odchyżeń ujemnych obu składników. Nie może więc jeden składnik mieć odchylenia dodatniego a drugi ujemnego.

W przypadku gdy jeden ze składników jest w dużym nadmiarze (np. $x_1 \cong 1$), wtedy dla składnika tego w przybliżeniu stosuje się prawo Raoult'a (linia ciśnień cząstkowych asymptotycznie zbliża się do linii prawa Raoult'a (rys. V-60). Wtedy z ciśnieniowej postaci równania Duhema mamy

$$x_1 \frac{d \ln p_1}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln (x_1 P_1)}{dx_1} = 1 \quad [\text{V-80}]$$

A więc prawa strona równania Duhema jest też równą jedności

$$x_2 \frac{d \ln p_2}{dx_2} = 1 \quad [\text{V-81}]$$

Całkując to równanie otrzymamy

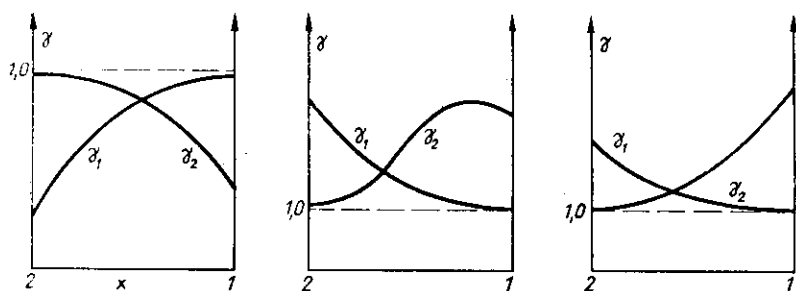
$$\ln p_2 = \int \frac{dx_2}{x_2} = \ln x_2 + \ln H \quad [\text{V-82}]$$

gdzie H — stała całkowania. Skąd wynika

$$p_2 = H \cdot x_2 \quad [\text{V-83}]$$

a więc jeżeli jeden ze składników stosuje się do prawa Raoult'a, to drugi stosuje się do prawa Henriego ($H \neq P_2$). Inaczej (rys. V-60) jeżeli linia ciśnień cząstkowych jednego składnika pokrywa się (w przybliżeniu) z linią prawa Raoult'a, to linia składnika drugiego ma stałe nachylenie (ale różne od nachylenia linii Raoult'a)

Trzecia postać równania Duhema stanowi kryterium do wprowadzenia doświadczalnych danych współczynników γ_1 i γ_2 (rys. V-61). Wartości γ_1, γ_2 mogą być jednocześnie większe od jedności, lub jednocześnie mniejsze od jedności dając odchylenia dodatnie, lub ujemne od prawa Raoult'a. Przy $x \rightarrow 1$ (mała zawartość drugiego składnika), dla tego składnika występującego w nadmiarze aktualne jest prawo Raoult'a, co oznacza, że $\gamma \rightarrow 1$.



Rys. V-61. Współczynniki aktywności

Współczynniki γ_1 i γ_2 mogą być też obliczone w oparciu o pewne minimum danych doświadczalnych równowagi. Stosuje się równanie Van-Laara o charakterze półteoretycznym

$$\ln \gamma_1 = \frac{B/T}{\left(1 + A \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad [\text{V-84}]$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{AB/T}{\left(A + \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \quad [\text{V-85}]$$

gdzie A i B to stałe dla danego układu niezależne od temperatury.

Teoretyczny wywód wiąże te stałe ze stałymi a i b — równania Van der Waalsa dla składników

$$A = \frac{b_1}{b_2} \quad [\text{V-86}]$$

$$B = \frac{b_1}{R} \left(\sqrt{\frac{a_1}{b_1}} - \sqrt{\frac{a_2}{b_2}} \right)^2 \quad [\text{V-86a}]$$

jednak obliczanie [V-86] takie jest zbyt mało dokładne. Zwykle opieramy się na pewnym minimum danych równowagi, a więc np. wartościach γ dla kilku stężeń. Zależność dla γ_1 można przedstawić w postaci

$$\frac{1}{\sqrt{T} \ln \gamma_1} = \frac{1}{\sqrt{B}} + \frac{A}{\sqrt{B}} \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \quad [\text{V-87}]$$

a więc w układzie $(1/\sqrt{T} \ln \gamma_1, x_1/x_2)$ dane doświadczalne dadzą linię prostą. Nachylenie tej linii ma wartość (A/B) , zaś odcinek na osi rzędnych $(1/\sqrt{B})$ co pozwala określić A i B .

Równanie Van Laara może mieć też symetryczną postać (dla odróżnienia składniki określa się indeksami A i B)

$$\ln \gamma_A = \frac{A_{AB}}{\left(1 + \frac{A_{AB}}{A_{BA}} \frac{x_A}{x_B}\right)^2} \quad [\text{V-88}]$$

$$\ln \gamma_B = \frac{A_{BA}}{\left(1 + \frac{A_{BA} \cdot x_B}{A_{AB} \cdot x_A}\right)^2} \quad [\text{V-89}]$$

przy czym stałe A_{AB} i A_{BA} zależą od temperatury.

Porównując z poprzednim równaniem Van Laara (asymetrycznym) można stwierdzić, że stałe te są odwrotnie proporcjonalne do temperatury absolutnej, a więc dla temperatur T_1 i T_2 mamy

$$\frac{(A_{AB})_{T_1}}{(A_{AB})_{T_2}} = \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{V-90}]$$

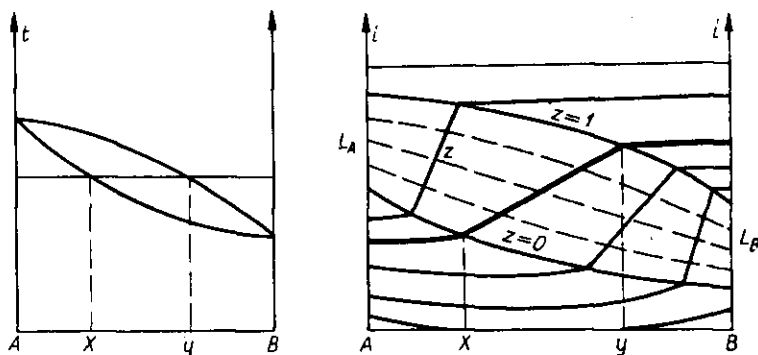
Metoda Van Laara daje dobre wyniki w większości przypadków. Gdy zawodzi, stosuje się inne bardziej kłopotliwe metody np. Margulesa, lub Scatchhardta.

Metodyka obliczeń izobary równowagi destylacyjnej rzeczywistego roztworu ma przebieg następujący. Dla danego ciśnienia P wybieramy temperaturę (leżącą między temperaturami wrzenia obu składników pod tym ciśnieniem). Z wykresów uogólnionych znajdujemy aktywności fazy gazowej (dla tej temperatury oraz ciśnienia P , oraz ciśnień równych prężności pary składników tej temperaturze). Następnie zakładamy przypuszczalny skład roztworu x_1 wrzającego w tej temperaturze i za pomocą równań Van Laara określamy γ_1 i γ_2 , a następnie z równaniem aktywności określamy y_1 i y_2 . Jeżeli suma $(y_1 + y_2)$ różni się od jedności, należy założyć ponownie inny skład roztworu x_1 aż do uzyskania zgodności $(y_1 + y_2 = 1)$. W ten sposób określimy inne współrzędne (x_1, y_1) punktów izobary równowagi.

c. Destylacyjne wykresy entalpowe. Przebieg izoterm dla fazy ciekłej konstruuje się na wykresie entalpowym analogicznie jak przy krystalizacji w oparciu o dane ciepła rozpuszczania i rozcieńczania (rys. V-62). Odcinek AB oznacza tam ciepło rozpuszczania na mol mieszaniny o składzie x , zaś odcinek DC , FG — to samo ciepło na mol każdego ze składników. Odcinek DH (styczna do izoterm przy $X = 0$) wyznacza na osi wartość FH ciepła rozpuszczania składnika (I) w nieskończenie dużej

(rys. V-63) do entalpii cieczy w tej samej temperaturze, np. podstawowej. Dysponując ciepłami molowymi składników parowych w różnych temperaturach można stąd określać przebieg innych izoterm fazy gazowej. Również i dla fazy gazowej pomija się na ogół wpływ ciśnienia na entalpię, tzn. że dany pęk izoterm może być aktualny w pewnym zakresie ciśnień.

Na wykresie tym można też przedstawić przebieg izobary, równowagi ciec—para dla określonego ciśnienia. Współrzedną tej izobary można przenieść z wykresu równowagi fazowej (rys. V-64). Odcinki izoterm między izobarą ($z = 1$) i cieczy ($z = 0$) są prostymi, gdyż w składzie ciec—para zmiana entalpii jest proporcjonalna do stosunku tych faz. Dzieląc te odcinki izoterm w pewnej proporcji, można otrzymać linie stałej wilgotności pary ($z = \text{const}$). Na ośiach układu odległości między izobarami są równe ciepłom parowania składników.



Rys. V-64. Izobary cieczy i pary

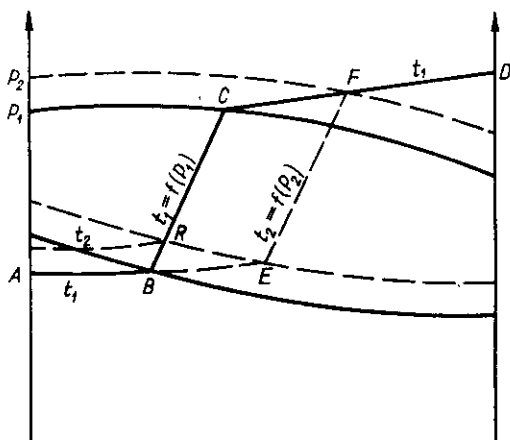
Przy zmianie ciśnienia zmienia się położenie izobar cieczy i pary, a stąd również izoterm w zakresie dwufazowym (rys. V-65). Tak więc dla ciśnienia P_1 izoterma t_1 ma przebieg $ABCD$. Przy podwyższeniu ciśnienia do P_2 przebieg tej izoterm jest $ABEFD$, a więc w zakresie dwufazowym przedstawia ją odcinek EF inny niż CD dla poprzedniego ciśnienia.

Wykres taki pozwala przewidywać przebieg przemiany dławienia ($i = \text{const}$) mieszaniny dwuskładnikowej. Np. jeżeli dławimy ciecz wrzącą pod ciśnieniem P_2 przedstawioną punktem R , wówczas po zdławieniu ($x = \text{const}$, $i = \text{const}$) ten sam punkt R przedstawia stan mieszaniny, lecz w odniesieniu do ciśnienia P_1 . Stąd obecnie ten punkt leży na izotermie t_1 , BC — aktualnej dla ciśnienia P_1 . Otrzymuje się zatem mieszaninę cieczy, pary o temperaturze niższej t_1 i proporcji pary do cieczy równej stosunkowi dla odcinka BR do RC (reguła dźwigni). Dławienie

pary nasyconej F (pod ciśnieniem P_2) do ciśnienia P_1 daje parę przegrzaną w stosunku do ciśnienia P_1 , ale posiadającą niemal tę samą temperaturę t_1 .

Styczna do izotermy cieczy dla danego x wyznacza na osiach entalpii (rys. V-66) „częstkowe ciepła rozpuszczania” czystych składników w tym

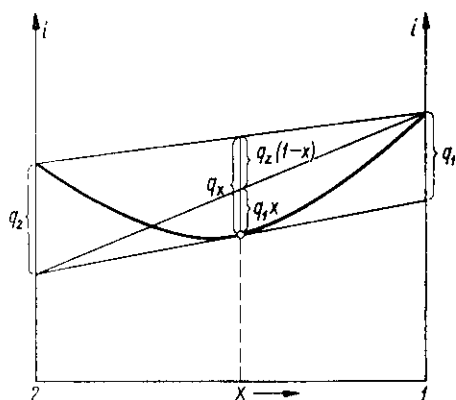
Rys. V-65. Wpływ ciśnienia na izobary



roztworze q_1 i q_2 . Łatwo wyprowadzić wniosek z wykresu, że ciepła te są związane z całkowitym ciepłem mieszania q_x zależnością

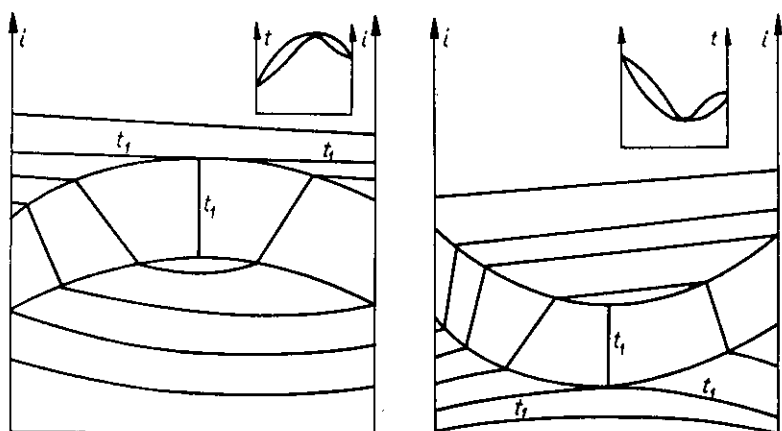
$$q_x = q_1 x_1 + q_2 (1 - x_2) \quad [V-91]$$

Stąd znając z doświadczeń wartości q_1, q_2 w zależności od x — można określać współrzędne izotermy.



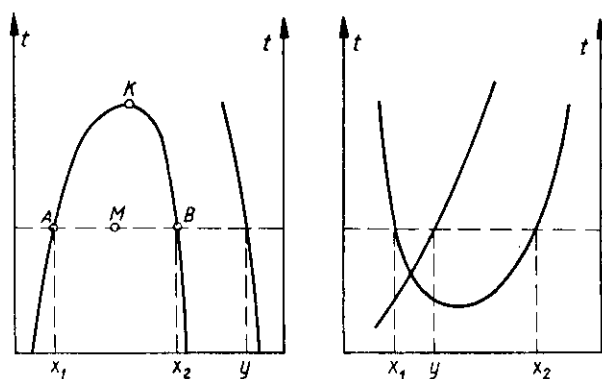
Rys. V-66. Częstkowe ciepła mieszania

W przypadku występowania azeotropów wykresy entalpowe mają charakter nieco zmodyfikowany, jak to przedstawiono na rys. V-67. Izoterma odpowiadająca wrzeniu azeotropu ma pionowy „występ”. Szereg izoterm może przechodzić dwukrotnie zakres dwufazowy.



Rys. V-67. Wykresy entalpowe układów z azeotropem

d. Układy z ograniczoną rozpuszczalnością. Niektóre układy uzyskują ograniczoną rozpuszczalność składników w fazie ciekłej (rys. V-68). Tworzą się dwie fazy ciekłe o składach x_1 i x_2 , będące w równowadze z tą samą parą y . Ze wzrostem temperatury zakres ograniczonej rozpuszczalności może maleć zanikając w punkcie krytycznym K . Niektóre układy mają minimalny punkt krytyczny, a również mogą być przypadki występowania dwóch punktów krytycznych.

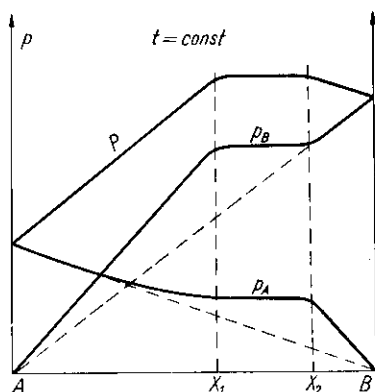


Rys. V-68. Ograniczona rozpuszczalność w cieczy

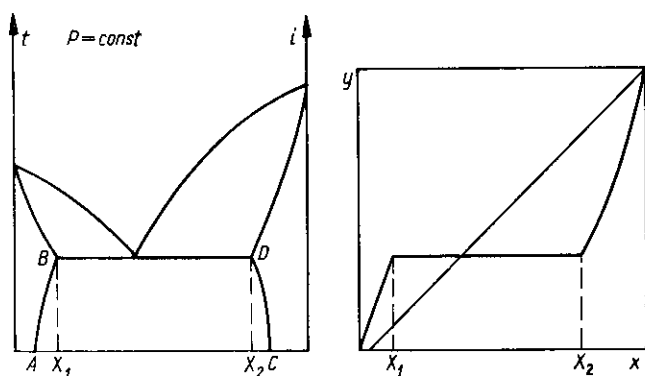
Na zewnątrz krzywej rozpuszczalności mamy ciecz jednofazową. Wewnątrz zaś pole cieczy dwufazowych. Ilości faz A i B dla określonej mieszaniny M (t, x) można znaleźć za pomocą reguły dźwigni na danej izotermie AMB .

Wykres izoterm (rys. V-69) w zakresie cieczy jednofazowej musi wykazywać zgodność z prawem Raoult'a, dla składnika występującego w małych ilościach aktualne musi być prawo Henriego (prostoliniowy charakter izoterm). W zakresie dwufazowym ciśnienia cząstkowe składników są stałe (bo zmienia się tylko proporcja faz). Stwierdza się tu, że składnik

Rys. V-69. Izotermy układu o ograniczonej rozpuszczalności



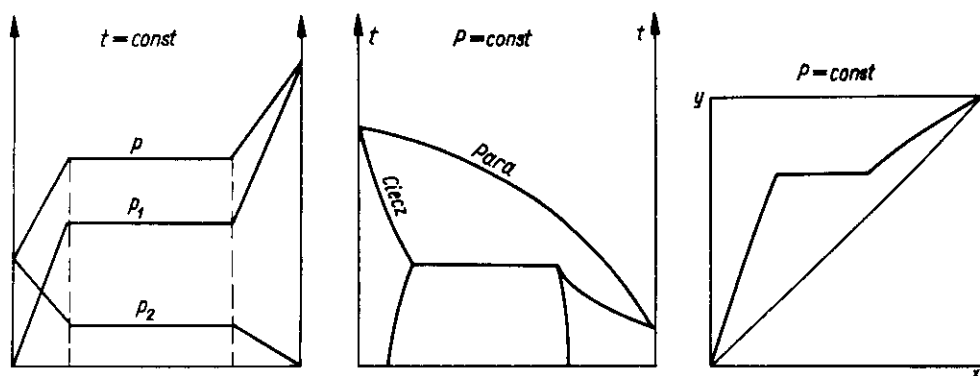
występujący w małych ilościach w zakresie jednofazowym, posiada ciśnienie cząstkowe znacznie wyższe niż to wynika z prawa Raoult'a. Jest to zjawisko anormalnej lotności tego składnika. Znając ciśnienie cząstkowe, można też na takim wykresie przedstawić linie ciśnień całkowitych P równą sumie ($p_1 + p_2$), czyli linie „cieczy” oraz linie składów pary y_1 odpowiadającą wartościom (p_1/P).



Rys. V-70. Izobara w przypadku ograniczonej rozpuszczalności

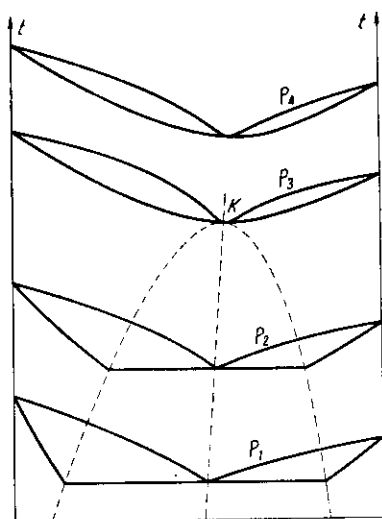
Dysponując szeregiem takich izoterm równowagi, można według poznanego sposobu skonstruować izobare równowagi (rys. V-70). Linie CD i AB oznaczają tu krzywe rozpuszczalności wzajemnej w cieczy (odcinki

krzywych typu przedstawionego na rys. V-68). Możliwy jest też układ drugiego rodzaju (gdzie skład pary nad roztworem dwufazowym leży poza zakresem składu tych faz (rys. V-71).



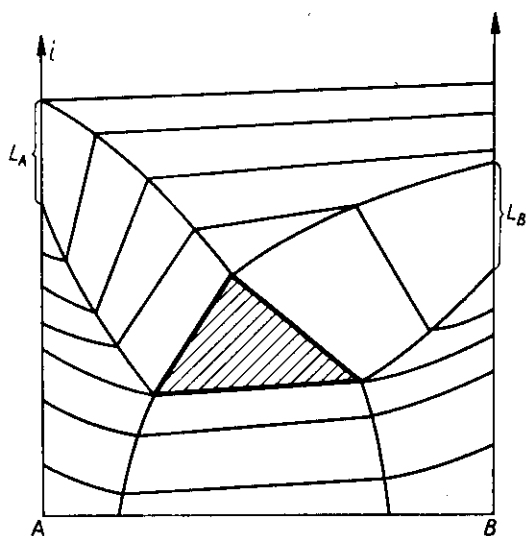
Rys. V-71. Układ „drugiego rodzaju” z ograniczoną rozpuszczalnością

Przy podwyższaniu ciśnienia, a więc i temperatury wrzenia, może maleć zakres ograniczonej rozpuszczalności i układ częściowo rozpuszczalny może przejść w układ azeotropowy (rys. V-72).

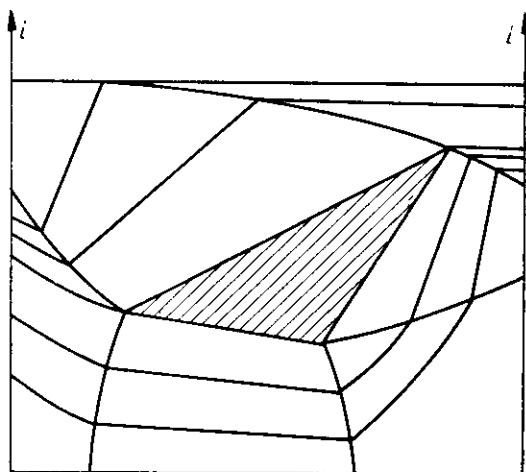


Rys. V-72. Przejście z ograniczonej rozpuszczalności w azeotrop

Wykres entalpowy dla układu typu pierwszego (skład pary między składami faz ciekłych) przedstawiono na rys. V-73. Pole zakreskowane przedstawia więc temperaturę wrzenia cieczy dwufazowej (mieszanki obu faz i pary). Dla typu drugiego wykres entalpowy ma charakter przedstawiony na rys. V-74.



Rys. V-73. Wykres entalpowy układu z ograniczoną rozpuszczalnością



Rys. V-74. Wykres dla układu „drugiego rodzaju”

e. **Układy wieloskładnikowe.** Dla układów wieloskładnikowych można przedstawić równowagę tylko równaniami, a nie na wykresie (przy układzie trójskładnikowym, wykresy są możliwe, ale zbyt skomplikowane).

W przypadku układu idealnego (prawo Raoult'a dla każdego składnika) aktualne jest równanie

$$p_i = x_i P_i \quad [V-92]$$

gdzie p_i — ciśnienie cząstkowe składnika „ i ”, zaś P_i — prężność jego pary nasyconej w danej temperaturze.

Ciśnienie całkowite jest sumą

$$P = \sum p_i = \sum x_i P_i \quad [V-93]$$

Stąd ułamek składnika „ i ” w parze wyniesie

$$y_i = \frac{p_i}{P} = \frac{x_i P_i}{x_1 P_1 + x_2 P_2 + x_3 P_3 + \dots} \quad [V-94]$$

Przyjmując lotność składnika „ i ” względem wybranego składnika tzw. kluczowego np. „2” mamy w przypadku stosowalności prawa Raoult'a

$$y_i = \frac{\alpha_{i2} \cdot x_i}{\alpha_{1,2} \cdot x_1 + x_2 + \alpha_{3,2} x_3 + \alpha_{4,2} x_4 + \dots} \quad [V-95]$$

Równanie to w przybliżeniu może być stosowane do obliczania izobary równowagi (dla izotermy jest ściśle). Trzeba znać pełny skład cieczy i mieć pewną orientację co do temperatury jej wrzenia pod aktualnym ciśnieniem. Sprawdzianem obliczeń jest suma $\sum y_i$, która powinna być równa jedności.

W przypadku gdy faza ciekła jest roztworem doskonałym, a tylko w fazie gazowej występują odchylenia (wysokość ciśnienia) aktualne jest znane równanie aktywności

$$y_i \cdot \alpha_{iP} = x_i \cdot \alpha_{iPi} \quad [V-96]$$

Równanie to można napisać w postaci

$$y_i = \frac{\alpha_{iPi}}{\alpha_{iP}} x_i = K_i x_i \quad [V-97]$$

gdzie K_i — to współczynnik równowagi będący funkcją temperatury i ciśnienia.

Dla ważniejszych węglowodorów dostępne są tablice tych wartości (obliczone z aktywności). Metodyka obliczeń równowagi (izobary) dla określonego ciśnienia i znanego składu cieczy (x_1, x_2, x_3, \dots) polega na wyborze temperatury, określeniu stąd wartości $K_1, K_2, K_3 \dots$ a dalej ułamków składników parze i na sprawdzeniu czy suma $\sum y_i = 1$ (sprawdzian przyjętej temperatury).

W przypadku układu w rzeczywistym roztworze aktualna jest postać ogólna równania aktywności

$$y_i \cdot \alpha_{iP} = \gamma_i \cdot x_i \cdot \alpha_{iPi} \quad [V-98]$$

przy czym punkt ciężkości zagadnienia polega na znalezieniu współczynnika γ_i dla fazy ciekłej. W przypadku roztworu trójskładnikowego aktualne są równania Van Laara (niesymetryczne) postaci następującej:

$$T \ln \gamma_1 = \frac{(x_2 \sqrt{B_{1,2}} + x_3 A_{3,2} \sqrt{B_{1,3}})^2}{(x_1 A_{1,2} + x_2 + x_3 A_{3,2})^2} \quad [\text{V-99}]$$

$$T \ln \gamma_2 = \frac{(x_1 A_{1,2} \sqrt{B_{2,1}} + x_3 A_{3,2} \sqrt{B_{2,3}})^2}{(x_1 A_{1,2} + x_2 + x_3 A_{3,2})^2} \quad [\text{V-100}]$$

$$T \ln \gamma_3 = \frac{(x_1 A_{1,2} \sqrt{B_{3,1}} + x_2 \sqrt{B_{3,2}})^2}{(x_1 A_{1,2} + x_2 + x_3 A_{3,2})^2} \quad [\text{V-101}]$$

Przy czym stałe A i B odnoszą się do układów dwuskładnikowych (1, 2), (1, 3), (3, 2).

Wystarczy znajomość stałych $A_{1,2}$, $A_{1,3}$, $A_{3,2}$ oraz: $B_{1,2}$, $B_{1,3}$, $B_{3,2}$, gdyż pozostałe można obliczyć. Ze związku tych stałych ze stałymi równania Van der Waalsa [V-86], wynika bowiem, że

$$\frac{B_{2,2}}{B_{2,3}} = A_{3,2} \quad [\text{V-102}]$$

$$\frac{B_{1,3}}{B_{3,1}} = A_{1,3} \quad [\text{V-103}]$$

$$\frac{B_{1,2}}{B_{2,1}} = A_{1,2} \quad [\text{V-104}]$$

skąd znajdujemy wartości $B_{2,3}$, $B_{3,1}$, $B_{2,1}$.

Zostały też wyprowadzone analogiczne równania Van Laara dla układów wieloskładnikowych. Przy n — składnikach dla pierwszego, równanie ma postać następującą:

$$T \ln \gamma_1 = \frac{(x_2 \sqrt{B_{1,2}} + x_3 A_{3,2} \sqrt{B_{1,3}} + x_4 A_{4,2} \sqrt{B_{1,4}} + \dots + x_n A_{n2} \sqrt{B_{1n}})^2}{(x_1 A_{1,2} + x_2 + x_3 A_{3,2} + x_4 A_{4,2} + \dots + x_n A_{n2})^2} \quad [\text{V-105}]$$

zaś dla składnika n -tego

$$T \ln \gamma_n = \frac{(x_1 A_{1,2} \sqrt{B_{n1}} + x_2 \sqrt{B_{n2}} + x_3 A_{3,2} \sqrt{B_{n3}} + \dots + x_{n-1} A_{n-1,2} \sqrt{B_{nn-1}})^2}{(x_1 A_{1,2} + x_2 + x_3 A_{3,2} + x_4 A_{4,2} + \dots + x_n A_{n2})^2} \quad [\text{V-106}]$$

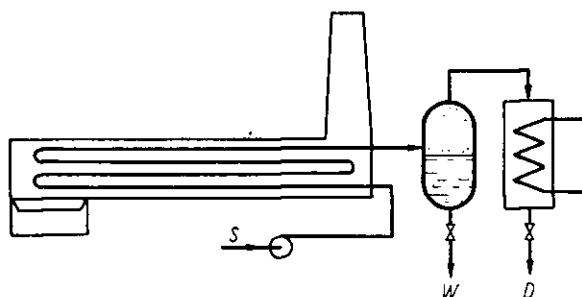
Stąd można łatwo wyindukować postać dla dowolnego z rzędu składnika.

Spotyka się też równania operujące symetryczną postacią równania Van Laara. Dla układu trójskładnikowego (A, B, C) dla składnika A — można przedstawić współczynnik γ_A — równaniem

$$\ln \gamma_A = - \frac{x_B \cdot A_{AB} \left(\frac{A_{BA}}{A_{AB}} \right)^2 + x_C^2 A_{AC} \left(\frac{A_{CA}}{A_{AC}} \right)^2 + x_B x_C \left(\frac{A_{BA}}{A_{AB}} \right) \left(\frac{A_{CA}}{A_{AC}} \right) \left[A_{AB} + A_{AC} - A_{CB} \frac{A_{AC}}{A_{CA}} \right]}{\left[x_A + x_B \left(\frac{A_{BC}}{A_{AB}} \right) + x_C \left(\frac{A_{CA}}{A_{AC}} \right) \right]^2} \quad [\text{V-107}]$$

Wyraz $\ln \gamma_B$ — znajdujemy na zasadzie rotacji indeksów dając A zamiast B , B zamiast C , C zamiast A . Analogicznie znajdujemy $\ln \gamma_C$ dając w wyrazie na $\ln \gamma_A$, wartość A zamiast C , B — zamiast A i C — zamiast B .

f. Destylacja równowagowa. Destylacja równowagowa polega na doprowadzeniu cieczy do wrzenia, a następnie oddestylowaniu części cieczy w ten sposób, by cała masa oporów stykała się przez cały czas z pozostałą cieczą. W ten sposób osiągnięty zostaje stan równowagi między tymi



Rys. V-75. Destylacja równowagowa

fazami. Z danych równowagi można przewidywać wynik procesu. Najczęściej proces taki przebiega podczas przepływu przez ogrzewaną rurę (rys. V-75).

Przebieg tego procesu dla mieszaniny dwuskładnikowej można przedstawić na wykresie (rys. V-76). Znając ciśnienie procesu, oraz temperaturę t_1 , do której została surówka o stanie $t_0 x_0$ zagrzana, z wykresu odczytamy składy x — „cieczy wyczerpanej”, W — oraz y — destylatu D .

Bilansując cały proces, oraz jeden składnik otrzymamy równania

$$S = W + D \quad [V-108]$$

$$Sx_0 = W \cdot x + D \cdot y \quad [V-109]$$

Stąd wynika stopień oddestylowania Z_d — czyli stosunek ilości destylatu (w molach) do ilości surówki

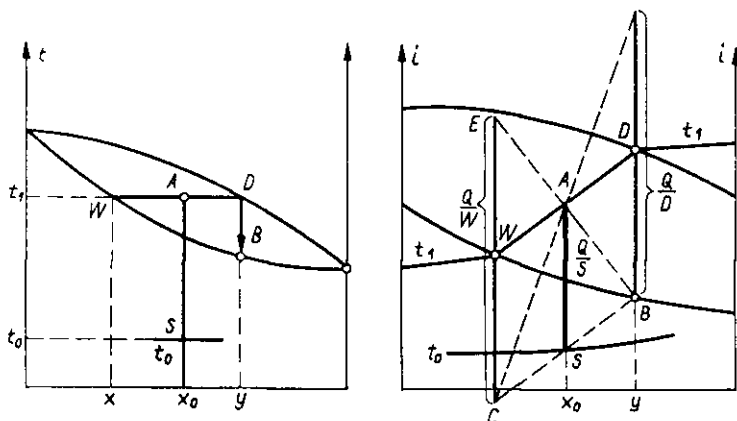
$$Z_d = \frac{D}{S} = \frac{x_0 - x}{y - x} \quad [V-110]$$

Z wykresu entalpowego (rys. V-76) można określić ilość ciepła doprowadzoną podczas procesu Q . Odcinek AS wyraża tu ciepło na mol surówki (Q/S).

To samo ciepło na mol destylatu to odcinek FB , zaś na mol cieczy wyczerpanej EC . Ciepło skroplenia mola destylatu wyraża zaś odcinek DB .

Proces ten jest jednak głównie aktualny dla mieszanin wieloskładnikowych (homologi węglowodorów), gdyż dla układów dwuskładnikowych daje za mało rozfrakcjonowanie. W tym przypadku najczęściej mamy do czynienia z układami których fazę ciekłą można traktować jako roztwór doskonały. Stąd równowagę dla składnika „i” przedstawia równanie

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad [V-111]$$



Rys. V-76. Bilans destylacji równowagowej

gdzie współczynnik równowagi K_i jest funkcją (P, T) . Dla każdego składnika aktualne jest również równanie na stopień destylacji

$$Z_d = \frac{x_{0i} - x_i}{y_i - x_i} \quad [V-112]$$

Z obu tych równań można określić zawartość tego składnika w destylacie

$$y_i = \frac{x_{0i}}{Z_d + \frac{1}{K_i}(1 - Z_d)} \quad [V-113]$$

Również suma $\sum y_i$ musi być równa jedności stąd mamy

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_{0i}}{Z_d + \frac{1}{K_i}(1 - Z_d)} = 1 \quad [V-114]$$

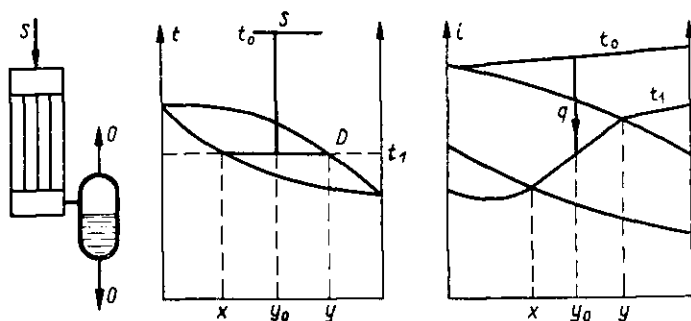
Posługiwanie się tym równaniem dla danego ciśnienia polega na obiorze temperatury końcowej procesu t_1 . Stąd wynikają wartości współczynników równowagi K_1, K_2 i K_3 (wartości te podane są w odpowiednich tablicach). Z ostatniego równania można określić (np. graficznie) stopień destylacji Z_d . Stąd można określić każdy człon sumy ostatniego równania, a każdy z nich to ułamek y_i w destylacie. Znajdujemy więc pełny

skład destylatu jako funkcja Z_d . Skład cieczy wyczerpanej możemy określić z bilansu każdego ze składników, gdyż

$$x_{0i} = Z_d \cdot y_i + (1 - Z_d) x_i \quad [V-115]$$

Stąd znajdujemy kolejne zawartości x_i składników w cieczy wyczerpanej.

W podobny sposób może być prowadzony proces częściowej kondensacji równowagowej, czyli deflegmacji współprądowej oparów i kondensatu



Rys. V-77. Deflegmacja równowagowa

(flegmy). Ma to miejsce przy przepływie w dół oparów w skraplaczu (rys. V-77). Można przyjąć, że wytworzony odciek O — osiąga stan równowagi z nieskroplonym destylatem D. Następuje tu też rozfrakcjonowanie oparów surowych o składzie y_0 na odciek o składzie x — oraz destylat (cpary) o składzie y . Ilość ciepła można też znaleźć z wykresu entalpowego. Dla kondensacji wieloskładnikowej można analogicznie wyprowadzić równanie

$$\sum \frac{y_{0i}}{Z_K + K_i(1 - Z_K)} = 1 \quad [V-116]$$

gdzie przez Z_K oznaczono stopień kondensacji, czyli stosunek

$$Z_K = \frac{O}{S} \quad [V-117]$$

gdzie S — to ilość surowki parowej.

Każdy wyraz poprzedniej sumy to x_i — czyli ułamek danego składnika w odcieku O. Zawartość w oparach destylatu określamy podobnie jak dla destylacji z bilansu

$$y_{0i} = Z_K \cdot x_i + (1 - Z_K) y_i \quad [V-118]$$

Podane równania pozwalają też określić warunki początkowe. Podstawiając $Z_d = 0$ do równania dla destylacji mamy

$$\sum x_{0i} \cdot K_i = 1 \quad [V-119]$$

A więc destylacja rozpoczyna się w temperaturze takiej, której odpowiadają wartości: K_1, K_2, K_3 spełniające to równanie.

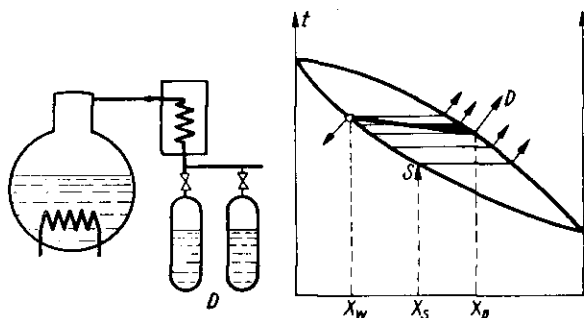
Analogicznie dając $Z_K = 0$, w równaniu [V-116] mamy

$$\sum \frac{y_{0i}}{K_i} = 1 \quad [\text{V-120}]$$

Stąd można znaleźć temperaturę początku kondensacji, w której wartości K_1, K_2, \dots, K_n — spełniają ostatnie równanie.

g. Destylacja prosta różniczkowa. Proces ten prowadzony jest w ten sposób, że opory w miarę powstawania usuwane są znad cieczy. Ciecz wyczerpana po zakończeniu procesu nie jest zatem w stanie równowagi z całą masą otrzymanego destylatu (rys. V-78). W miarę postępu procesu opary stopniowo zmieniają swój skład. Tak że po jego ukończeniu skład cieczy wyczerpanej W nie jest w równowadze z przeciętnym składem oparów D .

Z kotła oddestylowuje dL moli oparów o składzie y , a więc $(y \cdot dL)$ moli składnika. W kotle jest zawarte w danej chwili L moli cieczy o składzie



Rys. V-78. Prosta destylacja różniczkowa

x , a więc ubytek składnika z kotła jest $d(L \cdot x)$. Opary mają skład y — odpowiadający w danym momencie równowadze z cieczą x . Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe

$$y \cdot dL = d(L \cdot x) \quad [\text{V-121}]$$

Skąd po rozwiązaniu

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x} \quad [\text{V-122}]$$

Całkując to równanie w granicach ($L = S, x = x_s$) oraz ($L = W, x = x_w$), otrzymamy

$$\ln \frac{W}{S} = \int_{x_s}^{x_w} \frac{dx}{y - x} \quad [\text{V-123}]$$

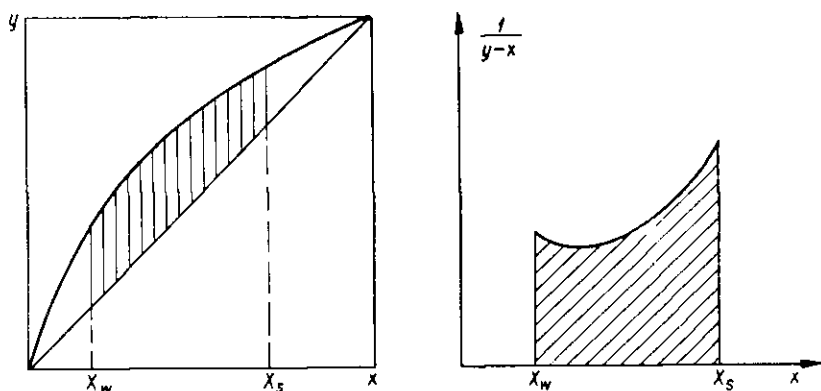
Ponieważ stopień oddestylowania Z_d

$$Z_d = \frac{D}{S} = \frac{S - W}{S} = 1 - \frac{W}{S} \quad [\text{V-124}]$$

więc stąd wynika

$$\ln(1 - Z_d) = \int_{x_s}^{x_w} \frac{dx}{y - x} \quad [\text{V-125}]$$

Równanie to można rozwiązać graficznie (rys. V-79), a mianowicie z wykresu równowagi (x, y) odczytujemy wartość $(y - x)$, czyli „pionowe” odległości między krzywą równowagi i dwusieczną. Następnie określamy wartość $1/(y - x)$ w zależności od x i określamy pole pod linią tej za-



Rys. V-79. Obliczanie prostej destylacji

leżności, czyli wartość całki. Znając stopień oddestylowania obliczymy ilość destylatu D . Jeżeli można w przybliżeniu przyjąć w granicach interesujących nas stężeń $(x_s - x_w)$ stałość lotności względnej wówczas można przedstawić równowagę znanym równaniem (V-66)

$$y = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad [\text{V-126}]$$

Stąd można obliczyć wartość całki otrzymując

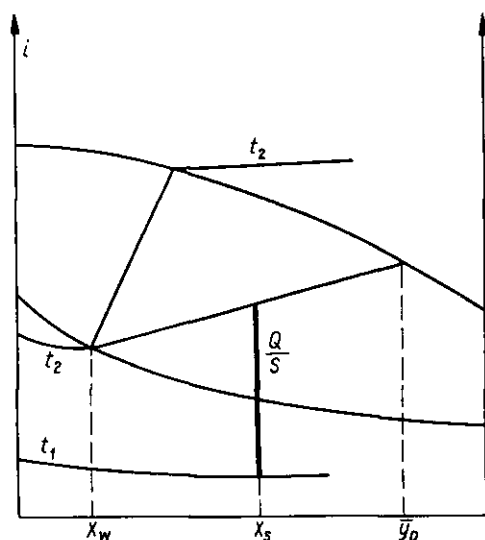
$$\ln(1 - Z_d) = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_w(1 - x_s)}{x_s(1 - x_w)} + \ln \frac{(1 - x_s)}{(1 - x_w)} \quad [\text{V-127}]$$

Przeciętny skład destylatu \bar{y}_D można określić z bilansu jednego składnika

$$x_s = (1 - Z_d)x_w + Z_d \cdot \bar{y}_D \quad [\text{V-128}]$$

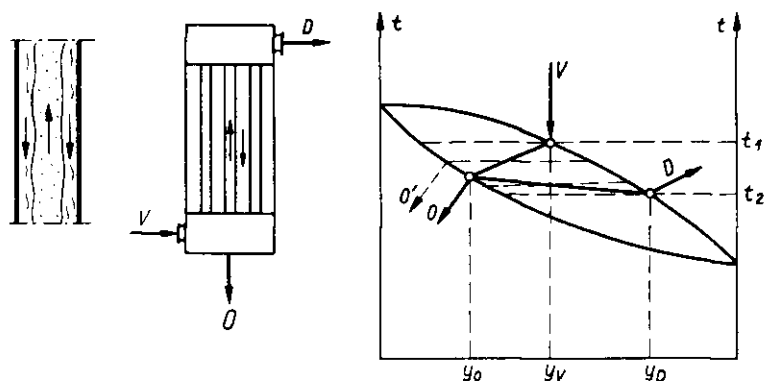
lub z reguły dźwigni.

Znając temperaturę w kotle na początku procesu t_1 , i na końcu t_2 oraz skład przeciętny destylatu \bar{y} , z wykresu entalpowego można odczytać ilość ciepła zużytej w tym procesie przedstawioną na rys. V-80 (przy założeniu, że przeciętne opary są w stanie nasycenia).



Rys. V-80. Bilans cieplny prostej destylacji

Analogiczny proces kondensacji różniczkowej przebiega w deflegmatorze przeciwprądowym (rys. V-81), gdzie opary płyną w górę, a kondensat w miarę powstawania spływa do dołu, a więc jest usuwany od



Rys. V-81. Deflegmacja różniczkowa (przeciwprądowa)

dalszego zetknięcia z tymi oparami. Skład destylatu D jest uwarunkowany ostateczną temperaturą procesu, zaś skład odcieku O , to przeciętna ze wszystkich odcieków. Uzyskuje się rozfrakcjonowanie lepsze niż

w przypadku deflegmatora współprądowego. Zwłaszcza jeżeli deflegmator przeciwpądowy jest wysoki, rozfrakcjonowanie będzie duże, gdyż następować będzie oddziaływanie oparów surowych V na odciek O . W tendencji osiągnąć równowagi skład tego odcieku będzie się jeszcze bardziej polepszał do wartości O' .

Na zasadzie analogicznych rozważań można określać stopień kondensacji Z_K , czyli: (O/V) według równania

$$\ln(1 - Z_K) = \int_{y_D}^{y_v} \frac{dy}{y - x} \quad [\text{V-129}]$$

Obliczenie całki sprowadza się do całkowania graficznego w układzie: $[1/(y - x), y]$. W przypadku stałej lotności względnej otrzymamy analogicznie

$$\ln(1 - Z_K) = \frac{-1}{\alpha - 1} \ln \frac{y_D(1 - y_s)}{y_v(1 - y_D)} - \ln \frac{y_D}{y_v} \quad [\text{V-130}]$$

Średni skład odcieku \bar{x}_0 , przedstawia się równaniem bilansowym

$$y_v = Z_K \cdot \bar{x}_0 + (1 - Z_K) \cdot y_D \quad [\text{V-131}]$$

Zużycie ciepła może być też określone ze znajomości temperatury t_1, t_2 oraz \bar{x}_0 — za pomocą wykresu entalpowego.

W przypadku mieszanin wieloskładnikowych z doskonałą fazą ciekłą (homologii) obiera się składnik kluczowy B i względem niego wyraża lotności składników

$$\alpha_{iB} = \frac{y_i/x_i}{y_B/x_B} = \frac{K_i}{K_B} \quad [\text{V-132}]$$

gdzie K_i i K_B — to „współczynniki równowagi”.

W kotle w danej chwili jest L moli roztworu, a stąd liczba moli składnika B oraz „ i ” jest

$$N_B = x_B \cdot L \quad [\text{V-133}]$$

$$N_i = x_i \cdot L \quad [\text{V-134}]$$

Przy oddestylowaniu dL — cieczy destyluje się z tych składników

$$dN_B = y_B \cdot dL \quad [\text{V-135}]$$

$$dN_i = y_i \cdot dL \quad [\text{V-136}]$$

Stąd stosunek tych składników

$$\frac{dN_i}{dN_B} = \frac{y_i}{y_B} = \frac{y_i(N_i/x_i)}{y_B(N_B/x_B)} = \frac{y_i/x_i}{y_B/x_B} \cdot \frac{N_i}{N_B} = \alpha_{iB} \cdot \frac{N_i}{N_B} \quad [\text{V-137}]$$

gdyż stosunek (N_i/x_i) , lub (N_B/x_B) jest według równań [V-133] i [V-134] równy L . Stąd otrzymujemy równanie różniczkowe

$$\frac{dN_i}{dN_B} = \alpha_i \frac{N_i}{N_B} \quad [\text{V-138}]$$

Zakładając stałość lotności względnej w zakresie nas interesującym otrzymamy po scałkowaniu

$$\ln \frac{N_i}{N_{0i}} = \alpha_i \frac{N_B}{N_{0B}} \quad [\text{V-139}]$$

gdzie: N_{0i} , N_{0B} to początkowe liczby moli składnika i , oraz B w roztworze surowym. Analogicznie też będzie N_{0i} równe $(L_0 \cdot X_{0i})$ oraz N_{0B} równe $(L_0 \cdot X_{0B})$. Stąd otrzymujemy zależność

$$\ln \left(\frac{L}{L_0} \cdot \frac{x_i}{x_{0i}} \right) = \alpha_i \ln \left(\frac{L}{L_0} \cdot \frac{x_B}{x_{0B}} \right) \quad [\text{V-140}]$$

gdzie L_0 — to ilość roztworu surowego. Ponieważ

$$\frac{L}{L_0} = 1 - Z_d \quad [\text{V-141}]$$

więc stąd wynika ostatecznie równanie

$$(1 - Z_d)^{\alpha_i - 1} = \left(\frac{x_{0B}}{x_B} \right)^{\alpha_i} \frac{x_i}{x_{0i}} \quad [\text{V-142}]$$

W układzie n -składnikowym można ułożyć $(n - 1)$ takich równań (n -ty składnik to B). Dla danego Z_d — zakładamy x_B i znajdujemy x_1, x_2, \dots, x_i . Kontrolujemy czy suma Σx_i jest równa jedności, co jest sprawdzianem prawidłowego założenia x_B (metoda prób i błędów).

Przeciętny skład destylatu \bar{y}_i — określamy z bilansu każdego składnika

$$x_{0i} = x_i(1 - Z_d) + \bar{y}_i Z_d \quad [\text{V-143}]$$

a więc analogicznie jak przy destylacji dwuskładnikowej.

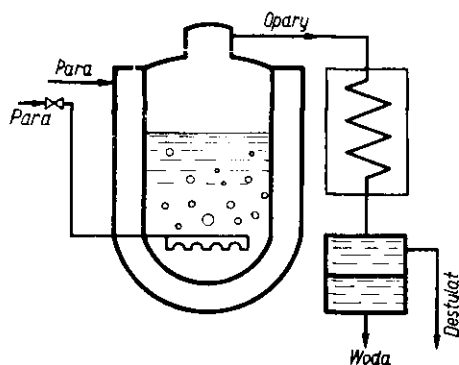
Podobnie można rozpatrywać proces kondensacji różniczkowej układu wieloskładnikowego. Analogicznie można dojść do podobnych równań, z tym że zamiast stopnia destylacji wchodzi tam w rachubę stopień kondensacji.

h. Destylacja z parą wodną. Proces polega na doprowadzeniu pary wodnej do surówki. Wskutek tego destylacja odbywa się w temperaturze niższej od temperatury wrzenia. Zwykle destyluje się ciecze od nietopnych zanieczyszczeń, które powstają w kotle. Ciecz destylowana musi

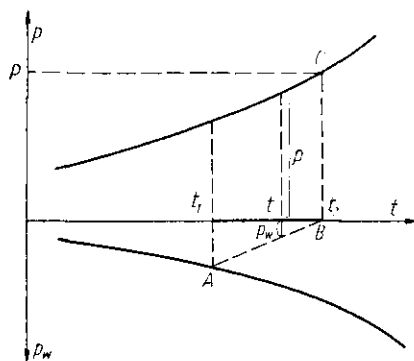
mieć bardzo ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, gdyż opary po skondensowaniu i ochłodzeniu powinny dać ciecz dwufazową. Jedną z faz jest woda, drugą czysta ciecz destylowana (rys. V-82). Opary są nasycone względem cieczy destylowanej, a więc ciśnienie cząstkowe par cieczy destylowanej jest równe prężności jej pary nasyconej p . Ciśnienie cząstkowe pary wodnej jest dopełnieniem do ciśnienia całkowitego P

$$P = p + p_w \quad [V-144]$$

Znając przebieg krzywej prężności pary nasyconej cieczy destylowanej (rys. V-83) można określić zakres temperatur, w którym może odbywać się proces. Temperatura maksymalna to wprost temperatura wrzenia cieczy destylowanej pod ciśnieniem P . Konstruuujemy teraz linię AB równoległą do linii prężności pary nasyconej cieczy. Przecięcie tej linii



Rys. V-82. Destylacja z parą wodną



Rys. V-83. Zakres temperatur destylacji

z krzywą prężności pary wodnej nasyconej (skierowanej w dół) daje temperaturę t_1 — minimalną. W tej to temperaturze ciśnienie cząstkowe pary wodnej osiągnie wartość maksymalną równą prężności pary wodnej nasyconej. W tej najniższej temperaturze proces odbywa się z parą wodną nasyconą. Należy podkreślić, że para wodna doprowadzona do kotła może być nasycona, ale proces może odbywać się w temperaturze wyższej od t_1 , czyli w oparach odlotowych para wodna może być nienasycona.

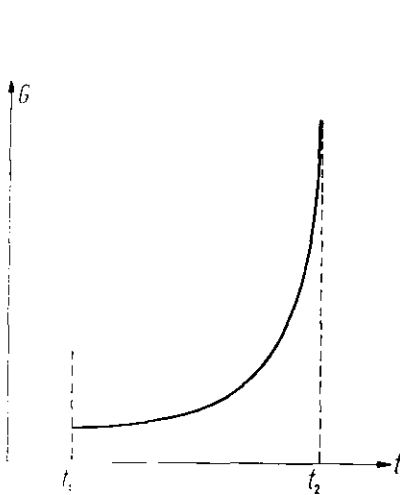
Stosunek ciśnień cząstkowych pary destylatu i pary wodnej (p/p_w) jest równy stosunkowi liczby moli tych składników (N/N_w). Uwzględniając, że ciśnienie cząstkowe pary wodnej jest równe różnicy ($P - p$), mamy

$$\frac{N}{N_w} = \frac{p}{P - p} \quad [V-145]$$

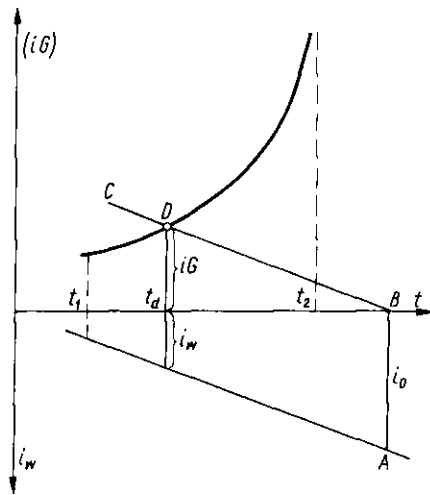
Uwzględniając masy molowe destylatu M i wody 18 otrzymamy stosunki masowe, lub liczbę G kg destylatu na 1 kg pary wodnej w oparach, czyli kg destylatu oddestylowane jednym kg pary wodnej

$$G = \frac{p}{P - p} \cdot \frac{M}{18} \quad [\text{V-146}]$$

Na zasadzie znajomości prężności par destylatu można sporządzić wykres wydajności destylacji w zależności od temperatury (rys. V-84). Najniższa jest tu wydajność podczas destylacji z parą wodną nasyconą. Różnie zaś asymptotycznie do nieskończoności przy zbliżaniu się do maksymalnej temperatury procesu t_2 .



Rys. V-84. Wydajność destylacji



Rys. V-85. Określenie temperatury procesu

Temperatura aktualna procesu zależy od bilansu cieplnego, a w szczególności od entalpii pary wodnej wprowadzonej do kotła. Pomijając zmianę entalpii kotła z cieczą w czasie procesu i straty ciepłne, można przyjąć, że entalpia 1 kg wprowadzonej pary wodnej musi być równa entalpii $(1 + G)$ kg oparów opuszczających kocioł (złożonych z 1 kg pary wodnej i G kg destylatu). Najdogodniej bilans ten można przedstawić na wykresie przedstawionym na rys. V-85.

Na górnej części wykresu jest tam przedstawiona krzywa entalpii G kg pary nasyconej. Wartości te można obliczyć z równania

$$(iG) = G(C \cdot t + r) \quad [\text{V-147}]$$

gdzie C — ciepło właściwe cieczy, r — ciepło jej parowania zależne od temperatury, G — to wydajność destylacji (z poprzedniego wykresu).

(destylującej) określi odcinek AC , wówczas prowadząc przez punkt C linię równoległą do linii entalpii pary znajdziemy $p \cdot D$, wyznaczającej temperaturę destylacji t_d , gdyż

$$i_0 + Q = (i \cdot G) + i_w \quad (V-150)$$

Może się zdarzyć, że destylat stanowi w surówce roztwór w nielotnym rozpuszczalniku (np. w oleju, smołe). W miarę postępu procesu maleje stężenie destylatu w cieczy, a więc też prężność pary równowagowa nad tym roztworem. Stosunek liczby moli destylatu N do moli pary wodnej dN_w w oparach w danej chwili, jest równy stosunkom odpowiednich ciśnień cząstkowych

$$\frac{dN}{dN_w} = \frac{p}{P - p} \quad (V-151)$$

Jeżeli zaś w danej chwili zawartość składnika destylującego w cieczy wyraża się ułamkiem molowym x , wtedy

$$\frac{N}{N_B} = \frac{x}{1 - x} \quad (V-152)$$

gdzie N — liczba moli tego składnika w kotle, zaś N_B — liczba moli nielotnego rozpuszczalnika. Różniczkując to równanie mamy

$$dN = N_B \frac{dx}{(1 - x)^2} \quad V-153$$

gdź wobec nielotności rozpuszczalnika N_B jest stałe.

Łącząc to z równaniem [V-151] mamy

$$dN_w = N_B \frac{P - p}{p} \cdot \frac{dx}{(1 - x)^2} \quad (V-154)$$

Równanie to można w zasadzie scałkować

$$N_w = N_B \cdot P \cdot \int_{x_0}^x \frac{dx}{(1 - x)^2} - N_B \int_{x_0}^x \frac{dx}{(1 - x)^2} \quad (V-155)$$

gdzie x_0 — zawartość składnika na początku procesu.

Scałkowanie tego równania stanowi pewien problem, gdyż w miarę zmian stężenia x , a więc i prężności par destylatu nad roztworem zmienia się też temperatura destylacji. Znając dane równowagi nad roztworem, a mianowicie prężności par destylatu w zależności od temperatury (przy $x = \text{const}$) można określić przebieg krzywych wydajności G , a również entalpii $(i \cdot G)$ przy $x = \text{const}$. Stąd według poznanej metody graficz-

nej można określać jak zmienia się temperatura destylacji w zależności od składu x — cieczy w kotle. Stąd zaś można określić zależność prężności pary destylatu nad roztworem w zależności od jego składu x , co pozwala scałkować (numerycznie) ostatnie równanie.

Gdy aktualne jest prawo Raoult'a

$$p = x \cdot P_s \quad [\text{V-156}]$$

oraz gdy utrzymywana jest stała temperatura destylacji (np. przez regulowane ogrzewanie), wówczas prężność pary nasyconej destylatu P_s — jest stałą. Uwzględniając ostatnie wyrażenie w równaniu całkowym, otrzymamy stąd

$$\frac{N_w}{N_B} = \frac{P}{P_s} \ln \frac{x_0(1-x)}{x(1-x_0)} - \left(\frac{P - P_s}{P_s} \right) \left[\frac{1}{1-x} - \frac{1}{1-x_0} \right] \quad [\text{V-156a}]$$

Wyrażenie to podaje zużycie całkowite moli pary wodnej N_w na cały proces periodyczny.

Wydaźność procesu rzeczywistego jest na ogół niższa niż wynika z obliczeń. Jest to spowodowane niecałkowitym nasyceniem się pęcherzyków pary wodnej parą destylatu (względny kinetyczne). Stopień nasycenia φ — można określić stosunkiem ciśnienia cząstkowego par destylatu p do prężności pary nasyconej p_s

$$\varphi = p/p_s \quad [\text{V-157}]$$

Według danych doświadczalnych stopień ten jest następującą funkcją wysokości słupa cieczy w kotle H (nad belkotką) i średnicy pęcherzyków d :

$$\varphi = 1 - e^{-K \cdot H/d} \quad [\text{V-157a}]$$

gdzie K — współczynnik charakterystyczny dla danego układu.

Jeżeli φ maleje, wówczas jak wskazano na rys. V-87 zakres temperatur destylacji przesuwają się w kierunku wyższych wartości, a stąd też maleje wydaźność destylacji G w danej temperaturze.

Czasami proces destylacji z parą wodną prowadzi się pod niskim ciśnieniem (osiągniętym przez odpowiednią niską temperaturę powierzchni chłodzącej opary). Osiąga się przez to jeszcze dalej idące obniżenie temperatury destylacji. Weźmy pod uwagę dwa procesy destylacji z parą wodną nasyconą. Pierwszy odbywa się pod ciśnieniem P_1 w temperaturze T_1 . Drugi cechują parametry P_2 , T_2 . Stosownie do równania Clausiusa — Clapeyrona

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V - V_0)} \quad [\text{V-158}]$$

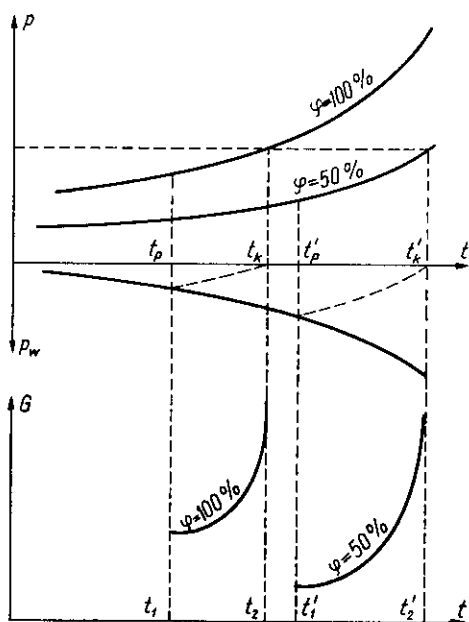
gdyż L ciepło molowe parowania. Opuszczając objętość molową cieczy V_0 — jako bardzo małą wobec objętości molowej pary V , po uwzględnieniu dla tej ostatniego równania gazów doskonałych (RT/p) i po scałkowaniu mamy dla zakresu od T_1 do T_2

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [\text{V-159}]$$

W równaniu typ p_1 i p_2 — oznaczają prężności par nasyconych w temperaturach T_1 i T_2 , a więc dla procesów odbywających się pod ciśnieniami P_1 i P_2 . Analogicznie równania można też napisać dla pary wodnej. W postaci wykładniczej otrzymamy

$$\left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \exp \left[\frac{-L_w}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad [\text{V-160}]$$

Rys. V-87. Proces z niepełnym nasyceniem



Dzieląc przez siebie takie wyrażenie dla pary wodnej i pary destylatu mamy

$$\left(\frac{p}{p_w} \right)_2 = \left(\frac{p}{p_w} \right)_1 \exp \left[\frac{(L - L_w)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad [\text{V-161}]$$

Stosunki $(p/p_w)_2$ oraz $(p/p_w)_1$ dotyczą się ciśnień P_2 i P_1 procesu destylacji. Są one równe stosunkom molowym, a więc oznaczają też wydajność desty-

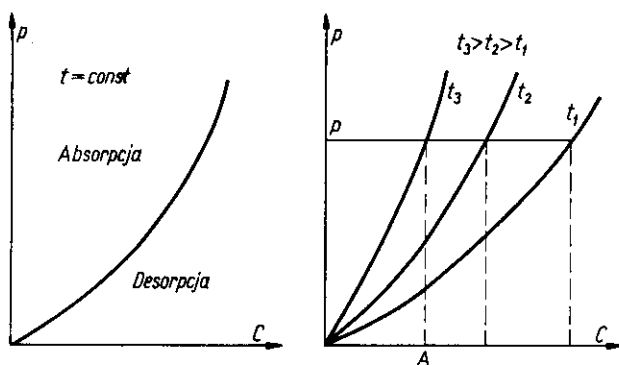
lacji. Ponieważ ciepła molowe cieczy są niemal sobie równe $L \cong L_w$, stąd otrzymujemy

$$\left(\frac{p}{p_w}\right)_{p_1} \simeq \left(\frac{p}{p_w}\right)_{p_1} \quad [\text{V-162}]$$

a więc wydajność procesu destylacji z parą wodną nasyconą nie zależy od ciśnienia.

4. Procesy sorpcyjne (równowagi)

a. **Rozpuszczalność gazów w cieczy.** W stanie równowagi ciśnienie cząstkowe składnika gazowego rozpuszczonego w cieczy p — wzrasta ze zwiększeniem zawartości tego składnika w roztworze. Zawartość tę można określić ułamkiem molowym — x , lub stężeniem C . Izotermy rozpuszczalności przedstawiono na rys. V-88.



Rys. V-88. Izotermy rozpuszczalności gazu

Im wyższa temperatura, tym dla określonej cieczy A większe będzie równowagowe ciśnienie cząstkowe składnika w fazie gazowej. A więc im wyższa temperatura, tym wyższe jest położenie izoterm. Stąd też wynika wniosek, że jeżeli ciśnienie cząstkowe P składnika rozpuszczonego w gazie jest stałe (lub stałe całkowite ciśnienie, gdy w gazie jest zawarty tylko składnik adsorbowany), wówczas ze wzrostem temperatury maleje rozpuszczalność w cieczy.

Stany układu (ciecz-gaz) określone punktem nad izotermą (rys. V-88), a więc nie w równowadze, oznaczaną stany, w których ciśnienie cząstko-składnika absorbowanego jest większe niż to odpowiada równowadze względem cieczy. W tendencji osiągnięcia równowagi następować będzie

rozpuszczanie się składnika w cieczy, a więc proces absorpcji. Analogicznie można wykazać, że jeżeli stany układu będą określone punktami leżącymi pod izotermą, wówczas nastąpi proces desorpcji, lub przejścia składnika z cieczy do gazu.

Łatwo też wywnioskować, że w procesie absorpcji korzystna będzie niska temperatura układu, gdyż nisko położona izoterma oznacza możliwości otrzymania stężonego roztworu z gazu o niewysokim ciśnieniu (składnika absorbowanego). Natomiast przy desorpcji korzystna jest temperatura wyższa gdyż wówczas można otrzymać roztwór o dość niskim stężeniu, nawet przy wysokim ciśnieniu składnika desorbowanego w gazie.

Skład cieczy może być podany w postaci stężenia C (mole/m³), lub w postaci ułamka molowego x . Znając ciężar molowy składnika absorbowanego M , rozpuszczalnika M_o , oraz gęstość rozpuszczalnika ϱ (równa w przybliżeniu gęstości roztworu) można określić masę mola roztworu (o ułamku x) — jako sumę: $xM + (1 - x)M_o$. Dzieląc to przez gęstość ϱ znajdziemy objętość mola roztworu. Stosunek ułamka molowego x — składnika rozpuszczonego do tej objętości to stężenie molowe

$$C = \frac{x \cdot \varrho}{xM + (1 - x)M_o} \quad [V-163]$$

Stąd też można znaleźć

$$x = \frac{M_o C}{\varrho + C(M_o - M)} \quad [V-164]$$

W celu udogodnienia bilansów materiałowych wyraża się też zawartość składnika absorbowanego w cieczy w formie X — kg składnika absorbowanego na kg rozpuszczalnika. Także można wykazać, że

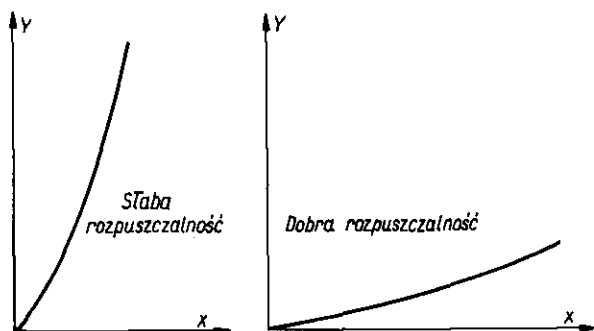
$$X = \frac{xM}{(1 - x) \cdot M_o} \quad [V-165]$$

Jeżeli, jak to zwykle bywa, w fazie gazowej występuje również gaz obojętny (nieabsorbowany), wówczas najdogodniej dla bilansowania jest przedstawić skład gazu Y — w postaci kg składnika absorbowanego na kg gazu obojętnego. Ponieważ stosunek ciśnienia składnika absorbowanego p , do ciśnienia cząstkowego gazu obojętnego ($P - p$), gdzie P — to ciśnienie całkowite — jest równy stosunkowi liczby moli, więc uwzględniając masy molowe M , oraz M_B — gazu obojętnego, mamy

$$Y = \frac{p}{P - p} \cdot \frac{M}{M_B} \quad [V-166]$$

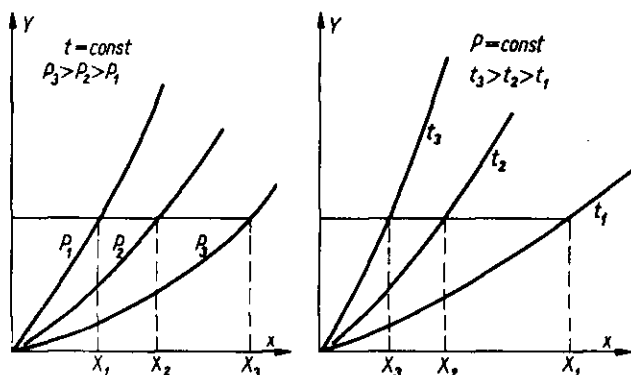
Dysponując danymi równowagi w układzie (p, x) , lub (p, C) można stąd dla określonego ciśnienia całkowitego P — przedstawić równowagę na

wykresie X, Y (izoterma) na rys. V-89. W przypadku słabej rozpuszczalności otrzymuje się linię bardzo stromą, zaś przy dobrej linii ma przebieg dość płaski.



Rys. V-89. Równowaga absorpcyjna

Jak wskazano na rys. V-90 w stałej temperaturze ze wzrostem ciśnienia ($P_1 \rightarrow P_3$) krzywe mają coraz mniejsze nachylenie, a więc rośnie rozpuszczalność. Dla mieszaniny gazowej o określonym składzie Y , wzrost ciśnienia oznacza możliwości otrzymania bardziej stężonych roztworów.



Rys. V-90. Wpływ ciśnienia i temperatury na równowagę absorpcyjną

Analogiczny skład daje obniżenie temperatury ($t_3 \rightarrow t_1$) przy zachowaniu stałego ciśnienia, dając też możliwości otrzymywania roztworów stężonych.

Tak więc z punktu widzenia równowagi sprzyjają procesowi absorpcji i podwyższone ciśnienie i niska temperatura.

b. Obliczanie równowagi absorpcyjnej. W przypadku idealnego roztworu z fazą gazową idealną, równowagę destylacyjną określa prawo Raoult'a

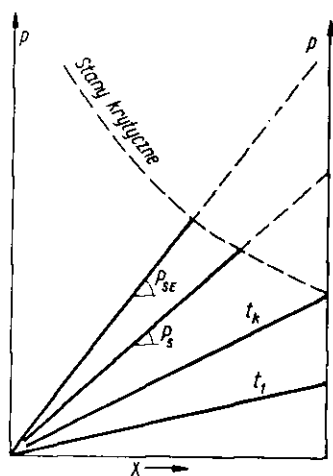
$$p = x \cdot P_s \quad [\text{V-167}]$$

gdzie P_s — prężność pary nasyconej składnika absorbowanego w danej temperaturze.

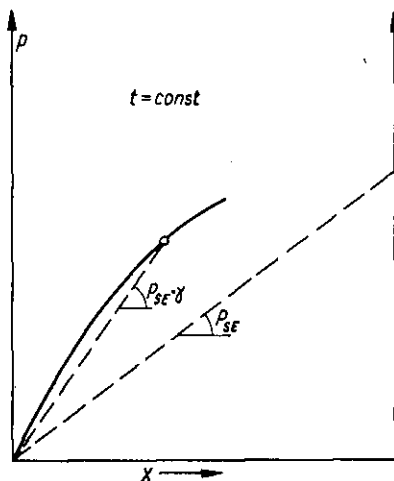
Zależność ta nie jest aktualna w przypadku temperatur wyższych od temperatury krytycznej składnika absorbowanego, gdyż brak jest wówczas danych prężności pary. Można jednak ekstrapolować te prężności (np. w układzie $\lg P_s, 1/T$) i tak znalezione wartości P_{sE} stosować w równaniu analogicznym do prawa Raoult'a

$$p = x \cdot P_{sE} \quad [\text{V-168}]$$

Wyrażenie to stanowi formę prawa Henry'ego. Przebieg izoterm w zakresie prawa Raoult'a i Henry'ego przedstawiono na rys. V-91. Na ogół jednak w przypadku absorpcji występują tak duże różnice własności molekularnych absorbentu i rozpuszczalnika, że założenie idealności roztworu



Rys. V-91. Ekstrapolacja prawa Raoult'a



Rys. V-92. Rozpuszczalność gazów pod ciśnieniem

jest zwykle nie do przyjęcia. Należy zamiast ułamka molowego wprowadzić aktywność stężeniową, lub iloczyn współczynnika aktywności γ i ułamka molowego (analogicznie jak w destylacji)

$$p = \gamma \cdot x \cdot P_{sE} \quad [\text{V-169}]$$

Współczynnik γ — może być obliczony według metody Van Laara (jak przy destylacji). Aktualną jest postać równania wyprowadzona tą metodą

$$RT \ln \gamma = \bar{v} \left(\frac{x_0 V_0}{x \bar{v} + x_0 V_0} \right)^2 \left[\frac{\sqrt{a}}{\bar{v}} - \frac{\sqrt{a_0}}{V_0} \right]^2 \quad [\text{V-170}]$$

gdzie \bar{v} — cząstkowa objętość składnika absorbowanego w fazie ciekłej, V_0 — objętość molowa rozpuszczalnika, a_1, a_0 — to stałe Van der Walsa tych składników.

Równanie to daje możliwość określenia w pewnych przypadkach wartości γ (o ile dysponujemy wartościami \bar{v}, V_0, a a_0).

Wartość γ — jako $f(x)$ mogą być określone doświadczalnie. Znajomość γ — daje możliwość przedstawienia izoterm równowagi absorpcyjnej układów rzeczywistych (rys. V-92). Dla szeregu układów w interesujących nas zakresie ułamków molowych (zwykle ułamki małe) wartość γ — jest prawie stała.

Oznaczając przez

$$E = \gamma \cdot P_{sE} \quad [V-171]$$

Otrzymamy rozszerzoną postać prawa Henry'ego

$$p = E \cdot x \quad [V-172]$$

Które już nie jest ekstrapolacją prawa Raoult'a lecz stwierdza, że stosunek (p/X) jest stały.

W układzie (p, c) — ciśnienie — stężenie, prawo to można przedstawić w postaci analogicznej

$$C = H \cdot p \quad [V-173]$$

przy czym z podanych poprzednio zależności między x i C można znaleźć związek między współczynnikami H oraz E

$$H = \frac{e}{M_0 E + p(M_0 - M)} \quad [V-174]$$

Zależność ta wskazuje, że współczynnik H właściwie nie jest stały (zależny od p). Dla niewielkich jednak ciśnień $p \cong 0$ otrzymamy wartość H niemal stałą

$$H \cong \frac{e}{M_0 E} \quad [V-175]$$

Podobnie można w układzie X, Y przedstawić prawo Henry'ego w postaci

$$Y = m \cdot X \quad [V-176]$$

przy czym z zależności [V-172] oraz [V-165] wynika wartość współczynnika m

$$m = \frac{M_0 E}{M_B P \left[1 + \frac{M_0 \cdot X}{M} \left(1 - \frac{E}{P} \right) \right]} \quad [V-177]$$

a więc również współczynnik m — ściśle biorąc nie jest stały w przypadku prawa Henry'ego (zależy od X). Dla rozcieńczonych jednak układów ($X \rightarrow 0$) otrzymamy

$$m \cong \frac{M_0 E}{M_B \cdot P} \quad [\text{V-178}]$$

a więc wartość niemal stała.

Współczynnik E prawa Henry'ego zależy od temperatury, analogicznie jak prężność pary nasyconej. Aktualną jest tu również zależność typu

$$\ln E = -\frac{\Phi}{RT} + C \quad [\text{V-179}]$$

gdzie Φ — ciepło molowe absorpcji (analogicznie do ciepła parowania w równaniu tego typu dla prężności pary), zaś C — to stała. Równanie to pozwala ekstrapolować równowagę na inne temperatury.

W przypadku wysokich ciśnień, aktualnych dość często przy absorpcji, zamiast ciśnienia należy wówczas dać aktywność a . Również współczynnik równowagi E zależny będzie od ciśnienia. (Analogiczna jest prężność pary nasyconej pod bardzo wysokimi ciśnieniami zależy od ciśnienia). Równanie równowagi absorpcyjnej będzie miało postać

$$a = x \cdot E_p \quad [\text{V-180}]$$

Aktywność a — jest funkcją temperatury i nieznanego ciśnienia cząstkowego składnika absorbowanego w gazie p . Znane jest jednak tylko ciśnienie całkowite fazy gazowej P , a stąd można określić aktywność a_p odpowiadającą temu ciśnieniu. Dla niskich ciśnień ułamek składnika absorbowanego y — może być określony jako równy stosunkowi

$$y = \frac{p}{P} \quad [\text{V-181}]$$

Analogiczna zależność dla aktywności

$$\frac{a}{y \cdot a_p} = 1 \quad [\text{V-182}]$$

jest aktualna według prawa Lewisa i Randala gdy ciśnienie P jest niższe od połowy ciśnienia krytycznego składnika absorbowanego ($P_R < 1/2$). Warunek ten jest na ogół spełniony przy destylacji. W przypadku absorpcji ciśnienia mogą być z reguły wyższe. Wówczas aktualną jest zależność następująca:

$$\ln \left(\frac{a}{y \cdot a_p} \right) = \left(\frac{T'_{KM} - T_K}{RT} \right) \left(\frac{i^* - i}{T'_{KM}} \right) + \left(1 - \frac{P_K}{P'_{KM}} \right) (\mu - 1) \quad [\text{V-183}]$$

gdzie T'_{KM} — to pozorna temperatura krytyczna mieszaniny gazowej (obliczana addytywnie z ułamków składnika w gazie), $(i^* - i)/T'_{KM}$ — to poprawka ciśnieniowa entalpii określona z wykresu uogólnionego w zależności od pozornych parametrów pseudokrytycznych mieszanin P'_{KM} i T'_{KM} .

Również z wykresu uogólnionego w zależnościach parametrów (P'_{KM} , T'_{KM}) określony jest współczynnik ściśliwości mieszaniny gazowej μ .

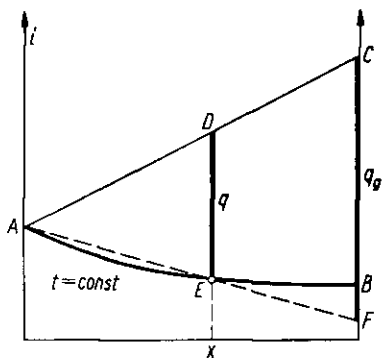
Zależność E_p od ciśnienia określa równanie Kriszewskiego

$$\ln \frac{E_p}{E_0} \cong \frac{\bar{v}}{RT} (P - P_0) \quad [V-184]$$

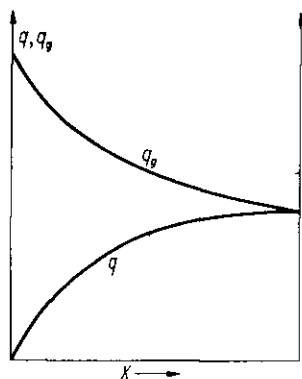
gdzie E_0 — współczynnik równowagi pod niskim ciśnieniem P_0 , zaś E_p — pod wysokim ciśnieniem P . Przez \bar{v} — oznaczono objętość cząstkową składnika absorbowanego w roztworze (dane doświadczalne).

W przypadku absorpcji mieszanin gazowych pod niewysokim ciśnieniem, można określać równowagę absorpcyjną każdego z nich niezależnie według podanych równań. Pod wyższymi ciśnieniami występuje jednak już wzajemne oddziaływanie na siebie składników absorbowanych, co oznacza konieczność posługiwania się danymi doświadczalnymi.

c. Efekty cieplne absorpcji. Procesowi absorpcji towarzyszą efekty cieplne. Składnik absorbowany przechodzi bowiem ze stanu gazowego w stan ciekły. Stąd efekty te są rzędu ciepła kondensacji, a więc również zwykle zachodzi wydzielanie ciepła z układu podczas procesu izotermicznego.



Rys. V-93. Efekty cieplne absorpcji

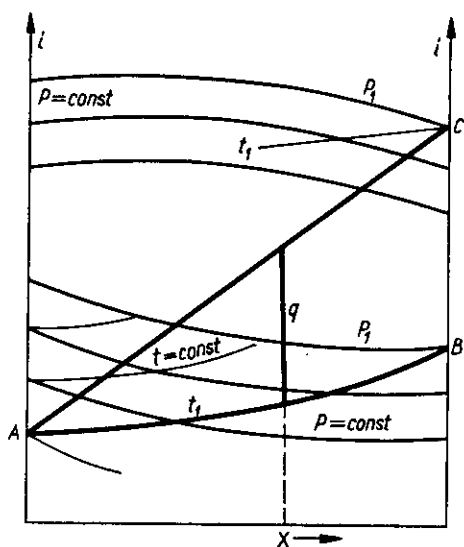


Rys. V-94. Różne sposoby wyrażenia ciepła absorpcji

Efekty te można określić za pomocą wykresu entalpowego (rys. V-93). Krzywa AB oznacza izotermę cieczy (roztwór) w temperaturze układu t_1 . Punkt C oznacza entalpię gazowego składnika absorbowanego w tej samej

temperaturze. Stąd przy zmieszaniu rozpuszczalnika o temperaturze t_1 (punkt A) ze składnikiem absorbowanym (punkt C), według reguły linii prostej AC — przy powstaniu roztworu o składzie x , entalpia po absorpcji adiabatycznej wyraża się punktem D. Aby otrzymać roztwór o temperaturze t_1 należy osiągnąć stan E, czyli odebrać ciepło q — wyrażone odcinkiem DE. To ciepło absorpcji odnosi się do 1 mola (lub kg) otrzymanego roztworu.

Rys. V-95. Ciepło absorpcji z wykresu destylacyjnego



Według poznanych reguł wykresu entalpowego, ciepło absorpcji na 1 mol q_g (lub kg składnika absorbowanego) wyraża się odcinkiem CF , otrzymanym z linii prostej AEF .

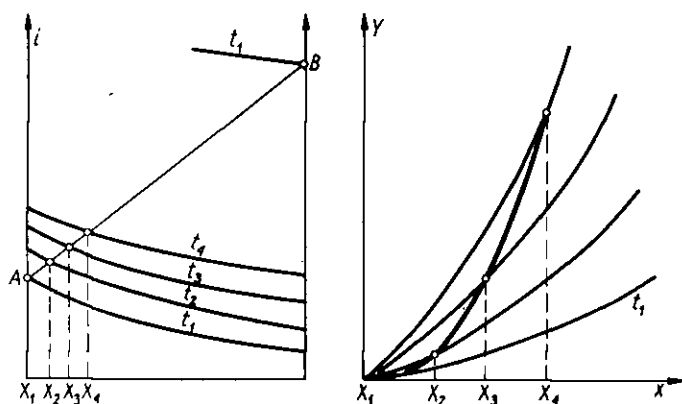
Zależnie od składu roztworu x , otrzymamy różne wartości q i q_g . Stąd można przedstawić wykres zależności obu tych ciepł od składu. Widoczne jest, że ciepło q_G — jest największe dla roztworu nieskończenie rozcieńczonego (rys. V-94).

Dysponując szeregiem izoterm roztworu i entalpii składnika można stąd znaleźć ciepło dla różnych temperatur procesu.

Niekiedy dysponujemy wykresem entalpowym (destylacyjnym) np. dla układu (H_2O-NH_3). Możemy z niego też odczytać ciepło absorpcji (rys. V-95). Dany jest przebieg izobar i izoterm dla cieczy, oraz przebieg izobar dla gazu. Odczytujemy wprost entalpię rozpuszczalnika w temperaturze t_1 (punkt A). Aby określić entalpię składnika absorbowanego gazowego w tej samej temperaturze, odczytujemy izobarę P_1 , odpowiadającą prężności pary ciekłego składnika (w tej temperaturze), a więc przechodzącą przez punkt B, na izotermie t_1 (przy $x = 1$). Stąd znajdujemy stan C — odpo-

wiadający entalpii pary nasyconej składnika absorbowanego w temperaturze t_1 . W aktualnym procesie składnik ten może mieć ciśnienie niższe od prężności pary nasyconej, ale wpływ tej zmiany ciśnienia na entalpię gazu, można zwykle pominąć. Stąd odczytamy ciepło absorpcji w temperaturze t_1 jako odległość między prostą mieszanin AC i izotermą AB .

Dysponując wykresem entalpowym można obliczać również przebieg procesu absorpcji adiabatycznej. W tym przypadku rozchodzi się głównie o zależność temperatury otrzymanego roztworu od jego stężenia. Temperatury te odczytujemy wprost z przecięcia linii prostej mieszanin AB z odpowiednimi izotermami (rys. V-96). Odczytaną zależność między temperaturą a układem otrzymanego roztworu, można przenieść na wykres izoterm, otrzymując „adiabatę równowagi absorpcyjnej” — w układzie (X, Y) .



Rys. V-96. Adiabatę równowagi absorpcyjnej

Tak otrzymana krzywa jest słuszna w założeniu, że całkowite ciepło absorpcji powstaje w fazie ciekłej, a więc że znikoma jest lotność rozpuszczalnika, mimo podwyższania temperatury, oraz że gaz obojętny nie pobiera ciepła z gorącego roztworu (znikoma konwekcja).

d. Chłodziarki absorpcyjne. Na zasadzie procesu absorpcji i destylacji układu (amoniak woda) opiera się działanie chłodziarki absorpcyjnej bezsprężarkowej (rys. V-97).

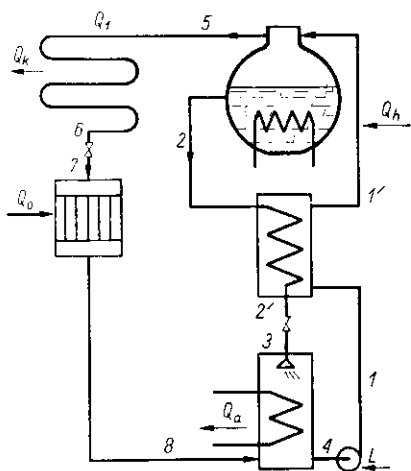
Amoniak (5) z destylacji posiadający wysokie ciśnienie, kondensuje się w chłodnicy wodnej, oddając ciepło Q_K , a następnie ulega dławieniu do niższego ciśnienia ($6 \rightarrow 7$). Dalej następuje pobranie ciepła Q_0 w parowniku i amoniak (8) zostaje zaadsorbowany w zimnej wodzie. Ciepło absorpcji Q_a jest odprowadzane z wodą chłodzącą. Woda amoniakalna jest tłoczona małą pompką przy wkładzie pracy L przez wymiennik ciepła do

kotła destylacyjnego. Do kotła tego doprowadza się ciepło Q_h z parą grzejącą. Ciecz wyczerpana z tego kotła (2) po ochłodzeniu w wymienniku ciepła i redukcji ciśnienia wraca do absorpcji.

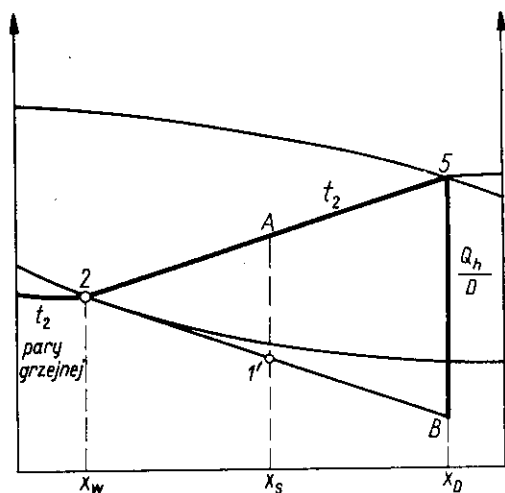
Ogólny bilans procesu przedstawia równanie

$$Q_0 + (Q_h - Q_a + L) = Q_K \quad [V-185]$$

Zamiast zużycia pracy w kompresorze ma tu miejsce zużycie ciepła $(Q_h - Q_a)$, oraz praca w pompie L .



Rys. V-97. Chłodziarka absorpcyjna



Rys. V-98. Bilans destylacji w chłodziarce absorpcyjnej

Podczas destylacji wody amoniakalnej pod ciśnieniem p_2 — zachodzi rozdzielenie surowki $1'$ na ciecz 2 oraz opary 5. Fazy te mogą być w stanie równowagi względnie przy zastosowaniu rektyfikacji może być rozfrakcjonowanie lepsze. Wynikają stąd składy x_D i x_W (rys. V-98). Ciepło doprowadzone do destylacji na mol surowki Q_h/S przedstawia odcinek $(1'A)$. Stąd wynika, że ciepło na mol destylatu Q_h/D to odcinek $(5, B)$. Temperatura pary grzejnej wyznacza stąd ciśnienie p_2 .

W chłodnicy wodnej (rys. V-99) zachodzi kondensacja i dochłodzenie (5, 6) do temperatury wody chłodzącej ($t_4 = t_6$). Następnie ma miejsce dławienie do ciśnienia p_1 (6, 7). Punkt 7 ma identyczne położenie jak punkt 6 (stała entalpia i stały skład). Jednak obecnie punkt 7 leży na izotermie odpowiadającej niskiej temperaturze. Następnie po pobraniu ciepła Q w parowniku osiągnięty jest stan 8 odpowiadający temperaturze solanki t_8 . Odcinek (7, 8) oznacza ciepło pobrane od solanki (Q_0/D).

łowni wytwarzającej pracę L_K kompresora z pełnego zużycia ciepła Q'_k — pary kotłowej. Obecnie jest z reguły $\varepsilon < \beta\eta$, a więc lepsze są chłodziarki kompresorowe. Jednak chłodziarkom absorpcyjnym przypisuje się większą przyszłość ze względu na możliwości redukcji szeregu nieodwracalności w nich występujących.

e. **Określenie równowagi absorpcyjnej ze znajomości reakcji chemicznej występującej w cieczy.** Jedną z przyczyn odchyłeń równowagi absorpcyjnej od prawa Henry'ego jest reakcja rozpuszczonego gazu ze składnikami cieczy. Znajomość równowag reakcji jakie zachodzą w cieczy, pozwala wyprowadzić równanie równowagi.

W przypadku rozpuszczania CO_2 w wodnym roztworze alkali (Na_2CO_3) mają miejsce 3 równowagi)



Równowagę pierwszej reakcji przedstawi prawo Henry'ego

$$[\text{CO}_2] = H \cdot p \quad [\text{V-192}]$$

gdzie p — to ciśnienie cząstkowe CO_2 w fazie gazowej. Dla drugiej reakcji prawo działania mas daje stałą równowagi

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = K_1 \quad [\text{V-193}]$$

Zaś dla trzeciej mamy

$$\frac{[\text{NaHCO}_3]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3][\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_2 \quad [\text{V-194}]$$

Oznaczając przez N — normalność roztworu sody (definicja rozpuszczalnika), zaś przez X — ułamek alkali w postaci dwuwęglanu (miara stężenia składnika absorbującego w roztworze), mamy

$$[\text{NaHCO}_3] = X \cdot N \quad [\text{V-195}]$$

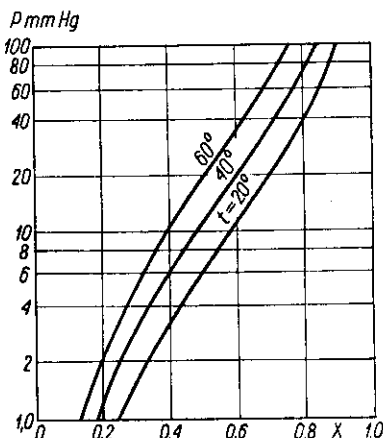
$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{N(1 - X)}{2} \quad [\text{V-196}]$$

Rugując za pomocą tych wyrażeń stężenia $[\text{NaHCO}_3]$ $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ w poprzednich wyrażeniach stałych równowagi otrzymamy

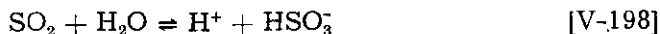
$$p = \frac{2 \cdot X^2 N}{(1 - X) K_1 \cdot K_2 \cdot H} \quad [\text{V-197}]$$

Równanie to przedstawia równowagę w roztworze o normalności N i zawartości X składnika absorbowanego w roztworze. Znając zależności „stałych” K_1 , K_2 , H od temperatury, można też określić stąd równowagę absorpcyjną w różnych temperaturach. Wyniki takich obliczeń można przedstawić w postaci wykresu (rys. V-102).

Rys. V-102. Równowaga absorpcji z reakcją chemiczną



W przypadku rozpuszczania SO_2 w wodzie zachodzą w fazie ciekłej reakcje



Dalsza dysocjacja kwasu jest już znikoma.

Równowagę można określić też następująco:

$$[\text{SO}_2] = H \cdot p \quad [\text{V-199}]$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = K \quad [\text{V-200}]$$

Oba stężenia $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-]$, skąd wynika, że stężenie $[\text{HSO}_3^-]$ jest równe

$$[\text{HSO}_3^-] = K[\text{SO}_2] = K \cdot H \cdot p \quad [\text{V-201}]$$

Pełne stężenie składnika absorbowanego w cieczy jest sumą:

$$C = [\text{SO}_2] + [\text{HSO}_3^-] \quad [\text{V-202}]$$

Stąd otrzymujemy równanie równowagi absorpcyjnej

$$C = H \cdot p + \sqrt{K \cdot H \cdot p} \quad [\text{V-203}]$$

Podobna sytuacja ma miejsce przy rozpuszczaniu Cl_2 w wodzie. Zachodzi tu reakcja



Równowagę można przedstawić równaniami

$$[\text{Cl}_2] = H \cdot p \quad [\text{V-205}]$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HClO}]}{[\text{Cl}_2]} = \frac{[\text{Cl}^-]^3}{[\text{Cl}_2]} \quad [\text{V-206}]$$

Pełne molowe stężenie składnika absorbowanego w cieczy liczone na Cl_2 wynosi

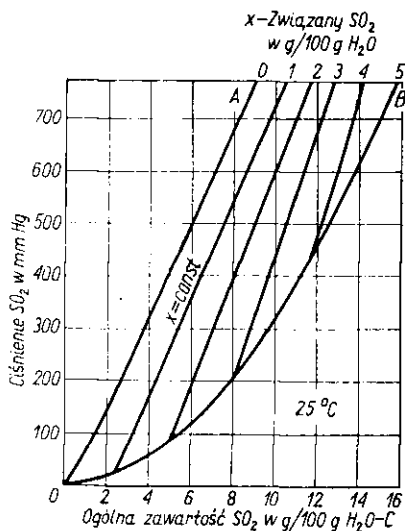
$$C = [\text{Cl}_2] + \frac{1}{2}[\text{Cl}^- + \text{HClO}] = [\text{Cl}_2] + [\text{Cl}^-] \quad [\text{V-207}]$$

Skąd otrzymamy

$$C = H \cdot p + \sqrt[3]{K \cdot H \cdot p} \quad [\text{V-208}]$$

Znając zależność H i K od temperatury można uzyskać stąd wartość ciśnienia p — jako funkcji t i C .

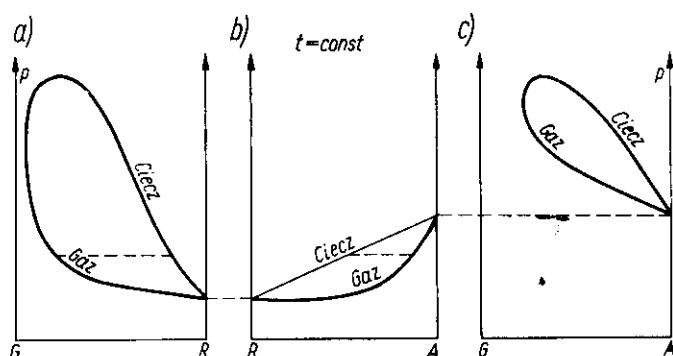
Niekiedy składnik absorbowany może reagować w cieczy dając produkt — stały o słabej rozpuszczalności, np. przy rozpuszczaniu SO_2 w roztworach $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Część rozpuszczonego SO_2 jest w stanie wolnym, a część w postaci związanej jako kwaśny siarczyn. Zawartość siarczynu jest znana ze stężenia X — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Warunki równowagi przedstawia tu typ wykresu przedstawionego na rys. V-103, gdzie C — to ogólne stężenie



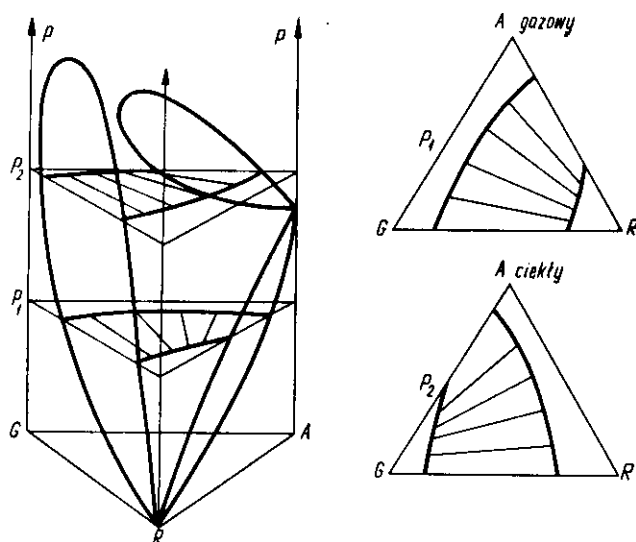
Rys. V-103. Układ z tworzącą się fazą stałą przy absorpcji

SO_2 w roztworze. Linia OA przedstawia warunki dla czystej wody ($X = 0$). Linia OB przedstawia warunki w roztworze nasyconym względem kwaśnego siarczynu, zaś dla roztworów nienasyconych, mamy pęk linii, każda dla innego stężenia $\text{Ca}(\text{OH})_2 - X$.

f. Uwzględnienie lotności rozpuszczalnika i rozpuszczalności gazu obojętnego. W oparciu o znane wykresy równowagi destylacyjne można wnioskować, że izoterma układu dwuskładnikowego (rozpuszczalnik R — gaz obojętny C) będzie miała charakter przedstawiony na rys. V-104.



Rys. V-104. Wykres fazowy absorpcyjny 3-składnikowy



Rys. V-105. Izotermy równowagi absorpcyjnej

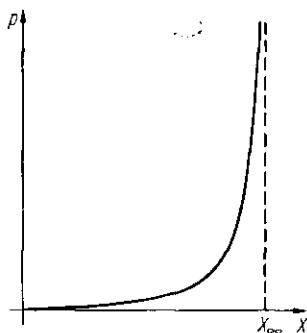
Aktualna temperatura jest bowiem z reguły wyższa od temperatury krytycznej gazu obojętnego. Izotermy układów dwuskładnikowych (R , A — składnik absorbowany), oraz (G , A) mają analogiczny charakter (rys. V-104 b, c).

Stąd można skonstruować izotermę trójskładnikową (rys. V-105). Przekroje ($P = \text{const.}$) dają izotermę i izobary równowagi absorpcyjnej. Dla ciśnienia P_1 niższego od prężności pary nasyconej składnika A będzie to równowaga z gazowym składnikiem absorbowanym. Dla ciśnienia P_2 większego od tej prężności składnik A jest cieczą i otrzymujemy odmienny typ wykresu izobary.

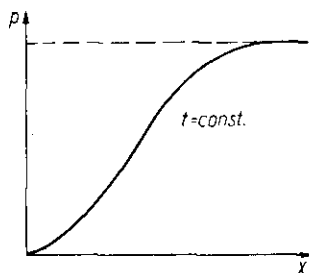
Odcinki łączące odpowiednie punkty krzywych granicznych wskazują jaki skład fazy fazowej odpowiada danemu składowi fazy ciekłej. Za pomocą reguły dźwigni i reguły linii prostej można też rozwiązywać bilans materiałowy rozdzielania, lub mieszania w tym układzie.

g. Równowaga adsorpcyjna. W przypadku adsorpcji składnika gazowego na powierzchni fazy stałej, mogą mieć miejsce dwa przypadki.

Pierwszy to adsorpcja gazowa warstewkowa, gdzie gaz zostaje zagęszczany na powierzchni adsorbenta zachowując jednak własności gazu (np. wobec niskiej jego temperatury). Zawartość składnika w adsorbencie X wyraża się w kg tego składnika w 1 kg adsorbenta. W fazie gazowej wyrażamy wartość ciśnienia cząstkowego p . Dla stałej temperatury otrzymamy charakterystyczną izotermę, przedstawioną na rys. V-106. Zawartość



Rys. V-106. Izoterma adsorpcji gazowej



Rys. V-107. Izoterma adsorpcji kondensacyjnej

X — dąży do wartości maksymalnej X_∞ (stan „nasycenia” powierzchni) przy $p \rightarrow \infty$. Równanie takiej izotermę przy wartościach odpowiednio odległych od X_∞ można przedstawić równaniem empirycznym Freundlicha

$$p = a \cdot X^n \quad [\text{V-209}]$$

gdzie a , n — to stałe.

W bliskości X_∞ — natomiast lepiej przedstawia równowagę równania Langmuira

$$X = X_\infty \cdot \frac{p}{p + b} \quad [\text{V-210}]$$

Przy podwyższeniu temperatury rośnie ciśnienie równowagowe p — (przy $X = \text{const.}$). Można wtedy prowadzić proces desorpsji.

Drugi przypadek to adsorpcja kondensacyjna. Zachodzi ona wówczas gdy temperatura krytyczna składnika adsorbowanego jest odpowiednio wysoka. Wówczas gaz zaadsorbowany na powierzchni, wskutek dużego zagęszczenia ulega kondensacji. Kondensat wypełnia pory adsorbenta. Ponieważ działanie ssące małych kapilar jest jak wiemy znaczne, więc przy małej zawartości cieczy w adsorbacie będą zapelnione głównie małe kapilarki. Oznacza to, że ciecz w małych kapilarkach ma meniski o małym promieniu. Według prawa Kelwina prężność pary nad tymi meniskami musi być niższa niż nad płaską powierzchnią cieczy. Ze zwiększeniem zawartości cieczy w adsorbencie, musi więc wzrastać równowagowe ciśnienie pary (gazu adsorbowanego) jak to wskazuje rys. V-107, dążąc do wartości p_2 — czyli prężność pary nasyconej nad płaską powierzchnią cieczy. Przy wzroście temperatury rosną wartości p (przy $X = \text{const.}$) czyli izotermy przesuwają się w górę.

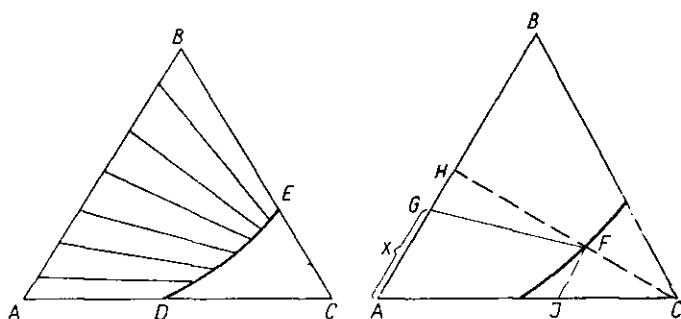
Prężność pary nasyconej można przedstawić równaniem empirycznym

$$\lg p_w = \frac{A}{T} + B \quad [\text{V-211}]$$

Analogiczne równanie ze stałym A_x , B_x , są aktualne dla fazy stałej o zawartości X — cieczy. Stąd w zakresie temperatur T_1 i T_2 jest

$$\frac{\lg p_2 - \lg p_1}{\lg p_{w2} - \lg p_{w1}} = \frac{A_x}{A} = \text{const.} \quad [\text{V-212}]$$

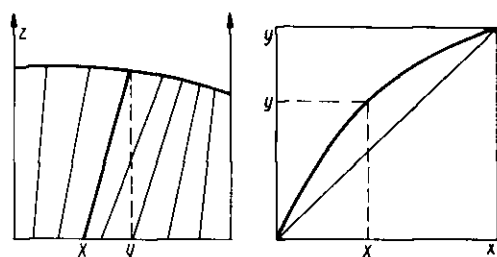
A więc w układzie $(\lg p, \lg p_w)$ otrzymamy pęk linii prostych, (każda dla innej wartości X — co ułatwia interpolację.



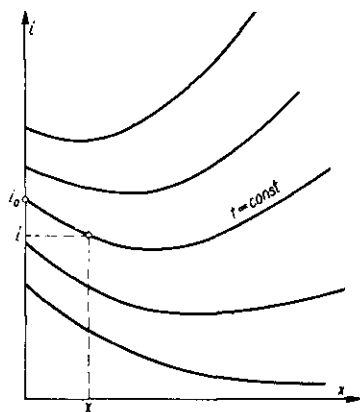
Rys. V-108. Równowaga adsorpcji dwuskładnikowej

W przypadku adsorpcji dwuskładnikowej izotermy — izobary równowagi można przedstawić na wykresie trójkątnym (rys. V-108). Na osi AB mamy podany skład mieszaniny gazowej zaś linia DE podaje odpowia-

jące zawartości tych składników A, B w adsorbencie C . Promienie łączące odpowiednie punkty linii AB i DE wskazują z jaką fazą gazową G w równowadze jest dana faza stała F . Zawartość składnika B w fazie gazowej, czyli odcinek AG — oznaczamy jako x . Przez y — określimy skład zaadsorbowanej fazy, czyli AH (bo punkt H — wyraża zawartość składu B — po usunięciu adsorbenta, stosownie do reguły linii prostej). Zaś ilość gazu zaadsorbowanego przez 1 kg adsorbenta, czyli z — przedstawi stosunek $IC : AJ$ (bo AJ — oznacza sumę zawartości A i B). Wyniki takich odczytów można przenieść na inny wykres (rys. V-109), względnie na wykres podający tylko zależność między składem fazy zaadsorbowanej y i gazowej x . Ostatni wykres jest analogiczny do destylacyjnego. Występują tu dalsze analogie np. obniżenie ciśnienia ($P_2 - P_1$) polepsza selektywność, czyli zwiększa różnicę ($y - x$). Występują też analogie np. azeotropów.



Rys. V-109. Wykres adsorpcji dwuskadnikowej



Rys. V-110. Ciepło adsorpcji

h. Efekty cieplne adsorpcji. Podczas adsorpcji, zwłaszcza kondensacyjnej zachodzi znaczne wydzielenie ciepła, rzędu sublimacji.

Oznaczając przez i_0 entalpię 1 kg czystego adsorbenta względem 0°C , przez i'' — entalpię 1 kg pary, lub gazu adsorbowanego, zaś przez i — entalpię $(1 + X)$ kg fazy stałej zawierającej składnik zaadsorbowany w ilości X — kg na 1 kg adsorbenta, możemy określić ciepło procesu izotermicznego z różnicy tych entalpii

$$q = (i_0 + X \cdot i'') - i \quad [\text{V-213}]$$

Ciepło q — odnosi się do 1 kg adsorbenta lub X — kg składnika adsorbowanego. Z pomiarów tego ciepła q — można określić przebieg izotermy (rys. V-110) w układzie (i, X) . Izoterma ta początkowo maleje od wartości

i_0 skutkiem udziału wyrazu q , następnie zaś wzrasta dzięki zmianie X . Znając z takiego wykresu dla określonego stanu (t, X), wartość i_0 oraz i , znajdujemy z tablic entalpii gazu adsorbowanego wartość i'' jako funkcje (t, P) a z poprzedniego równania obliczymy q .

5. Proces ekstrakcji

a. **Wykresy fazowe ekstrakcyjne.** Proces ekstrakcji polega na przechodzeniu składnika (lub składników) z roztworu do drugiej fazy ciekłej, czyli rozpuszczalnika. Otrzymuje się ekstrakt, czyli roztwór tego składnika w użytym rozpuszczalniku oraz pozostałość czyli rafinat. Warunkiem procesu jest występowanie dwóch faz ciekłych, które można po zakończeniu procesu mechanicznie oddzielić, a więc musi mieć miejsce ograniczona rozpuszczalność ekstraktu i rafinatu. Granicą procesu jest stan równowagi, do którego w przybliżeniu często się dochodzi. Cechuje go zależność zawartości składnika ekstrahowanego w ekstrakcie y — (stężenie, ułamki masowe, molowe, lub kg składnika na kg rozpuszczalnika) od zawartości w rafinacie x .

W przypadku gdy praktycznie biorąc rozpuszczalnik (ekstrakt) wykazuje zupełną nierozpuszczalność w surówce, lub rafinacie oraz gdy nie występują zjawiska asocjacji składnika ekstrahowanego, aktualne może być „prawo rozdziału”. Według tego prawa w danej temperaturze stosunek zawartości składnika w ekstrakcie i rafinacie jest stały

$$y = Cx \quad [V-214]$$

gdzie C — stała rozdziału.

Jest to prawo graniczne, gdyż zwykle zachodzą asocjacja lub dysocjacja. Np. gdy w ekstrakcie ma miejsce asocjacja typu

$$2y_1 = y_2 \quad [V-215]$$

gdzie: y_1 i y_2 to stężenie monomeru i bimeru wówczas według prawa działania mas

$$\frac{y_2}{y_1^2} = K \quad [V-216]$$

gdzie K stała równowagi.

Stąd wynika

$$y = y_1 + 2y_2 = y_1 + 2Ky_1^2 \quad [V-217]$$

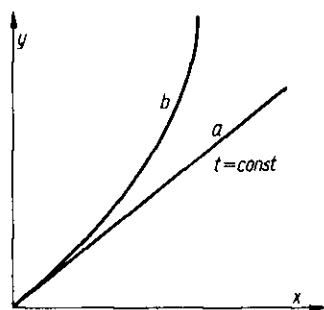
Ale uwzględniając prawo rozdziału aktualne dla monomeru

$$y_1 = K \cdot x \quad [V-218]$$

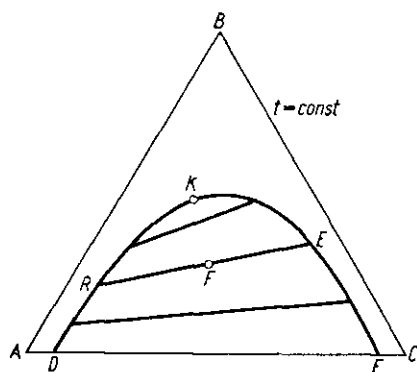
otrzymamy równanie równowagi ekstrakcyjnej

$$y = (C + 2KC^2x)x \quad [V-219]$$

A więc mamy krzywoliniową zależność między założeniami x i y (prawo rozdziału dla całego składnika już się nie stosuje) — rys. V-111b.

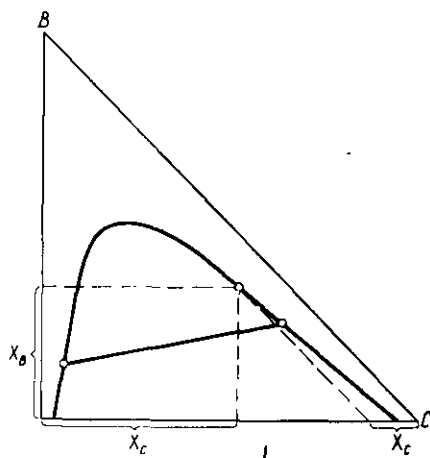


Rys. V-111. Równowaga ekstrakcyjna



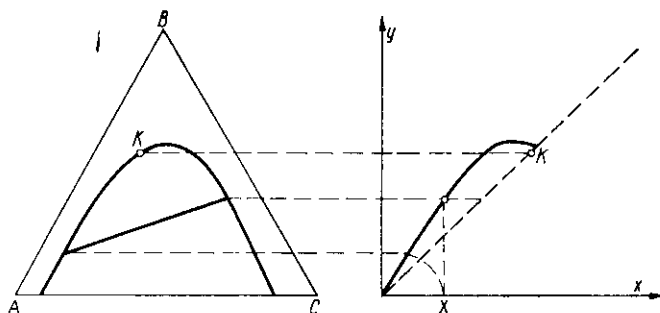
Rys. V-112. Równowaga na trójkącie

Jeżeli uwzględnimy wzajemną rozpuszczalność rafinatu i ekstraktu, wówczas stan równowagi można przedstawić na wykresie trójkątnym (rys. V-112) omawianym przy krystalizacji. Krzywa graniczna DKE podaje składy obu faz ciekłych wzajemnie względem siebie nasyconych. Cięciwy

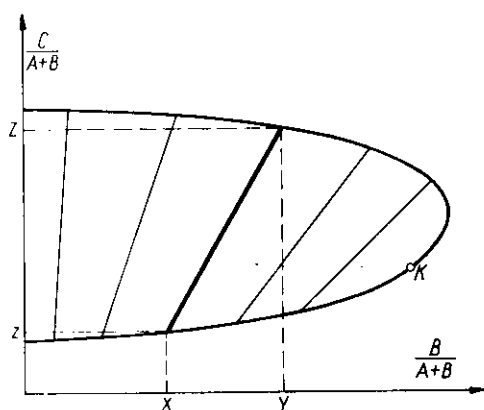


Rys. V-113. Prostokątny trójkąt dla równowag ekstrakcyjnych

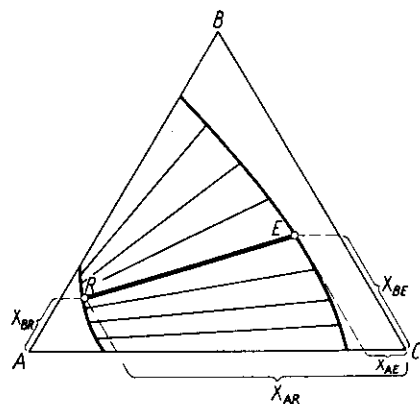
wskazują, które składy obu faz odpowiadają równowadze (w ułamkach masowych lub molowych). Długości tych cięciw, czyli różnica składów tych faz maleje do zera w punkcie krytycznym K. Jeżeli dana jest mieszanina o składzie F, wówczas rozłoży się ona na rafinat R i ekstrakt E.



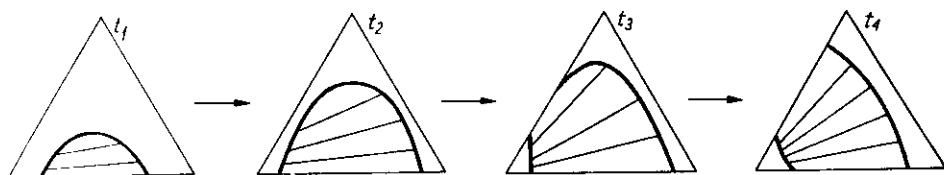
Rys. V-114. Przekształcenie wykresu równowagi



Rys. V-115. Inny układ równowagi ekstrakcyjnej



Rys. V-116. Równowaga „drugiego” rodzaju



Rys. V-117. Zmiany równowagi z temperaturą

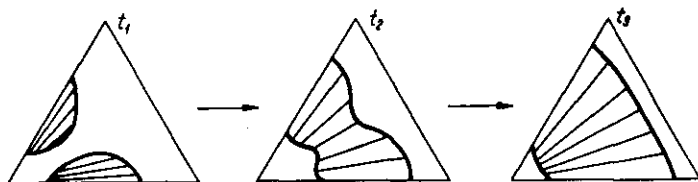
Ilość tych faz określony za pomocą reguły dźwigni aktualnej podobnie jak reguła linii prostej na wykresie trójkątnym. Na zewnątrz krzywej granicznej mamy roztwory jednofazowe. Dane takie odnoszą się do jednej temperatury.

Niekiedy stosuje się inne układy współrzędnych np. trójkąt prostokątny (rys. V-113), gdzie zawartość składnika *B* i *C* odczytuje się wprost na osiach jak w prostokątnym układzie współrzędnych.

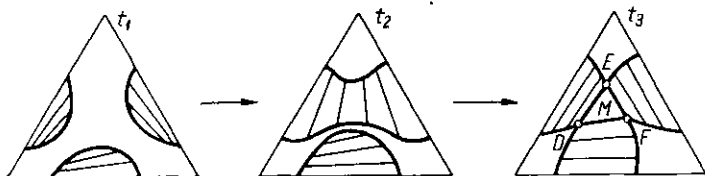
Z danych na wykresie trójkątnym można też skonstruować wykres równowagi typu (x, y) , gdzie x — to zawartość (np. ułamki molowe) składnika *B* (ekstrahowanego) w rafinacie, zaś y — w ekstrakcie (rys. V-114) co jest przydatne przy dalszych obliczeniach procesowych. Wreszcie stosowany jest również wykres typu podanego na rys. V-115. Osie mają współrzędne $C/(A+B)$, oraz $B/(A+B)$, czyli stosunek zawartości składnika *C* do sumy $(A+B)$, oraz składnika *B* do tej sumy. Wartości X, z dla określonej cięciwy równowagi definiują skład rafinatu, zaś Y, Z skład ekstraktu. Układ ten jest przydatny w pewnego typu obliczeniach ekstrakcyjnych.

Poza typowym układem równowagi ekstrakcyjnej spotyka się też inny typ krzywej tzw. drugiego rodzaju (rys. V-116) nie posiadającej punktu krytycznego. Przy zmianie temperatury układ pierwszego rodzaju może przejść w układ rodzaju drugiego (rys. V-117).

Na wykresie mogą też występować dwa pola ograniczonej rozpuszczalności, które przy zmianie temperatury łączą się dając układ „drugiego



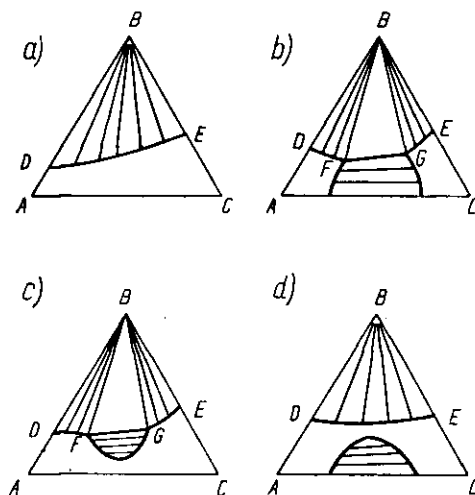
Rys. V-118. Wpływ temperatury na równowagę



Rys. V-119. Układ z trzema fazami ciekłymi

rodzaju” (rys. V-118). Możliwy jest też układ trzech pól (rys. V-119), który przy zmianie temperatury może dać trzy fazy ciekłe, o składach *DEF*. Znając skład wypadkowej *M* układu trójfazowego za pomocą reguły linii prostej i reguły dźwigni można określić ilość każdej z faz.

Jeżeli składnik ekstrahowany B jest ciałem stałym, wówczas występuje linia DE stężeń roztworu nasyconego składnikiem stałym B w roztworach ciekłych składników A i C (rys. V-120a). Jeżeli składniki A i C wykazują ograniczoną rozpuszczalność (a, b, c, d na rys. V-120), wówczas może mieć



Rys. V-120. Układ ze stałym składnikiem

miejsce przecięcie krzywej granicznej (ciecz — ciecz) z krzywą graniczną DE (ciało stałe — ciecz), dając pole BFG określające mieszaniny trójfazowe złożone z fazy stałej B , oraz dwóch roztworów ciekłych F i G nasyconych wzajemnie w składniki ciekłe i w składnik stały.

b. Ekstrapolacja cięciw równowagi. Ekstrapolacja cięciw równowagi może być przeprowadzana, gdy dysponujemy krzywą graniczną i niewielką liczbą tych cięciw (w co najmniej jedną).

Najprostsza metoda graficzna polega na przeprowadzeniu przez końce danych cięciw linii równoległych do boków trójkąta (rys. V-121). Przecięcia tych linii dają linie operacyjne niemal proste, umożliwiającą konstruowanie nowych cięciw.

Stosuje się też metody nieco dokładniejsze, aktualne w przypadku krzywych I-go rodzaju. Metoda Beckmana przedstawia zależność następującą:

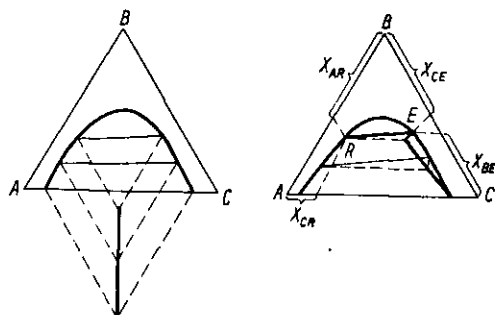
$$X_{CR} = a + b \frac{X_{CE}}{X_{AR}} \quad [V-220]$$

gdzie X — oznacza zawartość składnika odpowiadającego pierwszej literze indeksu, w ekstrakcie E , lub rafinacie R (czyli w fazie bogatej w składnik A). Składnik ekstrahowany określa się literą B . Symbolami a i b ozna-

czono stałe doświadczalne, określane z pewnego minimum danych (rys. V-121).

Inna metoda (Bancrofta) przedstawia cięciwę równowagi w postaci równania

$$\frac{X_{BE}}{X_{CE}} = k \cdot \left(\frac{X_{BE}}{X_{AR}} \right)^n \quad [\text{V-221}]$$



Rys. V-121. Ekstrapolacja cięciw równowagi

A więc w układzie logarytmicznym (X_{BE}/X_{CE}) , (X_{BE}/X_{AR}) otrzymuje się linię prostą o nachyleniu n , które można wykreślić na zasadzie dwóch danych cięciw. Stąd można obliczać współrzędne cięciw innych.

Metoda Othmera przedstawia równanie typu

$$\frac{1 - X_{CE}}{X_{CE}} = \Phi \left(\frac{1 - X_{AR}}{X_{AR}} \right) \quad [\text{V-222}]$$

przy czym w układzie logarytmicznym funkcja ta ma również charakter prostoliniowy.

Metody te mają charakter empiryczny i stosuje się do układów pierwszego rodzaju.

Przy ekstrapolacji cięciw w przypadku układów drugiego rodzaju (rys. V-116) można korzystać ze stwierdzonej zależności

$$\beta = \frac{X_{BE}/X_{AE}}{X_{BR}/X_{AR}} \quad [\text{V-223}]$$

gdzie β — stała dla danego układu.

Oznaczając przez z i y

$$z = \frac{X_{BR}}{X_{BR} + X_{AB}} \quad [\text{V-224}]$$

$$y = \frac{X_{BE}}{X_{BE} + X_{AE}} \quad [\text{V-225}]$$

możemy przekształcić wyrażenie [V-223] do postaci

$$y = \frac{\beta \cdot z}{1 + (\beta - 1)z} \quad [\text{V-226}]$$

Ostatnia forma ma postać analogiczną z równaniem destylacyjnym [V-66] posługującym się lotnością względną α . Otrzymuje się też analogiczne krzywe na wykresie.

c. Bezwzględne obliczanie cięciw na danej krzywej granicznej. W stanie równowagi dwóch faz ciekłych zawierających rozpuszczony składnik B — jednakowe muszą być aktywności tego składnika w obu fazach

$$a_{BR} = a_{BE} \quad [\text{V-227}]$$

Aktywność taką można przedstawić jako iloczyn współczynnika aktywności γ , oraz ułamka tego składnika w roztworze x

$$a_B = \gamma_B \cdot x_B \quad [\text{V-228}]$$

Współczynnik aktywności składnika B w każdym z roztworów trójskładnikowych (γ_{BE} , γ_{BR}) może być określony według znanej z destylacji metody Van Laara dla układu trójskładnikowego.

Tak więc np. dla warstwy ekstraktowej będzie

$$T \ln \gamma_{BE} = \frac{(x_{AE} \cdot x_{AB} \cdot \sqrt{B_{BA}} + x_{CE} \cdot A_{CB} \sqrt{B_{BC}})^2}{(x_{AE} \cdot A_{AB} + x_{BE} + x_{CE} \cdot A_{CB})^2} \quad [\text{V-229}]$$

gdzie x_{AE} , x_{BE} , x_{CE} — to zawartości tych składników w warstwie ekstraktowej. Stałe Van Laara A_{AB} , B_{BA} , B_{BC} , A_{CB} — odnoszą się do układów dwuskładnikowych (A, B), (B, C).

Zmieniając indeks E , na R w ostatnim równaniu otrzymamy analogiczne wyrażenie dla warstwy rafinatuwej

$$T \ln \gamma_{BR} = \frac{(x_{AR} \cdot A_{AB} \cdot \sqrt{B_{BA}} + x_{CR} \cdot A_{CB} \sqrt{B_{BC}})^2}{(x_{AR} \cdot A_{AB} + x_{BR} + x_{CR} \cdot A_{CB})^2} \quad [\text{V-230}]$$

Sposób przeliczenia stałych np. ze znajomości $B_{AB} \rightarrow B_{BA}$ i $B_{CB} \rightarrow B_{BC}$ był omawiany przy zagadnieniach destylacji

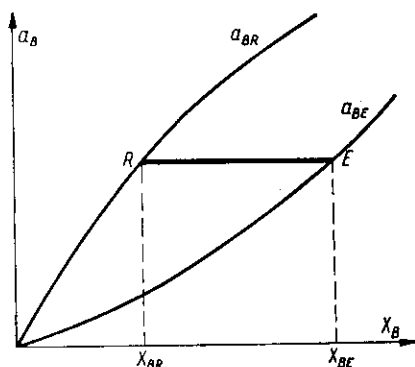
$$\frac{B_{AB}}{B_{BA}} = A_{AB} \quad [\text{V-231}]$$

$$\frac{B_{CB}}{B_{BC}} = A_{CB} \quad [\text{V-232}]$$

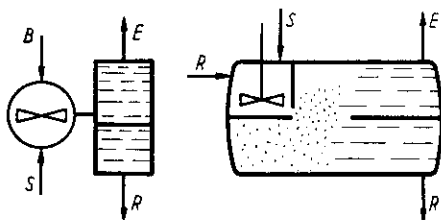
W ten sposób dla kolejnych wartości x_{BE} — można obliczyć wartości γ_{BE} , a stąd również i a_{BE} . Podobnie określa się aktywności a_{BR} jako funkcje x_{BR} . Zależności te można przedstawić w postaci dwóch krzywych na wy-

kresie (rys. V-122). Ponieważ w stanie równowagi aktywności są jednakowe, stąd odcinki poziome dają odpowiadające sobie wartości x_{BR} i x_{BE} . Znając przebieg krzywej granicznej, możemy stąd wyznaczyć położenia cięciw równowagi.

Metoda ta daje wyniki poprawne w dużej odległości od punktu krytycznego. W bliskości tego punktu zawodzi.



Rys. V-122. Bezwzględne obliczanie cięciw równowagi



Rys. V-123. Schemat prostej ekstrakcji

d. Ekstrakcja jednostopniowa. Prosty proces jednostopniowy polega na zmieszaniu surówki S z rozpuszczalnikiem C . Po osiągnięciu równowagi następuje rozwarstwienie mieszaniny na ekstrakt E i rafinat R , oraz rozdzielenie na zasadzie różnic ciężarów właściwych (rys. V-123).

W przypadku gdy można pominąć rozpuszczalność użytego rozpuszczalnika C , można ułożyć proste równanie bilansu materiałowego

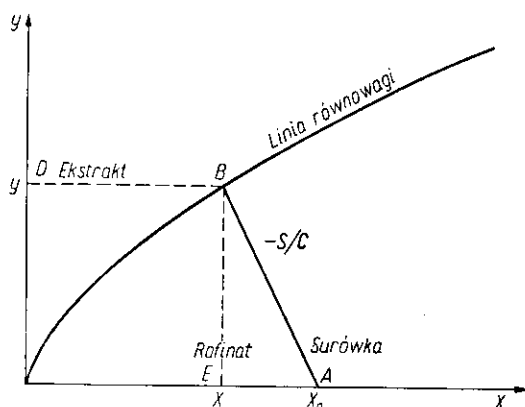
$$S \cdot x_0 = S \cdot x + C \cdot y \quad [V-233]$$

gdzie S ilość rozpuszczalnika „pierwotnego” A w surówce, C — ilość rozpuszczalnika „wtórnego”. Przez x_0 oznaczono zawartość składnika ekstrahowanego B — na jednostkę rozpuszczalnika pierwotnego w surówce, zaś x — na jednostkę tego rozpuszczalnika w rafinacie, zaś — y — na jednostkę rozpuszczalnika C w ekstrakcie. Z równania tego otrzymamy

$$\frac{y}{x - x_0} = - \frac{S}{C} \quad [V-234]$$

Zależności tej odpowiada linia AB , wychodząca z punktu współrzędnych $(x_0, y = 0)$ na wykresie (rys. V-124). Posiada ono nachylenie równe — (S/C) , czyli równe stosunkowi użytych rozpuszczalników C oraz ilości składnika S z surówki.

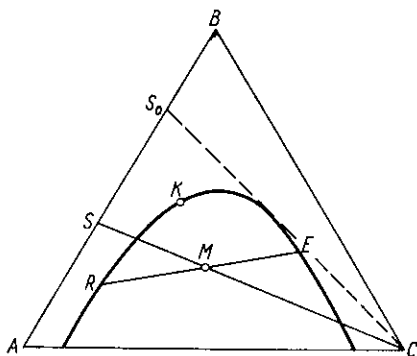
Prosta ta przecina krzywą równowagi ekstrakcyjnej w punkcie B , wyznaczając przez to skład ekstraktu y i rafinatu X . Składy te są bowiem związane równowagą fizykochemiczną.



Rys. V-124. Graficzny bilans ekstrakcji

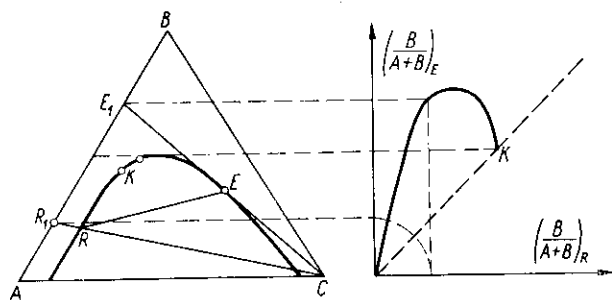
Jeżeli uwzględniamy wzajemną rozpuszczalność składników A i C (czyli rozpuszczalników, musimy oprzeć się na wykresie trójkątnym (rys. V-125). Za pomocą reguły dźwigni i reguły linii prostej wyznacza się wypadkowy skład mieszaniny M po zmieszaniu surówki S i rozpuszczalnika C . Znajdując cięciwę równowagi przechodzącą przez punkt M — odnajdujemy pełny skład rafinatu R i ekstraktu E , a za pomocą reguły dźwigni określimy ilość otrzymanych produktów.

Rys. V-125. Bilans na wykresie trójkątnym



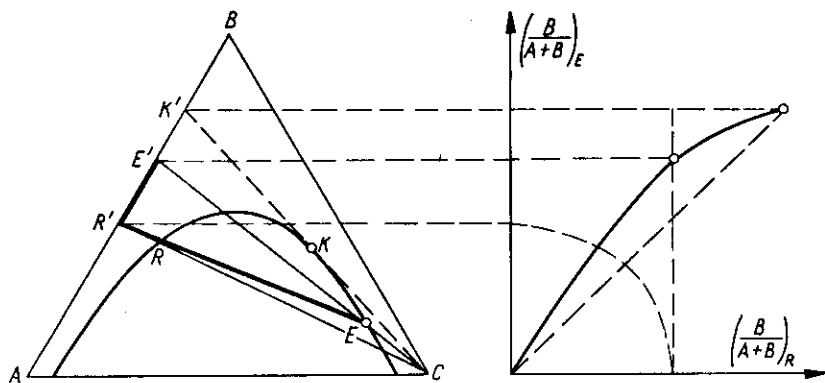
Łatwo też stwierdzić graniczny skład surówki S_0 , którą można jeszcze poddawać ekstrakcji (rys. V-125). Odpowiada ona prostej punktu C — stycznej do krzywej granicznej. Surówka o większej zawartości składnika B od S_0 , po zmieszaniu z rozpuszczalnikiem C , nie da już cieczy dwufazowych.

Istotne jest dobranie rozpuszczalnika odpowiednio selektywnego, a więc przewidyującego jak największe zróżnicowanie zawartości składnika B w rafinacie i ekstrakcie. Znając przebieg cięciw równowagi można określić



Rys. V-127. Przykład słabej selektywności

liczyć za pomocą reguły linii prostej stany R_1 i E_1 czyli zawartości składnika B liczone tylko na mieszaninę $(A + B)$. Odległość punktów R_1 i E_1 jest miarą rozdziału. Wyniki te można przenieść na osobny układ współrzędnych, otrzymując dla szeregu cięciw linię ciągłą „selektywności”. Jej odchylenie od dwusiecznej układu jest miarą przydatności danego rozpuszczalnika (rys. V-125). Analogicznie można przekonać się, że rozpuszczalnik C przedstawiony na rys. V-127 posiada słabą selektywność.

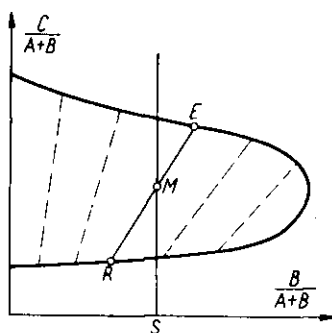


Rys. V-127. Przykład słabej selektywności

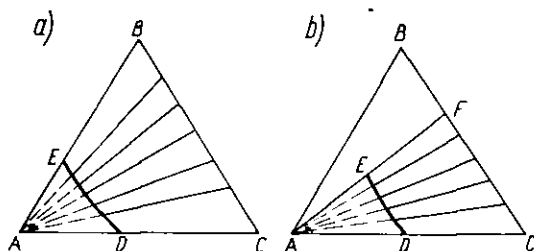
Proces ekstrakcji jednostopniowej można też przedstawić na wykresie $C(A + B)$, $B(A + B)$ jak to przedstawiono na rys. V-128. Skład surowki podaje punkt S na osi $B/(A + B)$. Rozpuszczalnik C — symbolizuje punkt nieskończenie odległy w kierunku osi rzędnych. Skład mieszaniny przed-

stawia stąd punktu M — o rzędnej równej stosunkowi (C/S) . Znając cięciwą równowagi przechodzącą przez ten punkt odczytamy łatwo skład rafinatu P i ekstraktu E .

Rys. V-128. Bilans na wykresie zmodyfikowanym



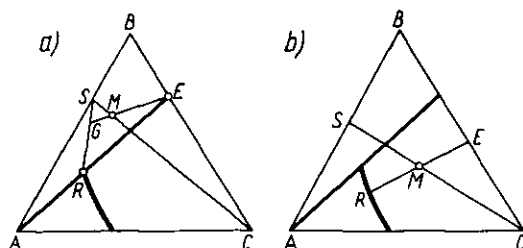
c. **Ługowanie ciał stałych.** Ługowanie ciał stałych polega na ekstrahowaniu rozpuszczalnikiem C — składnika B (ciekłego, lub stałego) zawartego w stałej fazie A (nośnik). W tym przypadku jednak po osiągnięciu równowagi otrzymuje się roztwór składnika B w C , czemu odpowiadają punkty na linii BC (rys. V-129). Drugą zaś „fazą” jest porowaty układ nośnika zawierającego w tych porach roztwór B i C o tym samym składzie jak to przedstawiono na rys. V-129. Skład tej porowatej „fazy” przedstawia linia



Rys. V-129. Równowaga dla ługowania

DE , składy zaś wylugowanego roztworu leżą na boku BC . Cięciwy równowagi, to promienie wychodzące z punktu A , gdyż skład roztworu nad ciałem stałym jest ten sam jak w porach ciała stałego. W przypadku gdy składnik ekstrahowany B jest też ciałem stałym występują ograniczenia linii AF (gdzie F , to skład roztworu nasyconego B w rozpuszczalniku C). Przebieg krzywej pseudogranicznej DE , zależy od porowatości nośnika A , i od szeregu parametrów natury hydromechanicznej i jest wyznaczony doświadczalnie.

Przebieg procesu ługowania można rozwiązać graficznie na takim wykresie podobnie jak dla zwykłej ekstrakcji (rys. V-130). Przy małej ilości rozpuszczalnika (*a*) otrzymuje się mieszaninę M_1 złożoną z fazy ciekłej, czyli roztworu nasyconego *E*, oraz mieszaniny *G* złożonej z dwóch faz



Rys. V-130. Graficzna ilustracja ługowania

stałych części surowej (rudę) *S*, oraz ze złoża z zawartym w jego porach roztworem nasyconym *R*. Reguła dźwigni pozwala znaleźć ilości tych faz. Przy większej ilości rozpuszczalnika następuje całkowite rozpuszczenie składnika ługowanego. Formę stałą ma tylko złoże z zawartymi w jego porach roztworem *R*(*b*). Drugim produktem jest ekstrakt *E* (roztwór nie-nasycony).

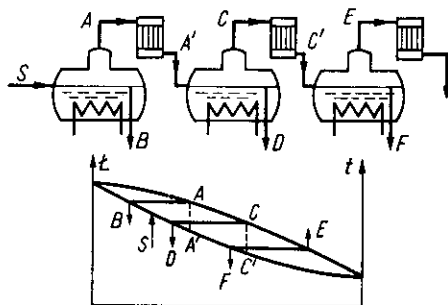
VI. PROCESY STOPNIOWANE

1. Rektyfikacja

a. **Koncepcja kolumny rektyfikacyjnej.** Destylacja równowagowa daje na ogół niewielkie rozfrakcjonowanie. Można je zwiększyć przez skondensowanie destylatu i ponowną jego destylację. To samo można robić z nowym destylatem itd., jak to przedstawiono na rys. VI-1.

Układ taki pozwala w zasadzie otrzymać dowolnie wzbogacony destylat, ale ma tę wadę, że ilość destylatu maleje w miarę zwiększania liczby stopni, gdyż powstają — ciecze wyczerpane z każdego z kotłów (B , D , F). Jak wskazuje wykres fazowy składy tych cieczy wyczerpanych są bliskie składowej cieczy zasilających poprzedni kocioł (D , S) (A , F). Można więc ciecze wyczerpane zawrócić do poprzednich kotłów, uzyskując układ przeciwprądowy (rys. VI-2) dający znacznie lepszą wydajność destylatu, gdyż nie powstają uboczne produkty, a tylko ciecz wyczerpaną W z pierwszego i destylatu z ostatniego kotła. Schodkowe ustawienie kotłów pozwala na samoczynny przepływ cieczy w przeciwnym kierunku do pary.

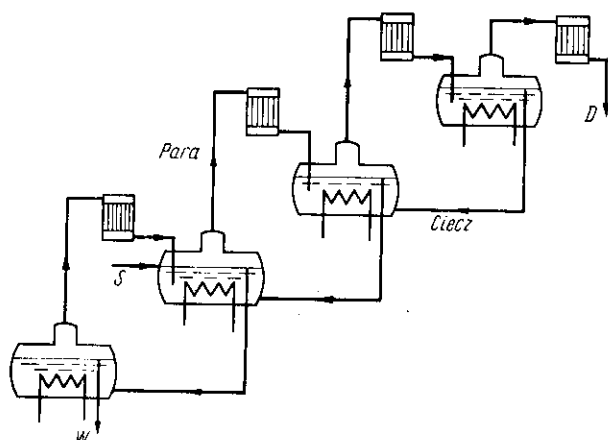
Rys. VI-1. Destylacja wielokrotna



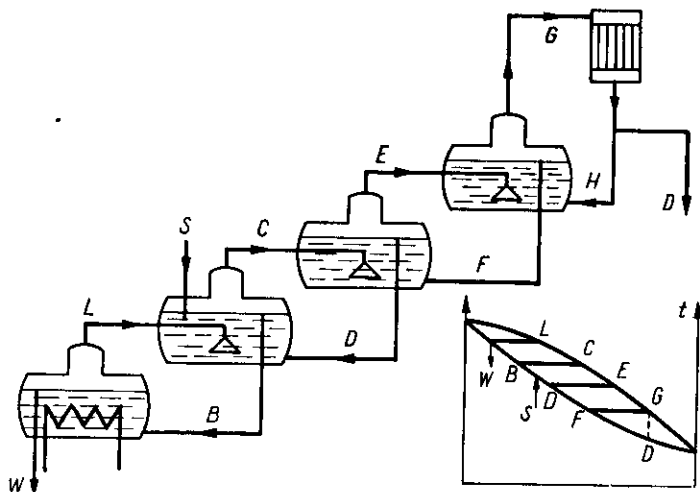
Układ taki pozwala na znaczne wzbogacenie destylatu. Aby również uzyskać znaczną w porównaniu z surowką S zmianę składu cieczy wyczerpanej W — należy ustawić kilka kotłów poniżej kotła zasilanego surowką jak to wskazano na rys. VI-2.

Układ taki ma jednak wadę, a mianowicie za wielkie zużycie ciepła, gdyż wszystkie kotły są ogrzewane. Jak wskazuje jednak wykres fazowy (rys. VI-1) temperatura wrzenia w danym kotle jest wyższa od temperatury

wrzenia w sąsiednim kotle ustawionym wyżej. Stąd wynika możliwość ogrzewania tego wyższego kotła oparami z kotła ustawionego niżej, czyli możliwości zastosowania koncepcji wyparki wielodziałowej. Nie potrzebne jest zatem skraplanie oparów w każdym z kotłów. Możliwe jest też zastosowanie ogrzewania bezprzeponowego, gdyż opary po kondensacji były



Rys. VI-2. Koncepcja przeciwprądowej destylacji

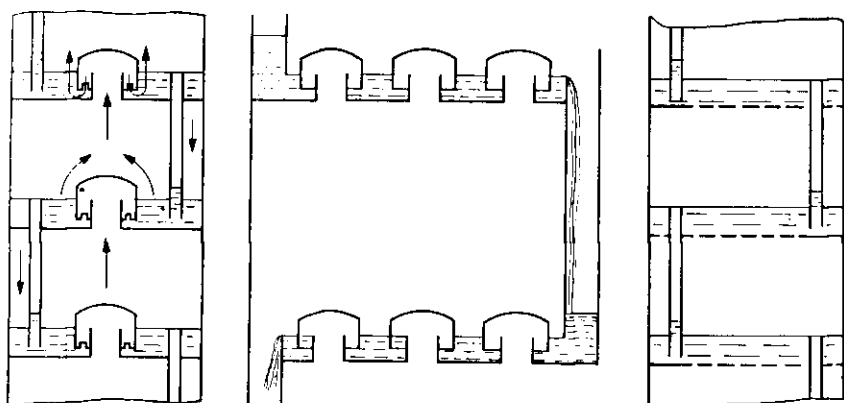


Rys. VI-3. Koncepcja rektyfikacji

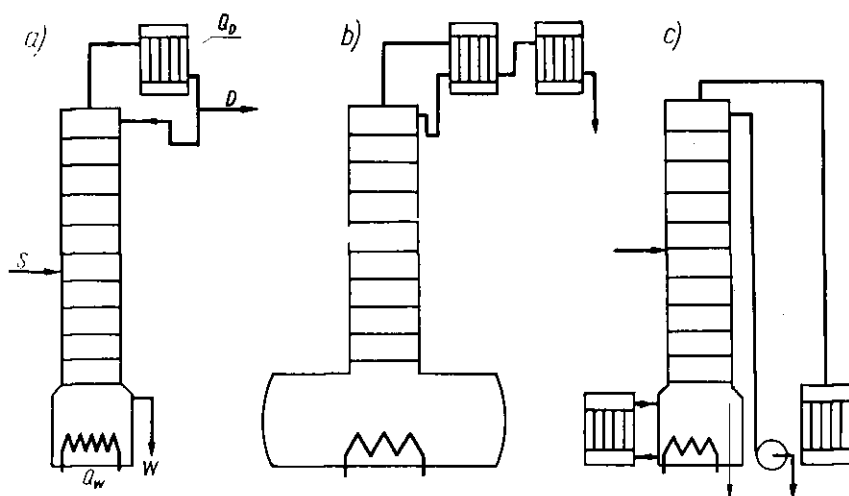
też wprowadzane do kotła wyższego. W układzie takim (rys. VI-3) należy tylko zabezpieczyć zasilanie cieczą kotła najwyższego. Jediną możliwością jest zasilanie tego kotła częścią własnego destylatu. Można więc ustawić u góry deflegmator (skraplający opary) część skroplin zawrócić do kotła,

a resztę odebrać jako destylat. W takim układzie ogrzewany jest tylko kocioł ustawiony najniżej.

Wreszcie ulepszenie konstrukcyjne polegają na ustawieniu kociołków jeden nad drugim w postaci tzw. półek. Półki mogą mieć różną budowę kapslową, lub sitową, a także mogą różnić się sposobem przelewania cieczy, ale w zasadzie (rys. VI-4) odpowiadają funkcjom rozpatrywanego



Rys. VI-4. Półki destylacyjne



Rys. VI-5. Kolumny rektyfikacyjne

poprzednio kotła. Zespół półek tworzy kolumny rektyfikacyjną (rys. VI-5). Może mieć ona deflegmator całkowicie skraplający (rys. VI-5a), w którym opary z kolumny ulegają całkowitemu skropleniu. Odpowiednia zaś część skropleń jest zawrócona do kolumny jako flegma, zaś resztę stanowi

ciekły destylat. Może również pracować deflegmator częściowo skraplający (rys. VI-5b), gdzie przez regulację ilości wody chłodzącej, tylko część oparów ulega kondensacji (flegma), a resztę stanowi parowy destylat ulegający następnie kondensacji w osobnym skraplaczu. Deflegmator może być też ustawiony u dołu kolumny (rys. VI-5c) co wywołuje konieczność pompowania flegmy, ale oszczędza pompowanie wody chłodzącej. Kolumna może pracować w sposób ciągły (rys. VI-5a, c) lub też periodyczny (rys. VI-5b). W sposobie ciągłym surówka jest wprowadzona na odpowiednią półkę, zaś w sposobie periodycznym surówka znajduje się w kotle.

Zamknięcie hydrauliczne między kolumną i deflegmatorem („fajka”) uniemożliwia ucieczkę pary z pominięciem deflegmatora.

Element grzejny może znajdować się w kotle pod kolumną (rys. VI-5a, b), lub też na zewnątrz (rys. VI-5c) w formie recyrkulatora.

b. Bilans cieplny kolumny rektyfikacyjnej. Bilans materiałowy całej kolumny przedstawia równanie

$$S = D + W \quad [\text{VI-1}]$$

gdzie S — liczba moli surówki, zaś D — destylat, W — ciecz wyczerpana otrzymana z tej surówki.

Bilans jednego składnika np. bardziej lotnego wyrazimy analogicznie

$$S \cdot z = D \cdot x_D + W \cdot x_w \quad [\text{VI-2}]$$

gdzie z — ułamek molowy tego składnika w surówce, x_D — w destylacie, x_w — w cieczy wyczerpanej.

Bilans cieplny można przedstawić następująco:

$$S \cdot i_s + Q_w = D \cdot i_D + W \cdot i_w + Q_D \quad [\text{VI-3}]$$

gdzie i_s , i_D , i_w — entalpie molowe surówki destylatu i cieczy wyczerpanej, zaś Q_w i Q_D ciepło doprowadzone do kotła i odprowadzone w deflegmatorze.

Eliminując S z równania otrzymamy

$$D(x_D - z) = W(z - x_w) \quad [\text{VI-4}]$$

Ciepło oddane na mol destylatu w deflegmatorze czyli (Q_D/D) , oznaczamy przez q_D .

Analogicznie przez q_w — oznaczamy ciepło dostarczone do kotła na mol cieczy wyczerpanej (Q_w/w) . Uwzględniając te oznaczenia w równaniu entalpowym oraz eliminując S z równania bilansu [VI-3] otrzymamy

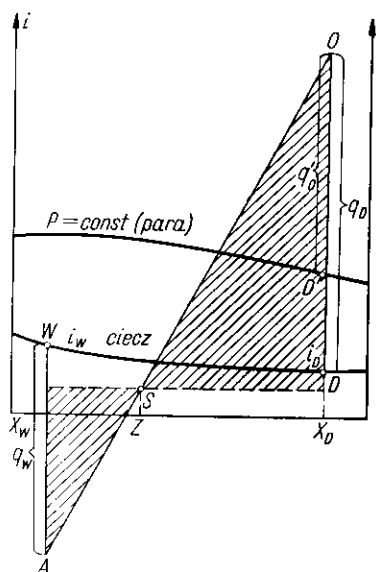
$$D(i_D + q_D - i_s) = W(i_s + q_w - i_w) \quad [\text{VI-5}]$$

Dzieląc stronami równania [VI-5] i [VI-4] otrzymamy ostatecznie równanie

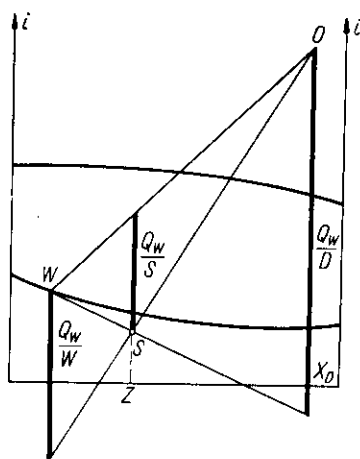
$$\frac{i_D + q_D - i_s}{x_D - z} = \frac{i_s + q_w - i_w}{z - x_w} \quad [\text{VI-6}]$$

Daje ona zależność między ilością ciepła dostarczoną do kotła i oddawaną w deflegmatorze.

Najłatwiej można ją rozwiązać metodą graficzną (rys. VI-6). Znając skład x_w , z , x_D — można na wykresie destylacyjnym entalpowym, na izobarze cieczy znaleźć entalpię cieczy wyczerpanej w_w (punkt W) oraz w przypadku deflegmatora całkowicie skraplającego entalpię destylatu x_D (punkt D). Odkładamy następnie odcinek OD — odpowiada wartości q_D — ciepła oddanego w deflegmatorze na mol destylatu, które można zmie-



Rys. VI-6. Bilans cieplny ko-
lunny



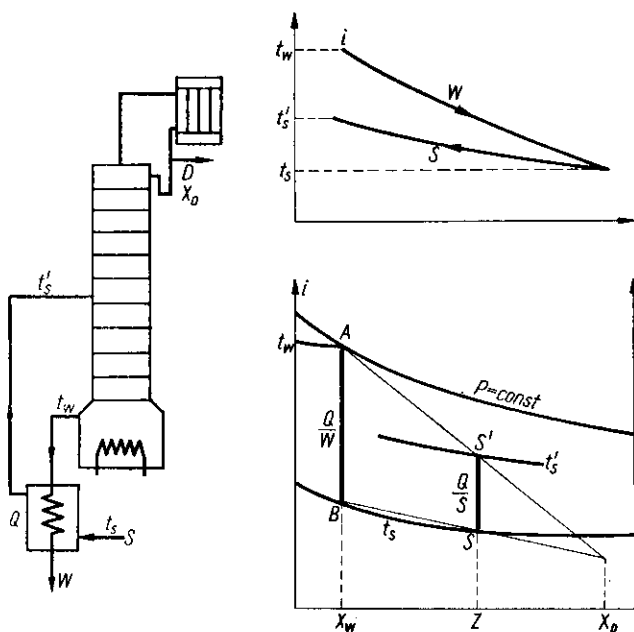
Rys. VI-7. Przeliczanie ciepła procesu

niać regulując rozdział kondensatu na flegmę i destylat. Jeżeli punkt S oznacza stan surówki, to prowadząc prostą przez punkty O i S znajdziemy punkt dla składu cieczy wyczerpanej X_w . Stosunki boków w zakreskowanych trójkątach spełniają ostatnie równanie. Stąd też wynika, że odcinek WA — oznacza ciepło dostarczone do kotła na mol cieczy wyczerpanej.

W przypadku gdy mamy deflegmator częściowo skraplający, destylat otrzymujemy w postaci pary, a stąd punkt D' oznaczający entalpie destylatu, leży na izobarze pary (rys. VI-6). Od tego też punktu odkładamy odcinek $D'O$ — równy q'_D

W zasadzie zatem znając sposób pracy deflegmatora charakteryzowany ciepłem oddanym w deflegmatorze na mol otrzymanego destylatu można określić graficznie ciepło dostarczone do kotła na mol cieczy wyczerpanej q_w lub (Q_w/W) . Na zasadzie poznanych reguł wykresu entalpowego, można graficznie znaleźć ciepło (rys. VI-7) dostarczone do kotła na mol surówki (Q_w/S) , lub też na mol destylatu (Q_w/D) .

Znaczna zawartość ciepła cieczy wyczerpanej może być wykorzystana w wymienniku ciepła zagrzewającym kosztem tej cieczy, surówkę (rys. VI-8). Ponieważ ilość surówki jest większa od ilości cieczy wyczerpanej

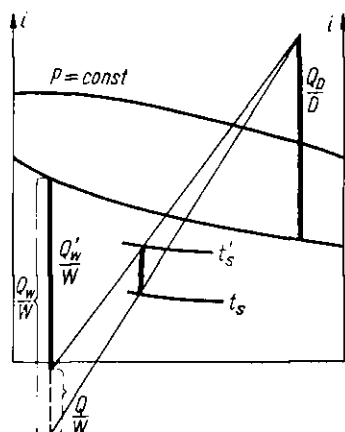


Rys. VI-8. Proces z wymiennikiem ciepła

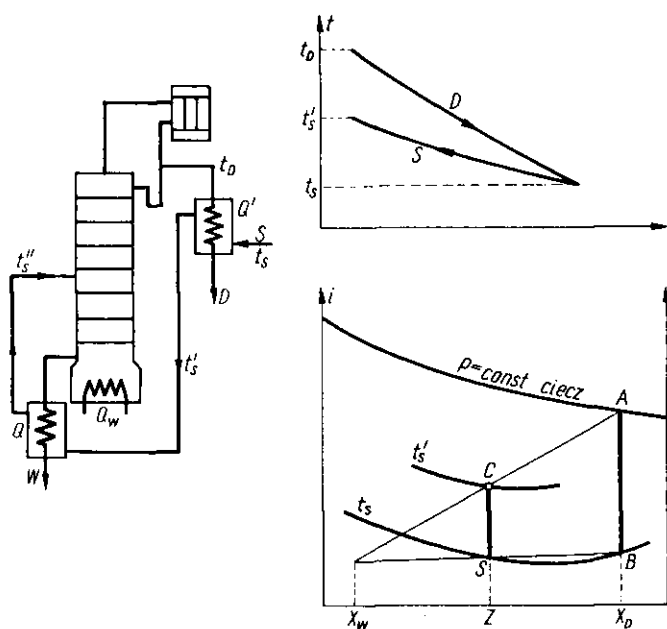
($S > W$), więc jak wskazuje schemat temperaturowy na „zimnym” wymienniku, temperatury mogą się niemal wyrównać. Natomiast na końcu drugim temperatura podgrzanej surówki będzie niższa od temperatury wlotowej cieczy wyczerpanej ($t'_s < t_w$). Stąd na wykresie entalpowym przedstawiamy izobarę cieczy oraz izotermy dla cieczy t_w i t_s . Odcinek AB będzie stąd przedstawiał ciepło przeniesione w wymienniku na mol cieczy wyczerpanej (Q/W). Za pomocą znanej reguły wykresu entalpowego stwierdzamy, że odcinek SS' — oznacza to samo ciepło na mol surówki (Q/S). A więc punkt S' oznacza stan surówki odchodzącej z wymiennika i wchodzący do kolumny. Możemy też odczytać z wykresu izotermę — t'_s odpowiadającą temu stanowi. Wskutek zastosowania wymiennika pod-

wyższą się entalpię surówki zasilającej, kolumnę, dzięki czemu jak wskazano na rys. VI-9 maleje ciepło Q'_w doprowadzane do kotła ($Q'_w < Q_w$) — gdzie Q_w to ciepło w przypadku wyeliminowania wymiennika.

Rys. VI-9. Bilans procesu

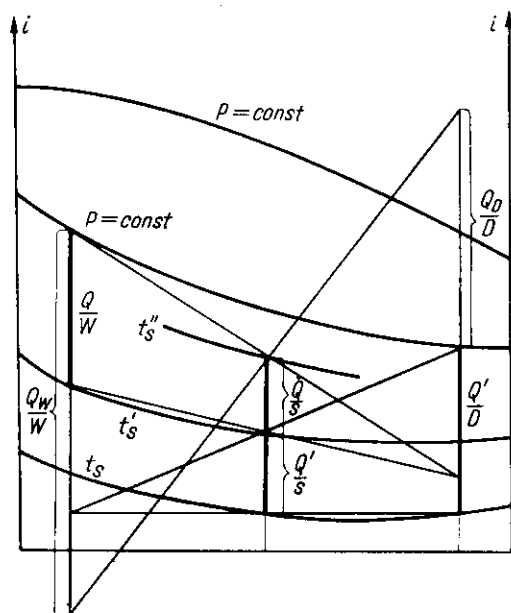


Jeszcze lepszą ekonomię cieplną zapewnia zastosowanie dodatkowego wymiennika ciepła, w którym gorący destylat częściowo podgrzewa surówkę (rys. VI-10). Analiza pracy tego wymiennika wykazuje, że destylat chłodzi się od temperatury t_D do t_s , zaś surówka ogrzewa od t_s do t'_s , przy



Rys. VI-10. Proces z dwoma wymiennikami

czym ponieważ jest $S > D$, a więc $t'_s < t_D$. Również znając izobarę cieczy oraz izotermę t_s można na wykresie znaleźć ciepło (Q_1/D) , przeniesioną w tym wymienniku na mol destylatu (A, B). Dalej zaś według reguły wykresu znajdziemy to samo ciepło na mol surówki (S, C), a więc położenie



Rys. VI-11. Bilans procesu z wymiennikami

punktu C — wyznacza temperaturę surówki opuszczającej pierwszy, a wchodzący do drugiego wymiennika. Dalsze postępowanie jest takie samo jak w poprzednim przykładzie (rys. VI-8). Pełne zestawienie przedstawia wykres podany na rys. VI-11.

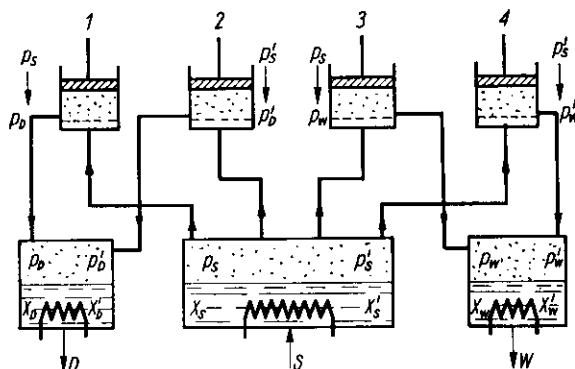
c. Praca rozdzielania odwracalnego. Proces rektyfikacji jest nieodwracalnym termodynamicznie, gdyż przebiega przy znacznych spadkach stężeń faz na każdej półce. Stąd też dość znaczne zużycie energii w postaci ciepła doprowadzanego do kotła.

Interesujące jest określenie minimalnego wkładu energii w procesie rozdzielania mieszaniny, gdyby przebiegał on w sposób odwracalny.

W układzie przedstawionym na rys. VI-12 mamy selektywne zasysanie składników z pary nad roztworem. Każdy z cylindrów zasysa tylko jeden składnik, a następnie spręża go od ciśnienia cząstkowego p_s, p'_s do ciśnień p_w, p_D, p'_w, p'_D . Sprężone składniki zostają następnie skroplone w odbieralnikach. Zbiornik surówki jest ogrzewany aby umożliwić wytwarzanie nowej pary w miarę jej odciągania, zaś zbiorniki z produktami S i W są

chłodzone dla zapewnienia kondensacji. W wyniku ostatecznym do zespołu sprężarek jest doprowadzana pewna praca.

Zakładając, że roztwór rozdzielany jest doskonały, (a więc nie występują efekty cieplne mieszania) ciepło doprowadzone do zbiornika surowki



Rys. VI-12. Rozdzielanie odwracalne

musi być równe ciepłu odebrania ze zbiorników destylatu i cieczy wyczerpanej. Stąd jedyną wkład energii to zużycie pracy.

Na izotermiczne sprężenie 1 mola pary traktowanej jako gaz doskonały jest w danym (np. pionowym) cylindrze zużyta praca

$$L' = -RT \ln(p_D/p_s) \quad [\text{VI-7}]$$

Na zasadzie reguły dźwigni obowiązuje zależność

$$D(x_D - x_w) = S(x_s - x_w) \quad [\text{VI-8}]$$

Stąd na mol cieczy surowej ilość składnika sprężonego wynosi

$$\frac{x_D \cdot D}{S} = x_D \frac{(x_s - x_w)}{(x_D - x_w)} \quad [\text{VI-9}]$$

A więc praca na sprężenie tej ilości pary odpowiadającej 1 molowi surowki

$$L_1 = -RT x_D \left(\frac{x_s - x_w}{x_D - x_w} \right) \ln \frac{p_D}{p_s} \quad [\text{VI-10}]$$

Analogicznie dla składnika drugiego, sprężonego i skraplanego w zbiorniku destylatu praca sprężania wynosi

$$L_2 = -RT(1 - x_D) \left(\frac{x_s - x_w}{x_D - x_w} \right) \ln \frac{p'_D}{p'_s} \quad [\text{VI-11}]$$

Podobnie obliczamy pracę sprężania w trzecim i czwartym cylindrze

$$L_3 = -RT x_w \left(\frac{x_D - x_s}{x_D - x_w} \right) \ln \frac{p_w}{p_s} \quad [\text{VI-12}]$$

$$L_4 = -RT(1 - x_w) \left(\frac{x_D - x_s}{x_D - x_w} \right) \ln \frac{p'_w}{p'_s} \quad [\text{VI-13}]$$

Suma tych prac przedstawi się równaniem

$$L = -RT \left\{ \left(\frac{x_s - x_w}{x_D - x_w} \right) \left[x_D \ln \frac{p_D}{p_s} + (1 - x_D) \ln \frac{p'_D}{p'_s} \right] + \left(\frac{x_D - x_s}{x_D - x_w} \right) \left[x_w \ln \frac{p_w}{p_s} + (1 - x_w) \ln \frac{p'_w}{p'_s} \right] \right\} \quad [\text{VI-14}]$$

W przypadku zupełnego rozdzielania ($x_D = 1$, $x_w = 0$) oraz stosowalności prawa Raoult'a ($p_s = x_s P$, $p'_s = x_s \cdot P'_s$ itp, gdzie: P , P' — prężności par nasyconych składników, otrzymamy stąd

$$L = RT[x_s \ln x_s + (1 - x_s) \ln (1 - x_s)] \quad [\text{VI-15}]$$

Uwzględniając znane wyrażenie na entalpię mieszania ΔS_m , mamy

$$-L = T \cdot \Delta S_m \quad [\text{VI-16}]$$

A więc aktualne jest tu ogólne wyrażenie na pracę procesu odwracalnego

$$-L = T \Delta S - \Delta i \quad [\text{VI-17}]$$

gdzie $\Delta i = 0$, bo $T = \text{const}$, a parę uznano za gaz doskonały.

Aby wykonać tę pracę L rozdzielania odwracalnego trzeba było ją wytworzyć w odpowiedniej maszynie cieplnej (np. Carnota) pracującej ze sprawnością η

$$Q = \frac{L}{\eta} \quad [\text{VI-18}]$$

To zużycie ciepła stanowi pewien wzorzec oznaczający zużycie minimalne. W rzeczywistych procesach zużycie ciepła Q_n jest znacznie wyższe ($Q_n > Q$). Jest to spowodowane nieodwracalnościami procesowymi. Nadwyżka zużycia tego ciepła ($Q_n - Q$) jest miarą tych nieodwracalności.

d. Analiza pracy kolumny rektyfikacyjnej. Analiza pracy kolumny rektyfikacyjnej jest szczególnie prosta w przypadku tzw. równomolowych przepływów. Jeżeli liczbę moli oparów dopływających na daną półkę (rys. VI-13) oznaczymy przez V_{n+1} , zaś odpływającą przez V_n , a liczby moli odcieków analogicznie przez O_{n-1} i O_n , wówczas bilans ogólny przedstawia równanie

$$V_{n+1} + O_{n-1} = V_n + O_n \quad \text{VI-19}$$

Równanie bilansu cieplnego półki będzie miało postać

$$V_{n+1} \cdot i''_{n+1} + O_{n-1} \cdot i'_{n-1} = V_n \cdot i''_n + O_n \cdot i_n \quad [\text{VI-20}]$$

gdzie i'' oraz i' oznaczają molowe entalpie pary cieczy. Rugując z tych równań V_{n+1} otrzymamy

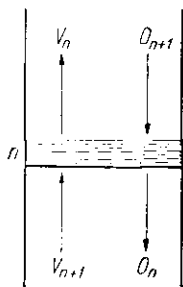
$$V_n (i''_{n+1} - i''_n) + O_n (i'_{n+1} - i'_n) = O_{n-1} (i'_{n+1} - i'_{n-1}) \quad [\text{VI-21}]$$

W przypadku składników niezbyt różniących się chemicznie i wobec bliskich na ogół wartości ciepła molowego parowania cieczy, można w wielu przypadkach przyjąć, że entalpia nie zależy od składu a więc, że $i'_{n+1} \cong i'_n$ oraz $i''_{n+1} \cong i''_n$. Uwzględniając to w ostatnim równaniu otrzymamy

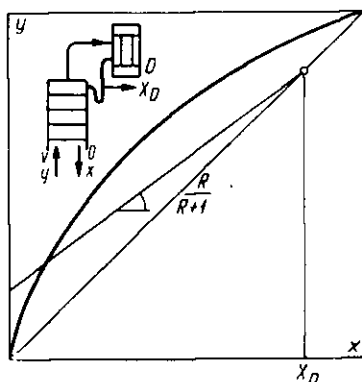
$$O_n = O_{n-1} \quad [\text{VI-22}]$$

$$V_{n+1} = V_n \quad [\text{VI-23}]$$

A więc mamy tu do czynienia z równomolowymi przepływami cieczy i pary w kolumnie. Doświadczenie wykazuje, że zasada różnomolowości jest często spełniona.



Rys. VI-13. Bilans półki



Rys. VI-14. Górna linia operacyjna

Ułożmy bilans odcinka górnej części kolumny (rys. VI-14). Bilans ogólny przedstawia równanie

$$V = O + D \quad [\text{VI-24}]$$

zaś bilans jednego składnika równanie

$$V \cdot y = O \cdot x + D \cdot x_D \quad [\text{VI-25}]$$

(w przypadku deflegmatora częściowo skraplający należałoby oznaczyć skład destylatu parowego y_D). Rugując stąd V — otrzymamy

$$y = \left(\frac{O}{O + D} \right) x + \left(\frac{D}{O + D} \right) x_D \quad [\text{VI-26}]$$

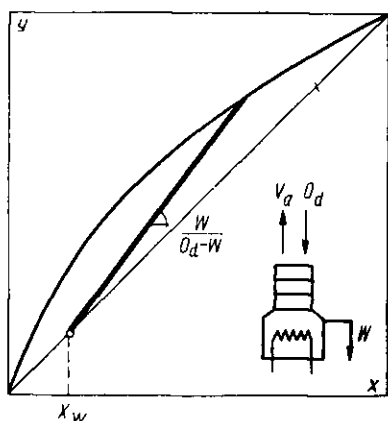
Przez R — oznaczamy „powrót” w deflegmatorze, czyli regulowany stosunek liczby moli odcieku zawracanego na kolumnę O , do liczby moli destylatu D

$$R = \frac{O}{D}$$

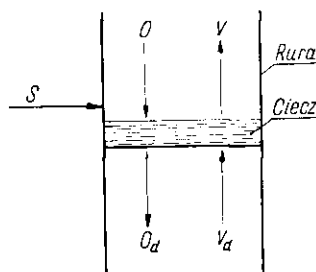
Uwzględniając to w poprzedniej zależności otrzymamy równanie „linii operacyjnej”

$$y = \left(\frac{R}{R+1} \right) x + \left(\frac{1}{R+1} \right) x_D \quad [\text{VI-27}]$$

Równanie to podaje zależność między składem cieczy i składem pary w przekrojach między półkami i ma wielkie znaczenie przy obliczeniu kolumn. Odpowiada mu linia prosta na wykresie równowagi (x, y) o nachyleniu $R/(R+1)$. Rozwiązując równanie tej linii z równaniem dwusiecznej układu ($x = y$) można wykazać, że linia operacyjna przecina dwusieczną w punkcie ($x = x_D$) odpowiadających składowi destylatu.



Rys. VI-15. Dolna linia operacyjna



Rys. VI-16. Bilansy półki zasilanej

Analogicznie można bilansować odcinek dolnej części kolumny (rys. VI-15) przez układ równań

$$O_d = W + V_d \quad [\text{VI-28}]$$

$$O_d \cdot x = W \cdot x_w + V_d y \quad [\text{VI-29}]$$

gdzie O_d i V_d — przepływy molowe odcieku i oparów w dolnej części kolumny różniące się od przepływów w części górnej. Stąd można wyprowadzić równanie linii operacyjnej

$$y = \frac{O_d}{O_d - W} x - \frac{W}{O_d - W} x_w \quad [\text{VI-30}]$$

Równanie to podaje zależność między składem cieczy i pary w przekrojach między półkami w dolnej części kolumny. Na wykresie (x , y) odpowiadają mu linie proste o nachyleniu $O_d/(O_d - W) < 1$, a więc większym od nachylenia dwusiecznej. Można też wykazać, że ta linia operacyjna przecina dwusieczną ($x = y$) w punkcie odpowiadającym składowi cieczy wyczerpanej x_w .

Dla zorientowania się w różnicy odcieków O i O_d , oraz V i V_d w górnej i dolnej części kolumny, należy zbilansować półkę zasilaną (rys. VI-16). Bilans ogólny tej półki przedstawia równanie

$$S + O + V_d = V + O_d \quad [\text{VI-31}]$$

Bilans cieplny zaś przedstawia się następująco:

$$S \cdot i_s + O \cdot i' + V_d \cdot i'' = V \cdot i'' + O_d \cdot i' \quad [\text{VI-32}]$$

gdzie i_s — oznacza entalpię molową surówki S zaś i' , V_i'' , i'' — entalpie odcieku i pary niemal nie ulegające zmianie przy przejściu przez półkę.

Stąd otrzymamy równanie

$$i_s = \left(\frac{V - V_d}{S} \right) \cdot i'' - \left(\frac{O - O_d}{S} \right) i' \quad [\text{VI-33}]$$

Oznaczamy względną różnicę odcieków w górnej i dolnej części kolumny przez p

$$\frac{O - O_d}{S} = p \quad [\text{VI-34}]$$

Za pomocą równania bilansu ogólnego, można wykazać, że różnica przepływów pary wynosi

$$\frac{V - V_d}{S} = p + 1 \quad [\text{VI-35}]$$

Uwzględniając to w równaniu entalpowym na i_s — otrzymamy po przekształceniu

$$p = \frac{i_s - i''}{i'' - i'} \quad [\text{VI-36}]$$

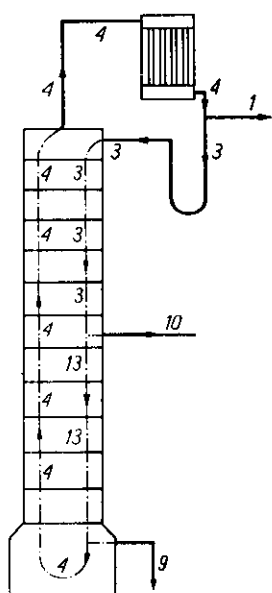
A więc różnica przepływów zależy od entalpii surówki i_s . Surówka może być bowiem cieczą zimną, gorącą, parą, lub mieszaniną pary i cieczy. Zależność tę można przedyskutować otrzymując tablicę zależności przepływów pary i cieczy w zależności od entalpii surówki (tabl. XV).

Przykład przepływu dla surówki w stanie cieczy wrzącej, powrotu $R = 3$ i bilansu ogólnego $D = 1$, $S = 10$ przedstawiono na rys. VI-17. Najczęściej surówka jest doprowadzona w postaci cieczy, stąd przepływ odcieku w części dolnej jest większy niż w górnej.

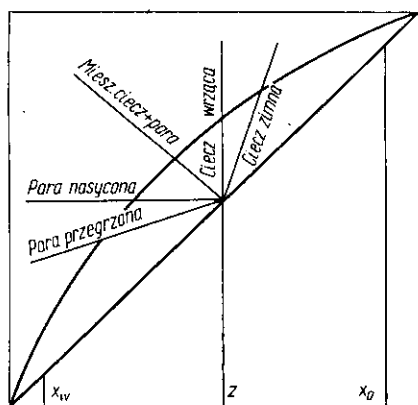
Tablica XV

Zależność przepływów pary i cieczy w zależności od entalpii

Stan surowki	i_s	p	Odciek	pary	$\frac{p}{p+1}$
Ciecz zimna	$i_s < i'$	$p < -1$	$O_d > O+S$	$V < V_d$	< 1
Ciecz wrząca	$i_s = i'$	$p = -1$	$O_d = O+S$	$V = V_d$	0
Mieszanina cieczy i pary	$i < i_s < i''$	$-1 < p < 0$	$O < O_d < S+O$	$V_d < V < V_d + S$	< 0
Para nasycona	$i_s = i''$	$p = 0$	$O = O_d$	$V = V_d + S$	∞
Para nagrzana	$i_s > i''$	$p > 0$	$O > O_d$	$V > V_d + S$	> 1



Rys. VI-17. Wewnętrzny obieg w kolumnie



Rys. VI-18. Różne stany surowki

Znając entalpię surowki i_s , a stąd według [VI-36] różnicę odcieków w górnej i dolnej części — p , można określić miejsca przecięcia się górnej i dolnej linii operacyjnej. Najdogodniej wypisać te równanie w postaci

$$Vy = O \cdot x + D \cdot x_D \quad [\text{VI-37}]$$

$$O_d \cdot x = V_d \cdot y + W \cdot x_w \quad [\text{VI-38}]$$

Sumując je i uwzględniając równanie bilansu całej kolumny dla jednego składnika

$$D \cdot x_D + W \cdot x_w = S \cdot z \quad [\text{VI-39}]$$

otrzymamy stąd

$$\left(\frac{V - V_d}{S}\right)y = \left(\frac{O - O_d}{S}\right)x + z \quad [\text{VI-40}]$$

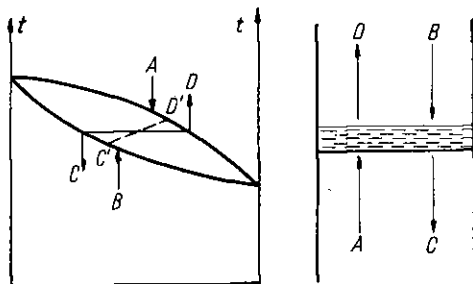
Uwzględniając równanie [VI-34] i [VI-35], otrzymamy stąd równanie miejsc przecięcia się obu linii operacyjnych

$$y = \left(\frac{p}{p+1}\right) \cdot x + \frac{z}{p+1} \quad [\text{VI-41}]$$

Równaniu temu odpowiada linia prosta o nachyleniu $p/(p+1)$ i jak łatwo można wykazać przecinającą dwusieczną układu ($x = y$) w punkcie odpowiadającym składowi surówki z . Nachylenie tej linii będzie zależne od p , co uwidoczniło w tablicy XV oraz na rys. VI-18.

c. Określenie liczby pól. Aby uwolnić się od momentów kinetycznych procesu, a otrzymać rozwiązania typu granicznego wprowadzono koncepcję tzw. półki „teoretycznej”. Na takiej półce, opuszczająca ją ciecz C jest w stanie równowagi z opuszczającą ją parą D . A więc obie te fazy mają jednakową temperaturę i składy związaną krzywą równowagi (rys. VI-19).

Rys. VI-19. Półka teoretyczna

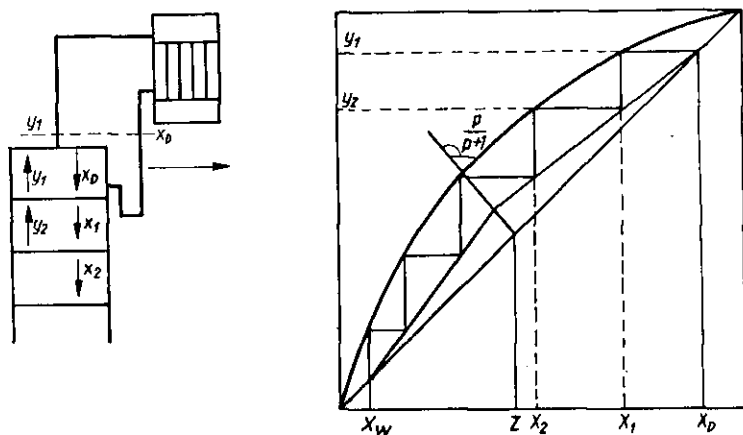


Na półce zachodzi zatem zmiana składow cieczy $B \rightarrow C$ oraz pary $A \rightarrow D$. Zdolność frakcjonująca półki mierzy się różnicą składow (CD). W rzeczywistości równowaga na półce nie będzie osiągnięta. Dochodzi się tylko do stanów C i D' . Rozfrakcjonowanie ($C'D'$) na półce „rzeczywistej” jest więc mniejsze niż CD na „teoretycznej”.

Znając skład surówki z oraz jej entalpię (np. mieszanie cieczy i pary o znanej proporcji) — możemy obliczyć według [VI-36] wartość p .

Na wykresie równowagi (rys. VI-20) z punktu na dwusiecznej o współrzędnej ($x = z$), wykreślamy prostą o nachyleniu $p/(p+1)$. Następnie z punktu o współrzędnej równej wymaganemu składowi destylatu ($x = x_D$) położonemu na dwusiecznej układu kreślimy prostą o nachyleniu $R/(R+1)$ — gdzie R — to założony powrót w deflegmatorze. Otrzyma-

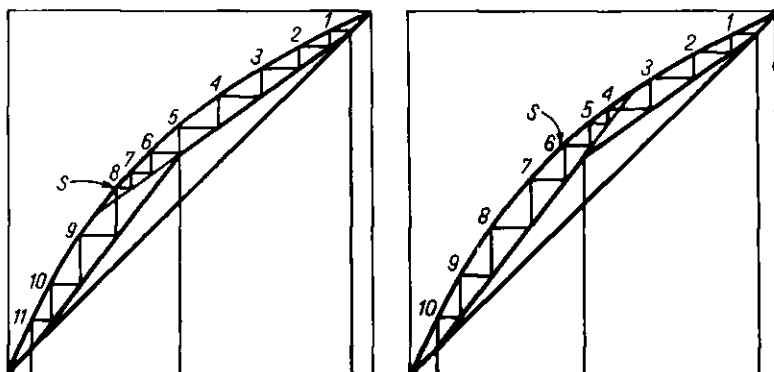
my w ten sposób górną linię operacyjną. Jej przecięcie z linią poprzednią (o nachyleniu $p/(p+1)$) daje punkt początkowy dolnej linii operacyjnej.



Rys. VI-20. Obliczanie półek w kolumnie

Drugi punkt dolnej linii operacyjnej leży na dwusiecznej układu przy ($x = x_w$) — a więc przy wymaganym składzie cieczy wyczerpanej. Używamy w ten sposób przebieg dolnej linii operacyjnej.

Zauważmy teraz, że skrajny punkt górnej linii operacyjnej o współrzędnej ($y_1 = x_d$) oznacza skład faz w przekroju nad kolumną i pod całą



Rys. VI-21. Dyskusja metody obliczania półek

kowicie skraplającym deflegmatorze. Jeżeli y_1 oznacza skład oparów z półki 1-szej, wówczas skład odcieku x_1 z tej półki teoretycznej, według definicji znajdziemy z linii równowagi. Znając x_1 za pomocą linii operacyjnej znajdujemy skład oparów w tym przekroju, między półką pierw-

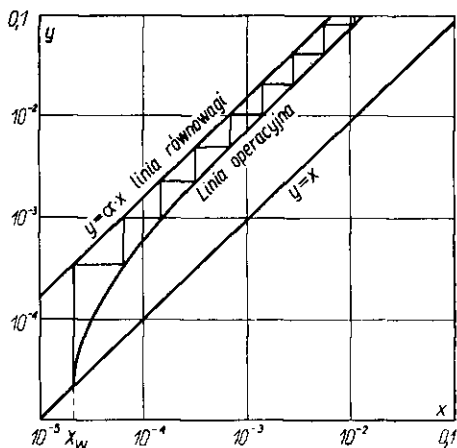
szą i drugą, czyli skład oporów z półki drugiej — y_2 . Dalej znając skład y_2 — z linii równowagi znajdujemy skład odcieku x_2 — z półki drugiej itd. A więc jak wskazuje (rys. VI-20) schodki rysowane między układem linii operacyjnych i linią równowagi wyznaczają nam stany (składy faz) na kolejnych półkach.

Półką zasilaną będzie ta, której odpowiada schodek przeskakujący z górnej na dolną linię operacyjną. W zasadzie przejście to może być dokonane w dowolny sposób jak wskazuje rys. (VI-21). Inna będzie jednak za każdym razem liczba półek i inny będzie numer półki zasilanej. Okazuje się, że najmniejsza liczba półek będzie wówczas, gdy schodek przechodzący z górnej na dolną linię operacyjną w sąsiedztwie punktu przecięcia tych linii jak na rys. VI-20.

Przy wysokich wymaganiach czystości cieczy wyczerpanej (bardzo małe x_w), konstruowanie schodków jest kłopotliwe. Powiększenie skali rysunku mało pomaga. W tym przypadku najlepiej zastosować układ logarytmiczny. Dla małych wartości x — równanie linii równowagi w znanej postaci [V-66], sprowadza się do

$$y = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1)x} \cong \alpha \cdot x \quad \text{[VI-42]}$$

A więc w układzie logarytmicznym otrzymamy linię prostą (rys. VI-22), linia operacyjna w tym układzie będzie krzywą. Przebieg jej można wykreślić na zasadzie równania [VI-27]. Stąd dla zakresu małych war-



Rys. VI-22. Przypadek bardzo rozcieńczonej cieczy wyczerpanej

tości x , dla których zwykły wykres jest mało dokładny można wykreślić schodki zachowując dobrą precyzję.

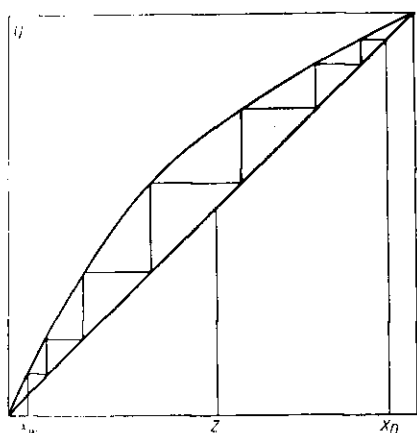
Liczba stopni teoretycznych może być ułamkową gdyż służy ona tylko do określenia liczby całkowitej półek rzeczywistych.

Minimalny powrót zależy od entalpii surówki. Wartości R_m , jak wskazano na rys. VI-24, będą tym niższe, im zimniejsza będzie surówka.

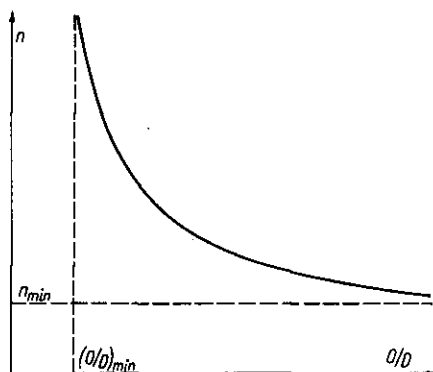
Jeżeli powrót w deflegmatorze R będzie nieskończenie wysoki, wtedy nachylenie linii operacyjnej

$$\left(\frac{R}{R+1} \right)_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 1 \quad [\text{VI-43}]$$

a więc linia ta będzie pokrywać się z dwusieczną układu (rys. VI-25). Odpowiada temu minimalna liczba pól n_m , którą ustalamy jako liczbę schodków między linią operacyjną i krzywą równowagi.



Rys. VI-25. Minimum liczby pól



Rys. VI-26. Zależność liczby pól od powrotu

Po ustaleniu minimum R_m określa się według rozpatrzonej poprzednio metody graficznej liczbę pól teoretycznych przy kilku wartościach $R > R_m$. Wyniki takich obliczeń można przedstawić w postaci zależności $n = f(R)$ jak to podaje odpowiednio krzywa dążąca do dwóch asymptot (gdy $R \rightarrow R_m$, $n \rightarrow \infty$, zaś gdy $n \rightarrow n_m$, to $R \rightarrow \infty$), przedstawionych na rys. VI-26.

Wybór właściwego powrotu optymalnego jest uwarunkowany względami techniczno-ekonomicznymi. Ze wzrostem bowiem powrotu rośnie zużycie ciepła w deflegmatorze. W przypadku deflegmatora częściowo skraplającego, ciepło oddane w deflegmatorze na mol destylatu wynosi

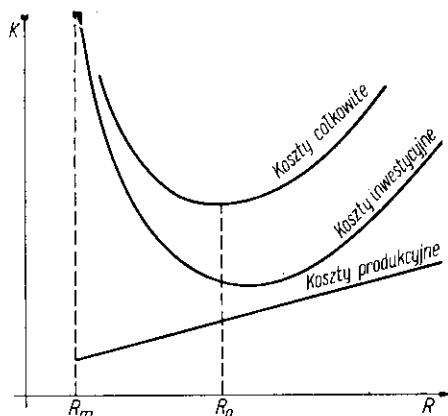
$$q_D = R \cdot r_D \quad [\text{VI-44}]$$

gdzie x_D — ciepło molowe kondensacji destylatu.

W przypadku deflegmatora całkowicie skraplającego (gdzie destylat odchodzi w postaci cieczy) wyrazi się to ciepło następująco:

$$q_D = (R + 1)r_D \quad [\text{VI-45}]$$

Ciepło q_D związane jest w znany sposób z ciepłem q_w doprowadzonym do kotła na mol cieczy wyczerpanej, a więc z kosztami produkcyjnymi. Przy zwiększeniu powrotu koszty produkcyjne muszą zatem rosnąć (rys. VI-27). Przy zwiększeniu powrotu maleje liczba pólk teoretycznych. Przy pomocy pojęcia sprawności pólk rzeczywistych (omówionego w dalszej



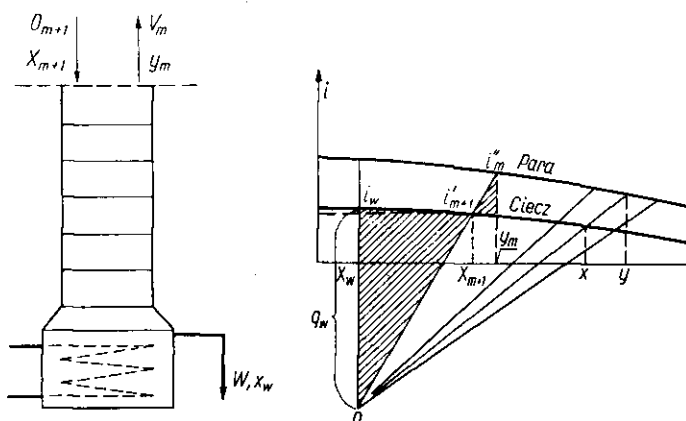
Rys. VI-27. Określenie optymalnego powrotu

kolejności) można określić liczbę pólk rzeczywistych, stąd wysokość kolumny, a więc i koszt inwestycyjny. Będzie on początkowo maleł ze zwiększeniem powrotu. Jednakże przy dużych powrotach rosnąć będą przepływy molowe cieczy i pary w kolumnie (na mol destylatu), co wymaga zwiększenia średnicy kolumny w celu uniknięcia zbyt wysokich prędkości liniowych (przerzucanie cieczy, opory). Poza tym przy zwiększeniu R rosną też pozycje cieplne q_D i q_w , co wymaga zwiększenia powierzchni grzejnych. Zwiększenie średnicy kolumny i zwiększenie powierzchni grzejnej oznacza podwyższenia kosztów inwestycyjnych. Stąd krzywa kosztów inwestycyjnych posiada minimum. Krzywa kosztów sumarycznych posiada również minimum, odpowiadające optymalnemu powrotowi R_0 . Zwykle wartość R_0 jest bliska $1,5 R_{\min}$.

g. Zmienna molowość. W dość rzadkich przypadkach zasada równomolowości nie może być przyjęta (np. występują znaczne różnice ciepła molowego parowania składników). Należy wówczas uwzględnić również bilans ciepła.

Dla odcinka górnej części kolumny (rys. VI-28) dopływa na półkę „ $n-1q$ ” V_{n+1} oparów z półki niższej ($n+1$)-szej, zaś O_n — odcieku odpływa

kreślimy promień przecinający izobarę cieczy w punkcie x_n . Promień ten musi przeciąć izobarę pary w punkcie y_{n+1} , gdyż stosunki przyprostokątnych w zakreskowanych trójkątach odpowiadają ostatniemu równaniu.



Rys. VI-29. Bilansy dolnej części kolumny przy zmiennej molowości

Analogicznie dla dolnej części kolumny (rys. VI-29) można ułożyć 3 równania

$$O_{m+1} = V_m + W \quad [\text{VI-52}]$$

$$O_{m+1} \cdot x_{m+1} = V_m \cdot y_m + W \cdot x_w \quad [\text{VI-53}]$$

$$O_{m+1} \cdot i'_{m+1} + Q_w = V_m \cdot i''_m + W \cdot i'_w \quad [\text{VI-54}]$$

Oznaczając przez q_w — stosunek (Q_w/W) można stąd otrzymać analogiczne równanie

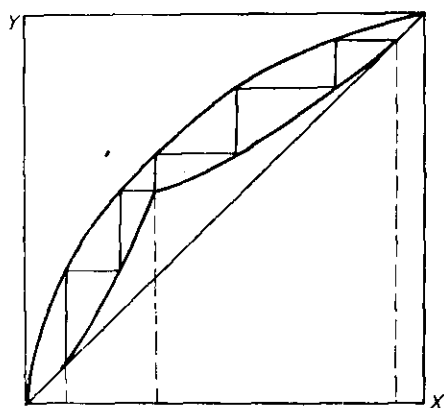
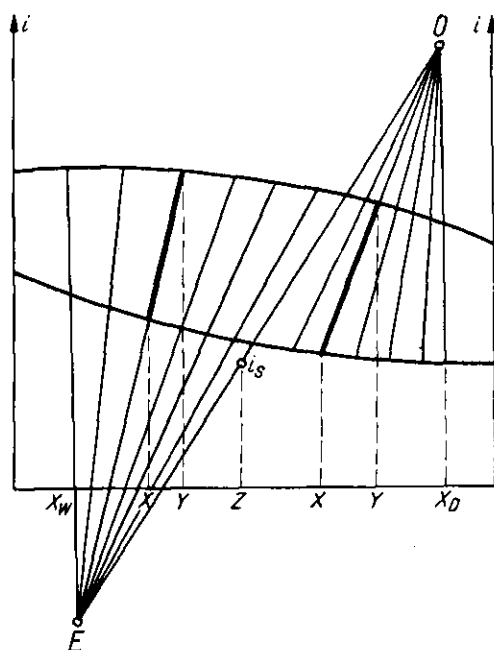
$$\frac{i'_{m+1} + q_w - i'_w}{x_{m+1} - x_w} = \frac{i''_m - i'_{m+1}}{y_m - x_{m+1}} \quad [\text{VI-55}]$$

Równanie to rozwiązujemy też graficznie odkładając od punktu odpowiadającego entalpii cieczy wyczerpanej (x_w, i_w) wartość q_w ciepła dostarczonego do kotła na mol cieczy wyczerpanej. Promień wychodzący z otrzymanego tak punktu O' i przecinający izobarę cieczy w punkcie x_{m+1} musi przeciąć izobarę pary w punkcie y_m . Stosunki boków w zakreskowanych trójkątach spełniają bowiem ostatnie równanie.

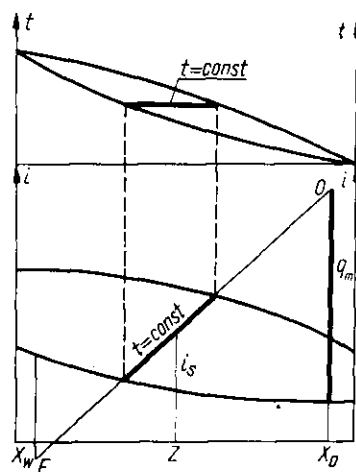
Z bilansu ogólnego kolumny ustalony był graficznie związek między wartościami q_D i q_w . Omawiane punkty E i C muszą leżeć na jednej prostej z punktem określającym entalpię surówki S (rys. VI-30). Znając więc powrót R , a więc q_D — oraz entalpię surówki i_s — możemy przedstawić linie OE . Rysujemy następnie pęk promieni z punktu O oraz

z punktu E . Przecięcia promieni z p i O (położonego pod linią EC) z izobarami cieczy daje zależność między składem cieczy i pary w górnej części kolumny, czyli wyznacza się współrzędną górnej linii operacyjnej. Analogicznie pęk promieni wychodzący z punktu E wyznacza współrzędną

Rys. VI-30. Współrzędne linii operacyjnej



Rys. VI-31. Linia operacyjna przy zmiennej molowości

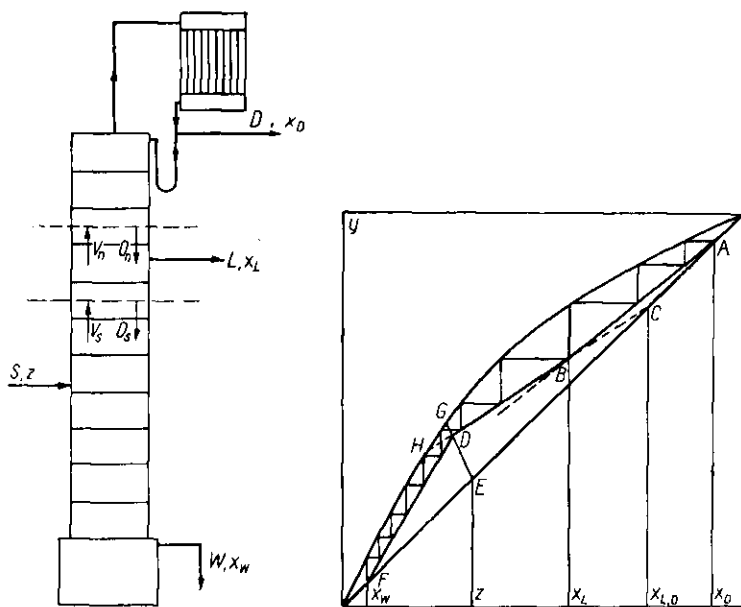


Rys. VI-32. Minimum powrotu przy zmiennej molowości

ne dolnej linii operacyjnej. Przenosząc te wyniki przedstawiono na wykresie (x, y) otrzymamy krzywe operacyjne (rys. VI-31). Schodki między krzywą równowagi i układem krzywych operacyjnych oznaczają półki teoretyczne.

W przypadku przepływów różnomolowych powstaje problem określania minimum powrotu. Jak wiadomo z równań nad procesem z przepływem różnomolowym punkt przecięcia, obu linii operacyjnych leży na krzywej równowagi. W analogicznej sytuacji na wykresie entalpowym oznacza to, że promień EO (wspólny dla dolnej i górnej części kolumny) pokrywa się z izotermą równowagi w zakresie ciecz-para (rys. VI-32). A więc izoterma w zakresie dwufazowym, (lub jej przedłużenia na obszary jednofazowe) przechodzące przez punkt odpowiadający entalpii surowki, wyznacza przy $(x = x_D)$ wartość minimalną q_m ciepła oddanego w deflegmatorze. Stąd można już określić minimum powrotu.

h. Odciąganie boczne. Jeżeli istnieje zapotrzebowanie na punkt o składzie x_L pośredni między destylatem x_D i cieczą wyczerpaną x_w , wówczas można odciągać na bok część cieczy z odpowiedniej półki (na której



Rys. VI-33. Odciąganie boczne

panuje skład x_L). W przypadku odciągania z górnej części kolumny odcieku o składzie x_L w ilości L moli, (rys. VI-33) bilans części środkowej (między miejscem odciągania i zasilaniem) przedstawiamy równaniem

$$V_s = O_s + D + L \quad [\text{VI-56}]$$

$$V_s \cdot y = O_s \cdot x + D \cdot x_D + L \cdot x_L \quad [\text{VI-57}]$$

gdzie V_s i O_s — przepływy molowe oparów i cieczy w tej części środkowej.

Stąd otrzymamy (przy założeniu równomolowości) równanie linii operacyjnej dla środkowej części kolumny

$$y = \frac{O_s}{V_s} \cdot x + \frac{D x_D + L x_L}{V_s} \quad [\text{VI-58}]$$

Ta linia operacyjna przecina się z dwusieczną układu ($x = y$) jak łatwo wykazać przy wartości

$$x_{D,L} = \frac{D x_D + L x_L}{D + L} \quad [\text{VI-59}]$$

Jest to średni skład mieszaniny jaką by otrzymano łącząc destylat D , frakcją boczną L .

Dla górnej części kolumny tj. powyżej miejsca odbioru frakcji bocznej obowiązuje znane równanie linii operacyjnej górnej

$$y = \frac{O}{V} x + \frac{D}{V} x_D \quad [\text{VI-60}]$$

Jeżeli frakcję boczną odciągać jako ciecz, wówczas przepływ pary w górnej i środkowej części kolumny nie ulega zmianie

$$V = V_s \quad [\text{VI-61}]$$

Ponieważ z bilansu górnej części kolumny wynika, że V jest równe ($O + D$) co po uwzględnieniu w równaniu [VI-60] daje

$$O_s = O - L \quad [\text{VI-62}]$$

Na zasadzie tych danych można zmodyfikować równanie środkowej części kolumny do postaci

$$y = \left(\frac{O - L}{V} \right) x + \frac{L \cdot x_L + D x_D}{V} \quad [\text{VI-63}]$$

Dalej można je rozwiązać równaniem części górnej [VI-60] otrzymując współrzędną przecięcia się górnej i środkowej linii operacyjnej

$$x = x_L \quad [\text{VI-64}]$$

Znając położenie dwóch szczególnych punktów linii operacyjnej środkowej, można podkreślić jej przebieg (po ustaleniu w zwykły sposób górnej linii operacyjnej) przedstawionej na rys. VI-33. Przecięcie linii dolnej i środkowej zależy od entalpii surówki według poznanych zasad. Stąd

można ustalić przebieg wszystkich linii operacyjnych i liczbę pól w każdej z części kolumny.

Przy odbiorze dwóch frakcji bocznych L_1 i L_2 powstaje dodatkowy odcinek linii operacyjnych (między miejscem odbioru drugiej frakcji i zasilania surówki). Można wykazać, że ten nowy odcinek przecina dwusieczną układu przy wartości

$$X = \frac{D x_D + L_1 x_1 + L_2 x_2}{D + L_1 + L_2} \quad [\text{VI-65}]$$

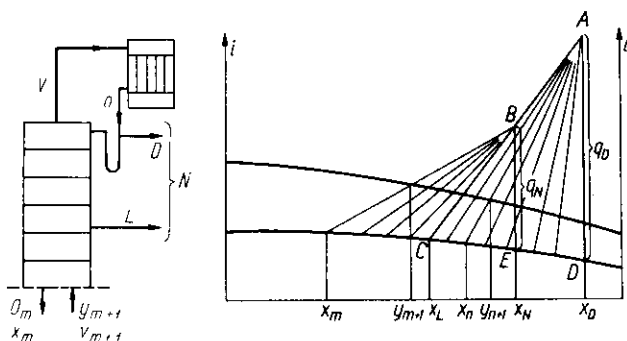
gdzie x_1, x_2 — składy frakcji bocznych.

Przecięcie tej linii operacyjnej dla odcinka kolumny między miejscem odbioru obu frakcji bocznych nastąpi (co można też wykazać) przy wartości x_2 . Stąd jest możliwe wykreślenie układu 4-ch linii operacyjnych.

W przypadku n -miejsc odciągania — linia operacyjna pod n -tym odciąganiem, przecina dwusieczną układu w miejscu

$$x = \frac{D x_D + L_1 x_1 + L_2 x_2 + \dots + L_n x_n}{D + L_1 + L_2 + \dots + L_n} \quad [\text{VI-66}]$$

Zaś przecięcie tej linii operacyjnej z linią poprzednią (poniżej n -1-go odciągu) nastąpi przy $x = x_n$ (skład n -tego odciągu).



Rys. VI-34. Odciąg boczny przy zmiennej molowości

W przypadku przepływów nierównomolowych, pracę górnej części kolumny odciętej poniżej miejsca odbioru frakcji bocznej przedstawiają równania bilansu ogólnego, bilansu jednego składnika i bilansu cieplnego

$$V_{m+1} = O_m + L + D \quad [\text{VI-67}]$$

$$V_{m+1} \cdot y_{m+1} = O_m \cdot x_m + L \cdot x_L + D \cdot x_D \quad [\text{VI-68}]$$

$$V_{n+1} \cdot i'_{m+1} = O_m \cdot i'_m + L \cdot i'_L + D \cdot i'_D + Q \quad [\text{VI-69}]$$

Oznaczając sumę ($L + D$) przez N , zaś średni skład mieszaniny destylatu i odciaгу

$$x_n = \frac{L \cdot x_L + D \cdot x_D}{L + D} \quad [\text{VI-70}]$$

średnia entalpia tej mieszaniny

$$i'_N = \frac{L i'_L + D \cdot i_D}{L + D} \quad [\text{VI-71}]$$

oraz ciepło oddane w deflegmatorze na mol tej mieszaniny

$$q_N = \frac{Q}{L + D} \quad [\text{VI-72}]$$

otrzymamy stąd układ równań

$$V_{m+1} = Q_m + N \quad [\text{VI-73}]$$

$$V_{m+1} \cdot y_{m+1} = O_m \cdot x_m + N \cdot x_N \quad [\text{VI-74}]$$

$$V_{m+1} \cdot i''_{m+1} = O_m \cdot i'_m + N \cdot (i'_N + q_N) \quad [\text{VI-75}]$$

Przez wyeliminowanie V_{m+1} , O_m , N , otrzymujemy równanie

$$\frac{i'_N + q_N - i''_{m+1}}{x_N - y_{m+1}} = \frac{i''_{m+1} - i'_m}{y_{m+1} - x_m} \quad [\text{VI-76}]$$

Równanie to można rozwiązać graficznie (rys. VI-34) odkładając z punktu odpowiadającego entalpii mieszaniny o składzie x_N wartość q_N . Z otrzymanego stąd punktu kreślimy pęk promieni. Przecięcie każdego z nich z izobarą cieczy i pary daje wartość x_m i y_{m+1} , czyli współrzędne linii operacyjnej dla środkowej części kolumny (między zasilaniem i odbiorem bocznym). Dane te można przenieść na wykres (x, y), uzyskując przebieg linii operacyjnej. Współrzędne linii operacyjnej dla górnej części kolumny znajduje się znanym sposobem wykreślając pęk promieni z punktu A odległego o q_D (Q/D) od punktu odpowiadającego entalpii destylatu.

i. Ogrzewanie bezprzeponowe. Ten system ogrzewania jest stosowany w przypadkach gdy ciecz wyczerpana jest niemal czystą wodą (np. przy rektyfikacji spirytusu, (rys. VI-35)). W tym przypadku bilansy odcinka dolnej części kolumny przedstawi się następująco

$$O + P = V + W \quad [\text{VI-77}]$$

Z zasady równomolowości wynika, że liczba moli pary wodnej grzejnej P jest równa liczbie moli oporów W ($P = W$). Stąd wynika ($O = W$).

Bilans jednego składnika przedstawi równanie

$$O \cdot x = V \cdot y + W \cdot x_w \quad [\text{VI-78}]$$

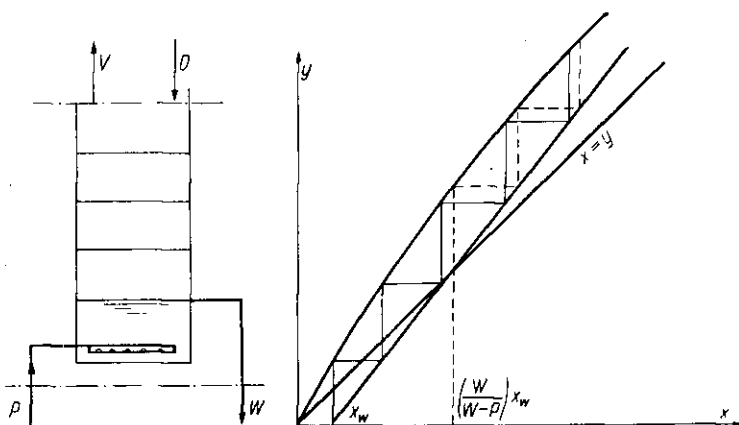
Stąd otrzymamy równanie dolnej linii operacyjnej

$$y = \left(\frac{O}{O + P - W} \right) x - \left(\frac{W}{O + P - W} \right) x_w \quad [\text{VI-79}]$$

Linia ta, jak można wykazać przecina dwusieczną układu ($x = y$) w punkcie

$$x = \left(\frac{W}{W - P} \right) x_w \quad [\text{VI-80}]$$

zaś przecięcie tej linii operacyjnej z osią x ($y = 0$) ma miejsce przy ($x = x_w$). A więc znając te dwa charakterystyczne punkty możemy łatwo określić dolną linię operacyjną. Stąd też znajdziemy liczbę pól teoretycznych potrzebnych przy takim sposobie ogrzewania (rys. VI-35).



Rys. VI-35. Ogrzewanie bezprzeponowe

Zachodzi pytanie jak różni się ta liczba pól od liczby w przypadku ogrzewania przeponowego. Wówczas przy zachowaniu tego samego powrotu R , a więc i stosunku (O/V) , równanie linii operacyjnej dolnej będzie miało postać

$$y = \left(\frac{O}{V} \right) x - \left(\frac{W'}{V} \right) x'_w \quad [\text{VI-81}]$$

Obecnie, bowiem inna będzie ilość cieczy wyczerpanej W i inny jej skład x'_w . Zauważmy jednak, że jeżeli obydwa procesy mają być porównywalne, muszą być te same ilości lotniejszego składnika w cieczy wyczerpanej czyli musi być

$$W' \cdot x'_w = W \cdot x_w \quad [\text{VI-82}]$$

Ilość cieczy wyczerpanej W' jest mniejsza niż przy ogrzewaniu bezpośrednim o ilości kondensatu z pary grzejnej

$$W' = W - P \quad [\text{VI-83}]$$

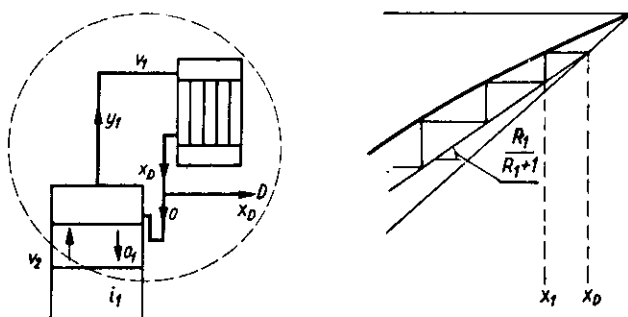
Stąd otrzymamy

$$x'_w = \left(\frac{W}{W - P} \right) x_w \quad [\text{VI-84}]$$

Wartość x'_w odpowiada jak wiemy przecięciu linii operacyjnej z dwusieczną układu.

Również w poprzednim przypadku przecięcie linii operacyjnej z dwusieczną miało miejsce w tym samym punkcie. A więc obie linie operacyjne pokrywają się ze sobą. Tylko, że linia dla ogrzewania przeponowego na swój koniec w tym punkcie współrzędnych $x = y = \left(\frac{W}{W - P} \right) x_w$, zaś linia dla ogrzewania bezpośredniego sięga aż osi x . A więc schodki leżące poniżej punktu o wymienionych współrzędnych oznaczają nadwyżkę liczby pólek teoretycznych jaka jest konieczna przy stosowaniu ogrzewania bezprzeponowego.

j. Przechłodzenie odcieku. Może się zdarzyć, że deflegmator nie tylko skrapla wszystkie opary, ale również dochładza je poniżej temperatury kondensacji. W tym przypadku deflegmator wraz z pierwszą półką (zasilanie zimnym odciekiem) traktujemy jako zastępczy deflegmator pracujący przy fikcyjnym powrocie R_1 (rys. VI-36).



Rys. VI-36. Przechładzanie odcieku

Bilans takiego zastępczego deflegmatora przedstawia równanie

$$V_2 = O_1 + D \quad [\text{VI-85}]$$

Bilans jednego składnika wyraża się zaś następująco:

$$V_2 \cdot y = O_1 \cdot x + D \cdot x_D \quad [\text{VI-86}]$$

Określając zastępczy powrót następująco:

$$R_1 = O_1/D \quad [\text{VI-87}]$$

otrzymamy równanie linii operacyjnej dla tego układu

$$y = \left(\frac{R_1}{R_1 + 1} \right) x + \frac{x_D}{R_1 + 1} \quad [\text{VI-88}]$$

Pozwala to określić liczbę pólk teoretycznych. Konieczna jest jednak znajomość R_1 , w zależności od rzeczywistego regulowanego powrotu R . Wynika ona z bilansu cieplnego pierwszej półki mającego postać

$$V_2 \cdot i + O \cdot i_D = V_1 \cdot i'' + O_1 \cdot i' \quad [\text{VI-89}]$$

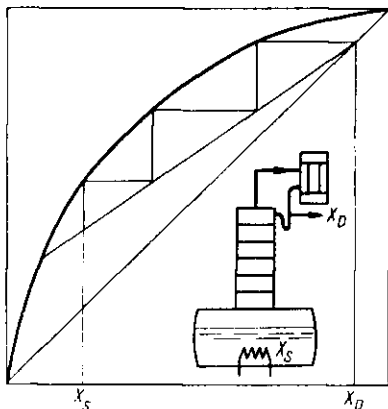
Rugując tu V_1 jako równe $(O + D)$, oraz V_2 jako równe $(O_1 + D)$ otrzymamy

$$\frac{O_1}{O} = \frac{i'' - i_D}{i'' - i'} = \frac{R_1}{R} \quad [\text{VI-90}]$$

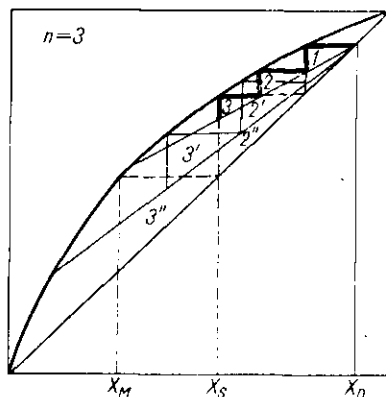
gdzie R_1 jest równe (O_1/D) , zaś R to (O/D) .

A więc znając entalpię dochłodzonego destylatu i_D ($i_D < i'$), znajdziemy poszukiwany pozorny powrót R_1 , a stąd linię operacyjną i liczbę stopni.

k. Rektyfikacja periodyczna. Ten typ rektyfikacji prowadzony jest zwykle, aby otrzymać destylat o stałym składzie mimo zmian składu cieczy w kotle. Osiągnąć to można przez odpowiednie zwiększenie powrotu w deflegmatorze.



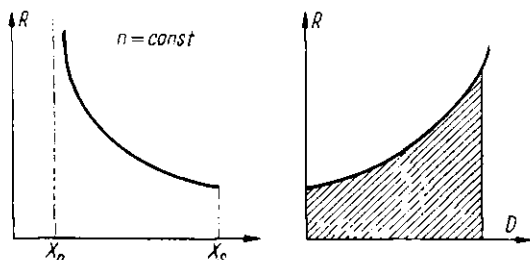
Rys. VI-37. Rektyfikacja periodyczna



Rys. VI-38. Obliczenie procesu przy $(x_0 = \text{const})$

Kolumna taka pracuje w zasadzie podobnie do górnej części kolumny rektyfikacyjnej ciągłej (rys. VI-37). Znając liczbę pólk teoretycznych odpowiadających danej kolumnie można ustalić metodą graficzną związek

między składem cieczy w kotle x_s oraz powrotem R — który musi być stosowany, aby otrzymać destylat o stałym składzie x_D . Rysując szereg linii operacyjnych o równych nachyleniach (rys. VI-38), można przedstawić funkcję zależności powrotu R od składu cieczy w kotle. W granicznym przypadku ($R \rightarrow \infty$), otrzymamy graniczny skład cieczy w kotle x_m , z którego może powstać destylat x_D .



Rys. VI-39. Zmiana powrotu

Przedstawienie powrotu R w postaci zależności od składu cieczy w kotle x_s , nie jest dogodne (rys. VI-39). Należy jednak zwrócić uwagę, że skład cieczy w kotle X jest związany z ilością otrzymanego destylatu D , stosownie do równania bilansowego

$$S \cdot x_o = D \cdot x_D + (S - D)x \quad [\text{VI-91}]$$

gdzie x_o — to skład surówki S na początku procesu.

Stąd wynika zależność

$$D = \frac{x_o - x}{x_D - x} S \quad [\text{VI-92}]$$

Wskazuje to jak należy zmieniać powrót w deflegmatorze w miarę otrzymywania destylatu (rys. VI-39).

Można też określić ilość ciepła zużytą w takim procesie (w deflegmatorze całkowicie skraplającym, lub w deflegmatorze częściowo skraplającym wraz z kondensatorem). Przy otrzymaniu różniczkowej ilości destylatu o cieple kondensacji r_D , zużycie

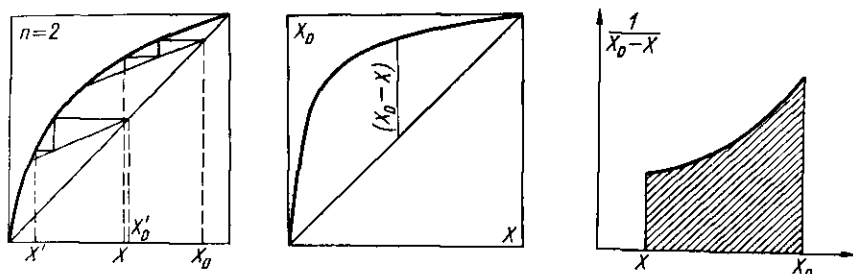
$$dq = r_D(R + 1) \cdot dD \quad [\text{VI-93}]$$

Całkowite zużycie ciepła w procesie będzie zatem równe

$$Q = r_D \int_0^D R \cdot dD + r_D \cdot D \quad [\text{VI-94}]$$

Całka występująca w ostatnim wyrażeniu może być określona jako pole pod krzywą zależności R względem D (rys. VI-39).

Proces rektyfikacji periodycznej może być też prowadzony przy stałym powrocie. Wówczas skład destylatu będzie zmienny. Znając liczbę pólek odpowiadającą danej kolumnie i ustalając powrót R — można graficznie określić zależność między składem destylatu x_D od składu cieczy w kotle x (rys. VI-40), co można też przedstawić osobną krzywą



Rys. VI-40. Proces periodyczny przy ($R = \text{const}$)

w układzie x_D, x na rys. VI-40. Znając taką krzywą określamy przebieg procesu analogicznie do destylacji różniczkowej. Z bilansu bowiem różniczkowego procesu

$$d(L \cdot x) = x_D \cdot dL \quad [\text{VI-95}]$$

gdzie L — to liczba moli cieczy w kotle, wynika po scałkowaniu równanie

$$\frac{L_o}{L} = \int_x^{x_o} \frac{dx}{x_D - x} \quad [\text{VI-96}]$$

gdzie L_o — ilość surówki o składzie x_o .

Całkę tę określamy graficznie na zasadzie poprzedniego wykresu (x_D, x). Otrzymamy stąd zależność L — od x , czyli zależność ilości cieczy w kotle od jej składu.

Przeciętny skład destylatu x_D może być określony z bilansu całego procesu

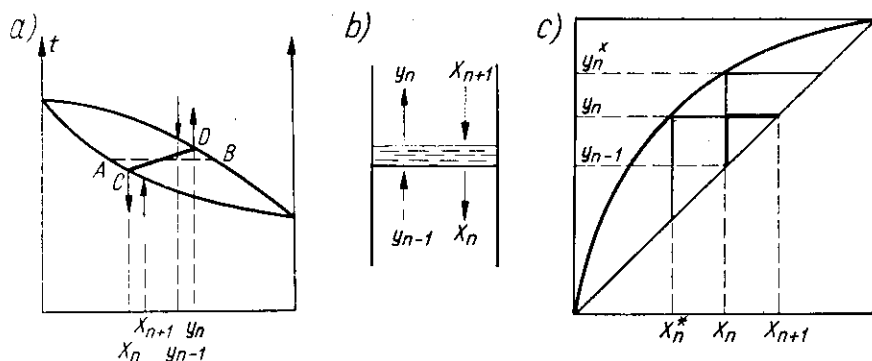
$$L_o \cdot x_o = L \cdot x + (L_o - L)x_D \quad [\text{VI-97}]$$

Ciepło zużyte w deflegmatorze określimy według równania całkowego

$$Q = (R + 1) \int_0^D r_D \cdot dD \quad [\text{VI-98}]$$

Znając zależność ilości cieczy w kotle L od jej składu x , można znaleźć zależność ilości destylatu D , lub $(L_o - L)$ od składu tej cieczy x , a w oparciu o wykres (rys. VI-40) również od składu destylatu x_D . Dysponując wykresem entalpowym (zależność r_D od x_D) można przedstawić r_D jako funkcję D i obliczyć całkę.

1. Sprawność półek. Na półce n -tej dochodzą opary z półki $(n-1)$ -szej o składzie y_{n-1} , oraz odciek z półki wyższej o składzie x_{n+1} . Na półce teoretycznej po zmieszaniu tych faz osiągnięty byłby stan równowagi AB (rys. VI-41a). Jednakże ze względów kinetycznych do stanu tego układu nie dochodzi, ale kończy się proces mieszania faz na stanie CD — dając odcieki x_n i opary y_n . Stopień refrakcjonowania na półce rzeczywistej AB jest mniejszy na półce teoretycznej CD .



Rys. VI-41. Interpretacja półki rzeczywistej

Dla uzyskania żadanego refrakcjonowania surówki na destylat i ciecz wyczerpaną potrzeba zatem większej liczby półek rzeczywistych n_r , niż teoretycznych n_t . Stosunek tych wartości jest określony mianem średniej sprawności półek w kolumnie

$$E_s = \frac{n_t}{n_r} \quad [\text{VI-99}]$$

Pojęcie to nie jest jednak ściśle, gdyż każda z półek pracuje w innych warunkach (różne odległości od stanu równowagi). Wynika stąd pojęcie sprawności danej półki. Jest ono definiowane jako stosunek wzbogacenia pary na półce rzeczywistej ($y_n - y_{n-1}$) do wzbogacenia, jakie miałyby miejsce na półce teoretycznej ($y_n^* - y_{n-1}$)

$$E_v = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \quad [\text{VI-100}]$$

gdzie y_n^* — oznacza parę która byłaby w stanie równowagi z odciekiem o składzie x_n opuszczającym półkę (rys. VI-41c).

Można też zdefiniować sprawność półki za pomocą stosunku zmian składu cieczy na danej półce ($x_{n+1} - x_n$) do zmiany jaka miałyby miejsce na półce teoretycznej ($x_{n+1} - x_n^*$)

$$E_L = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1} - x_n^*} \quad [\text{VI-101}]$$

gdzie x_n^* — oznacza skład cieczy, która byłaby w równowadze z oparami o składzie y_n — opuszczającymi półkę.

Pojęcia E_v i E_L — są równoważne. Związek między nimi można ustalić jeżeli założymy, że w regionie interesujących zmian składów można w przybliżeniu przyjąć prostoliniową zależność równowagi, czyli

$$y_n^* = m \cdot x_n + b \quad [\text{VI-102}]$$

$$y_n = m \cdot x_n^* + b \quad [\text{VI-103}]$$

Równanie bilansu półki ma postać następującą

$$O(x_{n+1} - x_n) = V(y_n - y_{n-1}) \quad [\text{VI-104}]$$

Z obu układów równań można określić wartość m , (O/V) następująco:

$$m = \frac{y^* - y_n}{x_n - x_n^*} \quad [\text{VI-105}]$$

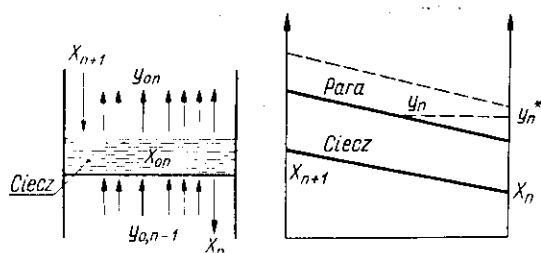
$$\frac{O}{V} = \frac{y_n - y_{n-1}}{x_{n+1} - x_n} \quad [\text{VI-106}]$$

Stąd na zasadzie definicji E_v i E_L otrzymujemy związek

$$E_v = \frac{E_L}{E_L + m \left(\frac{V}{O} \right) (1 - E_L)} \quad [\text{VI-107}]$$

Możemy też zdefiniować sprawność punktową półki E_{vo} jako stosunek wzbogacania pary w danym przekroju pionowym $(y_{on} - y_{o,n-1})$ do wzbogacenia teoretycznego $(y_{o,n}^* - y_{o,n-1})$, gdzie $y_{o,n}^*$ to para jaka byłaby w równowadze z cieczą w danym miejscu półki, o składzie x_n (rys. VI-42)

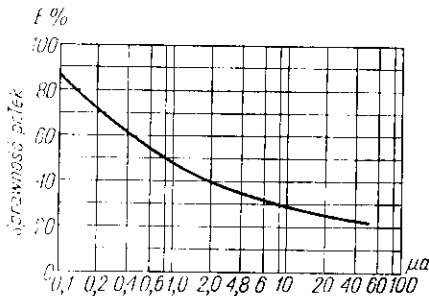
$$E_{ov} = \frac{y_{o,n} - y_{o,n-1}}{y_{o,n}^* - y_{o,n-1}} \quad [\text{VI-108}]$$



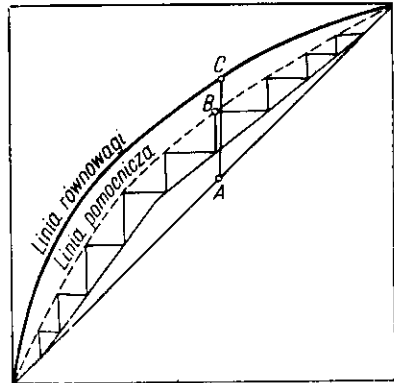
Rys. VI-42. Gradient stężeń na półce

Analogicznie można by też zdefiniować sprawność punktową, za pomocą cieczy E_{oL} . Między wartościami E_{ov} i E_{oL} — jest analogiczny związek jako dla sprawności całej półki [VI-107].

Sprawność punktowa musi być oczywiście zawsze $E_o < 1$ na półce rzeczywistej, przy czym wskutek krótkiego czasu zetknięcia faz wartości są niewysokie. Natomiast sprawność całej półki może być dość znaczna, a nawet może być $E_v, E_L > 1$. Ma to miejsce gdy występuje poziomy gradient stężeń na półce (rys. VI-42), a więc gdy w sposób ciągły zmienia się skład cieczy na półce od wartości x_{n+1} do x_n . Mieć to będzie miejsce gdy na półce odpowiednie przegrody uniemożliwiają mieszanie cieczy



Rys. VI-43. Wykres sprawności O'Connella



Rys. VI-44. Wykres półek rzeczywistych

(w przypadku dobrego micszania ciecz na półce ma skład x_n). Wówczas na półce zmienia się również stopniowo skład pary i stosownie do określonej punktowej sprawności jest niższy od wartości równowagowych. Ale przy dużym gradiencie tego składu pary przeciętny skład pary y_n — może być wyższy od wartości y_n^* odpowiadającej równowadze w stosunku do cieczy opuszczającej półkę x_n . Wtedy byłoby $E_v > 1$. Zwykle pewne mieszanie na półce ma miejsce, ale występuje też gradient stężeń cieczy. Powoduje to wartość $E_v, E_L < 1$, ale dość wysokie mimo niesprzyjających warunków zetknięcia faz na półce. W przypadku idealnego wymieszania cieczy na półce, sprawności całej półki byłyby równe sprawnościom punktowym ($E = E_o$).

Wartości sprawności półek określane są doświadczalnie. Sprawności całej kolumny E , przez obserwację pracujących kolumn. Pewne uogólnienie daje stwierdzenie zależności (O'Conolla) E od iloczynu $(a \cdot \mu)$, lotności względnej i lepkości cieczy w centipauzach i w temperaturze równej średniej arytmetycznej góry i dołu kolumny (rys. VI-43).

Znajomość E pozwala na łatwe ale niezbyt ściśle określenie liczby półek rzeczywistych ze znanej liczby półek teoretycznych.

Wartości sprawności pólek rzeczywistych określone są z równania, którego postać jest umotywowana częściowo teoretycznie. Jak to będzie szerzej omówione w rozdziale o procesach kinetycznych, na różniczkowej wysokości cieczy na półce ilość składnika przechodząca do strumienia pary ($V \cdot dy$) — jest proporcjonalna do odchylenia składu pary od stanu równowagi ($y^* - y$) i tej wysokości dh

$$V dy = k(y^* - y) \cdot dh \quad [\text{VI-109}]$$

gdzie k — to współczynnik kinetyczny.

Całkując to wyrażenie dla danej półki ($n(y_n^* = \text{const})$) otrzymamy

$$\ln \frac{y_n^* - y_n}{y_n^* - y_{n-1}} = \frac{-k \cdot h}{V} \quad [\text{VI-110}]$$

Stąd zaś można określić sprawność

$$\frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} = 1 - e^{-\frac{k \cdot h}{V}} \quad [\text{VI-111}]$$

lub też której

$$E_v = 1 - e^{-n} \quad [\text{VI-112}]$$

Wykładnik n — jest określany doświadczalnie. Dla pólek kapslowych znane jest równanie empiryczne

$$n = \frac{h}{\left(2,36 + 0,0056 \cdot \frac{K \cdot M}{\rho}\right) u^{0,2} \cdot \mu^{0,68} \cdot w^{1/3}} \quad [\text{VI-113}]$$

gdzie h — wysokość cieczy na półce *om*, K — współczynnik równowagi (y^*/x) — pary w stanie równowagi do cieczy na półce, M — masa cząstkowa cieczy na półce, ρ — gęstość tej cieczy w g/cm^3 , μ — jej lepkość w cP, u — prędkość pary w szczelinach kapsli cm/s , w — szerokość szczeliny w kapslu cm .

Znając wartość E_v (lub E_L) w zależności od składu cieczy można przedstawić linię pomocniczą między liniami operacyjną i równowagi (rys. VI-44). Stosunek jej odległości od linii operacyjnych dla odległości między liniami równowagi i operacyjną AB/AC jest równy sprawności pólki E_v . Stąd można wywnioskować, że schodki wykreślone między tą linią pomocniczą i operacyjną oznaczają półki rzeczywiste.

Sprawności punktowe mają obecnie raczej znaczenie naukowe.

m. Destylacja ekstrakcyjna. Zdarza się, że lotność względna jest bardzo bliska jednoci. Stąd linia równowagi w układzie (x, y) pokrywa się niemal z dwusieczną, co prowadzi do olbrzymiej, nierealnej liczby pólki.

Okazuje się, że dodatek trzeciego składnika może w tym przypadku zmienić lotność względną polepszając warunki rektyfikacji. Dla układu rzeczywistego równowagę przedstawia równanie

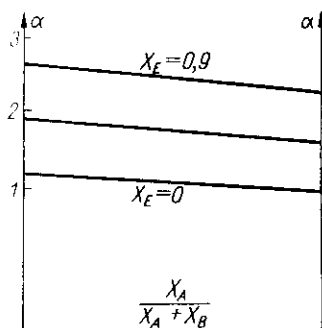
$$p = \gamma_A \cdot x_A \cdot P_A \quad [\text{VI-114}]$$

$$p_B = \gamma_B \cdot x_B \cdot P_B \quad [\text{VI-115}]$$

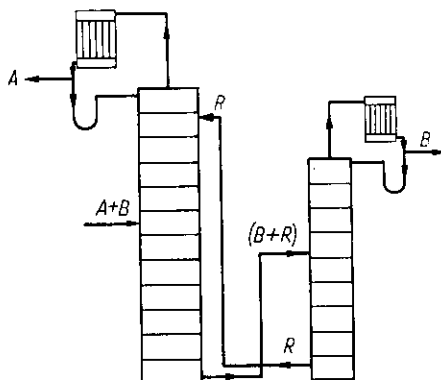
Stąd według definicji lotności względnej, mamy

$$\alpha = \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B} = \frac{\gamma_A \cdot P_A}{\gamma_B \cdot P_B} \quad [\text{VI-116}]$$

Dodatek trzeciego składnika zmienia wartość (γ_A/γ_B) zależnie od ułamka x_E tego składnika (rys. VI-45). Stąd też wynika, że jeżeli układ stosuje się do prawa Raoult'a ($\gamma_A = \gamma_B = 1$) i przypadkowa jest $\alpha \cong 1$ (np. izome-ry), wówczas dodatek trzeciego składnika tej lotności nie zmieni.



Rys. VI-45. Wpływ składnika ekstrahującego



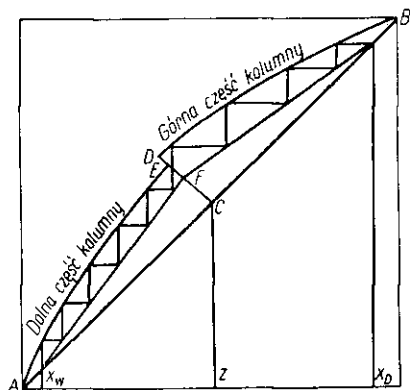
Rys. VI-46. Schemat destylacji ekstrakcyjnej

Schemat procesu wyzyskującego to zjawisko czyli destylacji ekstrakcyjnej jest przedstawiony na rys. VI-46. Składnik „ekstrahujący” — E musi być mało lotny. Kilka pól nad miejscem jego doprowadzenia kondensuje małe ilości jego pary. Dzięki zmianom lotności, składnik A oddestylowuje, zaś B wraz z E spływa w dół kolumny. Efekt jest taki, jakby składnik B był ekstrahowany przez spływającą w dół ciecz E , stąd nazwa procesu. W drugiej kolumnie następuje oddzielenie B od mało lotnego składnika E , zwracanego do obiegu.

Krzywa równowagi (rys. VI-47) przedstawiona w układzie $x_A : (x_A + x_B)$, $y_A : (y_A + y_B)$, a więc bez składnika ekstrahującego ma charakterystyczną nieciągłość. W dolnej części kolumny wskutek dopływu su-

rówki stężenie składnika ekstrahowanego maleje. Maleje zatem jego wpływ na lotność, a więc i na stopień przesunięcia krzywej równowagi.

Również zmiana powrotu w deflegmatorze R , a więc odcieku w kolumnie, zmienia stężenia składnika ekstrahującego, a więc i położenie krzywej równowagi.



Rys. VI-47. Wykres dla destylacji ekstrakcyjnej

Zależnie od powrotu R , linia operacyjna ma określone położenie. Schodki między linią operacyjną równowagi, oznaczają półki teoretyczne. Należy zwrócić uwagę na fakt występowania optymalnego powrotu. Przy zwiększeniu powrotu linia operacyjna zbliża się do dwusiecznej ale jednocześnie wskutek zwiększenia przepływu odcieku, maleje stężenie składnika ekstrahującego. Stąd linia równowagi też zbliża się do dwusiecznej. W wyniku tych przeciwdziałań ma miejsce optymalny powrót.

n. Destylacja układów o-graniczonej rozpuszczalności. Ten typ destylacji polega na sprzężeniu destylacji z mechanicznym rozdzielaniem roztworu dwufazowego (rys. VI-48). Roztwór surowy S rozwarstwia się na dwie fazy, z których każda zasila górną półkę jednej z dwóch kolumn rektyfikacyjnych. Każda z nich pracuje jak dolna część zwykłej kolumny.

Ilość otrzymanych produktów W_1 i W_2 z obu kolumn zależą od wymagań ich składu x_1 i x_2 , według równań bilansowych

$$S = W_1 + W_2 \quad \text{[VI-117]}$$

$$S \cdot z = W_1 x_1 + W_2 x_2 \quad \text{[VI-118]}$$

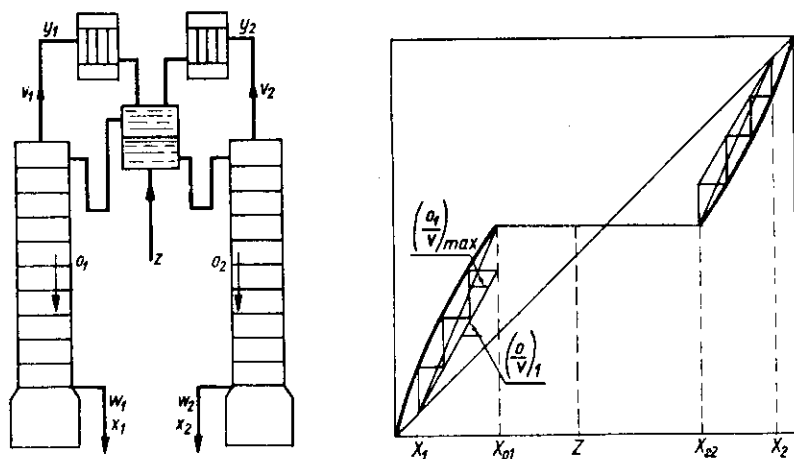
W przypadku par destylatu schłodzonych do temperatury kondensacji (bez przechłodzenia) składy odcieków zasilających każdą z kolumn, x_{o1} , x_{o2} wynikają z wykresu równowagi. Stąd też jak wskazuje wykres wynikają graniczne linie operacyjne, którym odpowiadają maksymalne wartości $(Q/V)_{m1}$, $(Q/V)_{m2}$ stosunku odcieku do oparów w kolumnie.

Bilans każdej z kolumn ma następującą postać (np. dla kolumny pierwszej):

$$O_1 = W_1 + V_1 \quad [\text{VI-119}]$$

$$O_1 X_{o1} = W_1 x_1 + V_1 y_1 \quad [\text{VI-120}]$$

Stąd też przy ustaleniu stosunku (O_1/V_1) mniejszego od wartości maksymalnej wynika ilość odcieku O_1 , oparów V_1 i skład oparów y_1 , a co zatem idzie liczba pól. Podobnie dla kolumny drugiej. Od regulacji O_1 , zależy też ilość ciepła odebrana u góry w skraplaczu, a również dostarczona do kotła kolumny.



Rys. VI-48. Proces z układem o ograniczonej rozpuszczalności

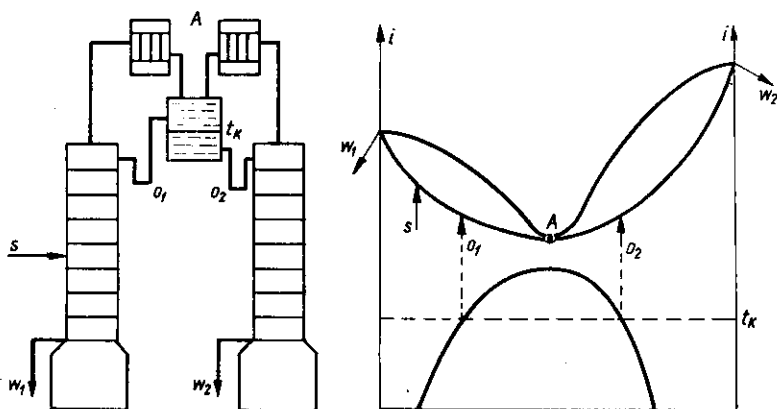
W przypadku silniejszego ochłodzenia cieczy dwufazowej składy obu faz wynikają z wykresu rozpuszczalności fazy ciekłej, a bilans ulega modyfikacji, analogicznie jak w kolumnie przy zasilaniu zimnym odciekiem. Bilans entalpowy najwyższej półki pozwala znaleźć rzeczywiste odcieki na następnych półkach całej kolumny.

o. Destylacja azeotropowa. Układy posiadające azeotrop stwarzają wiele trudności przy rektyfikacji, gdyż azeotrop stanowi kres możliwości rozdzielu w zwykłej rektyfikacji.

Jednak przy ochładzaniu roztworu, z azeotropu przechodzi on niekiedy w ciecz dwufazową (ograniczona rozpuszczalność).

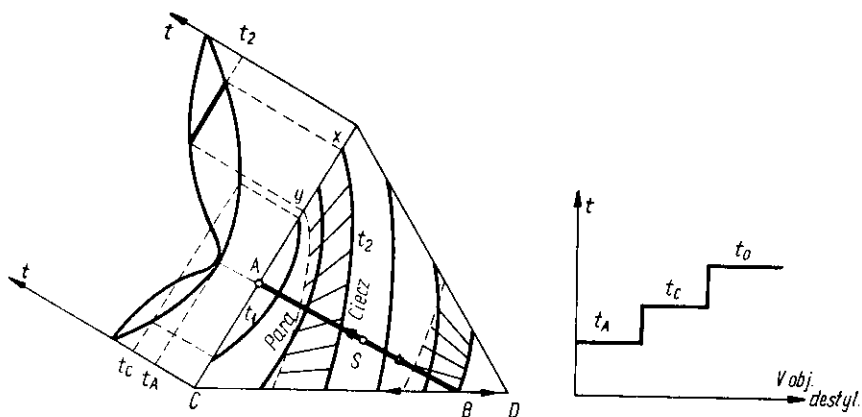
Stąd jeżeli na zasadzie zwykłej rektyfikacji (rys. VI-49) uzyskamy destylat o składzie zbliżonym do azeotropu A , wówczas po jego skropleniu i ochłodzeniu do temperatury t — otrzymamy ciecz dwufazową O_1 i O_2 . Warstwa O_1 (na „lewo” od azeotropu) zasila tę kolumnę. Warstwa zaś O_2 „przeskoczyła” swym składem przez azeotrop i na zasadzie rekty-

fikacji w drugiej kolumnie można otrzymać stąd ciecz wyczerpaną W_2 , oraz destylat -azeotrop A , zawracamy do procesu. W ten sposób można uzyskać rozdzielanie roztworu azeotropowego niemal na czyste składniki.



Rys. VI-49. Prosta destylacja azeotropowa

Obliczenie pól w każdej z kolumn stanowi problem zwykłej rektyfikacji przy zasilaniu przechłodzonym odciekiem. Często jednak po ochłodzeniu roztwór azeotropu nie wykazuje ograniczonej rozpuszczalności (np. etanol-woda). W tym przypadku stosuje się dodatek trzeciego składnika,



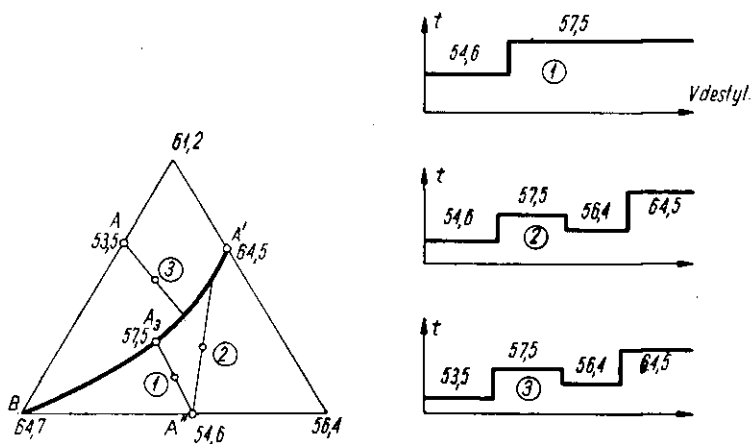
Rys. VI-50. Równowaga trójskładnikowa z azeotropem

o ograniczonej rozpuszczalności w tym roztworze i tworzącym z nim azeotrop potrójny (np. benzen w stosunku do układu etanol-woda).

Równowagę w układzie trójskładnikowym można przedstawić na trójkącie dającym rzuty izoterm cieczy i pary (dla $P = \text{const}$). Na przykładzie (rys. VI-50) z jednym azeotropem linie ciągłe oznaczają izotermy

cieczy zaś przerywane izotermy pary. Na każdym boku tego trójkąta można zbudować znany wykres izobary układu podwójnego. Izotermy pary są połączone z odpowiednimi izotermami cieczy pękiem odcinków, wskazujących, które fazy są w równowadze.

W przypadku periodycznej rektyfikacji roztworu trójskładnikowego (z jednym azeotropem podwójnym), o składzie S (rys. VI-50) mają miejsce charakterystyczne zmiany temperatury destylatu. Początkowo destyluje lotny azeotrop o temperaturze t_A . Po jego wyczerpaniu ciecz w kotle według reguły linii prostej ma skład B . Teraz destyluje lotniejszy składnik np. C — dając temperaturę destylatu t_c (bliska temperaturze wrzenia tego składnika przy użyciu silnej kolumny). Po tym będzie destylował niemal czysty składnik D — w temperaturze destylacji t_D .

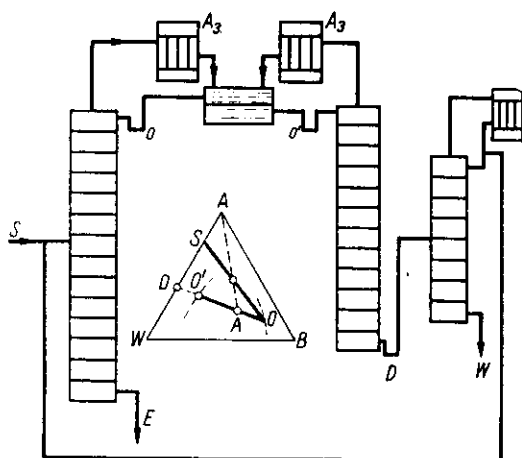


Rys. VI-51. Proces z azeotropem potrójnym

W przypadku występowania azeotropu potrójnego A_3 (rys. VI-51), oraz kilku (np. trzech) azeotropów podwójnych A, A', A'' sytuacja jest bardziej złożona. Może występować linia (B, A_3, A') dając ekstrema „siodłowej” powierzchni izobary. Podane są też temperatury wrzenia składników i azeotropów (np. dla układu metanol 64,7 °C, aceton 56,4 °C, chloroform 61,2 °C. Przy doborze surówki ① — na linii A_3, A'' — początkowo destyluje azeotrop podwójny A'' w temperaturze 54,6 °C, a następnie potrójny A_3 . Natomiast jeżeli skład surówki jest ②, wówczas początkowo destyluje azeotrop podwójny A'' (54,6 °C), następnie po jego wyczerpaniu otrzymamy ciecz stopniowo dającą po tym destylat — azeotrop A_3 o temperaturze 57,5 °C. Powstała ciecz wyczerpana daje następnie jako destylat aceton (56,4 °C) — a więc temperatura destylacji spadnie. Po wyczerpaniu acetonu destyluje azeotrop podwójny A' : (64,5 °C). Podobnie złożony przebieg będzie mieć destylację roztworu surowego ③.

W zasadzie przebieg zmian temperaturowych pozwala projektować proces.

W przypadku procesu odwadniania spirytusu, surówka o składzie zbliżonym do azeotropu (rys. VI-52) podwójnego etanol-woda (96% mas. etanol) jest wyprowadzona do kolumny zasilanej odciekem zawierającym benzen O . W wyniku rozdzielu stosownie do reguły linii prostej oddestylowuje lotny azeotrop potrójny A_3 (18,5% wag. etanolu 74,1% w.



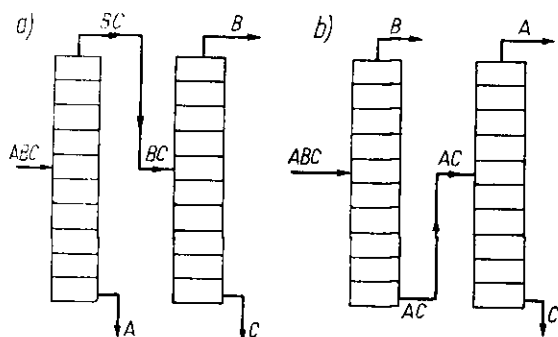
Rys. VI-52. Schemat odwadniania spirytusu

benzenu, 7,4% wody, t_w — 64,85 °C), zaś cieczą wyczerpaną zostaje odwodniony „etanol”. Po ochłodzeniu do odpowiedniej temperatury azeotrop rozkłada się na dwie warstwy „benzenowe” oraz „wodną” — $O'(O$ — 84,5% benzenem 14,5% wody) (O' — 36% wody, 53% etanolu). Warstwa „wodna” O' jest oddestylowana w drugiej kolumnie dając według reguły linii prostej jako destylat azeotrop potrójny A_3 — oraz ciecz wyczerpaną D — zawierającą tylko etanol i wodę. Roztwór wody poddaje się rektyfikacji w trzeciej kolumnie otrzymując azeotrop podwójny S (zawracany do obiegu) oraz wodę. W ten sposób następuje pełne rozdzielanie przy wewnętrznym tylko obiegu benzenu.

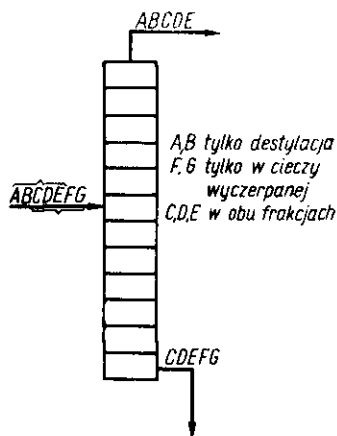
p. Rektyfikacja wieloskładnikowa. Rozdzielanie mieszaniny wieloskładnikowej na n -składników wymaga użycia kilku ($n - 1$) kolumn rektyfikacyjnych (rys. VI-53). Zależnie od lotności składników mogą być aktualne różne sposoby prowadzenia procesu.

Biorąc pod uwagę jedną kolumnę, do której dopływa mieszanina wieloskładnikowa względnie malejącej lotności A, B, C, D, E, F, G (rys. VI-54) otrzymany destylat zawierający składniki lotniejsze np. A, B, C, D, E , przy czym np. ostatni składnik najmniej lotny występujący jeszcze

w ilości „uchwytnej (np. 0,1%) to E , zwany „ciężkim kluczowym”. Natomiast w cieczy wyczerpanej występują składniki $CDEFG$ (składniki A, B są nieuchwytne jako b. lotne). Najbardziej lotny składnik występujący w ilości uchwytnej (np. 0,1%) w cieczy wyczerpanej (w tym przypadku C) jest określony mianem „lekkiego składnika kluczowego”. Do destylatu przychodzą więc w całość A, B , zaś do cieczy wyczerpanej F, G składniki C, D, E są obecne w obu produktach.



Rys. VI-53. Schemat destylacji wieloskładnikowej



Rys. VI-54. Bilans jednej kolumny

Charakterystyczne jest że przy destylacji wieloskładnikowej danej surowki, nie można postawić wymagań odnośnie pełnego składu destylatu, a więc i cieczy wyczerpanej. Można jedynie wyodrębnić składniki kluczowe i wskazać ich minimalne zawartości. Pełny skład otrzymanych produktów w tym procesie stanowi wynik końcowy obliczeń.

Za pomocą ustalonych zawartości składników kluczowych w destylacie (x'_D — ciężki, x_D — lekki) oraz w cieczy wyczerpanej (x_w , x'_w) można określić minimum pólek. Lotność względną jednego składnika względem drugiego można określić równaniem w warunkach panujących w kotle.

$$\frac{y_w}{y'_w} = \alpha_w \cdot \frac{x_w}{x'_w} \quad [\text{VI-121}]$$

Alte przy minimum pólek składy faz między półkami są jednakowe (dla układu dwuskładnikowego linia operacyjna zlewa się z dwusieczną). Stąd skład oparów z kotła y_w — jest taki sam jak odcieku z pierwszej półki od dołu x_1 . Stąd mamy

$$\frac{x_1}{x'_1} = \alpha_w \cdot \frac{x_w}{x'_w} \quad [\text{VI-122}]$$

Analogicznie dla półki pierwszej będzie

$$\frac{y_1}{y'_1} = \alpha_1 \cdot \frac{x_1}{x'_1} = \alpha_1 \cdot \alpha_w \cdot \frac{x_w}{x'_w} = \frac{x_2}{x'_2} \quad [\text{VI-123}]$$

Stąd dla końca kolumny, czyli deflegmatora otrzymamy

$$\frac{x_D}{x'_D} = (\alpha_D \alpha_n \dots \alpha_3 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_w) \cdot \frac{x_w}{x'_w} \quad [\text{VI-124}]$$

Dając wartość średnią lotności α_s równą

$$\alpha_s = (\alpha_D \cdot \alpha_n \dots \alpha_1 \cdot \alpha_w)^{\frac{1}{n+1}} \cong \sqrt[n+1]{\alpha_w \cdot \alpha_D} \quad [\text{VI-125}]$$

Otrzymamy po przekształceniu wyrażenia dla minimum liczby pól

$$n_m + 1 = \frac{\lg \left(\frac{x_D \cdot x'_w}{x'_D \cdot x_w} \right)}{\lg \alpha_s} \quad [\text{VI-126}]$$

Z pomocą zawartości składników kluczowych można też obliczyć minimum powrotu R_m w deflegmatorze. Oznaczając przez z i z' zawartość składników kluczowych w surówce, przez α lotność składnika kluczowego lekkiego względem ciężkiego, przez α_n lotności względnej składników mniej lotnych od ciężkiego kluczowego, x_n — zawartości tych składników zaś α_B — lotności względne składników bardziej lotnych od lekkiego kluczowego (względem ciężkiego kluczowego), można stosować równanie (Gilliland)

$$R_m + 1 = \left(\frac{x_D z'}{x'_w z} - \frac{x'_D}{x'_w} \right) \left(1 + \alpha \frac{z}{z'} \right) \frac{x'_w}{\alpha - 1} + \sum \frac{\alpha_n \cdot x_n}{\alpha - \alpha_n} + \frac{D}{W} \sum \frac{\alpha_B \cdot x_B}{\alpha_B - 1} \quad [\text{VI-127}]$$

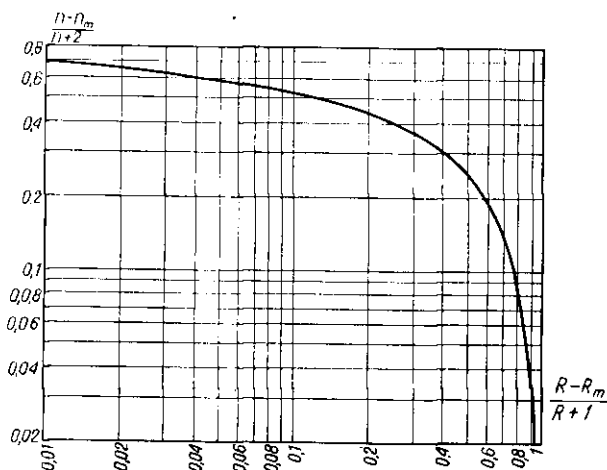
Metoda ta stosując średnią lotność α dla całej kolumny zakłada, że jej zmiany nie są duże.

Znajomość R_m i n_m pozwala określić przybliżoną liczbę pól w kolumnie w zależności od obranego powrotu. Okazuje się, że znana zależność między n i R dla dwuskładnikowej rektyfikacji (rys. VI-26), może być przedstawiona w postaci uogólnionej zależności (rys. VI-55).

$$\frac{n - n_m}{n + 2} = \Phi \left(\frac{R - R_m}{R + 1} \right) \quad [\text{VI-128}]$$

Otrzymana linia jest w pierwszym przybliżeniu aktualna dla wszelkich procesów i pozwala na szacowanie liczby pól. Równanie to aktualne jest dla deflegmatora całkowicie skraplającego. Przy użyciu deflegmatora częściowo skraplającego należy w mianowniku po lewej stronie równania zamiast „2” wstawić „3”.

Bardziej ściśle obliczenie rektyfikacji wieloskładnikowej stanowi osobne zagadnienie. Rozpatrzmy ją na przykładzie układu 3-składnikowego, gdy wszystkie składniki występują zarówno w destylacie jak i w cieczy wyczerpanej (składniki skrajnie lotne są kluczowymi). Skład surówki



Rys. VI-55. Uogólniony wykres (powrót liczba póltek)

jest znany: z_A , z_B , z_C i dane zawartości jednego składnika (kluczowego) w destylacie i cieczy wyczerpanej. Aby móc rozpocząć obliczanie należy założyć pełny skład destylatu (np. szacując go w przybliżeniu z danych lotności składników i składu surówki):

$$x_{DA}, x_{DB}, x_{DC}$$

Z bilansu całego procesu wynika wtedy dla każdego składnika skład cieczy wyczerpanej x_{WA} , x_{WB} , x_{WC} , a również ilości destylatu D i cieczy wyczerpanej W .

Równanie linii operacyjnej dla każdego składnika mieć będzie znaną postać

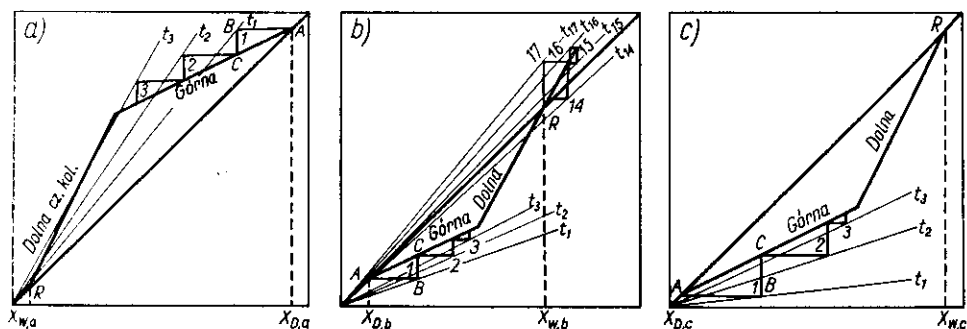
$$y_A = \left(\frac{R}{R+1} \right) x_A + \left(\frac{1}{R+1} \right) x_{DA} \quad [\text{VI-129}]$$

$$y_B = \left(\frac{1}{R+1} \right) x_B + \left(\frac{1}{R+1} \right) x_{DB} \quad [\text{VI-130}]$$

$$y_C = \left(\frac{R}{R+1} \right) x_C + \left(\frac{1}{R+1} \right) x_{DC} \quad [\text{VI-131}]$$

A więc wszystkie linie operacyjne mają to samo nachylenie, co można przedstawić na wykresach — osobnym dla każdego składnika (rys. VI-56).

Linie te przecinają dwusieczne w punktach x_{DA} , x_{DB} , x_{DC} . Dla lotniejszych składników leżą w górnej, zaś dla mniej lotnych w dolnej części wykresu i pod linią operacyjną.



Rys. VI-56. Wykresy rektyfikacji wieloskładnikowej

Podobnie można określić równanie dla dolnej części kolumny

$$y_A = \left(\frac{O_d}{O_d - W} \right) x_A - \left(\frac{W}{O_d - W} \right) x_W \quad [\text{VI-132}]$$

$$y_B = \left(\frac{O_d}{O_d - W} \right) x_B - \left(\frac{W}{O_d - W} \right) x_W \quad [\text{VI-133}]$$

$$y_C = \left(\frac{O_d}{O_d - W} \right) x_C - \left(\frac{W}{O_d - W} \right) x_W \quad [\text{VI-134}]$$

Również te linie mają jednakowe nachylenia i przecinają dwusieczną w punktach x_{WA} , x_{WB} , x_{WC} . Ilość odcieku w dolnej części kolumny O_d — w stosunku do odcieku w górnej, może być obliczona podobnie jak dla rektyfikacji 2-składnikowej ze znajomości entalpii surówki

$$\frac{O_d - O}{S} = \frac{i'' - i_s}{i'' - i'} \quad [\text{VI-135}]$$

Przyjmując, że układ destylowany nie wykazuje odchyżeń od stanu doskonałego w cieczy (np. homologi węglowodorów), można przedstawić równowagę równaniem

$$y_A = K_A \cdot x_A \quad [\text{VI-136}]$$

$$y_B = K_B \cdot x_B \quad [\text{VI-137}]$$

$$y_C = K_C \cdot x_C \quad [\text{VI-138}]$$

Gdzie K_A , K_B , K_C to współczynniki równowagi dla każdego składnika, będące funkcją ciśnienia i temperatury (jak było omówione). Ciśnienie

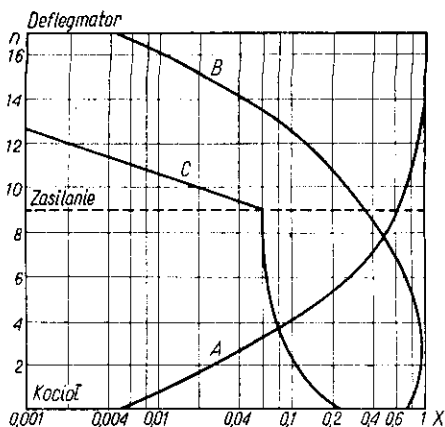
procesu jest ustalone, ale nie znamy temperatur na kolejnych półkach. Stąd wykreślany na każdym wykresie pęk linii równowagi dla kilku temperatur i odpowiadających wartościom K dla nich.

Następnie obieramy przypuszczalną temperaturę na pierwszej półce t_1 i z punktu przecięcia linii operacyjnej (w górnej części kolumny) z dwusieczną kreślimy schodek do tej izotermy. Znajdziemy x_{1A} , x_{1B} , x_{1C} — składy odcieku z tej półki dla każdego składnika. Sprawdzamy słuszność przyjętej temperatury, czy jest ($\Sigma x_1 = 1$)? Zwykle jest dopuszczalny błąd kilku procent. W przypadku błędu dużego zakładamy poprawioną temperaturę i konstrukcję powtarzamy. Po uwzględnieniu obieramy przypuszczalną temperaturę drugiej półki t_2 i analogicznie rysujemy schodek, sprawdzając ($\Sigma x_2 = 1$) itd. W ten sposób rysujemy schodki odpowiadające kolejnym półkom.

Zwykle dogodniej jest traktować wykres tylko jako pewną pomoc, a składy x_1 , x_2 określa się z równania równowagi przy pomocy rachunku. Otrzymuje się zatem szereg tabel liczbowych.

W ten sposób kreśli się wszystkie schodki przechodząc w linii górnej części kolumny, na linię części dolnej przy tym samym numerze półki. Zgodność liczby pól przy składzie cieczy wyczerpanej dla każdego składnika stanowi kryterium słuszności przyjętego składu destylatu (metoda prób i błędów). Sprawa najlepszego wyboru półki zasilanej stanowi odrębne zagadnienie.

Rys. VI-57. Składy na kolejnych półkach



Dla składników o średniej lotności może mieć miejsce charakterystyczne przekroczenie przez schodki przecięcia linii operacyjnej dolnej części kolumny z dwusieczną co na wykresie składów na kolejnych półkach (rys. VI-57) daje charakterystyczne wybrzuszenie krzywej. A więc na pierwszej jednej z niższych półek występuje maksimum stężenia składników w średniej lotności.

Metoda ta wymaga pewnych uzupełnień w przypadku, gdy przy większej liczbie składników nie wszystkie składniki występują w destylacie, oraz nie wszystkie w cieczy wyczerpanej (wskutek odpowiedniego wyboru składników kluczowych). W tym przypadku zaczynając od półki zasilanej, ze znajomości składu surówki oblicza się idąc w dół lub w górę (numer półki gdzie taki składnik zanika). Normalne obliczenie przeprowadza się teraz uwzględniając pojawienie się tego składnika na danym numerze półki.

Właściwy wybór półki zasilanej nie oznacza przy rektyfikacji wieloskładnikowej schodka obejmującego punkt przecięcia linii operacyjnych (jak przy rektyfikacji dwuskładnikowej). Najlepsze położenie półki zasilanej odpowiada najlepszemu rozdzielению składników kluczowych. Należy obliczyć według równania jednej linii operacyjnej stosunki (x/x') dla składników kluczowych na kolejnych półkach a następnie (x/x') według równania drugiej linii operacyjnej. Np. idący od dołu stosunek ten (ciężkiego do lekkiego) według równania dolnej linii spadnie w pewnym miejscu poniżej wartości, jakie wynikają z równania linii górnej. Oznacza to, że trzeba wtedy przejść z jednej linii do drugiej, co daje położenie półki zasilanej.

Można wyprowadzić, że stosunki te (x/x') się zrównają gdy

$$\left(\frac{x}{x'}\right)_t = \frac{S \cdot z + \left(\frac{V}{V_d} - 1\right) W x_w}{S \cdot z' + \left(\frac{V}{V_d} - 1\right) W \cdot x'_w} \quad [\text{VI-139}]$$

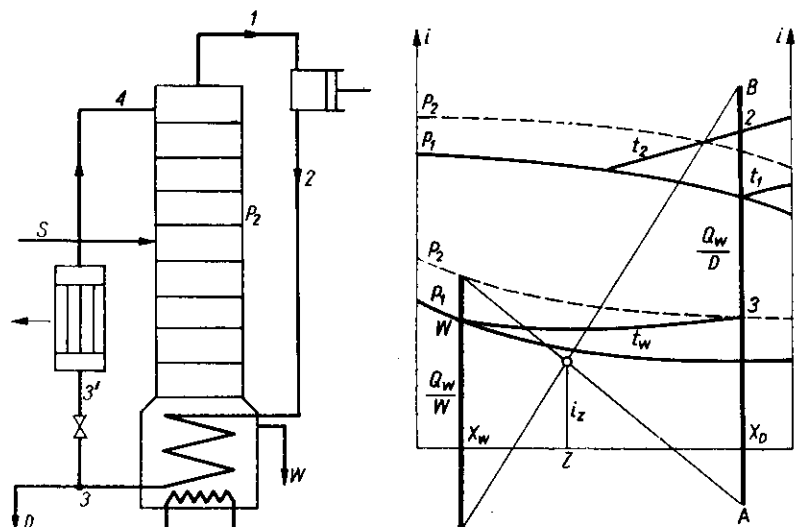
gdzie z , z' , oraz x_w , x'_w — to zawartość tylko składników kluczowych w surówce i cieczy wyczerpanej.

A zatem gdy stosunki $\left(\frac{x}{x'}\right)$ obliczone według równania linii operacyjnej osiągną tę wartość $(x/x')_t$, a następnie ją przekroczą (dla następnej półki), otrzymujemy położenie półki zasilanej.

r. Rektyfikacja z pompą cieplną. Ten typ procesu stanowi problem termodynamiczny. Opary z pierwszej półki zostają sprężone (rys. VI-58) do wyższego ciśnienia, a następnie kondensując się w węzownicy grzeją kocioł. Część tych skroplin jest odbierane jako destylat. Reszta po ekspansji do ciśnienia panującego na półkach, któremu towarzyszy częściowe samoodparowanie, musi być stąd nieco ochłodzona i wraca jako odciek na najwyższą półkę.

Na wykresie entalpowym dane są odpowiednie izobary cieczy i pary dla ciśnień P_1 i P_2 występujących w tym układzie. Przy ustalonym powrocie (zawracaniu do kolumny) i stałej liczbie półek linia operacyjna jest taka sama jak w normalnej kolumnie. Tak samo też określimy wartość

(Q_w/W) — całkowitego ciepła pobranego przez ciecz w kotle (sposób znany, nie pokazany na rysunku). Znając wartość (Q_w/W) można według reguł wykresu entalpowego (rys. VI-58) znaleźć wartość (Q_w/D) tego samego ciepła na mol destylatu.



Rys. VI-58. Rektyfikacja z pompą cieplną

Znając ciśnienie P_2 można określić stosunek temperaturowy ze znanego równania kompresji

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} \quad [\text{VI-140}]$$

Stan 1 odpowiada punktowi o współrzędnej x_D leżącym na izobarze P_1 pary, zaś punkt 2 leży na izotermie t_2 . Zmiana entalpii ($i_2 - i_1$) oznacza włożoną pracę na mol oparów, a więc na mol otrzymanego destylatu wyniesie

$$L = \frac{V}{D} (i_2 - i_1) \quad [\text{VI-141}]$$

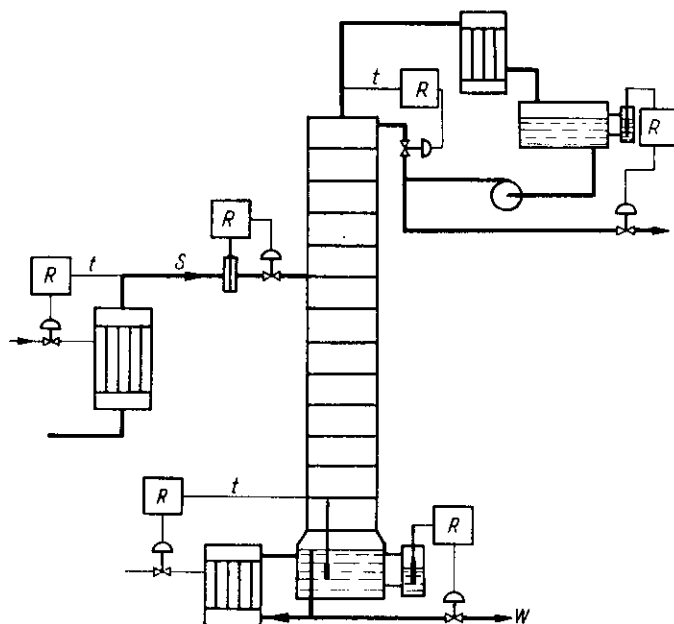
Opar 2 — ulegają kondensacji do stanu 3 (na izobarze P_2 dla cieczy). Temperatura po kondensacji t_w musi być wyższa od temperatury cieczy wyczerpanej. Stąd w granicznym przypadku punkt W i 3 muszą leżeć na jednej izotermie. Fakt ten ustala niezbędne ciśnienie P_2 — po sprężeniu. Ciepło kondensacji na mol destylatu wynosi

$$q_k = \frac{V}{D} (i_2 - i_3) \quad [\text{VI-142}]$$

O ile pozycja ta jest mniejsza od określonej poprzednio wartości ciepła (Q_w/D), które musi otrzymać ciecz w kotle, wtedy nadwyżka oznacza ciepło jakie trzeba dodatkowo węzownicą doprowadzić do kotła

$$q_1 = \frac{Q_w}{D} - \frac{V}{D} (i_2 - i_3) \quad [\text{VI-143}]$$

Pracę tego typu kolumny można porównać z kolumną zwykłą. Kolumna zwykła pracująca w ten sam sposób (przy tej samej liczbie pól) pobiera



Rys. VI-59. Automatyczna regulacja rektyfikacji

określoną wyżej ilość ciepła (Q_w/D). Natomiast kolumna z pompą cieplną pobiera ciepło q_1 (na mol. destylatu) oraz pracę L . Praca L — była otrzymana w układzie (kocioł, maszyna) — z ciepła q_L

$$q_L = \frac{L}{\eta} \cdot \frac{V}{D} \quad [\text{VI-144}]$$

gdzie η — to sprawność układu (kocioł, maszyna, prądnica, kompresor). Jeżeli się okaże, że

$$q_1 + q_L < \frac{Q_w}{D} \quad [\text{VI-145}]$$

wówczas kolumna z pompą cieplną byłaby opłacalna.

Pewną niedogodność kolumny z pompą cieplną stanowi przeciekanie smarów z kompresora do destylatu.

s. Automatyzacja rektyfikacji. Automatyzacja rektyfikacji polega w przypadku procesu ciągłego na stabilizacji parametrów surówki, destylatu, cieczy wyczerpanej (rys. VI-59).

Przepływ surówki jest regulowany przez oddziaływanie surówki na zawór. Temperatura surówki jest też regulowana za pomocą regulacji dopływu pary oraz nagrzewacza surówki.

Poziom cieczy w kotle jest stabilizowany regulacją zaworu odprowadzającego ciecz wyczerpaną. Również temperatura tej cieczy w kotle jest regulowana przez oddziaływanie temperatury jako czynnika, na zawór odprowadzający parę do elementu grzejnego kotła.

Ilość odcieku skierowanego do kolumny, czyli powrót, jest regulowana przez stabilizację temperatury oparów, opuszczających pierwszą półkę. W procesie tym bowiem od powrotu (przy danej liczbie półek) zależy skład oparów i ich temperatura. Również w zbiorniku dla kondensatu reguluje się stały poziom, przez oddziaływanie na zawór destylatu. Oba te czynniki tj. regulacja temperatury oparów i poziomu w zbiorniku ustalają powrót odcieku. Niekiedy zamiast regulacji poziomu w tym zbiorniku może być stosowana regulacja ciśnienia na szczycie kolumny.

W przypadku rektyfikacji periodycznej w zależności od poziomu cieczy w odbieralniku destylatu jest regulowany według programu znanego z rozważań nad tym procesem (powrót lub położenie zaworu odpowiadającego odcieku na kolumnę).

2. Ekstrakcja stopniowana

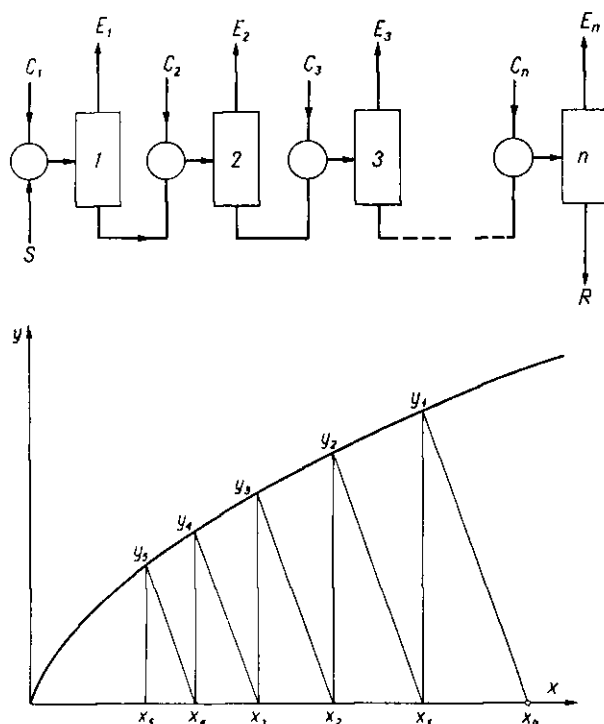
a. Ekstrakcja wielokrotna. Prosta ekstrakcja równowagowa opisana w rozdz. V daje za mały stopień wyekstrahowania. Można ją jednak wielokrotnie powtórzyć. A mianowicie otrzymany rafinat miesza się z nową porcją rozpuszczalnika otrzymując ekstrakt, E_2 oraz drugi rafinat. Ten drugi rafinat miesza się znów z porcją rozpuszczalnika itp. Schemat takiego procesu przedstawiono na rys. VI-60. Ostatecznie otrzymuje się dowolnie czysty rafinat, oraz szereg coraz słabszych ekstraktów.

Rozpuszczalnik C należy rozdzielić na poszczególne stopnie tak, aby otrzymać najlepiej wymyty rafinat. Rozpatrzmy proces 3-stopniowy. Ogólną ilość rozpuszczalnika C dzielimy na 3 porcje C_1, C_2, C_3 . W przypadku zupełnej rozpuszczalności składników A i C oraz aktualności prawa rozdziału, można przedstawić bilans stopnia pierwszymu równaniem

$$S \cdot x_s = C_1 y_1 + S \cdot x_1 \quad [\text{VI-146}]$$

Zaś równowagę na tym stopniu przedstawia wyrażenie

$$y_1 = K \cdot x_1 \quad [\text{VI-147}]$$



Rys. VI-60. Ekstrakcja wielostopniowa

Stąd wynika skład rafinatu po 1-szym stopniu

$$x_1 = \frac{S x_0}{S + C_1 K} \quad [\text{VI-148}]$$

Analogicznie można wyrazić skład rafinatu po stopniu drugim i trzecim

$$x_2 = \frac{S x_1}{S + C_2 K} \quad [\text{VI-149}]$$

$$x_3 = \frac{S x_2}{S + C_3 K} \quad [\text{VI-150}]$$

Uwzględniając wartość sumy

$$C = C_1 + C_2 + C_3 \quad [\text{VI-151}]$$

możemy otrzymać ostatecznie wyrażenie na skład ostatniego rafinatu

$$x_3 = \frac{S^3 x_0}{(S + C_1 K)(S + C_2 K)[S + (C - C_1 - C_2)K]} \quad [\text{VI-152}]$$

Minimum tego wyrażenia odpowiada maksimum jego mianownika U . Należy obliczyć jego obie pochodne względem C_1 i C_2 i przyrównać je do zera

$$\left(\frac{\partial U}{\partial C_2}\right)_{C_1} = 0 \quad [\text{VI-153}]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial C_1}\right)_{C_2} = 0 \quad [\text{VI-154}]$$

Po obliczeniu tych pochodnych otrzymamy równanie

$$C - C_1 - C_2 = C_1 \quad [\text{VI-155}]$$

$$C - C_2 - C_1 = C_2 \quad [\text{VI-156}]$$

Ponieważ suma $(C_1 + C_2 + C_3)$ jest równa C , dochodzimy stąd do wniosku, że

$$C_1 = C_2 = C_3 \quad [\text{VI-157}]$$

Czyli, że należy rozpuszczalnik dzielić równo na wszystkie stopnie (najlepszy rafinat). Wniosek ten praktycznie jest też słuszny dla innych układów.

Zachodzi też pytanie czy rzeczywiście przez wielostopniową ekstrakcję otrzymuje się lepszy wynik niż przez jednostopniową (z całą ilością rozpuszczalnika). Przy ekstrakcji 3-stopniowej z zachowaniem zasady równego rozdziału rozpuszczalnika skład rafinatu jest

$$x_3 = \frac{S^3}{(S + C_1 K)^3} x_0 \quad [\text{VI-158}]$$

Natomiast gdyby cały rozpuszczalnik użyć jednostopniowo, wówczas rafinat miałby skład

$$x'_3 = \frac{S}{S + 3 C_1 K} x_0 \quad [\text{VI-159}]$$

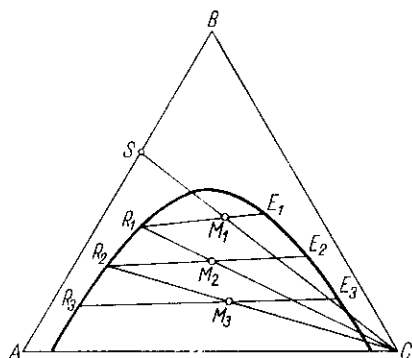
Można wykazać, że

$$\frac{S_3}{(S + C_1 K)^3} < \frac{S}{S + 3 C_1 K} \quad [\text{VI-160}]$$

stąd wynika, że: $x_3 < x'_3$ czyli, że rzeczywiście lepiej dzielić rozpuszczalnik, niż używać go w całości.

W przypadku gdy nie jest aktualne prawo rozdziału (ale ma miejsce nierozpuszczalność A i C), można określić skład ostatniego rafinatu, lub liczbę potrzebnych stopni ekstrakcyjnych metodą graficzną objaśnione przy ekstrakcji jednostopniowej, a polegającą na kolejnym powtarzaniu wyjaśnionej konstrukcji (rys. VI-60). Daje to możliwość określenia również składników kolejnych rafinatów.

W przypadku częściowej rozpuszczalności obliczenie prowadzi się na wykresie trójkątnym (rys. VI-61). Polega ono również na powtarzaniu konstrukcji jak dla ekstrakcji prostej. Zmieszanie surówki S z rozpuszczalnikiem C — daje zależnie od proporcji według reguły linii prostej i reguły dźwigni mieszania M_1 . Cięciwa przechodząca przez punkt wyzna-



Rys. VI-61. Obliczenia na trójkącie

cza na krzywej granicznej składu ekstraktu E_1 i rafinatu R_1 . Reguła dźwigni pozwala określić ilość tych produktów. Następnie mieszając znaną ilość rafinatu R_1 z tą samą jak poprzednio ilością rozpuszczalnika C — znajduje się podobnie punkt M_2 , a stąd ekstrakt E_2 i rafinat R_2 itd., aż do osiągnięcia rafinatu R_n — o żądanej czystości, co daje liczbę stopni ekstrakcyjnych n .

b. Zasada ekstrakcji przeciwpądowej. Ekstrakcja równowagowa wielokrotnie pozwala na dowolne wzmacnianie jednej frakcji (np. czyszczenie rafinatu), ale daje szereg półproduktów nieużytecznych (słabe ekstrakty). Można jednak je zawrócić do odpowiedniego stopnia poprzedniego otrzymując proces przeciwpądowy o prawidłowym bilansie materiałowym (rys. VI-62).

W przypadku zupełnej nierozpuszczalności składników A i C (rozpuszczalników) można łatwo ułożyć bilans n -kolejnych stopni baterii ekstrakcyjnej

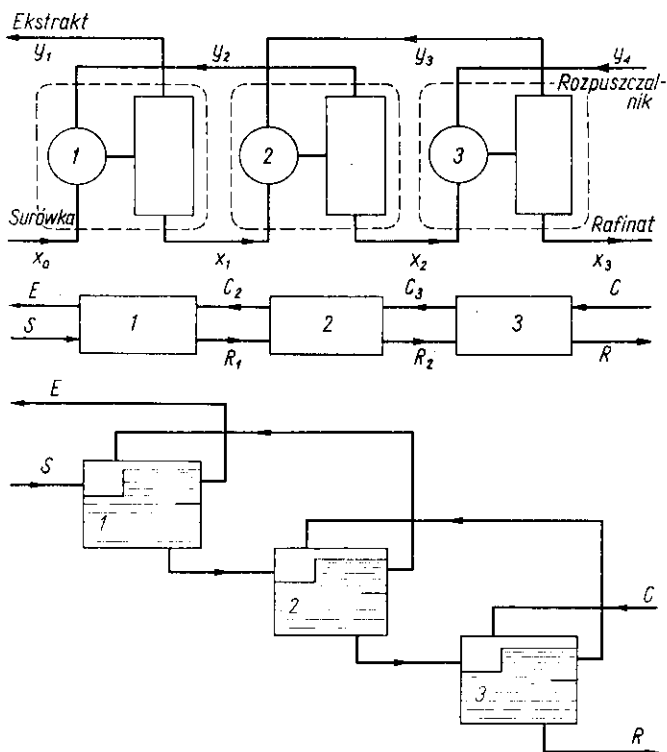
$$A \cdot x_0 + C \cdot y_{n+1} = A \cdot x_n + C y_1 \quad [\text{VI-161}]$$

gdzie A i C — to natężenie przepływu rozpuszczalników A i C , zaś x i y — kg (lub mole) składnika ekstrakcyjnego B na 1 kg (lub mol) rozpuszczalnika A lub C . Przez x_0 — w ten sposób definiuje się skład surówki y_1 otrzymanego ekstraktu, y_n — skład roztworu dopływającego do stopnia n -tego, zaś x_n — skład rafinatu opuszczającego stopień n -ty.

Z tego bilansu wynika równanie linii operacyjnej

$$y_{n+1} = \frac{A}{C}(x_n - x_0) + y_1 \quad [\text{VI-162}]$$

czyli zależność między składami obu faz między stopniami n — i $(n + 1)$ -szym analogicznie do równania linii operacyjnej przy rektyfikacji.

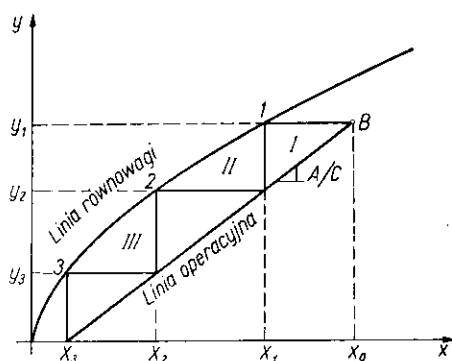


Rys. VI-62. Ekstrakcja wielostopniowa

Równanie to przedstawia w układzie współrzędnych x, y linia prosta o nachyleniu równym A/C (rys. VI-63). Mając skład surówki x_0 , rozpuszczalnika ($y_n = 0$), oraz wymaganie np. dla ekstraktu y_1 (lub rafinatu) można tę linię wykreślić. Na tym samym wykresie można też jak wiemy przedstawić izotermę równowagi. Stąd analogicznie jak w rektyfikacji schodki między linią operacyjną i linią równowagi odpowiadają stopniom ekstrakcyjnym. Są to stopnie teoretyczne (odpowiadające teoretycznym półkom), a więc uwarunkowane osiągnięciem równowagi między rafinatem i ekstraktem opuszczającym dany stopień. W praktyce rzeczywiście stopnie zbliżają się na ogół do stopni teoretycznych.

W przypadku ograniczonej rozpuszczalności A i C , równowagę można przedstawić na wykresie trójkątnym i na takim wykresie przeprowadza się obliczenie liczby stopni ekstrakcji. Bilans materiałowy całej baterii można przedstawić w postaci

$$S + C = E + R \quad [\text{VI-163}]$$



Rys. VI-63. Obliczenie ekstrakcji przeciwprądowej

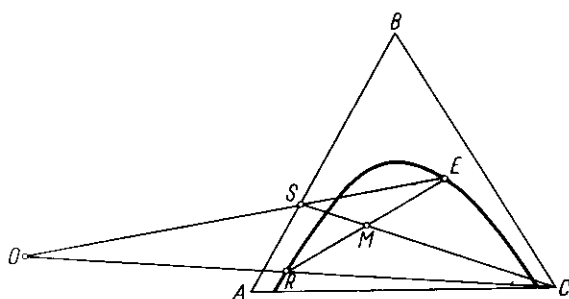
Można ten bilans rozłożyć na 2 części. W pierwszej następuje rozkład S na ekstrakt E i roztwór „urojony” O — o ujemnej zawartości składnika C (bo w surówce go nie było). W drugim procesie następuje łącznie tego urojonego roztworu O z rozpuszczalnikiem C — dając rafinat R . Równania bilansowe obu tych fikcyjnych procesów po zsumowaniu muszą dać równanie bilansu rzeczywistego całej baterii

$$S = O + E$$

$$O + C = R$$

$$S + C = R + E$$

[VI-164]



Rys. VI-64. Bilans ekstrakcji przeciwprądowej

Stosownie do reguły linii prostej i reguły dźwigni równanie bilansu całkowitego można przedstawić na wykresie linią SC — odpowiadającą mieszanemu surówki i rozpuszczalnika. Zależnie od ilości S i C według reguły dźwigni otrzymamy położenie punktu M (fikcyjnej mieszaniny).

Ulega ona rozkładowi (rys. VI-64), na rafinat R i ekstrakt E . Wymagania co do czystości rafinatu, lub mocy ekstraktu są ustalone z góry (podana jest zawartość B , stąd wynika położenie jednego z punktów R , lub E na krzywej granicznej. Położenie drugiego wynika z reguły linii prostej rozkładu M na R i E (punkty M , R , E — leżą na linii prostej).

Można też przedstawić graficznie rozdział na fikcyjne dwa etapy. Jeżeli S ulega rozkładowi na O i E to punkty O , S i E muszą leżeć na jednej prostej. Mieszanie zaś O i C dające R , wskazuje, że również punkty O , R , C leżą na jednej prostej. Stąd położenie punktu O odpowiadającego składowi urojonego roztworu jest określone przecięciem przedłużeń linii SE i RC .

Analogicznie można bilansować I-szy stopień ekstrakcji

$$S + E_2 = E + R_1 \quad [\text{VI-165}]$$

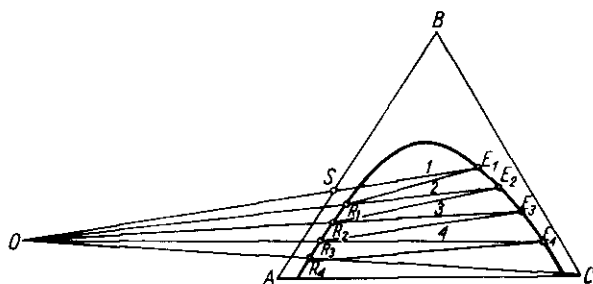
gdzie E_2 — to roztwór dopływający ze stopnia II-go zaś R_1 — rafinat opuszczający stopień pierwszy. Roztwory E i R_1 są w równowadze.

I w tym przypadku można posłużyć się roztworem urojonym O — dla dwustopniowego przeprowadzenia procesu

$$S = O + E \quad [\text{VI-166}]$$

$$\frac{O + E_2 = R_1}{S + E_2 = R_2 + E}$$

Równanie opisujące powstawanie roztworu jest identyczne z odpowiednim równaniem dla całej baterii, stąd wniosek, że chodzi tu o ten sam roztwór urojony.

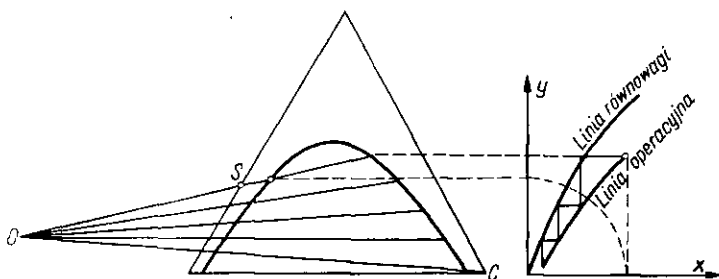


Rys. VI-65. Metoda obliczenia na trójkącie

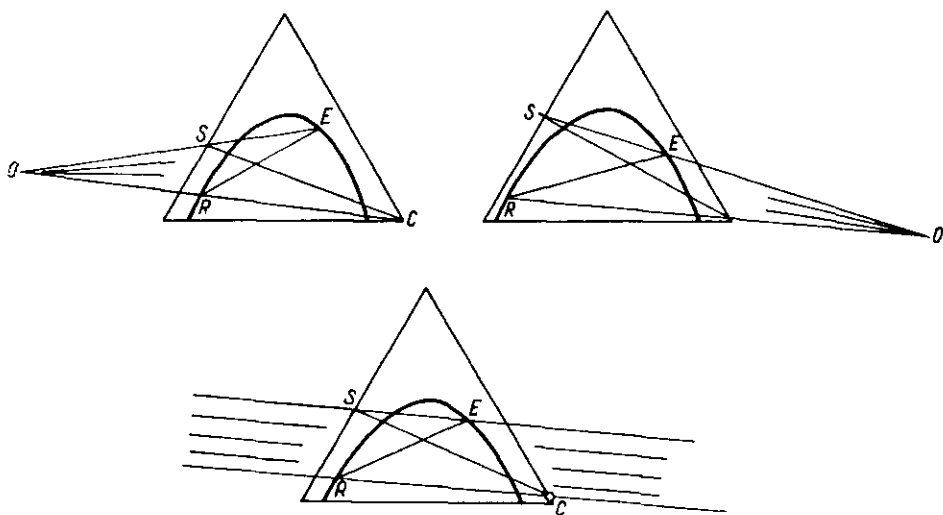
Stan roztworu R_1 , można znaleźć z położenia cięciwy równowagi przechodzącej przez punkt E . Z równania opisującego zanik roztworu urojonego O wynika, że przedłużenie linii prostej przechodzącej przez punkty O i R_1 musi wyznaczyć punkt E_2 (rys. VI-65). Prowadząc przez punkt ten cięciwę równowagi otrzymamy stan na stopniu drugim.

Analogiczne rozumowanie dla odcinka baterii obejmującej 2 stopnie ekstrakcyjne wskazuje, że linia prosta przechodząca przez punkt O i R_2 — da położenie punktu E_3 , a więc wyznacza stan stopnia trzeciego. W ten sposób można graficznie oznaczać stany na kolejnych stopniach aż dojdziemy do składu R_n — odpowiadającego wymaganiom składu ostatniego rafinatu R . Określamy w ten sposób liczby stopni przeciwpływu.

c. **Dyskusja ekstrakcji przeciwpływu.** Z rozważań poprzednich wynika, że dowolny promień wyprowadzony z punktu operacyjnego O (rys. VI-65) na przecięciu z obu gałęziami krzywej granicznej wyznacza składy



Rys. VI-66. Obliczanie stopni przeciwpływu



VI-67. Dyskusja ekstrakcji z powrotem

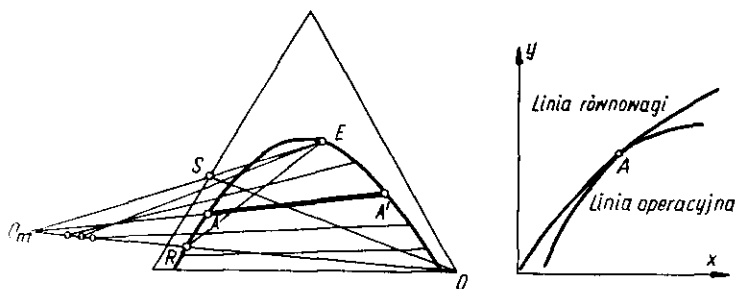
obu faz (ekstraktowej E_n i rafinatywnej — R_{n-1}) między stopniami ekstrakcyjnymi. A więc właściwie podaje współrzędne linii operacyjnej (analogicznie jak w rektyfikacji). Współrzędne te można przenieść na wykres prostokątny (x, y) — gdzie x i y to zawartości składnika ekstrahowanego

go B w rafinacji i ekstrakcji (rys. VI-66). Na wykresie tym można też przedstawić linię równowagi. Analogicznie jak dla rektyfikacji, również i tu schodki wykreślane między liniami będą wyznaczać stopnie teoretyczne ekstrakcji.

Należy teraz zwrócić uwagę, że zależnie od stosunku rozpuszczalnika do surowki (S/C) punkt operacyjny może leżeć po lewej, lub po prawej stronie wykresu trójkątnego (rys. VI-67) albo też może być nieskończenie odległy, (co nie stwarza trudności gdyż linie z punktu O będą wtedy równoległymi).

Stosunek rozpuszczalnika do surowki (C/S) nie może być dowolny, ale musi być większy od pewnego minimum. Minimum to wystąpi gdy w zakresie nas interesującym jeden z promieni operacyjnych pokryje się z cięciwą równowagi. Zachodzi również nieskończone zagęszczenie stopni w bliskości tej cięciwy. Minimum to można określić z położenia granicznego punktu operacyjnego O .

Przy ustalonym składzie rafinatu badamy przecięcia przedłużenie linii RC (rys. VI-68) z przedłużeniem cięciw równowagi. Najbardziej odległy punkt przecięć O_m wyznacza stan graniczny. Stąd znając wymagania względem rafinatu R , można z reguły dźwigni znaleźć minimalny stosunek $(C/S)_m$. Na wykresie (x, y) stan graniczny odpowiada styczności linii



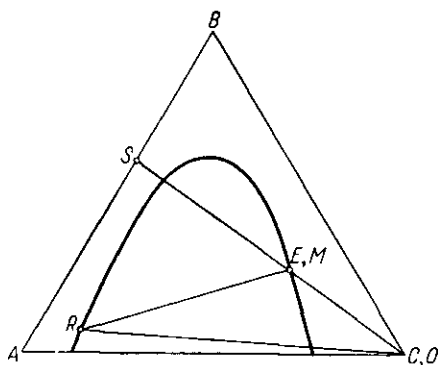
Rys. VI-68. Stany graniczne

równowagi i linii operacyjnej. Punkt styczności odpowiada tej cięciwie linii równowagi AA' , która pokrywa się z promieniem wychodzącym z punktu O_m . Może się zdarzyć, że styczność ta (lub pokrycie cięciwy z promieniem) wystąpi nie w środku linii operacyjnej lecz dla skrajnych składów np. dla E_1 lub R .

Minimalnemu stosunkowi (C/S) odpowiada według reguły dźwigni (przy znanym R) najbogatszy ekstrakt.

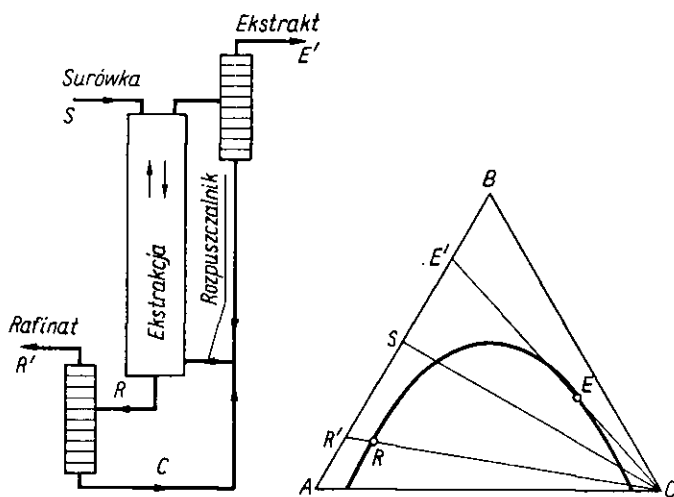
Dla realnego stosunku $(C/S) > (C/S)_{\min}$ punkt operacyjny O będzie dalej odległy, a ekstrakt musi być słabszy od granicznego. Okazuje się jednak, że stosunek (C/S) nie może być dowolnie duży. Ze wzrostem jego

bowiem maleje ilość otrzymanego rafinatu (reguła dźwigni). Stan graniczny będzie wtedy, gdy ilość R spadnie do zera, czyli, że stosuje się tak dużą ilość C — że po zmieszaniu z S powstaje roztwór jednofazowy (rys. VI-69). Będzie to miało miejsce wówczas, gdy punkt operacyjny O , (zbli-



Rys. VI-69. Graniczna ilość rozpuszczalnika

żając się z prawej strony pokryje się z punktem C — odpowiadającym rozpuszczalnikowi. Wtedy punkt M odpowiadający mieszaninie S i C pokrywa się z punktem E (rafinat). Stąd też wynika, że po zmieszaniu otrzy-



Rys. VI-70. Regeneracja rozpuszczalnika

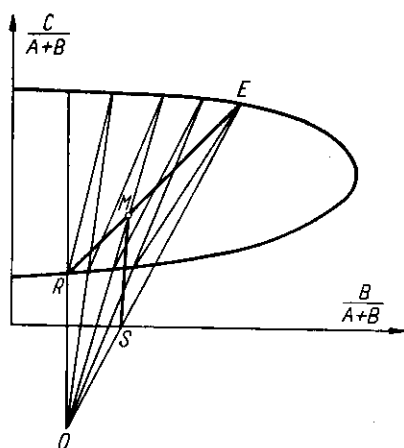
muje się tylko rafinat. Maksymalnemu temu stosunkowi odpowiada minimalna liczba stopni przeciwprądowych, oraz najuboższy ekstrakt.

A więc stosunek (C/S) odpowiada powrotowi przy rektyfikacji, lub ściślej stosunkowi (V/O) oparów do cieczy w dolnej części kolumny rektyfikacyjnej.

W procesie ekstrakcji przeciwprądowej stosuje się zwykle regenerację rozpuszczalnika przez oddestylowanie go w kolumnach rektyfikacyjnych (rys. VI-70). Skład czystego ekstraktu E' (nie zawierającego C) można znaleźć według linii prostej przez przedłużenie prostej CE . Analogicznie przedłużając odcinek CR , znajdziemy skład czystego ekstraktu R' . Reguła dźwigni pozwala ustalić ilość tych faz, a stąd i pełny bilans materiałowy.

Obliczenie ekstrakcji przeciwprądowej można też przeprowadzić na wykresie prostokątnym (rys. VI-71). Surówkę przedstawia punkt S — na osi $B(A + B)$, zaś znając stosunek (C/S) znajdziemy punkt M odpowiadający mieszaninie tej surówki i rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik symbolizuje punkt nieskończenie odległy od tej osi. Bilans materiałowy podobnie

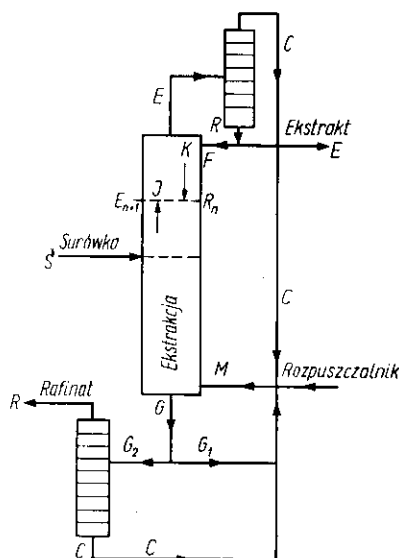
Rys. VI-71. Obliczanie na wykresie prostokątnym



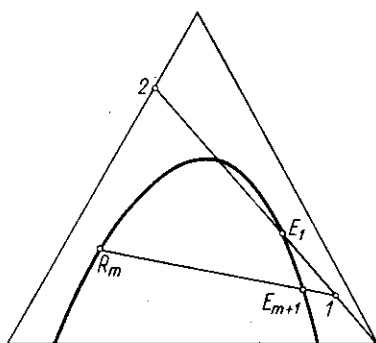
jak na wykresie trójkątnym, na zasadzie reguły linii prostej daje związek między ekstraktem E i rafinatem R . Punkt operacyjny O leży na przecięciu linii przechodzącej przez punkt S i E , oraz R i C (w nieskończonej odległości). Znając cięciwy równowagi (podobnie jak na wykresie trójkątnym) kreśląc promienie z punktu operacyjnego znajdziemy składy faz na kolejnych stopniach przeciwprądu.

d. Ekstrakcja z zastosowaniem powrotu. Zwiększenie liczby stopni w baterii ekstrakcyjnej pozwala dowolnie zwiększać czystość rafinatu. Natomiast skład ekstraktu pozostaje dość blisko związany ze składem surówki. Jest tu sytuacja analogiczna jak w dolnej części kolumny rektyfikacyjnej, gdzie opary opuszczające półkę zasilaną mają skład związany ze składem surówki. Aby wzbogacić skład ekstraktu należy dobudować dodatkową baterię ekstraktów (analogicznie do górnej części kolumny rektyfikacyjnej) jak przedstawiono na rys. VI-72. Z tej dodatkowej części

odchodzi bogaty ekstrakt. Natomiast zasilanie tej części odbywa się przez zawrócenie do baterii części oczyszczonego ekstraktu (analogicznie do częściowej deflegmacji, lub koncepcji powrotu w rektyfikacji).



Rys. VI-72. Ekstrakcja z zastosowaniem powrotu



Rys. VI-73. Bilans procesu z powrotem

Weźmy pod uwagę bilans kolumny destylacyjnej do oczyszczenia ekstraktu współpracującą z baterią ekstrakcyjną

$$E_1 = F + C = R_o + E + C = R_o + (E, C) \quad [\text{VI-167}]$$

gdzie E_1 — surowy ekstrakt opuszczający baterię, E — ekstrakt czysty odprowadzany, R_o — ekstrakt czysty zawracany, (E, C) — łączna suma rozpuszczalnika i ekstraktu czystego odprowadzonego. Wartość (R_o/E_1) to ustalony powrót.

Z reguły dźwigni otrzymamy zależność

$$\frac{E_1}{R_o} = \frac{(1, 2)}{(E_1, 2)} \quad [\text{VI-168}]$$

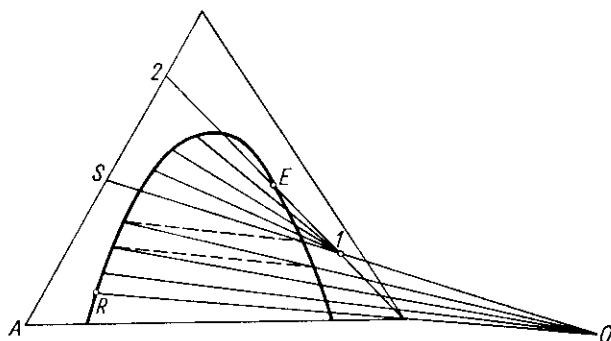
gdzie według rys. VI-73 punkt 2 oznacza skład czystego ekstraktu (R_o, E, F) , zaś 1 skład sumy $(E + C)$. Znając powrót (R_o/E) można stąd znaleźć położenie punktu 1 (skład EC).

Weźmy teraz pod uwagę bilans n — stopni odcinka „górnej” części baterii

$$E_{n+1} = R_n + (EC) \quad [\text{VI-169}]$$

Według reguły linii prostej promień przechodzący przez punkt 1 (skład EC) przecina krzywe graniczne w punktach odpowiadających składom R_n i E_{n+1} , czyli fazom między n -tym i $(n+1)$ -stopniom. A więc podaje współrzędne linii operacyjnej dla „górnej” części baterii.

Po znalezieniu więc punktu 1 wykreślamy z niego pęk promieni aż do składu surówki S . Punkt operacyjny i promienie dla „dolnej” części baterii znajdziemy w znany sposób. Obliczenie liczby stopni w każdej z części baterii odbywa się opisanym poprzednio sposobem (rys. VI-74).



Rys. VI-74. Obliczanie ekstrakcji z powrotem

Dyskusja wykazuje też wystąpienie minimum powrotu, który mieć będzie miejsce gdy któryś z promieni z punktu 1 pokryje się z cięciwą równowagi. Stanowi temu odpowiada graniczne położenie punktu 1, które można ustalić analogicznie jak przy określeniu granicznej wartości (C/S) w baterii bez powrotu.

e. Ekstrakcja selektywna. W przypadku gdy surówka zawiera składniki rozpuszczone A i B , celem ekstrakcji jest ich rozdzielanie. Proces prowadzi się według schematu podanego na rys. VI-75. Surówka (roztwór wody A i B) doprowadza się pośrodku baterii. W części „dolnej” ekstrahującej, doprowadza się rozpuszczalnik ograniczony O selektywnie działający na A . Opuszcza baterię roztwór wodny W bogaty w B . Do drugiego końca baterii (część myjąca) doprowadza się wodę W . W tej części składnik B częściowo wmyty rozpuszczalnikiem organicznym przechodzi do strumienia wodnego.

Bilans odcinka części myjącej przedstawia równanie

$$O \cdot y = O \cdot y_1 + W \cdot x \quad [VI-170]$$

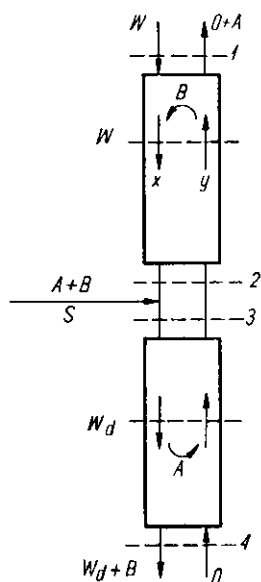
gdzie x, y — to zawartość składnika A w strumieniu wodnym (x) i organicznym (y).

Stąd otrzymujemy równanie linii operacyjnej dla cieczy myjącej

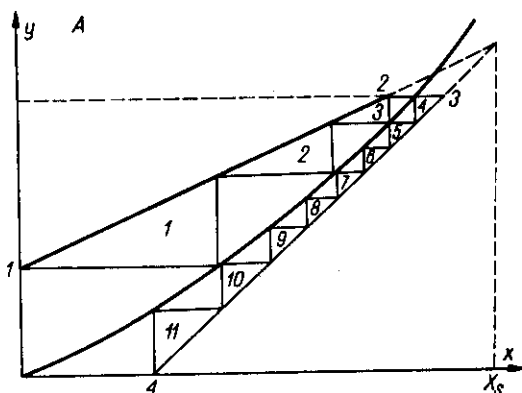
$$y = \left(\frac{W}{O}\right)x + y_1 \quad [\text{VI-171}]$$

gdzie y_1 — to zawartość A w ekstrakcie organicznym.

Równaniu temu odpowiada linia prosta (rys. VI-76) o nachyleniu $\left(\frac{W}{O}\right)$ — równym stosunkowi doprowadzanej wody myjącej W do rozpuszczalnika organicznego O i przecinającą oś y w punkcie 1.



Rys. VI-75. Ekstrakcja selektywna



Rys. VI-76. Stopnie ekstrakcji selektywnej

Analogicznie można ułożyć bilans składnika A w odcinku ekstrakcyjnej części baterii

$$W_d \cdot x = O \cdot y + W_d \cdot x_4 \quad [\text{VI-172}]$$

gdzie W_d — to przepływ wody w tej części baterii.

Ilości W i W_d są związane zależnością

$$W_d = W + S \quad [\text{VI-173}]$$

gdzie S — ilość wody w surówce.

Stąd otrzymuje się równanie linii operacyjnej w tej części baterii

$$y = \frac{W_d}{O}(x - x_4) \quad [\text{VI-174}]$$

Odpowiada temu linia prosta o nachyleniu (W_d/O) i przecinająca oś x — w punkcie 4.

Równanie bilansu całej baterii ma postać

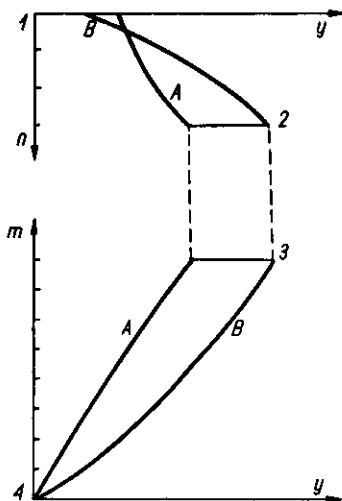
$$S \cdot x_s = W_d \cdot x_4 + O \cdot y_1 \quad [\text{VI-175}]$$

Rozwiązując ze sobą dwa równania linii operacyjnych przy uwzględnieniu zależności między W i W_d , oraz bilansu całej baterii otrzymamy $x = x_s$, a więc obie linie operacyjne przecinają się w punkcie odpowiadającym składowi surówki.

O ile położenie punktu 1 i 4 obu linii operacyjnych jest określone, to nie znamy z góry końca 2 i 3 tych linii. Stwierdzić tylko można, że musi być $y_2 = y_3$ (skład fazy organicznej nie ulega zmianie przy przejściu z jednej do drugiej części baterii). Wyniknie to dopiero z obliczeń stopni. Zakładając, że rozpuszczalność A nie zależy od zawartości B w układzie można na takim wykresie przedstawić linie równowagi (rys. VI-76). Następnie można według znanej zasady rysować schodki między liniami operacyjnymi równowagi.

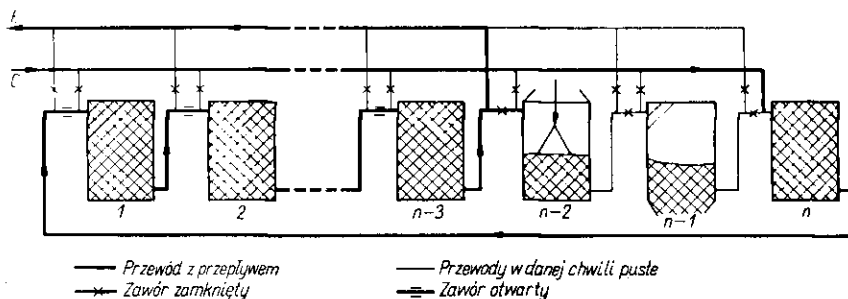
Wyniki zależności składów od numeru półki w jednej i drugiej części baterii można przedstawić na wykresie dla składników A (rys. VI-77). Analogiczną procedurę prowadzimy dla składników B , w oparciu o dane rozpuszczalności tego składnika (osobny wykres typu rys. VI-76). Roz-

Rys. VI-77. Obliczanie ekstrakcji selektywnej



wiązanie polega na znalezieniu takiego numeru półki w jednej i w drugiej części baterii, gdzie będzie zarówno dla A jak i B $y_2 = y_3$. Oznacza to znalezienie przekrojów 2 i 3. Stąd wynika liczba stopni w każdej części tej baterii.

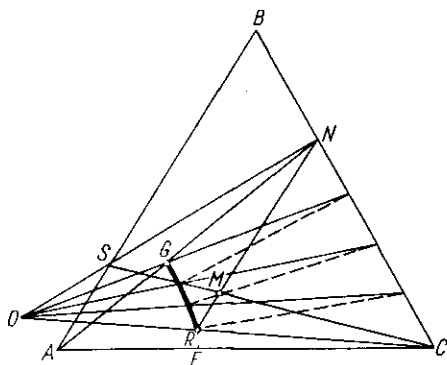
f. Ługowanie stopniowane. Ługowanie stopniowane prowadzi się w bateriach (rys. VI-78). Zbiornik tej baterii załadowany jest fazą stałą, przez którą przepływa rozpuszczalnik C. Zasada przeciwpądu jest zachowana nie przez kłopotliwy ruch ciała stałego lecz przez stopniowe przełączenie zawartości miejsc wlotu rozpuszczalnika i odbioru ekstraktu. Jednocześnie



Rys. VI-78. Ługowanie przeciwpądowe

włączone są 2 zbiorniki: ładowany i wyladowany. Po pewnym czasie przełącza się wlot rozpuszczalnika do załadowanego aparatu. Jednocześnie przesuwają miejsce odbioru ekstraktu. W ten sposób uzyskuje się taki efekt jakoby faza stała poruszała się przeciwpądowa, stopniowa względem cieczy.

Jedną fazę stanowi tu płynący roztwór, drugą jest ciało stałe, wraz z cieczą nieruchomą, zawartą w jego porach. Jeżeli uda się nam określić zawartość tej cieczy martwej i jej skład, wówczas otrzymamy znany wy-



Rys. VI-79. Obliczanie ługowania przeciwpądowego

kres „równowagi” (rys. VI-79). Składy takiej „fazy” stałej podaje krzywa FG , składy zaś roztworu będącego w równowadze z nią odcinek CN (N — to skład roztworu nasyconego). Również w porach jest zawarty ten sam roztwór, więc odcinki wskazujące równowagę między roztworem

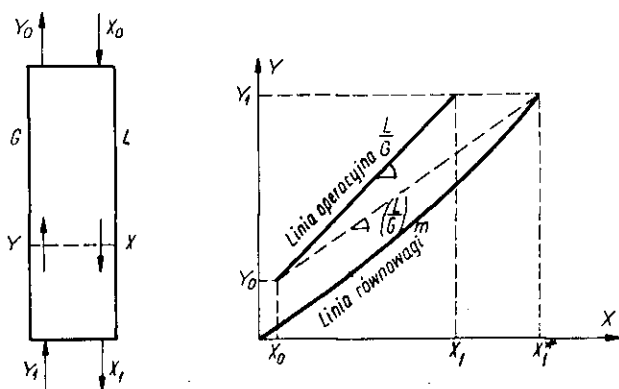
i fazą stałą, są przedłużeniem promieni z punktu A , między liniami GF i NC .

Rozwiązanie liczby stopni jest dalej analogiczne jak dla ekstrakcji ciecz-ciecz. Znając stosunek ilości surówki S i jej skład, do użytego rozpuszczalnika określamy regułą dźwigni punkt M . Dalej mając wymagania co do ekstraktu (lub rafinatu R), znajdziemy regułą linii prostej punkty R . Następnie według znanego sposobu znajdziemy punkt operacyjny O . Dalej prowadząc promień z tego punktu podobnie jak dla ekstrakcji ciecz-ciecz znajdziemy kolejne stany na stopniach ekstrakcyjnych.

3. Absorpcja stopniowana

a. Bilans absorpcji. Przez kolumnę absorpcyjną przepływa gaz obojętny z natężeniem G , a z góry splywa rozpuszczalnik z natężeniem L .

Zawartość składnika absorpcyjnego w gazie wlotowym wyrażamy jako Y_1 kg na 1 kg gazu obojętnego. W gazie zaś odlotowym jest: Y_0 kg/kg.



Rys. VI-80. Absorpcja stopniowana

Analogicznie w cieczy wlotowej zawartość tego składnika wynosi X_0 kg/kg rozpuszczalnika (przy czystym rozpuszczalniku $X_0 = 0$, zaś w roztworze odlotowym jest X_1 . W dowolnym przekroju kolumny składy faz wynoszą X i Y (rys. XI-80).

Bilans składnika absorbowanego dla całego aparatu przedstawia równanie

$$L \cdot X_0 + G Y_1 = L \cdot X_1 + G Y_0 \quad [\text{VI-175a}]$$

Analogicznie dla odcinka kolumny otrzymamy

$$L(X - X_0) = G(Y - Y_0) \quad [\text{VI-176}]$$

Skąd otrzymamy równanie zależności między składem jednej i drugiej fazy w dowolnym przekroju aparatu

$$Y = \frac{L}{G} (X - X_0) + Y_0 \quad [\text{VI-177}]$$

Odpowiada temu na wykresie linia prosta o nachyleniu równym (L/G). Ten stosunek cieczy do gazu odgrywa podobną rolę jak powrót w rektyfikacji.

Nie może on też być dowolnie mały, ale jak widać (rys. VI-80) osiąga on wartość minimalną (przy danym X_0, Y_0, Y_1) gdy górny koniec linii operacyjnej przetnie linię równowagi absorpcyjnej przy $Y = Y_1$.

Oznacza to stan graniczny osiągnięcia równowagi w dolnej części kolumny. Widoczne jest, że to minimum (L/G)_m wynosi

$$\left(\frac{L}{G}\right)_m = \frac{X_1 - X_0}{X_1^* - X_0} \quad [\text{VI-178}]$$

gdzie: X_1^* — oznacza roztwór będący w stanie równowagi z gazem wlotowym o składzie Y_1 .

Proces rzeczywisty wymaga zatem większych wartości L/G od tego minimum, gdyż ogólnie biorąc proces absorpcji może być prowadzony różnymi sposobami. Jeden z nich polega na zasadzie przeciwprądu stopniowanego w kolumnach półkowych o budowie podobnej do kolumny rektyfikacyjnej. Sposób ten jak będzie później umotywowane jest aktualny w przypadku gdy główne opory podczas wędrówki składnika absorbowanego występują po stronie cieczy, co ma miejsce w przypadku słabej rozpuszczalności tego składnika. Na kolumnach półkowych pracujących na zasadzie barbotażu ciecz jest bowiem intensywnie mieszana przez przepływające przez nią pęcherzyki gazu.

b. Określenie liczby pól przy absorpcji. W przypadku absorpcji stopniowanej, można też zdefiniować półkę teoretyczną. Fazy opuszczają ją osiągając stan równowagi. Stąd zależności między składami tych faz daje linia równowagi absorpcyjnej. Natomiast zależność między składami faz w przekrojach między półkami określa, jak wiemy, linia operacyjna. Stąd też schodki między linią operacyjną i linią równowagi wyznaczać będą kolejne półki teoretyczne (rys. VI-81).

Obliczenia liczby n -stopni przeprowadza się zwykle dla kilku wartości L/G większych od (L/G)_m i na zasadzie badania kosztów produkcyjnych i inwestycyjnych określa się optimum liczby pól.

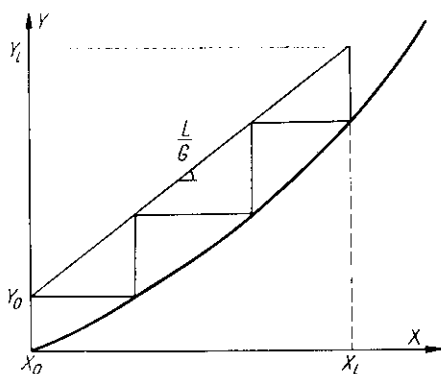
W przypadku gdy linia równowagi w zakresie nas interesującym ma przebieg prostoliniowy, a więc da się przedstawić równaniem

$$Y = m \cdot X \quad [\text{VI-179}]$$

można teoretycznie ustalić zależność między n , L/G , m otrzymując

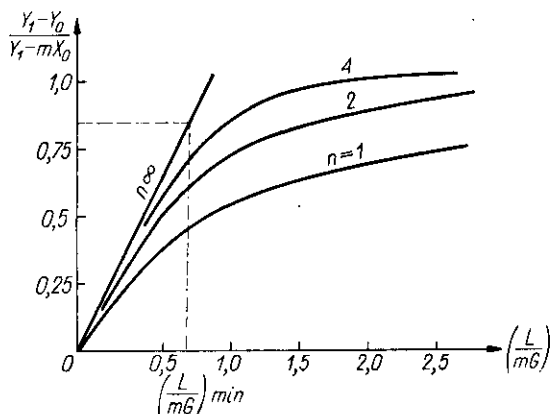
$$\frac{Y_1 - Y_0}{Y_1 - mX_0} = \frac{\left(\frac{L}{mG}\right)^{n+1} - \frac{L}{mG}}{\left(\frac{L}{mG}\right)^{n+1} - 1} \quad [\text{VI-180}]$$

Równanie to umożliwia obliczenie liczby n -pólek przy znanych założeniach. Lewa strona równania oznacza stosunek zmiany rzeczywistej składu gazu ($Y_1 - Y_0$) do teoretycznie możliwej ($Y_1 - mX_0$), a więc jest miarą stopnia absorbowania.



Rys. VI-81. Obliczanie absorpcji stopniowanej

Ponieważ równanie to jest uwikłane względem n — najlepiej jest posługiwać się reprezentującym je wykresem (rys. VI-82). Przy określonym stopniu absorbowania znajdziemy stąd łatwo $(L/G)_{\min}$ (przy którym $n \rightarrow \infty$), a dalej łatwo odczytywać, n -liczbę pólek jako funkcję (mL/G) , a więc także jako funkcję L/G .



Rys. VI-82. Wykres zależności n od L/G

Wzór [VI-180] jest nieokreślony gdy przypadkowo jest $(L/mG) = 1$. Wtedy według metody Hospitala iloraz jest równy stosunkowi pochodnych. Po zróżnicowaniu licznika i mianownika prawej strony [VI-180] otrzymamy po podzieleniu tych pochodnych

$$\frac{Y_1 - Y_0}{Y_1 - m X_0} = \frac{n}{n+1} \quad [\text{VI-181}]$$

c. Sprawność półek absorpcyjnych. Ze sprawności danej półki można definiować problem jak przy rektyfikacji jako stosunek wzbogacenia danej fazy na półce rzeczywistej do wzbogacenia jakie miałyby miejsce na półce teoretycznej. Odnosząc to do fazy gazowej mamy

$$E_g = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n^* - Y_{n-1}} \quad [\text{VI-182}]$$

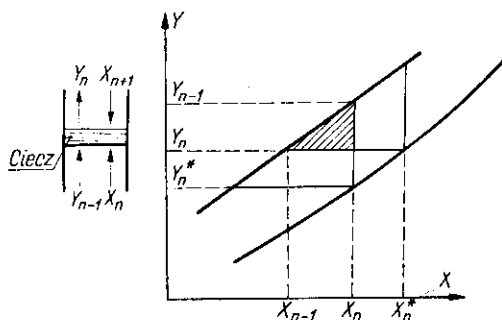
gdzie Y_n^* — to gaz jaki byłby w równowadze z cieczą opuszczającą półkę.

Odnosząc to do fazy ciekłej mamy

$$E_c = \frac{X_{n+1} - X_n}{X_{n+1} - X_n^*} \quad [\text{VI-183}]$$

gdzie X_n^* to ciecz jaka byłaby w równowadze z gazem opuszczającym półkę.

Znaczenia tych faz na półce i na wykresie podano na rys. VI-83. Zakreskowany schodek odpowiada półce rzeczywistej.



Rys. VI-83. Interpretacja sprawności półki

Miedzy tymi sprawnościami zachodzi związek analogicznych przy rektyfikacji

$$E_g = \frac{E_c}{E_c + \frac{mG}{L}(1 - E_c)} \quad [\text{VI-184}]$$

Również aktualne jest tu wyprowadzone na zasadzie prawa przenikania masy formuła i sprawność półki

$$E_g = 1 - e^{-n} \quad [\text{VI-185}]$$

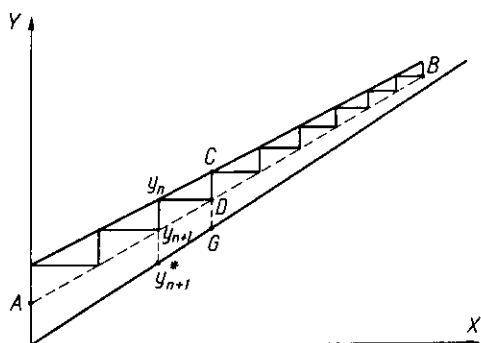
gdzie n — wykładnik empiryczny (analogiczny dla E_c).

Dla półek kapslowych aktualna jest empiryczna zależność

$$n = \frac{h}{\left(4,67 + \frac{11}{H \cdot P}\right) \mu^{0,68} \cdot w^{0,33}} \quad [\text{VI-186}]$$

gdzie h — wysokość cieczy na półce w cm, P — ciśnienie w ata, H — współczynnik prawa Henry'ego ($c = H \cdot p$) Kmol/ata·m³), μ — lepkość cieczy w cP, zaś w — szerokość wycięć w kapslach cm.

Rys. VI-84. Obliczanie
półek rzeczywistych
przy absorpcji



Ponieważ kolumny półkowe stosuje się w przypadku słabej rozpuszczalności składnika absorbowanego, stąd wartości H — są małe, co daje w wyniku małe wartości n — niskie sprawności. Często są one rzędu tylko kilku procent. Stąd też problem sprawności posiada dla absorpcji duże znaczenie.

Po określeniu sprawności kolejnych półek np. E_g , można określić linię pomocniczą (jak przy rektyfikacji). Jej pionowa odległość od linii operacyjnej do odległości między linią równowagi i operacyjną są równe sprawnościom (stosownie do definicji sprawności [VI-182]. Stąd schodki między linią operacyjną i tą linią pomocniczą określają półki rzeczywiste (rys. VI-84).

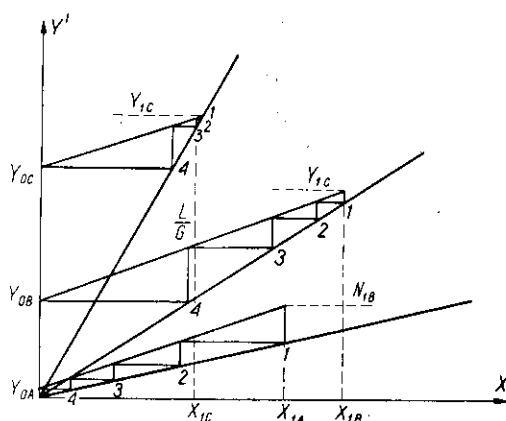
d. Absorpcja wieloskładnikowa stopniowana. Dla kolejnych składników zawartych w gazie obojętnym, można przedstawić przebieg linii operacyjnych następująco:

$$Y_A = \frac{L}{G} (X_A - X_{oA}) + Y_{oA} \quad [\text{VI-187}]$$

$$Y_B = \frac{L}{G}(X_B - X_{OB}) + Y_{OB} \quad [\text{VI-188}]$$

$$Y_C = \frac{L}{G}(X_C - X_{OC}) + Y_{OC} \quad \text{itd.} \quad [\text{VI-189}]$$

Wskazuje to, że linie operacyjne mają jednakowe nachylenia (L/G), a więc są równoległe (rys. VI-85).



Rys. VI-85. Obliczanie absorpcji wieloskładnikowej

Przebieg linii równowagi może być określony doświadczalnie. O ile jest aktualna prostoliniowość wówczas przedstawia je (w danej temperaturze) równania

$$Y_A = m_A X_A \quad [\text{VI-190}]$$

$$Y_B = m_B X_B \quad [\text{VI-191}]$$

$$Y_C = m_C X_C \quad [\text{VI-192}]$$

Przedstawia je zatem pęk promieni z początku układów o nachyleniu m_A , m_B , m_C . Schodki między liniami operacyjnymi, liniami równowagi oznaczają półki teoretyczne. Liczba tych stopni powinna być jednakowa dla każdego składnika.

Zwykle dane są (L/G), skład gazu surowego Y_{1A} , Y_{1B} , Y_{1C} , skład rozpuszczalnika (zwykle $X_{OA} = X_{OB} = X_{OC} = 0$) oraz wymaganie co do stopnia wymycia jednego ze składnika np. A czyli Y_{OA} . Dla tego składnika A możemy wtedy od razu wykreślić linię operacyjną i znaleźć liczbę półek. Dla pozostałych składników (metodą prób i błędów) należy tak umieścić linie operacyjne (równoległe do linii dla A) w zakresie znanej wartości Y_1 , aby dla każdego składnika otrzymać tę samą liczbę schodków.

W wyniku tego znajdziemy zawartość tych składników Y_{OB} , Y_{OC} w gazach odlotowych, a więc i stopień ich wymycia.

Ustalone linie operacyjne wyznaczają również pełny skład roztworu otrzymanego (X_{1A} , X_{1B} , X_{1C}).

Analogiczna procedura mieć będzie też miejsce przy większej liczbie składników.

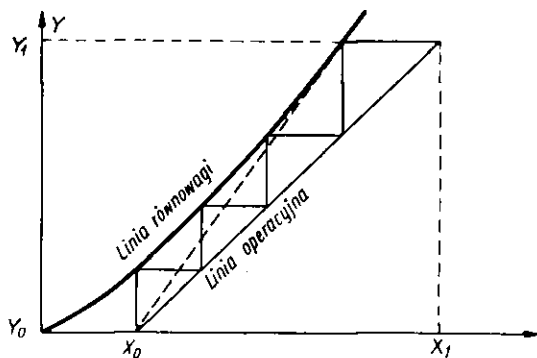
Wobec prostoliniowego przebiegu linii równowagi możliwe jest też obliczenie analogiczne oparte na równaniu [VI-180] lub wykresie (rys. VI-82). Dla składnika dla którego dana jest wartość Y_o na zasadzie znajomości (L/G), m_A , Y_{OA} — oblicza się liczbę pól n -, a następnie ten sam wzór lub wykres dla składnika B i C pozwala określić zawartość Y_{OB} , Y_{OC} .

Za pomocą równań operacyjnych kolejnego składnika, znajdziemy stąd zawartości X_{1A} , X_{1B} , X_{1C} w roztworze.

e. Desorpcja stopniowana. Celem tego procesu jest wymycie składnika rozpuszczonego w cieczy za pomocą gazu obojętnego (odgazowanie, szczególnie przypadek destylacji z parą wodną gdy składnik rozpuszczony jest gazem).

W zasadzie proces jest analogiczny do absorpcji tylko że linia operacyjna jest tu położona pod linią równowagi. Zwykle też podany jest skład roztworu surowego X_1 oraz skład roztworu odlotowego X_o . Również znany jest skład gazu wlotowego Y_o (najczęściej jest to gaz czysty, więc $Y_o = 0$). A zatem odwrotnie niż to ma miejsce przy absorpcji, w górnej części kolumny fazy są bogate a składnik wymywany, a w części dolnej — ubogie.

Rys. VI-86. Obliczanie desorpcji stopniowanej



Zależnie od stosunku (L/G) wyniknie skład gazu odlotowego Y_1 . Również i tu występuje graniczna wartość (L/G) maksymalna (rys. VI-86). Schodki wykreślone między linią operacyjną i linią równowagi oznaczają tu również półki teoretyczne desorbera.

VII. PROCESY NATURY KINETYCZNEJ

1. Prawo przenikania masy

a. Równania dyfuzji. Warunkiem dyfuzji jest występowanie gradientu stężenia z odległością (dC/dx), składnika dyfundującego analogicznie, jak występowanie gradientu temperatury było warunkiem przewodzenia ciepła. W kierunku ruchu tego składnika stężenie musi maleć czyli gradient stężeń jest ujemny.

Według teorii kinetycznej gradient ten można przedstawić następująco

$$-\frac{dC_A}{dx} = \beta C_A \cdot C_B (U_A - U_B) \quad [\text{VII-1}]$$

gdzie C_A , C_B — stężenie molowe składników U_A , U_B — prędkości liniowe przepływu tych składników, β — współczynnik.

Składnik B może być nieruchomy, lub też może dyfundować w kierunku przeciwnym do dyfuzji A . W przypadku szczególnym (np. do destylacji) dyfuzji dwukierunkowej i równomolowej składnika A i B , molowe prędkości przepływu (mole/sek \cdot m²) będą jednakowe

$$N_A = -N_B \quad [\text{VII-2}]$$

Biorąc pod uwagę, że prędkość molowa jest związana z prędkością liniową U i stężeniem molowym w ten sam sposób jak prędkość masowa z prędkością liniową i gęstością, mamy

$$N_A = U_A \cdot C_A \quad [\text{VII-3}]$$

$$N_B = U_B \cdot C_B \quad [\text{VII-4}]$$

Stąd po przedstawieniu do równania kinetycznego otrzymamy gradient

$$\frac{dC_A}{dx} = \beta N_A \cdot (C_A + C_B) \quad [\text{VII-5}]$$

Następujące wyrażenie jest definiowane jako współczynnik dyfuzji

$$D = \frac{1}{\beta(C_A + C_B)} \quad [\text{VII-6}]$$

Stąd otrzymamy równanie prędkości molowej dyfuzji dwukierunkowej, równomolowej

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dx} \quad [\text{VII-7}]$$

Równanie to można scałkować dla procesu ustalonego w czasie i płaskiej warstwy ($N_A = \text{const}$). Wówczas stałym będzie również gradient (dC_A/dx), a więc można go zastąpić ilorazem różnicowym $(C_{A2} - C_{A1})x$, a więc po zmianie znaku

$$N_A = \frac{D}{x} (C_{A1} - C_{A2}) \quad [\text{VII-8}]$$

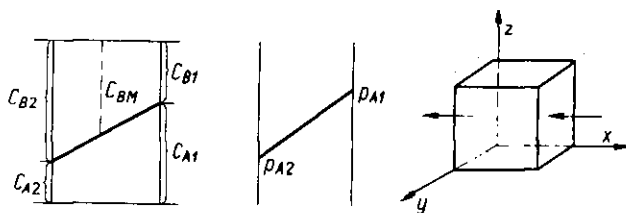
W przypadku fazy gazowej wygodniej jest operować ciśnieniem cząstkowym p — zamiast stężenia molowego. Wielkości te są ze sobą związane równaniem stanu gazu doskonałego

$$C = \frac{p}{RT} \quad [\text{VII-9}]$$

Stąd dla dyfuzji ustalonej w gazie mamy

$$N_A = \frac{D}{RT \cdot x} (p_{A1} - p_{A2}) \quad [\text{VII-10}]$$

W równaniach [VII-8], [VII-10] przez p_{A1} i C_{A1} określamy zawartości składnika A w jednym miejscu, zaś przez p_{A2} , C_{A2} w drugim odległym o x , w kierunku ruchu składnika A (rys. VII-1).



Rys. VII-1. Interpretacja dyfuzji

Może się jednak zdarzyć, że składnik B jest nieruchomy, a tylko A dyfunduje. Jest to przypadek dyfuzji jednokierunkowej. W tym przypadku będzie $U_B = 0$, skąd równanie kinetyczne sprowadzi się do postaci

$$\frac{-dC_A}{dx} = \beta C_A C_B \cdot U_A = \beta N_A C_B \quad [\text{VII-11}]$$

Po uwzględnieniu definicji współczynnika dyfuzji [VII-6] otrzymamy równanie różniczkowe dyfuzji jednokierunkowej

$$N_A = -D \left(\frac{C_A + C_B}{C_B} \right) \cdot \frac{dC_A}{dx} \quad [\text{VII-12}]$$

Tylko w przypadku układu rozcieńczzonego względem A, gdy $C_A \ll C_B$, ułamek w nawiasie będzie bliski jedności, skąd równanie to sprowadza się do postaci aktualnej przy dyfuzji dwukierunkowej.

W przypadku procesu ustalonego w czasie ($N_A = \text{const}$) równanie to można scałkować jeżeli założymy, że suma ($C_A + C_B$) jest stałą, co jest spełnione przy dyfuzji gazowej, a w przybliżeniu i ciekłej.

$$C_A + C_B = \text{const.} \quad dC_A = -dC_B \quad [\text{VII-13}]$$

Stąd po zastąpieniu dC_A w równaniu różniczkowym przez $-dC_B$ i scałkowanie dla płaskiej warstwy

$$N_A = D \frac{C_A + C_B}{x} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} \quad [\text{VII-14}]$$

Wprowadzając definicję średniej logarytmicznej stężeń składnika nieruchomego

$$C_{BM} = \frac{C_{B2} - C_{B1}}{\ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}}} \quad [\text{VII-15}]$$

Oraz uwzględniając, że w wyniku stałości sumy ($C_A + C_B$) będzie

$$C_{B2} - C_{B1} = C_{A1} - C_{A2} \quad [\text{VII-16}]$$

Otrzymamy równanie scałkowane prędkości molowej dyfuzji jednokierunkowej

$$N_A = \frac{D}{x} \left(\frac{C_A + C_B}{C_{BM}} \right) (C_{A1} - C_{A2}) \quad [\text{VII-17}]$$

Uwzględniając zależność między C i p dla fazy gazowej otrzymamy

$$N_A = \frac{DP}{RTx} (p_{A1} - p_{A2}) \quad [\text{VII-18}]$$

Na zasadzie poznanych równań różniczkowych prędkości molowej dyfuzji można też wyprowadzić zależności dla dyfuzji nieustalonej w czasie. Weźmy pod uwagę prostopadłościan elementarny o krawędziach dx , dy , dz (rys. VII-1). W kierunku osi x dopływa do niego według równania [VII-7] w czasie różniczkowym $d\tau$ masa

$$dM_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} (dy dz) d\tau \quad [\text{VII-19}]$$

gdzie $(dy dz)$ powierzchnia przez którą dyfunduje składnik.

W przeciwległej powierzchni odpływa analogiczna masa

$$dM_{x+dx} = -D \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dx \right] dy dz d\tau \quad [\text{VII-20}]$$

Różnica tych mas gromadzi się w elemencie

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx dy dz \cdot d\tau \quad [\text{VII-21}]$$

Analogicznie można wyrazić masy nagromadzone ze składowych strumienia w kierunku osi z i y . Suma tych mas przedstawia się następująco:

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) dx dy dz d\tau \quad [\text{VII-22}]$$

Masa nagromadzona powoduje wzrost stężenia nagromadzonego składnika $(\partial C / \partial \tau) d\tau$. Przy pomocy tego wzrostu stężenia można też wyrazić masę nagromadzoną

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \tau} \right) \cdot dx dy dz d\tau \quad [\text{VII-23}]$$

Przyrównując obydwa wyrażenia na masę nagromadzoną otrzymamy ogólne równanie różniczkowe dyfuzji nieustalonej

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad [\text{VII-24}]$$

lub w notacji wektorowej

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \nabla^2 C \quad [\text{VII-25}]$$

Dla jednokierunkowej dyfuzji (w kierunku osi x), równanie to sprowadza się do postaci

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [\text{VII-26}]$$

Całkowanie tego równania stanowi osobny problem, zależny od warunków brzegowych i będzie rozpatrywany osobno.

b. Współczynniki dyfuzji. Z równań dyfuzji wynika miano współczynnika D — m^2/s , a więc identyczne jak dla lepkości kinetycznej ν i współczynnika przewodnictwa temperaturowego α . Należy jednak zauważyć, że współczynnik dyfuzji odnosi się do dwóch składników (dyfuzja A w B , lub B w A), a nie jest własnością jednego tylko składnika.

Teoria kinetyczna dla gazów pozwala na pewne uogólnienia. Stosuje się równania półteoretyczne (Gillilanda)

$$D_{AB} = \frac{0,0043 \cdot T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P [V_A^{1/3} + V_B^{1/3}]^2} \quad [\text{VII-27}]$$

gdzie D — w cm^3/s , T — $^\circ\text{K}$, M_A , M_B — to masy molowe, P — ciśnienie w ata, V_A i V_B to objętości molowe w odpowiadających sobie szczególnych stanach (w temperaturach wrzenia), obliczone addytywnie z udziałów atomowych (tabl. XVI).

Tablica XVI

Objętości atomowe i molowe

Cl	24,6	N w aminach I rz.	10,5	H ₂	14,3	N ₂ O	36,4
Br	27,0	N „ II rz.	12,0	O ₂	15,6	NH ₃	25,6
I	37,0	O w estrach metylowych	9,1	N ₂	31,2	H ₂ O	18,9
H	3,7	O w eterach	9,9	Powietrze	29,9	H ₂ S	32,9
C	14,8	O w eterach wyższych	11,0	CO	30,7	COS	51,5
S	25,6	O w kwasach	12,0	CO ₂	34,0	Cl ₂	48,4
O	7,4	pierścień benzenowy	15,0	SO ₂	44,8	Br ₂	53,2
N	15,6	„ naftalenowy	30,0	NO	23,6	I ₂	71,5

Stosuje się też nieco inne równanie (Arnolda)

$$D_{AB} = \frac{0,00837 \cdot T^{5/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P [V_A^{1/3} + V_B^{1/3}]^2 (T + S_{AB})} \quad [\text{VII-28}]$$

gdzie S_{AB} zależy od stałych Sutherlanda

$$S_{AB} = F \sqrt{S_A \cdot S_B} \quad [\text{VII-29}]$$

przy czym współczynnik F jest zawarty w granicach od 0,8 do 1 i zależy od stosunku (V_A/V_B), a wartości jego można odczytać w tabl. XVII.

Tablica XVII

Wartości F w równaniu współczynnika dyfuzji

V_A/V_B	1	2	3	4	6	8	10
F	1	0,98	0,95	0,92	0,87	0,84	0,80

Z równań tych wynika, że współczynnik D jest odwrotnie proporcjonalną do ciśnienia — a więc iloczyn ($D \cdot P$) nie zależy od ciśnienia.

Wpływ temperatury najlepiej określać z równania drugiego

$$\frac{D}{D_1} = \left(\frac{T}{T_1} \right)^{5/2} \frac{(T_1 + S_{AB})}{(T + S_{AB})} \quad [\text{VII-30}]$$

gdzie D_1 — odnosi się do temperatury T_1 , zaś D do temperatury T .

W przypadku mieszanin gazowych gdy chodzi o współczynnik dyfuzji składnika A przez nieruchomą mieszaninę M — złożoną ze składników B, C, D, \dots według teorii kinetycznej, gradient dC_A/dx wyraża

$$-\frac{dC_A}{dx} = \beta_{AB} C_A C_B (U_A - U_B) + \beta_{AC} C_A C_C (U_A - U_C) + \dots \quad [\text{VII-31}]$$

Ale jeżeli składniki B, C, D są nieruchome, wtedy jest

$$U_B = U_C = U_D = \dots 0, \text{ więc} \\ -\frac{dC_A}{dx} = N_A (\beta_{AB} C_B + \beta_{AC} C_C + \dots) \quad [\text{VII-32}]$$

Współczynnik dyfuzji składnika A względem B , określa równanie

$$D_{AB} = \frac{1}{\beta_{AB}(C_A + C_i)} \quad [\text{VII-33}]$$

gdzie C_i to suma stężenia składników nieruchomych ($C_B + C_C + C_D + \dots$).

Analogicznie można definiować współczynnik D_{AC}, D_{AD} . Stąd otrzymamy

$$-\frac{dC_A}{dx} = \frac{N_A}{C_A + C_i} \left(\frac{C_B}{D_{AB}} + \frac{C_C}{D_{AC}} + \frac{C_D}{D_{AD}} + \dots \right) \quad [\text{VII-34}]$$

Równanie prędkości dyfuzji ma znaną postać

$$N_A = -D_{AM} \left(\frac{C_A + C_i}{C_i} \right) \frac{dC_A}{dx} \quad [\text{VII-35}]$$

gdzie D_{AM} — współczynnik dyfuzji składnika względem mieszaniny.

Stąd porównując ostatnią dwa równania mamy

$$D_{AM} = \frac{C_i}{\frac{C_B}{D_{AB}} + \frac{C_C}{D_{AC}} + \frac{C_D}{D_{AD}}} \quad [\text{VII-36}]$$

Ale stosunek $C_B/(C_A + C_i)$ to ułamek molowy y_B składnika B w mieszaninie. Analogicznie można określić y_A, y_C, y_D, \dots . Stąd otrzymamy równanie (Wilke)

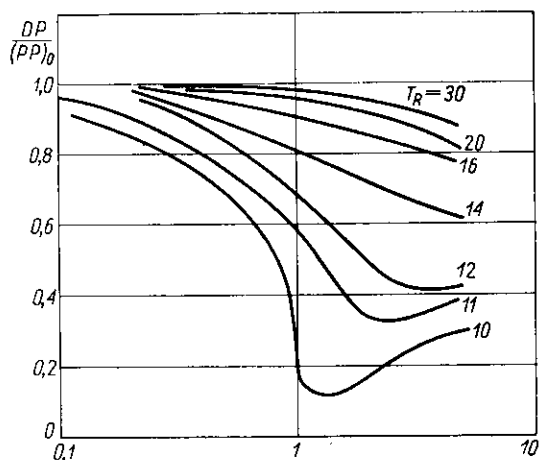
$$D_{AM} = \frac{1 - y_A}{\frac{y_B}{D_{AB}} + \frac{y_C}{D_{AC}} + \frac{y_D}{D_{AD}}} \quad [\text{VII-37}]$$

Pod wyższymi ciśnieniami, uwidoczni się już wpływ ciśnienia na wartość iloczynu ($D \cdot P$). Stosunek iloczynu (DP) w danych warunkach wysokiego ciśnienia P i temperatury T do iloczynu (DP)₀ w tej temperaturze i pod niskim ciśnieniem ($P \simeq 0$) może być przedstawiony jako funkcja uogólnienia parametrów zredukowanych T_R, P_R (rys. VII-2).

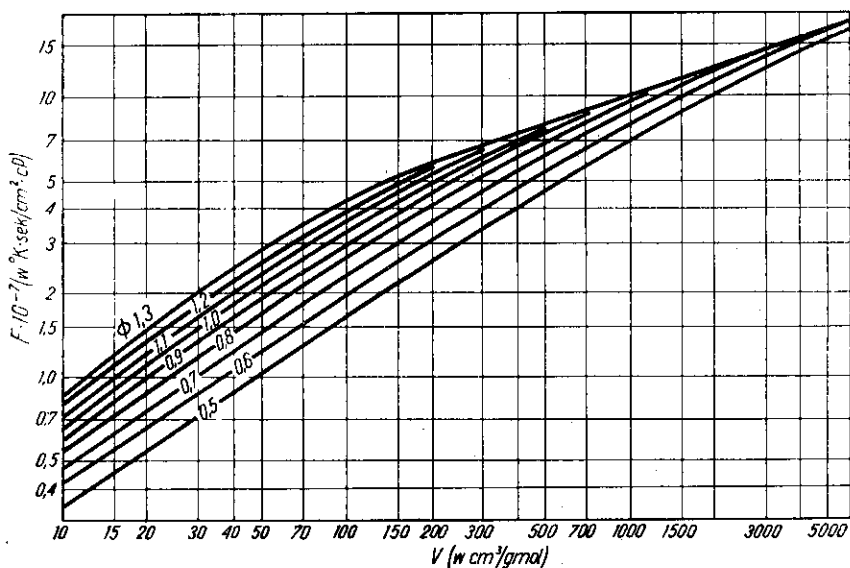
W przypadku cieczy umotywowano teoretycznie wpływ temperatury na współczynnik dyfuzji w cieczech, a mianowicie

$$\frac{T}{D \cdot \mu} = F \quad [\text{VII-38}]$$

gdzie μ — lepkość cieczy w temperaturze T , zaś F jest wartością charakterystyczną dla danego układu.



Rys. VII-2. Poprawka ciśnienia dyfuzji



Rys. VII-3. Funkcja F dyfuzji w cieczech

Stąd zależności między współczynnikami dyfuzji D i D_1 w temperaturach T i T_1 wyrażą się następująco:

$$D_1 = D \frac{T_1}{T} \frac{\mu}{\mu_1} \quad [\text{VII-39}]$$

Charakterystyczna wartość F jest funkcją uogólnioną dwóch parametrów Φ i V (rys. VII-3) gdzie V — objętość molowa składnika dyfundującego w warunkach wymienionych i obliczana addytywnie z udziałów atomowych (tabl. XVI). Wartość Φ jest charakterystyczna dla danej cieczy (w której dyfunduje składnik). Dla wody jest $\Phi = 1$. Dla innych cieczy Φ możemy znaleźć dysponując przynajmniej jedną daną współczynnika D dla dyfuzji dowolnego składnika w tej cieczy.

c. Równanie różniczkowe przenikania masy. W przypadku przepływu płynu ma miejsce poza dyfuzją również konwekcja masy, co określamy łącznie przenikaniem masy.

Można w tym przypadku wyprowadzić równanie rozpatrując różniczkowy prostopadłościan (rys. VII-1). W kierunku osi x — dopływa płyn z prędkością objętościową $U_x(dy dz)$. W ciągu czasu $d\tau$ dopływa więc objętość płynu $U_x(dy dz)d\tau$. Jeżeli zaś stężenie składnika nas interesującego jest C — wówczas masa tego składnika jaka dopływała ze strumieniem jest równa $C \cdot U_x dy dz d\tau$. Składnik ten jednak również dyfunduje, przy czym według rozpatrywanych równań dyfuzji masa, która w czasie $d\tau$ będzie przedyfundowała — $D(dC/dx)(dy dz)d\tau$. Łącznie zatem dopływa (przez przepływ i dyfuzję)

$$C \cdot U_x dy dz d\tau + \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} dy dz d\tau \right) \quad [\text{VII-40}]$$

Analogicznie z drugiej strony w kierunku osi x odpływa

$$\left[C \cdot U_x + \frac{\partial(U_x C)}{\partial x} dx \right] dy dz d\tau - D \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \right] dy dz d\tau \quad [\text{VII-41}]$$

Różnica tych pozycji to masa składnika nagromadzona w elemencie

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cdot dx dy dz d\tau - \frac{\partial(U_x C)}{\partial x} dx dy dz d\tau \quad [\text{VII-42}]$$

Analogiczna masa gromadzi się ze składowych strumieni w kierunku osi z i y dając w sumie masę ogólną

$$\left\{ D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - \left[\frac{\partial(U_x C)}{\partial x} + \frac{\partial(U_y C)}{\partial y} + \frac{\partial(U_z C)}{\partial z} \right] \right\} dx dy dz d\tau \quad [\text{VII-43}]$$

Masa ta powoduje wzrost stężenia składnika w tym elemencie $(\partial C/\partial \tau)d\tau$. Za pomocą tego wzrostu można tę masę wyrazić równaniem następującym:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right) d\tau \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad [\text{VII-44}]$$

Przyrównując obydwie wyrażenia na tę masę otrzymamy równanie różniczkowe przenikania masy

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = \left[\frac{\partial(U_x C)}{\partial x} + \frac{\partial(U_y C)}{\partial y} + \frac{\partial(U_z C)}{\partial z} \right] + \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad [\text{VII-45}]$$

lub notacji wektorowej

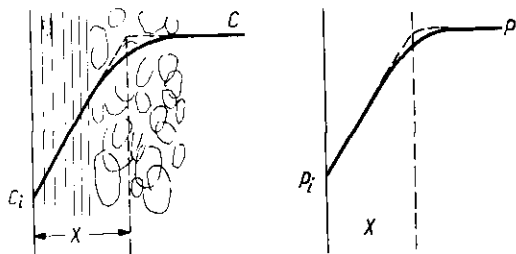
$$D\nabla^2 C = \nabla \cdot C\vec{U} + \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad [\text{VII-46}]$$

Równanie to można całkować tylko w pewnych szczególnych sytuacjach geometrycznych i dla ruchu laminarnego. W przypadkach znacznie ważniejszego ruchu burzliwego opieramy się z konieczności na danych empirycznych.

d. Równania doświadczalne przenikania masy. Jeżeli stężenie składnika przenikającego w płynie wynosi C — zaś na powierzchni międzyfazowej (miejsce styku tego płynu z płynem drugim) jest C_i — wówczas prędkości molowe N — (k mol/m²·sec) mogą być przedstawione równaniem

$$N = k_c(C - C_i) \quad [\text{VII-47}]$$

Stężenie C maleje do wartości C_i zależnie od warunków hydrodynamicznych (rys. VII-4).



Rys. VII-4.
Schemat wnikanía masy

Współczynnik k_c — nosi nazwę współczynnika wnikanía masy w jednostkach stężeń (kmol·m³/m²·sek·kmol).

Wyrażając potencjały w postaci ciśnień cząstkowych p_i na powierzchni i p w fazie gazowej; mamy analogicznie równanie

$$N = k_p(p - p_i) \quad [\text{VII-48}]$$

gdzie k_g — to współczynnik wnikania wyrażony w jednostkach ciśnień ($\text{kmol/m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{ata}$).

Potencjały C, p maleją w kierunku ruchu składnika. Ruch ten będzie powodowany dyfuzją zwłaszcza w warstewce laminarnej przy samej powierzchni fazy, zaś w większej odległości od niego będzie go powodować również konwekcja ruchu burzliwego. W sferze burzliwej stężenia niemal całkowicie się wyrównują, zaś główny ich spadek mieć będzie miejsce w warstewce laminarnej.

Podobnie jak to miało miejsce w problemie konwekcji ciepła, można tu przyjąć zastępczą grubość warstewki granicznej x (laminarnej) gdzie opór czystej dyfuzji będzie taki sam jak rzeczywisty opór przenikania masy. Inaczej zatem prędkość molowa dyfuzji N — przez zastępczą warstewkę będzie ta sama jak przenikania masy przez układ rzeczywisty.

Prędkość dyfuzji dwukierunkowej równomolowej wyrażały znane równania [VII-8] i [VII-10]

$$N = \frac{D}{x} (C - C_i) = \frac{D}{RTx} (p - p_i) \quad [\text{VII-49}]$$

Porównując to z wyrażeniami [VII-47] i [VII-48] można przedstawić znaczenia współczynników wnikania następująco:

$$k_c = \frac{D}{x} \quad [\text{VII-50}]$$

$$k_c = \frac{D}{RT \cdot x} \quad [\text{VII-51}]$$

Dla dyfuzji jednokierunkowej równania dyfuzji [VII-17] i [VII-18] były

$$N = \frac{D(C + C_B)}{x \cdot C_{BM}} (C - C_i) = \frac{DP}{RTxp_{BM}} (p - p_i) \quad [\text{VII-52}]$$

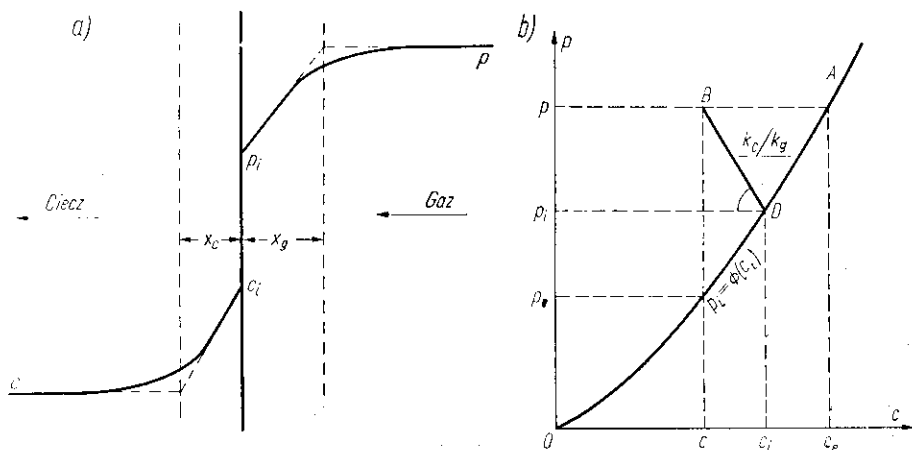
Stąd wynika wyrażenie współczynników wnikania masy

$$k_c = \frac{D(C + C_B)}{x \cdot C_{BM}} \quad [\text{VII-53}]$$

$$k_g = \frac{DP}{RTxp_{BM}} \quad [\text{VII-54}]$$

Równania te nie dają możliwości obliczeń k_g i k_c ale dają jednak orientację we wpływie niektórych parametrów, np. wpływ ciśnienia na k_g . Ponieważ iloczyn (DP) jest od ciśnienia niezależny, a również niezależną jest grubość warstewki laminarnej (według badań ruchu burzliwego), stąd wynika, że k_g musi maleć ze wzrostem ciśnienia. Średnie ciśnienie cząstkowe gazu obojętnego p_{BM} będzie bowiem rosnać ze wzrostem ciśnienia całkowitego.

e. **Przenikanie masy między fazami.** Przy zetknięciu dwóch faz zachodzi przenikanie masy. W przypadku fazy gazowej stykającej się przy przepływie z fazą ciekłą, lub stałą warstewka graniczna jest realna. W przypadku natomiast fazy ciekłej stykającej się z fazą gazową stanowi ona raczej hipotezę roboczą (Whittman).



Rys. VII-5. Schemat przenikania masy

Weźmy pod uwagę dla przykładu fazę gazową i ciekłą. Składnik przenika do cieczy (rys. VII-5). Równanie przenikania masy będzie miało postać

$$N = k_g(p - p_i) = k_c(C_i - C) \quad [\text{VII-55}]$$

Parametry p, C — odnoszą się do strumienia gazowego (p) i ciekłego (C). Zaś parametry p_i, C_i dają zawartości składnika tuż nad powierzchnią międzyfazową od strony gazu (p_i), oraz tuż pod powierzchnią od strony cieczy (C_i).

Przyjmuje się, że parametry (p_i, C_i) są związane równowagą (rozpuszczalnością), a więc

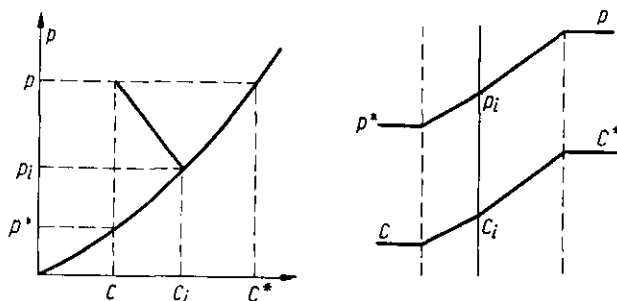
$$p_i = \Phi(C_i) \quad [\text{VII-56}]$$

wynika z krzywej równowagi (rys. VII-5). Parametry (p, C) oczywiście nie odpowiadają równowadze i są znane (skład gazu, skład cieczy). Ich odległość od stanu równowagi warunkuje prędkość przenikania masy.

Z równania prędkości przenikania masy przez podzielenie można otrzymać

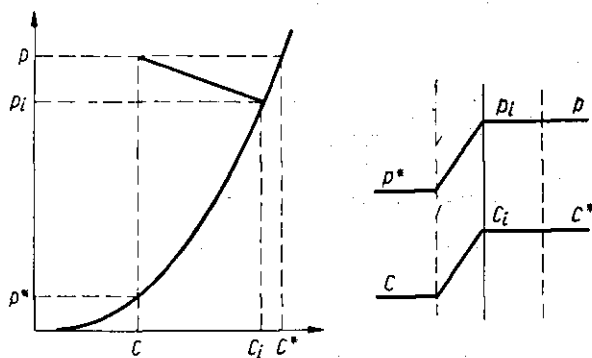
$$\frac{p - p_i}{C - C_i} = - \frac{k_c}{k_g} \quad [\text{VII-57}]$$

Zależność tę można zinterpretować graficznie (rys. VII-5) kreśląc z punktu o współrzędnych (p, C) odcinek o nachyleniu — (k_c/k_g) równy stosunkowi współczynników. Przecięcie tego odcinka krzywą równowagi $p_i = \Phi(C_i)$ — musi dać stosownie do ostatniej zależności współrzędne (p_i, C_i) dla powierzchni międzyfazowej.



Rys. VII-6. Potencjały równoważne

W niektórych rozważaniach wygodnie jest operować stężeniem równoważnym cieczy (jaka byłaby w równowadze z fazą gazową) określone parametrem p , lub też „równoważnym” ciśnieniem p^* — jakie odpowiadałoby równowadze w stosunku do roztworu o składzie C . Wartości p^* i C^* łatwo określa się za pomocą krzywej równowagi, co umożliwia przedstawienie zmian potencjału tylko stężeniem, lub tylko ciśnieniem (rys. VII-6).



Rys. VII-7. Przypadek słabej rozpuszczalności

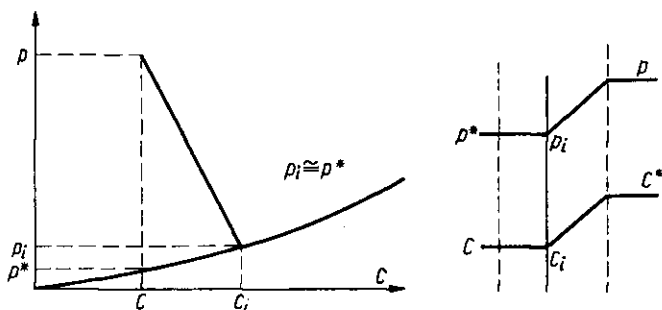
Schemat potencjałów i równanie [VII-55] upraszcza się w przypadkach skrajnych rozpuszczalności. Dla przypadku słabej rozpuszczalności mamy bardzo stromą krzywą równowagi (małe C mimo dużych p), jak to przedstawiono na rys. VII-7. W tym przypadku, jak wskazuje wykres, spadek potencjału po stronie gazu ($C^* - C_i$) jest znikomo mały w porównaniu

ze spadkiem potencjału po stronie ciekłej ($C_i - C$), ($C_i \approx C^*$), ($p \approx p_i$). Stąd też równanie przenikania masy sprowadza się do postaci

$$N = k_c(C^* - C) \quad [\text{VII-58}]$$

A więc odpada potrzeba określenia parametrów na powierzchni międzyfazowej (C_i, p_i) i dlatego wystarcza tylko współczynnik przenikania masy po stronie cieczy — k_c . Opór po stronie gazu jest znikomy.

Sytuację odwrotną mamy w przypadku bardzo dobrej rozpuszczalności. Wówczas krzywa równowagi jest bardzo płaska (duże C — mimo małych p). Wtedy jak wskazuje wykres (rys. VII-8) różnica ($p_i - p^*$) jest znikomo



Rys. VII-8. Przypadek dobrej rozpuszczalności

mała w porównaniu z różnicą ($p - p_i$). Stąd można przyjąć ($p_i \approx p^*$) i spadek potencjału zachodzi więc niemal wyłącznie po stronie gazowej. Równanie przenikania masy będzie mieć postać

$$N = k_g(p - p^*) \quad [\text{VII-59}]$$

W tym więc przypadku wystarcza znajomość współczynnika przenikania masy tylko po stronie gazowej. Przy dobrej rozpuszczalności główny opór przenikania masy występuje po stronie warstewki gazowej.

W przypadku prostoliniowości linii równowagi można wprowadzić koncepcję sumarycznego współczynnika przenikania masy.

Równanie linii równowagi mieć będzie wówczas postać

$$C = H \cdot p \quad [\text{VII-60}]$$

stąd można zastąpić ciśnienia w równaniu przenikania stężeniami

$$N = \frac{k_g}{H} (C^* - C_i) = k_c(C_i - C) \quad [\text{VII-61}]$$

Obliczając stąd ciśnienia ($C^* - C_i$) i ($C_i - C$) oraz sumując je otrzymamy

$$C^* - C = \frac{NH}{k_g} + \frac{N}{k_c} = N \left(\frac{H}{k_g} + \frac{1}{k_c} \right) \quad [\text{VII-62}]$$

lub też oznaczając mianem współczynnika przenikania masy następujący wyraz

$$\frac{1}{K_c} = \frac{H}{k_g} + \frac{1}{k_c} \quad [\text{VII-63}]$$

Stąd wyrazimy natężenie przenikania masy następująco:

$$N = K_c(p - p^*) \quad [\text{VII-64}]$$

Analogicznie można zastąpić stężenia ciśnieniami w podstawionym równaniu otrzymując analogicznie

$$N = Hk_c(p_i - p^*) = k_g(p - p_i) \quad [\text{VII-65}]$$

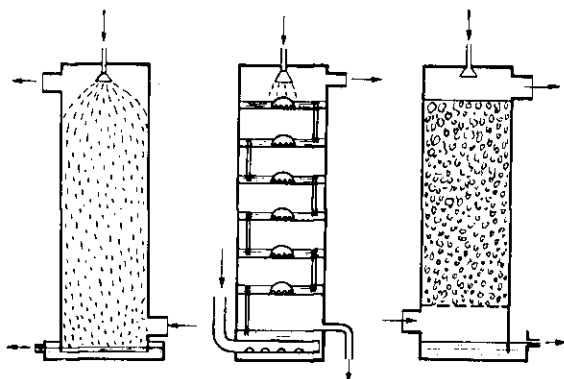
Wprowadzając pojęcie współczynnika sumarycznego K_g (w jednostkach ciśnień)

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{H \cdot k_c} \quad [\text{VII-66}]$$

Otrzymamy równanie przenikania masy

$$N = K_g(p - p^*) \quad [\text{VII-67}]$$

Równania operujące współczynnikami sumarycznymi nie wymagają wprowadzania parametrów powierzchni międzyfazowej (p_i, C_i) co stanowi duże udogodnienie.



Rys. VII-9. Sposoby zetknięcia cieczy i gazu

Z definicji współczynnika sumarycznego można wysunąć wnioski, że w przypadku dobrej rozpuszczalności duże (H) wartości $1/H \cdot k_c$ — będzie znikomo mała, skąd wynika, że $K_g \cong k_g$ — czyli że główny opór przenikania masy jest po stronie fazy gazowej.

Natomiast dla słabej rozpuszczalności H — jest mała, stąd wynika, że (H/K_g) może być opuszczone w równaniu [VII-62]. Stąd wynika $k_c \cong K_c$. Opór zatem główny występuje tu po stronie ciekłej.

Powiązanie rozpuszczalności z oporami daje wytyczne co do sposobu zetknięcia fazy gazowej i ciekłej. W przypadku dobrej rozpuszczalności należy rozpraszać fazę ciekłą w postaci kropli (rys. VII-9) tzw. systemem natrysku. Wtedy bowiem główny opór występuje po stronie fazy gazowej. W tej też fazie należy stworzyć warunki burzliwości przez mieszanie deszczem kropli.

W przypadku słabej rozpuszczalności gdy główny opór występuje po stronie fazy ciekłej, fazę tę należy mieszać. Uzyskuje się to stosując metodę barbotażu, gdzie gaz rozdziela się na pęcherzyki, które nie wywołują mieszania cieczy.

W przypadku średniej rozpuszczalności należy stworzyć warunki mieszania obu faz, co osiąga się w wypełnionej kolumnie. W kolumnie wypełnionej zarówno strumień gazu jak i cieczy, jest mieszany dzięki zmianom kierunku i prędkości strumienia.

Te same zasady stosuje się też w przypadku procesu ciecz—ciecz (np. ekstrakcji). Ciecz która daje mniejszy opór przenikania masy rozprasza się w postaci kropli, zaś ciecz druga stwarzająca istotny opór pozostaje fazą ciągłą.

f. Uogólnienie współczynników kinetycznych. W zagadnieniach dyfuzyjnych często posługujemy się czysto empirycznymi współczynnikami przenikania masy zachowując wówczas ściśle dane warunki dla których są one aktualne.

Podobnie jak w zagadnieniach cieplnych i tu dąży się jednak do pierwszych uogólnień. Współczynnik wnikania k_c jest funkcją całego szeregu parametrów. Przy przepływie wymuszonym można je przedstawić następująco:

$$k_c = f(D, \mu, d, G, \varrho \dots) \quad [\text{VII-68}]$$

gdzie d — wymiar liniowy.

Stąd metodą analizy wymiarowej, można uzyskać zależność ułamków bezwymiarowych

$$\frac{k_c d}{D} = \Phi \left(\frac{G \cdot d \cdot \varrho}{\mu}, \frac{\mu}{\varrho \cdot D} \right), \dots \quad [\text{VII-69}]$$

gdzie ułamek $Sh = \frac{k_c d}{D}$ to liczba Sherwooda.

Liczba Schmidta jest określony ułamek

$$Sc = \frac{\mu}{\varrho \cdot D} \quad [\text{VII-70}]$$

Trzeci ułamek to znana liczba Reynoldsa, a więc

$$Sh = \Phi(Re, Sc) \quad [\text{VII-71}]$$

Uwzględniając, że współczynnik k_c , według [VII-50] jest równy (D/x) możemy zamiast liczby Sh dać d/x

$$\frac{d}{x} = \Phi(\text{Re}, \text{Sc}) \quad [\text{VII-72}]$$

gdzie x — grubość warstewki granicznej.

W przypadku konwekcji naturalnej, analogicznie jak dla cieplnej można uzyskać zależność

$$\text{Sh} = \Phi(\text{Gr}, \text{Sc}) \quad [\text{VII-73}]$$

gdzie Gr to masowa liczba Grashoffa

$$\text{Gr} = \frac{\beta \Delta C \cdot L^3 \rho^2 g}{\mu^2} \quad [\text{VII-74}]$$

przy czym β to stosunek $(M_B - M)/\rho$, zaś ΔC — to $(C_i - C)$.

Stosuje się również koncepcję modułu masowego (bezwymiarowego)

$$j_D = \left(\frac{k_g \cdot p_{BM} M}{G} \right) \text{Sc}^{2/3} = \left(\frac{k_c c_{BM} M}{G} \right) \text{Sc}^{2/3} \quad [\text{VII-75}]$$

Przy czym praktycznie biorąc jak się okazuje moduł ten jest funkcją tylko liczby Reynoldsa:

$$j_D = f(\text{Re}) \quad [\text{VII-76}]$$

Znajomość współczynnika k_c lub k_g jednak nie wystarcza, gdyż wielkość powierzchni międzyfazowej nie daje się łatwo określić (np. rozpylona ciecz, zwilżone wypełnienie). W tych przypadkach równanie prędkości masy (W — kmol/sek)

$$W = k_c (C_i - C) F = k_g (p - p_i) F \quad [\text{VII-77}]$$

nie daje rozwiązania, wobec nieznajomości F . Można zdefiniować powierzchnię właściwą międzyfazową

$$a = \frac{F}{V} \quad [\text{VII-78}]$$

gdzie F powierzchnia (kropli, mokrego wypełnienia) w jednostce układu.

Otrzymamy wtedy

$$W = (k_c a) (C_i - C) V = (k_g a) (p - p_i) V \quad [\text{VII-79}]$$

Empirycznie określa się iloczyny $(k_c a)$ i $(k_g a)$ czyli współczynniki liczone na objętość. Znając je możemy obliczać W , bo w równaniu występuje objętość V całego układu. Wartości $(k_g a)$, $(k_c a)$ przedstawia się obecnie najczęściej dla danego układu w formie czysto empirycznych zależności ważniejszych parametrów — przepływu płynu, temperatury.

g. **Ważniejsze przypadki przenikania masy.** Przy przepływie gazu przez kolumnę o ściankach zawilżanych (parowanie cieczy, lub absorpcja) aktualne jest równanie dla fazy gazowej

$$\text{Sh} = 0,023 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Sc}^{0,44} \quad [\text{VII-80}]$$

Równanie to aktualne dla ruchu burzliwego wykazuje duże podobieństwo do równania konwekcji ciepła podczas przepływu przez rurę.

Również analogiczne jest równanie dla ruchu laminarnego (podające współczynnik średni)

$$\text{Sh} = 1,62 \left(\text{Re} \cdot \text{Sc} \frac{d}{L} \right)^{1/3} \quad [\text{VII-81}]$$

gdzie L — długość rury.

Równanie to może być wyprowadzone teoretycznie z prawa dyfuzji i ruchu laminarnego przez całkowanie teoretycznego równania konwekcji masy [VII-46].

W przypadku kolumny wypełnionej dla przepływu wymuszonego przez to wypełnienie (gaz lub ciecz całkowicie zapełniająca pory)

$$\text{Sh}_z = 0,11 \cdot \text{Re}_z^{0,8} \cdot \text{Sc}^{0,33} \quad [\text{VII-82}]$$

przy czym zarówno Re_z jak Sh_z jest obliczane za pomocą średnicy zastępczej wypełnienia określonego jako

$$d_z = \frac{4\varepsilon}{a} \quad [\text{VII-83}]$$

gdzie ε — porowatość, a — powierzchnia właściwa.

Wartość d_z jest określona na zasadzie definicji promienia hydraulicznego

$$d_z = 4 \frac{f}{o} = \frac{4V_s}{F} = \frac{4(V_s/V)}{F/V} = \frac{4\varepsilon}{a} \quad [\text{VII-84}]$$

gdzie f — przekrój kapilar, o — ich obwód, V_s — objętość por, V — objętość całkowita, F — powierzchnia por.

Dla cieczy spływającej grawitacyjnie częścią wypełnienia jest

$$\text{Sh}_z = 0,015 \cdot \text{Re}_z^{2/3} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad [\text{VII-85}]$$

gdzie liczba Sh_z jest określana jako $(k_c \delta / D)$ gdzie

$$\delta = \frac{\mu^2}{\varrho^2 \cdot g} \quad [\text{VII-86}]$$

$$\text{Sh}_z = \frac{k_c \mu^2}{D \varrho^2 g} \quad [\text{VII-87}]$$

zaś liczba Re_z jest określona średnicą zastępczą wypełnienia definiowana następująco

$$d_z = \frac{V}{F} = \frac{1}{a} \quad [\text{VII-88}]$$

Stąd liczba Reynoldsa będzie tu równa

$$Re_z = \frac{G d_z}{\mu} = \frac{G}{a \mu} \quad [\text{VII-89}]$$

W przypadku grawitacyjnego spływania po ścianie pionowej

$$Sh_z = 0,725 Re_z^{1/3} \left(Sc \frac{\delta}{L} \right)^{1/2} \quad [\text{VII-90}]$$

gdzie znaczenie δ podaje [VII-86], a liczba Sh_z jest wyrażona za pomocą δ .

Liczba Re_z jest wyrażona jak wiemy przy spływie warstewkowym następująco:

$$Re_z = \frac{4 \Gamma}{\mu} \quad [\text{VII-91}]$$

gdzie Γ — to natężenie spływu na jednostkę szerokości ściany.

Równanie [VII-90] jest aktualne przy $Re_z^{2/3} \cdot Sc^{1/2} \cdot \frac{\delta}{L} / L > 2,62$

$$Sh_z = 1,9 Re_z^{-1/3} \quad [\text{VII-92}]$$

W układzie barbotażowym dla fazy gazowej

$$Sh = 0,733 \cdot Re_z Sc^{1/3} (U/U_o)^{1/4} \quad [\text{VII-93}]$$

gdzie Re_z jest definiowane następująco

$$Re_z = \frac{G \cdot F}{h \mu g} \quad [\text{VII-94}]$$

gdzie h — wysokość cieczy, F — powierzchnia półki, G — pozorna prędkość masowa przepływu, U_o — umowna prędkość 0,1m/sek, μ — lepkość gazu.

W skrajnym przypadku swobodnego przepływu pęcherzyków traktowanych jako kuliste i zawierające nieruchomą masę gazu, można teoretycznie z prawa dyfuzji wyprowadzić wartość graniczną (najniższą)

$$Sh = 6,6 \quad [\text{VII-95}]$$

Liczba Sh — jest tu określona za pomocą średnicy pęcherzyka barbotażu, może być opisana równaniem

$$Sh = 1,1 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/2} \quad [\text{VII-96}]$$

gdzie Re jest określane za pomocą średnicy pęcherzyków (jak i Sh) oraz lepkości cieczy.

Przy rozbryzgu kropel opór po stronie fazy gazowej opisuje równanie

$$\text{Sh} = 2 + 0,552 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad [\text{VII-97}]$$

Natomiast dla fazy ciekłej przy długich czasach opadania (małe krople) aktualne jest równanie graniczne jak dla barbotażu

$$\text{Sh} = 6,6 \quad [\text{VII-98}]$$

Natomiast dla krótszych czasów τ

$$\text{Sh} = 4,52 \cdot \text{Fo}^{-1} \quad [\text{VII-99}]$$

gdzie Fo — to dyfuzyjna liczba Fouriera

$$\text{Fo} = \frac{D \cdot \tau}{(d/2)^2} \quad [\text{VII-100}]$$

Konwekcja naturalna (np. rozpuszczanie kryształów) w przypadku kul może być opisane następująco:

$$\text{Sh} = 2 + C(\text{Gr}_z \cdot \text{Sc})^m \quad [\text{VII-101}]$$

przy czym przy $(\text{Gr}_z \cdot \text{Sc}) < 10^2$ jest $C = 0,282$ i $m = 6,37$, natomiast przy $10^2 < \text{Gr} \cdot \text{Sc} < 10^6$ jest $C = 0,5 \cdot m = 1/4$.

Dla ścian, rur można dać przy $10^3 < \text{Gr} \cdot \text{Sc} < 10^9$

$$\text{Sh} = C(\text{Gr}_z \cdot \text{Sc})^{1/4} \quad [\text{VII-102}]$$

przy czym dla powierzchni pionowej $C = 0,59$, dla poziomej oddającej masę w górę $C = 0,54$, dla oddającej masę w dół $C = 0,35$, zaś dla rury poziomej (średnica wymiarem liniowym) $C = 0,53$.

Natomiast przy $\text{Gr}_z \cdot \text{Sc} > 10^9$

$$\text{Sh} = C \cdot (\text{Gr}_z \cdot \text{Sc})^{1/3} \quad [\text{VII-103}]$$

przy czym dla powierzchni pionowej $C = 0,13$, dla poziomej oddającej masę w górę $C = 0,14$, oddającej masę w dół $C = 0,08$, a dla rury poziomej $C = 0,11$.

h. Analogia równań teoretycznych przepływu, ciepła i masy dla ruchu laminarnego. Weźmy pod uwagę równanie lepkości przewodnictwa i dyfuzji

$$\frac{\sigma}{\varrho} = - \nu \cdot \frac{du}{dx} \quad [\text{VII-104}]$$

$$\frac{q}{F \cdot c} = - a \frac{dt}{dx} \quad [\text{VII-105}]$$

$$N = - D \frac{dC}{dx} \quad [\text{VII-106}]$$

gdzie σ — naprężenie styczne, ϱ — gęstość, c — ciepło właściwe, q — natężenie przepływu ciepła przez powierzchnię F . Stwierdzić można, że lepkość kinematyczna ν (μ/ϱ), współczynnik przewodnictwa temperaturowego a ($\lambda/c\varrho$ — gdzie λ to przewodnictwo cieplne właściwe) oraz współczynnik dyfuzji D , mają to samo miano

$$(\nu) = (a) = (D) = \frac{\text{m}^2}{\text{sec}} \quad [\text{VII-107}]$$

Stąd też stosunki ich będą liczbami bezwymiarowymi

$$\frac{\nu}{a} = \frac{c \cdot \mu}{\lambda} = \text{Pr} \quad [\text{VII-108}]$$

$$\frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\varrho \cdot D} = \text{Sc} \quad [\text{VII-109}]$$

W równaniach występują gradienty prędkości (du/dx) temperatury (dt/dx) i stężenie (dC/dx).

Analogie występują również pomiędzy równaniami różniczkowymi Naviera-Stokesa (w postaci uproszczonej), konwekcji ciepła i konwekcji masy

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \left(u_x \frac{\partial u}{\partial x} + u_y \frac{\partial u}{\partial y} + u_z \frac{\partial u}{\partial z} \right) \simeq \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad [\text{VII-110}]$$

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + \left(u_x \frac{\partial t}{\partial x} + u_y \frac{\partial t}{\partial y} + u_z \frac{\partial t}{\partial z} \right) = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \quad [\text{VII-111}]$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \left(u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad [\text{VII-112}]$$

Przy zachowaniu analogicznych granic całkowania, równanie scałkowane będzie mieć również analogiczną postać.

Tak więc np. dla przepływu laminarnego w rurze o temperaturze t_i , temperatura średnia w odległości L — w wyniku całkowania równania dla konwekcji ciepła wyrazi się szeregiem

$$\frac{t - t_1}{t_i - t_1} = 1 - 8[0,10238 \cdot e^{-14,6272 \cdot m} + 0,0122 \cdot e^{-89,22 \cdot m} + 0,00237 \cdot e^{-212 \cdot m} + \dots] \quad [\text{VII-113}]$$

gdzie $m = \pi\lambda/4 WC$ — W — natężenie przepływu, zaś t_1 — temperatura na wlocie.

Analogiczny problem dla dyfuzji składnika od ścianki zwilżonej (prężność pary nasyconej p_i) do strumienia gazu gdzie na wlocie ciśnienia

cząstkowej pary p_1 , a w odległości L — wynosi p , da w wyniku całkowania

$$\frac{p - p_1}{p_1 - p_1} = 1 - 8[0,10238 \cdot e^{-14,6272 \cdot m} + 0,0122 \cdot e^{-89,22 \cdot m} + 0,00237 \cdot e^{-212 \cdot m} + \dots] \quad [\text{VII-114}]$$

gdzie $m = \pi D \cdot L \cdot \rho / 4W$.

Otrzymuje się zatem identyczną postać równania scałkowanego.

Podobnie w wyniku całkowania analogicznych równań nieustalonego przewodnictwa i nieustalonej dyfuzji

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \quad [\text{VII-115}]$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [\text{VII-116}]$$

Przy zachowaniu analogicznych granic całkowania otrzymuje się jednakową postać równań scałkowanych. Scałkowanie tego równania dla płyty nieskończonej, obustronnie chłodzonej, prowadzi do znanego z rozdz. IV równania na stosunek zawartości ciepła na końcu (licząc względem temperatury medium chłodzącego), do zawartości cieplnej na początku procesu (gdy płyta miała stałą temperaturę)

$$\frac{Q}{Q_n} = \frac{8}{\pi^2} \left[\exp\left(-\frac{\pi^2 a \tau}{4R^2}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9\pi^2 a \tau}{4R^2}\right) + \frac{1}{25} \dots \right] \quad [\text{VII-117}]$$

gdzie R — połowa grubości płyty.

Analogiczne zagadnienie dla suszenia płyty nieskończonej (wilgoć dyfunduje do powierzchni) co będzie później rozpatrywane (rozd. VIII) daje stosunek wilgotności swobodnych W/W_1 (nadwyżki wilgotności materiału względem wilgotności równowagowej z gazem suszącym)

$$\frac{W}{W_1} = \frac{8}{\pi^2} \left[\exp\left(-\frac{\pi^2 D \tau}{4R^2}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9\pi^2 D \tau}{4R^2}\right) + \frac{1}{25} \dots \right] \quad [\text{VII-118}]$$

Zmieniając podobnie granice całkowania w procesach dyfuzyjnych i cieplnych można wyprowadzić szereg innych analogii, w zakresie czystej dyfuzji, przewodzenia, lepkości, a także między dynamiką, konwekcją ciepła i masy przy przepływie laminarnym.

i. Analogie masy, ciepła i przepływu w ruchu burzliwym. Stanowią one ważne zagadnienie ze względu na brak równań różniczkowych tak dogodnie opisujących zjawiska w tym ruchu w porównaniu z przepływami laminarnymi.

Teoria ruchu burzliwego przedstawia zjawiska tu zachodzące równaniami analogicznej postaci, jak dla ruchu laminarnego. Równanie lepkości ma tu postać

$$\frac{\sigma}{\varrho} = -(\nu + \varepsilon) \frac{du}{dx} \quad [\text{VII-119}]$$

gdzie ε — to „lepkość burzliwa”.

Analogicznie przewodzenie ciepła ujęte jest równaniem

$$\frac{q}{c\varrho} = -(a + E_H) \frac{dt}{dx} \quad [\text{VII-120}]$$

gdzie E_H to „przewodnictwo burzliwe”.

Obok czystego przewodnictwa zachodzi tu bowiem konwekcja, którą przedstawia wyraz E_H . Wreszcie konwekcja masy ujęta jest równaniem

$$N = -(D + E) \frac{dC}{dx} \quad [\text{VII-121}]$$

gdzie E to współczynnik „dyfuzji burzliwej” reprezentujący konwekcje masy towarzyszącą czystej dyfuzji.

Dzieląc przez siebie równania [VII-121] i [VII-119] otrzymamy

$$\frac{du}{dx} = \frac{\sigma}{N\varrho} \left(\frac{E + D}{\nu + \varepsilon} \right) \frac{dC}{dx} \quad [\text{VII-122}]$$

Analogicznie dzieląc drugie równania [VII-120] i [VII-119] mamy

$$\frac{du}{dx} = \frac{\sigma c}{q} \frac{(a + E_H)}{(\nu + \varepsilon)} \frac{dt}{dx} \quad [\text{VII-123}]$$

Całkowanie każdego z tych równań może w zasadzie dać wartość średniej prędkości

$$u = \frac{\sigma}{N\varrho} \frac{(E + D)}{(\nu + \varepsilon)} (C - C_s) = \frac{\sigma c}{q} \left(\frac{a + E_H}{\nu + \varepsilon} \right) (t - t_s) \quad [\text{VII-124}]$$

gdzie C_s , t_s dotyczą warunków brzegowych strumienia (przy ścianie), zaś C , t — to przeciętne dla strumienia.

Równanie konwekcji ciepła i masy

$$\frac{q}{t - t_s} = \alpha \quad [\text{VII-125}]$$

$$\frac{N}{C - C_s} = k_c \quad [\text{VII-126}]$$

pozwalają wprowadzić współczynnik przenikania ciepła α i masy k_c . Zaś równanie oporów przepływu może być przedstawione w formie

$$\frac{\sigma}{\rho u^2} = \frac{\lambda_0}{8} \quad [\text{VII-127}]$$

gdzie λ_0 — to współczynnik oporów przepływu. Stąd równanie [VII-124] sprowadza się do postaci

$$\frac{\lambda_0}{8} = \frac{k_c}{u} \left(\frac{\nu + \varepsilon}{E + D} \right) = \frac{\alpha}{c \cdot u \cdot \rho} \left(\frac{\nu + \varepsilon}{a + E_H} \right) \quad [\text{VII-128}]$$

Ale ponieważ prędkość masowa G — jest równa ($u \cdot \rho$) więc wynika stąd

$$\frac{k_c}{u} = \frac{k_c \rho}{G} = \frac{k_c \cdot C_{BM} \cdot M}{G} = \frac{k_g \cdot p_{BM} \cdot M}{G} \quad [\text{VII-129}]$$

gdzie C_{BM} — stężenie średnie molowe strumienia.

Uwzględniając, że stosunek (ν/a) to liczba Pr, zaś (ν/D) to liczba Sc oraz biorąc pod uwagę, że nie uwzględniono w wywodzie granicznej warstewki laminarnej, możemy przedstawić ogólną zależność

$$\frac{\lambda_0}{8} = \frac{\alpha}{c \cdot G} \psi(\text{Pr}) = \frac{k_g \cdot M \cdot p_{BM}}{G} \Phi(\text{Sc}) \quad [\text{VII-130}]$$

Równanie to przedstawia analogie przenoszenia momentu, ciepła i masy. Ma ono duże znaczenie dla ruchu burzliwego, gdyż umożliwia określanie kinetyki cieplnej, lub oporów i odwrotnie.

Istnieje cały szereg teorii przedstawiających funkcję ψ i Φ . Poza dawną teorią Reynoldsa ($\psi = 1$, $\Phi = 1$), można wymienić analogie Karmana

$$\psi = 1 + 5 \sqrt{\frac{\lambda_0}{8}} \left\{ \text{Pr} - 1 + \ln \left[1 + \frac{5}{6} (\text{Pr} \cdot 1) \right] \right\} \quad [\text{VII-131}]$$

$$\Phi = 1 + 5 \sqrt{\frac{\lambda_0}{8}} \left\{ \text{Sc}' - 1 + \ln \left[1 + \frac{5}{6} (\text{Sc}' - 1) \right] \right\} \quad [\text{VII-132}]$$

gdzie Sc' to wyrażenie

$$\text{Sc}' = \frac{E}{\varepsilon} \frac{\mu}{\rho \cdot D} \simeq 1,6 \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$

gdyż stwierdzono doświadczalnie, że $E/\varepsilon \cong 1,6$.

Dokładniejszą, ale bardziej złożoną jest analogia Martinelli (ciepła) — Boeltera (masy)

$$\psi = \frac{t_s - t}{t_s - t_0} 5 \cdot \sqrt{\frac{\lambda_0}{8}} \left[\text{Pr} + \ln(1 + 5 \text{Pr}) + 0,5 \cdot \varphi \frac{\text{Re}}{60} \sqrt{\frac{\lambda_0}{8}} \right] \quad [\text{VII-133}]$$

gdzie t_s temperatura ścianki, t_o — temperatura na osi strumienia, t — temperatura przeciętna zaś

$$\varphi = \frac{E_H}{E_H + \alpha} \quad [\text{VII-134}]$$

$$\Phi = 5 \cdot \text{Re} \sqrt{\frac{\lambda_0}{8}} \left[\text{Sc}' + \ln(1 + 5 \text{Sc}') + 0,5 \frac{\text{Re}}{60} \sqrt{\frac{\lambda_0}{8}} \right] \quad [\text{VII-135}]$$

Określenie wartości ϵ , E , E_H stanowi zadanie badań ruchu burzliwego. Stwierdza się, np. że $E = 1,6 \epsilon$. Uzyskano też pewne zależności między E_H i E .

Szczególne znaczenie ma czysto empiryczna, ale przydatna analogia Chiltona-Colburna

$$\psi = \text{Pr}^{2/3} \quad \Phi = \text{Sc}^{2/3} \quad [\text{VII-136}]$$

co pozwala wyrazić funkcje [VII-130] w postaci

$$\frac{\lambda_0}{8} = \frac{\alpha}{c \cdot G} \text{Pr}^{2/3} = \frac{k_g p_{BM} M}{G} \text{Sc}^{2/3} \quad [\text{VII-137}]$$

ale uwzględniając znaczenie modułów ciepła j_H i masy j_D mamy

$$\frac{\lambda_0}{8} = j_H = j_D \quad [\text{VII-138}]$$

Na tej też analogii głównie opieramy się w inżynierii chemicznej.

Pozwala ona np. ustalić stosunek zastępczych grubości warstw zastępczych granicznych, dla ciepła — x_H i masy x_D . Po uwzględnieniu równania [VII-129] otrzymuje się stąd

$$k_c = \frac{D}{x_D} \quad [\text{VII-139}]$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{x_H} \quad [\text{VII-140}]$$

Z równości $j_D = j_H$ — otrzymamy

$$\frac{x_H}{x_D} = \frac{\lambda}{D \rho c} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \right)^{2/3} \quad [\text{VII-141}]$$

Ale stosunek $\lambda/D \cdot \rho \cdot c$ — jak łatwo wykazać jest równy

$$\frac{\lambda}{D \rho c} = \frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \quad [\text{VII-142}]$$

Stąd wynika stosunek grubości zastępczych warstw

$$\frac{x_H}{x_D} = \left(\frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \right)^{1/3} \quad [\text{VII-143}]$$

Analogia doświadczalna nie jest jednak zawsze spełniona. Na ogół częściej jest jak wykazuje eksperyment ($j_D = j_H$), niż ($j_H = \lambda_0/8$) lub ($j_D = \lambda_0/8$).

I tak np. pełna analogia jest aktualna przy przepływie przez rurę o ścianie zwilżonej ($j_H = j_D = \lambda_0/8$), przy przepływie burzliwym wzdłuż ściany płaskiej, przy przepływie wymuszonym normalnie do cylindra. W przypadku np. przepływu wokół kuli jest tylko $j_D = j_H$.

Analogia musi być stwierdzona doświadczalnie i wtedy stanowi cenne narzędzie ułatwiające określanie kinetyki masy ze znajomości kinetyki ciepła, lub dynamiki przepływu.

j Równanie dyfuzji z reakcją chemiczną. Jeżeli składnik dyfundujący jednocześnie zanika wskutek reakcji chemicznej, wówczas prędkość tego zaniku, czyli prędkości reakcji chemicznej przedstawia gradient stężenia w czasie: $dc/d\tau$. W przypadku reakcji „nieodwracalnej” — gdy stan równowagi jest odległy, oraz gdy reakcja jest pierwszego rzędu (reakcja jednej cząsteczki typu $A \rightarrow B$...), wówczas prędkość tej reakcji wyraża równanie z kinetyki chemicznej

$$-\frac{dc}{d\tau} = KC \quad [\text{VII-144}]$$

gdzie C — stężenie składnika zanikającego w danym miejscu, zaś K — stała szybkości reakcji.

W przypadku dyfuzji składnika przez warstewkę o grubości dx (w której też zachodzi reakcja), prędkość dyfuzji na wlocie do tej warstewki wynosi stosownie do równania [VII-5]

$$N = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad [\text{VII-145}]$$

Analogicznie na wylocie z warstewki prędkość dyfuzji określi równanie analogiczne

$$N + dN = -D \left(\frac{dC}{dx} + \frac{d^2C}{dx^2} dx \right) \quad [\text{VII-146}]$$

Różnica tych wyrażeń, czyli $D(d^2C/dx^2)dx$ jest spowodowana omawianą poprzednio reakcją chemiczną i musi być równa $(dC/d\tau)dx$. Na podstawie równania kinetycznego reakcji [VII-144] dojdziemy do równania różniczkowego dyfuzji z reakcją chemiczną

$$\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{K}{D} C \quad [\text{VII-147}]$$

Analogicznie równanie można też wyprowadzić w przypadku reakcji odwracalnej typu ($A + bB \rightleftharpoons qQ + \dots$), gdzie prędkość odnosimy do zani-

ku składnika A . Prędkość takiej reakcji przedstawia kinetyka chemiczna następująco:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = K \cdot C_A C_B^b - K' C_A^q \quad [\text{VII-148}]$$

Gdy stężenie składnika B jest duże, a przez to C_B się niemal nie zmienia, szczególnie dogodną będzie postać

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = K_c (C_A - C_{AR}) \quad [\text{VII-149}]$$

gdzie: K_c — oznacza iloczyn $K C_B^b$ (niemal stały), zaś C_{AR} to stosunek ($K' C_A^q / K C_B^b$), który oznacza jednocześnie stężenie składnika, gdyby układ doszedł do stanu równowagi (gdy $dC_A/d\tau = 0$).

Analogiczna jak poprzednio różnica prędkości dyfuzji po obu stronach warstewki o grubości dx jest znana: $D_A (d^2 C_A / dx^2) dx$ — co prowadzi analogicznie do równania różniczkowego dyfuzji wraz z reakcją odwracalną

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{K_c}{D_A} (C_A - C_{AR}) \quad [\text{VII-150}]$$

Równanie to może być scałkowane przy warunkach brzegowych ($x = 0, C_{A1}$), oraz ($x = \delta, C_{A2}$) — gdzie δ grubość całej warstwy, przez którą odbywa się dyfuzja (wraz z reakcją). Otrzyma się w ten sposób zależność typu $C_A = f(x)$. Różniczkując to równanie można otrzymać wartość (dC_A/dx) przy $x = 0$, a stąd stosownie do równania [VII-5] prędkość nawłoc do warstwy. Wynik takich obliczeń ma postać następującą:

$$N_s = \frac{D_A}{\delta} \text{Ha} \left[(C_{A1} - C_{AR}) - \frac{C_{A2} - C_{AR}}{\cosh(a\delta)} \right] \quad [\text{VII-151}]$$

gdzie a — oznacza wyraz $\sqrt{K_c/D_A}$, zaś Ha — to tzw. liczba Hatta

$$\text{Ha} = \frac{\delta \cdot a}{\text{tg}(\delta a)} \quad [\text{VII-152}]$$

Równanie to ulega uproszczeniu w przypadku bardzo wolnej reakcji, oraz bardzo szybkiej reakcji

$$N_A = \frac{D_A}{\delta} \text{Ha} (C_{A1} - C_{A2}) \quad [\text{VII-153}]$$

W przypadku bardzo szybkiej reakcji jest bowiem $C_{A2} \cong C_{AR}$, zaś dla bardzo wolnej ($a\delta \rightarrow 0$), więc $\cosh(a\delta) \rightarrow 1$, co daje w obydwu przypadkach równanie typu [VII-153].

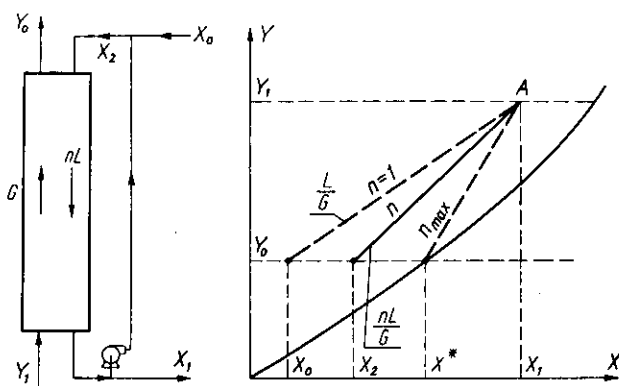
Równanie dyfuzji z reakcją chemiczną stanowi podstawę do niektórych rozważań absorpcji oraz niektórych zagadnień reaktorów chemicznych.

2. Absorpcja ciągła

a. Bilans absorpcji. W rozważaniach nad absorpcją wyprowadzone było równanie linii operacyjnej (rys. VI-80) oraz omówiony problem minimum stosunku cieczy do gazu (L/G). Wnioski te są w pełni aktualne dla procesu absorpcji nie stopniowanej, lecz „ciągłej” (np. w kolumnach wypełnionych).

Może więc zdarzyć się, że z doboru (L/G) wynika za mały przepływ cieczy przez wypełnienie (słabe i nierównomierne zraszanie). Wówczas stosuje się recyrkulację części cieczy (rys. VII-10). Oznaczając przez n — stosunek przepływu cieczy L w kolumnie do ilości cieczy dopływającej, możemy przedstawić ilość składnika absorbowanego następująco:

$$G(Y_1 - Y_0) = L(X_1 - X_0) = nL(X_1 - X_2) \quad [\text{VII-154}]$$



Rys. VII-10. Absorpcja z recyrkulacją

Stąd wynika równanie linii operacyjnej w kolumnie

$$Y = \frac{nL}{G}(X_1 - X_2) + Y_0 \quad [\text{VII-155}]$$

Linia ta ma nachylenie (nL/G), a więc większe niż w procesie bez recyrkulacji (gdy $n = 1$). Stopień recyrkulacji może być obliczony z równania bilansowego

$$n = \frac{X_1 - X_0}{X_1 - X_2} \quad [\text{VII-156}]$$

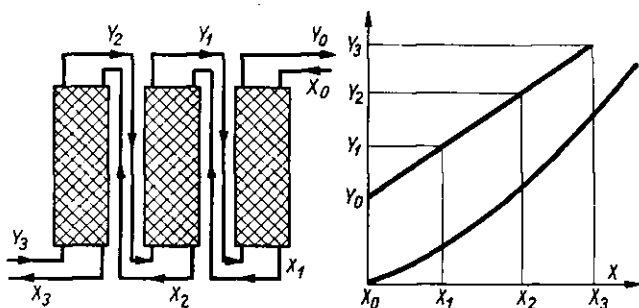
Stąd też wynika stężenie roztworu X_2 na wlocie cieczy do kolumny

$$X_2 = \frac{X_0 - (n - 1)X_1}{n} \quad [\text{VII-157}]$$

Stosunek (L/G) w kolumnie wyraża się znaną postacią

$$\frac{L}{G} = \frac{Y_1 - Y_0}{X_1 - X_0} \quad [\text{VII-158}]$$

Stopień recyrkulacji posiada wartość maksymalną (przecięcie linii operacyjnej i równowagi, w punkcie Y_0, X_2^*), gdzie X_2^* odpowiada równowadze

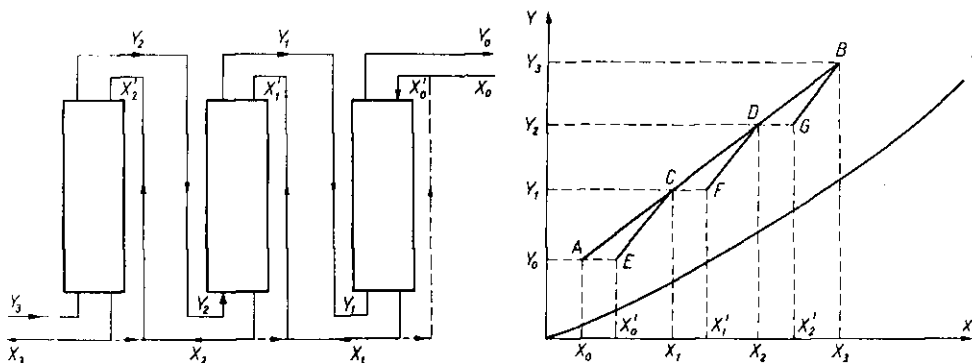


Rys. VII-11. Bateria absorpcyjna

względem wymaganego składu gazu odlotowego. Stąd też wynika maksimum stopnia recyrkulacji

$$n = \frac{X_1 - X_0}{X_1 - X_2^*} \quad [\text{VII-159}]$$

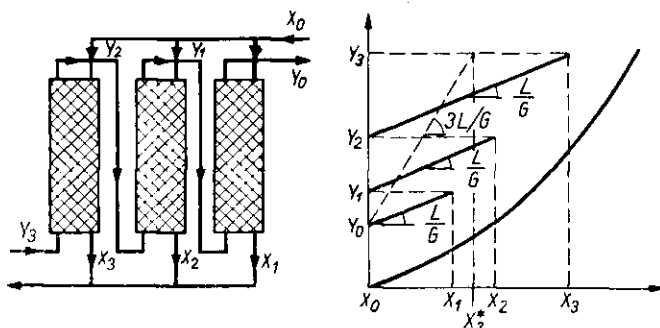
Aparaty absorpcyjne mogą też pracować bateryjnie. Najprostszym będzie system przedstawiony na rys. VII-11.



Rys. VII-12. Bateria z recyrkulacją

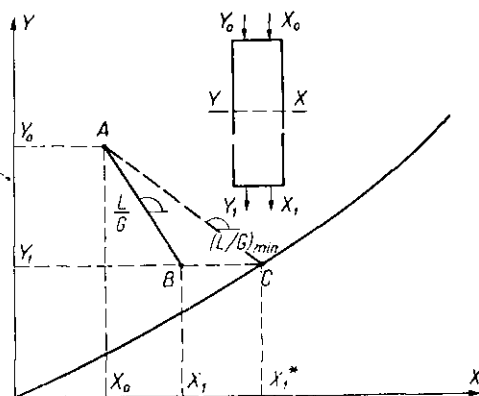
Jest to właściwie jakby jedna kolumna podzielona na szereg części, w celu unikania zbyt dużej wysokości. Stąd też otrzymujemy jedną linię operacyjną (jak dla procesu w jednej kolumnie). Podział tej linii na kolumny (zwykle jednakowej wielkości) wynika dopiero z rozważań kinetycznych.

W baterii takiej można z wykresów omawianych zastosować recyrkulację (rys. VII-12). Stosownie do rozważań nad procesem z recyrkulacją otrzymujemy układ linii operacyjnych o tym samym nachyleniu, przy zastosowaniu tego samego stopnia recyrkulacji n w każdej z kolumn. Skład cieczy zmienia się więc w kolumnach skokowo (dzięki recyrkulacji).



Rys. VII-13. Bateria z zasilaniem równoległym

W przypadku gdy chodzi o bardzo dobre oczyszczenie gazu stosuje się zasilanie równoległe każdej z kolumn czystym rozpuszczalnikiem (rys. VII-13). Przy równomiernym zasilaniu każdej z kolumn tą samą ilością cieczy otrzymuje się układ równoległych linii operacyjnych. Z tym, że



Rys. VII-14. Proces współprądowy

końcowi jednej linii odpowiada ten sam skład gazu jak początkowej linii następnej. Kreśląc z punktu $(X_0 Y_0)$ linię operacyjną o nachyleniu $3L/G$ (przy 3-ch kolumnach znajdziemy skład X'_3 — roztworu mieszanego opuszczającego baterię).

Proces absorpcji może być też prowadzony współprądowo (rys. VII-14). Wówczas bilans odcinka (np. dolnej części kolumny) przedstawia się następująco:

$$G(Y - Y_1) = L(X_1 - X) \quad [\text{VII-160}]$$

Stąd wynika równanie linii operacyjnej

$$Y = -\frac{L}{G}(X - X_1) + Y_1 \quad [\text{VII-161}]$$

Otrzymuje się linię operacyjną o ujemnym nachyleniu (L/G). Widoczna jest też minimalna wartość tego nachylenia — (L/G) przy danym składzie gazu. Linia ta przecina linię równowagi w punkcie (Y_1, X^*), gdzie X^* oznacza skład cieczy będącej w równowadze z gazem odlotowym o składzie Y_1 .

b. Metoda graficzna obliczania absorpcji. Weźmy pod uwagę jednostkę przekroju poziomego wieży absorpcyjnej. Jeżeli prędkości masowe cieczy i gazu obojętnego są L i G , wówczas na różniczkowej wysokości dh wieży, z gazu do cieczy przechodzi masa składnika absorbowanego

$$G \cdot dY = L \cdot dX \quad [\text{VII-162}]$$

gdzie dY , to zmiana zawartości składnika w gazie, zaś dX w cieczy na różniczkowej wysokości dh . Ta sama masa może być przedstawiona równaniami przenikania dla fazy gazowej [VII-160].

$$dN = (k_g \cdot a) (p - p_i) dh \quad [\text{VII-163}]$$

Ale między zawartością Y i ciśnieniem cząstkowym p — jest znana zależność

$$Y = \frac{p}{P - p} \cdot \frac{M}{M_B} \quad [\text{VII-164}]$$

gdzie M, M_B — masy molowe składnika absorbowanego i gazu obojętnego.

W przypadku niezbyt stężonych gazów ($P - p$) jest niemal równe ciśnieniu całkowitemu P . Stąd można dać dla takich układów rozcieńczonych

$$p = \left(\frac{P \cdot M_B}{M} \right) \cdot Y = \alpha \cdot Y \quad [\text{VII-165}]$$

gdzie α to wyraz w nawiasie.

Stąd masa absorbowana w kg może być przedstawiona równaniem

$$G \cdot dY = M \cdot \alpha (k_g \cdot a) (Y - Y_i) dh \quad [\text{VII-166}]$$

gdzie Y_i odpowiada wartości p_i , zaś Y — wartości p .

Całkując to równanie otrzymamy wysokość aparatu

$$h = \frac{G}{M\alpha(k_g \cdot a)} \int_{Y_0}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_i} \quad [\text{VII-167}]$$

Analogicznie można oprzeć się na równaniu dla fazy ciekłej

$$dN = (k_c a) (C_i - C) dh \quad [\text{VII-168}]$$

Zależność między stężeniem molowym C i zawartością X można przedstawić następująco

$$C \cong \frac{\varrho}{M} X = \beta X \quad [\text{VII-169}]$$

gdzie ϱ — gęstość roztworu.

Stąd otrzymamy równanie

$$L \cdot dX = M, \beta(k_c \cdot a) (X_i - X) dh \quad [\text{VII-170}]$$

prowadzące do znalezienia tej samej wysokości aparatu

$$h = \frac{L}{M\beta k_c a} \int_{X_0}^{X_1} \frac{dX}{X_i - X} \quad [\text{VII-171}]$$

Ze względu na to, że współczynniki k_g i k_c są zależne od prędkości przepływu danej fazy (G , lub L) i to niemal proporcjonalnie do tych prędkości, stosuje się niekiedy „konceptję” wysokości jednostki przenikania masy — HTU (height of transfer unit) po stronie gazu

$$HTU_g = \frac{G}{M\alpha(k_g \cdot a)} \quad [\text{VII-172}]$$

oraz HTU_c — po stronie cieczy

$$HTU_c = \frac{L}{M\beta(k_c \cdot a)} \quad [\text{VII-173}]$$

W literaturze przedstawia się często nie $(k_g \cdot a)$ i $(k_c \cdot a)$, lecz wartości HTU jako funkcję parametrów procesowych. Należy nadmienić, że wartości HTU w niewielkim tylko stopniu zależą od przepływów faz G , lub L .

Całki wymienione poprzednio to liczby jednostek przenikania masy

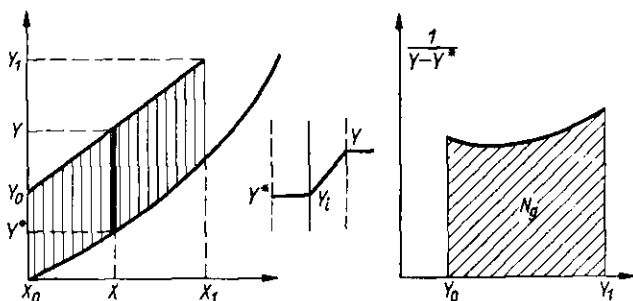
$$N_g = \int_{Y_0}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_i} \quad [\text{VII-174}]$$

$$N_c = \int_{X_0}^{X_1} \frac{dX}{X_i - X} \quad [\text{VII-175}]$$

Stąd wysokość aparatu, uwarunkowana względami kinetycznymi będzie

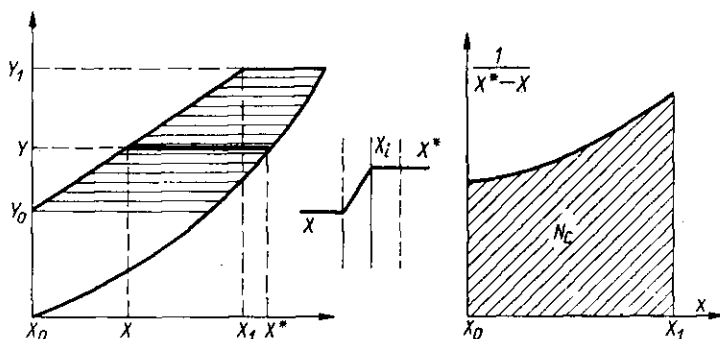
$$H = HTU_g \cdot N_g = HTU_c \cdot N_c \quad [\text{VII-176}]$$

Wartość całek N_g lub N_c — najlepiej wyznaczyć metodą graficzną. W przypadku granicznym bardzo dobrej rozpuszczalności, jak wiemy główny opór przenikania masy występuje po stronie fazy gazowej (rys. VII-15), a stąd jest ($Y_i = Y^*$) gdzie Y^* to stan równowagi ze składem X —



Rys. VII-15. Obliczenie procesu dla dobrej rozpuszczalności

cieczy. Stąd odległości „pionowe” między linią operacyjną i równowagi dadzą wartości mianownika występującego w N_g . Odkładając odwrotności tych różnic jako funkcje Y , stosownie do definicji N_g — wartość całki będzie równa polu pod krzywą (w jednostkach konsekwentnych osi X i Y).



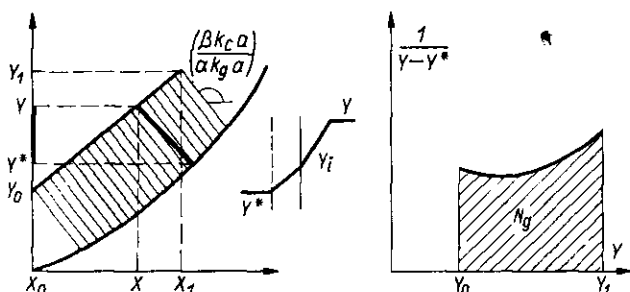
Rys. VII-16. Obliczanie dla słabej rozpuszczalności

W przypadku bardzo słabej rozpuszczalności składnika absorbowanego jak wiemy główny opór przenikania masy występuje po stronie cieczy (rys. VII-16). Wówczas jest $X_i = X^*$, gdzie X^* to skład, roztworu, który byłby w równowadze z danym gazem. Stąd różnice potencjałów ($X_i - X$) będą odpowiadały „poziomym” różnicom między linią operacyjną i równowagi. Odkładając odwrotności tych odległości jako funkcje X otrzymujemy krzywą, pod którą pole stosownie do definicji całki będzie równe N_c .

W przypadku pośredniej rozpuszczalności wartości (X_i, Y_i) są określane znaną metodą. Stosownie do równań przenikania masy [VII-166], [VII-170]

$$\frac{Y - Y_i}{X - X_i} = - \frac{\beta (k_g a)}{\alpha (k_c \cdot a)} \quad [\text{VII-177}]$$

Stąd wynika, że odcinki ukośne wyznaczają współrzędne X_i i Y_i . Rzuty tych odcinków na oś Y — dają wartość $(Y - Y_i)$, zaś rzuty na oś X — dają $(X_i - X)$. Odkładając odwrotności tych wartości jako funkcje odpowiednio składu gazu lub cieczy możemy analogicznie przez planimetrowanie znaleźć wartość N_c , lub N_g (rys. VII-17).



Rys. VII-17. Obliczanie w przypadku średniej rozpuszczalności

Zwykle chodzi nam w tych rozważaniach o absorpcję izotermiczną. Jeżeli jednak aktualny jest proces adiabatyczny (duże ciepło absorpcji), wówczas według poznanych zasad [V-4] należy wyznaczyć linie równowagi adiabatycznej, a dalsze czynności wg tej metody nie ulegają zmianie.

c. Analityczne obliczanie absorpcji. W przypadku możliwości stosowania prawa Henry'ego ($C = H \cdot p$) można dla niewielkich stężeń też stwierdzić proporcjonalność między Y oraz X . Uwzględniając wyrażenia [VII-165] i [VII-169] otrzymamy

$$Y = \left(\frac{\beta}{H \alpha} \right) X = m \cdot X \quad [\text{VII-178}]$$

Stąd można przedstawić współczynnik Henry'ego

$$H = \frac{\beta}{\alpha \cdot m} \quad [\text{VII-179}]$$

Uwzględniając to w definicji współczynnika sumarycznego w jednostkach stężeń [VII-63] otrzymamy

$$\frac{1}{\beta (K_c a)} = \frac{1}{\beta (K_c a)} + \frac{1}{(K_g a) m} \quad [\text{VII-180}]$$

Analogicznie za pomocą równań [VII-66] i [VII-179] otrzymujemy dla fazy gazowej

$$\frac{1}{\alpha(K_g a)} = \frac{1}{\alpha(K_g a)} + \frac{m}{\beta(K_c a)} \quad [\text{VII-181}]$$

Stąd wynikają wyrażenia na wysokość kolumny

$$h = \frac{G}{M \alpha(K_g a)} \int \frac{dY}{Y - Y^*} = HTU_{og} N_g \quad [\text{VII-182}]$$

$$h = \frac{L}{M \beta(K_c a)} \int \frac{dX}{X^* - X} = HTU_{oc} N_c \quad [\text{VII-183}]$$

Wysokości sumaryczne jednostek przenikania HTU_{og} i HTU_{oc} są obliczane za pomocą współczynników sumarycznych ($K_g a$) i ($K_c a$), analogicznie jak obliczano HTU_g i HTU_c — za pomocą współczynników cząstkowych ($k_g a$) i ($k_c a$). Na zasadzie wyrażań [VII-63] i [VII-66] można też wyprowadzić związek między sumarycznymi cząstkowymi wysokościami jednostek przenikania masy

$$HTU_{og} = HTU_g + \left(\frac{m}{L/G} \right) HTU_c \quad [\text{VII-184}]$$

$$HTU_{oc} = HTU_c + \left(\frac{L/G}{m} \right) HTU_g \quad [\text{VII-185}]$$

Wartości N_g i N_c — można określić graficznie według poprzednio omówionej metody, ale wobec prostoliniowego przebiegu linii równowagi można też obliczyć analitycznie. Ponieważ linia operacyjna jest też prostą, więc różnica między współrzędnymi ($Y - Y^*$) linii operacyjnej i linii równowagi musi być też funkcją liniową Y

$$Y - Y^* = A \cdot Y + B \quad [\text{VII-186}]$$

gdzie A i B współczynniki liczbowe zależności prostoliniowej. Stąd wynika

$$d(Y - Y^*) = A \cdot dY \quad [\text{VII-187}]$$

a dalej według definicji N_g

$$N_g = \frac{1}{A} \int \frac{d(Y - Y^*)}{Y - Y^*} = \frac{1}{A} \ln \frac{(Y - Y^*)_1}{(Y - Y^*)_0} \quad [\text{VII-188}]$$

gdzie $(Y - Y^*)_1$ i $(Y - Y^*)_0$ to odległości między liniami operacyjną i równowagi na obu końcach linii operacyjnej.

Uwzględniając, że współczynnik liniowy A może być przedstawiony jako iloraz różnicowy

$$A = \frac{(Y - Y^*)_1 - (Y - Y^*)_0}{Y_1 - Y_0} \quad [\text{VII-189}]$$

Otrzymamy wyrażenie dla N_g

$$N_g = \frac{Y_1 - Y_0}{(Y - Y^*)_m} \quad [\text{VII-190}]$$

gdzie $(Y - Y^*)_m$ to średnia logarytmiczna ze skrajnych wartości: $(Y - Y^*)$

$$(Y - Y^*)_m = \frac{(Y - Y^*)_1 - (Y - Y^*)_0}{\ln \frac{(Y - Y^*)_1}{(Y - Y^*)_0}} \quad [\text{VII-191}]$$

Analogicznie można wyprowadzić wartość N_c

$$N_c = \frac{X_1 - X_0}{(X^* - X)_m} \quad [\text{VII-192}]$$

gdzie $(X^* - X)_m$ — to średnia logarytmiczna z różnic potencjałów X — między fazową gazową i cieczą na obu końcach aparatu.

Ostatecznie można — stąd uzyskać równania dla wysokości

$$h = \frac{G(Y_1 - Y_0)}{M \cdot \alpha (K_g a) (Y - Y^*)_m} = \frac{L(X_1 - X_0)}{M \cdot \beta (K_c a) (X^* - X)_m} \quad [\text{VII-193}]$$

d. Obliczanie dla większych stężeń. W tym przypadku nie można wprowadzać uproszczenia [VII-165], [VII-169] co prowadzi do nieco innych równań. Skład fazy gazowej wyrażamy tu w ułamkach molowych y , a cieklej — x (jak przy destylacji). Stąd według zależności między ciśnieniem cząstkowym p i ułamkiem y

$$p = y \cdot P \quad [\text{VII-194}]$$

równanie przenikania masy będzie miało postać

$$dN = (k_g a) P (y - y_i) dh \quad [\text{VII-195}]$$

Związek między parametrem Y i y — stosownie do równań [VII-164] i [VII-194]

$$Y = \frac{y}{1 - y} \cdot \frac{M}{M_B} \quad [\text{VII-196}]$$

gdzie $(1 - y)$ to y_B — ułamek gazu obojętnego. Stąd można znaleźć

$$dY = \frac{M}{M_B} \frac{dy}{(1 - y)^2} = \frac{M}{M_B} \frac{dy}{y_B^2} \quad [\text{VII-197}]$$

Prędkość absorpcji dN (na odcinek dh kolumny) jest proporcjonalna do $G \cdot dY$, zaś w molach

$$dN = \frac{G}{M} dY = \frac{G}{M_B} \cdot \frac{dy}{y_B^2} \quad [\text{VII-198}]$$

Przyrównując to z wyrażeniem [VII-195] otrzymamy

$$dh = \frac{G}{(k_g a) P M_B} \cdot \frac{dy}{y_B^2 (y - y_i)} \quad \text{[VII-199]}$$

Zwróćmy jednak uwagę, że według definicji [VII-54]

$$k_g = \frac{D}{RT \cdot x_z \cdot y_{BM}} \quad \text{[VII-200]}$$

gdzie y_{BM} — średnia logarytmiczna ułamków molowych gazu obojętnego.

Grubość zastępczej warstwy granicznej x_z jest według równań empirycznych [$d/x_z = f(\text{Re}, \text{Sc})$] — jest niemal proporcjonalna do G_o , gdzie G_o to przepływ strumienia całkowitego. Ale przepływ całkowity G_o jest związany z przepływem gazu obojętnego G zależnością

$$G = G_o \cdot y_B \quad \text{[VII-201]}$$

Stąd wynika, że wyraz

$$\frac{k_g \cdot y_{BM} y_B}{G} = \text{const} \quad \text{[VII-202]}$$

Stąd można przedstawić równania różniczkowe w postaci

$$dh = \left[\frac{G}{y_B y_{BM} (k_g a) \cdot P \cdot M_B} \right] \frac{y_{BM} \cdot dy}{y_B (y - y_i)} \quad \text{[VII-203]}$$

Wyraz w nawiasie jest niemal stały, stąd całkowanie da wynik

$$h = \frac{G}{y_B y_{BM} \cdot (k_g a) \cdot P \cdot M_B} \int_{y_0}^{y_1} \frac{y_{BM} \cdot dy}{y_B (y - y_i)} = HTU_g \cdot N_g \quad \text{[VII-204]}$$

Wyraz przed całką to HTU_g , a całka to liczba jednostek N_g . Wartość HTU jest niemal stała (nieznaczna tylko zależy od przepływu G_o). N_g oblicza się metodą graficzną.

Aby określić N_g — trzeba przedstawić linię operacyjną na wykresie (x, y) . W układzie X, Y ma ona znaną postać

$$Y = \frac{L}{G} (X - Y_1) + Y_1 \quad \text{[VII-205]}$$

Zależność między Y i y dało równanie [VII-196]. Analogicznie można wyprowadzić związek między X (kg składnika absorbowanego/kg rozpuszczalnika) oraz x — (ułamek molowy)

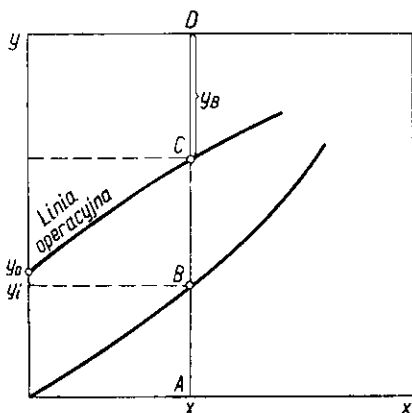
$$X = \frac{Mx}{M_o(1 - x)} \quad \text{[VII-206]}$$

gdzie M_o — to masa cząsteczkowa rozpuszczalnika.

Stąd równanie linii operacyjnej ma postać

$$\frac{y}{1-y} = \frac{L}{G} \frac{M_B}{M_o} \left[\frac{x}{1-x} - \frac{x_1}{1-x_1} \right] + \frac{y_1}{1-y_1} \quad [\text{VII-207}]$$

Zależność tę przedstawia linia krzywa w układzie (x, y) , rys. VII-18).



Rys. VII-18. Obliczenie dla większych stężeń

Z wykresu takiego można odczytać dla dowolnego x — wartości y , y_B oraz y_i . W przypadku gdy główny opór jest po stronie fazy gazowej — odcinek $(y - y_i)$, to odległość CB (pionowa między linią operacyjną a równowagą). Znając y_i — znajdujemy ułamek odcinka DB , a stąd i średnią wartość y_{BM} jako średnią logarytmiczną odcinka DB i DC . Dalsze obliczenie polega na graficznym określeniu całki z danych y_{BM} , y_B i $(y - y_i)$.

W przypadku głównego oporu po stronie cieczy wygodnie jest operować ułamkiem w cieczy x . Można wyprowadzić analogiczne równanie

$$h = \frac{L}{x_o x_{oM} (k_c a) \cdot C_s M_o} \int \frac{x_{oM}}{x_o (x_i - x)} dx \quad [\text{VII-208}]$$

gdzie x_o — ułamek molowy rozpuszczalnika w strumieniu x_{oM} średnicy logarytmiczna tych ułamków dla warstewki zastępczej ciekłej, C_s — suma stężeń molowych rozpuszczalnika i składnika absorbowanego w roztworze, zaś różnice $(x_i - x)$ są tu określone jako „poziome” odległości między linią równowagi i operacyjną na wykresie.

Rozwiązanie w przypadku współmiernych oporów jest analogicznie do takiego przypadku w układach rozcieńczonych. Stosunek współczynników masowych pozwala określić różnice $(x_2 - x)$, lub $(y - y_i)$ jako rzuty ukośnych odcinków między linią równowagi i operacyjną na odpowiednie osie układu.

e. Absorpcja czystego składnika — (bez gazu obojętnego). W tym przypadku po stronie gazowej nie ma oporu. Natomiast stężenie na powierzch-

ni między fazowej C_i — odpowiada równowadze względem ciśnienia całkowitego fazy gazowej P . Równanie przenikania masy ma wtedy postać

$$L \cdot dC = (k_c a) (C_i - C) dh \quad [\text{VII-209}]$$

gdzie L prędkość masowa przepływu. Ponieważ jest $C_i = \text{const}$, bo ciśnienie fazy gazowej jest stałe (zakładamy też stałą temperaturę), więc po scałkowaniu otrzymamy

$$h = \frac{L}{k_c a} \cdot \ln \frac{C_i - C_o}{C_i - C_1} \quad [\text{VII-210}]$$

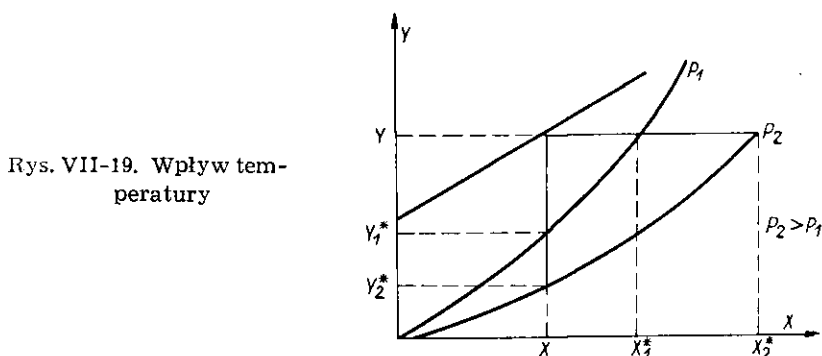
gdzie C_o — molowe stężenie roztworu, zaś C_1 dotyczy roztworu opuszczającego aparat.

f. Wpływ temperatury na absorpcję. W przypadku dobrej rozpuszczalności składnika absorbowanego, aktualne były wyrażenia

$$h = \frac{G}{M\alpha(k_g a)} \int \frac{dY}{Y - Y^*} \quad [\text{VII-167}]$$

$$k_g = \frac{DP}{RTx p_{BM}} \quad [\text{VII-58}]$$

Ze wzrostem temperatury rośnie nachylenie linii równowagi (większe ciśnienie cząstkowe w stanie równowagi z danym roztworem), a więc maleje różnica $(Y - Y^*)$, stąd rośnie wartość całki N_g (rys. VII-19). Wzrost



temperatury, powoduje wzrost lepkości gazu, a stąd zwiększenie grubości warstewki granicznej x . Współczynnik dyfuzji D jest jak wiemy [VII-25] proporcjonalny do $T^{3/2}$, stąd stosunek D/T jest proporcjonalny do $T^{1/2}$. Ostatecznie jednak, jak wskazuje doświadczenie, wpływ lepkości przeważa i współczynnik k_g — nieco maleje przy wzroście temperatury. Stąd też wyraz przed znakiem całki (HTU) rośnie przy podwyższeniu temperatury.

Ostatecznie h — wysokość wieży absorpcyjnej rośnie przy wzroście t . Stąd proces absorpcji składnika dobrze rozpuszczalnego powinien być prowadzony w możliwie niskiej temperaturze.

W przypadku absorpcji składnika słabo rozpuszczalnego aktualne były wyrażenia

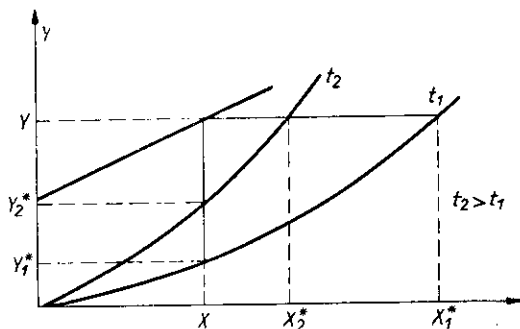
$$h = \frac{L}{M\beta(k_c a)} \int \frac{dX}{X^* - X} \quad [\text{VII-171}]$$

$$k_c = \frac{D}{x_o} \left(\frac{C + C_o}{C_{on}} \right) \quad [\text{VII-53}]$$

gdzie x_o — grubość warstewki zastępczej ciekłej.

Ze wzrostem temperatury maleją poziome odległości między linią równowagi i operacyjną (rys. VII-19), a stąd rośnie wartość całki N_c . Natomiast lepkość cieczy ze wzrostem temperatury maleje, co powoduje redukcję grubości warstewki zastępczej x_o , oraz wzrost współczynnika dyfuzji. Łącznie powoduje to wyraźne zwiększenie współczynnika k_c przy podwyższaniu temperatury, a więc spadek wartości HTU . Wysokość aparatu h jest więc iloczynem dwóch wyrazów, z których jeden rośnie, a drugi maleje przy podwyższeniu temperatury. W wyniku tego przeciwdziałania występuje minimum h przy pewnej temperaturze optymalnej t_o , o ile jest ona wyższą od temperatury otoczenia, wówczas przy absorpcji składnika słabo rozpuszczalnego może być umotywowane prowadzenie procesu w tej temperaturze t_o .

g. Wpływ ciśnienia na absorpcję. Przy podwyższeniu ciśnienia całkowitego P — krzywa równowagi w układzie (X, Y) przesuwana się do dołu (rys. VII-20) co jest uwarunkowane definicją Y . Dla danego bowiem stę-



Rys. VII-20. Wpływ ciśnienia

żenia cieczy (X) ciśnienie równowagowe cząstkowe p — nie zależy od ciśnienia ogólnego, ale wartość Y jest odwrotnie proporcjonalna do wartości $(P - p)$ jak wskazuje wyrażenie [VII-164].

W przypadku dobrej rozpuszczalności różnica potencjału ($Y - Y^*$) wzrasta co jest korzystne.

Natomiast iloczyn

$$M\alpha(k_g \cdot a) = M \frac{(P \cdot M_B)}{M} \frac{DP}{RTx p_{BM}} = \left[\frac{M_B(DP)}{RTx} \right] \frac{P}{p_{BM}} \quad [\text{VII-211}]$$

(gdzie DP , oraz x — nie zależą od ciśnienia) zmienia się z ciśnieniem jak stosunek P/p_{BM} . Wyraz ten nieznacznie maleje ze wzrostem ciśnienia. Przeważy jednak wpływ ($Y - Y^*$), a stąd ostatecznie wysokość h — aparatu maleje ze wzrostem ciśnienia (korzystny wpływ wysokiego ciśnienia).

W przypadku skrajnym układów bardzo rozcieńczonych, krzywa równowagi pokrywa się niemal z osią X , stąd różnica ($Y - Y^*$) nie ulega zmianie. Również jest wówczas $p_{BM} = P$, iloczyn $M \cdot \alpha(k_g a)$ — jest niemal stały, a stąd wysokość h — nie zależy od ciśnienia.

W przypadku słabej rozpuszczalności współczynnik k_c — po stronie cieczy nie zależy od ciśnienia, zaś różnica ($X^* - X$) rośnie ze zwiększeniem P . Stąd wysokość wieży h — będzie maleć ze wzrostem ciśnienia (korzystny wpływ ciśnienia).

h. Ciągła absorpcja wieloskładnikowa. Proces może być łatwo obliczony w przypadku gdy linie równowagi dla każdego ze składników mają przebiegi prostoliniowe w układzie (X, Y)

$$Y_A = m_A X_A \quad [\text{VII-212}]$$

$$Y_B = m_B X_B \quad [\text{VII-213}]$$

$$Y_C = m_C X_C \quad [\text{VII-214}]$$

Wszystkie linie operacyjne mają to samo nachylenie (L/G) stosownie do równań

$$Y_A = \frac{L}{G} (X_A - X_{oA}) + Y_{oA} \quad [\text{VII-215}]$$

$$Y_B = \frac{L}{G} (X_B - X_{oB}) + Y_{oB} \quad [\text{VII-216}]$$

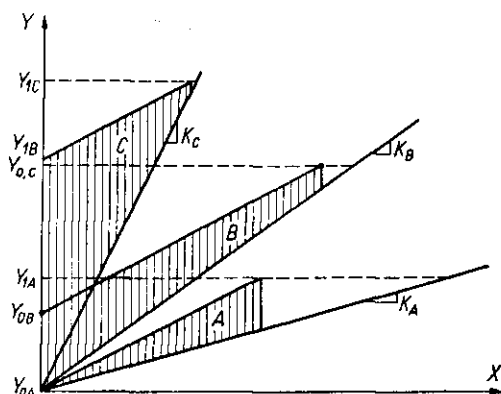
$$Y_C = \frac{L}{G} (X_C - X_{oC}) + Y_{oC} \quad [\text{VII-217}]$$

Dane są zawartości składników Y_{1A} , Y_{1B} , Y_{1C} w gazach surowych oraz wymagane co do zawartości jednego z nich (kluczowego) np. C w gazie odlotowym Y_{oC} . Zawartości pozostałych składników Y_{oA} , Y_{oB} już wynikają z kinetyki procesu. Stężenia roztworu surowego X_{oA} , X_{oB} , X_{oC} są dane (zwykle zerowe). Stężenia w roztworze odlotowym wynikają z bilansu.

Obliczenie wysokości wieży opiera się na danych składnika kluczowego. Wobec prostoliniowego przebiegu linii równowagi, można oprzeć się na równaniu [VII-193] dla składnika C

$$h = \frac{G(Y_1 - Y_o)_c}{M_c \alpha_c (k_g a)_c (Y - Y^*)_{CM}} \quad [\text{VII-218}]$$

przy czym $(Y - Y^*)_{CM}$ to średnia logarytmiczna odległości (pionowych) między linią operacyjną i linią równowagi (rys. VII-21) dla składnika C. Dla tego bowiem składnika można ustalić położenie linii operacyjnej (dane



Rys. VII-21. Obliczenie absorpcji wieloskładnikowej

Y_{1C} , Y_{oC} , L/G , X_{oC}). Dla składników pozostałych należy metodą prób i błędów ustalić linie operacyjne (równoległe do linii składnika C), przy danych Y_{1B} , Y_{1A} , tak aby otrzymać tę samą wysokość. Jest to równoznaczne ze spełnieniem równań

$$\frac{(Y_1 - Y_o)_A}{(Y - Y^*)_{AM} (K_g a)_A} = \frac{(Y_1 - Y_o)_B}{(Y - Y^*)_{BM} (K_g a)_B} = \frac{(Y_1 - Y_o)_C}{(Y - Y^*)_{CM} (K_g a)_C} \quad [\text{VII-219}]$$

gdyż iloczyny $(M \cdot a)$ są równe $P \cdot M_B$ [VII-165]. Znając współczynniki sumaryczne dla każdego składnika $(K_g a)_A$, $(K_g a)_B$, $(K_g a)_C$ można stąd ustalić położenie linii operacyjnych składnika B, a stąd odczytać zawartość Y_{oA} , Y_{oB} tych składników w gazach odlotowych co stanowi tu zasadniczy moment obliczeń.

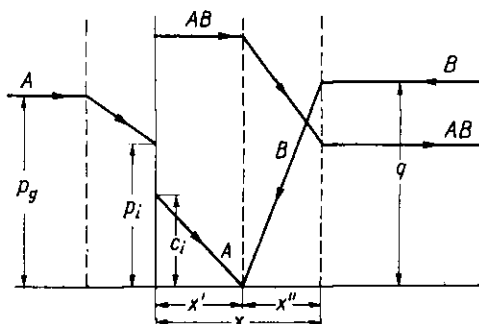
Obliczenie absorpcji wieloskładnikowej w nieobecności gazu obojętnego stanowi odrębne zagadnienie.

i. Absorpcja z reakcją chemiczną. Przy absorpcji często zachodzi reakcja chemiczna w fazie ciekłej (np. absorpcja CO_2 w roztworze KOH). W zasadzie znajomość współczynników k_g i k_c — uniezależnia nas od konieczności rozpatrywania tej reakcji. Jednak znajomość jej przebiegu pozwala

na pewne udogodnienia np. określać wpływ stężenia roztworu absorbującego (np. roztworu KOH przy absorpcji CO₂) na prędkość procesu. Podczac gdy w przeciwnym razie dla każdego roztworu o innym stężeniu absorbenta (np. KOH) należałoby określić inny współczynnik k_c .

Szczególnie nadaje się do analizy przypadek gdy reakcja w cieczy jest bardzo szybka i nieodwracalna. Wówczas absorpcja składnika A z gazu do roztworu reagenta B dająca produkt AB (np. dwuwęglan) daje się przedstawić schematem podanym na rys. VII-22.

Rys. VII-22. Schemat absorpcji z reakcją chemiczną



Prędkość absorpcji można opisać równaniem dla fazy gazowej

$$N_A = k_g(p - p_i) = k_g\left(p - \frac{C_i}{H}\right) \quad [\text{VII-220}]$$

gdzie p — to ciśnienie cząstkowe składnika w fazie gazowej, zaś p_i — ciśnienie na powierzchni międzyfazowej związane ze stężeniem składnika A na powierzchni cieczy C_i równaniem prawa Henrie'go ($C_i = Hp_i$).

Składnik A dyfunduje dalej w cieczy. W kierunku przeciwnym dyfunduje składnik B reagując całkowicie z A i dając produkt AB. Ponieważ prędkość reakcji jest bardzo wielka, stąd sferą reakcji jest płaszczyzna. Odległość jej od powierzchni cieczy niech wynosi X' . Dyfuzję A do tej płaszczyzny przedstawia stąd równanie

$$N_A = k_c \cdot C_i = \frac{D_A}{X'} C_i \quad [\text{VII-221}]$$

gdyż wobec nieodwracalności reakcji stężenie A w płaszczyźnie reakcji spada do zera.

Składnik B dyfunduje przez warstwę X'' (odległość płaszczyzny reakcji od sfery burzliwości), przy czym wobec całkowitego zużycia A i B (równomolowości) jest

$$N_B = N_A = \frac{D_B}{X''} \cdot q \quad [\text{VII-222}]$$

gdzie q — to stężenie składnika B w sferze burzliwej.

Powstały produkt AB ma stałe stężenia w warstwie X' , zaś dyfunduje w warstwie X'' do strumienia burzliwego.

Obliczając z ostatnich równań X' i X'' po zsumowaniu wyrazimy ogólną grubość warstewki granicznej w postaci

$$X = X' + X'' = \frac{D_A C_i + D_B \cdot q}{N_A} \quad [\text{VII-223}]$$

Obliczając stąd C_i i przedstawiając znaną wartość do równania prędkości w warstwie gazowej [VII-220] otrzymamy ostatecznie wyrażenie na prędkości absorpcji w zależności od stężenia absorbenta q

$$N_A = \frac{\frac{D_B}{D_A} q + H \cdot p}{\frac{X}{D_A} + \frac{H}{k_g}} \quad [\text{VII-224}]$$

Prędkość absorpcji rośnie zatem proporcjonalnie do q . Równanie to jednak jest aktualne o ile q będzie mniejsze od pewnego krytycznego stężenia q_K . Porównując bowiem to wyrażenie N_A z prędkością po stronie fazy gazowej $k_g (p - p_i)$ można określić ciśnienie cząstkowo na powierzchni międzyfazowej p_i

$$p_i = \frac{k_g \cdot p - \frac{D_B}{X} \cdot q}{k_g - \frac{H D_A}{X}} \quad [\text{VII-225}]$$

Ze wzrostem q — wartość p_i maleje, a stąd wynika, że płaszczyzna reakcji zbliża się do powierzchni cieczy. Graniczny przypadek będzie gdy $p_i = 0$, a więc płaszczyzna reakcji znajdzie się na powierzchni cieczy. Dając $p_i = 0$ w ostatnim równaniu znajdziemy stężenie krytyczne

$$q_K = k_g \cdot p \frac{X}{D_B} \quad [\text{VII-226}]$$

Gdy stężenie składnika B przewyższy tu wartość q_K , wtedy prędkość absorpcji będzie stała, gdyż warunki po stronie gazowej nie będą ulegały już zmianie ($p_i = 0$). Prędkość absorpcji wyrazi się wtedy równaniem:

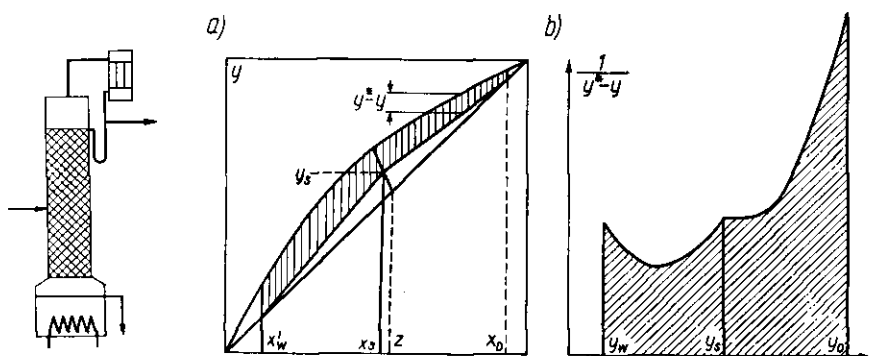
$$N_A = k_g \cdot p \quad [\text{VII-227}]$$

A więc przy $q > q_K$ — prędkość absorpcji nie zależy od stężenia absorbenta. Wtedy też opór przenikania masy występuje tylko po stronie gazowej ($p_i = 0$).

Przypadki reakcji wolnej są bardziej złożone, ale też zostały rozwiązane.

3. Destylacja ciągła (nie stopniowana)

a. **Zasada procesu w kolumnie wypełnionej.** Proces polega na zachowaniu przeciwprądu między strumieniem pary i cieczy, ale przy zastąpieniu półek wypełnieniem sypkim (rys. VII-23). Zaletą jest tu mniejszy koszt inwestycyjny (brak drogich półek) oraz mniejsze straty ciśnienia pary. W kolumnie bowiem półkowej straty te muszą przewyższać sumę ciśnień statycznych cieczy na półkach. Stąd przydatność kolumn wypełnionych do destylacji pod niskim ciśnieniem.



Rys. VII-23. Destylacja w kolumnie wypełnionej

Ujemną stroną jest tu natomiast możliwość tworzenia się opadających prądów konwekcyjnych pary. Zachodzi to gdy składnik lotniejszy ma większy ciężar właściwy (np. w układzie etanol—woda), a średnica kolumny jest duża. Ogranicza to zastosowanie tych kolumn.

b. **Obliczanie kolumn.** Obliczanie kolumn na zasadzie praw przenikania masy jest analogiczne do obliczenia kolumn absorpcyjnych. Różnicę stanowi wyrażanie składów w ułamkach molowych a również oddzielne obliczenie górnej i dolnej części kolumny, ze względu na inne przepływy gazu w tych częściach.

Równanie przenikania masy najdogodniej przedstawić za pomocą sumarycznego współczynnika ($K_g a$)

$$V dy = K_g a (p^* - p) dh = (K_g a) P (y^* - y) dh \quad [\text{VII-228}]$$

gdzie V — prędkość molowa przepływu pary (na jednostkę przekroju poprzecznego), zaś p^* , y^* odnoszą się do pary która byłaby w równowadze z fazą ciekłą.

Stąd wysokość danej części kolumny wyrazimy następująco:

$$h = \frac{V}{(K_g a) P} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = HTU_{og} \cdot N_g \quad [\text{VII-229}]$$

przy czym y_1 i y_2 oznaczają składy pary na końcach rozpatrywanej części kolumny (np. dla dolnej części $y_1 = x_w$, zaś y_2 odpowiada składowi pary określonym przecięciem się linii operacyjnych).

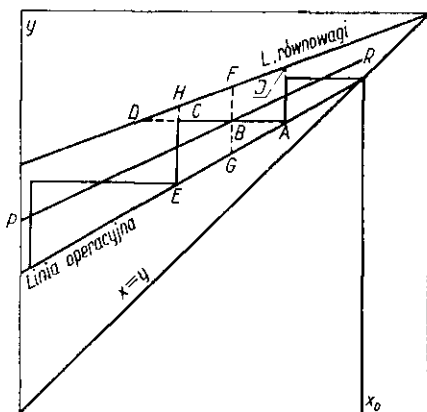
Wartości HTU_{og} — są określane doświadczalnie. Natomiast liczba jednostek N_g może być określona graficznie (rys. VII-23).

Mając linię równowagi i układ linii operacyjnych, wartości $(y^* - y)$ określane jako różnice wartości y — między tymi liniami. Przedstawiamy następnie odwrotności tych różnic jako funkcje y otrzymując krzywą złożoną z dwóch części: dla górnej i dolnej części kolumny. Pole pod tymi krzywymi to wartość N_g dla każdej z tych części kolumny. Ostatnie równanie pozwala następnie znaleźć wysokość każdej części.

Fewna modyfikacja obliczenia N_g jest oparta na określaniu takich zmian Δy , by w tym zakresie Δy — całka była równą jedności

$$\int_y^{y+\Delta y} \frac{dy}{y^* - y} \approx \frac{\Delta y}{(y^* - y)_{sr}} = 1 \quad [\text{VII-230}]$$

Wobec niewielkiego zakresu Δy — można całkę wyrazić jako iloraz, gdyż $(y^* - y)$ to wartość średnia dla tego zakresu. Zagadnienie sprowadza się do znalezienia liczby tych zakresów $\Delta y_1, \Delta y_2, \Delta y_3$ w całym zasięgu (y_1, y_2) — która to liczba będzie równa N_g .



Rys. VII-24. Obliczanie liczby jednostek przeniesienia masy

Wykreśla się mianowicie linię pomocniczą dzielącą na połowę „pionowe” odległości między linią równowagi i linią operacyjną. Z punktu na linii operacyjnej np. A (rys. VII-24) kreśli się odcinek ABC tak by $BC = AB$,

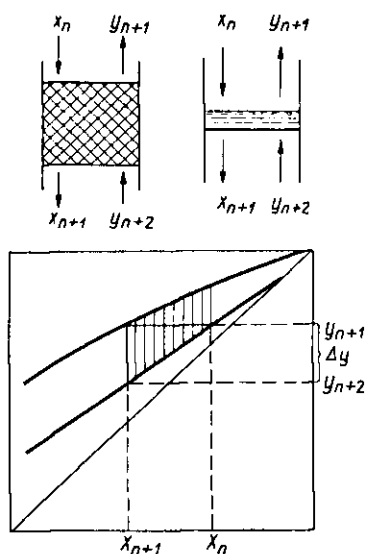
gdzie AB to odległość „pozioma” punktu A od tej linii pomocniczej. Odległość „pionowa” otrzymanego punktu C od linii operacyjnej czyli CE — oznacza wartość Δy . Jest to słuszne, gdyż odcinek FG jest równy średniej arytmetycznej odcinka AI i EH (przez założenie prostoliniowości linii równowagi w małym zakresie stężeń). Ponieważ zaś punkt B leży w połowie odcinka AC , więc CE musi być równe FG , a więc spełnić ostatnie równanie.

c. Obliczanie wysokości za pomocą liczby pólk teoretycznych. W kolumnie wypełnionej można określić także odcinki wysokości, które dają takie same zmiany składu fazy (pary lub cieczy), jak jedna półka teoretyczna. Wysokość tę nazywamy wysokością równoważną półce teoretycznej i określamy symbolem — $HETP$. Wysokość kolumny wyraża się więc jako iloczyn

$$h = HETP \cdot n_t \quad [\text{VII-231}]$$

gdzie n_t liczba pólk teoretycznie określona według poznanych poprzednio metod.

Rys. VII-25. Związek między HTU i $HETP$



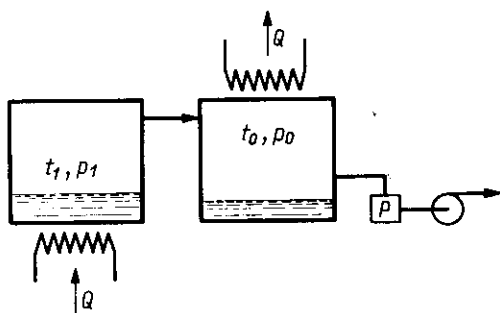
Można ustalić związek między $HETP$ i HTU . Wartość bowiem $HETP$ odpowiada zmianie składu pary o Δy (jak na półce teoretycznej), jak przedstawiono na rys. VII-25.

$$HETP = HTU_{og} \int_y^{y+\Delta y} \frac{dy}{y^* - y} \cong HTU_{og} \frac{\Delta y}{(y^* - y)_m} \quad [\text{VII-232}]$$

gdzie $(y^* - y)_m$ to wartość średnia różnic $(y^* - y)$ na początku i końcu schodka odpowiadającego półce teoretycznej.

Gdy linia równowagi jest w danym miejscu równoległa do linii operacyjnej będzie $HETP = HT_{og}$. W przeciwnym przypadku występują różnice. Koncepcja ($HETP$) nie jest poprawna, bo wartość $HETP$ jest zależna od nachylenia linii równowagi, a więc od stężenia faz. Mimo to, ze względu na prostotę obliczenia prowadzi się je często w ten sposób w oparciu o dość liczne w literaturze wartości $HETP$ dla różnych układów i wypełnień.

d. Destylacja molekularna. Destylacja molekularna polega na odparowaniu cieczy bez wrzenia, a więc w temperaturze niższej od temperatury wrzenia. Proces ten stosuje się więc do materiałów bardzo wrażliwych na podwyższoną temperaturę.



Rys. VII-26. Zasada destylacji molekularnej

Schemat procesu przedstawiono na rys. VII-26. W parowalniku ciecz ogrzana do temperatury t_1 posiada nad swą powierzchnią prężność pary p_1 . W całym układzie panuje niskie ciśnienie $P > p_1$, wytwarzane pompą próżniową (dyfuzyjną). Pary przepływają do skraplacza, chłodząc się i kondensując w temperaturze t_0 (działaniem wody chłodzącej). Prężność pary nasyconej nad kondensatorem wynosi więc p_0 .

Prędkość destylacji określi równanie przenikania masy

$$N = k_g(p_1 - p_0) = \frac{DP}{RT \cdot x \cdot p_{BM}} (p_1 - p_0) \quad [\text{VII-233}]$$

Ponieważ iloczyn (DP/RTx) jak wiemy nie zależy od ciśnienia, możemy przedstawić równanie w postaci

$$N = \frac{a(p_1 - p_0)}{p_{BM} \cdot x} \quad [\text{VII-234}]$$

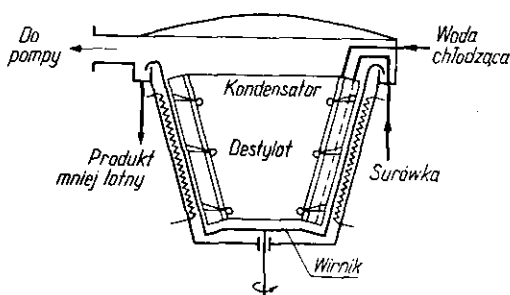
gdzie a — to współczynnik niezależny od ciśnienia.

Z równania tego wynika wniosek, że aby prędkość destylacji była wystarczająco wysoka, w układzie powinno być ciśnienie niskie (wtedy niskie też będzie średnie ciśnienie gazu obojętnego p_{BM}). Zwykle konieczne jest stosowanie ciśnienia jakie dają pompy dyfuzyjne. Możliwie mała powinna być też odległość x powierzchni kondensującej od powierzchni parowania, co osiąga się przez odpowiednią konstrukcję.

Od różnicy temperatur ($t_1 - t_0$) zależy różnica ciśnień ($p_1 - p_0$) wpływająca na prędkość procesu.

Proces taki prowadzi się w aparatach różnej konstrukcji. Jedną z nich przedstawiono na rys. VII-27. Powierzchnia grzejna ma tu kształt kielicha wirującego na osi. Surówka jest podawana na dno kielicha. Siłą bezwładności pełźnie w postaci warstewki ku obwodowi tego kielicha. Ciecz wy-

Rys. VII-27. Aparat do destylacji molekularnej



czerpana przelewa się z tego obwodu do rynny. Cienka warstewka jest warunkiem ułatwienia dyfuzji składników bardziej lotnych z fazy ciekłej. W destylacji wysokotemperaturowej nie ma potrzeby wytwarzania tej cienkiej warstewki mechanicznie, gdyż wrzenie cieczy ustawicznie w niej ułatwia ruch masy (mieszanie).

Powierzchnia parowania (kielich) jest ogrzewana z zewnątrz grzałkami (np. elektrycznymi). Pary destylujące kondensują się na nieruchomym układzie grzejników chłodzonych wewnątrz wodą. Z powierzchni tych grzejników system rynien odprowadza kondensat do przewodu zbiorczego. Produkty, destylat i ciecz wyczerpane są odprowadzone do zbiorników, z których tę ciecz okresowo się odbiera, lub też system pomp lub rur barometrycznych pozwala na ciągły odbiór.

W przypadku oddestylowania mieszaniny wieloskładnikowej stosunek moli w destylacie ($N_1 : N_2 : N_3$) nie jest równy stosunkowi prężności par nasyconych nad parującą powierzchnią cieczy ($p_1 : p_2 : p_3$), jak to ma miejsce przy destylacji wysokotemperaturowej — gdzie niemal dochodzi się do warunków równowagowych. W procesie destylacji molekularnej element kinetyczny odgrywa bowiem istotną rolę.

Prędkość parowania G w ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sek}$) z powierzchni cieczy o temperaturze T °K i prężności pary p mm Hg według teorii kinetycznej wyraża się zależnością

$$G = 5,83 \cdot 10^{-2} p \sqrt{\frac{M}{T}} \quad [\text{VII-235}]$$

gdzie M — masa cząsteczkowa pary.

Równanie to daje graniczne wartości. Jeżeli bowiem w bliskości jest powierzchnia kondensacji, wtedy z niej następuje analogiczne choć słabsze parowanie. Ostatecznie natężenie parowania jest wypadkową dwóch strumieni przeciwnych.

W przypadku parowania mieszaniny wieloskładnikowej prędkość mola będzie według ostatniego wzoru proporcjonalną do (p/\sqrt{M}) , a więc dla destylacji wieloskładnikowej stosunki moli w parze wynoszą

$$N_1 : N_2 : N_3 = \frac{p_1}{\sqrt{M_1}} : \frac{p_2}{\sqrt{M_2}} : \frac{p_3}{\sqrt{M_3}}$$

a więc otrzymuje się inny skład niż przy destylacji wysokotemperaturowej ($p_1 : p_2 : p_3$).

e. Destylacja dwuskładnikowa do strumienia gazu obojętnego. Destylacja dwuskładnikowa do strumienia gazu obojętnego pod normalnym ciśnieniem przebiega dając wynik różny od równowagi.

Prędkość parowania każdego składnika może być wyrażona równaniem

$$N = k_g \cdot p \quad [\text{VII-236}]$$

jeżeli założymy, że strumień gazu na wlocie nie zawierał składników parujących. Według praw przenikania masy dla parowania z powierzchni cieczy (np. spływającego po ścianie rury) było

$$\text{Sh} = 0,023 \text{Re}^{0,83} \text{Sc}^{0,44} \quad [\text{VII-237}]$$

Stąd stosownie do definicji liczb Sh , Sc można wyprowadzić wniosek, że współczynnik k_g jest proporcjonalny do $D^{0,56}$.

A więc prędkość parowania jest proporcjonalna do iloczynu

$$N = a \cdot p \cdot D^{0,56} \quad [\text{VII-238}]$$

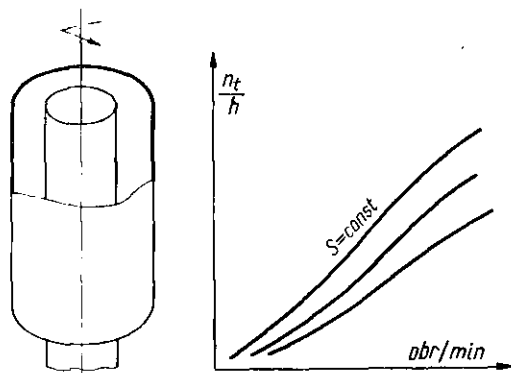
gdzie a — stała.

Stąd przy parowaniu znad roztworu, gdzie w stanie równowagi z cieczą nad jej powierzchnią składniki mają ciśnienia cząstkowe p_1 i p_2 , stosunek moli składników w strumieniu gazu obojętnego wyniesie

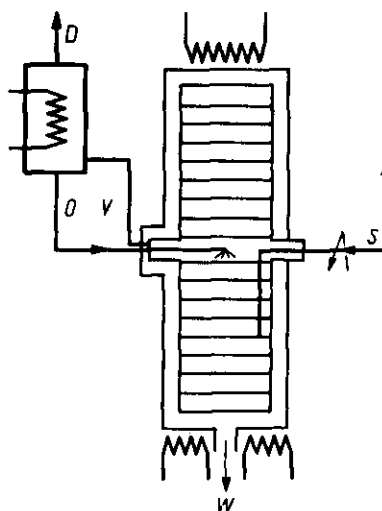
$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{p_1}{p_2} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{0,56} \quad [\text{VII-239}]$$

Jeżeli współczynniki dyfuzji obu składników (względem gazu obojętnego) będą się znacznie różniły, wtedy wynik odparowania może się też znacznie różnić od destylacji równowagowej np. może odparowywać w większym stopniu składnik mniej lotny.

f. Aparaty mechaniczne do destylacji. W celu polepszenia warunków burzliwości i ruchu masy stosuje się aparaty z ruchomymi częściami. Może to być np. ruchomy walec obracający się wewnątrz kolumny (rys. VII-28). Ciecz spływa warstewkowo po obu ścianach wąską (ok. 1 mm) warstewką. Szybkie obroty polepszają przenikanie masy. Ze zwiększeniem obrotów rośnie liczba pól teoretycznych n_t , odpowiadająca danej wysokości kolumny h (przy stałej wydajności S). Wpływ liczby obrotów na liczbę pól teoretycznych jest duży. Kolumnę taką cechują też małe straty ciśnienia pary, stąd ma ona zastosowanie przy destylacji próżniowej.



Rys. VII-28. Aparat wirujący do destylacji



Rys. VII-29. Wirówka destylacyjna

Inny typ aparatu z warstewkowym ruchem cieczy, to aparat Podbielniaka (rys. VII-29). Istotną częścią jest tu spirala z taśmy metalowej obracającą się wokół osi. Ciecz siłą bezwładności płynie po powierzchni spirali do obwodu, zaś w przeciwnym kierunku jest tłoczona para. Para jest wytwarzana na obwodzie przez częściowe odparowanie odpływającej cieczy wyczerpanej. Opary z osi aparatu są odprowadzane do deflegmatora, odciek jest częściowo zawracany. Surówka jest doprowadzana do odpo-

wiedniego zwoju spirali. Aparat taki może mieć efektywność rzędu 200—800 pól teoretycznych przy małej kubaturze.

Stosuje się też inne koncepcje np. wirujące talerze na wspólnej osi pionowej w kolumnie między nieruchomymi pierścieniami.

4. Ekstrakcja ciągła (niestopniowana)

a. Kinetyka ekstrakcji ciągłej. Hydrodynamika ciągłego przeciwprądu (ciecz—ciecz) była omawiana w rozdz. II. Tam też poruszono zagadnienie, która z faz powinna być rozproszona i sprawę zalewania kolumn wypełnionych w układzie (ciecz—ciecz).

W danej fazie np. w rafinacie mamy stężenia molowe (mole/m^3) składnika C_A , C_B , C_C . Ułamek molowy składnika ekstrahowanego (B) w tej fazie przedstawiamy stąd następująco:

$$x = \frac{C_B}{C_A + C_B + C_C} = \frac{C_B}{C_R} \quad [\text{VII-240}]$$

gdzie C_R to suma stężeń molowych wszystkich składników w rafinacie.

Analogicznie można przedstawić ułamek molowy składnika ekstrahowanego w fazie ekstraktowej

$$y = \frac{C_B}{C_E} \quad [\text{VII-241}]$$

gdzie C_E to suma ($C_A + C_B + C_C$) stężeń w fazie ekstrahowanej.

Stąd równanie różniczkowe przenikania masy przedstawia się w postaci równania

$$dN = (k_R a) (x - x_i) C_R dh = (k_E a) (y_i - y) C_E dh \quad [\text{VII-242}]$$

gdzie $(k_R a)$, $(k_E a)$ to współczynniki przenikania masy w fazie rafinatu i ekstraktowej.

Składy na powierzchni międzyfazowej (x_i , y_i) w obu fazach są związane równowagą, stąd też wynika znany sposób graficzny określenia tych parametrów z danego składu (x , y) oraz stosunku współczynnika $(k_R a)$, $(k_E a)$. Stosownie bowiem do ostatniego równania

$$\frac{(k_R a) C_R}{(k_E a) C_E} = \frac{y_i - y}{x - x_i} \quad [\text{VII-243}]$$

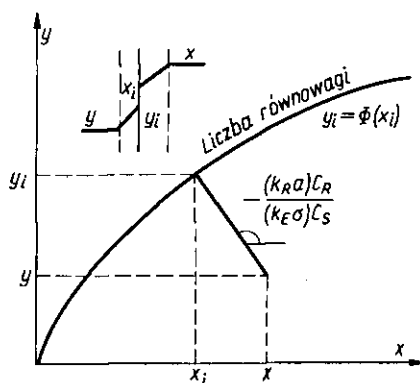
Stąd wynika znana konstrukcja przedstawiona na rys. VII-30.

Ilość składnika dN moli jaka przenika między fazami na różniczkowej wysokości kolumny dh w jednostce czasu może być wyrażona jako iloczyn $(R dx)$ — gdzie R — to prędkość molowa danej fazy (rafinatowej, lub $(E \cdot dy)$, gdzie E prędkość molowa fazy ekstrahowanej. Zakładając

niewielką rozpuszczalność składników A i B (rozpuszczalników) prędkość molowa rozpuszczalnika A będzie równa $R(1-x)$. Stąd wynika

$$dN = \frac{A}{1-x} dx \quad [\text{VII-244}]$$

Rys. VII-30. Wykres dla ciągłej ekstrakcji



Analogicznie można to wyrazić za pomocą stężeń w fazie ekstrahowanej (prędkość molowa przepływu ekstrahenta C)

$$dN = \frac{C}{1-y} dy \quad [\text{VII-245}]$$

Zwróćmy też uwagę, że według definicji współczynnika k_c — dla dyfuzji jednokierunkowej np. dla fazy rafinowanej jest

$$k_R = \frac{D_{BA}}{\delta_A} \cdot \frac{C_R}{C_{AM}} = \frac{D_{BA}}{\delta_A} \cdot \frac{1}{(1-x)_M} \quad [\text{VII-246}]$$

gdzie C_R — to suma stężeń ($C_A + C_B + C_C$), zaś C_{AM} to średnie stężenie rozpuszczalnika.

Iloczyn $k_R(1-x)_M$ będzie funkcją grubości granicznej warstewki δ_A , a więc i przepływu fazy A . Jak wiemy współczynnik przenikania masy jest niemal proporcjonalny do prędkości masowej fazy, skąd wynika

$$k_R \frac{(1-x)_M}{A} = \text{const} \quad [\text{VII-247}]$$

Analogicznie dla drugiej fazy będzie

$$k_E \frac{(1-y)_M}{C} = \text{const} \quad [\text{VII-248}]$$

b. Obliczanie wysokości kolumn. Opierając się na równaniu przenikania masy w postaci

$$dN = \frac{A}{1-x} dx = (k_R a)(x-x_i) C_R dh \quad [\text{VII-249}]$$

oraz uwzględniając, że wyraz $k_R(1-x)A$ jest wielkością niemal stałą, możemy wyrazić

$$dh = \frac{A}{k_R a (1-x)_M C_R} \cdot \frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_i)} \quad [\text{VII-250}]$$

Wyrażenie w pierwszym ułamku jest niemal stałą więc można przenieść przed znak całki (HTU_R)

$$h = \frac{A}{k_R a (1-x)_M C_R} \int \frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_i)} \cdot dx = HTU_R \cdot N_R \quad [\text{VII-251}]$$

Analogicznie dla drugiej fazy otrzymamy

$$h = \frac{C}{k_E a (1-y)_M C_E} \int \frac{(1-y)_M dy}{(1-y)(y_i-y)} = HTU_E \cdot N_E \quad [\text{VII-252}]$$

Obliczenie N_R (lub N_E) jest przeprowadzone graficznie, po przedstawieniu linii równowagi i linii operacyjnej w układzie (x, y) . Linia operacyjna może być określona za pomocą wyrażen na liczbę moli składnika ekstrahowanego (bilans)

$$N = R_1 x_1 - R_0 x_0 = A \left(\frac{x_1}{1-x_1} - \frac{x_0}{1-x_0} \right) \quad [\text{VII-253}]$$

gdzie R_1, R_0 — to przepływy fazy rafinowanej w górnym i dolnym końcu aparatu. Analogicznie dla cieczy ekstraktowanej będzie

$$N = C \left(\frac{y_1}{1-y_1} + \frac{y_0}{1-y_0} \right) \quad [\text{VII-254}]$$

Łącząc te wyrażenia otrzymamy równanie dla końca (I), lub dla dowolnego przekroju kolumny

$$\frac{y}{1-y} = \frac{A}{C} \left(\frac{x}{1-x} - \frac{x_0}{1-x_0} \right) + \frac{y_0}{1-y_0} \quad [\text{VII-255}]$$

Równanie to daje $y = F(x)$, czyli zależność między składami faz w określonym przekroju (linia operacyjna). Na zasadzie tego równania można przedstawić linię operacyjną w układzie x, y (rys. VII-31). Stąd dla dowolnej wartości x — można znaleźć wartość x_i według opisanego sposobu [VII-243]. Również można odczytać wartość $(1-x)$ oraz $(1-x_i)$. Średnia logarytmiczna tych różnic to wartość $(1-x)_n$.

Obliczenie to można przedstawić na wykresie funkcji

$$\frac{(1-x)_M}{(1-x)(x-x_i)} = f(x) \quad [\text{VII-256}]$$

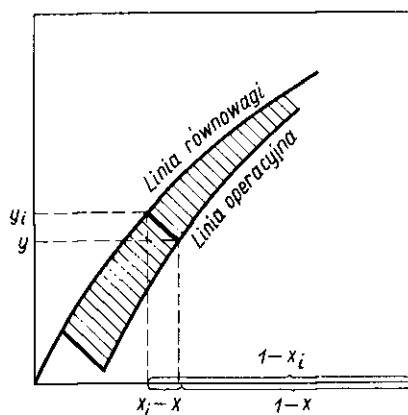
Pole pod krzywą w zakresie (x_0, x_1) określi wartość N_R .

Podobnie jak przy absorpcji można tu operować współczynnikiem sumarycznym ($K_R a$), lub ($k_E a$)

$$\frac{1}{k_R a} = \frac{1}{k_R a} + \frac{C_R}{m (k_E a) C_E} \quad [\text{VII-257}]$$

gdzie m — to nachylenie linii równowagi w interesującym nas zakresie stężeń.

Rys. VII-31. Obliczanie ciągłej ekstrakcji



Podobnie też można definiować wartość HTU_{OR} , HTU_{OE}

$$HTU_{OR} = \frac{A}{(K_R \cdot a) (1 - x)_{OM} C_R} \quad [\text{VII-258}]$$

gdzie $(1 - x)_{OM}$ to średnia logarytmiczna wartość $(1 - x)$ i $(1 - x^*)$ przy czym x^* to skład fazy rafinowanej jaki byłby w równowadze z aktualnym składem fazy ekstraktowej.

Wartość HTU_{OR} jest związana z cząstkowym HTU_R i HTU_E zależnością analogiczną jak przy absorpcji

$$HTU_{OR} = HTU_R \frac{(1 - x)_M}{(1 - x)_{OM}} + \frac{A}{m C} (HTU_E) \frac{(1 - y)_M}{(1 - y)_{OM}} \quad [\text{VII-259}]$$

Wysokość kolumny wyraża się równaniem

$$h = HTO_{OR} \cdot N_{OR} = HTU_{OE} \cdot N_{OE} \quad [\text{VII-260}]$$

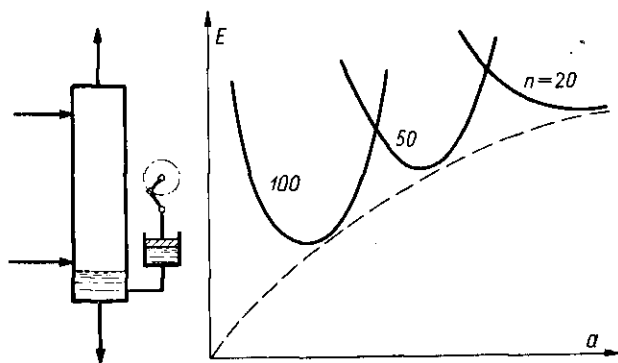
przy czym

$$N_{OR} = \int \frac{(1 - x)_{OM} dx}{(1 - x)(x - x^*)} \quad [\text{VII-261}]$$

Podobnie można też określać wartości N_{OE} oraz HTU_{OE} .

c. Ekstrakcja pulsacyjna. Zastosowanie pulsacji (rys. VII-32) zwiększa burzliwość i pozwala obniżyć wysokość kolumny ekstrakcyjnej. Stosunek wysokości kolumny pracującej h_p z pulsacją do wysokości h — bez pulsacji, przy tym samym rozfrakcjonowaniu to efektywność pulsacji

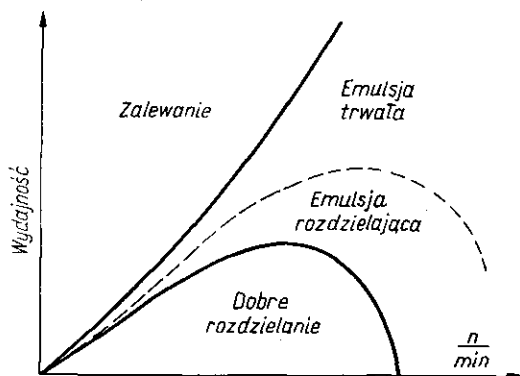
$$E = \frac{h_p}{h} \quad [\text{VII-262}]$$



Rys. VII-32. Ekstrakcja pulsacyjna

Effekt ten jest funkcją częstotliwości pulsacji n , oraz amplitudy a . Charakter takiej zależności przedstawiono na rys. VII-32. Widoczne są minimum E , czyli maksymalne sprawności pulsacji. Linia przerywana daje wszelkie możliwe maksimum sprawności (minima E).

Granice pulsacji stanowią zakłócenia hydrauliczne, a mianowicie tworzenie się emulsji.



Rys. VII-33.
Zakresy ekstrakcji pulsacyjnej

Zakres reżimu właściwego, bezpieczny od emulsji, podany jest na rys. VII-33. Wydajność aparatu jest ściśle związana z częstotliwością pulsacji.

Należy też dodać, że stosuje się do ekstrakcji aparaty wirówkowe Podbielniaka analogicznej budowy jak dla destylacji.

VIII. PROCESY SUSZARNICZE (MASY I CIEPŁA)

1. Klimatyzacja powietrza

a. Wykres fazowy (t, X). Stan powietrza wilgotnego jest definiowany trzema parametrami: ciśnieniem całkowitym, temperaturą i zawartością wilgoci. Ciśnienie przyjmujemy najczęściej $P = 735$ mm Hg. Zawartość wilgoci może być wyrażona za pomocą ciśnienia cząstkowego p — pary wodnej. Stosunek tego ciśnienia do prężności pary wodnej nasyconej w danej temperaturze p_s (możliwe maksimum ciśnienia cząstkowego) wyrażony w procentach jest wilgotnością względną powietrza

$$\varphi = \frac{p}{p_s} \cdot 100\% \quad [\text{VIII-1}]$$

W rachunkach bilansowych dogodniej jest operować zawartością wilgoci X — w kg wilgoci przypadającej na 1 kg suchego powietrza. Ponieważ stosunek ciśnienia cząstkowego pary wodnej p i powietrza suchego ($P - p$) jest równy stosunkowi liczby moli, zaś masy molowe pary wodnej $M = 18$, powietrza $M_p = 29$ stąd łatwo wywnioskować, że

$$X = \frac{p}{P - p} \cdot \frac{18}{29} \quad [\text{VIII-2}]$$

Stosowanie wielkości X — pozwala łatwo bilansować procesy z powietrzem wilgotnym. Np. gdy przez układ przepływa powietrze w ilości której odpowiada masa suchego powietrza G kg wówczas gdy początkowa wilgotność powietrza jest X_1 , zaś końcowa X_2 , wtedy ilość wilgoci jaką powietrze suche pobrało w aparacie wyniesie

$$W = G(X_2 - X_1) \quad [\text{VIII-3}]$$

Analogiczne ułatwienie można też wprowadzić w obliczeniach cieplnych w oparciu o definicje tzw. „ciepła wilgotnego”, lub jednostkowego s . Jest to pojemność cieplna $(1 + X)$ kg powietrza wilgotnego

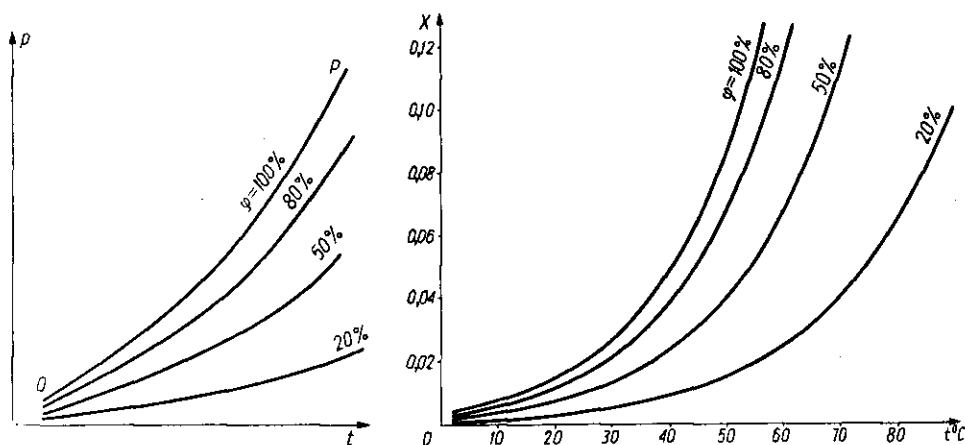
$$S = 0,24 + 0,45 \cdot X \quad [\text{VIII-4}]$$

gdzie 0,24 i 0,45 to ciepło właściwe powietrza suchego i pary wodnej.

Stąd jeżeli początkowo powietrze o wilgotności X miało temperaturę t_1 , a na końcu procesu t_2 , ilość ciepła pobrana przez nie wyrazi się następująco:

$$q = G \cdot s \cdot (t_2 - t_1) \quad [\text{VIII-5}]$$

Obliczenia bilansu materiałowego najdogodniej przedstawić na wykresie fazowym (t, X). W oparciu o dane prężności pary nasyconej można przedstawić w układzie (p, t) linię ($\varphi = 100\%$). Stosownie do definicji φ — można też przedstawić linie dla innych nasyceń (rys. VIII-1). Stąd też dalej można w oparciu o definicję X [VIII-2] przedstawić dla danego ciśnienia całkowitego P , przebieg linii $\varphi = \text{const}$ w zależności od temperatury w układzie (t, X). Każda linia (rys. VIII-1) $\varphi = \text{const}$ dąży asymptotycznie



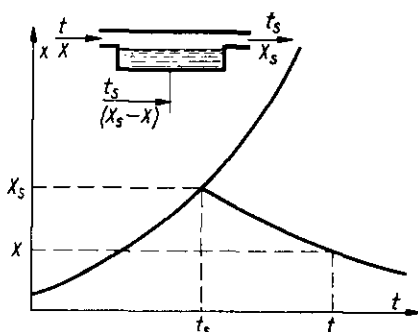
Rys. VIII-1. Krzywe stałej wilgotności względnej

tycznie do określonej temperatury (np. przy $P = 760 \text{ mm Hg}$ $\varphi = 100\%$ dąży do 100°C). W zasadzie linie φ są ekstrapolowane w zakresie $t > 100^{\circ}\text{C}$, gdyż wówczas prężność pary nasyconej p_s — występująca w definicji φ — jest większa od P . Ekstrapolowane wartości φ są przydatne jednak do obliczeń. Niektórzy autorzy przyjmują $\varphi = \text{const}$ dla tej granicznej temperatury.

b. Adiabaty na wykresie (t, X). Weźmy pod uwagę przepływ powietrza nad cieczą w naczyniu (rys. VIII-2). Powietrze wlotowe w parametrach t, X ($P = \text{const}$) nasycza się podczas przepływu i opuszcza aparat w stanie ($\varphi = 100\%$), (t_s, X_s) — będąc całkowicie nasycone. Proces taki jest adiabatyczny, a więc parowanie wody nasycającej powietrze odbywa się kosztem zawartości cieplnej powietrza. Aby pokryć zużycie wody, dopro-

wadza się ją w ilości $(X_s - X)$ na 1 kg przepływającego suchego powietrza. Temperatura wody doprowadzonej jest równa temperaturze powietrza nasyconego odlotowego t_s .

Rys. VIII-2. Adiabatą nawilżania powietrza



Można ułożyć bilans entalpowy procesu (na 1 kg przepływającego powietrza suchego). Entalpię najdogodniej liczyć względem temperatury t_s i wody ciekłej w tej temperaturze. Entalpia powietrza wlotowego wyniesie wtedy

$$i = s(t - t_s) + X \cdot r_s \quad [\text{VIII-6}]$$

gdzie s — ciepło wilgotne powietrza o wilgotności X , a r_s — ciepło parowania tej wilgoci w temperaturze odniesienia t_s . Entalpia wody doprowadzonej jest równa zero, stosownie do definicji jej stanu odniesienia. Entalpia powietrza odlotowego wynosi

$$i_s = X_s \cdot r_s \quad [\text{VIII-7}]$$

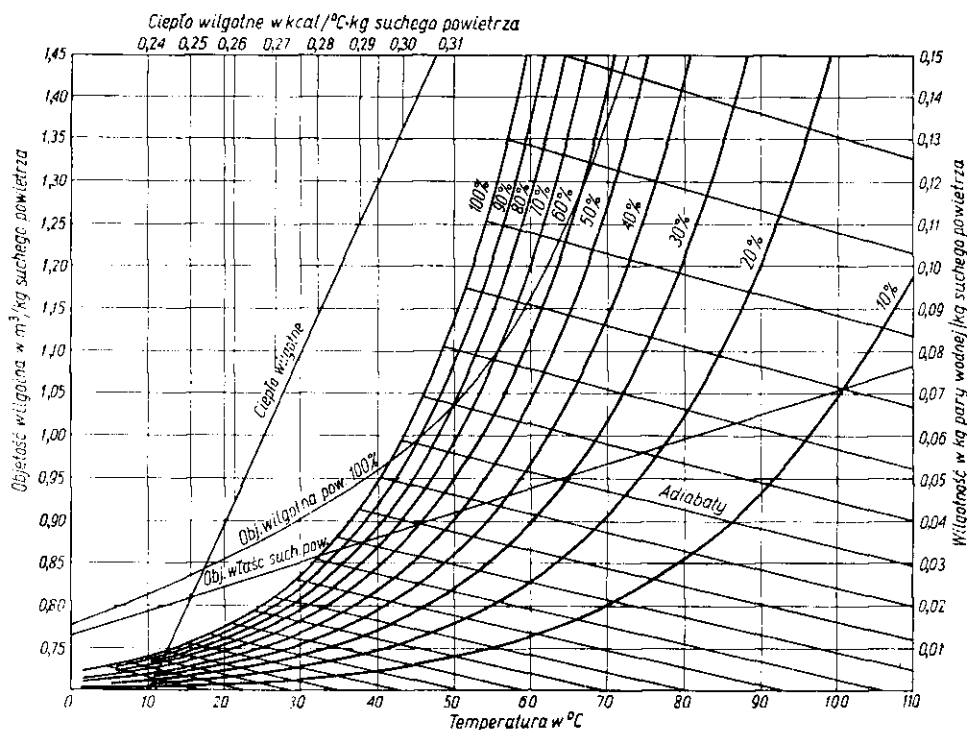
gdyż ma ono temperaturę stanu odniesienia [VIII-7] więc trzeba tylko uwzględnić ciepło parowania zawartej w nim wilgoci.

Przyrównując te pozycje otrzymamy równanie adiabaty

$$\frac{X - X_s}{t - t_s} = - \frac{s}{r_s} \quad [\text{VIII-8}]$$

Podaje ono zależność między parametrami t, X podczas adiabatycznego nasycenia się powietrza, gdy stan końcowy będzie (t_s, X_s) . Jak przedstawiono na rys. VIII-2 równaniu temu odpowiada linia o nachyleniu ujemnym i niemal prosta wobec niewielkiej zmienności s . Obierając inne wartości (t_s, X_s) na linii powietrza nasyconej ($\varphi = 100\%$) otrzymamy siatkę takich adiabat, jak to przedstawiono na rys. VIII-3. Nachylenie tych linii stopniowo zwiększa się przy wzroście t_s , stosownie do równania adiabaty, gdyż ciepło parowania r_s — maleje ze wzrostem temperatury.

Na wykresie takim dla wygody obliczeń podane są też wartości ciepła wilgotnego s w zależności od X . Skala X — bywa też podawana po prawej stronie wykresu.



Rys. VIII-3. Wykres fazowy (t, X)

c. Linie objętości wilgotnej. W celu ułatwienia obliczeń przepływu powietrza wilgotnego stosuje się pojęcie objętości wilgotnej V_s — czyli objętości zajmowanej przez $(1 + X)$ kg powietrza wilgotnego zawierającego 1 kg absolutnie suchego powietrza. W przypadku szczególnym $X = 0$, objętość tę V_0 — można określić z praw gazowych przyjmując że 1 kmol powietrza (29 kg) zajmuje objętość 22,4 m^3 w warunkach normalnych ($t = 273^{\circ}\text{K}$, $P = 760$ mm Hg). Stąd obliczamy tę objętość V_0 — dla dowolnej temperatury t

$$V_0 = \frac{22,4}{29} \cdot \frac{t + 273}{273} \text{ m}^3/\text{kg} \text{ powietrza suchego} \quad [\text{VIII-9}]$$

Równaniu temu odpowiada linia prosta na wykresie t, X (rys. VIII-3) wraz z odpowiednią skalą.

W przypadku powietrza nasyconego o parametrach (t_0, X_s) liczba moli będzie sumą $(1/29 + X_s/18)$. Stąd analogicznie objętość wilgotna tej ilości $(1 + X_s)$ powietrza wyniesie

$$V_s = 22,4 \left(\frac{1}{29} + \frac{X_s}{18} \right) \cdot \frac{273 + t}{273} \text{ m}^3/\text{kg powietrza suchego} \quad [\text{VIII-10}]$$

Na wykresie podany jest przebieg tej linii w zależności od temperatury. Linii dla $0 < X < X_s$ (w danej temperaturze) wykres nie podaje ze względów graficznych, łatwo jednak obliczyć objętość wilgotną powietrza V w stanie (t, X) , znajdując dla tej temperatury wartość V_0 i V_s , a następnie stosownie do ostatniego równania można interpolować liniowe wartości V

$$\frac{V - V_0}{V_s - V_0} = \frac{X}{X_s} \quad [\text{VIII-11}]$$

gdzie X_s — odpowiada współrzędnej linii $\varphi = 100\%$ w aktualnej temperaturze t_s .

d. Gęstość powietrza podczas adiabatycznego nawilżania. Podczas adiabatycznego nasycania, jak wskazuje przebieg adiabaty na wykresie (t, X) , rośnie zawartość lekkiej pary wodnej, ale maleje jej temperatura, a więc występują skutki przeciwdziałające na zmianę gęstości.

Uwzględniając wyrażenie na objętość wilgotną $(1 + X)$ kg powietrza wilgotnego, znajdziemy gęstość

$$\rho = \frac{1 + X}{V} = \frac{273 \cdot (1 + X)}{22,4 \left(\frac{1}{29} + \frac{X}{18} \right) \cdot (t + 273)} \quad [\text{VIII-12}]$$

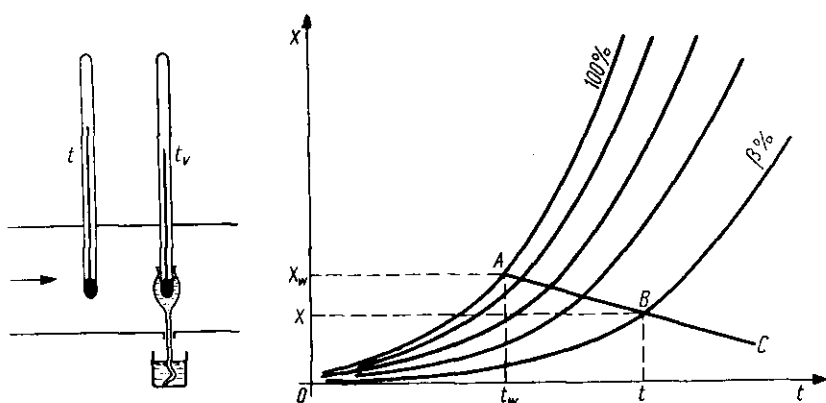
Ale zależność między parametrami t i X w tym procesie określa równanie adiabaty [VIII-8]. Eliminując dzięki temu t — mamy

$$\rho = \frac{273(1 + X)}{22,4 \left(\frac{1}{29} + \frac{X}{18} \right) \left[(X_s - X) \frac{t_s}{s} + (t_s + 273) \right]} \quad [\text{VIII-13}]$$

Można obliczyć pochodną tego równania $(d\rho/dX)$ i stwierdzić, że w zakresie aż do bardzo wysokich temperatur ($t = 900^\circ\text{C}$), a więc w całym aktualnym zakresie spotykanym w technice suszarniczej, pochodna ta jest dodatnia. Oznacza to, że gęstość ρ powietrza rośnie podczas adiabatycznego nasycenia; fakt ten ma duże znaczenie dla konstrukcji suszarni.

e. Zasady psychrometrii. Pomiar wilgotności powietrza polega na mierzeniu jego temperatury w przepływającym strumieniu za pomocą dwóch termometrów. Jeden z nich suchy — zwykły, a drugi wilgotny — którego

kulka jest owinięta wilgotnym knotem (rys. VIII-4). Temperatura wskazywana przez termometr wilgotny t_w jest niższa od temperatury strumienia t wskazanego przez termometr suchy. Obniżenie temperatury ($t - t_w$) jest wynikiem równowagi dynamicznej między parowaniem wilgoci z knota i pobieraniem ciepła ze strumienia przez konwekcję na to parowanie.



Rys. VIII-4. Zasada psychrometru

Z jednostki powierzchni knota paruje wilgoć w molach/m²·sek

$$N = k_g (p_w - p) \quad [\text{VIII-14}]$$

gdzie p_w — prężność pary nasyconej nad powierzchnią knota, a więc odpowiadającą temperaturze t_w , zaś p — ciśnienie cząstkowe pary w strumieniu. Uwzględniając związek między zawartością wilgoci X i ciśnieniem cząstkowym p [VIII-2] mamy

$$p = \frac{p_B \cdot M_B}{M} X \quad [\text{VIII-15}]$$

gdzie M — i M_B to masy molowe wody i powietrza, zaś p_B ciśnienie cząstkowe powietrza suchego. Stąd wynika prędkość parowania w kg ($W = M \cdot N$)

$$W = (k_g \cdot p_B \cdot M_B) \cdot (X_w - X) = k' (X_w - X) \quad [\text{VIII-16}]$$

gdzie k' — to zmodyfikowany współczynnik przenikania masy (w jednostkach X)

$$k' = k_g \cdot p_B \cdot M_B \quad [\text{VIII-17}]$$

Jest on stały dla niezbyt dużych zawartości wilgoci ($p_B = P$), a więc niemal nie zmienia się z odległością od powierzchni parowania.

Ciepło zużyte na to odparowanie można wyrazić następująco

$$\frac{q}{F} = k' (X_w - X) \cdot r_w \quad [\text{VIII-18}]$$

gdzie r_w — to ciepło parowania w temperaturze t_w .

Jednak wskutek różnicy temperatur $(t - t_w)$ knot termometru pobiera ciepło od strumienia przez konwekcję równe

$$\frac{q}{F} = \alpha (t_w - t) \quad [\text{VIII-19}]$$

gdzie α — współczynnik konwekcji ciepła.

Wobec ustalonej temperatury t_w obydwie strumienie ciepła są równe tj. ciepło pobrane przez konwekcję jest w całości zużyte na odparowanie, skąd wynika

$$\frac{q}{F} = k' (X_w - X) r_w = \alpha (t - t_w) \quad [\text{VIII-20}]$$

Stąd też otrzymujemy

$$\frac{X_w - X}{t - t_w} = \frac{\alpha}{r_w \cdot k'} \quad [\text{VIII-21}]$$

Znajomość współczynników α i k' pozwala zasadniczo za pomocą tego równania określić wilgotność strumienia X — z odczytów psychrometru t i t_w .

Z analogii między ruchem ciepła i masy wynika tu jednak pewne ułatwienie. Moduł masowy j_D [VII-75] można przedstawić następująco:

$$j_D = \frac{k_g p_{B/M} M_B}{G} \text{Sc}^{2/3} = \frac{k'}{G} \cdot \text{Sc}^{2/3} \quad [\text{VIII-22}]$$

Analogicznie jest przedstawiony moduł cieplny

$$j_H = \frac{\alpha}{c \cdot G} \text{Pr}^{2/3} \quad [\text{VIII-23}]$$

gdzie c — to ciepło właściwe fazy gazowej.

Przyrównując $j_D = j_H$ według zasad analogii empirycznej można znaleźć stosunek współczynników

$$\frac{\alpha}{k'} = c \left(\frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \right)^{2/3} \quad [\text{VIII-24}]$$

Stąd równania psychrometryczne otrzymują następującą postać:

$$\frac{X_w - X}{t - t_w} = \frac{c}{r_s} \cdot \left(\frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \right)^{2/3} \quad [\text{VIII-25}]$$

Za pomocą tego równania można interpretować wskazania psychrometru w dowolnym układzie (np. benzen—gaz świetlny). Konieczne jest tylko określenie stosunku (Sc/Pr) dla takiego układu.

W przypadku szczególnym układu powietrze—para wodna, można wprowadzić dalsze uproszczenia. Dla tego układu stosunek (Sc/Pr)^{2/3} jest bliski jedności. Niewielka różnica może być skompensowana zastąpieniem ciepła właściwego c — przez ciepło wilgotne powietrza s , otrzymując

$$\frac{\alpha}{k'} = s \quad [\text{VIII-26}]$$

Zależność ta sprawdza równanie psychrometryczne [VIII-25] dla układu (powietrze—woda) do postaci

$$\frac{X - X_w}{t - t_w} = - \frac{s}{r_w} \quad [\text{VIII-27}]$$

Forma ta jest identyczna z równaniem adiabaty [VIII-8]. Pozwala to stosować wykres adiabat do interpretacji wskazań psychrometru według zasady podanej na rys. VIII-4. Znajomość temperatury termometru wilgotnego t_w pozwala ustalić punkt A na linii nasycenia ($\varphi = 100\%$) o współrzędnych (t_w, X_w). Punkt B leży na adiabadzie przechodzącej przez punkt A . Znajac temperaturę t (termometr suchy), odczytujemy z wykresu drugą współrzędną X punkt B , czyli wilgotność strumienia gazowego.

Prędkość przepływu powietrza przez psychrometr nie może być za mała (minimum ok. 4 m/sek), gdyż skutek wzrostu udziału promieniowania i zmian hydrodynamicznych, analogia między ruchem ciepła i masy nie jest wtedy w pełni aktualna.

W przypadku innych układów niż (powietrze—woda), nie można posługiwać się wykresem adiabaty, ale w oparciu o równanie [VIII-25] można skonstruować na wykresie (t, X) przebieg linii psychrometrycznych i stosować je do interpretacji wskazań psychrometru.

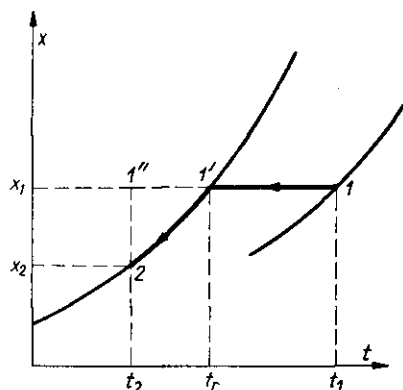
W przypadku układów gdy para w gazie ma większe stężenie nie można operować wilgotnościami X , ale równanie psychrometryczne mieć będzie postać

$$\frac{p_w - p}{t - t_w} = - \frac{\alpha}{k_g \cdot (r_w \cdot M)} \quad [\text{VIII-28}]$$

co wynika z podstawowej postaci równania przenikania masy, operującej ciśnieniem cząstkowym.

f. Odwracalne przeponowe chłodzenie powietrza wilgotnego. Weźmy pod uwagę przepływ powietrza wilgotnego przez rurę chłodzoną z zewnątrz. W przypadku gdy temperatura ścianki jest tak regulowana, że tylko bar-

dzo nieznacznie (różniczkowo) jest niższa od temperatury strumienia gazu, w każdym przekroju mieć będzie miejsce proces odwracalny. Temperatura powietrza zmienia się początkowo według stanu (1, 1') bez zmiany wilgotności (rys. VIII-5). W punkcie 1' jest to stan nasycenia po



Rys. VIII-5. Odwracalne chłodzenie powietrza

przekroczeniu którego pojawia się rosa (kondensacja). Stąd temperatura odpowiadająca temu stanowi to tzw. temperatura punktu rosy t_r . Dalsze chłodzenie przebiega po linii (1', 2). Ma więc miejsce zarówno kondensacja jak też i obniżenie temperatury. Ilość kondensatu wyniesie stąd

$$W = G(X_1 - X_2) \quad [\text{VIII-29}]$$

Ciepło oddane można obliczyć najlepiej na drodze fikcyjnych przemian (1, 1''), gdyż rzeczywisty proces (1', 2) jest złożony ze względu na jednoczesną zmianę wilgotności i temperatury. Fikcyjnej przemianie (1, 1''), 2) odpowiada ten sam efekt cieplny jak w przemianie rzeczywistej (1, 1', 2) gdyż proces jest izobaryczny, a więc efekt cieplny jest równy zmianie entalpii. Entalpia zaś zależy tylko od stanu początkowego i końcowego przemiany.

Ciepło oddane przez powietrze w przemianie (1, 1'') wynosi

$$q_1 = s_1(t_1 - t_2) \cdot G \quad [\text{VIII-30}]$$

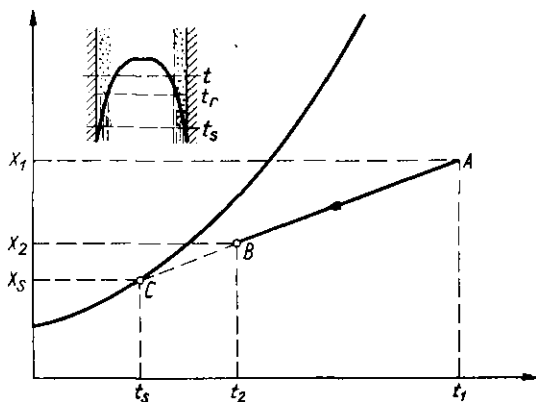
bo zawartość wilgoci nie ulega zmianie. W części drugiej (1'', 2) temperatura nie ulega zmianie, a maleje wilgotność, czemu towarzyszy oddawanie ciepła kondensacji

$$q_2 = r_2(X_1 - X_2) \cdot G \quad [\text{VIII-31}]$$

Suma pozycji q_1 i q_2 — daje całkowite ciepło oddane podczas tego odwracalnego chłodzenia powietrza wilgotnego z towarzyszącą mu częściową kondensacją wilgoci

$$q = G[s_1 \cdot (t_1 - t_2) + r_2(X_1 - X_2)] \quad [\text{VIII-32}]$$

g. Nieodwracalne chłodzenie powietrza wilgotnego. Proces ten zachodzi wtedy gdy ścianka rury mieć będzie cały czas stałą odpowiednio niską temperaturę t_s . Wówczas proces przebiegnie od razu przy skończonej i znacznej różnicy temperatur między strumieniem i ścianką, a więc w warunkach nieodwracalności. Wówczas musi mieć miejsce gradient temperatury w strumieniu gazu (rys. VIII-6). Stąd temperatura powietrza w bliskości ścianki może spaść poniżej punktu rosy t_r . Pociągnie to za sobą kondensację wilgoci na ścianie mimo, że przeciętna temperatura strumienia może być znacznie wyższa od punktu rosy.



Rys. VIII-6. Nieodwracalne chłodzenie powietrza

Strumień oddaje do ścianki ciepło przez kondensację wskutek gradientu temperatury oraz ciepło kondensacji części wilgoci.

Ciepło oddane przez kondensację wyraża się równaniem dla różniczkowego odcinka rury o powierzchni dF

$$- G s dt = \alpha (t - t_s) dF \quad [\text{VIII-33}]$$

Ilość kondensującej się wilgoci określa prawo przenikania masy

$$- G dX = k' (X - X_s) dF \quad [\text{VIII-34}]$$

Dzieląc przez siebie te równania i uwzględniając, że dla układu powietrze — para wodna jest (α/k') równe s otrzymamy równanie różniczkowe tej przemiany w układzie (X, t) .

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X - X_s}{t - t_s} \quad [\text{VIII-35}]$$

Ponieważ jest $t_s = \text{const}$, można to równanie scałkować otrzymując

$$\frac{X_1 - X_s}{t_1 - t_s} = \frac{X_1 - X}{t_1 - t} \quad [\text{VIII-36}]$$

Równanie to wskazuje, że zależność między wilgotnością powietrza X i jego temperaturą, podczas nieodwracalnego przeponowego chłodzenia jest prostoliniowa. Odpowiada jej linia ABC (rys. VIII-6) przechodząca przez punkt $A(t_1, X_1)$, oraz $C(X_s, t_s)$. Punkt B oznacza koniec procesu o stanie (X_2, t_2) . Widoczne jest, że w tym procesie droga przemiany jest zupełnie inna niż podczas chłodzenia odwracalnego.

Jeżeli znamy temperaturę wymaganą t_2 , wówczas ze znajomości stanu początkowego (t_1, X_1) , oraz temperaturę ścianki t_s wynika stabilizacja punktów A i C , a stąd również współrzędna X_2 — wilgotność gazu odlotowego. Znajac parametry (t_1, X_1) oraz (t_2, X_2) można obliczyć entalpię powietrza wlotowego i_1 oraz odlotowego i_2 , a stąd określić ciepło oddane przez powietrze w tym izobarycznym procesie

$$q = G(i_1 - i_2) \quad [\text{VIII-37}]$$

Jeżeli znana jest wielkość powierzchni chłodzącej np. długość i średnica rury, powstaje problem obliczenia stanu powietrza opuszczającego. Pełne ciepło oddane przez powietrze na różniczkowym odcinku rury dF wyraża się następująco:

$$dq = \alpha(t - t_s)dF + k' r (X - X_s)dF \quad [\text{VIII-38}]$$

ale ciepło jest w tym izobarycznym procesie równe zmianie entalpii ($-Gdi$). Uwzględniając, że $(\alpha = k' \cdot s)$ oraz fakt, że entalpia powietrza wilgotnego (względem $t = 0^\circ$ i woda ciekła) może być określone następująco:

$$i = s \cdot t + r \cdot X \quad [\text{VIII-39}]$$

$$i_s = s t_s + r X_s \quad [\text{VIII-40}]$$

Otrzymamy stąd równanie

$$-Gdi = k' (i - i_s)dF \quad [\text{VIII-41}]$$

Ponieważ $i_s = \text{const}$; równanie to można scałkować:

$$\ln \frac{i_1 - i_s}{i_2 - i_s} = \frac{k'}{G} \cdot F \quad [\text{VIII-42}]$$

Stąd można określić i_2 . Rozwiązując następnie układ równania

$$i_2 = s_2 \cdot t_2 + X_2 r_2 \quad [\text{VIII-43}]$$

$$\frac{X_1 - X_2}{t_1 - t_2} = \frac{X_1 - X_s}{t_1 - t_s} \quad [\text{VIII-44}]$$

Znajdziemy stąd zarówno X_2 , jak t_2 , czyli parametry powietrza odlotowego.

W przypadku układów innych (np. benzen — gaz świetlny) zamiast równania [VIII-35] analogiczny wywód daje

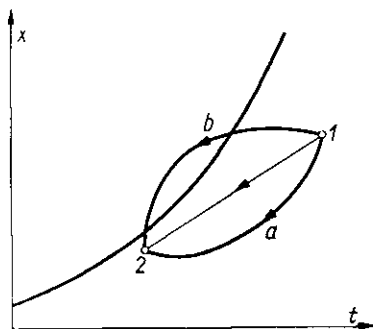
$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{m} \frac{X - X_s}{t - t_s} \quad [\text{VIII-45}]$$

gdzie m — to współczynnik zależności

$$\frac{\alpha}{k'} = m \cdot s \quad [\text{VIII-46}]$$

Zwykle $m = 1,3 \div 2,1$.

W układzie takim linia procesu może mieć przebieg krzywoliniowy (rys. VIII-7), wchodząc w zakres przesylenia (b). Oznacza to tworzenie się mgły w strumieniu (konwencja w masie). Ze względu na trudność oddzielenia tej mgły jest to bardzo niepożądane. W tym przypadku np. lekkie



Rys. VIII-7. Powstawanie mgły podczas chłodzenia

ogrzewanie na osi strumienia (np. grzejnik elektryczny) spowoduje przesunięcie linii kondensacji w zakresie pary nienasyconej, co wyeliminuje powstawanie mgły.

h. Nawilżanie z recyrkulacją. W celu nawilżania powietrze przepływa przez komorę natryskową (rys. VIII-8). Ilość natryskiwanej wody jest znacznie większa od potrzebnej do właściwego nawilżania. Jest to spowodowane względami kinetycznymi tj. koniecznością wytwarzania dużej powierzchni międzyfazowej. Nadmiar wody jest zawracany pompą (wraz z wodą dodawaną). Można zatem przyjąć jak gdyby woda stykała się stale z powietrzem w warunkach adiabatycznych. A więc osiągnąć ona musi temperaturę termometru wilgotnego t_w , którą łatwo odczytać z położenia adiabaty przechodzącej przez punkt odpowiadający powietrzu wlotowemu (X_1, t_1). Woda dodawana stanowi małą pozycję w porównaniu z recyrkulowaną, a więc nie powoduje zakłóceń. Proces nawilżania jest adiabatyczny, a więc stan końcowy X_2, t_2 jest przedstawiony punktem leżącym na tej samej adiabatcie (rys. VIII-8).

Położenie punktu (X_2, t_2) , może być określone na zasadzie procesu przenikania ciepła, lub masy. Ilość ciepła oddana od powietrza do wody na odparowanie, wynosi na różniczkowym odcinku komory dV

$$dq = -G \cdot s \cdot dt = (\alpha \cdot a) \cdot (t - t_w) dV \quad [\text{VIII-47}]$$

gdzie $(\alpha \cdot a)$ — objętościowy współczynnik konwekcji. Ponieważ jest $t_w = \text{const}$, równanie to można scałkować otrzymując

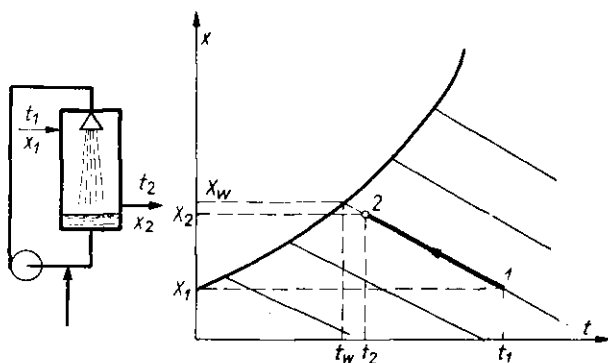
$$\ln \left(\frac{t_1 - t_w}{t_2 - t_w} \right) = \left(\frac{\alpha a}{G, s} \right) V \quad [\text{VIII-48}]$$

Analogiczny wniosek można też wyprowadzić z równania przenikania masy

$$G \cdot dX = (k' \cdot a) (X_w - X) dV \quad [\text{VIII-49}]$$

$$\ln \left(\frac{X_w - X_1}{X_w - X_2} \right) = \left(\frac{k' a}{G} \right) V \quad [\text{VIII-50}]$$

Równania te umożliwiają obliczenie t_2 lub X_2 dla komory o danej objętości, w warunkach pracy określanych współczynnikiem kinetycznym $(\alpha \cdot a)$ lub $(k' a)$. Dla określonego natomiast stanu końcowego (X_2, t_2) na adiabadzie danego procesu, można obliczyć objętość komory.



Rys. VIII-8. Nawilżanie powietrza z recyrkulacją

Niekiedy wobec braku danych $(k' a)$, (αa) — buduje się komorę z zapasem, a wtedy nawilżenie zachodzi praktycznie do stanu nasycenia (t_w, X_w) .

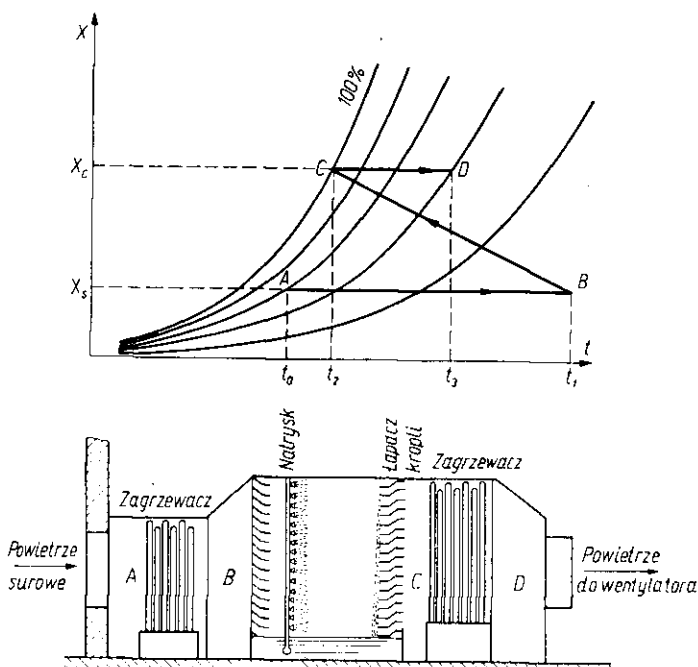
Potrzeba np. wytworzyć z powietrza o stanie A — powietrze o stanie D (rys. VIII-9). W tym przypadku łatwo stwierdzić (wychodząc ze stanu D), że cel osiągnie się stosując podgrzewacz dla powietrza surowego do temperatury t_1 , następnie dużą komorę nawilżającą praktycznie do stanu nasycenia C , któremu odpowiada zawartość wilgoci X wymagana w stanie końcowym. Wreszcie dochodzi zagrzanie do temperatury końcowej t_3 . Zna-

jąc z wykresu temperatury t_1 i t_2 można znaleźć ilości ciepła jakie trzeba dostarczyć w zagrzewaczach

$$q_1 = G \cdot s_A \cdot (t_1 - t_0) \quad [\text{VIII-51}]$$

$$q_2 = G \cdot s_D \cdot (t_3 - t_2) \quad [\text{VIII-52}]$$

komora mieć musi odpowiedni zapas objętości, aby można było przyjąć pełne nawilżenie w niej powietrza.



Rys. VIII-9. Klimatyzacja powietrza

i. Przeciwprądowe nawilżanie powietrza. Proces ten jest prowadzony w kolumnie natryskowej, lub wypełnionej. Woda spływa w ilości L (na jednostkę czasu i przekroju poprzecznego), przy czym ilość ta jest tak duża, że ubytek jej przez odparowanie jest nieznaczny ($L = \text{const}$). Przepływ powietrza w górę mierzy się prędkością masową powietrza suchego G (rys. VIII-10).

Powietrze wlotowe ma parametry (i_1, X_1) , skąd można określić jego entalpię

$$i_1 = s_1 t_1 + r X_1 \quad [\text{VIII-53}]$$

Entalpia powietrza odlotowego wynosi i_2 .

Entalpia wody (na 1 kg) jest równa wprost jej temperaturze, na wlocie T_2 °C, a na wylocie T_1 °C.

Stąd można ułożyć bilans entalpowy dla całego aparatu

$$L T_2 + G i_1 = L T_1 + G i_2 \quad [\text{VIII-54}]$$

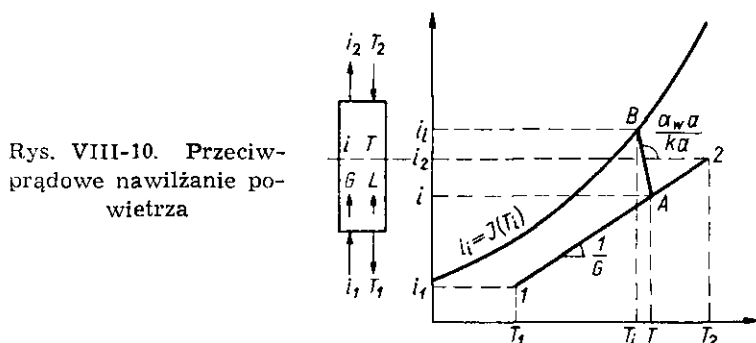
lub też dla jego części

$$L T + G i_1 = L T_1 + G i \quad [\text{VIII-55}]$$

Stąd otrzymamy zależność między entalpią powietrza i , oraz entalpią wody T , w dowolnym przekroju (poziomym) aparatu

$$L = \frac{L}{G} (T - T_1) + i_1 \quad [\text{VIII-56}]$$

Jest to zatem równanie linii operacyjnej w układzie (T, i) . Odpowiada mu linia prosta w układzie (T, i) o nachyleniu (L/G) .



Na powierzchni międzyfazowej istnieje stan równowagi, czyli powietrze jest nasycone i ma temperaturę $t_i = T_i$, gdzie T_i — temperatura powierzchni wody. Można łatwo obliczyć entalpię powietrza o temperaturze T_i i nasyconego wilgotnością w ilości X_i (gdzie X_i — odczytuje się z linii nasylenia $\varphi = 100\%$ na wykresie t, X).

$$i_i = s_i \cdot t_i + r \cdot X_i \quad [\text{VIII-57}]$$

Wartości i_i jako funkcji T_i — dają rodzaj krzywej równowagi na wykresie (T, i) .

Zauważmy teraz, że ilość ciepła oddanego przez konwekcję (np. od gorącej wody do zimniejszego powietrza) na różniczkowej wysokości wieży dh wynosi

$$G \cdot s \cdot dt = (\alpha \cdot a) (t_i - t) h \quad [\text{VIII-58}]$$

Ilość wody parującej do powietrza wynosi zaś

$$G \cdot dX = (k' a) (X_i - X) dh \quad [\text{VIII-59}]$$

Mnożąc ostatnie równanie przez ciepło parowania r otrzymamy ilość ciepła utajonego oddanego przez wodę. Suma takich równań przy uwzględ-

dnieniu definicji entalpii powietrza oraz zależności ($\alpha = k' \cdot s$), daje równanie entalpowe

$$G \cdot di = (k' a) (i_i - i) dh \quad [\text{VIII-60}]$$

Całkując to równanie otrzymamy wysokość wieży przeciwprądowej

$$h = \frac{G}{(k' a)} \int_{i_1}^{i_2} \frac{di}{i_i - i} = HTU_{gi} \cdot N_{gi} \quad [\text{VIII-61}]$$

Metoda jest więc analogiczna do obliczeń procesów dyfuzyjnych przeciwprądowych.

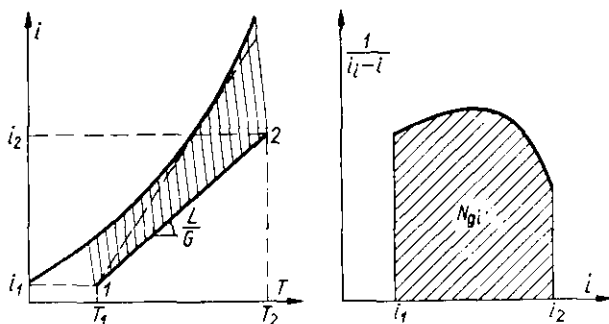
Obliczenie całki N_{gi} jest również analogiczne. Główny opór przenikania masy występuje tu po stronie powietrza. Jednakże znając współczynnik cieplny po stronie wody ($\alpha_w \cdot a$) można określić równaniem konwekcji ilość ciepła dq oddane przez wodę, a pobraną przez powietrze ($G di$)

$$G di = (\alpha_w a) (T - T_i) dh \quad [\text{VIII-62}]$$

gdzie T_i temperatura wody na powierzchni międzyfazowej. Dzieląc stronami równanie [VIII-60] oraz [VIII-62] otrzymamy zależność

$$\frac{i - i_i}{T - T_i} = - \frac{\alpha_w \cdot a}{k' a} \quad [\text{VIII-63}]$$

Prowadząc odcinki AB o nachyleniu równym prawej stronie tego równania, między linią równowagi (i_i, T_i) i linią operacyjną (i, T), możemy



Rys. VIII-11. Obliczanie kolumny przeciwprądowej

odczytać parametry i_i , dla danej wartości i na linii operacyjnej (rys. VIII-10). Rzut odcinka AB na osi i — daje wartość $(i_i - i)$ występującą w mianowniku całki N_{gi} .

Prowadząc szereg takich odcinków, możemy określić z rzutów ich na oś i wartości $(i_i - i)$ w granicach i_1, i_2 , a następnie obliczyć ich odwrotność $1/(i_i - i)$ i przedstawić je w postaci zależności od i linii operacyjnej (rys. VIII-11). Pole pod krzywą przedstawiającą tę zależność to całka N_{gi} .

Odcinki między linią operacyjną i równowagi odpowiadająca różnicom $(i - i_i)$ mają niewielkie odchylenie od pionu ponieważ główny opór przenikania masy występują po stronie powietrza. Stąd jeżeli nie znamy współczynnika $(a_w a)$, można różnice potencjału $(i_i - i)$ obliczać w przybliżeniu wprost jako pionowe odległości między linią operacyjną i równowagi.

j. Określenie stanów powietrza przy nawilżaniu przeciwprądowym. Z poprzednich rozważań znamy zmiany entalpii powietrza, ale określona wartość i_2 nie wyjaśnia jaka jest temperatura t_2 powietrza opuszczającego aparat, gdyż entalpia jest funkcją t i X .

Dla różniczkowej wysokości aktualne są dwa podawane wcześniej równania entalpowe i konwekcji ciepła [VIII-60] i [VIII-58]

$$G di = (k' a) (i_i - i) dh \quad [\text{VIII-64}]$$

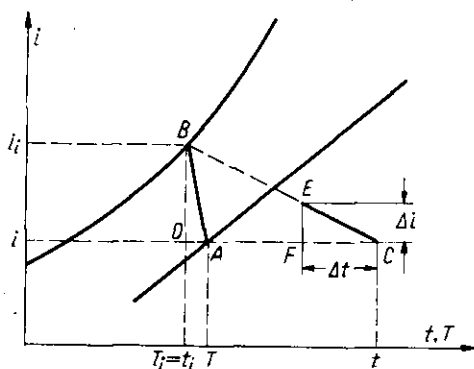
$$G s dt = (k' a) \cdot s (t_i - t) dh \quad [\text{VIII-65}]$$

gdź współczynnik konwekcji w równaniu [VIII-58] może być zastąpiony przez iloczyn $(k' \cdot s)$. Dzieląc to równanie otrzymamy

$$\frac{dt}{di} = \frac{t_i - t}{i_i - i} \quad [\text{VIII-66}]$$

Równanie to podaje w zasadzie związek między temperaturą powietrza t i jego entalpią i w omawianym procesie.

Rys. VIII-12. Metoda przyrostów skończonych

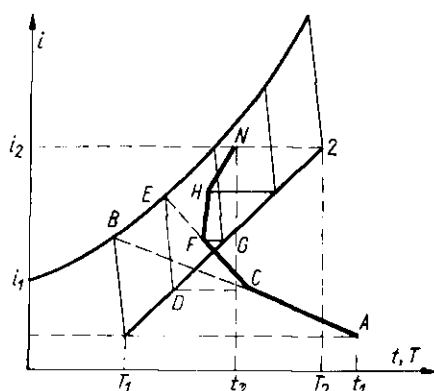


Równanie to można całkować sposobem graficznym (rys. VIII-12). Zastępując różniczki dt , di przez przyrosty skończone Δt , Δi — mamy

$$\frac{\Delta t}{\Delta i} \simeq \frac{t_i - t}{i_i - i} \quad [\text{VIII-67}]$$

Na osi T (rys. VIII-12) odkładać będziemy również temperatury powietrza t . W danym przekroju gdzie woda ma temperaturę T , a powietrze entalpię

i , odpowiada punkt A na linii operacyjnej. Znajdziemy według omawianego sposobu stan (i_i, t_i) na powierzchni międzyfazowej (punkt B — na linii równowagi). Temperatura wody na tej powierzchni T_i jest równą temperaturze powietrza na tej powierzchni t_i . Temperatura powietrza w tym przekroju niech wynosi t , czemu odpowiada punkt C (podający stan t, i). Jeżeli teraz wziąć małą zmianę entalpii powietrza Δi , czemu odpowiada rzut odcinka EC na oś i i wówczas stosownie do ostatniego równania rzut tego odcinka na oś t — daje zmianę temperatur powietrza Δt . Jest to słuszne gdyż stosunek odcinków EF/FC odpowiada ilorazowi $\Delta i/\Delta t$, zaś stosunek BD/DC — ilorazowi $(i_i - i)/(t_i - t)$.



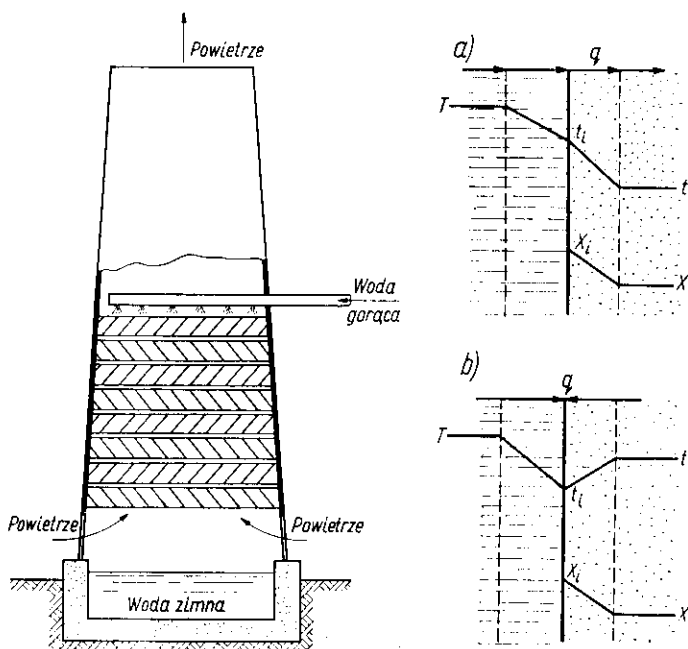
Rys. VIII-13. Określanie stanów powietrza

Analiza ta pozwala konstruować przebieg stanów powietrza. Między linią operacyjną i linią równowagi rysuje się według poprzednio omówionej zasady szereg odcinków odpowiadających różnicy potencjometrów. Następnie punkt A dla powietrza wlotowego o znanych parametrach (t_1, i_1) łączy się z punktem B na linii równowagi. Na linii AB odkładamy odcinek AC odpowiadający zmianie Δi , stosownie do położenia punktu D na linii operacyjnej. Następnie analogicznie łączymy punkt C z punktem E linii równowagi i odkładamy odcinek CF na tej linii CE , przy czym odcinek FC odpowiada zmianie Δi stosownie do punktu G itd. Ostatecznie otrzymujemy linię łamaną $ACFH \dots N$. Końcowy punkt N na współrzędnej (i_2, t_2) , daje szukaną temperaturę t_2 powietrza odlotowego. Widoczne tu jest charakterystyczne przechodzenie linii temperatur powietrza przez minimum.

Metoda ta jest przybliżoną, gdyż zastępuje różniczki przyrostami skończonymi. Im mniejsze wybierane są odcinki Δi , tym jest ona dokładniejsza.

k. Chłodzenie gorącej wody. Chłodzenie wody gorącej w dużej skali polega na przeciwprądowym chłodzeniu strumieniem powietrza. Chłodzenie polega wtedy na samoodparowaniu (oddawaniu dużego ciepła paro-

wania) i na chłodzeniu konwekcyjnym. Chłodzenie wody może się odbywać na zasadzie ciągu kominowego (rys. VIII-14) (pusta część wieży ma działanie komina) lub też przez nadmuch sztucznym powietrzem. W górnej części wieży temperatura wody jest wyższa od temp. powietrza. Temperatura wody w miarę jej odpadania dąży do osiągnięcia tempera-



Rys. VIII-14. Chłodzenie gorącej wody

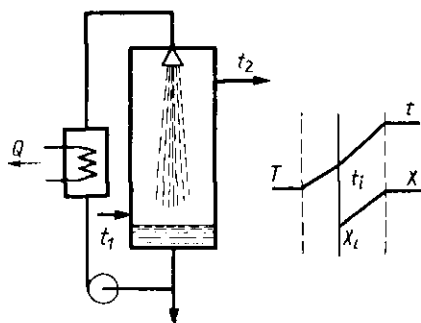
tury termometru wilgotnego powietrza wlotowego, więc przy wysokiej wieży może spaść poniżej temperatury (termometru suchego) powietrza wlotowego. Schemat temperaturowy (rys. VIII-14) wskazuje, że ciepło konwekcyjne może być odbierane przez powietrze w górnej części wieży lub oddawane (w części dowolnej). Ruch masy jest natomiast jednokierunkowy z powierzchni wody do powietrza.

W zasadzie zatem wieża jest urządzeniem nawilżającym powietrze, stąd sposób obliczenia jej wysokości jest ten sam jak podano poprzednio.

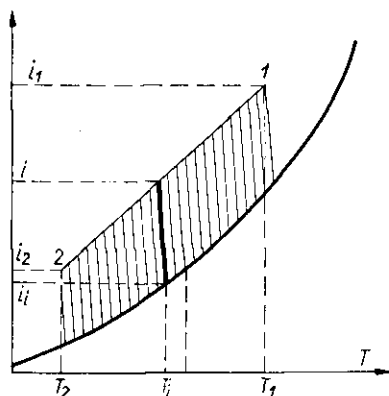
Również przy całkowaniu aktualna jest metoda obliczenia temperatur powietrza podana w poprzednim rozdziale.

1. Suszenie powietrza. Powietrze jak wiemy można osuszać chłodzeniem przeponowym. Sposób ten jest jednak niedogodny, ponieważ niskie współczynniki cieplne dla powietrza warunkują dużą, nieekonomiczną powierzchnią chłodzącą.

Lepszy jest sposób bezpośredniego zetknięcia powietrza z deszczem zimnej wody o temperaturze niższej od temperatury punktu rosy. Użycie nadmiaru wody pozwala rozwinąć powierzchnię międzyfazową i uzyskać dużą intensywność procesu. Woda zebrana od dołu jest zawracana i dochłodzona, w celu odebrania ciepła kondensacji. Część tej wody (kondensat) odprowadza się (rys. VIII-15). W układzie tym ciepło przenika od powietrza do strumienia wody. W tym samym kierunku zachodzi też ruch masy.



Rys. VIII-15. Suszenie powietrza



Rys. VIII-16. Obliczenie procesu suszenia

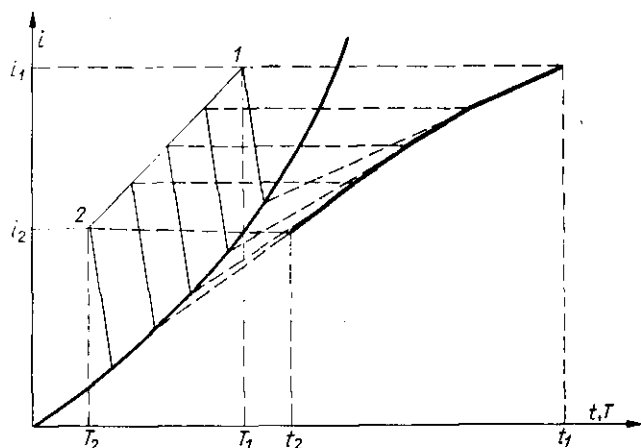
Ponieważ jest wobec tego $t_i < t$, $X_i < X$ stąd wynika, że musi być $i_i < i$, a więc entalpia strumienia powietrza jest wyższa od entalpii powietrza na powierzchni międzyfazowej. Stąd też linia operacyjna musi leżeć ponad linią równowagi (rys. VIII-16).

Obliczenie wysokości wieży suszącej jest analogiczne, a więc oparte na równaniu [VIII-61] przy czym różnice $(i_i - i)$ odczytane są z wykresu typu przedstawionego na rys. VIII-16, a następnie N_{gi} są określone na drodze graficznej.

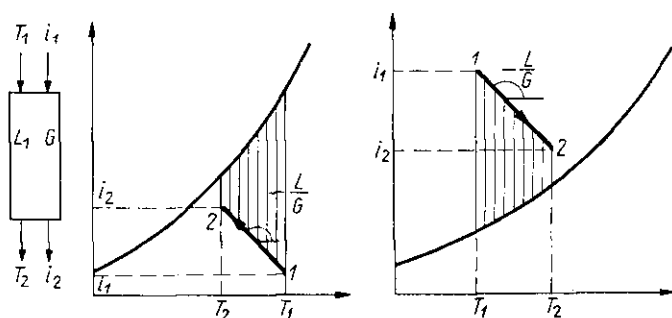
Metoda obliczenia temperatur powietrza jest też analogiczna. W związku jednak z innym położeniem linii operacyjnej przebieg linii temperatury powietrza jest jednokierunkowy jak wskazano na rys. VIII-17.

W praktyce zamiast zimnej wody stosuje się roztwory wodne (np. LiCl, CaCl₂, NaOH, KOH, glikol). Roztwory te mogą mieć temperaturę niższą od 0°C (obniżenie temperatury zamarzania). Wykazują one również obniżenie prężności pary, a więc obniżenie linii równowagi (w porównaniu z wodą). Oznacza to zwiększenie różnic potencjałów $(i_i - i)$, co daje obniżenie wysokości wieży, albo też umożliwia operowanie niezbyt zimnym roztworem (przesunięcie linii operacyjnej). Niekiedy roztwór nie musi być w ogóle chłodzony.

Im większe stężenie molowe c — roztworu tym większy efekt obniżenia prężności pary, a stąd polepszenie własności. Z tego powodu najkorzystniejsze są materiały o małej masie cząsteczkowej.



Rys. VIII-17. Stany suszonego powietrza



Rys. VIII-18. Proces współprądowy

m. Współprądowy proces nawilżania lub suszenia powietrza. W przypadku procesu współprądowego nawilżania lub suszenia powietrza, co może być uwarunkowane specjalnymi względami, bilans odcinka aparatu (rys. VIII-18) przedstawia się równaniem

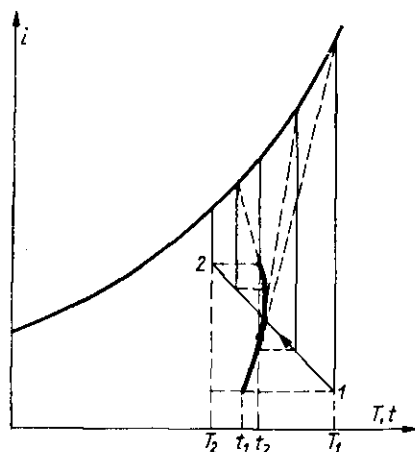
$$L \cdot T_1 + G i_1 = L \cdot T + G \cdot i \quad [\text{VIII-58}]$$

Stąd otrzymamy równanie linii operacyjnej

$$i = -\frac{L}{G}(T - T_1) + i_1 \quad [\text{VIII-69}]$$

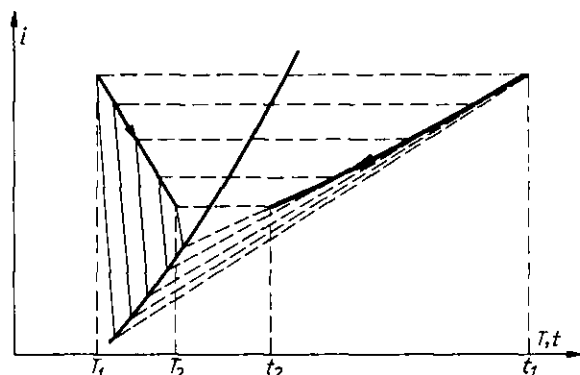
Odpowiada mu linia prosta w układzie (T, i) o ujemnym nachyleniu $(-L/G)$. W przypadku nawilżenia linia ta znajduje się pod linią równowagi, zaś przy suszeniu powietrza znajduje się nad tą linią (rys. VIII-18).

Odcinki między linią operacyjną i linią równowagi o nachyleniu zależnym według [VIII-63] od stosunku $(a_w a)/(k' a)$ określają różnice potencjałów (rzuty na oś i).



Rys. VIII-19. Stany powietrza nawilżanego współprądowo

Obliczenie wysokości wieży opiera się tu również na równaniu [VIII-63]. Wartość całki N_{gi} oblicza się też graficznie w oparciu o odczytane z wykresu wartości $(i_1 - i)$.



Rys. VIII-20. Stany powietrza suszonego współprądowo

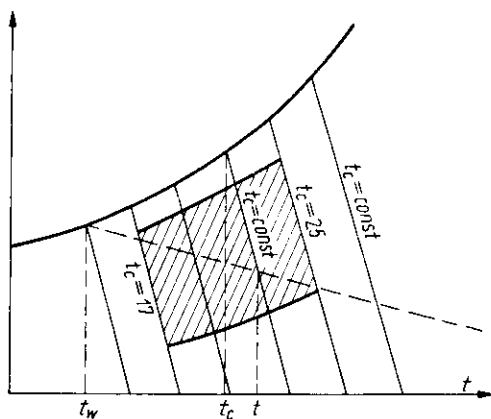
Zmiany temperatury powietrza oblicza się też graficznie według poznanego sposobu. Wykres dla nawilżania powietrza (lub chłodzenia wody gorącej) przedstawiono na rys. VIII-19. Zaś dla procesu współprądowego suszenia powietrza, typ wykresu podano na rys. VIII-20.

n. Klimatyzacja sanitarna. Wydzielanie ciepła przez organizm ludzki (ok. 1,5 kcal) odbywa się na zasadzie konwekcji i parowania wilgoci

$$\frac{q}{F} = \alpha(t_w - t) + k' r (X_w - X) \quad [\text{VIII-70}]$$

gdzie (t_w, X_w) — warunki powierzchni ciała.

Można dobrać szereg wartości (t, X) stanów powietrza otaczającego, przy których mieć będzie miejsce ten sam strumień cieplny. Szereg tych stanów daje jednakowe odczucie zimna (lub ciepła) dla organizmu. Mimo np. spadku t_1 ale przy odpowiednim zwiększeniu X organizm może nie odczuwać zmian. Powietrze o niskiej temperaturze, ale dużej wilgotności może nie być odczuwane jako zimne (wskutek słabego parowania). Analogicznie powietrze o wyższej temperaturze, ale niskiej wilgotności może nie być odczuwane jako gorące wskutek dobrego parowania (efekt chłód-



Rys. VIII-21. Temperatury efektywne

dzący). Powietrze o wysokich parametrach (t, X) jest gorące, zaś o niskich t, X zimne. Można ustalić przebieg linii (na wykresie t, X) odpowiadające- mu stałemu poczućci jednakowej temperatury, tzw. temperatury „efek- tywnej” t_e . Określa się to mianowicie przez badanie doświadczalne orga- nizmów. Linia tego stałego poczućcia (zimna lub gorąca) przecina linie nasycenia ($\varphi = 100\%$) w temperaturze t_e (rys. VIII-21). Na takim wykresie liniami temperatury efektywnej można dalej wyznaczyć zakres „komfor- tu”, gdzie organizm ma najlepsze samopoczucie. Zakres ten zależy od klimatu, rasy ludzkiej i w zasadzie leży w granicach zimą ($17 \div 22^\circ\text{C}$), latem ($19 \div 24^\circ\text{C}$). Nie sięga też (na zasadzie badań doświadczalnych) do powietrza o dużym nasyceniu, lub niskiej wilgotności względnej.

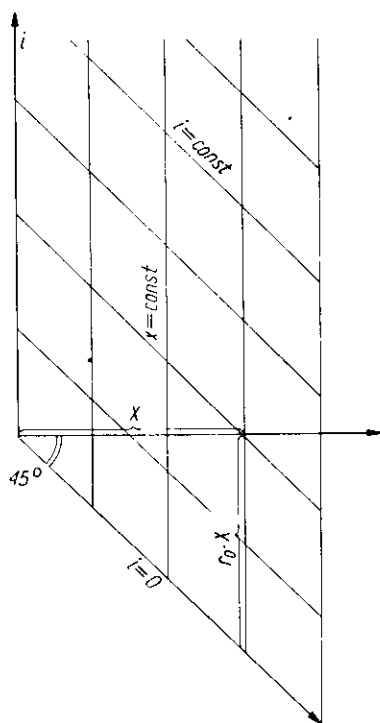
W zakresie $t_c < 17^\circ\text{C}$ organizm ma poczucie zimna (choć aktualna temperatura powietrza może być $t > 17^\circ\text{C}$ przy mniejszej wilgotności). Przy $t_c > 24^\circ\text{C}$ występuje poczucie gorąca.

Występuje też wpływ prędkości przepływu powietrza na położenie (zmiany współczynników konwekcji i masy), ale w zakresie umiarkowanych przepływów wpływ ten jest niewielki.

2. Termodynamika suszenia

a. Wykres suszarniczy ($i - x$). Dla wygody obliczeń cieplnych suszenia, opracowano wykres entalpowy dla powietrza wilgotnego.

Wykres jest oparty na stanie odniesienia 0°C i wodzie w stanie ciekłym w tej temperaturze. Ze względów graficznych, dogodny jest tu układ ukośnokątny — gdzie kąt rozwarty między osiami (i, x) wynosi 135°



Rys. VIII-22. Układ entalpowy $i - X$

($90^\circ + 45^\circ$). Skala wilgotności X na osi ukośnej jest przyjęta dowolnie. Dla wygody odczytów umieszcza się też skalę pomocniczą poziomą dla odczytów X (rys. VIII-22). Linie stałej entalpii będą miały wtedy przebieg ukośny. Skala entalpii jest skonstruowana w sposób umowny, a mianowicie

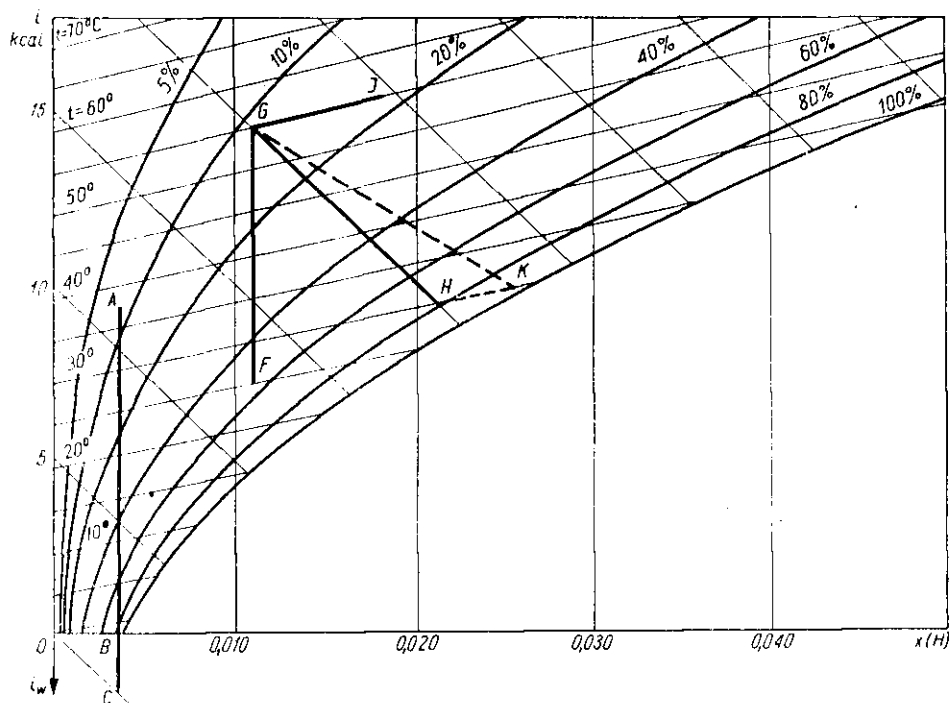
tak by odcinek pionowy między osią $i = 0$, oraz poziomą skalą pomocniczą, był równy ciepłu parowania wilgoci zawartej w danym powietrzu 0°C czyli

$$\tau_0 \cdot X = 597 \cdot X \quad [\text{VIII-71}]$$

gdzie $r_0 = 597$ Kcal/kg — ciepło parowania wody w 0°C . Skala pomocnicza pozioma dla X — daje jednocześnie izotermę powietrza wilgotnego w temperaturze $t = 0^\circ\text{C}$ (wilgość w stanie pary w 0°C). Jej nachylenie w stosunku do osi ukośnej ($i = 0$), wynosi

$$\left(\frac{di}{dX}\right)_{t=0} = r_0 \quad \text{[VIII-72]}$$

Mianowicie odległość osi ukośnej ($i = 0$) od skali pomocniczej poziomej wartością ($597 \cdot X$) wyznacza od razu skalę entalpii, którą można nanieść na oś entalpii.



Rys. VIII-23. Wykres entalpowy (i, x)

Entalpia powietrza o temperaturze t_0 i wilgotności X — może być określona następująco:

$$i = s \cdot t + r_0 \cdot X \quad [\text{VIII-73}]$$

lub po podstawieniu ($s = 0,24 + 0,45 \cdot X$) oraz $r_0 = 579$ mamy

$$i = 0,24 \cdot t + 0,45 \cdot t \cdot X + 597 \cdot X \quad [\text{VIII-74}]$$

Posługując się wykresem fazowym (t, X) można odczytać kolejne współrzędne (t, X) linii danej wilgotności względnej ($\varphi = \text{const}$). Na zasadzie ostatniego równania można obliczyć współrzędne (i, X) takiej linii stałej wilgotności i przenieść te dane na wykres (i, X). W ten sposób można skonstruować linie ($\varphi = \text{const}$) na wykresie i, X (rys. VIII-23).

Na takim wykresie można też przedstawić izotermy stosownie do równania [VIII-74] przy $t = \text{const}$. Jak wskazuje to równanie, będą to linie proste o nachyleniu

$$\left(\frac{di}{dX}\right)_t = 0,45 \cdot t + 597 \quad \text{[VIII-75]}$$

Nachylenie to rośnie przy podwyższeniu temperatury. W $t = 0^\circ\text{C}$ wynosi ono 597 czyli izoterma $t = 0^\circ\text{C}$ pokrywa się z osią pomocniczą X . Zakres tych izoterm jest aktualny tylko w zakresie powietrza jednofazowego (powietrze bez mgły) czyli przy $\varphi \leq 100\%$.

Charakterystyczne jest, że linie $\varphi = \text{const}$ są aktualne dla określonego ciśnienia całkowitego (np. $P = 735 \text{ mm Hg}$). Stąd też przebieg ich jest realny podobnie jak na wykresie (t, X) tylko do określonej temperatury. Powyżej tej temperatury prężność pary nasyconej (przy pomocy których definiuje się φ) jest większa od P . Stąd linie φ dalej są ekstrapolowane, lub też przyjmuje się ich zbieżność z linią $X = \text{const}$.

Wykresy tego typu są podawane gotowe w literaturze (wykres Moliera — Ramzina).

b. Zakres mgły na wykresie ($i - x$). Jeżeli do powietrza nasyconego dodamy wodę (np. mgłą) o tej samej temperaturze t_s w ilości X_w , wówczas entalpię mieszaniny powietrze nasycone + mgłą wyniesie

$$i = i_s + X_w \cdot t_s \quad \text{[VIII-76]}$$

Ilość dodanej mgły X_w

$$X_w = X - X_s \quad \text{[VIII-77]}$$

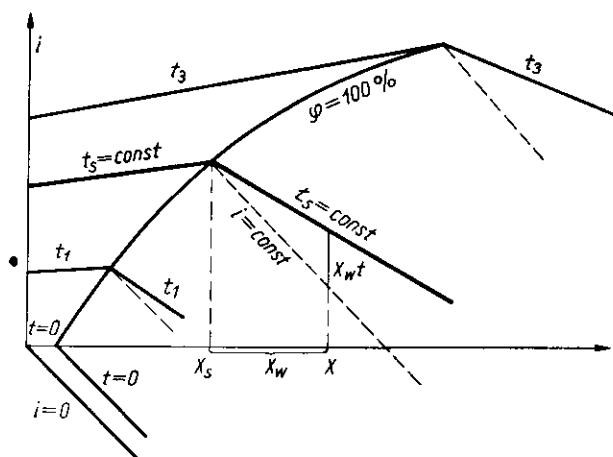
gdzie X_s — zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym (bez mgły), zaś X — w mieszaninie z mgłą.

Linia zależności entalpii mieszaniny, od ilości mgły X_w jest więc prostą w układzie (i, X). Jej nachylenie wynosi

$$\left(\frac{di}{dX_w}\right)_{t_s} = t_s \quad \text{[VIII-78]}$$

W stosunku do osi $X = \text{const}$ jest ona tym większa im wyższa temperatura, co wskazano na rys. VIII-24. Na tej zasadzie można skonstruować

szereg izoterm w strefie mgły, rozciągając w ten sposób wykres (i, X) na tę strefę. Izoterma mgły dla $t_s = 0^\circ\text{C}$ pokrywa się z linią $i = \text{const}$, gdyż wtedy [VIII-78] ma ono nachylenie zerowe względem tej linii.



Rys. VIII-24. Izotermy mgły na wykresie (i, x)

c. Zakres niskich temperatur na wykresie ($i - X$). Linia prężności pary nasyconej jest nieciągła w 0°C . Inne jest jej nachylenie dla lodu i inne dla wody w 0°C . W znany sposób można z tych danych prężności par, przedstawić linie $\varphi = \text{const}$ na wykresie (t, X), a również na wykresie (i, X). Linie te będą (punkt załamania) dla $t = 0$ jak to podano na rys. VIII-25. Izotermy w niskich temperaturach $t < 0$ stosownie do równania [VIII-74] i [VIII-75] będą miały nachylenie mniejsze od poziomej skali pomocniczej X . Im niższa temperatura, tym bardziej stromy przebieg izoterm.

W sferze przesycenia, czyli szronu, izoterma ma przebieg odpowiadający entalpii mieszaniny powietrze nasycone + lód (szron) o tej samej temperaturze. Entalpia takiej mieszaniny przedstawia równanie

$$i = i_s + X_L \cdot i_L \quad [\text{VIII-79}]$$

gdzie X_L — ilość dodanego lodu, i_L — entalpia tego lodu wyrażona równaniem

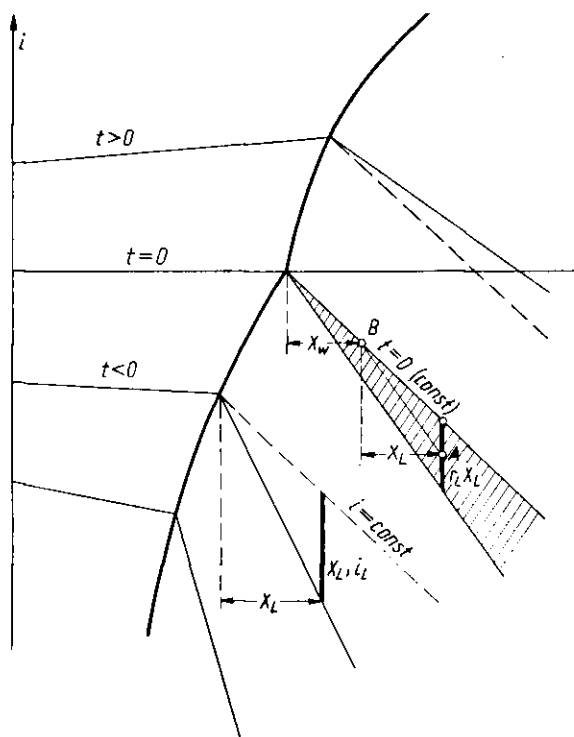
$$i_L = -r_L + c_L \cdot t = 0,5 \cdot t - 80 \quad [\text{VIII-80}]$$

gdzie r_L — to ciepło topnienia lodu (80 kcal/kg), zaś c_L — ciepło właściwe lodu (0,5 kcal/kg·grad).

Nachylenie linii entalpii takiej mieszaniny wyraża się następująco:

$$\left(\frac{di}{dX_L}\right)_t = i_L = 0,5 \cdot t - 80 \quad [\text{VIII-81}]$$

W szczególnym przypadku $t = 0^\circ\text{C}$, otrzymuje się tu nachylenie — 80, a więc inne niż dla $t = 0^\circ\text{C}$ i wody ciekłej. Stąd izoterma ($t = 0$, lód) ma nachylenie większe od linii $i = 0$ (rys. VIII-25).



Rys. VIII-25. Zakres niskich temperatur

Ogólnie biorąc izoterma w sferze szronu ma nachylenie ujemne w stosunku do linii ($i = \text{const}$), gdyż $t < 0$. Odległość jej od linii $i = \text{const}$, przechodzącej przez punkt nasycenia (X_s, t) wynosi ($X_L \cdot i_L$). Stąd też im niższa temperatura, tym bardziej stromy przebieg izotermy, szronu.

Zakres między izotermami mgły i izotermą szronu w 0°C odpowiada układowi 3-fazowemu (powietrze nasycone + mgła + szron w 0°C). Np. p. A określa entalpię takiej mieszaniny. Prowadząc linię AB równoległą do izotermy $t = 0$ dla lodu, określamy ilość szronu X_L , jako różnicę wartości x odpowiadającą punktom A i B. Dodawanie bowiem do powietrza o stanie B, szronu o $t = 0^\circ\text{C}$ musi dawać stosownie do równania [VIII-79] sta-

ny odpowiadające linii AB . Ilość mgły odpowiadająca punktowi B jest określona w znany sposób.

d. Mieszanie strumieni powietrza wilgotnego. Przy zmieszaniu dwóch strumieni o stanach (x_1, t_1) i (x_2, t_2) , zawierających G_1 i G_2 powietrza suchego można ułożyć równanie ogólne bilansu materiałowego

$$G_1 + G_2 = M \quad [\text{VIII-82}]$$

gdzie M — ilość powietrza suchego w mieszaninie.

Równanie zaś bilansu wilgoci ma postać następującą:

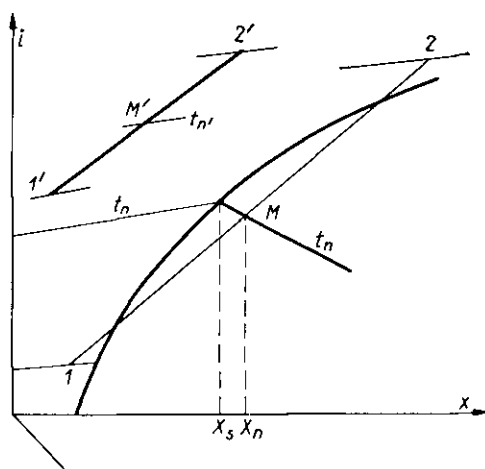
$$G_1 X_1 + G_2 X_2 = M \cdot X_m \quad [\text{VII-83}]$$

Eliminując z tych równań M — otrzymamy

$$G_1 (X_m - X_1) = G_2 (X_2 - X_m) \quad [\text{VIII-84}]$$

Równanie to wskazuje możliwość stosowania reguły dźwigni dla bilansu materiałowego (na osi X).

Rys. VIII-26. Mieszanie strumieni powietrza



Jeżeli mieszanie jest adiabatyczne (bez efektu cieplnego), wówczas bilans entalpowy ma postać

$$G_1 i_1 + G_2 i_2 = M i_M \quad [\text{VIII-85}]$$

Eliminując stąd M za pomocą [VIII-82] otrzymamy równanie

$$G_1 (i_m - i_1) = G_2 (i_s - i_m) \quad [\text{VIII-86}]$$

które wskazuje aktualności reguły dźwigni również dla bilansu entalpowego.

Dzieląc równania [VIII-84] [VIII-86] stronami otrzymamy

$$\frac{i_2 - i_m}{X_2 - X_M} = \frac{i_m - i_1}{X_m - X_1} \quad \text{[VIII-87]}$$

Równanie to wskazuje na aktualność reguły linii prostej, czyli, że punkty 1, 2 i M muszą leżeć na jednej prostej (rys. VIII-26). Łączymy punkty 1 i 2 i na odcinku 1, 2 znajdziemy punkt M według reguły dźwigni. Jest to szczególnie przydatne gdy punkt M wypadnie w zakresie mgły. Wtedy odczytamy temperaturę, ilość mgły X_m , jak również zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym X_s .

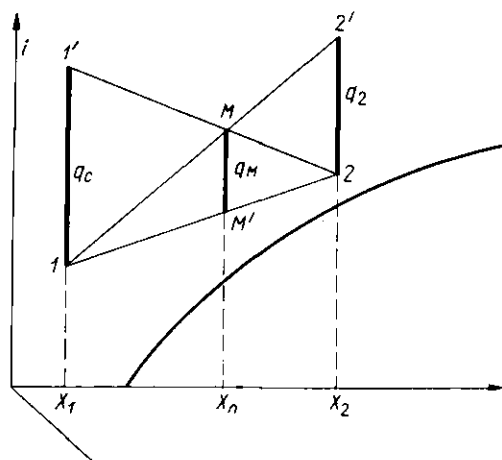
Przy nieadiabatycznym mieszaniu (ciepło doprowadzone) pozycja Q wystąpi w przychodzie bilansu (przy odprowadzeniu ciepła figurowałby w rozchodzie)

$$G_1 \cdot i_1 + G_2 i_2 + Q = M i_M \quad \text{[VIII-88]}$$

Oznaczając $q_M = Q/M$, a następnie $i'_M = i_M - q_M$, otrzymamy

$$G \cdot i_1 + G_2 i_2 = M \cdot i'_M \quad \text{[VIII-89]}$$

A więc regułę linii prostej można stosować do punktu 1, 2, M' (rys. VIII-27). Znając stąd położenie punktu M' możemy znaleźć położenie punktu M przez dodanie w górę odcinka q_M .



Rys. VIII-27. Reguły wykresu entalpowego

Ale można by również oznaczyć $q_1 = Q/G_1$ i dać $i'_1 = i_1 + q_1$. Stąd równanie bilansu entalpii miałoby postać

$$G i'_1 + G i_2 = M \cdot i_M \quad \text{[VIII-90]}$$

co wskazywałoby też na aktualności reguły linii prostej dla punktu $1'$, 2, M . A więc należałoby znaleźć punkt $1'$ przez dodanie do i_1 wartości q_1 .

Stąd na prostej $(1', 2)$ znajdziemy położenie punktu M ze znanej z bilansu materiałowego wartości X_m

Również dając $q_2 = Q/G_2$ oraz $i'_2 = i_2 + q_2$, otrzymalibyśmy

$$G \cdot i_1 + G_2 i'_2 = M i_M \quad [\text{VIII-91}]$$

co wskazuje, że punkty 1, M , $2'$ leżą na jednej prostej. Wartość i'_2 znajdziemy dodając do i_2 pozycję q_2 .

Wywody te wskazują, że aktualna jest tu też reguła dla wykresu entalpowego podana dla krystalizacji mianowicie odcinki $(1, 1')$, $(M' M)$, $(2, 2')$ podają to samo ciepło w przeliczeniu na 1 kg suchego powietrza w strumieniu składnika (G_1), mieszaniny (M) i drugiego składnika (G_2). Przeliczeń tych dokonuje się na drodze graficznej w powiązaniu ze znaną konstrukcją geometryczną trójkątów $(1, 1', 2)$, $(1, 2, 2')$, lub trójkątów $(1, 1', M)$ i $(2, 2', M)$.

c. Mieszanie powietrza z wodą lub parą. Przy dodawaniu wody, lub pary nie możemy bezpośrednio korzystać z reguły linii prostej, bo punkt symbolizujący parę lub wodę w układzie (i, X) leży nieskończenie daleko. Łatwo jednak można określić skład X_m mieszaniny po dodaniu W kg pary, lub wody do powietrza o wilgotności X_1 i zawierającego G kg suchego powietrza. Bilans wilgoci ma bowiem postać

$$G \cdot X_1 + W = G \cdot X_m \quad [\text{VIII-92}]$$

Z równania tego wynika wartość X_m .

Bilans entalpowy ma w tym przypadku postać następującą:

$$W \cdot i_w + G \cdot i_1 = G \cdot i_m \quad [\text{VIII-93}]$$

gdzie i_w — entalpia 1 kg pary, lub wody dodanej, zaś i_m — nawilżonego w ten sposób powietrza.

Z równania bilansu materiałowego oraz entalpowego mamy równanie

$$W = G(X_m - X_1) \quad [\text{VIII-94}]$$

$$W i_w = G(i_m - i_1) \quad [\text{VIII-95}]$$

Dzieląc je przez siebie otrzymujemy

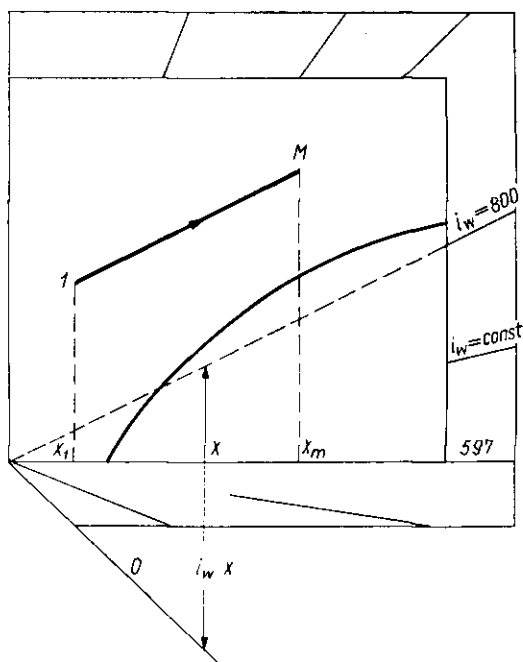
$$i_w = \frac{i_m - i_1}{X_m - X_1} = \frac{di}{dX} \quad [\text{VIII-96}]$$

A więc nachylenie linii mieszania powietrza z wodą lub parą, jest równe entalpii 1 kg tej pary, lub wody.

Zadanie sprowadza się do wykreślenia z punktu 1 (stan powietrza t_1) promienia o tym nachyleniu sięgającej do wartości X_m , obliczonej z równania [VIII-92], jak to podano na rys. VIII-28. Skala pozioma X — ma

względem osi ($i = 0$) nachylenie $i_w = 597$, zaś oś ($i = 0$) odpowiada wartości $i_w = 0$.

Analogicznie dla dowolnego promienia wyprowadzonego z początku układu, można określić nachylenie i_w (stosunek współrzędnych i oraz X dla dowolnego punktu na promieniu). Ze względów graficznych rysuje się tylko przedłużenie tych promieni na marginesie wykresu wraz z oznaczeniem ich nachylenia i_w .



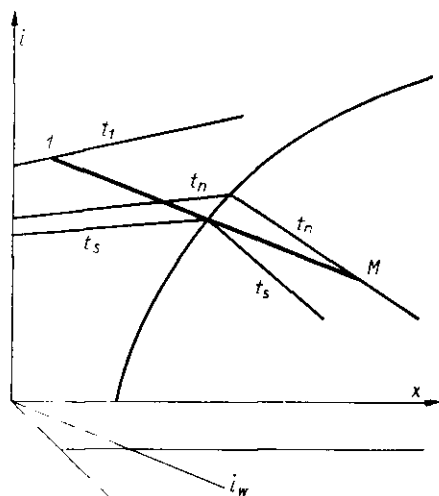
Rys. VIII-28. Mieszanie powietrza z parą

Jeżeli teraz do powietrza o stanie 1 (rys. VIII-28) dodano parę wodną w entalpii $i_w = 800$ kcal/kg, wystarczy znaleźć na marginesie promień odpowiadający tej pozycji i z punktu 1 wykreślić prostą 1M równoległą do tego promienia. Znając z bilansu materiałowego zawartość wilgoci X_m mieszaniny ustalimy punkt M, a więc pełny stan (i_M, t_M, X_m, φ_M) powietrza nawilżonego.

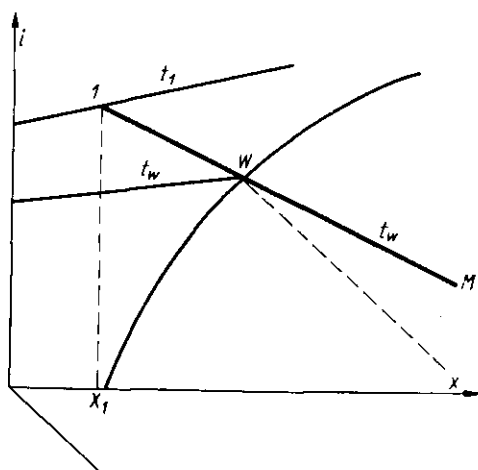
Przy dodaniu do powietrza wody (o odpowiedniej entalpii) otrzymamy schemat procesu przedstawiony na rys. VIII-29. Temperatura powietrza początkowo spada od t_1 do t_s , następnie wzrasta od t_s do t_n .

Szczególny przypadek mieszania mieć będziemy wtedy, gdy dodawać będziemy wodę o temperaturze nasycenia powietrza t_s , tak aby w sferze mgły temperatura przy dalszym dodawaniu wody była stała. Łatwo stwierdzić, że linie takiego mieszania (rys. VIII-30) muszą pokrywać się

z przedłużeniem izotermę mgły t_w w sferze powietrza nienasyconego. Mieszanie takie odbywa się wzdłuż linii $1WM$. Warunki takie były założone poprzednio (rozdz. VIII-1b) przy określeniu adiabaty na wykresie (t, X) . Linie typu $(1, S)$ będące przedłużeniem izoterm mgły to są właśnie adiabaty tego typu.



Rys. VIII-29. Mieszanie powietrza z wodą



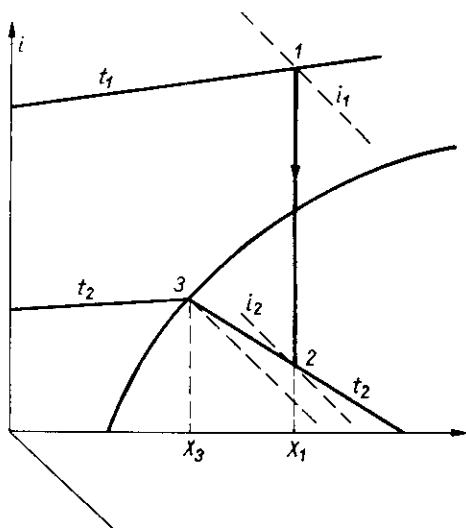
Rys. VIII-30. Interpretacja psychrometru

Co więcej linie te jak wiemy służą też do interpretacji wskazań psychrometru. Odczytując temperatury (t_1, t_w) termometru suchego i wilgotnego, jak wskazano na rys. VIII-30 wystarczy z punktu W (dla wartości t_w na linii nasyczonej) wykreślić przedłużenie izotermę mgły t_w w sferze nienasyconia i znaleźć wartość X_1 odpowiadającą temperaturze t_1 .

f. Przeponowe chłodzenie powietrza. Przeponowe chłodzenie powietrza można łatwo interpretować na wykresie $(i - X)$. W przypadku chłodzenia odwracalnego od stanu 1 (t_1, X_1) do temperatury t_2 , ciepło oddane w procesie reprezentuje odcinek pionowy $(1, 2)$. Ilość kondensatu określi różnica $(X_1 - X_3)$, gdzie punkt 3 to przecięcie izotermę t_2 (rys. VIII-31) z linią nasycenia. Entalpia powietrza po odemgleniu przedstawia $p \cdot 3 - (i_3)$, zaś wilgotność tego powietrza jest X_3 . Entalpia kondensatu wynosi $t_2(X_1 - X_3)$.

W przypadku chłodzenia nieodwracalnego znając stan końcowy powietrza, określony według znanej metody (t_2, X_2), znajdziemy odpowiedni

punkt na wykresie (i, X) odczytujemy następnie różnicę entalpii ($i_2 - i_1$), która jest niezależna od drogi przemiany. Dla procesu przepływowego nieodwracalnego jest ona też jak wiemy równa ciepłu przemiany.



Rys. VIII-31. Przeponowe chłodzenie powietrza

g. Bilans suszenia adiabatycznego. Weźmy pod uwagę ciągłą suszarnię np. przeciwpłdową, gdzie z prędkością masową G przepływa powietrze (kg suchego powietrza) oraz materiał suszony mierzony prędkością masową S suchej substancji.

Bilans materiałowy procesu dla ilości wilgoci odparowanej w suszarni przedstawia równanie

$$W = S(T_2 - T_1) = G(X_2 - X_1) \quad [\text{VIII-97}]$$

gdzie X_1, X_2 to wilgotność powietrza wlotowego i wylotowego, zaś T_2 i T_1 to zawartość wilgoci (na 1 kg suchej substancji) w materiale suszonym na wlocie (T_2) i wylocie T_1 (rys. VIII-32).

Weźmy pod uwagę proces adiabatyczny (bez podgrzewacza wewnątrz suszarni). Powietrze o stanie (t_0, X_0) jest natomiast podgrzewane przed suszarnią do temperatury t_1 .

Ilość ciepła pobrana przez powietrze (na 1 kg powietrza suchego) wynosi

$$Q = G(i_1 - i_0) = G \cdot s_0(t_1 - t_0) \quad [\text{VIII-98}]$$

może być łatwo odczytana z wykresu (i, X).

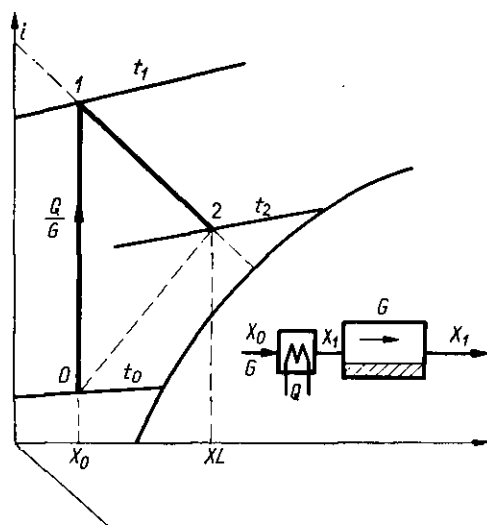
Gorące powietrze suszy adiabatycznie osiągając stan końcowy (2) uwarunkowany względami kinetycznymi.

W przybliżeniu można w tym procesie pominąć zmianę entalpii materiału suszonego

$$\Delta i = S(i_s'' - i_s') - W \cdot t_0 \simeq 0 \quad [\text{VIII-99}]$$

gdzie i_s' i i_s'' — to entalpie (1 + T_1) kg materiału wysuszonego w temperaturze wlotowej (i_s'), oraz wylotowej (i_s''), W — ilość wilgoci odparowanej, zaś t_0 — temperatura materiału (a więc i wilgoci z nim wprowadzonej).

Rys. VIII-32. Suszenie adiabatyczne



Materiał wysuszony ma temperaturę zwykle nieco wyższą od materiału wlotowego, więc pozycja $S(i_s'' - i_s')$ jest mała, ale dodatnia. Pozycja (W_0, t_0) jest też niewielka, gdyż temperatura wlotowa t_0 jest zwykle równa atmosferycznej. Stąd różnica tych dwóch niewielkich pozycji jest bliska zeru.

Stąd można przyjąć, że podczas takiego suszenia adiabatycznego zmiany stanów powietrza (1, 2) odpowiadają linii $i = \text{const}$ (rys. VIII-32) ($i_1 = i_2$). Znajac temperaturę t_2 powietrza odlotowego można stąd znaleźć zawartość wilgoci X_2 , a stąd na zasadzie bilansu materiałowego możliwe jest określenie zużycia powietrza (G/S) na 1 kg suszu.

h. Bilans suszenia z zagrzewaniem wewnętrznym. Podczas suszenia nieadiabatycznego doprowadzamy ciepło do samej komory suszarniczej. Pomijając jak poprzednio zmianę entalpii materiału suszonego ciała doprowadzonego można określić, że zmiany entalpii powietrza

$$Q = G(i_2 - i_1) \quad [\text{VIII-100}]$$

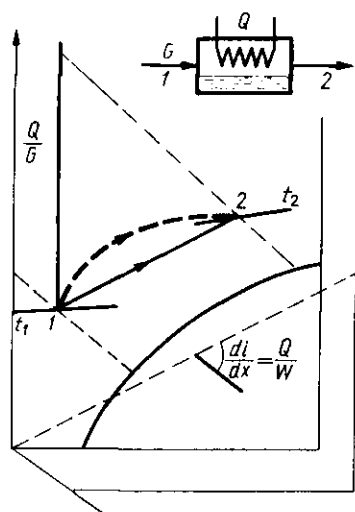
Uwzględniając, że ilość wody odparowanej wynosi

$$W = G(X_2 - X_1) \quad [\text{VIII-101}]$$

Otrzymamy stąd po podzieleniu

$$\frac{Q}{W} = \frac{i_2 - i_1}{X_2 - X_1} = \frac{di}{dX} \quad [\text{VIII-102}]$$

Widzimy, że odcinek bilansowy (1, 2) łączący stan początkowy 1 i końcowy 2 procesu ma nachylenie (di/dX) równe stosunkowi Q/W — ciepłu zużytemu na 1 kg odparowanej wilgoci. Stąd należy na marginesie wykresu odczytać promień o tym nachyleniu. Z punktu 1 (rys. VIII-33) kreślimy linię prostą o tym samym nachyleniu. Na tej prostej musi leżeć punkt końcowy 2. Znając temperaturę t_2 lub wilgotność X_L (uwarunkowane względami kinetycznymi) łatwo ten punkt 2 znajdziemy.



Rys. VIII-33. Suszenie z grzewaniem wewnętrznym

Należy jednak zaznaczyć, że linia (1, 2) nie przedstawia kolejnych stanów powietrza (jak to miało miejsce w procesie adiabatycznym). Jest to tylko linia bilansowa. Linia zmian stanów powietrza między punktami (1, 2) może mieć przebieg zupełnie inny zależnie od kinetyki, dostarczanego ciepła i intensywności parowania (np. linia przerywana na wykresie).

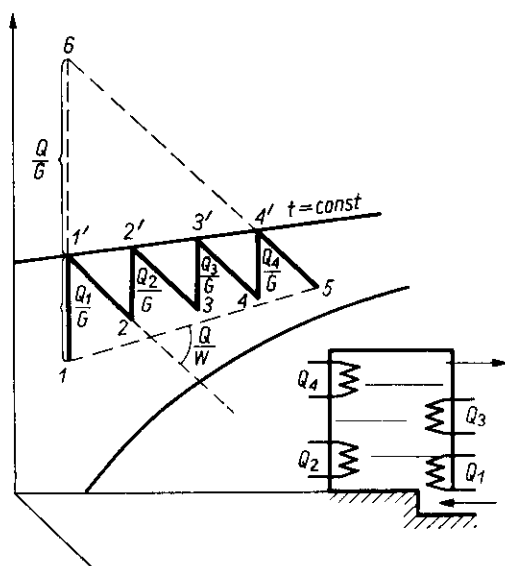
Zresztą można przyjąć, że osobno ma miejsce zgrzanie, a osobno suszenie i wtedy otrzymamy proces adiabatyczny (rys. VIII-32). I tu również ogólną linię bilansową przedstawia odcinek (0, 2), którego nachylenie też będzie oznaczać zużycie ciepła Q/W .

W dowolnym zatem procesie nachyleniem odcinka łączącego punkt odpowiadający stanowi początkowemu powietrza z końcowym jest miarą Q/W — czyli efektywność zużycia ciepła (na 1 kg odparowanej wilgoci). Im mniejsze nachylenie, tym lepsza jest ta efektywność.

Odległość zaś (pionowa) między izentalpami powietrza odlotowego i wlotowego będzie dawać to samo ciepło, ale przypadające na 1 kg powietrza suchego (Q/G). Na tej zasadzie można określić straty ciepła w suszarni Q_s (czyli ciepło odprowadzone), jeżeli stany początkowy i końcowy powietrza, a suszenie miało przebiegać w sposób adiabatyczny.

i. Suszenie wielostopniowe. Ten system suszenia ma na celu uniknięcie konieczności podgrzewania powietrza wlotowego do zbyt wysokiej temperatury (szkodliwe oddziaływanie na materiał suszony). Stosuje się kolejne zagrzewanie powietrza (w stałej, ale umiarkowanej temperaturze), oraz kolejne suszenie adiabatyczne (rys. VIII-34). W kolejnych stopniach

Rys. VIII-34. Suszenie wielostopniowe



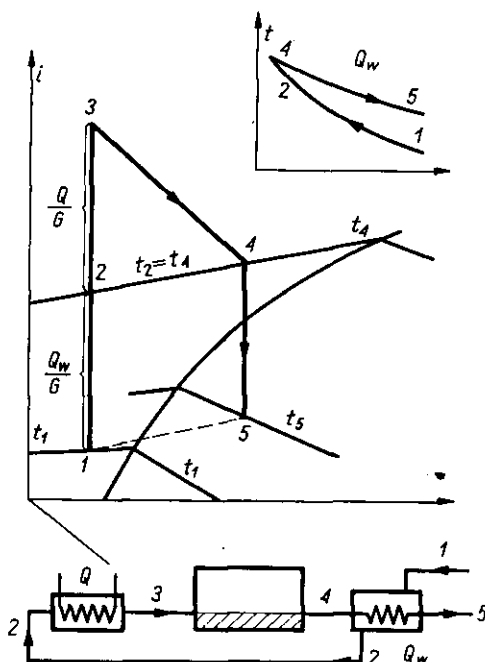
dostarcza się ciepła Q_1 , Q_2 , Q_3 i Q_4 , czemu odpowiadają na wykresie odcinki pionowe sięgające izotermy t (temperatury pary grzejnej). Przedłużając linie 1, 1, oraz 5, 4 można by znaleźć punkt 6, a więc i izotermę t_6 , do której powietrze musiałoby być podgrzane, aby można było jednostopniowo osiągnąć stan 5, czyli tę samą efektywność zużycia ciepła (Q/W) na 1 kg odparowanej wilgoci. Efektywność ta może być określona z nachylenia odcinka 1, 5 (stan początkowy i końcowy procesu)

$$\frac{Q}{W} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}{W} = \frac{i_5 - i_1}{X_5 - X_1} \quad [\text{VIII-103}]$$

Wartość (Q/G) przedstawia odcinek (6, 1).

k. Suszenie z regeneracją ciepła. W zasadzie można stosować regenerację ciepła z powietrza odlotowego na zasadzie schematu przedstawionego na rys. VIII-36. Powietrze odlotowe z suszarni (4) oddaje część ciepła Q_w do powietrza wlotowego (1). Ponieważ ilość powietrza odlotowego jest

Rys. VIII-36. Suszenie z regeneracją ciepła



większa (o wilgoć odparowaną) od ilości powietrza wlotowego stąd spadek temperatury ($t_4 - t_5$) musi być mniejszy niż wzrost ($t_2 - t_1$). Jak wskazuje schemat temperatury dla wymiennika ciepła, temperatury na gorącym końcu wymiennika będą się zbliżały do siebie $t_2 = t_4$.

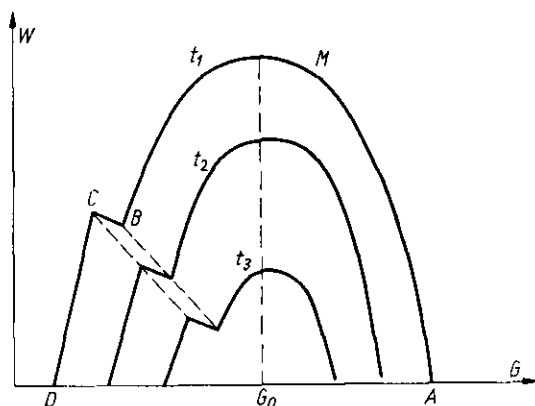
Znając stan (1), (3) i (4) dla właściwego suszenia można na wykresie ($i - X$) skonstruować linie 1, 3, 4. Stan (2) znajdziemy na linii (1, 3) dla izotermi $t_2 = t_4$. Stąd ilość ciepła dostarczona w zagrzewaczu przed suszarnią

$$\frac{Q}{G} = i_3 - i_2 \quad [\text{VIII-106}]$$

Ilość ciepła w wymienniku Q_w pobrana przez powietrze zimne jest równa oddanemu przez powietrze odlotowe

$$\frac{Q_w}{G} = i_2 - i_1 = i_4 - i_5 \quad [\text{VIII-107}]$$

Krzywa taka tyczy się temperatury t_1 powietrza dodawanego. Jeżeli temperatura ta będzie odpowiednio wyższa, otrzymamy odpowiednio niżej położone krzywe wydajności.



Rys. VIII-38. Wydajność wymrażania

m. Entropia powietrza wilgotnego. Oznaczamy tu przez X liczbę moli wilgoci przypadających na 1 mol powietrza suchego.

Entropię powietrza wilgotnego liczymy względem stanu ($P_0 = 1 \text{ At}$, $T_0 = 273^\circ\text{C}$ i woda w stanie ciekłym). Stosownie do formuły na entropię mola gazu doskonałego

$$S = C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} \quad [\text{VIII-109}]$$

Dla $(1 + X)$ moli mieszaniny powietrza z parą mamy

$$S = (C_g + XC_s) \ln \frac{T}{T_0} - R(1 + X) \ln \frac{P}{P_0} + \frac{L_0}{T_0} X + \Delta S_m \quad [\text{VIII-110}]$$

gdzie L_0 — ciepło molowe parowania wody w $T_0 = 273^\circ\text{K}$, więc (L_0/T_0) to entropia parowania wody w tej temperaturze, C_g — ciepło molowe powietrza, C_s — ciepło molowe pary wodnej, zaś ΔS_m — to entropia mieszanina 1 mola powietrza z X molami pary.

Stosowanie do znanych formuł [rozd. III] entropię molową mieszanina ΔS_1 wyraża równanie

$$\Delta S_1 = -R(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) \quad [\text{VIII-111}]$$

gdzie y_1, y_2 — to ułamki molowe składników.

Stąd w naszej sytuacji

$$\Delta S_m = -(1 + X) \cdot R \left[\frac{1}{1 + X} \ln \left(\frac{1}{1 + X} \right) + \frac{X}{1 + X} \ln \left(\frac{X}{1 + X} \right) \right] \quad [\text{VIII-112}]$$

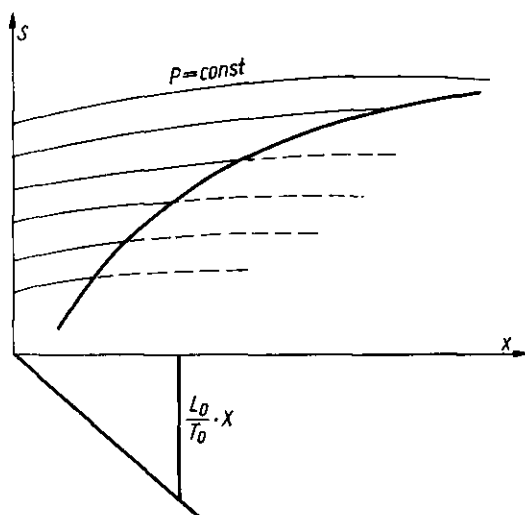
po przekształceniu otrzymamy stąd

$$S_m = -R[X \ln X - (1 + X) \ln (1 + X)] \quad [\text{VIII-113}]$$

Stąd ostatecznie entropia $(1 + X)$ moli powietrza wilgotnego względem omówionego stanu odniesienia

$$S = (C_p + XC_p) \ln \frac{T}{T_0} - R(1 + X) \ln \frac{P}{P_0} - R[X \ln X - (1 + X) \ln (1 + X)] + \frac{L_0}{T_0} \cdot X \quad [\text{VIII-114}]$$

n. Wykres $(S - X)$ dla powietrza wilgotnego. Wykres ten jest konstruowany analogicznie jak wykres $(i - X)$ w układzie ukośnokątnym (rys. VIII-39). Odległości osi ukośnej $(S = 0)$ od poziomej skali wilgotności X są równe wartościom $\left(\frac{L_0}{T_0}\right) \cdot X$, a więc nachylenie skali X wynosi (L_0/T_0) . Stąd też przy znanej skali X — wynika skala osi S .



Rys. VIII-39. Wykres entropowy $S - X$

Dla $P = \text{const}$, można w oparciu o ostatnie równanie przedstawić przebieg izoterm ($T = \text{const}$). Odpowiadają im linie krzywe. Są one ograniczone krzywą nasycenia, którą można przenieść na ten pęk izoterm z wykresu (t, X) .

W sferze mgły wartości entropii są sumą entropii powietrza nasyconego, oraz entropii dodanej wody

$$S - S_n = (X - X_n) \cdot S_w \quad [\text{VIII-115}]$$

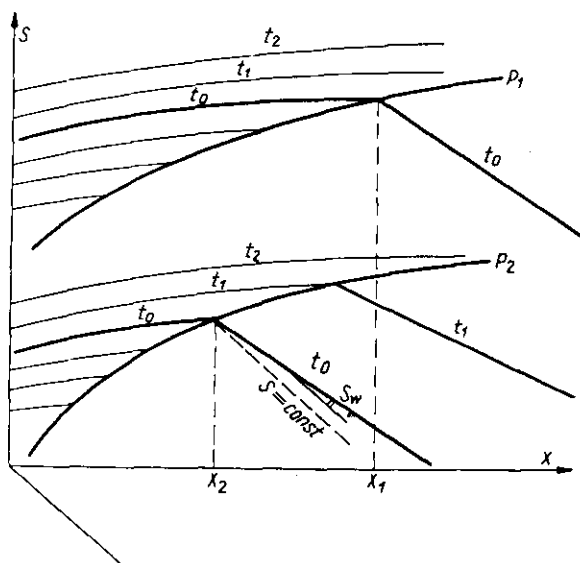
gdzie X_n — wilgotność powietrza nasyconego, $(X - X_n)$ — ilość mgły, S_w — entropia dodanej mgły (wody) w temperaturze nasycenia, S_n — en-

tropia powietrza nasyconego, zaś S — entropia powietrza z mgłą. Stąd jest dla izoterm mgły

$$\frac{dS}{dX} = \frac{S - S_n}{X - X_n} = S_w \quad [\text{VIII-116}]$$

nachylenie jest wielkością stałą, równą entropii wody w temperaturze nasylenia (rys. VIII-40). Stąd też wynika przebieg izoterm mgły o rosnącym nachyleniu w stosunku do linii $S = \text{const}$ przy powiększeniu temperatury.

Przy podwyższeniu ciśnienia $P_1 \rightarrow P_2$ wartość entropii maleje. Pęk izoterm ulega przesunięciu w dół. Również przesuwają się linie nasylenia (rys. VIII-40) stosownie do udziału wyrażenia — $R(1 + X) \ln(P/P_0)$ w równaniu entropii.

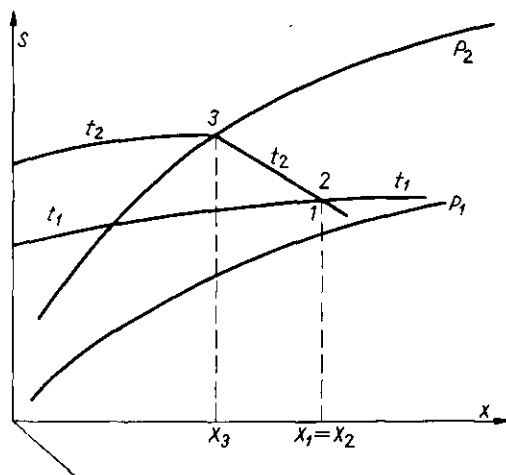


Rys. VIII-40. Izoterm mgły dla różnych ciśnień

Znamienne jest również, że dla $t_0 = \text{const}$ zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym maleje przy podwyższonym ciśnieniu ($X_1 \rightarrow X_2$), co jest zgodne z przebiegiem linii nasylenia dla dwóch ciśnień P_1 i P_2 na wykresie t_1X . Nachylenie izoterm mgły dla tej samej temperatury jest jednakowe dla różnych ciśnień, gdyż jest ono równe entropii wody w tej temperaturze.

o. Ekspansja adiabatyczna powietrza wilgotnego. Cechą odwracalnej adiabatycznej ekspansji, a więc odbywającej się w dyszy bez tarcia przy rozwinięciu energii kinetycznej, lub w rozprężarce z wykonaniem pracy,

jest stałość entropii $S_1 = S_2$. Również nie ulega zmianie zawartość wilgoci w strumieniu $X_2 = X_1$. Stąd też na wykresie ($S - X$) stany 1 i 2 przed i po ekspansji mają identyczne położenie (rys. VIII-41). Tylko, że punkt 1 odnosi się do ciśnienia P_1 i oznacza powietrze np. nienasycone



Rys. VIII-41. Adiabatyczna ekspansja powietrza wilgotnego

o temperaturze t_1 , zaś po ekspansji ten sam punkt dotyczy ciśnienia niższego P_2 i leży obecnie na izotermie t_2 w sferze mgły. A więc przy ekspansji otrzymaliśmy mgłę. Ilość mgły ($X_1 - X_3$) można określić z wykresu. Również można odczytać zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym X_3 (3). Gdyby powietrze przed ekspansją było silnie nienasycone np. reprezentowałby je stan 3, lub 4, wtedy po ekspansji otrzymalibyśmy powietrze nasycone. W zasadzie więc przy odwracalnej adiabatycznej ekspansji następuje spadek temperatury $t_1 - t_2$ oraz wzrost wilgotności względnej strumienia, a nawet przejście w stan mgły.

Analogicznie przy sprężaniu powietrza wilgotnego np. o stanie 3 (t_2/X_3) od ciśnień P_2 do ciśnienia P_1 otrzymalibyśmy powietrze silnie nienasycone (przedstawione tym samym punktem 3) o wyższej temperaturze. Sprężanie zaś powietrza z mgłą (punkt 2, t_2) dałoby po sprężeniu powietrze nienasycone. Zatem przy sprężaniu następuje osuszenie (względne) powietrza i wzrost jego temperatury.

Podobne zjawiska zachodzą w atmosferze (wzrost ciśnienia — susza, spadek ciśnienia — deszcz).

p. Nieodwracalności procesu suszenia. Wobec tego, że występują nieodwracalności podczas samego suszenia, a również w zagrzewaczu, musi mieć miejsce ogólny wzrost entropii układu ΔS . Jest on sumą zmian en-

tropii powietrza ΔS_p , czynnika grzeijnego w zagrzewaczu ΔS_h i materiału suszonego ΔS_M

$$\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_h + \Delta S_M \quad [\text{VIII-117}]$$

licząc te zmiany entropii na 1 kg odparowanego wilgoci możemy wyrazić zmianę ΔS_p

$$\Delta S_p = \frac{S_2 - S_1}{X_2 - X_1} \quad [\text{VIII-118}]$$

gdzie S_1 i S_2 to entropie liczone na 1 kg powietrza suchego w powietrzu wlotowym S_1 i odlotowym S_2 (1 kg tego powietrza odparowuje $(X_2 - X_1)$ wilgoci. W zagrzewaczu para grzeijna o temperaturze T_h — oddaje ciepło Q_h na 1 kg powietrza suchego. Ciepło to jak wiemy jest równe: $(i'_1 - i_1)$. Ale podczas suszenia entalpia jest stała, więc $i'_1 = i_2$, czyli Q_h jest równe — $(i_2 - i_1)$. Stąd zmiana entropii medium grzeijnego na 1 kg powietrza suchego wynosi — $(i_2 - i_1)/T_h$, zaś na 1 kg odparowanej wilgoci

$$\Delta S_h = \frac{-(i_2 - i_1)}{(X_2 - X_1) \cdot T_h} \quad [\text{VIII-119}]$$

Jeżeli s' oznacza entropię ciała suszonego na wlocie, s'' na wylocie z suszarni (na 1 kg suchego ciała stałego), zaś na G kg powietrza suchego przypada M kg suchego ciała stałego, wówczas analogicznie $M(s'' - s')$ to zmiana entropii ciała suszonego na 1 kg suszu, $M(s'' - s')/G$ na 1 kg powietrza suchego, zaś na 1 kg odparowanej wilgoci

$$\Delta S_M = \frac{M(s'' - s')}{G(X_2 - X_1)} \quad [\text{VIII-120}]$$

Wartość ΔS_M jest zwykle ujemna bo $s'' < s'$ wobec ubytku materiału przy suszeniu. Również ujemną jest pozycja ΔS_h , zaś tylko ΔS_p jest dodatnia. Stąd znajduje się całkowitą wartość ΔS . Jest ona miarą nieodwracalności procesowych, może być podstawą do obliczenia, ile ciepła ΔQ z ogólnego wkładu Q idzie na pokrycie tych nieodwracalności.

Według równań poprzednich (rozdz. III) praca minimalna włożona na dokonanie procesu odwracalnego (rozdziału, chłodzenia itp) wynosi

$$L = T_0 \Delta S_c - \Delta i \quad [\text{VIII-121}]$$

gdzie T_0 — temperatura otoczenia, Δi — zmiana entalpii czynnika, zaś ΔS_c zmiana entropii czynnika w procesie odwracalnym.

W procesie nieodwracalnym zmiana entropii jest $(\Delta S_c + \Delta S)$, gdzie ΔS — to poprzednio określona nadwyżka spowodowana nieodwracalnościami. Stąd nadwyżka pracy

$$L = T_0 \cdot \Delta s \quad [\text{VIII-122}]$$

linii prostej (2, 6) i reguły dźwigni zależnie od dodanego powietrza świeżego 6. Przenosząc punkt 3 na wykres ($S - X$) mamy tym samym punkt 4, po ekspansji więc i izotermę mgły t_4 , którą możemy odszukać na wykresie ($i - X$). Stąd też określimy punkt 5. Aby punkt 5 wypadł dla tej samej wartości X co punkt 1 (sprężanie 5, 1) jak widać punkt 3 musi być odpowiednio usytuowany, co oznacza konieczność dodawania określonej ilości świeżego powietrza (6).

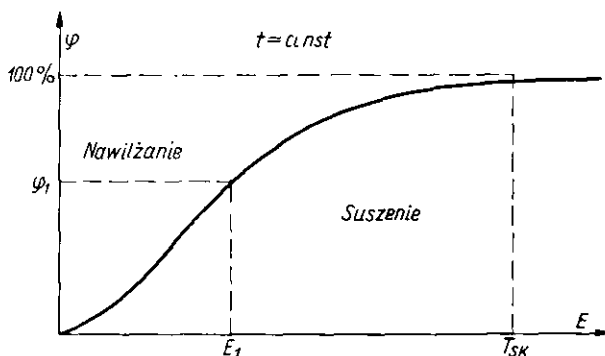
Mozna według opisanego sposobu znaleźć ΔS_p [VIII-118]. Odejmując odeń wartość ΔS_M znajdziemy ostateczną zmianę entalpii układu ΔS . Wartość ta będzie niższa niż w zwykłym procesie suszenia na skutek redukcji nieodwracalności. Redukcja ta wywołana jest zastąpieniem nieodwracalnego zagrzewacza przez pracującą niemal odwracalnie rozprężarkę.

Ostateczne zużycie energii jest tu znacznie niższe niż w suszarni zwykłej. Jednakże trudności techniczne prowadzenia rozprężania i oddzielania mgły nie pozwalają tego procesu jeszcze realizować.

3. Ruch masy i ciepła przy suszeniu

a. **Równowaga suszarnicza.** W danej temperaturze występuje związek między zawartością wilgoci w materiale stałym, oraz z zawartością wilgoci w powietrzu będącym w stanie równowagi z tą fazą stałą.

Podając wilgotność powietrza w postaci wilgotności względnej (w danej temperaturze), zaś fazy stałej jako T — kg wilgoci/kg suchej



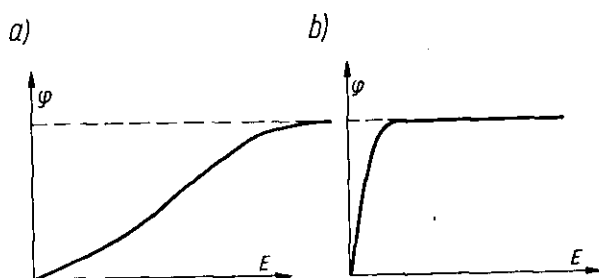
Rys. VIII-43. Izoterma równowagi suszarniczej

substancji, można przedstawić równowagę dość typowym wykresem podanym na rys. VIII-43.

Jeżeli powietrze ma stan φ_1 , wówczas w stanie równowagi w fazie stałej jest E_1 wilgoci. Przy zawartości $E < E_1$ materiał taki dojdzie do stanu

równowagi i będzie się nawilżał. Zaś przy $E > E_1$ materiał będzie wysychał. Wartość E_1 (dla danego φ_1) jest określana tu mianem wilgotności związanej, wskazując kres możliwości suszenia danym powietrzem φ_1 . Stąd też pole poniżej krzywej oznacza szereg stanów (powietrze + faza stała), gdzie zachodzić będzie suszenie, zaś pole nad krzywą równowagi oznacza zakres nawilżania.

Krzywa równowagi może mieć różne położenia (rys. VIII-44). W przypadku płaskiego jej przebiegu mamy materiał higroskopijny, który nawet w zetknięciu z niezbyt wilgotnym powietrzem będzie się nawilżał (duże pole nawilżania *a*), w przypadku przeciwnym bardzo stromego przebiegu początkowego, materiał stykający się nawet z bardzo wilgotnym powietrzem będzie miał w stanie równowagi małą zawartość wilgoci — jest to materiał niehigroskopijny, (*b*).



Rys. VIII-44. Ilustracja higroskopijności

Dla szeregu temperatur otrzymuje się pęk takich izoterm równowagi. Na ogół jednak w układach (φ, T) mają one bliski przebieg w umiarkowanym zakresie temperatur.

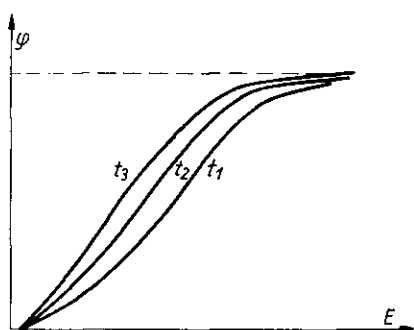
Charakter krzywej równowagi zależy od sposobu związania wilgoci z parą stałą. Sposobów tych jest wiele: woda może być zawarta w kapilarach, w roztworze zwykłym lub koloidalnym, w kryształach, lub też może być związana chemicznie (wodorotlenki). Istnieje opracowany cały system klasyfikacji sposobu wiązania wody z ciałem stałym.

W przypadku materiałów włóknistych, lub sypkich wilgoć jest zawarta w kapilarach (szczelinach, porach). Prężność pary nad meniskiem wody w kapilarach (dobrze przez nią zawilżonych) p , jest niższa niż nad płaską powierzchnią wody \bar{p} . Stosownie do prawa Kelvina

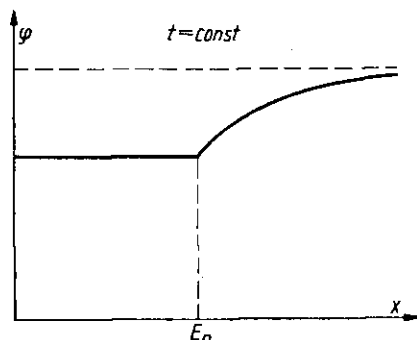
$$\ln \frac{p}{\bar{p}} \cong \frac{2\sigma}{r} \left(\frac{V_c}{RT} \right) \quad [\text{VIII-125}]$$

gdzie σ — napięcie powierzchniowe, r — promień krzywizny meniska, V_c — objętość molowa wody. Przy dobrej zawilżalności r równa się promieniowi kapilary.

Początkowo gdy zapełnione są wszystkie kapilary prężność pary jest taka jak nad płaską powierzchnią ($\varphi = 100\%$). Przy postępie suszenia odkrywają się kapilary duże, bo w nich jest duży menisk r , a stąd duża prężność p . W miarę postępu suszenia, a więc ubytku zawartości wilgoci w fa-

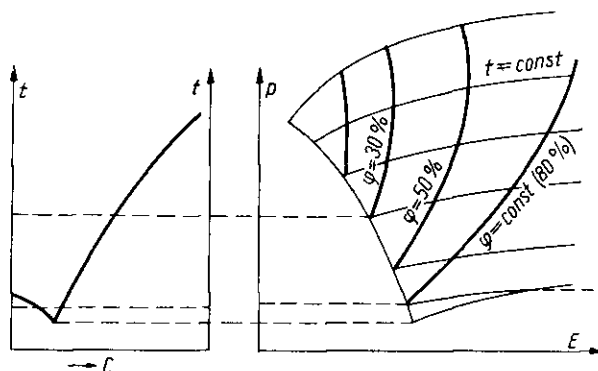


Rys. VIII-45. Pęk izoterm suszarniczych



Rys. VIII-46. Izoterma dla roztworu nasyconego

zie stałej duże kapilary całkowicie wysychają, a odkrywają się kapilary mniejsze, w których prężność pary p jest coraz niższa. Stąd też zmniejszenie się zawartości wilgoci E ; maleje dla tych materiałów równowagowa wilgotność powietrza jak to wskazano na rys. VIII-45.



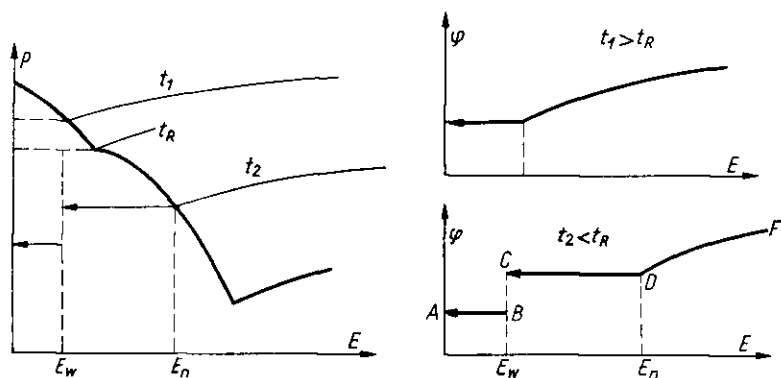
Rys. VIII-47. Konstrukcja izoterm z wykresu krystalizacji

Przy suszeniu materiałów z wilgocią w postaci roztworu nieleotnych ciał stałych, ze wzrostem stężenia tego roztworu (w miarę postępu suszenia), maleje nad nim jak wiemy prężność pary wodnej. Stąd też otrzymuje się charakterystyczną krzywą równowagi suszarniczej dla tego typu (rys. VIII-46), gdzie E_n — oznacza zawartość wilgoci, przy której roztwór jest w stanie nasyconym. Przy $E \approx 0$ może występować efekt kapilarny dla $E = 0$ jest $\varphi = 0$).

Szczególnie interesuje nas wilgotność równowagowa nad roztworem niektórych ciał stałych (lub cieczy), stosowanych do suszenia powietrza. Prężność pary nad roztworem nienasyconym maleje w miarę wzrostu jego stężenia c , lub zmniejszenia zawartości wody E . Za wzrostem temperatury, jak wskazuje wykres równowagi krystalizacyjnej (rys. VIII-47), rośnie stężenie roztworu nasyconego, a więc maleje wartość E_n na wykresie suszarniczym. Tłumaczy to charakter przebiegu izoterm na wykresie (P, E) . Dla dowolnego punktu takiej izotermy można określić wilgotność względną (wyrażony w % stosunek danego ciśnienia P do prężności pary wodnej nasyconej w tej samej temperaturze). Łącząc punkty o jednakowej tak obliczonej wilgotności φ , otrzymamy krzywe $\varphi = \text{const}$, które są też podawane na wykresach tego typu.

Jeżeli tworzą się kryształy uwodnione, wówczas wykres równowagi suszarniczej ulega dalszym modyfikacjom, co można wywnioskować z charakteru wykresu krystalizacyjnego.

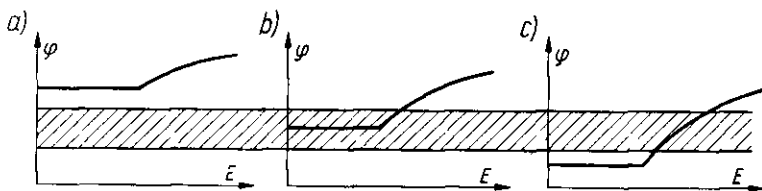
W przypadku, gdy sól uwodniona rozkłada się w temperaturze t_R (rys. VIII-48) otrzymamy 2 typy krzywych równowagi suszarniczej (φ, E) , zależnie czy $t \geq t_R$. Dla $t > t_R$ otrzymamy krzywą analogiczną jak dla roztworu (bez soli uwodnionych), natomiast dla $t < t_R$ mamy układ inny. Linia DF odnosi się do roztworu nienasyconego (E_n — roztwór nasycony).



Rys. VIII-48. Izotermy dla kryształów uwodnionych

Linii CD daje równowagę nad mieszaniną kryształów uwodnionych E_w i roztworem nasyconym, E_n zaś linia AB dla mieszaniny kryształów uwodnionych i bezwodnych. Nad czystymi kryształami uwodnionymi E_w stan równowagi określa punkt B (nieciągłość w punkcie C). Analogiczna jest nieciągłość w punkcie A (wskutek efektów kapilarnych przy $E = 0$) jest $\varphi = 0$).

Jeżeli wahania wilgotności względnej atmosferycznej zawarte w przedziale oznaczonym polem kreskowanym (rys. VIII-49) leżą poniżej krzywej równowagi suszarniczej danego materiału (a), wtedy materiał taki będzie trwałym w postaci suchych, sypkich kryształów.



Rys. VIII-49. Warunki zbrylania kryształów

W przypadku gdy φ dla roztworu nasyconego leży w polu tych wahań (b), materiał zależnie od fluktuacji wilgotności atmosferycznej będzie pochłaniał wilgoć tworząc pewne ilości roztworu nasyconego, a następnie przy spadku wilgotności atmosferycznej będzie wysychał, czyli będzie zachodziło bardzo niedogodne zbrylenie sypkiego początkowo ładunku w jedną zwartą masę.

W przypadku (c) gdy dla roztworu nasyconego wartość φ jest niższa niż fluktuacja atmosfery, kryształy takiego materiału będą ciągle chłonić wilgoć z atmosfery, zamieniając się w końcu całkowicie w roztwór (rozpuszczania się soli).

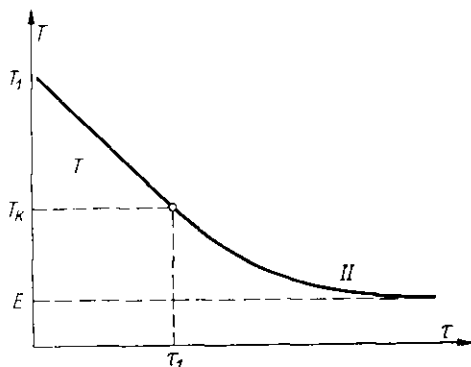
W przypadku soli uwodnionych analogiczne sytuacje mogą powodować przechodzenie soli uwodnionej w sól bezwodną, o ile zakres AB (rys. VIII-48) leży w zakresie wahań wilgotności atmosferycznej. Następuje wówczas wietrzenie soli uwodnionej, czemu towarzyszy zwykle rozsypywanie się jej spowodowane zmianą objętości właściwej.

b. Prędkość suszenia. Weźmy pod uwagę proces przy ustalonych warunkach suszenia, a więc gdy przepływ powietrza wokół bryły materiału stałego suszonego jest wystarczająco duży tak, że podczas przepływu nie następuje zmiana wilgotności i temperatury tego strumienia.

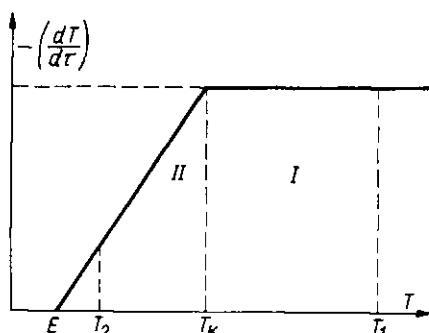
Mierzając ubytek masy próbki suszonej w miarę upływu czasu, można określić zmianę zawartości wilgoci T w zależności od czasu τ (rys. VIII-50). Początkowo obserwuje się prostoliniową zależność. Po przekroczeniu wilgotności T_K zwanej krytyczną zmienia się tempo ubytku wilgotności. Dąży ona asymptotycznie do wartości E równowagowej w stosunku do powietrza suszącego.

Różniczkując linię o wilgotności $T = f(\tau)$, otrzymamy prędkość suszenia ($-dT/d\tau$), którą można przedstawić jako funkcję zawartości wilgoci. Typowy wynik przedstawiono na rys. VIII-51.

Widoczne są dwa okresy suszenia. Pierwszy odpowiada zmianie wilgotności od T_1 do T_K (krytyczna), to okres stałej prędkości suszenia. W okresie drugim obserwuje się liniowy spadek prędkości suszenia względem czasu.



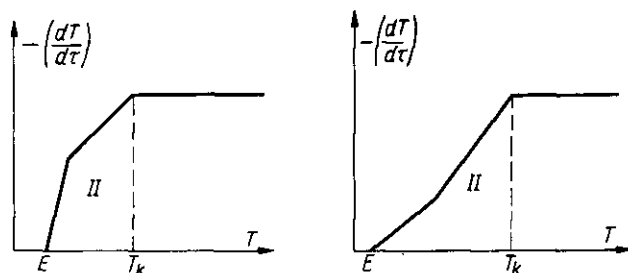
Rys. VIII-50. Zmiana wilgotności w czasie



Rys. VIII-51. Prędkość suszenia

Niekiedy dla drugiego okresu obserwuje się załamania linii prędkości dla drugiego okresu (rys. VIII-52).

W okresie pierwszym cała powierzchnia materiału jest wilgotna tak, że prężność pary wodnej jest nad nią taka sama jak nad powierzchnią czystej wody. Odpowiada tej prężności wilgotność powietrza X_w . Jeżeli w po-



Rys. VIII-52. Nietypowe linie prędkości suszenia

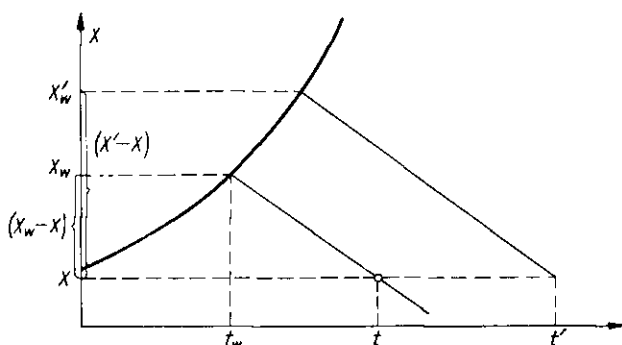
wietrze suszącym wilgotność ta jest X , wówczas pod wpływem różnicy $(X_w - X)$ następuje ruch masy, co prowadzi do sformułowania prędkości suszenia w pierwszym okresie

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_I = k'_g(X_w - X)F \quad [\text{VIII-126}]$$

gdzie k'_g to zmodyfikowany współczynnik wnikania masy po stronie powietrza, zaś F — powierzchnia suszona przypadająca na 1 kg suchej substancji.

Analogicznie jak knot termometru wilgotnego w psychrometrze, który stale „przeżywa” pierwszy okres, również i powierzchnia materiału suszonego w pierwszym okresie mieć będzie temperaturę termometru wilgotnego t_w , którą można łatwo znaleźć według znanego sposobu na wykresie (t, X) z parametrów powietrza suszonego. Stąd na linii $\varphi = 100\%$ (nasylenia) znajdziemy zawartość wilgoci X_w , a więc i różnicę $(X_w - X)$, przedstawioną na rys. VIII-53.

Stąd też zmieniając stan (t, X) powietrza suszonego można określać jak będzie zmieniać się ta różnica w pierwszym okresie. Widoczne jest, że zwiększenie temperatury powietrza będzie powodować wzrost różnicy $X_w - X$ (rys. VIII-53).



Rys. VIII-53. Warunki pierwszego okresu

Daje to możliwości określenia ile razy wzrośnie prędkość suszenia (lub $X_w - X$) przy wzroście temperatury powietrza suszącego od t do t' ($X = \text{const}$).

Analogicznie można badać jak będzie wzrastać prędkość suszenia gdy będzie zmniejszona wilgotność powietrza X (przy stałej jego temperaturze).

Jak wskazuje równanie prędkości dalsze sposoby podwyższenia prędkości suszenia w I okresie to zwiększenie prędkości przepływu powietrza (wzrost współczynnika k_g' — stosownie do praw przenikania masy) oraz rozdrobnienie materiału przez zwiększenie powierzchni suszonej F przypadającej na 1 kg suchej substancji.

Aby określić czas trwania pierwszego okresu należy znać wilgotność krytyczną T_K , przy której kończy się ten pierwszy okres. Wówczas przy wilgotności początkowej otrzymamy czas trwania równy

$$\tau_1 = \frac{T_1 - T_K}{k_g'(X_w - X)F} \quad [\text{VIII-127}]$$

W okresie drugim prędkość suszenia maleje prostoliniowo (rys. VIII-51), co można wyrazić równaniem

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{II} = K(T - E) \quad [\text{VIII-128}]$$

Współczynnik proporcjonalności K — zwany jest współczynnikiem suszarniczym. Znając go możemy określić przez całkowanie ($E = \text{const}$) czas trwania okresu drugiego przy suszeniu od dowolnej wilgotności $T \leq T_K$, do wilgotności T_2

$$\ln \frac{T - E}{T_2 - E} = K \tau_2 \quad [\text{VIII-129}]$$

Jeżeli okres drugi następuje po okresie pierwszym (a więc suszenie nie zaczyna się od razu w warunkach drugiego okresu) wtedy $T = T_K$.

Istnienie drugiego okresu, tj. zmniejszanie się prędkości suszenia, może być spowodowane albo tym, że na powierzchni suszonej w pierwszej chwili stężenie wilgoci tak spada do pewnej lokalnej wartości T_{SK} , że i wilgotność równowagowa spada ($\varphi < 100\%$), czyli że ciśnienie cząstkowe spada poniżej prężności odpowiadającej czystej wodzie. Drugą przyczyną może być fakt wystąpienia miejsc suchych na powierzchni suszonej. Choć prędkość lokalna parowania z miejsc wilgotnych jest niezmienna, to jednak licząc na całą powierzchnię F fazy stałej, otrzymujemy mniejszą prędkość wypadkową suszenia.

Fakt występowania niekiedy załamania na linii prędkości drugiego okresu suszenia można tłumaczyć tym, że w pewnym momencie powierzchnia zewnętrzna bryły suszonej zupełnie wysycha, a powierzchnia parowania cofa się w głąb par bryły. Dochodzi nowy opór dyfuzji pary wodnej przez suchą, porowatą warstwę do powierzchni bryły i przewodzenia ciepła przez tą warstwę, co zmienia charakter linii prędkości.

Występuje związek między stałą suszarniczą K i wilgotnością krytyczną T_K . Pierwszy moment drugiego okresu jest jednocześnie ostatnim momentem okresu pierwszego, stąd prędkość suszenia w tym momencie można wyrazić dwiema zależnościami

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_K = K(T_K - E) = \frac{T_1 - T_K}{\tau_1} \quad [\text{VIII-130}]$$

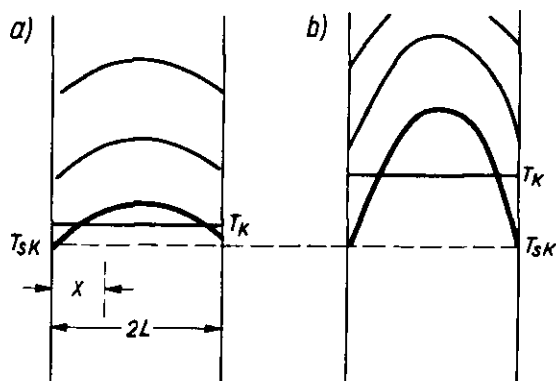
A więc znając wilgotność krytyczną T_K można już obliczyć stałą suszarniczą z powyższej zależności.

Wilgotność krytyczna nie jest własnością materiału suszonego, ale zależy od warunków prowadzenia procesu. Jest to uwarunkowane tym, że okres pierwszy kończy się przy określonym stężeniu wilgoci na samej powierzchni bryły T_{SK} .

Wartość T_{SK} może być odczytana z pewnym przybliżeniem, z krzywej równowagi (rys. VIII-43) (gdy prężność pary spada poniżej $\varphi = 100\%$), i gdy to zjawisko, a nie częściowe wysychanie powierzchni powoduje powstanie drugiego okresu. Jednakże średnia zawartość wilgoci w bryle w tym momencie, czyli wilgotność krytyczna T_K , będzie różna w zależności od szybkości (tempa) suszenia. Im większe było to tempo, tym wyższą jest wartość T_K . Zależności te określać trzeba zwykle doświadczalnie. Tylko w przypadku materiału, w którym wilgoć wędruje na zasadzie dyfuzji (suszenie dyfuzyjne) można obliczyć odchylenie wilgotności krytycznej T_K od wilgotności powierzchniowej T_{SK} , cechującej koniec pierwszego okresu (a odczytywanej jak było podane z krzywej równowagi suszarniczej).

Należy wreszcie dodać, że w drugim okresie temperatura nie jest już równą temperaturze termometru wilgotnego, ale zbliża się do temperatury powietrza w miarę suszenia, co jest wynikiem przesunięcia równowagi dynamicznej. Temperatura materiału musi rosnąć aby i tempo konwekcji było mniejsze.

c. Wilgotność krytyczna przy suszeniu dyfuzyjnym. W przypadku suszenia dyfuzyjnego musi występować gradient stężeń wilgoci tj. stężenie musi maleć w kierunku jej ruchu. Przy obustronnym suszeniu nieskończenie dużej płyty rozkład stężeń wilgoci w płycie będzie miał charakter przedstawiony na rys. VIII-54. Każda krzywa odnosi się do określonego



Rys. VIII-54. Rozkład wilgoci w suszonej płycie

czasu. Im większa prędkość suszenia (np. bardziej gorące powietrze suszące), tym bardziej strome są te krzywe. Z chwilą gdy na powierzchni, stężenie wilgoci osiąga wartość T_{SK} skończy się pierwszy okres (grube linie), a przeciętna zawartość wilgoci (linia pozioma) jest T_K . Widoczne jest, że przy dużej prędkości suszenia (b) różnica $(T_K - T_{SK})$ jest znacznie

wyższa niż przy małej (a), a więc ze wzrostem prędkości suszenia, T_K rośnie.

Wniosek ten można też wyprowadzić matematycznie. Dyfuzja nie ustalona w czasie, (normalna do obydwu powierzchni płyty nieskończonej) może być opisana wyprowadzonym równaniem różniczkowym VII-26.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad [\text{VIII-131}]$$

gdzie D współczynnik dyfuzji wilgoci.

Stężenie wilgoci C może być łatwo związane z zawartością wilgoci T na zasadzie zależności

$$c = \varrho \cdot T \quad [\text{VIII-132}]$$

gdzie ϱ to gęstość suchej substancji (pomijamy skurcz przy suszeniu).

Warunki brzegowe dla całkowania tego równania różniczkowego wynikają z warunków procesu. Na początku ($\tau = 0$) w całej płycie jest jednakowe stężenie wilgoci C_0 , $C = C_0$ przy dowolnym X (pierwszy warunek). Jednocześnie nie ma też gradientu na linii rozkładu wilgoci ($\partial c / \partial X = 0$ przy dowolnym X — drugi warunek).

Prędkość parowania z powierzchni płyty ($X = 0$) jest stała przez cały czas pierwszego okresu suszenia (dowolne τ). Oznaczając prędkość parowania z jednostki powierzchni w pierwszym okresie $k'(X_w - X)$ przez α , możemy ją też wyrazić równaniem dyfuzji $D(\partial c / \partial X)_{x=0}$. Analogicznie dla drugiej strony płyty o grubości $2L$ będzie też $D(\partial c / \partial X)_{x=2L}$. Skąd otrzymamy trzeci i czwarty warunek graniczny w postaci następującej zależności dla dowolnego czasu

$$\left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{x=0} = - \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{x=2L} = \frac{\alpha}{D} \quad [\text{VIII-133}]$$

Na zasadzie tych 4-ch warunków granicznych można scałkować równanie dyfuzji, co przedstawi zresztą osobny problem matematyczny. Scałkowane równanie ma postać następującą:

$$C = C_0 + \frac{\alpha}{2DL} \left[2xL - \frac{2}{3}L^2 - X^2 + 2D\tau \right] + \frac{4L\alpha}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-1^n + 1}{n^2} \right) \exp \left(-n^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{D\tau}{L^2} \right) \cos \frac{n\pi x}{L} \quad [\text{VIII-134}]$$

Równanie to przedstawia zatem krzywe rozkładu wilgoci w płycie dla różnych czasów. Uwzględniając zależność [VIII-132] między C i T otrzymamy stąd

$$\frac{(T_0 - T)}{\alpha L} \varrho D = \frac{(X - L)^2}{2L^2} - \frac{1}{6} + \frac{D\tau}{L^2} - \frac{4}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left(\frac{-1^n + 1}{n^2} \right) \exp \left(n^2 \frac{\pi^2 D\tau}{4L^2} \right) \cos \frac{n\pi x}{L} \quad [\text{VIII-135}]$$

gdzie T_0 — początkowa wilgotność płyty, T — wilgotność w miejscu X i czasie τ .

Dla niezbyt krótkich czasów τ można opuścić szereg otrzymując

$$\frac{(T_0 - T) D \cdot \varrho}{\alpha L} \cong \frac{(X - L)^2}{2L^2} - \frac{1}{6} + \frac{D\tau}{L^2} \quad [\text{VIII-136}]$$

W końcu pierwszego okresu ($\tau = \tau_1$) jest dla powierzchni ($X = 0$, $X = 2L$), $T = T_{SK}$, skąd otrzymamy

$$\frac{(T_0 - T_{SK}) D \cdot \varrho}{L} = \frac{1}{3} + \frac{D\tau_1}{L^2} \quad [\text{VIII-137}]$$

Ale według [VIII-127] czas trwania pierwszego okresu τ_1 to stosunek

$$\tau_1 = \frac{T_0 - T_K}{\alpha F} \quad [\text{VIII-138}]$$

Uwzględniając też, że objętość płyty na 1 kg suchej substancji ($F \cdot L$) to odwrotność gęstości suchej substancji

$$F \cdot L = \frac{1}{\varrho} \quad [\text{VIII-139}]$$

Po uwzględnieniu tego w równaniu [VIII-137] otrzymamy ostatecznie wyrażenie dla wilgotności krytycznej T_K

$$\frac{T_K - T_{SK}}{\alpha L} D \cdot \varrho = \frac{1}{3} \quad [\text{VIII-140}]$$

Analogiczny wywód dla nieskończonego walca daje identyczne wyrażenie z wartością $1/4$ (zamiast $1/3$). Dla kuli zaś prawa strona równa jest $1/5$.

d. Współczynnik suszarniczy suszenia dyfuzyjnego. Z zależności między współczynnikiem suszarniczym K oraz wilgotnością krytyczną [VIII-130]

$$K(T_K - E) = \alpha F \quad [\text{VIII-141}]$$

oraz z zależności [VIII-139] dla F — mamy

$$\frac{1}{K} = \frac{\varrho L}{\alpha} (T_K - E) \quad [\text{VIII-142}]$$

Eliminując w tym równaniu wartość T_K za pomocą równania [VIII-140] otrzymamy

$$\frac{1}{K} = L \left[\frac{L}{3D} + \varrho \frac{(T_{sk} - E)}{\alpha} \right] \quad \text{[VIII-143]}$$

Współczynnik ten pozwala określać prędkość w drugim okresie suszenia.

Dyskusja tego wyrażenia wskazuje, że jeżeli w materiale dyfuzja jest bardzo łatwa (wysokie D), wtedy można opuścić pierwszy człon w nawiasie, otrzymując

$$\frac{1}{K} = \frac{L \cdot \varrho}{\alpha} (T_{sk} - E) \quad \text{[VIII-144]}$$

Współczynnik K , a stąd i prędkość suszenia w drugim okresie będzie zależęć od α , czyli prędkości suszenia w pierwszym okresie. Stąd te same czynniki, które powodowały wzrost prędkości pierwszego okresu, a więc wzrost temperatury i prędkości przepływu powietrza, będą aktualne w tym przypadku. Natomiast w drugim skrajnym przypadku, gdy dyfuzja D w fazie stałej jest bardzo powolna wyraz $L/3D$ jest bardzo duży w porównaniu z wyrazem drugim równania [VIII-143], co daje wartość stałej suszarniczej równą

$$K = \frac{3D}{L^2} \quad \text{[VIII-145]}$$

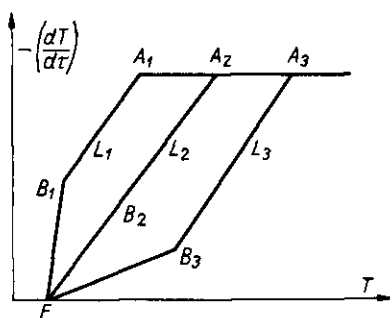
Wynika stąd, że w tym przypadku zwiększenie intensywności suszenia będzie tylko uzależnione podwyższeniem temperatury materiału, a więc i powietrza (wzrost współczynnika dyfuzji D). Natomiast zwiększenie przepływu powietrza nie da tu żadnego wyniku (główny opór ruchu masy po stronie fazy stałej).

e. Suszenie materiałów ziarnistych. W tym przypadku rozkład wilgoci w materiale zależy od sił ciężkości (rozdz. II), a więc np. przy suszeniu dolnej powierzchni poziomej warstwy stężenie wilgoci może wzrastać w kierunku jej ruchu. Jest to w zupełnej sprzeczności z suszeniem dyfuzyjnym, gdzie stężenie to malało w kierunku ruchu wilgoci.

Linie prędkości wykazują charakterystyczne załamania dla drugiego okresu (rys. VIII-55), zależnie od grubości warstwy L . Okres pierwszy kończy się (punkt A) gdy na powierzchni warstwy pojawia się miejsce suche. Im większa grubość warstwy, tym temu stanowi powierzchni (według rozdz. II) odpowiada większa przeciętna zawartość wilgoci, a więc większa będzie wilgotność krytyczna T_K . Z chwilą gdy urywa się ciągłość warstwy ciekłej na powierzchni, parowanie zaczyna się odbywać w głębi warstwy i następuje zmiana charakteru ruchu masy (stąd punkt załamania B). Punkt E odpowiada wilgotności zawartej w miejscach styku ziaren

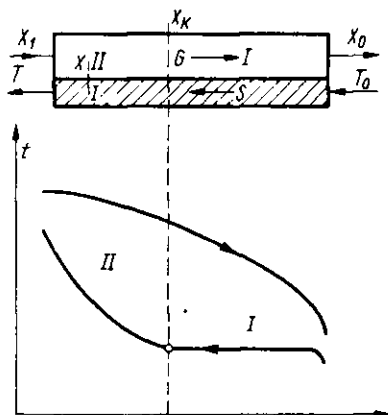
(efekt kapilarny). Wobec małej ilości tej wilgoci i dużych sił kapilarnych (małe promienie krzywizny) siła ciężkości nie odgrywa tu roli, a więc E nie zależy od grubości warstwy.

Rys. VIII-55. Suszenie materiału ziarnistego



Wędrówka wilgoci w takiej warstwie jest powodowana procesami hydromechanicznymi, a nie dyfuzyjnymi, stąd jest na ogół szybka i główny opór występuje po stronie powietrza.

f. **Zmienne warunki suszenia przeciwprądowego.** W przypadku ciągłego adiabatycznego i przeciwprądowego suszenia warunki rozkładu temperatur w obu fazach, przedstawiono na rys. VIII-56. Temperatura materiału



Rys. VIII-56. Suszenie przeciwprądowe

początkowo nieco rośnie (podgrzanie) do temperatury wilgotnego powietrza (stałej, gdy proces jest adiabatyczny). Następnie w drugim okresie rośnie zbliżając się do temperatury powietrza wlotowego. Jeśli przepływ suchego powietrza jest G , zaś suchej substancji stałej S , wówczas bilans odcinka suszarni daje równanie

$$S(T - T_1) = G(X - X_1) \quad [\text{VIII-145a}]$$

lub w postaci różniczkowej

$$S \cdot dT = G \cdot dX \quad [\text{VIII-146}]$$

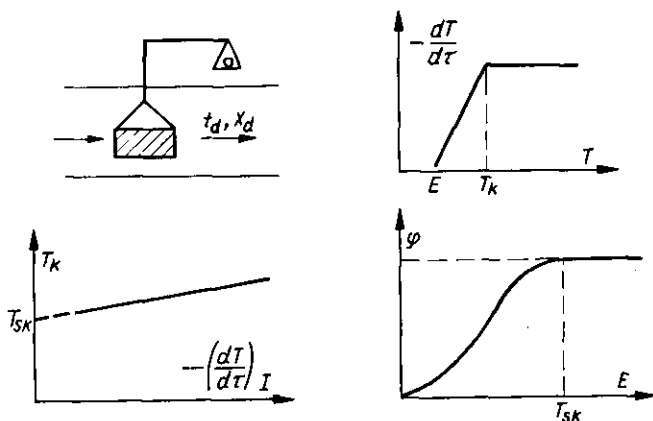
Równanie to daje zależność między wilgotnością jednej linii operacyjnej.

Zagadnienie polega na obliczeniu osobno czasu trwania pierwszego i drugiego okresu suszenia w suszarni. Do tego celu niezbędne jest przeprowadzenie badania doświadczalnego suszenia próbki materiału w warunkach ustalonych parametrów powietrza (X_d, t_d). Badanie takie daje wartości prędkości pierwszego okresu w tych warunkach, oraz wilgotności krytycznej (lub stałej suszarniczej). Do tego celowe jest zbadanie zależności wilgotności krytycznej od prędkości suszenia, oraz określenie krzywej równowagi suszarniczej (rys. VIII-57).

Dla parametru (t_d, X_d) powietrza w suszarni doświadczalnej można określić znanym sposobem temperaturę termometru wilgotnego t_w i odpowiadającą temu wilgotność X_w z linii nasycenia. Prędkość suszenia w pierwszym okresie w tym doświadczeniu wynosi

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_I = k'_g(X'_w - X_d)F \quad [\text{VIII-147}]$$

gdzie F to powierzchnia suszenia na 1 kg suchej substancji.

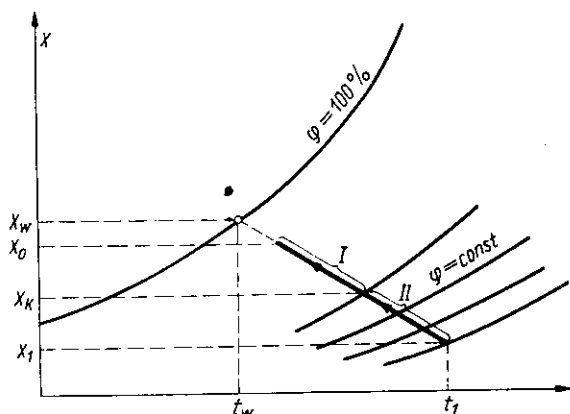


Rys. VIII-57. Dane doświadczalne do obliczeń

Ponieważ zmierzono prędkość suszenia w pierwszym okresie więc z równania tego znajdziemy wartość $(k'_g \cdot F)$.

W suszarni projektowanej przy zachowaniu podobieństwa przepływu i tej samej postaci materiału suszonego, aktualny będzie ten sam iloczyn $(k'_g \cdot F)$.

Przebieg zmiany stanów powietrza w suszarni jest znany z parametrów (X_1, t_1) powietrza wlotowego oraz adiabatycznego charakteru przemiany (rys. VIII-58).



Rys. VIII-58. Zmiany stanów powietrza w suszarni przeciwprądowej

Znając wilgotność krytyczną T_K z równania linii operacyjnej można znaleźć wilgotność X_K — powietrza w tym przekroju (a więc na początku pierwszego okresu). Przy suszeniu przeciwprądowym powietrze najprzód przechodzi drugi, a potem pierwszy okres. Znając wymagania wilgotności T_0 w materiale wysuszonym z równania linii operacyjnej znajdziemy wilgotność powietrza odlotowego z suszarni X_0 . Przebieg adiabaty pozwala też określić temperaturę termometru wilgotnego t_w powietrza w suszarni i wilgotność X_w .

Stosownie do równania prędkości pierwszego okresu

$$-\frac{dT}{d\tau} = k'_g F (X_w - X) \quad [\text{VIII-148}]$$

oraz zależności bilansowej różniczkowej

$$G dX = S dT \quad [\text{VIII-149}]$$

otrzymamy równanie różniczkowe

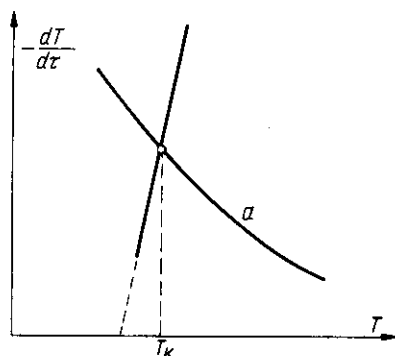
$$G dX = -k'_g F (X_w - X) d\tau \quad [\text{VIII-150}]$$

Równanie to można scałkować (gdyż dla procesu adiabatycznego jest X_w stałe) otrzymując czas trwania pierwszego okresu

$$\tau_1 = \frac{G}{k'_g \cdot F \cdot S} \int_{X_0}^{X_K} \frac{dX}{X_w - X} = \frac{G}{k'_g \cdot F \cdot S} \ln \frac{X_w - X_K}{X_w - X_0} \quad [\text{VIII-151}]$$

Występuje tu jednak pewna trudność, gdyż wilgotność krytyczna T_K (a stąd i X_K) zależy od prędkości suszenia.

Jednak na zasadzie równania prędkości suszenia pierwszego okresu można określić zależność tej prędkości (lokalnej) od zawartości wilgoci w fazie stałej (linia a przedstawiona na wykresie rys. VIII-59). Znajomość zaś zależności wilgotności krytycznej T_K od prędkości (z doświadczenia przedstawionego na rys. VIII-57), daje możliwość przedstawienia linii b . Przecięcie tych linii daje punkt T_K wilgotności krytycznej w warunkach panujących w suszarni.



Rys. VIII-59. Określenie wilgotności krytycznej

Dla dowolnej wilgotności powietrza w drugim okresie X , ($X_1 < X < X_K$) z przebiegu adiabaty (rys. XIII-58) można znaleźć temperaturę t powietrza w danym przekroju suszarni. Znając parametry (t, X) powietrza z wykresu równowagi suszarniczej danego materiału znajdziemy wilgotność równowagową materiału suszonego E względem tego powietrza.

Równanie linii operacyjnej pozwala natomiast znaleźć jaka jest wilgotność materiału suszonego T w miejscu gdzie wilgotność powietrza jest X . Stąd też dla danego przekroju określamy różnicę $(T - E)$.

Dla danego stanu powietrza suszonego można obliczyć (znając X_w i $k_g F$) prędkość z jaką przebiegałby pierwszy okres suszenia przy użyciu tego właśnie powietrza

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_I = (k'_g F) \cdot (X_w - X) \quad [\text{VIII-152}]$$

Dalej według wykresu doświadczalnego zależności wilgotności krytycznej T_K od prędkości suszenia w pierwszym okresie znajdziemy jaka byłaby wówczas aktualna wilgotność krytyczna T_K . Dalej zaś dla stanu krytycznego byłoby

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_I = K(T_K - E) \quad [\text{VIII-153}]$$

Stąd znajdziemy stałą suszarniczą K , co pozwala określić prędkość lokalną suszenia w danym miejscu gdzie wilgotność jest T

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{II} = K(T - E) \quad [\text{VIII-154}]$$

A zatem dla danego miejsca, gdzie wilgotność materiału jest T określimy prędkość lokalną — $(dT/d\tau)_{II}$. Analogiczne powtórzenie obliczeń dla innych przekrojów (inne wartości wyjściowe X) daje funkcja

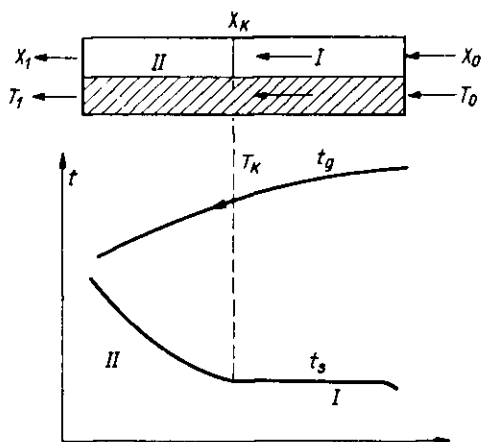
$$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{II} = f(T) \quad [\text{VIII-155}]$$

Stąd otrzymamy czas trwania drugiego okresu

$$\tau_{II} = \int_{T_i}^{T_K} \frac{dT}{f(T)} \quad [\text{VIII-156}]$$

Całkę tą obliczamy graficznie (obliczając pole pod krzywą funkcji $1/f(T)$ w zależności od T).

Suszenie współprądowe stosuje się w przypadku gdy zachodzi obawa, że wysuszony materiał stykając się ze świeżym, a więc gorącym powietrzem może ulec zniszczeniu (np. zapaleniu). Rozkład temperatur przedstawiono na rys. VIII-60.



Rys. VIII-60. Suszenie współprądowe

Równania linii operacyjnej mają tu postać następującą:

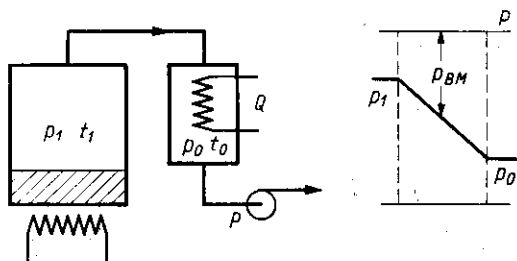
$$S dT = -G dX \quad [\text{VIII-157}]$$

$$S(T - T_1) = -G(X - X_1) \quad [\text{VIII-158}]$$

Metodyka obliczania czasu pierwszego i drugiego okresu jest tu analogiczna jak dla przeciwną. Wynikają tylko pewne modyfikacje, że

w suszarni współprądowej powietrze, podobnie jak materiał suszony, najpierw przechodzi pierwszy okres (stałej prędkości suszenia), a następnie okres drugi (zmiennej prędkości).

g. Suszenie próżniowe i sublimacyjne. Ten typ procesu stanowi przykład jednej z metod specjalnego suszenia (poza klasycznym suszeniem konwekcyjnym). Materiał w suszarni ma temperaturę t_1 (regulowaną grzejnikiem doprowadzającym ciepło) przedstawionym na rys. VIII-61.



Rys. VIII-61. Suszenie próżniowe

Nad jego powierzchnią prężność pary (wynikająca z równowagi suszarniczej), wynosi p_1 . Para ta kondensuje się w skraplaczu, gdzie dzięki chłodzeniu (odprowadzenie ciepła) daje kondensat o temperaturze t_0 . Nad tym kondensatem panuje prężność pary wodnej nasyconej p_0 . Jednocześnie pompa próżniowa utrzymuje w całym układzie odpowiednie niskie ciśnienie P .

W takim układzie prędkość suszenia stosownie do praw ruchu masy może być przedstawiona równaniem

$$-\frac{dT}{d\tau} = k_g \cdot M(p_1 - p_0)F \quad [\text{VIII-159}]$$

gdzie F — powierzchnia przypadająca na 1 kg suchej substancji, zaś M — masa cząsteczkowa wody.

Współczynnik przenikania masy jest jak wiemy [VII-54]

$$k_g = \frac{DP}{RT x p_{BM}} \quad [\text{VIII-160}]$$

Iloczyn $(D \cdot P)$ nie zależy od ciśnienia. Przez X oznaczamy tu zastępczą drogę od powierzchni parowania do powierzchni kondensacji, zaś p_{BM} to średnie ciśnienie cząstkowe powietrza suchego na tej drodze. Stąd można ostatecznie przedstawić prędkość suszenia następująco:

$$-\frac{dT}{d\tau} = k \left(\frac{p_1 - p_0}{p_{BM}} \right) \quad [\text{VIII-161}]$$

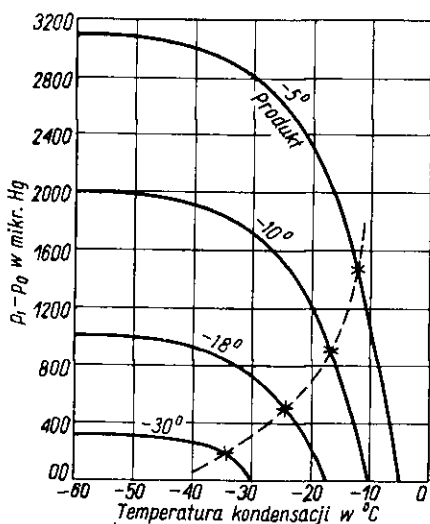
gdzie — K stała dla danego układu.

Wartość p_1 otrzymamy z krzywej równowagi suszarniczej materiału dla temperatury t_1 i jego odpowiedniej wilgotności. Wartości p_0 znajdziemy z tablic prężności pary wodnej nasyconej w temperaturze kondensacji t_0 . Średnia logarytmiczna ciśnień $(P - p_1)$ i $(P - p_0)$ to wartość p_{BM} . Stąd im wyższa temperatura w suszarni, a niższa temperatura kondensacji i ciśnienie ogólne P , tym większa prędkość suszenia (proces reguluje się więc parametrami t_1 , t_0 , P).

Metodą tą można prowadzić suszenie w dość niskiej temperaturze t_1 (wrażliwość surowca na wyższą temperaturę). Możliwa jest sytuacja gdy $t_1 < 0^\circ$, czyli wilgoć w materiale jest zamrożona, a więc następuje sublimacja (stąd suszenie sublimacyjne lub liofilizacja materiału bardzo wrażliwych na umiarkowaną nawet temperaturę). Wtedy temperatura t_0 jest regulowana działaniem maszyny chłodniczej. Powstaje przy tym osobny problem usuwania kondensatu w postaci szronu.

Dla procesu suszenia próżniowego, lub sublimacyjnego można określić jak zmienia się różnica potencjałów procesowych $(p_1 - p_0)$ jako funkcja temperatur t_1 i t_2 (rys. VIII-62).

Rys. VIII-62. Temperatury kondensacji podczas suszenia sublimacyjnego



Widoczne jest, że dla danej temperatury w suszarni ($t_1 = \text{const.}$) nie ma celu zbytnio obniżać temperatury w skraplaczu t_0 , bo różnica $(p_1 - p_0)$ tylko początkowo wzrasta szybko po tym zaś już tylko nieznacznie.

Proces może mieć charakter nie tylko dyfuzyjny, ale też dynamiczny zwłaszcza gdy temperatura w skraplaczu jest tak niska — a próżnia wysoka, że ciśnienie ogólne P będzie mniejsze od ciśnienia p_1 . Wtedy względem fazy stałej odbywa się wypływ pary pod wpływem różnicy ciśnień. Jak wiemy z praw wypływu gazu pod ciśnieniem u wylotu z takiego

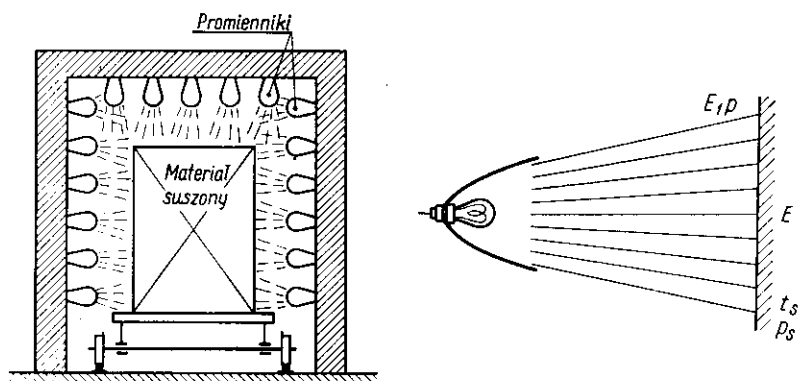
wgłębienia (kapilary) produkującej parę, ciśnienie mieć będzie wartość krytyczną [rozdz. III].

$$p_K \cong 0,5 \cdot p_1 \quad [\text{VIII-162}]$$

Utrzymywanie ciśnienia $p_0 < p_K$ nie będzie powodowało zwiększenia prędkości wypływu pary, a więc i suszenia. Stąd nie ma celu przesadne obniżenie wartości p_0 , czyli stosowania zbyt niskiej temperatury kondensacji. Przyjmując $p_0 = p_K$, można dla każdej wartości t_1 znaleźć graniczną wartość p_K , więc p_0 , a stąd graniczną temperaturę t_0 . Na wykresie (rys. VIII-62) linia przerywana wskazuje zakres wartości t_0 (dla danych t_1), których nie warto już przekraczać. Dalsze obniżenie temperatury kondensacji nie będzie już prowadzić podwyższenia prędkości suszenia.

Osobny problem stanowi fakt, że przy suszeniu sublimacyjnym zamrożony materiał nie ulega skurczeniu, natomiast staje się porowaty. Struktura ta sprzyja szybkiemu rozpuszczaniu suszu w wodzie, co ma pewne znaczenie. Niska temperatura suszenia powoduje tu zachowanie własności smakowych i zapachowych (niska prężność pary substancji zapachowych w niskiej temperaturze).

h. Suszenie promiennikowe. Suszenie promiennikowe ma zastosowanie do suszenia cienkich warstw powłok ochronnych (np. lakieru). Cechuje je bardzo łatwe przenikanie ciepła przez absorpcję promieniowania cieplnego, w przeciwieństwie do powolnego ogrzewania konwencyjnego. W tym



Rys. VIII-63. Suszenie promiennikowe

też przypadku suszenia promiennikowego ogrzewana jest tylko powierzchnia, a nie cały przedmiot (możliwość suszenia gotowych, lakierowanych przedmiotów). Czas suszenia jest wielokrotnie niższy niż przy suszeniu konwekcyjnym (rys. VIII-63).

Lampy promiennikowe (elektryczne lub gazowe), zaopatrzone są w reflektory powodujące niemal jednokierunkowe promieniowanie.

Na powierzchni oświetlonej natężenie promieniowania jest E_0 . W miarę penetracji promieniowania w głąb warstwy natężenie to spada zgodnie z prawem Beera [IV-100]

$$E = E_0 \cdot e^{-k_0 L} \quad [\text{VIII-163}]$$

Zmiana przenikliwości dla danego materiału (np. warstwy wody jak na rys. IV-21) zależy od długości fali promieniowania (lub długości, której odpowiada maksimum natężenia promieniowania). Im mniejsza długość fal, tym bardziej przenikliwe promieniowanie. Ale jak wiemy według prawa Wiena [IV-91] ta długość fali jest związana z temperaturą absolutną źródła promieniowania. Im wyższa ta temperatura, tym mniejsza długość fali odpowiada maksimum natężenia energii w widmie, a stąd tym bardziej przenikliwe promieniowanie.

Opracowano taki typ lamp z odpowiednią temperaturą włókna, aby niemal całe promieniowanie było absorbowane na drodze równej grubości warstewki suszonej. Zbyt wysoka temperatura powodowałaby niepotrzebne nagrzewanie przedmiotu pod warstwą lakieru, zaś zbyt niska tylko schnięcie zewnętrznej powierzchni tej warstwy.

Podczas suszenia powierzchnia absorbuje promieniowanie ($\alpha \cdot E$), zamieniając ją na ciepło, gdzie E — natężenie promieniowania, zaś α — współczynnik absorpcji. Kosztem tego ciepła powierzchnia osiąga t_s , wytwarzając ciśnienie cząstkowe p_s rozpuszczalnika nad tą powierzchnią. Ma tam miejsce przepływ powietrza o temperaturze t , w którym ciśnienie cząstkowe par rozpuszczalnika jest p . Stąd z jednostki powierzchni odparowuje $k_g(p_s - p)$ moli rozpuszczalnika oraz odpływa przez konwekcję $\alpha_K(t_s - t)$ ciepła gdzie α_K — współczynnik konwekcji ciepła. Oznaczając przez r — ciepło molowe parowania rozpuszczalnika mamy równanie bilansowe

$$\alpha E = \alpha_K(t_s - t) + r \cdot k_g(p_s - p) \quad [\text{VIII-164}]$$

Zakładamy, że warstwa nagrzewana jest cienka, a podkład pod nią pobiera tylko znikome ilości ciepła.

Im wyższa temperatura powierzchni t_s — a więc i wyższa prędkość pary rozpuszczalnika, tym większa szybkość suszenia.

Temperatura powietrza t jest zwykle niższa od temperatury powierzchni t_s . W tym przypadku wzrost prędkości przepływu powietrza będzie powodował wzrost współczynników kinetycznych (α_K i k_g). Stąd przy danym ($\alpha \cdot E$) będzie maleć różnica ($t_s - t$) oraz ($p_s - p$), a więc maleć będzie temperatura t_s i prędkość pary p_s , co powoduje zmniejszenie prędkości suszenia

$$-\frac{dT}{d\tau} = k_g(p_s - p)M \cdot F \quad [\text{VIII-165}]$$

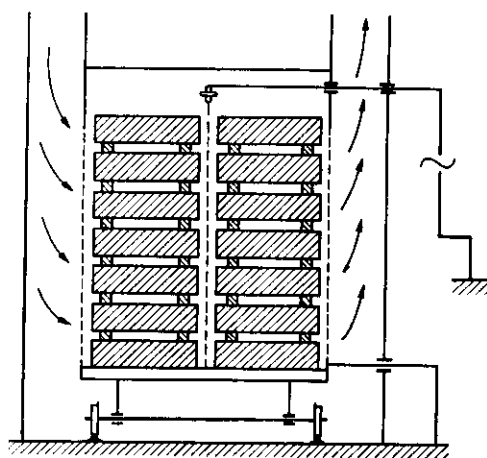
gdzie M — masa cząsteczkowa rozpuszczalnika, F — powierzchnia suszona na 1 kg suchej substancji w lakierze.

Natomiast jeżeli jest $t > t_s$ (powietrze przepływające jest gorące) analogicznie można wykazać, że wzrost prędkości jego przepływu spowoduje wzrost temperatury powierzchni t_s , a więc i większej prędkości suszenia.

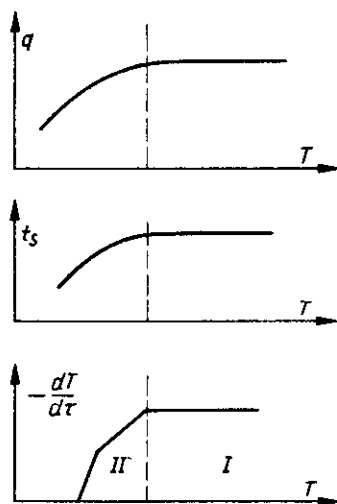
i. Suszenie pojemnościowe. Proces ten polega na ogrzewaniu materiału (bryły wilgotnej) między okładkami kondensatora, zasilanego prądem szybkodziennym i usuwaniu wilgoci strumieniem powietrza (rys. VIII-64). Wytworzy się wtedy [IV-399] ciepło

$$q = \frac{5}{9} 10^{-12} \left(\frac{V}{L} \right)^2 n \varepsilon \text{ watt/cm}^2 \quad [\text{VIII-166}]$$

gdzie V — napięcie (wolt), L — odległość elektrod (cm), n — częstotliwość prądu (mega cykle), zaś ε to tzw. współczynnik strat. Współczynnik ten



Rys. VIII-64. Suszenie pojemnościowe



Rys. VIII-65. Warunki suszenia pojemnościowego

jest większy dla materiału wilgotnego, stąd metoda ta nadaje się dobrze do suszenia dużych brył. Ciepło wytwarzane jest głównie w miejscach wilgotnych. Temperatura jest dość równomierna w całej bryle (w przeciwieństwie do suszenia konwekcyjnego). Przez to unika się pękania i nierównomiernych skurczów bryły tak niebezpiecznych przy suszeniu konwekcyjnym.

Również i w tym procesie zwiększenie przepływu powietrza ($t < t_s$) wywołuje podobnie jak przy suszeniu promiennikowym redukcję prędkości suszenia stosownie do aktualnego równania

$$\frac{q}{F} = \alpha_K(t_s - t) + r \cdot k_g(p_s - p) \quad [\text{VIII-167}]$$

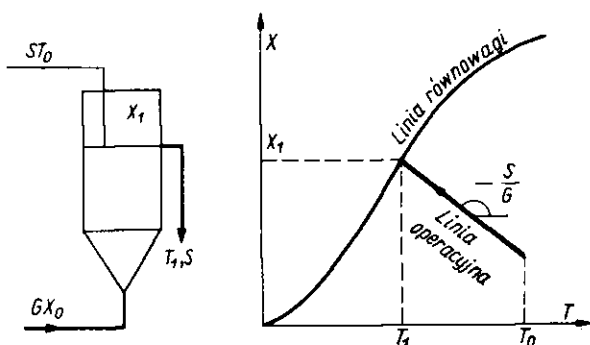
gdzie q — ciepło przeliczone na 1 kg suchej substancji, F — powierzchnia suszona na 1 kg suchej substancji.

Również i w tym procesie występuje pierwszy i drugi okres suszenia. W pierwszym bowiem, kiedy stężenie wilgoci jest wysokie, wytwarzają się duże ilości ciepła (wysoki współczynnik strat ϵ). Charakterystyki tego procesu podano na rys. VIII-65.

Przy odpowiednim wyschnięciu spada q , również temperatura bryły, prężność pary nad jej powierzchnią, a stąd prędkość suszenia. A więc w tym przypadku przyczyną drugiego okresu jest redukcja współczynnika strat.

Ze względu na zużycie energii (ok. $2 \div 5$ Kwh/kg wilgoci) stosuje się często suszenie kombinowane. Najpierw konwekcyjne, a potem pojemnościowe.

j. Suszenie fluidyzacyjne. Zastosowanie techniki fluidyzacyjnej do suszenia materiałów ziarnistych, dzięki intensywnemu mieszaniu ciała stałego, daje równomiernie wysuszony produkt i wykazuje wysoką wydajność w jednostce czasu z jednostki objętości.



Rys. VIII-66. Suszenie fluidyzacyjne

Surowiec w ilości S kg suchej substancji o wilgotności T_0 wchodzi do suszarni. Produkt ma wilgotność T_1 . Powietrze suszące w ilości G kg suchego powietrza ma na wlocie wilgotność X_0 , a na wylocie X_1 (rys. VIII-66). W suszarni tego typu praktycznie biorąc zachodzi równowaga między powietrzem odlotowym i materiałem w suszarni (mającym skład

taki jak produkt wysuszony). Traktując proces jako adiabatyczny z przebiegu adiabaty przechodzącej przez $p(X_0, t_0)$ — jak przedstawiono na rys. VIII-58, można znaleźć kolejne wilgotności względne powietrza φ w zależności od jego temperatury t . Dysponując zaś krzywymi równowagi suszarniczej danego materiału (jak na rys. VIII-45) i wybierając punkty odpowiadające znalezionym wartościom (φ, t) , można ustalić, wilgotności równowagowe fazy stałej E (lub T). Ostatecznie dla dowolnej wilgotności powietrza X w tej suszarni można znaleźć wilgotność fazy stałej T . Wyniki takich obliczeń można przedstawić w postaci linii adiabaty równowagi (rys. VIII-66). Bilans materiałowy suszarni przedstawia się następująco:

$$G \cdot X_0 + S \cdot T_0 = G \cdot X + S \cdot T \quad [\text{VIII-168}]$$

co daje równanie linii operacyjnej

$$X = - \frac{S}{G} (T - T_0) + X_0 \quad [\text{VIII-169}]$$

odpowiadającą na wykresie (X, T) linii prostej wychodzącej z punktów (X_0, T_0) i nachylenia — (S/G) .

Wobec osiągnięcia równowagi w tej suszarni stan końcowy (X_1, T_1) produktów opuszczających suszarnię musi odpowiadać przecięciu takiej linii operacyjnej, oraz krzywej adiabaty równowagi (rys. VIII-66).

Metodyka traktowania zagadnienia jest więc tu zupełnie analogiczna jak przy jednostopniowej ekstrakcji.

Proces suszenia fluidyzacyjnego jest ograniczony zatem równowagą. Stąd można go też prowadzić wielostopniowo.

k. Inne metody suszenia. Różne inne metody suszenia nie są jeszcze wystarczająco opracowane metodyką inżynierii chemicznej.

Do metod tych należy zaliczyć:

1. Suszenie pneumatyczne — a więc współprądowe w strumieniu powietrza podczas transportu pneumatycznego.
2. Suszenie opadowe — gdy deszcz ziarn surowca opada w przeciwnym kierunku do płynącego w górę strumienia powietrza.
3. Suszenie rozpryskowe — gdy krople roztworu (lub zawiesiny) materiału są atomizowane — i parują w gorącym powietrzu.
4. Suszenie rzutowe — gdy odparowanie roztworu zachodzi przez atomizację i samoodparowanie towarzyszące zastosowanej redukcji ciśnienia (odparowania i krystalizacja).
5. Suszenie w bębnach obrotowych — gdzie warstwa materiału jest suszona przez przepływający nad nią strumień powietrza, a dzięki obrotom bębna zawierającego materiał, warstwa ta ulega ciągłemu odnawianiu.

Wreszcie można też wymienić inne dość specjalne metody suszenia.

6. Suszenie ultradźwiękami — gdzie fale dźwiękowe skierowane na materiał suszony przez zwiększenie burzliwości w strumieniu powietrza, podwyższają współczynnik k_g , a stąd powodują intensyfikację suszenia.

7. Suszenie pulsacyjne — powoduje podwyższanie k_g przez stwarzanie pulsacyjnego przepływu powietrza nad materiałem suszonym.

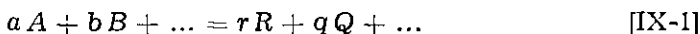
8. Suszenie olejami — dodatek oleju do materiału suszonego powoduje rodzaj destylacji z parą wodną, co umożliwia daleko idące osuszenie materiału.

9. Suszenie z parą wodną przegrzaną — w którym stosuje się wyłącznie parę wodną przegrzaną jako nośnik wilgoci bez powietrza.

IX. PROBLEMY REAKTORÓW CHEMICZNYCH

1. Bilansowanie procesów chemicznych

a. **Bilans materiałowy reakcji prostej.** Weźmy pod uwagę reakcję chemiczną przedstawioną równaniem stechiometrycznym



gdzie a, b, \dots, r, q, \dots , oznaczają liczby moli składników A, B, \dots, R, Q, \dots

W 1 kg substratów (np. gazowych) jest zawarte n_A i n_B moli składników A i B . Oznaczmy przez α stopień konwersji najcenniejszego składnika z substratów np. A , czyli stosunek liczby moli A przereagowanych n_{AZ} (zanikłych) do ogólnej liczby moli A przed reakcją

$$\alpha = \frac{n_{AZ}}{n_A} \quad [\text{IX-2}]$$

Licząc na 1 kg reagującej masy, zanikło więc (αn_A) moli A , zaś w produktach pozostało nieprzereagowanych $(1 - \alpha) n_A$ tego składnika.

Na 1 mol reagującego (zanikającego) A stosownie do równania [IX-1] reaguje liczba moli (b/a) składnika B . Stąd przy stopniu konwersji α reaguje $(b/a)n_A\alpha$ składnika B , a więc w produktach pozostaje $(n_B - n_A\alpha \cdot b/a)$ tego składnika.

Na mol reagującego A powstaje (r/a) moli składnika R . Stąd w 1 kg reagentów przy konwersji α powstaje $n_A \cdot \alpha (r/a)$ tego składnika. Analogicznie powstaje $n_A \alpha (q/a)$ składnika Q .

Stąd liczby moli kolejnych składników w 1 kg produktu są następujące:

$(1 - \alpha)n_A$	składnika A	}	składniki z substratów
$n_B - (b/a)n_A\alpha$	„ „ „ „ B		
$(r/a)n_A\alpha$	„ „ „ „ R		
$(q/a)n_A\alpha$	„ „ „ „ Q		

Łączna liczba moli w 1 kg produktów wynosi stąd

$$n_p = \frac{n_A \alpha}{a} (r + q - a - b) + (n_A + n_B) \quad [\text{IX-3}]$$

W 1 kg substratów było przed reakcją moli

$$n_s = n_A + n_B \quad [\text{IX-4}]$$

Stąd zmiana molowości podczas reakcji wyniesie

$$\Delta n = n_p - n_s = \frac{n_A \alpha}{a} [(r + a \dots) - (a + b + \dots)] \quad [\text{IX-5}]$$

Wyrażenia w nawiasach okrągłych oznaczają więc sumy współczynników prawej i lewej strony równania stechiometrycznego [IX-1].

W szczególnym przypadku gdy składniki A i B są zawarte w „stosunku stechiometrycznym”, jest spełniony warunek

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{a}{b} \quad [\text{IX-6}]$$

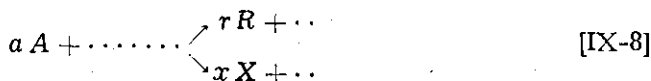
Wtedy licząc na masę reagentów zawierającą $n_A = a$ moli A (nie na 1 kg) otrzymamy następujące liczby moli składników w produktach:

$(1 - \alpha)a$	składnika A	}	składniki
$(1 - \alpha)b$	„	B	} z substratów
αr	„	R	
αq	„	Q	} powstałe

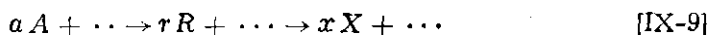
Zmiana molowości wyniesie tu

$$\Delta = \alpha[(r + q + \dots) - (a + b + \dots)] \quad [\text{IX-7}]$$

b. Bilans materiałowy reakcji wyższego stopnia. Poza reakcją zasadniczą, odpowiadającą równaniu [IX-1] mogą też przebiegać reakcje uboczne (najczęściej niepożądane). Może to być reakcja według schematu



Może też mieć miejsce szeregową reakcja wtórna



Miarą przebiegu żądanej reakcji dającej żądany produkt R jest selektywność σ_R definiowana jako stosunek ilości wytworzonego składnika R do ilości zużytego składnika A (w równoważnikach molowych)

$$\sigma_R = \frac{(n_R/r)}{(n_A \cdot \alpha/a)} \quad [\text{IX-10}]$$

Jeżeli występuje uboczna reakcja wtedy jest $\sigma_R < 1$. W przypadku gdy uboczna reakcja nie występuje, stosownie do poprzednich równań o prostej reakcji liczba moli wytworzonego składnika R jest równą $(r/a)n_A \alpha$ — co daje $\sigma_R = 1$.

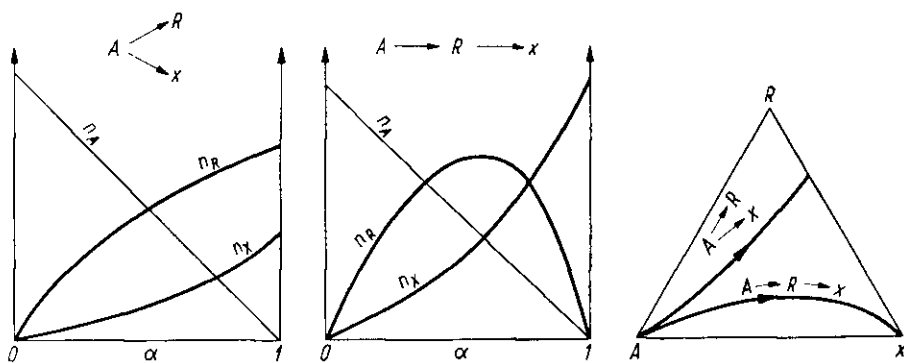
Analogicznie można też zdefiniować wydajność produktu R jako stosunek ilości powstałego składnika R , do ogólnej ilości składnika A przed reakcją (w równoważnikach molowych)

$$\eta_R = \frac{(n_R/r)}{(n_A/a)} \quad [\text{IX-11}]$$

Stąd wynika zależność między tymi wielkościami

$$\eta_R = \sigma_R \cdot \alpha \quad [\text{IX-12}]$$

Charakter zmian ilości składników A, R, X w miarę postępu reakcji wyższego stopnia, reakcję uboczną równoległą lub szeregową ilustrują wykresy przedstawione na rys. IX-1.



Rys. IX-1. Przebieg reakcji złożonej

c. Bilans cieplny reakcji. Weźmy pod uwagę układ przedstawiony na rys. IX-2. Ciepło Q doprowadzane do reaktora w tym procesie przepływowym, przedstawia równanie [I-60]. Jeżeli nie zachodzi wyraźna zmiana energii kinetycznej i poziomu oraz nie ma wkładu pracy, wówczas równanie to sprowadza się do postaci

$$Q = i_{p,2} - i_{s,1} \quad [\text{IX-13}]$$

gdzie $i_{p,2}$ — oznacza entalpię 1 kg produktów w stanie (T_2, p_2) , $i_{s,1}$ — entalpię 1 kg substratów w stanie (T_1, p_1) .

Równanie to możemy przekształcać do postaci

$$Q = (i_{p,2} - i_{s,2}) + (i_{s,2} - i_{s,1}) = (i_p - i_s)_2 + (i_2 - i_1)_s \quad [\text{IX-14}]$$

gdzie wyraz $(i_2 - i_1)_s$ — oznacza również entalpie substratów (mieszaniny przed reakcją) w stanie 2, względem stanu 1, zaś wyraz $(i_p - i_s)_2$ — to różnica entalpii produktów i substratów w stanie 2 (T_2, p_2) .

Oznaczając entalpie molowe składników A i B w substratach w stanie (2) przez H_A i H_B , stosownie do rozważań nad bilansem materiałowym entalpia 1 kg strumienia surowcowego wyniesie

$$i_{s,2} = n_A \cdot H_A + n_B \cdot H_B \quad [\text{IX-15}]$$

Stosownie do podanych poprzednio zestawień zawartości składnika A, B, R, Q w produktach prostej reakcji, entalpia 1 kg produktów poreakcyjnych przedstawi się następująco:

$$i_{p,2} = \left(\frac{r}{a} n_A \alpha \right) H_R + \left(\frac{q}{a} n_A \alpha \right) H_Q + \dots + (1 - \alpha) n_A H_A + \left(n_B - \frac{b}{a} n_A \alpha \right) H_B \quad [\text{IX-16}]$$

Stąd znajdujemy różnicę entalpii 1 kg produktów i substratów w stanie (2)

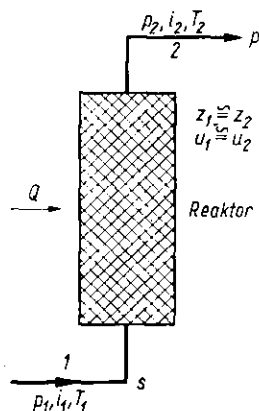
$$(i_p - i_s)_2 = \frac{n_A \alpha}{a} (r H_R + q H_Q + \dots - a H_A - b H_B) \quad [\text{IX-17}]$$

Wyrażenie w prawym nawiasie jest określone „efektem cieplnym” reakcji w stanie (2)

$$\Delta H_2 = (r H_R + q H_Q + \dots) - (a H_A + b H_B) = \sum H_p - \sum H_s \quad [\text{IX-18}]$$

Oznacza ono ciepło reakcji przy ilościach stechiometrycznych (a mol A i b — moli B), przy zupełnej konwersji ($\alpha = 1$) i w procesie izobaryczno-izotermicznym (p_2, T_2).

Rys. IX-2. Bilans cieplny reakcji



Ostatecznie różnica entalpii 1 kg produktów i substratów w stanie (2) wyraża się przy konwersji α następująco:

$$(i_p - i_s)_2 = \frac{n_A \alpha}{a} \Delta H_2 \quad [\text{IX-19}]$$

Różnica entalpii substratów ($i_2 - i_1$)_s w stanach 2 i 1, ze względu na

niewielką na ogół zmianę ciśnienia w reaktorze ($p_2 \approx p_1$) sprowadza się do postaci

$$(i_2 - i_1)_s = \int_{T_1}^{T_2} C_{ps} \cdot dT \quad [\text{IX-20}]$$

gdzie C_{ps} — ciepło właściwe 1 kg substratów (przed reakcyjnych) pod przeciętnym ciśnieniem panującym w reaktorze i zależne od temperatury.

Można też obliczyć tę zmianę entalpii za pomocą danych ciepła właściwego substratów C_{ps}^* pod ciśnieniem $p = 0$ i przy pomocy poprawek ciśnieniowych $\Delta i_{s,2}$ i $\Delta i_{s,1}$ (w stanie t_2, p , oraz t_1, p)

$$(i_2 - i_1)_s = \int_{T_1}^{T_2} C_{ps}^* dT + \Delta i_{s,2} - \Delta i_{s,1} \quad [\text{IX-21}]$$

Ostateczne zatem ciepło reakcji przepływowej przy stopniu konwersji α licząc na 1 kg reagentów wyniesie

$$Q = \frac{n_A \alpha}{a} \Delta H_2 + \int_{T_1}^{T_2} C_{ps} dT \quad [\text{IX-22}]$$

W przypadku reaktora „różniczkowego”, zachodzącej zmianie stopnia konwersji $d\alpha$ — będzie odpowiadać różniczkowe ciepło w reaktorze

$$dQ = \frac{n_A}{a} \Delta H \cdot d\alpha + C_p dT \quad [\text{IX-23}]$$

gdzie ΔH odnosi się do temperatury T w danym miejscu, zaś C_p — zależy ponadto od α .

Na zasadzie równania [IX-22] można określić ciepło reakcji izotermicznej ($T_2 = T_1$) na 1 kg reagentów

$$Q = \frac{n_A \alpha}{a} \Delta H \quad [\text{IX-24}]$$

Za pomocą równania [IX-22] można też obliczyć zmianę temperatury ($T_2 - T_1$) podczas reakcji adiabatycznej. Dając $Q = 0$, oraz zastępując całkę przez iloczyn średniego ciepła właściwego substratów \bar{C}_{ps} (w zakresie temperatury T_1, T_2), oraz tego przyrostu temperatury ($T_2 - T_1$), otrzymamy stąd

$$T_2 - T_1 = - \frac{n_A \cdot \alpha \cdot \Delta H_2}{\bar{C}_{ps} \cdot a} \quad [\text{IX-25}]$$

Jeżeli znana jest temperatura T_1 należy stosować metodę prób i błędów, gdyż wartość ΔH_2 i \bar{C}_{ps} — zależą od szukanej temperatury T_2 .

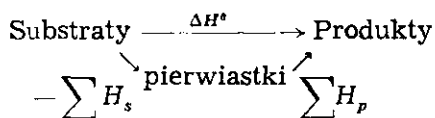
d. **Efekt cieplny reakcji ΔH .** Zasadnicze znaczenie ma efekt cieplny w temperaturze standartowej (zwykle 25 °C, lub 18 °C). Określa się go z danych „ciepła tworzenia się” reagentów. Są to wartości ciepła reakcji powstawania danego reagenta ze składników prostych (pierwiastków) w tej temperaturze (np. CO₂ z C (grafit) oraz O₂ gazowy). Wartości takiego ciepła tworzenia oznaczone metodami termodynamicznymi podano przykładowo w tablicy XVIII. Dla ciał prostych termodynamicznie trwałych w temperaturze standartowej są one oczywiście równe zeru.

Tablica XVIII

Ciepło tworzenia k J/mol ($t = 25^\circ\text{C}$)

Reagent	H_f	Reagent	H_f
H ₂ O	-285,9	NO ₂	33,32
NH ₃	-46,13	N ₂ O	81,55
CO	-110,5	SO ₂	-296,9
CO ₂	-392,5	CH ₄	-74,85
H ₂ S	-20,67		

Weźmy pod uwagę następujące dwa sposoby przeprowadzenia reakcji: wprost z substratu w produkty z efektem cieplnym ΔH^0 , oraz poprzez pierwiastki, czyli rozkładając substraty na pierwiastki z efektem cieplnym równym $-\sum H_s$, gdzie H_s — ciepła tworzenia się substratów (sumowanie według równania stechiometrycznego) oraz dalej połączenie tych pierwiastków w produkty z efektem cieplnym $\sum H_p$, gdzie H_p — ciepła tworzenia się produktów

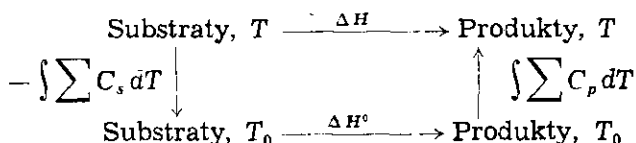


Ponieważ zmiana entalpii nie zależy od drogi, wynika stąd zależność

$$\Delta H^0 = \sum H_p - \sum H_s \quad [\text{IX-26}]$$

Sumując ciepła tworzenia substratów $\sum H_s$ stosownie do równania stechiometrycznego i produktów $\sum H_p$ — znajdziemy stąd poszukiwany efekt cieplny danej reakcji ΔH^0 w temperaturze standartowej.

Przeliczanie tego efektu na inną temperaturę (pod normalnym ciśnieniem) polega też na analogicznym przeprowadzeniu reakcji dwoma sposobami według następującego schematu:



Reakcji w temperaturze T towarzyszy efekt ΔH . Można ją jednak przeprowadzić na innej drodze. Chłodzimy substraty do temperatury T_0 czemu towarzyszy zmiana entalpii — $\int \Sigma C_s dT$, gdzie ΣC_s — suma ciepł molowych (pod stałym ciśnieniem) substratów — stosownie do stechiometrii. Reakcji w temperaturze standardowej T_0 towarzyszy zmiana entalpii ΔH^0 . Produkty następnie zagrzane są do T , co oznacza zmianę entalpii $\int \Sigma C_p dT$, gdzie C_p to ciepło molowe składników produktów.

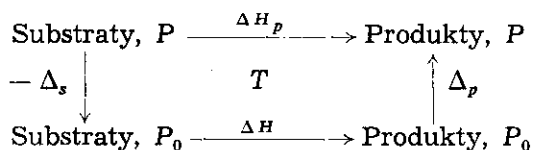
Porównując obie drogi tej reakcji, otrzymamy następującą zależność między efektem cieplnym ΔH w temperaturze T , oraz efektem cieplnym w temperaturze standardowej T_0

$$\Delta H = \Delta H^0 + \int_{T_0}^T \Delta C dT \quad [\text{IX-27}]$$

gdzie przez ΔC — oznaczono różnicę sum ciepł molowych produktów i substratów, sumowanych według równania stechiometrycznego

$$\Delta C = \sum C_p - \sum C_s \quad [\text{IX-28}]$$

Jeżeli interesuje nas efekt cieplny reakcji w temperaturze T i pod ciśnieniem P , wówczas należy oprzeć się na następującym schemacie



gdzie Δ_s — oznacza poprawkę ciśnieniową entalpii substratów na zmianę ciśnienia od P_0 (1 at), do ciśnienia P . Analogicznie Δ_p — oznacza poprawkę ciśnieniową dla produktu.

Stąd wynika zależność między efektem cieplnym ΔH_p — pod ciśnieniem P i efektem cieplnym ΔH pod ciśnieniem normalnym P_0

$$\Delta H_p = \Delta H + (\Delta_p - \Delta_s) \quad [\text{IX-29}]$$

Poprawki ciśnieniowe entalpii produktów Δ_p i substratów Δ_s — (dla mas odpowiadających równaniu stechiometrycznemu) — obliczamy za pomocą wykresów uogólnionych (rozdz. IV).

2. Równowaga w procesach chemicznych

a. Stała równowagi w gazach. Jeżeli w zamkniętym układzie przebiega reakcja chemiczna w sposób samorzutny, a więc nieodwracalny, wówczas stosownie do II-giej zasady termodynamiki entropia tego układu musi rosnąć.

Przypuśćmy, że reaktor w którym zachodzi reakcja izobaryczna znajduje się w termostacie o temperaturze T . Po dojściu do stanu równowagi (kres reakcji) reaktor pobrał z termostatu ciepło Q , równe w tym procesie izobarycznym różnicy entalpii reagentów po reakcji H_r , oraz przed reakcją H_s

$$Q = H_r - H_s \quad [\text{IX-30}]$$

Stąd zmiana entropii termostatu oddającego ciepło wyniesie

$$\Delta S_{\text{term.}} = -\frac{Q}{T} = -\frac{H_r - H_s}{T} \quad [\text{IX-31}]$$

Zmianę entropii reagentów można wyrazić różnicą $(S_r - S_s)_{\text{reag}}$ — stąd zmiana entropii całego układu, wobec nieodwracalności procesu będzie

$$-\frac{(H_r - H_s)}{T} + (S_r - S_s) > 0 \quad [\text{IX-32}]$$

Zarówno wartości entalpii H jak entropii S odnoszą się tu do reagentów. Za pomocą tych funkcji definiuje się entalpię swobodną surowców

$$G_s' = H_s - TS_s \quad [\text{IX-33}]$$

jak również i reagentów w stanie równowagi

$$G_R = H_R - TS_R \quad [\text{IX-34}]$$

Uwzględniając te definicje w wyrażeniu [IX-32] otrzymamy kryterium przebiegu reakcji chemicznej

$$G_R - G_s < 0 \quad [\text{IX-35}]$$

W miarę postępu reakcji entalpia swobodna reagentów musi więc maleć, osiągając minimum w stanie równowagi. Wynika stąd, że w układzie o stanie równowagi suma entalpii swobodnych substratów (w ilościach stechiometrycznych) ΣG_s musi być ta sama jak suma entalpii swobodnych produktu ΣG_p (też w ilościach stechiometrycznych). Inaczej przy zamianie części produktów w substraty (lub odwrotnie) można by obniżyć ogólną entalpię swobodną układu, co przeczyłoby jej minimum jako kryterium założonej równowagi. Jest więc słuszny warunek

$$\Sigma G_s = \Sigma G_p \quad [\text{IX-36}]$$

gdzie dla reakcji typu $aA + bB \dots = rR + gQ$ — jest

$$\Sigma G_s = aG_A + bG_B + \dots \quad [\text{IX-37}]$$

$$\Sigma G_p = rG_R + gG_Q + \dots \quad [\text{IX-37a}]$$

przy czym entalpie swobodne molowe $G_A, G_B, \dots, G_R, G_Q, \dots$ odnoszą się do ciśnień cząstkowych (lub aktywności) składników w mieszaninie równowagowej.

Z definicji entalpii swobodnej można wyprowadzić zależność

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad [\text{IX-38}]$$

Stąd wynika entalpia swobodna G pod ciśnieniem p

$$G = G^0 + \int_{p^0}^p V dp \quad [\text{IX-39}]$$

gdzie G^0 — to entalpia swobodna pod ciśnieniem standardowym $p_0 = 1$ at.

Całka w przypadku gazu doskonałego wynosiłaby $RT \ln p$ ($p_0 = 1$). Stąd zastępując ciśnienie przez aktywność otrzymamy dla gazu rzeczywistego zależność następującą:

$$G = G^0 + RT \ln a \quad [\text{IX-40}]$$

Sumując dla wymienionej reakcji ($aA + bB + \dots = rR + qQ + \dots$) otrzymujemy

$$\Sigma G_p = \Sigma G_p^0 + RT \ln (a^a a_R^r \dots) \quad [\text{IX-41}]$$

$$\Sigma G_s = \Sigma G_s^0 + RT \ln (a_A^a a_B^b \dots) \quad [\text{IX-42}]$$

gdzie ΣG^0 — oznacza sumy entalpii swobodnej reagentów w ilościach stechiometrycznych i dla ciśnienia $p_0 = 1$ at.

Oznaczając przez ΔG^0 różnice

$$\Delta G^0 = \Sigma G_p^0 - \Sigma G_s^0 \quad [\text{IX-43}]$$

Otrzymamy stąd zależność

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_Q^q \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right) \quad [\text{IX-45}]$$

Stosunek w nawiasie to aktywnościowa stała równowagi tej reakcji

$$K = \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} = \frac{\pi(a_p^{n_p})}{\pi(a_s^{n_s})} \quad [\text{IX-46}]$$

gdzie $\pi(a^n)$ oznaczają iloczyny odpowiednich aktywności, n_p — wykładniki dla produktów i n_s — substratów, równe współczynnikom równania stechiometrycznego reakcji.

Stąd więc otrzymamy

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad [\text{IX-47}]$$

Jest to podstawowa zależność statyki chemicznej.

b. Obliczanie równowagi reakcji. Stosownie do równania [IX-45] — zagadnienie sprowadza się do określenia zmiany entalpii swobodnej rea-

gentów ΔG^0 pod normalnym ciśnieniem i w interesującej nas temperaturze reakcji.

Z definicji entalpii swobodnej [IX-33] wynika dla danej reakcji zależność

$$\Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S \quad [\text{IX-48}]$$

gdzie różnica entalpii ΔH — będzie równa efektowi cieplnemu tej reakcji w temperaturze T i pod normalnym ciśnieniem. Sposób jego obliczenia był poprzednio podany. Przez ΔS — oznaczono różnicę entropii dla tej reakcji.

Dzięki III zasadzie termodynamiki możliwe jest określanie absolutnych wartości entropii (metody kalorymetryczne, lub spektralne).

Tablica XIX

Entropia absolutna J/mol grd ($P = 1$ at, $T = 298^\circ\text{K}$)

Reagent	S^0	Reagent	S^0
H_2	130,6	N_2O	220,0
O_2	205,0	NO_2	239,8
N_2	191,5	CO	197,4
H_2O	66,56	CO_2	213,6
SO_2	248,1	H_2S	205,5
NH_3	192,5	CH_4	186,2

W tablicy XIX podane są dane tej entropii absolutnej S^0 dla ciśnienia normalnego i temperatury standartowej ($T_0 = 298^\circ\text{K}$). Za pomocą tych absolutnych wartości można określać różnicę entropii danej reakcji w tych warunkach standartowych

$$\Delta S^0 = \sum S_p^0 - \sum S_r^0 \quad [\text{IX-49}]$$

Przy czym sumy $\sum S^0$ obliczone są według równania stechiometrycznego. Entropia S w temperaturze T jest związana i entalpia S^0 w temperaturze T^0 (pod stałym ciśnieniem) znaną zależnością

$$S = S^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad [\text{IX-50}]$$

Stąd dla reakcji zmiana entropii w temperaturze T i (pod normalnym ciśnieniem) wyniesie

$$\Delta S = \Delta S^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad [\text{IX-51}]$$

Różnica ΔC_p — ciepł molowych (pod stałym ciśnieniem normalnym)

jest obliczona według stechiometrii procesu stosownie do równania [IX-28].

Znając efekt cieplny ΔH i zmianę entropii ΔS pod normalnym ciśnieniem oraz w temperaturze T , za pomocą równania [IX-48] znajdujemy różnicę entalpii swobodnej ΔG^0 w tych warunkach. Dalej równanie [IX-47] pozwala określić stałą równowagi dla tej temperatury T . Stała K — nie zależy od ciśnienia, a więc może dotyczyć układu pod wysokim ciśnieniem. Obliczenie składu mieszaniny ze znajomości stałej równowagi będzie przedmiotem odrębnych rozważań.

Można określić wpływ temperatury na stałą równowagi opierając się na zależności termodynamicznej

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{[IX-52]}$$

Stąd dla reakcji chemicznej będzie

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad \text{[IX-53]}$$

Odnosząc ΔG i ΔS do ciśnienia normalnego można uwzględnić równanie [IX-47] otrzymując tzw. równanie „izobary”

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{[IX-54]}$$

Dyskusja tego rozważania wskazuje, że w przypadku reakcji egzotermicznej ($\Delta H < 0$) wartość K maleje ze wzrostem temperatury, a więc w niskich temperaturach mamy korzystne warunki tj. wysoką wartość K — co oznacza wysokie stężenie punktów reakcji R , Q ...

W przypadku reakcji endotermicznej ($\Delta H > 0$), K — rośnie ze wzrostem temperatury, a więc w temperaturach wysokich warunki będą tu korzystne.

Dla reakcji o bardzo małym efekcie cieplnym ($\Delta H \cong 0$), temperatura nie ma wpływu na zmianę stałej równowagi K , a więc i na skład mieszaniny w stanie równowagi.

c. Określanie stopnia konwersji w równowadze. W niektórych przypadkach (dzięki np. zastosowaniu katalizatora) — skład mieszaniny opuszczającej reaktor niemal odpowiada równowadze. Powstaje problem określenia stopnia konwersji ze znanej stałej równowagi.

Aktywność „cząstkowa” reagenta (jak wiemy z równań o destylacji w rozdz. V) jest związana z aktywnością tego składnika a_p pod całkowitym ciśnieniem P zależnością

$$a = x \cdot a_p \quad \text{[IX-55]}$$

gdzie x — ułamek molowy danego reagenta w mieszaninie.

Stosunek a_P do pełnego ciśnienia P , czyli współczynnik aktywności — może być jak wiemy (rozdz. IV) odczytywany z uogólnionego wykresu współrzędnych zredukowanych

$$\frac{a_P}{P} = \gamma = \Phi(T_R, P_R) \quad [\text{IX-56}]$$

Stąd aktywność cząstkową przedstawia wyrażenie

$$a = \gamma \cdot x \cdot P \quad [\text{IX-57}]$$

Uwzględniając je w wyrażeniu stałej równowagi [IX-56] otrzymamy

$$K = \frac{\pi(a_p^p)}{\pi(a_s^s)} = \left(\frac{\gamma_Q^q \cdot \gamma_R^r \cdots}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b \cdots} \right) \cdot \left(\frac{x_Q^q x_R^r \cdots}{x_A^a x_B^b \cdots} \right) P^{\Delta n} \quad [\text{IX-58}]$$

gdzie Δn — oznacza zmianę molarności w reakcji

$$\Delta n = \Sigma n_p - \Sigma n_s \quad [\text{IX-59}]$$

przy czym n_p i n_s — współczynniki liczbowe równania stechiometrycznego reakcji.

Stałą równowagi K — można stąd przedstawić następująco:

$$K = K_\gamma \cdot K_x \cdot P^{\Delta n} \quad [\text{IX-60}]$$

Wyraz K_γ — to iloraz współczynnika aktywności

$$K_\gamma = \frac{\gamma_Q^q \cdot \gamma_R^r \cdots}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b \cdots} \quad [\text{IX-61}]$$

Dla znanych parametrów (T, P) reakcji wartości γ , a więc i K — można określić za pomocą wymienionych wykresów uogólnionych (rozdz. IV).

Znając stałą równowagi K , wyraz K_γ i Δn — znajdujemy stąd wartości drugiego wyrazu K_x

$$K_x = \frac{x_Q^q x_R^r \cdots}{x_A^a x_B^b \cdots} \quad [\text{IX-62}]$$

W przypadku Σn_s moli mieszaniny surowej o składzie stechiometrycznym, stosownie do rozważań rozdz. IX.1 przy stopniu konwersji α , liczba moli każdego ze składników substratów w mieszaninie poreakcyjnej przedstawia wyrażenie $(1 - \alpha)n_s$ — gdzie n_s — współczynnik w równaniu stechiometrycznym dla tego składnika. Liczba moli składników powstających wyraża analogicznie jako αn_p . Stąd ogólna liczba moli po reakcji jest $(1 - \alpha)\Sigma n_s + \alpha \Sigma n_p$. Ułamek molowy danego składnika z surowców (A, B, \dots) wyrazi się stąd

$$x_s = \frac{(1 - \alpha)n_s}{(1 - \alpha)\Sigma n_s + \alpha \Sigma n_p} \quad (\text{IX-63})$$

Analogicznie ułamek molowy dla składników powstających ($R, Q \dots$) będzie

$$x_p = \frac{\alpha n_p}{(1 - \alpha) \sum n_s + \alpha \sum n_p} \quad [\text{IX-64}]$$

Uwzględniając te wartości w wyrażeniu [IX-62] otrzymamy stąd

$$K_x = \frac{\alpha^{\sum n_p}}{(1 - \alpha)^{\sum n_s}} \frac{\pi(n_p^{n_p})}{\pi(n_s^{n_s})} \frac{1}{[(1 - \alpha) \sum n_s + \alpha \sum n_p]^{\Delta n}} \quad [\text{IX-65}]$$

gdzie wyraz zawierający funkcje π oznacza iloraz współczynników równania stechiometrycznego (np. dla $aA + bB + \dots = r \cdot R + qQ + \dots$)

$$\frac{\pi(n_p^{n_p})}{\pi(n_s^{n_s})} = \frac{r^r \cdot q^q \dots}{a^a \cdot b^b \dots} \quad [\text{IX-66}]$$

Stąd otrzymuje się funkcje $K_x = f(\alpha)$.

Znając K_x — można zatem określić stopień konwersji α . Np. dla reakcji ($A + B = R + Q$) jest: $a = b = r = q = 1$, $\Delta n = 0$, $\sum n_s = 2$, $\sum n_p = 2$, skąd

$$K_x = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \cdot \frac{1^1 1^1}{1^1 1^1} \cdot \frac{1}{[(1 - \alpha) 2 + 2\alpha]^0} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \quad [\text{IX-67}]$$

Stosownie do równania [IX-60] jest

$$K_x = \frac{K}{(K_y \cdot P^{\Delta n})} \quad [\text{IX-68}]$$

Stała równowagi K — nie zależy od ciśnienia. Stąd można wnioskować wpływ ciśnienia na K_x , a więc i stopień konwersji. W przypadku reakcji równomolowej $\Delta n = 0$ wartość K_x jest niemal stała (K_x nieco się zmienia z ciśnieniem). Stąd stopień konwersji niemal nie zależy od ciśnienia.

Gdy liczba moli rośnie ($\Delta n > 0$), wtedy jak wskazuje ostatnie równanie będzie maleć K_x — co pociąga za sobą spadek stężenia produktu, a więc i spadek stopnia konwersji przy wzroście ciśnienia.

Dla reakcji połączonej ze spadkiem molowości ($\Delta n < 0$), wzrost ciśnienia jest korzystny, bo powoduje wzrost K_x , a więc i zwiększenie stopnia konwersji.

W przypadku obecności gazu obojętnego w ilości n_0 moli (na a moli składnika A) — ogólna liczba moli w punktach będzie równa $(1 - \alpha) \sum n_s + \alpha \sum n_p + n_0$. Stąd wynika stężenie składników substratowych

$$x_s = \frac{(1 - \alpha) n_s}{(1 - \alpha) \sum n_s + \alpha \sum n_p + n_0} \quad [\text{IX-69}]$$

Dając w liczniku (αn_p) otrzymamy analogiczne wyrażenie dla składników produktowych. Stąd otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$K_x = \frac{\alpha^{\sum n_p}}{(1 - \alpha)^{\sum n_s}} \cdot \frac{\pi(n_p^p)}{\pi(n_s^s)} \cdot \frac{1}{[(1 - \alpha) \sum n_s + \alpha \sum n_p + n_0]^{\Delta n}} \quad [\text{IX-70}]$$

Można stąd za pomocą zależności [IX-67] wywnioskować, że zwiększenie zawartości gazu obojętnego n_0 ma taki sam skutek jak obniżenie ogólnego ciśnienia. Tylko w przypadku reakcji równomolowej ($\Delta n = 0$) obecność gazu obojętnego nie wpływa na stopień konwersji.

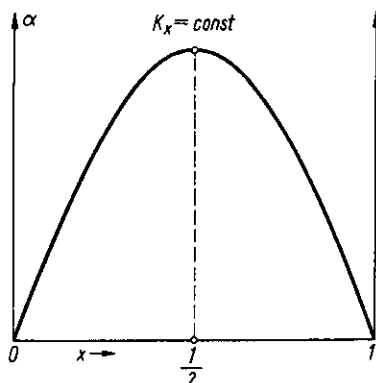
Obliczanie stopnia konwersji w przypadku mieszaniny surowej nie stechiometrycznej polega na indywidualnym rozwiązywaniu równania [IX-62] dla każdego typu reakcji z osobna. Tak więc np. dla reakcji typu ($A + B = R + Q$) jeżeli w molu mieszaniny surowej jest ułamek x składnika A , oraz $(1 - x)$ składnika B , wówczas stosownie do rozważań nad bilansem materiałowym, po reakcji ze stopniem konwersji α — będzie $(1 - \alpha)x$ składnika A $(1 - x - \alpha x)$ składnika B , zaś ilości R i Q będą po α . Ponieważ nie ulega tu zmianie liczba moli reagentów, więc wymienione zawartości składników to też ich stężenia molowe.

Stąd wyrazimy następująco K_x

$$K_x = \frac{x_R \cdot x_Q}{x_A \cdot x_B} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot \frac{x}{(1 - x - \alpha x)} \quad [\text{IX-71}]$$

Otrzymane równanie tej zależności między stopniem konwersji α — oraz zawartością składnika A przed reakcją X . Charakter tej zależności dla

Rys. IX-3. Zależność stopnia kondensacji od składu surówki



określonego ciśnienia i temperatury, a więc stałej wartości K_x przedstawiono na rys. IX-3. Dla składu stechiometrycznego ($x_{0,A} = 1/2$), otrzymamy stąd wyrażenie [IX-67], czemu odpowiadać będzie maksymalna konwersja.

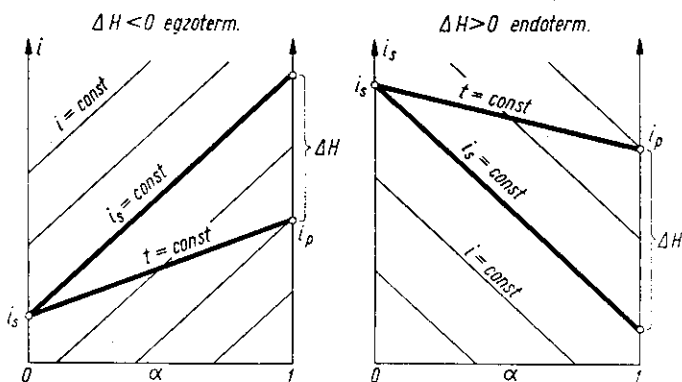
d. Wykres entalpowy Bosnjakovica. Wykres dotyczy mieszanki surowej o składzie stechiometrycznym. Taka mieszanina o liczbie moli odpowiadającej równaniu stechiometrycznemu ma entalpię i_s . Gdyby przereagowała całkowicie ($\alpha = 1$), wówczas entalpia wynosiłaby i_p . W przypadku procesu w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem różnica tych wartości to efekt cieplny reakcji ΔH

$$i_p - i_s = \Delta H \quad [\text{IX-72}]$$

W przypadku stopnia konwersji α ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$), entalpia produktu wyniesie analogicznie

$$i = (1 - \alpha) i_s + \alpha i_p = i_s + \alpha \Delta H \quad [\text{IX-73}]$$

Na wykresie entalpowym (i , α) — równanie izotermi odpowiadać będzie linia prosta o nachyleniu ΔH względem linii $i_s = \text{const}$. Najdogodniej jest stosować układ ukośnokątny (45°), a wówczas izotermi mają niezbyt stromy przebieg. Dla reakcji egzotermicznej ($\Delta H < 0$) izentalpy mają nachylenie dostateczne. W przypadku reakcji endotermicznej ($\Delta H > 0$) dogodniejszy jest wykres z ujemnym nachyleniem izentalp (rys. IX-4).

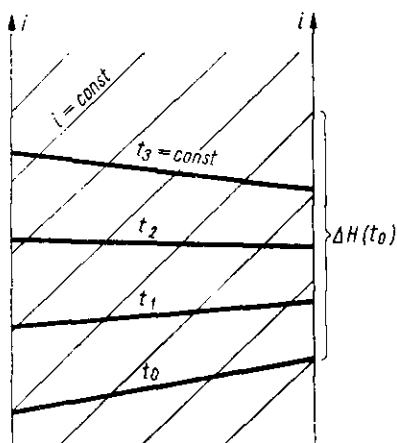


Rys. IX-4. Zasada wykresu entalpowego Bosnjakovića

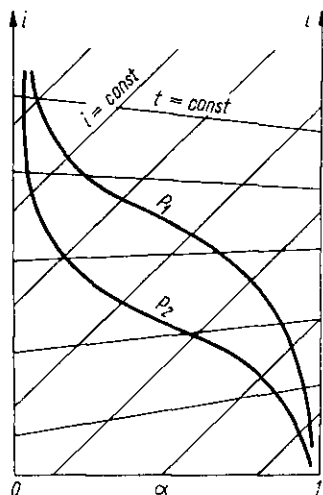
Dysponując szeregiem danych ciepł reakcji ΔH oraz wartościami entalpii substratów i_s (względnych), dla różnych temperatur można wykreślić szereg izoterm (rys. IX-5).

Na takiej siatce wykresu (i , α) można przedstawić dane równowagi dla danego układu. Dla kolejnych temperatur da się obliczyć według podanego sposobu [IX-47] stałe równowagi K . Stąd zaś dla określonego ciśnienia (w każdej z tych temperatur) można znaleźć za pomocą równania [IX-65] stopień konwersji. Wartości α dla tego samego ciśnienia ($P_1 = \text{const}$) i różnych temperatur dają na wykresie (i , α) krzywą izobarę (rys. IX-6). Dla innego ciśnienia ($P_2 = \text{const}$) otrzymamy w ten sposób

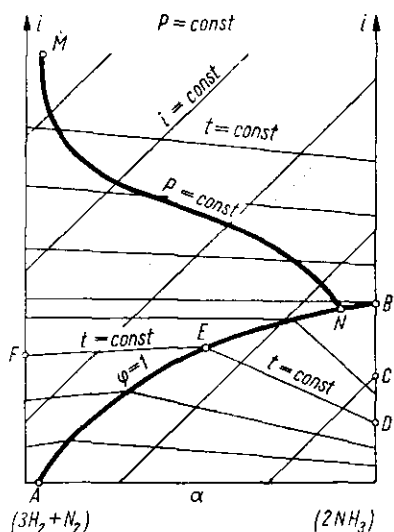
inną izobarę. Wzajemne położenie izobar zależy od znaku zmiany molowości Δn w równaniu stechiometrycznym. W przypadku równowartości



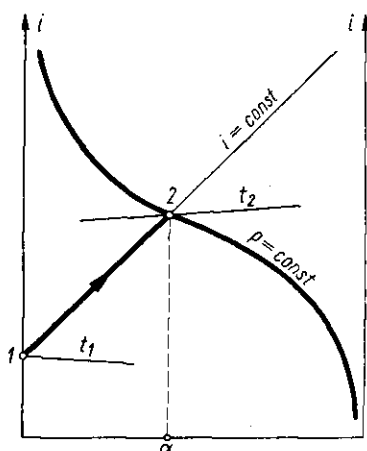
Rys. IX-5. Izotermy na wykresie entalpowym



Rys. IX-6. Izobary równowagi



Rys. IX-7. Układ z linią nasycenia produktem

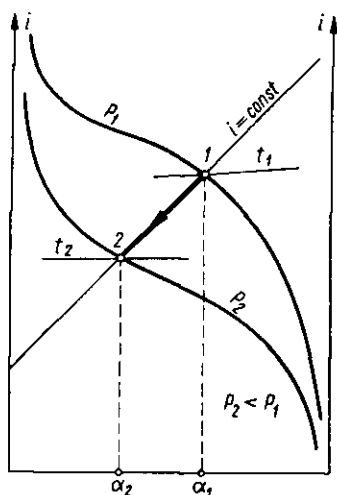


Rys. IX-8. Reakcja adiabatyczna

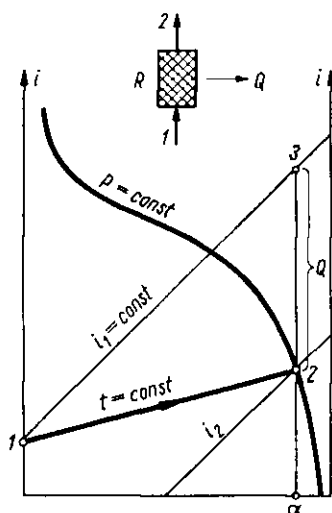
($\Delta n = 0$) mamy jedną izobarę dla różnych ciśnień. Przy $\Delta n \neq 0$ położenie to wynika z poprzednich rozważań nad wpływem ciśnienia na stopień konwersji.

Może też się zdarzyć, że produkt reakcji ulega skropleniu w aktualnych niższych temperaturach (np. para NH_3 w mieszaninie z H_2 i N_2). Wówczas należy uwzględnić tworzenie się mieszanin gazowych nieprzereagowanych z parą nasyconą produktów i substratów. Z danych prężności pary, można skonstruować (dla określonego ciśnienia), linię typu AB (rys. IX-7). Odpowiada ona krzywej nasycenia ($\varphi = 1$) na wykresie suszarniczym ($i - X$) dla powietrza wilgotnego. Odcinek BC — oznacza ciepło kondensacji produktu (np. NH_3). Punkt D to entalpia ciekłego produktu, odcinek ED to izoterma mgły (mieszaniny cieczy i gazów nasyconych) w tej samej temperaturze. Odcinek EF to dalszy ciąg tej izotermy w sferze mieszaniny gazowych nieprzereagowanych substratów i pary nienasyconej produktów. Krzywa MN — przedstawia tu izobarę równowagi reakcyjnej.

e. Przemiany na wykresie entalpowym. Jeżeli podczas adiabatycznego przepływu gazu surowego o stanie 1 (rys. IX-8) zachodzi reakcja chemiczna, wówczas według równania bilansu energetycznego w takim procesie entalpia jest stała ($i_1 = i_2$). Stan kończący 2 odpowiada osiągnięciu równowagi, a więc odpowiedni punkt leżeć będzie na przecięciu izentalpy ($i = \text{const}$) oraz izobary równowagi. Stąd można odczytać temperaturę t_2 i stopień konwersji po osiągnięciu tej równowagi.



Rys. IX-9. Reakcja podczas dławienia

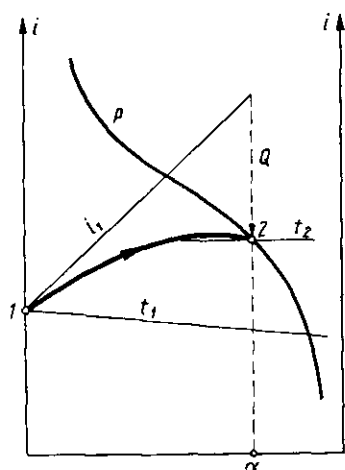


Rys. IX-10. Reakcja izotermiczna

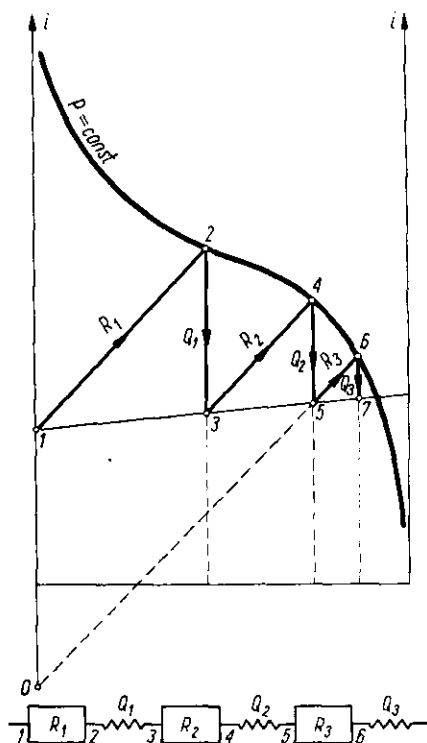
Analogicznie można rozważać jak zmienia się stan jeżeli mieszanina o stanie równowagi 1 (rys. IX-9) zostaje zdławiona od ciśnienia P_1 do P_2 (zawór dławiący, wypełnienie katalizatorem). Stan 1 przedstawia punkt

na przecięciu izobary równowagi P_1 z izotermą t_1 . Proces dławienia jest izentalpowym ($i_1 = \text{const}$). Stąd stan równowagi po dławieniu przedstawia punkt 2 na przecięciu izobary P_2 z izentalpą i_1 .

W przypadku reakcji izotermicznej, a więc z towarzyszącym efektem cieplnym, jej przebieg ilustruje linia 1, 2 na rys. IX-10. Położenie punktu



Rys. IX-11. Reakcja z wymianą ciepła

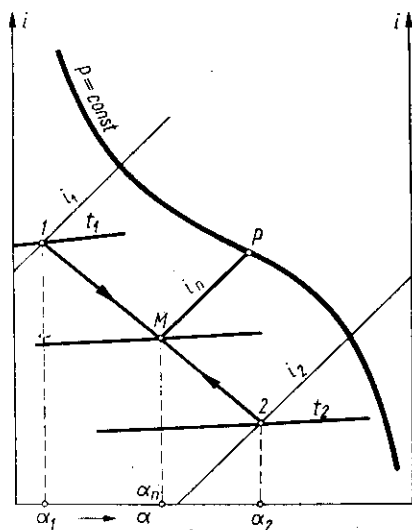


Rys. IX-12. Reakcja wielostopniowa

2, na przecięciu izobary równowagi oraz izoterm t_1 — daje możliwość znalezienia stopnia konwersji α , a także ciepła Q (w tym przypadku odprowadzonego). Ciepło to jest równe odcinkowi (2, 3) między izentalpą $i_1 = \text{const}$ i izotermą $t_1 = \text{const}$ dla znalezionej stopnia konwersji.

W przypadku pośrednim tj. gdy temperatura się zmienia ale proces nie jest adiabatyczny, nie da się określić kolejnych stanów strumienia reagentów. Znając tylko np. temperaturę końcową t_2 , można na izobarze znaleźć punkt 2 dla stanu końcowego, a więc i stopień konwersji. Droga przemiany (1, 2) może mieć skomplikowany charakter, uwarunkowany współmiernością i wzajemnym oddziaływaniem przemiany chemicznej i cieplnej (rys. IX-11). Skrajnym przypadkiem tego typu może być reaktor

wielostopniowy z dochładzaniem między stopniami. Jeżeli każdy stopień reaktora działa adiabatywnie wówczas droga procesu jest znana. Przedstawia ją linia łamana 1, 2, 3, 4, 5, ... na rys. IX-12. Po każdym stopniu następuje tu dochładzanie do tej samej temperatury t_1 . Można w ten sposób określić liczbę stopni potrzebną do osiągnięcia stopnia konwersji, a również ciepło oddane w chłodnicach po każdym stopniu. Osiągnięcie tej samej końcowej konwersji w procesie jednostopniowym wymagałoby jak wskazuje wykres (linia 0, 6) zbyt niskiej początkowej temperatury t_0 (niegodnej ze względów kinetycznych).



Rys. IX-13. Mieszanie strumieni z reakcją

W przypadku adiabatywnego mieszania się dwóch strumieni o stanach 1, 2 (rys. IX-13) z towarzyszącą reakcją chemiczną, możemy ułożyć równanie bilansu materiałowego dla samego mieszania

$$\alpha_1 X_1 + \alpha_2 (1 - X_1) = \alpha_M \quad [\text{IX-74}]$$

gdzie α_1, α_2 to stopnie konwersji w każdym z tych strumieni, zaś X_1 — ułamek masowy pierwszego strumienia w mieszaninie.

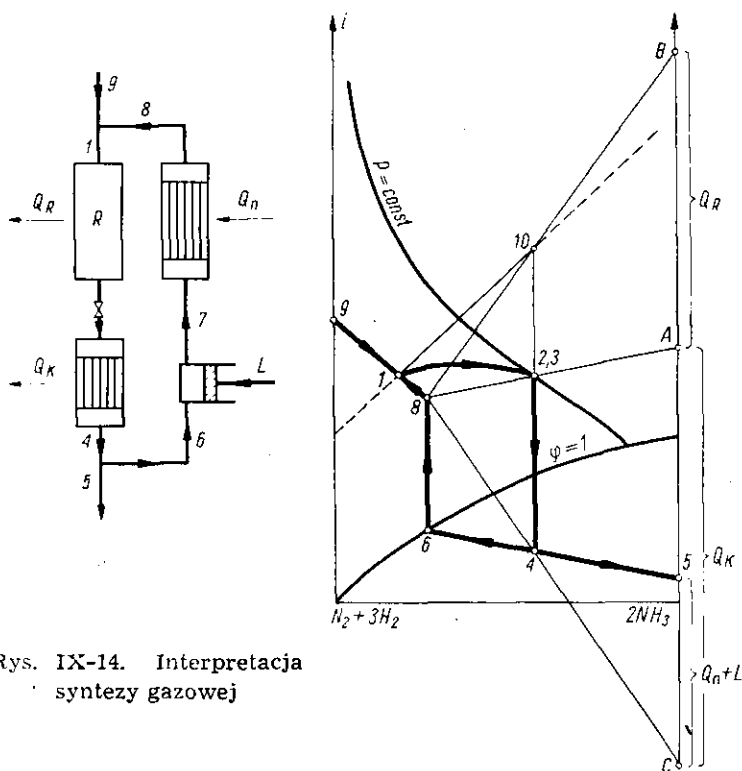
Analogicznie bilans entalpowy dla tego adiabatywnego mieszania przedstawia równanie

$$i_1 X_1 + i_2 (1 - X_1) = i_M \quad [\text{IX-75}]$$

Równania te wskazują na aktualność reguły linii prostej, oraz reguły dźwigni, przez co można znaleźć punkt M przedstawiający stan mieszaniny (bez reakcji). Stan produktu P po osiągnięciu równowagi reakcji chemicznej, przedstawia punkt przecięcia izentalpy i_M , oraz izobary dla aktualnego ciśnienia.

Przykładem połączenia tych prostych procesów w jedną całość może być proces syntezy NH_3 z wykroplaniem produktów i zawracaniem pozostałych gazów (rys. IX-14).

Gaz surowy 1 przepływa przez reaktor osiągając po wyjściu stan 2 zbliżony do równowagi (dzięki zastosowaniu odpowiedniego katalizatora). Punkt 2 leży na izobarze odpowiadającej ciśnieniu procesu. Gazy po syntezie rozprężają się w zaworze dławiącym przy stałej entalpii i bez dal-



Rys. IX-14. Interpretacja syntezy gazowej

szej reakcji poza reaktorem. Stąd np. punkty 2 i 3 mają identyczne połączenie. Po oziębieniu w chłodnicy do stanu 4 — otrzymuje się mieszaninę amoniaku 5 i fazy gazowej 6, które ulegają rozdzieleniu. Gazy 6 zostają adiabatycznie sprężone, potem izobarycznie ogrzane osiągają po obu tych procesach stan 8 (bez zmiany stopnia konwersji, a tylko przy wzroście entalpii). Ten zawrócony gaz 8 łączy się z gazem surowym 9, dając mieszaninę 1 wprowadzoną do reaktora.

Ciepło odprowadzone z reaktora na jednostkę masy gazów poreakcyjnych przedstawia tu odcinek (2, 10). Ponieważ następuje tu dalej rozkład na gazy zawrócone 6 i amoniak 5, więc ciepło odprowadzone z reaktora

na jednostkę masy wyprodukowanego amoniaku stosownie do znanych reguł wykresu entalpowego przedstawia odcinek AB .

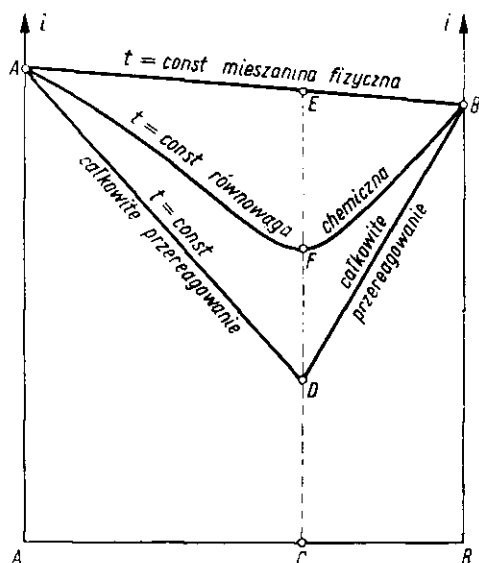
Ciepło oddane w chłodnicy na jednostkę masy gazów poreakcyjnych przedstawia odcinek 3, 4. Stąd według tych reguł wykresu entalpowego to samo ciepło na jednostkę otrzymanego amoniaku podaje odcinek AC .

Łącznie praca sprężenia i ciepło podgrzane zawróconego gazu na jednostkę masy tego gazu przedstawia odcinek $(6, 8)$. Stąd odcinek $(5, 6)$ przedstawi ten sam wkład energii na jednostkę otrzymanego amoniaku.

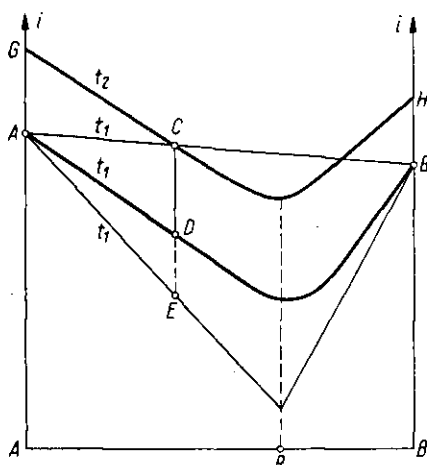
f. Wykresy entalpowe Bosnjakowica dla reakcji niestechiometrycznej.

Tego typu wykresy są aktualne szczególnie dla reakcji typu $aA + bB = -rR$ (np. dla syntezy amoniaku).

Dla stałego ciśnienia i określonej temperatury można przedstawić entalpie molowe składników punktami A i B (entalpie względem dowolnego stanu odniesienia) na wykresie (i, x) — gdzie x to ułamek molowy składnika B . Linia prosta AB na rys. IX-15 oznaczać będzie entalpie miesza-



Rys. IX-15. Wykres dla mieszanin niestechiometrycznych



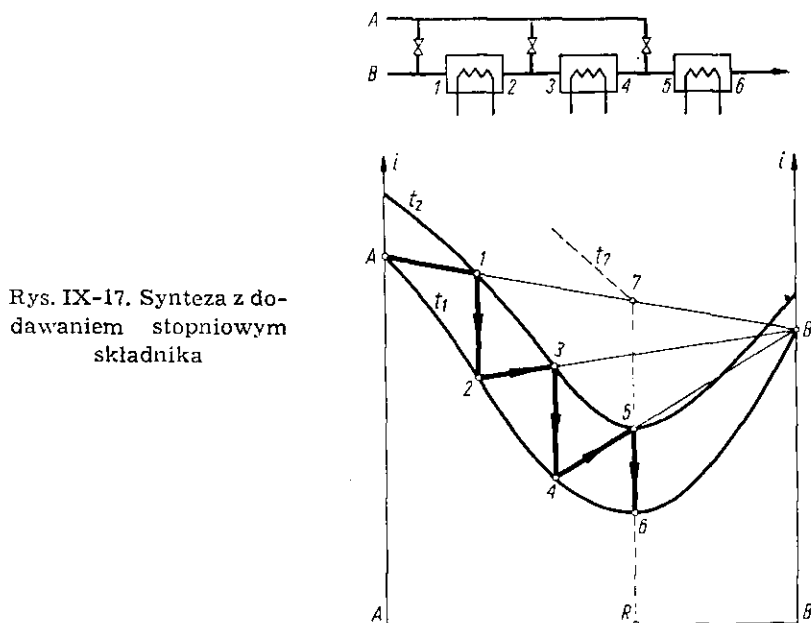
Rys. IX-16. Przemiany niestechiometryczne

nin fizycznych składników A i B o rozmaitych składach. Punkt C — na osi x — oznacza skład mieszaniny stechiometrycznej, zaś punkt E odpowiada jej entalpii. Entalpię produktu R (np. amoniaku), oznacza stąd punkt D . Stąd odcinek ED będzie równy ciepłu reakcji w aktualnej temperaturze.

Odcinek AD oznaczać będzie entalpię mieszanin fizycznych produktu R i składnika A (np. $\text{NH}_3 + \text{N}_2$), analogicznie odcinek DB oznacza entalpię mieszanin produktu R i drugiego składnika B (np. $\text{NH}_3 + \text{H}_2$).

W rzeczywistości tylko część każdego składnika reaguje. Dla dowolnego ułamka x zawartości B , znając stałą równowagi, a stąd i stopień konwersji można obliczyć ilość wytworzonego produktu R . Stąd wynika entalpia takiej mieszaniny w warunkach ($T, P = \text{const}$). Przeprowadzając serię takich obliczeń można otrzymać izotermę AFB , odpowiadającą stanem równowagi dla mieszanin o różnych składach wyjściowych x . Odchylenie izotermi AFB od izotermi mieszanin fizycznych ADB daje pogląd na stopień konwersji.

Na wykresie takim można ilustrować różne przemiany. Przy adiabatycznym zmieszaniu bez reakcji składników A i B o temperaturze t_1 , stosownie do reguły linii prostej i reguły dźwigni, stan mieszaniny reprezentuje punkt C — na prostej (izotermie fizycznej) AB (rys. IX-16). Gdyby teraz zaszła reakcja adiabatyczna (a więc bez zmiany entalpii i proporcji składników A i B), wtedy ten sam punkt C przedstawiałby tę mie-



Rys. IX-17. Synteza z dodawaniem stopniowym składnika

szaninę poreakcyjną. Jednak obecnie temperaturę po reakcji odczytywalibyśmy z przechodzącej przez punkt C — izotermi równowagowej GCH . W przypadku natomiast reakcji izotermicznej osiągnięty będzie stan D na izotermie równowagowej t_1 . Odcinek CD oznaczać będzie w tym przypadku ciepło reakcji w temperaturze t_1 na mol mieszaniny poreakcyjnej.

Gdyby cały składnik B przereagował ciepło reakcji mierzyłoby się odcinkami CE.

Na wykresie takim można też przedstawić proces syntezy wielostopniowej (rys. IX-17). W celu uniknięcia wysokiej temperatury (dezaktywacja katalizatora, niepożądane produkty uboczne) dodaje się składnik B stopniowo (np. H_2 przy syntezie NH_3 , lub metanolu). Składnik B tak się dawkuje aby nie przekroczyć dopuszczalnej temperatury t_1 . W pierwszym stopniu składniki A i B reagują w sposób adiabatyczny dając mieszaninę 1, posiadającą po reakcji temperaturę t_2 (na izotermie równowagowej). Po ochłodzeniu do temperatury t_1 osiąga się stan 2 na izotermie równowagowej t_1 . Następnie następuje zmieszanie fazy 2 z nową porcją surowca B , aby po adiabatycznej reakcji osiągnąć stan 3 (na izotermie t_2). Potem następuje chłodzenie do temperatury t_1 itd. W sposób widoczny z wykresu można określić liczbę stopni potrzebną do osiągnięcia stechiometrycznego zużycia surowców (stan 6).

Ciepło odprowadzone na każdym stopniu odpowiada odcinkom (1, 2), (3, 4), (5, 6), na mol odpowiednich mieszanin (A , B). Można je przeliczyć na mol każdego ze składników A , lub B według znanych reguł wykresu entalpowego, a stąd na jednostkę otrzymanego produktu R .

3. Kinetyka procesów chemicznych

a. Zasady kinetyki chemicznej. Szybkość procesu chemicznego jest uwarunkowana prędkością samej reakcji chemicznej, oraz prędkością ruchu masy (dyfuzja) między strumieniem i sferą reakcji. W przypadku przemian w masie jednorodnego płynu prędkość procesu jest równoznaczna z szybkością reakcji.

Szybkość reakcji r — jest mierzona prędkością zmian stężenia molowego wybranego składnika z substratu (np. A w reakcji $aA + bB \dots$)

$$r = - \frac{dC}{d\tau} \quad [IX-76]$$

Zależnie od mechanizmu kinetyki reakcji można mówić o różnych rzędach reakcji. Rząd reakcji określa równanie kinetyczne, które może mieć postać różną od równania stechiometrycznego, ze względu na możliwość występowania reakcji pośrednich (przejściowych), które mogą decydować o pełnej szybkości. W reakcji I-go rzędu określonej równaniem typu ($A \rightarrow B + C \dots$) szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia C substratu A

$$r = k \cdot C \quad [IX-77]$$

gdzie k — to tzw. „stała” prędkości reakcji (zależna od temperatury).

Dla reakcji II-go rzędu (reakcja dwóch cząsteczek) typu kinetycznego ($2A \rightarrow B + \dots$) równanie ma postać

$$r = k \cdot C^2 \quad [\text{IX-78}]$$

Natomiast dla reakcji II-go rzędu różnocząsteczkowego typu ($A + B \rightarrow C + \dots$) mamy równanie

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B \quad [\text{IX-79}]$$

(W tym przypadku konieczne są indeksy). Ogólnie biorąc równanie kinetyczne typu

$$r = K C_A^a C_B^b C_C^c \quad [\text{IX-80}]$$

oznacza reakcję rzędu ($a + b + c \dots$). Na ogół reakcje wyższe niż drugiego rzędu już są dość rzadkie (małe prawdopodobieństwo spotykania się jednocześniej większej liczby cząsteczek).

W pewnych przypadkach należy się też liczyć z reakcją wsteczną tj. przebiegającą między produktami C, D reakcji ($A + B \rightleftharpoons R + Q$). Ta reakcja wsteczna obniża prędkość reakcji zasadniczej (zaniku A). Jeżeli jej wpływ jest wyraźny, mówimy o reakcji „odwracalnej”. Równanie kinetyczne będzie tu miało postać

$$r = k C_A C_B - k' C_R C_Q \quad [\text{IX-81}]$$

gdzie k' to stała prędkości reakcji przeciwnej (między produktami).

W stanie równowagi jest $r = 0$, gdyż obie reakcje się równoważą, stąd wynika

$$\frac{k}{k'} = \frac{C_R \cdot C_Q}{C_A \cdot C_B} = K_c \quad [\text{IX-82}]$$

gdzie K_c — to stała równowagi tej reakcji wyrażona stężeniami moliowymi.

Stąd prędkość tej „odwracalnej” reakcji przedstawi ostatecznie równanie

$$r = k C_A C_B - \frac{1}{K_c} C_R C_Q \quad [\text{IX-83}]$$

Wyrażenie to wskazuje, że wpływ reakcji wstecznej jest wyraźny przy małych wartościach K_c , a więc gdy równowaga odpowiada już małym stężeniom produktu R i Q . W przypadku przeciwnym (duże K_c) — można wpływ reakcji wstecznej pominąć, a więc można traktować reakcję zniknięcia A jako jednokierunkową („nieodwracalną”).

Jeżeli reakcja przebiega w obecności katalizatora, wówczas równanie kinetyczne (dla reakcji II-go rzędu $A + B \rightarrow \dots$) ma postać

$$r = \frac{k C_A C_B}{1 + k_A C_A + k_B C_B + k_{AB} C_A C_B} \quad [\text{IX-84}]$$

gdzie k_A , k_B , k_{AB} — odpowiednie stałe wynikające z procesów chemisorpcyjnych zachodzących na powierzchni katalizatora:

„Stała” prędkości k — zależy od temperatury. Charakter tej zależności przedstawia znane równanie Arrheniusa

$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{E}{RT^2} \quad [\text{IX-85}]$$

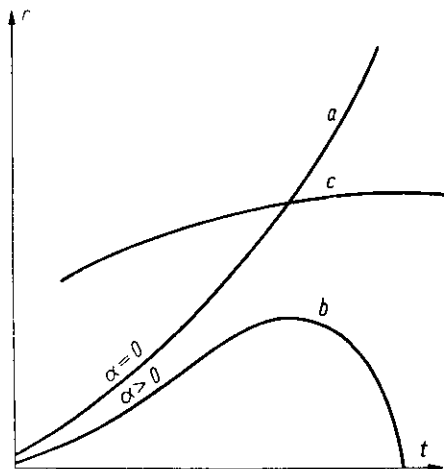
gdzie E — to tzw. energia aktywacji. Jej wartości rzędu $10 \div 60 \cdot 10^3$ kcal/kmol dają $k = 1,2 \div 2,5$ -krotny wzrost prędkości reakcji przy podwyższeniu temperatury o 10°C .

W przypadku reakcji „odwracalnej” analogiczne równanie dotyczy też reakcji wstecznej (dla której inna jest energia aktywacji E' , oraz inna stała k').

Odejmując tego typu równania otrzymamy

$$\frac{d \ln(k/k')}{dT} = \left(\frac{E' - E}{RT^2} \right) \quad [\text{IX-86}]$$

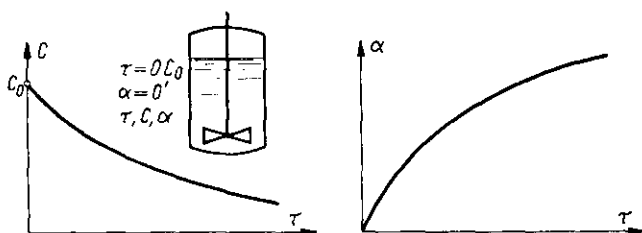
Ponieważ stosunek (k/k') to stała równowagi K_c , więc z porównania tego wyrażenia z równaniem [IX-54] wynika, że różnica energii aktywacji jest równa ciepłu reakcji.



Rys. IX-18. Charakter krzywych prędkości reakcji

Charakter zmian prędkości reakcji z temperaturą przedstawiono na rys. IX-18. Krzywa a dotyczy reakcji „nieodwracalnej” (jednokierunkowej), lub też odwracalnej przy stopniu konwersji $\alpha = 0$ (a więc jeszcze przy braku produktów). Krzywa b — dotyczy egzotermicznej reakcji „odwracalnej” w chwili gdy stopień konwersji wynosi $\alpha > 0$. Początkowo wzrost jest powodowany zwiększeniem k stałej reakcji, ale potem coraz większą

rolę odgrywa spadek stałej równowagi K_c w tej reakcji egzotermicznej. W pewnej temperaturze założony stopień konwersji α będzie odpowiadał równowadze, a stąd szybkość reakcji w tej temperaturze będzie równą zero. W przypadku katalizatora (krzywa c), możliwe są też maksima, które są spowodowane wpływem temperatury na procesy chemosorpcyjne, a stąd na współczynniki k_A , k_B , k_{AB} .



Rys. IX-19. Reakcja periodyczna

b. Reaktor periodyczny. Tego typu reaktor z idealnym mieszaniem w stałej temperaturze (rys. IX-19) służy zwykle do prowadzenia reakcji w fazie ciekłej, a więc bez zmiany objętości. W miarę postępu czasu spada stężenie składnika A od wartości początkowej C_0 do wartości C — odpowiadającej żadanemu stopniowi konwersji. Ponieważ przereagowało na jednostkę objętości $(C_0 - C)$ moli na ogólną ilość moli C_0 , więc stopień konwersji przedstawia zależność

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad [\text{IX-87}]$$

Czas procesu można określić przez całkowanie równania [IX-76]

$$\tau = \int_C^{C_0} \frac{dC}{r} \quad [\text{IX-88}]$$

Stąd dla reakcji I-go rzędu, wyrażając r — za pomocą równania [IX-77], otrzymamy czas niezbędny dla osiągnięcia stężenia C , lub stopnia konwersji α

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{K} \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) \quad [\text{IX-89}]$$

Dla reakcji II-go rzędu typu $(2A \rightarrow \dots)$, wyrażając r za pomocą równania [IX-78] znajdziemy czas reakcji

$$\tau = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{k C_0} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad [\text{IX-90}]$$

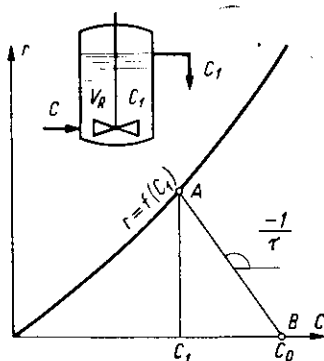
Dla reakcji II-go rzędu typu ($A + B \rightarrow \dots$) uwzględniamy równanie [IX-79]. Ponieważ jednak A i B reagują równomolowo, więc stężenie C_B jest w każdej chwili funkcją stężenia C_A . Jeżeli na początku stężenie A było C_{A0} , w chwili gdy stężenie to spadło do C_A , w jednostce objętości przereagowało $(C_{A0} - C_A)$ moli A . Tyle samo przereagowało moli B . A więc jeżeli na początku stężenie B było równe C_{B0} , to w rozpatrywanej chwili wynosi ono $C_{B0} - (C_{A0} - C_A)$. Stąd równanie [IX-79] przekształca się do postaci zawierającej tylko jedną zmienną niezależną C_A

$$\tau = k C_A \cdot (C_{B0} - C_{A0} + C_A) \quad [\text{IX-91}]$$

Uwzględniając ten wynik w równaniu [IX-88] po scałkowaniu mamy

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{k(C_{B0} - C_{A0})} \cdot \ln \frac{C_{A0}(C_{B0} - C_{A0} + C_A)}{C_{B0} \cdot C_A} = \\ &= \frac{1}{k(C_{B0} - C_{A0})} \ln \left[\frac{1 - (C_{A0}/C_{B0})}{1 - \alpha} \right] \end{aligned} \quad [\text{IX-92}]$$

Równanie to jest aktualne gdy $C_{A0} \neq C_{B0}$. W przypadku przeciwnym gdy $C_{A0} = C_{B0}$ aktualne jest równanie [IX-90].



Rys. IX-20. Reakcja z idealnym mieszanym

c. Reaktor ciągly z mieszanym idealnym. Reaktor ciągly z idealnym mieszanym w stałej temperaturze przedstawiono na rys. IX-20. Dzięki mieszanym w całym reaktorze panuje takie stężenie jak na wylocie w produkcie C_1 . Wobec tego prędkość reakcji jest stała i równa

$$\tau = \frac{C_0 - C_1}{r} \quad [\text{IX-93}]$$

gdzie C_0 — stężenie składnika A na wlocie, zaś τ — średni czas przebywania reagentów w reaktorze. Jest on równy stosunkowi czynnej objętości

reaktora V_R do prędkości objętościowej przepływu strumienia reagentów q

$$\tau = \frac{V_R}{q} \quad [\text{IX-94}]$$

Parametrem poszukiwanym jest objętość reaktora gwarantująca żądany spadek stężenia od C_0 do C_1 , lub odpowiedni stopień konwersji

$$V_R = q \frac{C_0 - C_1}{r} \quad [\text{IX-95}]$$

W przypadku reakcji I-go rzędu prędkość reakcji wyraża się jako (kC_1) , a stąd wynika objętość czynna reaktora

$$V_R = \frac{q}{k} \left(\frac{C_0 - C_1}{C_1} \right) = \frac{q}{k} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad [\text{IX-96}]$$

Opuszczając q — w liczniku tego równania otrzymalibyśmy średni czas przebywania w reaktorze.

Dla reakcji II-go rzędu typu $(2A \rightarrow)$, prędkość reakcji wynosi (KC_1^2) co daje objętość reaktora

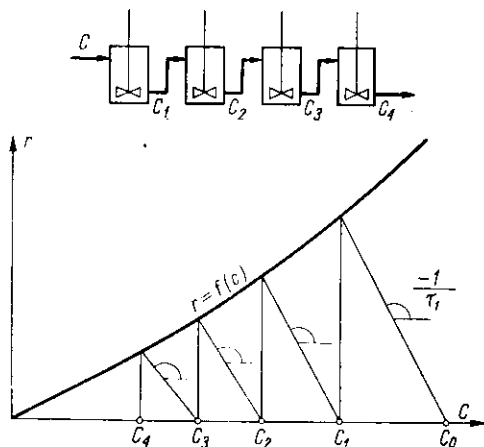
$$V_R = \frac{q}{k} \cdot \left(\frac{C_0 - C_1}{C_1^2} \right) = \frac{q}{kC_0} \cdot \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \quad [\text{IX-97}]$$

W przypadku bardziej złożonych równań prędkości np. typ $(A + B \rightarrow \dots)$, lub reakcji odwracalnych wygodniej jest posługiwać się metodą graficzną. Znając skład mieszaniny surowej (np. C_{A0} , C_{B0}), można prędkość wyrazić jako funkcję tylko stężenia C_A (np. równanie [IX-91]). Dla reakcji „odwracalnej” aktualne jest równanie typu [IX-83], z tym, że stosownie do rozważań z rozdziału IX.1, ilości, a więc i stężenia produktów R , Q zależą też od stężenia składnika C_A . Zależność $r = f(C_A)$ przedstawia krzywa na rys. IX-20. Jeżeli teraz znane są stężenia C_0 i C_1 , wówczas możemy przeprowadzić odcinek AB . Nachylenie tego odcinka jak wskazuje równanie [IX-93] jest równe wartości $(-1/\tau)$, skąd można znaleźć średni czas przebywania τ , a dalej za pomocą zależności [IX-94] objętość czynną reaktora V_R .

d. Reaktor bateryjny (kaskadowy). Bateria składa się z N reaktorów jednakowej objętości z idealnym mieszanym, a stąd o równym czasie przebywania w każdym τ_1 (rys. IX-21). Proces przebiega w stałej temperaturze. W tym reaktorze stężenie na wylocie jest C_n — a na wlocie do niego C_{n-1} . Prędkość reakcji w nim r_n jest zatem równa

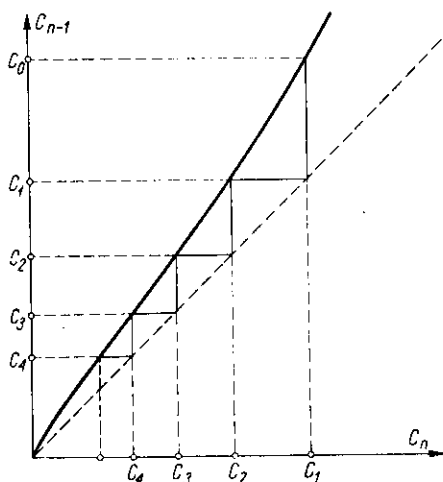
$$r_n = \frac{C_{n-1} - C_n}{\tau_1} \quad [\text{IX-98}]$$

Prędkość r_n — jest funkcją stężenia C_n — co można przedstawić na wykresie (rys. IX-21) w formie krzywej $r_n = f(C_n)$. Stąd wynika, że aktualna jest w tym przypadku metoda graficzna stosowana poprzednio dla jednego reaktora. Z punktu C_0 (skład surowca) na osi C wykreśla się odcinek



Rys. IX-21. Reakcja kaskadowa

o nachyleniu $(-1/\tau_1)$, co daje skład C_1 . Procedurę dalej się powtarza, rysując odcinki ukośne równoległe, gdyż czas przebywania w każdym reaktorze jest jednakowy. W ten sposób znajdzie się liczbę stopni baterii N potrzebną do osiągnięcia końcowego stężenia C_N — odpowiadającego żądanej konwersji $(1 - C_N/C_0)$.



Rys. IX-22. Obliczanie reakcji kaskadowej

Metoda ta może być też zmodyfikowana gdyż równanie [IX-98] można przedstawić w postaci

$$C_{n-1} = C_n + \tau_1 r_n = \Phi(C_n) \quad [\text{IX-99}]$$

Ponieważ prędkość r_n — jest funkcją stężenia C_n — więc również i C_{n-1} będzie funkcją C_n . Wartość tej funkcji przedstawia odpowiednia krzywa $\Phi(C_n)$ na rys. IX-22. Łatwo stąd wywnioskować, że schodki wyrysowane między tą linią oraz dwusieczną układu, odpowiadają kolejnym stopniom reaktora. Stąd można znaleźć liczbę stopni baterii dla żądanej konwersji $(1 - C_N/C_0)$.

Wpływ liczby stopni N w baterii na stopień konwersji przy tym samym czasie przebywania τ (w całej baterii) można przedstawić na przykładzie reakcji I-go rzędu. Czas przebywania w jednym stopniu wynosi w tym przypadku (τ/N) . Prędkość reakcji wyraża się jako $(k \cdot C_1)$, stąd stosownie do równania [IX-93] jest

$$k C_1 = \frac{C_0 - C_1}{\tau/N} \quad [\text{IX-100}]$$

Stąd wynika stężenie po pierwszym stopniu

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + k(\tau/N)} \quad [\text{IX-101}]$$

Analogicznie wyrazi się stężenie po stopniu drugim

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + k\tau/N} = \frac{C_0}{(1 + k\tau/N)^2} \quad [\text{IX-102}]$$

Na zasadzie indukcji wnioskujemy stężenie po stopniu N

$$C_N = \frac{C_0}{(1 + k\tau/N)^N} \quad [\text{IX-103}]$$

Stąd wynika stopień konwersji α_N w zależności od liczby stopni N i czasu przebywania w baterii

$$\alpha_N = 1 - \frac{C_N}{C_0} = 1 - \left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^{-N} \quad [\text{IX-104}]$$

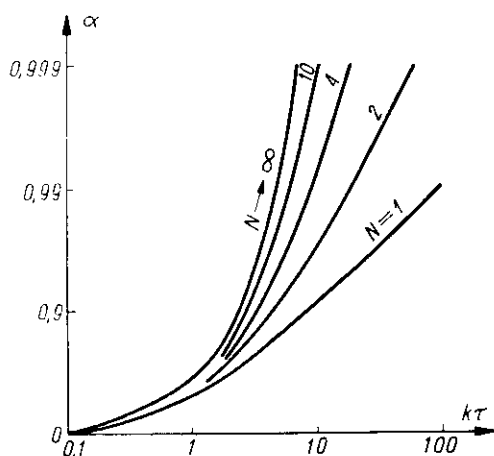
Odpowiada mu pęk krzywych na wykresie (rys. IX-23) każda dla innej wartości N . Widoczne jest, że przy danym czasie przebywania, lub stałej objętości czynnej baterii, im większa liczba stopni tym większy stopień konwersji. Przy żądanym stopniu konwersji, czas przebywania w baterii, a więc jej całkowita objętość czynna, maleje ze wzrostem liczby stopni.

Granicznym, skrajnym przypadkiem będzie $N \rightarrow \infty$. Można określać, że dla tego przypadku

$$\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - \left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^{-N} \right] = 1 - e^{-k\tau} \quad [\text{IX-105}]$$

Ten najbardziej korzystny przypadek odpowiada reaktorowi rurowemu z „tłokowym” przepływem, to znaczy gdy ma miejsce idealne mieszanie, ale tylko w płaszczyznach prostopadłych do kierunku przepływu, a więc

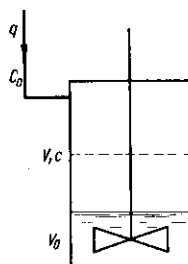
nie ma gradientu prędkości, czyli prędkość lokalna przepływu jest ta sama w każdym punkcie takiej płaszczyzny.



Rys. IX-23. Stopień konwersji w kaskadzie

e. Reaktor półperiodyczny. Do reaktora z mieszadłem, surowiec (ciekły) dodaje się sposobem ciągłym, celem łatwiejszego odprowadzenia ciepła reakcji (rys. IX-24).

Rys. IX-24. Reakcja półperiodyczna



Jeżeli prędkość objętościowa dopływu cieczy surowej do reaktora jest q — zaś początkowa objętość cieczy w reaktorze V_0 , to po czasie τ — objętość cieczy w nim wyniesie

$$V = V_0 + q\tau \quad [\text{IX-106}]$$

Jeżeli stężenie składnika A w surowcu jest C_0 , to w ciągu jednostki czasu dopływa do reaktora masa tego składnika (qC_0). W reaktorze zaś w wyniku reakcji chemicznej na jednostkę czasu zanika ilość tego składnika ($V \cdot r$) — gdzie r — to prędkość reakcji chemicznej.

Stąd też ostateczna prędkość zmian zawartości składnika A $d(V \cdot C)/d\tau$ wyraża się różnicą

$$d \frac{(V \cdot C)}{d\tau} = q \cdot C_0 - V \cdot r \quad [\text{IX-107}]$$

Rozwinięcie pochodnej i wyeliminowanie V za pomocą poprzedniego równania daje

$$r = \frac{(C_0 - C)q}{V_0 + q\tau} - \frac{dC}{d\tau} \quad [\text{IX-108}]$$

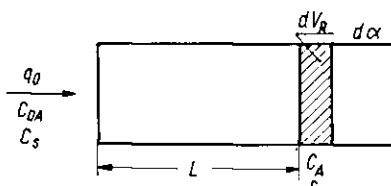
W równaniu tym $(dC/d\tau)$ oznacza prędkość zmian stężenia składnika A , a nie prędkość reakcji.

Znając typ i rzędowość reakcji, można przedstawić prędkość reakcji r — jako odpowiednią funkcję stężenia f/C . Otrzymane w ten sposób równanie różniczkowe, po scałkowaniu (np. graficznym) daje czas τ , po którym stężenie w reaktorze spadnie do C — odpowiednio do żądanej konwersji.

Znając czas τ — za pomocą równania [IX-107] znajdziemy objętość cieczy V na końcu procesu — a więc objętość reaktora.

f. Reaktor rurowy. Zakładamy, że przez rurę odbywa się przepływ „tłokowy” izotermiczny. Sposobem przepływowym prowadzi się przeważnie reakcje z fazą gazową.

Rys. IX-25. Reaktor rurowy



Na wlocie do reaktora prędkość objętościowa gazu surowego wynosi q_0 , a stężenie molowe składnika A jest tam C_{0A} (rys. IX-25). Stąd wynika, że molowe natężenie składnika A na wlocie jest

$$W_{0A} = q_0 \cdot C_{0A} \quad [\text{IX-109}]$$

W różniczkowej objętości reaktora dV_R ma miejsce konwersja da , a więc ubytek składnika A w jednostce czasu wynosi $W_{0A}da$. W tej objętości prędkość reakcji wynosi r , a stąd ubytek A co w jednostce czasu można też wyrazić iloczynem $(r \cdot dV_R)$. Otrzymamy równanie różniczkowe

$$\tau dV_R = W_{0A} da \quad [\text{IX-110}]$$

Stąd wynika wyrażenie na objętość reaktora

$$V_R = W_{0A} \int_0^a \frac{d\alpha}{r} \quad [\text{IX-111}]$$

Dla scałkowania tego równania należy wyrazić prędkość reakcji r jako funkcję stężenia lub stopnia konwersji. Należy tu jednak liczyć się ze zmianą objętości właściwej gazu, wywołanej zmianą molowości w reakcji (stosownie do równania stechiometrycznego).

Zmiana molowości w równaniu stechiometrycznym ($aA + bB \dots = rR + qQ$) czyli Δn to różnica $(r + q) - (a + b)$. Zmiana ta przeliczona na 1 mol składnika A, czyli $(\Delta n/a)$, oznaczamy jako δ .

Weźmy pod uwagę 1 m³ gazu surowego (na wlocie). Zawarte jest w nim C_s moli składników, zaś zawartość składnika A wynosi C_{0A} .

Przy stopniu konwersji α w pewnym przekroju reaktora, zanik A wynosi $(\alpha \cdot C_{0A})$ czemu odpowiada zmiana molowości $(\delta \cdot C_{0A} \cdot \alpha)$. Stąd w tym miejscu przypada liczba moli $(C_s + \delta \cdot C_{0A} \cdot \alpha)$ — licząc na 1 m³ gazu wlotowego. Odpowiada temu objętość V

$$V = \frac{C_s + \delta C_{0A} \alpha}{C_s} = 1 + \frac{C_{0A}}{C_s} \delta \alpha \quad [\text{IX-112}]$$

W objętości tej zawarte jest obecnie $C_0(1 - \alpha)$ moli A, więc stężenie tego składnika wynosi w tym miejscu reaktora

$$C = \frac{C_0(1 - \alpha)}{1 + \frac{C_{0A}}{C_s} \delta \alpha} \quad [\text{IX-113}]$$

W przypadku reakcji I-go rzędu prędkość w miejscu reaktora, gdzie stopień konwersji wynosi α — wyraża się stąd następująco:

$$r = kc = \frac{k C_0(1 - \alpha)}{1 + \frac{C_{0A}}{C_s} \alpha \cdot \delta} \quad [\text{IX-114}]$$

Uwzględniając to wyrażenie w równaniu [IX-111] po scałkowaniu otrzymamy objętość reaktora potrzebną do osiągnięcia stopnia konwersji

$$V_R = \frac{W_0}{k} \left[\left(\frac{1}{C_{0A}} + \frac{\delta}{C_s} \right) \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) - \frac{\delta}{C_s} \alpha \right] \quad [\text{IX-115}]$$

Dla reakcji II-go rzędu typu ($A + B \rightarrow \dots$) prędkość reakcji stosownie do równania [IX-91] jest

$$r = k C_A C_B = k \frac{C_0(1 - \alpha) \cdot (C_{B0} - C_{A0}\alpha)}{\left(1 + \frac{C_{0A}}{C_s} \delta \alpha \right)^2} \quad [\text{IX-116}]$$

Uwzględniając to wyrażenie w równaniu [IX-112] otrzymamy objętość reaktora równą

$$V_R = \frac{W_{0A}}{k} \left[\left(\frac{\delta}{C_s} \right)^2 - \frac{\left(1 + \frac{C_{0A}}{C_s} \delta \right)^2}{C_{0A}(C_{0A} - C_{0B})} \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\left(1 + \frac{C_{0B}}{C_s} \delta \right)^2}{C_{0A}(C_{0A} - C_{0B})} \ln \left(\frac{C_{0B}/C_{0B}}{1 - \alpha} \right) \right] \quad [\text{IX-117}]$$

Jeżeli w reaktorze znajduje się katalizator, wówczas wlicza się nie objętość reaktora, ale masę katalizatora. Gdy jego gęstość usypowa jest ϱ_u , wówczas związek między masą katalizatora M_K i czynną objętością reaktora przedstawia się następująco:

$$M_K = V_R \cdot \varrho_u \quad [\text{IX-118}]$$

Stosownie do równania [IX-111] masa katalizatora potrzebna do wywołania konwersji α — wyraża się następująco:

$$M_K = W_{0A} \cdot \varrho_u \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{r} \quad [\text{IX-119}]$$

Prędkość reakcji r — wyraża się tu odpowiednimi równaniami, aktualnymi dla danego katalizatora.

Stosunek (V_R/q_0) jest określany mianem pozornego czasu przebywania w reaktorze — nie uwzględnia on bowiem zmiany prędkości objętościowej wywołanej zmianą molowości. Rzeczywisty, średni czas przebywania jest funkcją tylko stężeń składnika A i może być obliczony według równania aktualnego dla reakcji periodycznej [IX-88]. Jednak związek między stężeniem i stopniem konwersji wyraża tu zależność [IX-113]. Stąd dla reakcji I-go rzędu ($A \rightarrow \dots$) otrzymamy czas jako funkcję stężeń jednakową z równaniem [IX-89], ale różną jako funkcję stopnia konwersji

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{1 + \frac{C_0 \delta \alpha}{C_s}}{1 - \alpha} \right) \quad [\text{IX-120}]$$

Natomiast dla reakcji II-go rzędu typu ($2A \rightarrow \dots$), analogicznie do wyrażenia [IX-90] mamy tu

$$\tau = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{k \cdot C_0} \left(\frac{\frac{C_0}{C_s} \delta \alpha + \alpha}{1 - \alpha} \right) \quad [\text{IX-121}]$$

W przypadku $\delta = 0$ (brak zmian molowości, a więc stała prędkość objętościowa), ostatnie równania będą identyczne z równaniami [IX-89] i [IX-90].

g. Straty ciśnienia w reaktorze rurowym. W poprzednich rozważaniach przyjęte było stałe ciśnienie dla reakcji w reaktorze rurowym, czego konsekwencją było wyrażenie [IX-113]. W rzeczywistości ma miejsce pewien spadek ciśnienia. Dla różniczkowej długości reaktora dL — spadek ciśnienia dp — określa równanie Darcy-Weisbacha [Rozdz. 1]

$$dp = -\lambda \cdot \frac{U^2}{2g} \cdot \frac{dL}{D} \cdot \gamma = -\lambda \frac{U^2}{2} \frac{dL}{D} \varrho \quad [\text{IX-122}]$$

gdzie ϱ — gęstość gazu, U — prędkość liniowa, D — średnica rury.

Natężenie przepływu gazu W — jest związane prędkością liniową następująco:

$$W = \frac{\pi D^2}{4} \cdot u \cdot \varrho \quad [\text{IX-123}]$$

Za pomocą tego wyrażenia można wyeliminować prędkość liniową w równaniu [IX-122] otrzymując

$$dp = - \frac{8 \lambda}{\pi^2} \frac{W^2}{D^5} \frac{dL}{\varrho} \quad [\text{IX-124}]$$

Podstawowe równanie różniczkowe dla reaktora surowego [IX-110] można przedstawić w postaci

$$r dV_R = q_0 C_0 d\alpha \quad [\text{IX-125}]$$

gdzie różniczkowa objętość dV_R jest równa $(\pi D^2/4) dL$. Ale natężenie przepływu W to iloczyn prędkości objętościowej q_0 , oraz gęstość strumienia na wlocie ϱ_0 , lub iloczyn $(C_s \cdot M_s)$ — gdzie C_s to stężenie molowe ogólne, a M_s — średnia masa molowa na wlocie

$$W = q_0 \cdot C_s \cdot M_s \quad [\text{IX-126}]$$

Stąd otrzymamy następujące wyrażenie dla różniczki długości reaktora

$$dL = \frac{4 W C_0}{\pi D^2 C_s M_s} \frac{d\alpha}{r} \quad [\text{IX-127}]$$

Jak poprzednio wyjaśniono masa gazu surowego o objętości 1 m^3 na wlocie, po osiągnięciu konwersji α — będzie miała objętość wyrażoną równaniem [IX-112]. Jeżeli uwzględnimy zmianę ciśnienia z P_0 na wlocie na P w rozpatrywanym miejscu, wówczas objętość ta wyniesie

$$V = \left(1 + \frac{C_0}{C_s} \delta \alpha\right) \frac{P_0}{P} \quad [\text{IX-128}]$$

Masa odpowiadająca objętości 1 m^3 gazu, to gęstość na wlocie ϱ_0 , lub $(C_s M_s)$. Stąd gęstość gazu w miejscu gdzie konwersja jest α wynosi

$$\varrho = \frac{C_s M_s \cdot P}{\left(1 + \frac{C_0}{C_s} \delta \alpha\right) P_0} \quad [\text{IX-129}]$$

Uwzględniając wyrażenie [IX-129] i [IX-127] w równaniu [IX-124] otrzymamy ostatecznie równanie różniczkowe

$$p dp = - \left[\frac{32 \lambda W \cdot C_0 P_0}{\pi^3 D^7 \cdot C_s^2 M_s^2} \right] \left(1 + \frac{C_0}{C_s} \delta \alpha\right) \frac{d\alpha}{r} \quad [\text{IX-130}]$$

Oznaczmy przez B wyrażenie w nawiasie kwadratowym traktując je w przybliżeniu jako stałe. Prędkość reakcji r równa jest funkcji stężenia C , które można przedstawić analogicznie do równania [IX-113] przy wprowadzeniu poprawki na ciśnienie

$$C = \frac{C_0(1 - \alpha) \cdot P}{\left(1 + \frac{C_0}{C_s} \delta \alpha\right) P_0} \quad [\text{IX-131}]$$

Stąd dla reakcji I-go rzędu prędkość przedstawi równanie

$$r = k \cdot C = \frac{k \cdot C_0(1 - \alpha)P}{\left(1 + \frac{C_0}{C_s} \delta \alpha\right) P_0} \quad [\text{IX-132}]$$

Uwzględniając ten wynik w równaniu [IX-130] otrzymamy:

$$P^2 dP = - \frac{B \left(1 + \frac{C_0}{C_s} \delta \alpha\right)^2 P_0}{k C_0(1 - \alpha)} d\alpha \quad [\text{IX-133}]$$

co można przedstawić w postaci całkowej

$$P^3 - P_0^3 = \frac{3BP_0}{kC_0} \int_{\alpha}^0 \frac{\left(1 + \frac{C_0}{C_s} \delta \alpha\right)^2 d\alpha}{1 - \alpha} \quad [\text{IX-134}]$$

Po obliczeniu całki mamy stąd następujące wyrażenie:

$$P^3 - P_0^3 = \frac{3BP_0}{kC_0} \left[\left(1 + \frac{C_0}{C_s} \delta\right)^2 \ln(1 - \alpha) - 0,5 \left(\frac{C_0}{C_s} \delta\right)^2 (1 - \alpha)^2 + \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{C_0}{C_s} \delta\right)^2 (1 - \alpha) - 2 \left(\frac{C_0}{C_s} \delta\right) \alpha - 1,5 \left(\frac{\delta C_0}{C_s}\right)^2 \right] \quad [\text{IX-135}]$$

Równanie to przedstawia zmianę ciśnienia P jako funkcję stopnia konwersji.

h. Rozdział czasu przebywania w reaktorze. W reaktorze niektóre części strumienia przebywają krócej, lub dłużej od poprzednio określanego średniego czasu przebywania τ . Może to być spowodowane mieszaniem się cząstek płynu o różnym „wieku” (system mieszany), lub też profilem hydrodynamicznym (gdy mieszania nie ma) — np. przy ruchu laminarnym (system „segregowany”).

Pogląd na czas przebywania dają poprzednio poznane krzywe dynamiki mieszania (rozdz. II.h) uzyskane doświadczalnie przez nagły dodatek indy-

katora na wlocie i badanie zmian jego stężenia w czasie na wylocie z reaktora (rys. IX-26). Krzywa taka daje zależność prawdopodobieństwa przebywania $F(\tau)$ w zależności od czasu τ . Pole nad krzywą musi dać średni czas przebywania (średnia całkowita).

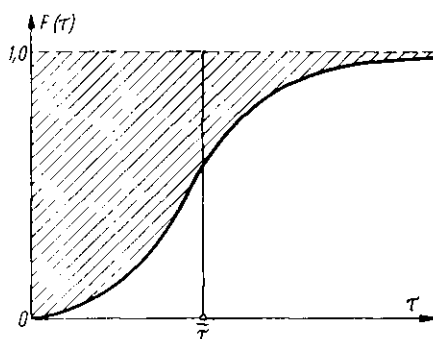
W przypadku pojedynczego reaktora z idealnym mieszaniem, krzywą taką opisywało równanie

$$\frac{y}{y_0} = 1 - e^{-\tau/\bar{\tau}} \quad [\text{IX-136}]$$

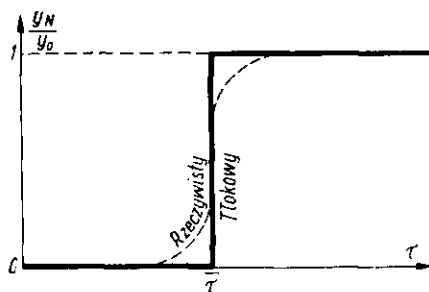
Natomiast dla baterii N reaktorów przy średnim czasie przebywania w całej baterii $\bar{\tau}$ aktualne jest równanie

$$\begin{aligned} \frac{y}{y_0} = 1 - e^{-N\tau/\bar{\tau}} & \left[1 + \frac{N\tau}{\bar{\tau}} + \frac{1}{2!} \left(\frac{N\tau}{\bar{\tau}} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \dots + \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{N\tau}{\bar{\tau}} \right)^{N-1} \right] \end{aligned} \quad [\text{IX-137}]$$

W równaniach tych y_0 oznacza stężenie indykatora na wlocie (wartość stała), zaś y — na wylocie (zmienna w czasie).



Rys. IX-26. Rozdział czasu przebywania w reaktorze



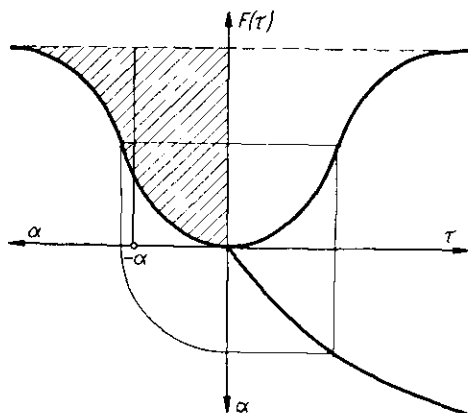
Rys. IX-27. Dynamika reaktorów

Charakter tych krzywych rozkładu czasu odpowiadających ostatniemu równaniu, przedstawia rys. (II-108). W przypadku nieskończonej liczby stopni otrzymamy linię schodkową odpowiadającą przepływowi tłokowemu. Jednakże nawet w niewypełnionym reaktorze rurowym zachodzą zwykle pewne odchylenia od przepływu schodkowego, co ilustruje doświadczalna krzywa dynamiki (rys. IX-27).

Wskutek rozdziału czasu przebywania różne części strumienia będą po wyjściu z reaktora miały rozmaite stopnie konwersji.

Znając zależność stopnia konwersji od czasu (dolna krzywa na rys. IX-28), można stąd określić krzywą rozdziału stopni konwersji, a stąd przez całkowanie znaleźć średni stopień konwersji. Procedura ta jest jednak słuszna dla przepływu segregowanego, lub reakcji I-go rzędu — ze względu na różną zmienność stężeń w zależności od charakteru przepływu.

Rys. IX-28. Średni stopień konwersji



i. Nieizotermiczna reakcja z idealnym mieszaniami. Ilość ciepła doprowadzoną (lub odprowadzoną) w reaktorze przedstawiało równanie [IX-22]

$$Q = \frac{n_A \cdot \alpha}{a} \Delta H_2 + \int_{T_1}^{T_2} C_{ps} dT \quad [\text{IX-138}]$$

gdzie ΔH_2 oznacza efekt cieplny reakcji w temperaturze odlotowej T_2 , zaś C_{ps} — ciepło właściwe substratów.

Ciepło przeniesione przez ściankę reaktora Q można przedstawić równaniem konwekcji

$$Q = k \left(\frac{t_2 - t_c}{W} \right) F \quad [\text{IX-139}]$$

gdzie F — powierzchnie grzejne, k — współczynnik przenikania ciepła, W — natężenie masowe przepływu strumienia reagentów, t_c — temperatura medium chłodzącego (lub grzejącego).

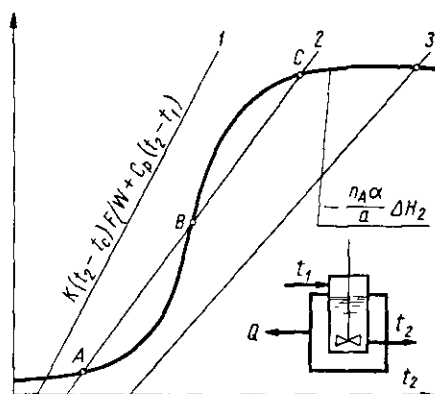
Zamiast całki w równaniu [IX-138] można dać iloczyn średniego ciepła właściwego C_{ps} , oraz zmiany temperatury ($t_2 - t_1$). Otrzymamy stąd równanie

$$-\frac{n_A \cdot \alpha}{a} \Delta H_2 = \frac{k(t_2 - t_c)F}{W} + \bar{C}_{ps} \cdot (t_2 - t_1) \quad (\text{IX-140})$$

Lewa strona tego równania oznacza ciepło wytworzone w wyniku reakcji chemicznej (na 1 kg reagentów, przy stopniu konwersji α), zaś prawa

strona to suma ciepła oddanego przez ściankę i uniesionego z produktami procesu.

Równanie to można rozwiązać graficznie (rys. IX-29). Wartość prawej strony ostatniego równania w zależności od t_2 przedstawia linia prosta pochyła. Wartości lewej strony równania można też przedstawić w zależ-



Rys. IX-29. Obliczenie temperatury reakcji z idealnym mieszanym

ności od t_2 . Od tej temperatury zależy bowiem efekt cieplny ΔH_2 , a również prędkość reakcji, a więc i stopień konwersji α . Wyniki obliczeń dają na wykresie krzywą, która dla reakcji odwracalnej egzotermicznej, może przechodzić przez maksimum.

Przecięcie obu linii daje szukaną temperaturę t_2 w reaktorze. W przypadku zbyt silnego chłodzenia (reakcji egzotermicznej) linia prosta ma położenie (1), co daje zbyt niską temperaturę reakcji, a stąd za niski stopień konwersji. Umiarkowane chłodzenie daje układ (2) z trzema punktami przecięcia (rys. IX-29). Stan B jest nietrwały, który może przejść w stan C, właściwy dla przebiegu reakcji, lub też A — odpowiadający tzw. „wygaszeniu reakcji”. Aby tego wygaszenia uniknąć proces rozpoczyna się przy wstępnym ogrzaniu, aby osiągnąć stan C zbliżając się od strony „prawej” (na wykresie). Przy słabszym chłodzeniu (3) nie zachodzi obawa wygaszenia, gdyż obie linie mają tylko jeden punkt przecięcia.

W szczególnym przypadku procesu nieizotermicznego, a mianowicie adiabatycznego, jest $Q = 0$, a więc równanie [IX-138] sprowadza się do postaci

$$-\frac{n_A \cdot \alpha}{a} \Delta H_2 = \bar{C}_{ps}(t_2 - t_1) \quad [\text{IX-141}]$$

Rozwiązanie tego równania tą samą metodą graficzną daje temperaturę t_2 panującą w reaktorze (reaktor autotermiczny).

j. Nieizotermiczny reaktor rurowy. Równanie różniczkowe dla odcinka reaktora o długości dL — podawało równanie [IX-24] mające postać analogiczną do równania [IX-140]

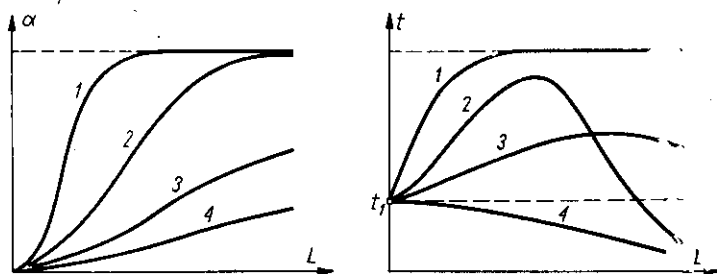
$$\frac{n_A}{a} \cdot \Delta H_t d\alpha + C_{p, \alpha, t} \cdot dt = k \frac{(t_c - t)}{W} B dL \quad [\text{IX-142}]$$

gdzie ΔH_t — to efekt cieplny reakcji w temperaturze panującej w rozpatrywanym miejscu reaktora zaś $C_{p, \alpha, t}$ — ciepło właściwe reagentów w tej temperaturze i dla stopnia konwersji α aktualnego dla danego miejsca, zaś B — to obwód rury reaktora.

Aktualne jest tu również ogólne równanie różniczkowe dla reaktora rurowego [IX-110]. Objętość różniczkowa reaktora dV_R , to iloczyn $(F \cdot dL)$ — gdzie F — przekrój rury. Molowe zaś natężenie przepływu A na wlocie do reaktora, a więc w stanie do którego odnosimy zmianę stopnia konwersji $d\alpha$, (lub dC/C_0), równe będzie (WC_{0A}/ϱ_0) gdzie ϱ_0 — gęstość gazu surowego na wlocie, zaś C_{0A} — stężenie molowe A na wlocie. Stąd równanie dla reaktora [IX-110] będzie miało następującą postać

$$r \cdot F \cdot dL = \frac{W \cdot C_{0A}}{\varrho_0} d\alpha \quad [\text{IX-143}]$$

Rozwiązanie obu równań [IX-142], [IX-143] odbywa się metodą numeryczną — gdyż zarówno efekt cieplny ΔH_t — zależy od temperatury t , zaś ciepło właściwe $C_{p, \alpha, t}$ — ponadto od stopnia konwersji. W tym układzie mamy 3 zmienne (t, α, L). W wyniku rozwiązania (np. na maszynach matematycznych) otrzymamy stąd temperaturę, jako funkcję długości reaktora $t = f(L)$, lub też stopień konwersji jako funkcję tej długości $\alpha = \varphi(L)$.



Rys. IX-30. Warunki w nieizotermicznym reaktorze rurowym

W przypadku reakcji adiabatycznej równanie [IX-142] sprowadza się do postaci

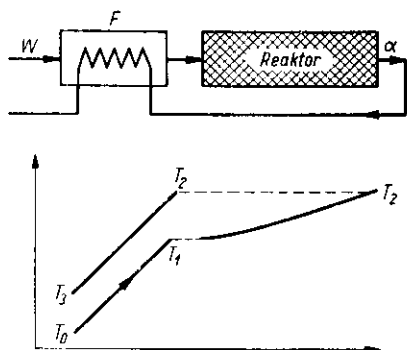
$$\frac{n_A}{a} \Delta H_t \cdot d\alpha + C_{p, \alpha, t} \cdot dt = 0 \quad [\text{IX-144}]$$

Daje ono wprost zależność między t i α . Stąd równanie [IX-143] daje możliwość określenia zależności α (a więc t) od L .

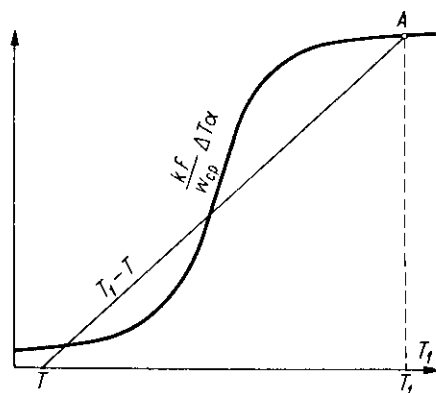
Wyniki tego rodzaju obliczeń dla procesu egzotermicznego dają wyniki charakteru przedstawionego na rys. IX-30. Krzywa 1 odnosi się do procesu adiabatycznego, 2 to przypadek słabego chłodzenia, 3 — umiarkowanego, zaś 4 — silnego chłodzenia.

Występują tu charakterystyczne maksima temperaturowe. W przypadku procesu egzotermicznego miałyby miejsce minima temperaturowe.

k. Reaktory autotermiczne. Podwyższona temperatura potrzebna do uzyskania wysokiego stopnia konwersji reakcji egzotermicznej, może być wytworzona kosztem ciepła tej reakcji. Uzyskuje się to przez odpowiednie sprzężenie wymiennika ciepła z reaktorem. Możliwe są dwa sposoby tego sprzężenia.



Rys. IX-31. Reaktor autotermiczny z osobnym wymiennikiem ciepła



Rys. IX-32. Obliczenie reaktora autotermicznego

Pierwszy z nich polega na umieszczeniu wymiennika przed reaktorem (rys. IX-31). Sama reakcja przebiega adiabatycznie. Wzrost temperatury strumienia podczas tej reakcji można określić za pomocą wyrażenia [IX-25]

$$T_2 - T_1 = \left(\frac{n_A}{a} \frac{\Delta H_2}{C_{ps}} \right) \alpha = \Delta T \cdot \alpha \quad [\text{IX-145}]$$

gdzie wyraz w nawiasie oznacza jednocześnie wzrost temperatury ΔT jaki miałby miejsce przy pełnej konwersji ($\alpha = 1$).

Dla wymiennika ciepła aktualne jest równanie

$$W C_p (T_1 - T_0) = kF (T_2 - T_1) \quad [\text{I-X146}]$$

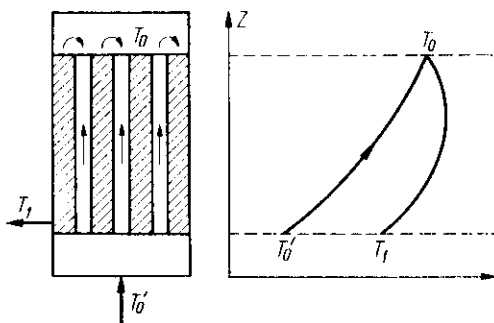
Ponieważ natężenie przepływu obu strumieni w wymienniku jest jednakowe, a ciepła właściwe bliskie, można przyjąć że zmiana temperatury każdego strumienia jest jednakowa. Stąd też wynika, że różnica temperatur strumieni w każdym miejscu jest niemal równa ($T_2 - T_1$).

Z równań [IX-145] i [IX-146] otrzymamy następujące wyrażenie:

$$T_1 - T_0 = \alpha \cdot \Delta T \cdot \frac{k \cdot F}{WC_p} \quad [\text{IX-147}]$$

Równanie to można rozwiązać graficznie w celu znalezienia temperatury u wlotu do reaktora T_1 . Lewej stronie ostatniego równania odpowiada na tym wykresie linia prosta. Przebieg krzywej, odpowiadającej prawej stronie można określić, opierając się na równaniach [IX-143],

Rys. IX-33. Reaktor z wewnętrzną wymianą ciepła



[IX-144] lub odpowiednich krzywych dla przemiany adiabatycznej. Wyniki obliczeń α jako funkcji temperatury wlotowej do reaktora T_1 (przy określonej długości reaktora, lub czasie przebywania) dają możliwość obliczenia prawej strony równania [IX-147].

Wartości takie można przedstawić na wykresie (rys. IX-32). Przecięcie A przedstawionych tam linii daje temperaturę T_1 na wlocie do reaktora. Temperatuty pozostałe obliczymy za pomocą podanych równań.

Drugi przypadek to wymiana ciepła w czasie reakcji (rys. IX-33). Ciepło dq pobrane przez strumień zagrzewany na odcinku dz wysokości rurek wynosi

$$dq = WC_p dT' + k(T - T') \frac{F}{L} dz \quad [\text{IX-148}]$$

gdzie W — natężenie przepływu strumienia, C_p — jego ciepło właściwe, T' — jego temperaturę, T — temperaturę strumienia drugiego (reagującego), F — powierzchnię grzejną, k — współczynnik przenikania ciepła, L — długość rurek.

Strumień reagujący oddaje ciepło

$$dq = WC_p dt + W \left(\frac{\Delta H \cdot n_a}{a} \right) d\alpha + kF(T - T') \frac{dz}{L} \quad [\text{IX-149}]$$

gdzie da — zmiana stopnia konwersji na odcinku dz reaktora.

Przyjmując równość ciepł właściwych obu strumieni mamy stąd równanie

$$C_p d(T - T') = - \left(\Delta H \frac{n_A}{a} \right) d\alpha \quad [\text{IX-150}]$$

Całkując to równanie otrzymamy stąd

$$T - T' = - \left(\frac{\Delta H \cdot n_A}{C_p \cdot a} \right) \alpha = - \Delta T \cdot \alpha \quad [\text{IX-151}]$$

gdzie wyraz w nawiasie ΔT — oznacza wzrost temperatury w procesie adiabatycznym przy zupełnej konwersji ($\alpha = 1$). Uwzględniając ostatni wynik w równaniu [IX-150] mamy stąd

$$\frac{WC_p}{kF} dT' = - \frac{\Delta T}{L} \alpha dz \quad [\text{IX-152}]$$

Całkowanie tego równania daje ostatecznie

$$T_0 - T'_0 = \bar{a} \cdot \Delta T \cdot \frac{kF}{WC_p} \quad [\text{IX-153}]$$

gdzie \bar{a} oznacza średnią całkową konwersji

$$\bar{a} = \int_0^L \alpha dL \quad [\text{IX-154}]$$

Rozwiązanie równania [IX-153] przeprowadza się metodą graficzną analogiczną jak to przedstawiono na rys. IX-32. Wartości lewej i prawej strony równania jako funkcje T_0 odpowiadają liniom na wykresie. Ich przecięcie daje temperaturę T_0 na początku reakcji.

1. Wybór reaktora. W przypadku procesu z reakcjami ubocznymi, lub wtórnymi przydatne jest pojęcie selektywności różniczkowej Ψ . Jest to stosunek równoważników molowych prędkości powstawania cennego produktu Q ($aA \dots qQ \dots$) do składnika A (Denbigh)

$$\Psi = \frac{r_q/q}{r_A/a} \quad [\text{IX-155}]$$

Gdy nie ma reakcji ubocznych, lub wtórnych jest $\Psi = 1$.

Równanie reaktora [IX-110] można napisać dla składnika A w następującej postaci

$$r_A dV_R = -q_0 dC_A \quad [\text{IX-156}]$$

Dla powstającego składnika Q jest natomiast

$$r_q dV_R = q_0 dC_Q \quad [\text{IX-157}]$$

Dzieląc te równania stronami mamy

$$\frac{dC_A}{dC_q} = -\frac{r_A}{r_q} \quad [\text{IX-158}]$$

Uwzględniając ten wynik w wyrażeniu [IX-155] otrzymamy

$$\psi = -\frac{dC_q}{dC_A} \left(\frac{a}{q} \right) \quad [\text{IX-159}]$$

Wydajność produktu Q była definiowana wyrażeniem [IX-11], co można przedstawić następująco:

$$\eta_q = \frac{C_0}{C_{A0}} \frac{a}{p} \quad [\text{IX-160}]$$

Stąd po uwzględnieniu wyrażenia [IX-159] wynika różniczka $d\eta_q$

$$d\eta_q = \frac{dC_q}{C_{A0}} \left(\frac{a}{q} \right) = -\psi' \cdot \frac{dC_A}{C_{A0}} = -\psi' d\alpha \quad [\text{IX-161}]$$

gdzie (dC_A/C_{A0}) to różniczka konwersji. Ostatecznie mamy po scałkowaniu wydajność produktu Q

$$\eta_q = \int_0^{\alpha_1} \psi' d\alpha \quad [\text{IX-162}]$$

A więc wydajność produktu żadanego η_p jest równa polu pod krzywą zależności ψ' od α .

W przypadku reaktora z idealnym mieszaniem selektywność ψ'_1 — odpowiada warunkom końcowej konwersji α_1 , czyli jest

$$\eta_q = \psi'_1 \cdot \alpha_1 \quad [\text{IX-163}]$$

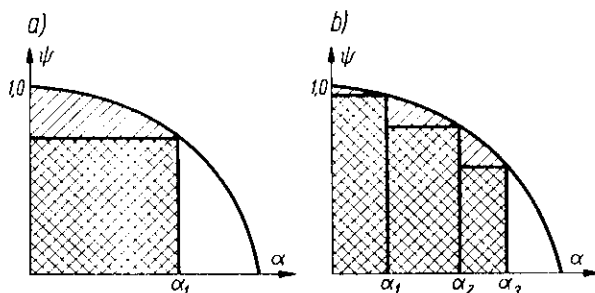
Jeżeli teraz ze zwiększeniem stopnia konwersji maleje selektywność ψ' (rys. IX-34a), wówczas wydajność η_q odpowiada polu pod krzywą malejącą w zakresie $0 - \alpha_1$.

Wartości końcowej α_1 odpowiada selektywność końcowa ψ'_1 . Pole pod prostą $\psi'_1 = \text{const}$ w zakresie $(0, \alpha_1)$ stosownie do [IX-163] oznacza wydajność w reaktorze z idealnym mieszaniem. Widoczne jest, że w tym przypadku lepsze wyniki osiąga się w reaktorze rurowym. Stąd też wy-

nika, że układ bateryjny (rys. IX-34b) daje wyniki lepsze niż pojedynczy reaktor—mieszadło, ponieważ zbliża się do warunków panujących w reaktorze rurowym. Łatwo stwierdzić, że dla takiej baterii

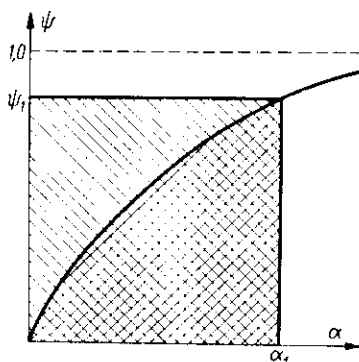
$$\eta_n - \eta_{n-1} = \Psi(\alpha_n - \alpha_{n-1}) \quad [\text{IX-164}]$$

co motywuje konstrukcję schodkową na wykresie.



Rys. IX-34. Kryteria wyboru reaktora

W przypadku gdy selektywność rośnie przy podwyższeniu stopnia konwersji (rys. IX-35) — z zakreskowanych pól wynika, że wydajność reaktora z idealnym mieszaniem jest znacznie większa niż wydajność Q w reaktorze rurowym. Stąd reaktor z idealnym mieszaniem będzie tu miał przewagę. Stosowanie baterii nie jest wskazane, gdyż spowodowałoby obniżenie wydajności zbliżone do reaktora surowego.



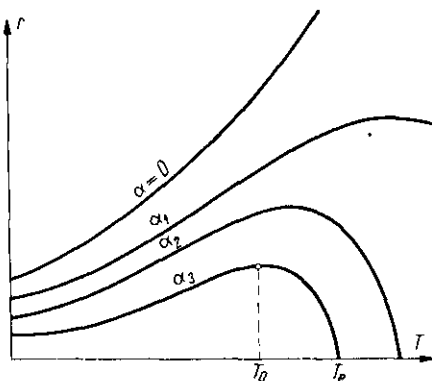
Rys. IX-35. Przewaga reaktora z idealnym mieszaniem

m. Optymizacja temperaturowa reaktora. W przypadku „odwracalnej” egzotermicznej reakcji typu $(aA + bB \dots \rightarrow pR + qQ + \dots)$ szybkość reakcji przedstawia równanie [IX-83]

$$r = k_1 C_A^a \cdot C_B^b - k_2 C_P^p C_Q^q = k_1 C_A^a C_B^b - \frac{1}{K_c} \cdot C_P^p \cdot C_Q^q \quad [\text{IX-165}]$$

Stężeniowa stała równowagi K_c dla reakcji egzotermicznej maleje ze wzrostem temperatury. Natomiast stała kinetyczna k_1 — rośnie ze wzrostem temperatury. Stąd wynika maksimum prędkości reakcji w optymalnej temperaturze i przy określonym stopniu konwersji (jako kryterium porównawcze) — jak to przedstawiono na rys. IX-36.

Rys. IX-36.
Optima temperaturowe
reakcji egzotermicznej



Maksimum prędkości reakcji przy określonym stopniu konwersji, a więc określonym składzie mieszaniny (w reaktorze z mieszaniem — odpowiadającym produktom), określa warunek

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_\alpha = C_A^a C_B^b \frac{dk_1}{dT} - C_P^p C_Q^q \frac{dk_2}{dT_2} = 0 \quad [\text{IX-166}]$$

Zależność stałych prędkości k_1 i k_2 określało równanie [IX-85], które można przedstawić w postaci

$$k = k_\infty \cdot e^{-E/RT} \quad [\text{IX-167}]$$

Po zróżniczkowaniu mamy stąd

$$\frac{dk}{dT} = \frac{k \cdot E}{RT^2} \quad [\text{IX-168}]$$

Uwzględniając ten wynik w równaniu [IX-166] mamy

$$\frac{C_P^p \cdot C_Q^q}{C_A^a \cdot C_B^b} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{T_0} \cdot \frac{E_1}{E_2} \quad [\text{IX-169}]$$

gdzie T_0 — optymalna temperatura (odpowiadająca maksimum prędkości).

Ale rozpatrywana mieszanina o stopniu konwersji α osiągnęłaby równowagę w temperaturze T_e , w której stała równowagi wynosiłaby

$$K_{c,e} = \frac{C_P^p \cdot C_Q^q}{C_A^a \cdot C_B^b} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{T_e} \quad [\text{IX-170}]$$

Stąd mamy zależność między stosunkiem współczynników prędkości w temperaturze T_0, T_e

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{T_e} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{T_0} \frac{E_1}{E_2} \quad [\text{IX-171}]$$

Uwzględniając zmienność k z temperaturą wyrażoną równaniem [IX-167], otrzymamy po przekształceniu temperaturę optymalną

$$T_0 = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}} \quad [\text{IX-172}]$$

Znając stopień konwersji produktów reaktora z mieszaniem, stąd skład produktów, można określić temperaturę T_e , w której produkty te byłyby w stanie równowagi. Znając energię aktywacji E_1 i E_2 obu reakcji ($aA + bB \rightarrow$), oraz ($pP + qQ \rightarrow$) znajdziemy stąd temperaturę optymalną T_0 , odpowiadającą maksimum prędkości reakcji, a więc minimum objętości projektowanego reaktora, lub też maksimum obciążenia reaktora danego.

Równanie [IX-172] można też stosować do kolejnych przekrojów reaktora rurowego z przepływem tłokowym. Zależność temperatur równowagowych T_e od stopnia konwersji można odczytać z wykresów entalpowych (rys. IX-6) — dla danego ciśnienia. Stąd uzyskuje się krzywą zależności T_e od α . Znając energię aktywacji dla każdej wartości T_e można obliczyć za pomocą równania [IX-172] optymalną temperaturę T_0 gwarantującą maksymalną prędkości reakcji.

Ponieważ stopień konwersji jest związany z długością reaktora, więc w zasadzie wynika stąd możliwość programowania temperaturowego reaktora rurowego, np. przez dzielenie na sekcje o różnych temperaturach ściany.

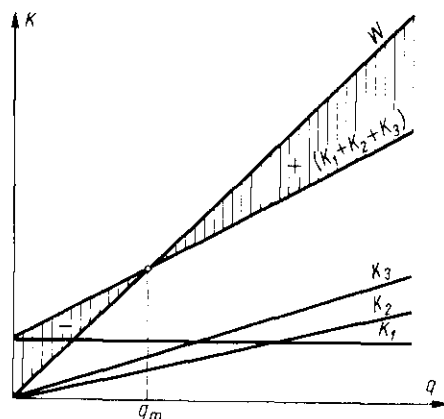
n. Ekonomia pracy reaktora. Ogólne koszty pracy reaktora, a stąd i kumulacja zależą od obciążenia reaktora surowcem q . Można określić roczne koszty stałe K_1 niezależnie od obciążenia reaktora, obejmujące koszty inwestycyjne, oraz obsługi niezależnej od produkcji (linia K_1 na wykresie rys. IX-37).

Drugi rodzaj to koszty zmienne K_2 proporcjonalne do wielkości produkcji, a więc i obciążenia reaktora — obejmują one robociznę, transport, energię, remonty, magazynowanie itp. Trzeci rodzaj kosztów K_3 — to koszty surowca, które będą też proporcjonalne do obciążenia reaktora.

Suma tych kosztów ($K_1 + K_2 + K_3$) daje linie kosztów całkowitych. Znając wydajności cennego produktu z reaktora, w zależności od jego obciążenia oraz wartość (cenę) jednostki tego produktu, można przedsta-

wić linię wartości W produktu w zależności od obciążenia reaktora. Różnica współrzędnych tych linii, oraz linii kosztów całkowitych daje zysk (kumulacja) roczny z reaktora (kreski pionowe na rys. IX-37).

Rys. IX-37. Ekonomika pracy reaktora



Widoczne jest, że występuje pewne minimalne obciążenie reaktora (q_m), poniżej którego reaktor pracuje ze stratą. Powyżej tego obciążenia reaktor pracuje z zyskiem (kumulacja), który wzrasta z dalszym podwyższeniem obciążenia.

LITERATURA DANYCH EMPIRYCZNYCH

1. Budenberg J.: *Ind. Eng. Ch.* **41**, 1345 (1949).
2. Vermeulen T.: *Chem. Eng. Progr.* **51**, 85 (1955).
3. Jakob M.: *Tr. Chem. Soc. Mech. Eng.* **60**, 384 (1933).
4. Leva M.: *Chem. Eng. Progr.* **44**, 511 (1948).
5. Brownell L. E.: *Chem. Eng. Progr.* **43**, 527, 601 (1947).
6. Rumpf H.: *Chem. Ing. Tech.* **30**, 144, 329 (1958).
7. Ciborowski J., Włodarski A.: *Chem. Eng. Sci.* **17**, 23 (1962).
8. Trawiński H.: *Chem. Eng. Tech.* **25**, 229 (1953).
9. Burak N.: *J. Soc. Chem. Ind.* **69**, 8 (1950).
10. Lewis W. K.: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1104 (1949).
11. Hoogendoorn C. J.: *Chem. Eng. Sci.* **9**, 265 (1959).
12. Krovelen D. W.: *Chem. Eng. Progr.* **46**, 29 (1950).
13. Pozin M. E.: *Piennyj sposob obrobotki gazow*, Leningrad 1955.
14. Smirnof N. J.: *Zurn. Prikl. Chem.* **26**, 110 (1953).
15. Vermeuben T.: *Chem. Eng. Progr.* **51**, 85 (1955).
16. Fowler F. C.: *Tr. Am. Inst. Ch. Eng.* **39**, 491 (1943).
17. Gilliland E. R.: *Ind. Eng. Chem.* **44**, 218 (1952).
18. Thodos G.: *A. J. Ch. E. J.* **1**, 165 (1955).
19. Lapple C. E.: *Ind. Eng. Ch.* **39**, 385 (1943).
20. Dodge B. F.: *Ch. Eng. Therm.* N. Y., 1942.
21. Lindsay L.: *Ind. Eng. Ch.* **42**, 1508 (1950).
22. Filipow L. P.: *Wiestn. Mosk. Univ (Ser. Fiz. Mat)* (2) **10**, (3) 37 (1955).
23. Neuman A. R.: *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **27**, 203 (1931).
24. Hottel N. C.: *Tr. Am. Just. Ch. Eng.* **38**, 531 (1942).
25. Tiller E. M.: *Ind Eng. Ch.* **34**, 773 (1942), 82, 456 (1956).
26. Hobler T.: *Ruch ciepła*, Warszawa 1959. PWT.
27. Ciborowski J., Roszak J.: *Chemia Stosowana* (1958), 305, 419 (1959) 15.
28. Carr N. L.: *Ind. Eng. Ch.* **43**, 1856 (1957).

SKOROWIDZ RZECZOWY

A

Absorpcja ciągła 600
 — ciągła wieloskładnikowa 613
 — czystego składnika 610
 —, interpretacja półki rzeczywistej 570
 —, określenie liczby półek 568
 — stopniowana 566, 567
 — wieloskładnikowa, obliczanie 572
 — — stopniowana 571
 —, wpływ ciśnienia 612
 —, — temperatury 611
 — z reakcją chemiczną 614
 — z recyrkulacją 600
 Adiabata nawilżania powietrza 631
 — równowagi absorpcyjnej 477
 Adiabaty na wykresie (t , X) 630
 Aktywność gazów rzeczywistych 234
 Analityczne obliczanie absorpcji 606
 Analiza pracy kolumny rektyfikacyjnej 510
 — sitowa 105
 — — w czasie mielenia 112
 — wymiarowa oporów 39
 Analogia Boeltera 590
 — Chiltona-Colburna 597
 — doświadczalna Chiltona-Colburna 360
 — Karmana 590
 — Marinelli 596
 — wnikania ciepła i pędu 358
 Analogie ciepła w ruchu burzliwym 594
 — masy w ruchu burzliwym 594
 — przepływu w ruchu burzliwym 594
 Aparat do destylacji molekularnej 621
 — Podbielniaka 623
 — wirujący do destylacji 623
 Aparaty mechaniczne do destylacji 623
 — wirówkowe Podbielniaka 628
 Atmosfera techniczna 20
 Atomizacja cieczy 199
 Automatyczna regulacja ciśnienia 22
 — — przepływu 81
 — — rektyfikacji 547
 Automatyzacja rektyfikacji 551

B

Barbotaż łańcuchowy 190
 — swobodny 189
 Bateria absorpcyjna 601
 — z recyrkulacją 601
 — z zasilaniem równoległym 602
 Bezwzględne obliczanie cięciw równowagi 493
 Bilans absorpcji 567, 600
 — — w chłodziarce 480
 — cieplny kolumny 505
 — — rektyfikacyjnej 504
 — — prostej destylacji 460
 — — reakcji 702
 — destylacji równowagowej 456
 — — w chłodziarce absorpcyjnej 479
 — ekstrakcji na wykresie trójkątnym 497
 — — przeciwprądowej 553
 — energetyczny przepływu 33
 — graficzny wyparki wielodziałowej 411, 412
 — jednej kolumny 542
 — materiałowy reakcji prostej 700
 — — — wyższego stopnia 701
 — na wykresie zmodyfikowanym 498
 — półki 511
 — — zasilanej 512
 — procesu 507
 — — z powrotem 561
 — przesiewania 106
 — suszenia adiabatycznego 662
 — wymiennika w chłodziarce 480
 — wyparki jednodziałowej 403, 404
 — — mechanicznej 405
 Bilansowanie reaktorów chemicznych 700

C

Centipiaz 24
 Charakter krzywych prędkości reakcji 724
 — przepływu burzliwego 44

Charakterystyka inżektora kilkustopniowego 95
 — — parowego 95
 — — kierunkowa atomizera 202
 — — mieszanina i mocy 108
 — — mocy pompy 71
 — — norm sit 104
 — — półki kapslowej 196
 — — — sitowej 196
 — — pomp odśrodkowych 70, 71
 — — pompy dyfuzyjnej 96
 — — — inżektorowej 95
 — — — olejowej 94
 — — — rotacyjnej 74, 75
 — — — tłokowej 74, 75
 — — wypływu gazu pod ciśnieniem 255
 — — zespołu pomp 97
 Charakterystyki czynników chłodniczych 279
 — — młyna 117
 — — pracy pomp 67
 — — wrzenia w rurkach 353
 Chłodzenie cieczy w zbiornikach 373
 — — gorącej wody 646, 647
 — — powietrza wilgotnego 636
 — — termoelektryczne 391, 392
 — — transpiracyjne 391
 Chłodziarka absorpcyjna 478
 Ciąg naturalny 82
 Ciecz inwertowana 183
 — — plastyczna Binghamana, własności 182
 — — wyczerpana 456
 Ciecze pseudoplastyczne 182
 Ciepło adsorpcji 488
 — — mieszania cieczy 447
 — — molowe gazu 224, 225
 — — parowania 239
 — — przemiany politropowej 269
 — — przy fluidyzacji 385
 — — rozcieńczania 398
 — — właściwe mieszanin gazowych 227
 — — — pary wodnej 227
 Ciśnienie dynamiczne 63
 — — statyczne 18, 63
 — — w osadzie 158
 — — w wirówce 175
 — — w zbiorniku ciał sypkich 110, 111
 Cykl dwufazowy 277, 278
 — — dwustopniowy 279, 289

Cykl Lindego, nieodwracalności 286, 287
 — — —, ulepszenia 288
 — — rzeczywisty Rankina 276
 — — z dochładzaniem 290
 Cyrkulacja cieczy w wyparce 352
 Czas opróżniania zbiornika 62
 — — przebywania cieczy w zbiorniku 64
 Częstkowe ciepło mieszania 449
 Czynnik emisyjny 328
 — — geometryczny 324, 325
 — — refrakcyjny 327

D

Definicja lotności składnika 441
 Deflegmacja równowagowa 457
 — — różniczkowa 461
 Desorpcja stopniowana 573
 — — —, obliczanie 573
 Destylacja 436
 — — azeotropowa 539, 540
 — — ciągła 617
 — — dwuskładnikowa 622
 — — ekstrakcyjna 538
 — — molekularna 620
 — — równowagowa 453, 456
 — — wielokrotna 501
 — — w kolumnie wypełnionej 617
 — — z parą wodną 461, 463, 464
 Destylacyjne wykresy entalpowe 446
 Dławienie 256
 Długości zastępcze kształtek 53
 Dyfuzja burzliwa 578
 — —, poprawka ciśnienia 580
 — — w cieczy, funkcja F 580
 Dyfuzyjność pędu 358
 Dynamika materiałów spójnych 110
 — — mieszania idealnego 214
 — — — przepływowego w wypełnieniu 218
 — — — przy przepływie rurą 216
 — — — w baterii zbiorników 215
 — — — w różnych układach 218
 — — — w zbiorniku 215
 — — reaktorów wypełnionych 736
 Dyskusja ekstrakcji przeciwpądowej 557, 558
 — — klasyfikacji hydraulicznej 125
 — — metody obliczania pól 516
 — — rektyfikacji 518

Działanie mieszaniny mrożącej 421
Dzwon powietrzny 76
Dżul 33

E

Efekt cieplny reakcji ΔH 705
— Joule-Thomsona 258
Efekty cieplne absorpcji 473, 476
— — adsorpcji 488
— kapilarne 148
— wlotowe 55
Efektywność mielenia 117
Ekonomiczna grubość izolacji 378
— średnica rury 59
Ekonomika pracy reaktora 746, 747
Ekspansja adiabatyczna powietrza wilgotnego 671, 674
— nieodwracalna 256
Ekstrakcja ciągła 624
— jednostopniowa 496
— pulsacyjna 628
— selektywna 562, 563
— stopniowana 551
— wielokrotna 551
— wielostopniowa 549
— z zastosowaniem powrotu 560, 561
Ekstrapolacja cięciw równowagi 492, 493
— prawa Raoult'a 472
Elektryczny regulator ciśnienia 23
Emisyjność pary wodnej 321
Energia kinetyczna 34
— objętościowa 34
— potencjalna 33
Entalpia gazu rzeczywistego 227, 228, 229
Entropia gazu rzeczywistego 231
— powietrza wilgotnego 669
Erg 33

F

Filtracja ciągła 166, 167
— dwustopniowa 162
— gazowa 168
— izobaryczna 161
— periodyczna 157
— pod stałym ciśnieniem 160
— przy stałej grubości warstwy 157

Filtracja, środki pomocnicze 166
— w wirówce 170, 171
— ze stałą prędkością 162
Fluidyzacja 155
—, wnikanie ciepła 386
—, współczynniki gaz-ziarna 387, 388
—, — ścianka-układ 387
Formuła barometryczna 19
Funkcja Karmana 360

G

Gęstość cieczy 224
— gazu rzeczywistego 220
— pary nasyconej 224
— powietrza 633
Gniotownik obiegowy 113
Górna linia operacyjna 511
Gradient hydrauliczny 195
— stężeń na półce 532
Graficzne metody procesu ługowania 500
Graniczna ilość rozpuszczalnika 558
Graniczny bilans ekstrakcji 496
Granulacja proszku 151
Grawitacyjne odpylanie gazów 126

H

Hydraulika pólek barbotażowych 194
Hydrocyklony 138
Hydrodynamika półki barbotażowej 194

I

Indeks mieszania 212
Intensywność mieszania 211
— przenikania ciepła 360
Interpelacja prawa Raoult'a 440
Interpretacja dyfuzji 575
— energii objętościowej 34
— flotacji 197
— półki rzeczywistej 531
— sprawności pólek 569
— syntezy gazowej 719
Inżektory parowe (smoczki) 96
— wodne (pompy ssawkowe) 96
Izobary cieczy i pary 447
— destylacyjne 436
— dla roztworów 396
— w bliskości stanu krytycznego 439

Izolacja cieplna 377
 — przed promieniowaniem 329
 Izoterma absorpcji gazowej 485
 — adsorpcji kondensacyjnej 486
 — cieczy dwuskładnikowej 445
 — dla kryształów uwodnionych 679
 — — — roztworu nasyconego 677
 — krystalizacji 416
 — równowagi suszarniczej 676
 Izotermiczny przepływ gazu 260
 Izotermy destylacyjne 435
 — dla roztworu 395
 — — — i pary 399
 — dwóch soli 433
 — mgły 656
 — — dla różnych ciśnień 672
 — na wykresie entalpowym 398
 — rozpuszczalności gazu 469
 — równowagi absorpcyjnej 485
 — roztworu rzeczywistego 441
 — układu o ograniczonej rozpuszczalności 450

J

Jednoczesne wytwarzanie i przewodzenie ciepła 304
 Jednostka techniczna lepkości dynamicznej 25
 Jednostki ciśnienia 20

K

Kierunki naturalne 86
 — — dla gazu 87
 — nienaturalne 87
 Kinetyczna teoria gazów 26
 Kinetyka ekstrakcji ciągłej 624, 625
 — procesów chemicznych 722
 Klasyfikacja hydrauliczna 123
 — w hydrocyklonie 135
 Klimatyzacja powietrza 629, 630, 642
 — sanitarna 651
 Kolumny rektyfikacyjne 503
 Koncepcja destylacji przeciuprądowej 502
 — kolumny rektyfikacyjnej 501
 — rektyfikacji 502
 Kondensacja i dławienie w chłodziarni 479

Kondensacja kropelkowa 355
 — pary 355
 — wieloskładnikowa 458
 Konwekcja 332
 — burzliwa 339
 — ciepła 334
 — naturalna 341, 342
 — przy wrzeniu cieczy 349
 — w komorach zamkniętych 344
 — wymuszona 339
 — — laminarna 340
 Koszt inwestycyjny 59
 — produkcyjny 59
 Krystalizacja 415
 — frakcjonowana 434
 — przechładzania 424
 — przez chłodzenie 425
 — — odparowanie 427, 428
 — — samoodparowanie 429
 — wielostopniowa 430
 — — z samoodparowaniem 431
 — w warniku z wymiennikiem ciepła 429

Kryteria podobieństwa 40
 — — konwekcji 337
 — porywania cieczy 195
 — prędkości gazu na półce 195
 — przepływu ustalonego 30
 — wyboru reaktora 744
 Krytyczne obroty wirówki 174
 Krzepnięcie 382
 — cieczy 382

Krzywe stałej wilgotności względnej 630
 Kształt ziarna 103

L

Lepkość 24
 — cieczy 27
 — dynamiczna 24
 — emulsji 29
 — gazów 25
 — gazu pod ciśnieniem 26
 — kinematyczna 24, 25
 — mieszanin gazowych 26
 — wody 28
 — zawiesin 29
 Liczba Eulera 40
 — Fouriera 336
 — Graetza 340

Liczba Grashoffa 342
— Hatta 599
— Nusselta 338, 351
— Pecleta 336
— Prandtla 296, 336
— Reynoldsa 40, 119
— Rittingera 117
— Schmidta 588
— Sherwooda 588
— Stanton'a 360, 372
Linia operacyjna 515, 517, 525, 526, 545
— — — przy zmiennej molowości 523
— prosta Duhringa 28
Linie Duhringa 238
— objętości wilgotnej 632
Lotność względna 441

L

Lamanie 113
Łączenie pompy dyfuzyjnej i olejowej 97
Ługowanie ciał stałych 499
— przeciwpądowe 564
— stopniowane 566

M

Maksimum wydajności komina 84
Manometr dwucieczowy 21
— komorowy 22
— różnicowy 21
— rurkowy 21
Masowa liczba Grashoffa 589
Materiał spójny 111
— sypki 111
Mechanizm ruchu laminarnego 42
Metoda Bancrofta 494
— Beckmana 494
— Clauda 291
— Coxa 238
— Duhringa 28, 29, 237
— graficzna obliczania absorpcji 603
— Lindego, skraplania gazów 284
— Margulesa 446
— Othmera 494
— pianowa 198
— porównawcza Duhringa 28
— prób i błędów 48
— przyrostów końcowych 645
— Seatchhardta 446

Metoda Thodosa 240
— Van Laara 473
Metody atomizacji cieczy 200
Metodyka obliczania oporów 47
Miana przewodnictwa cieplnego 294
Miara wartości sita 107
Mielenie w układzie otwartym 113
— — — zamkniętym 113
Mieszanie 208
— cieczy 208
— — i gazu 212
— — w rurze 213
— materiałów sypkich 107
— powietrza z parą 659, 661
— — — wodą 659, 661
— strumieni powietrza 658
— — — wilgotnego 657
—, zużycie mocy 209
Mieszaniny ciekłe 29
— mrozące 424
Minimalna praca chłodzenia 281, 282
— — skraplania 283
Minimum liczby półek 518
— powrotu 517
— — przy zmiennej molowości 523
Młyn koloidalny 116
— walcowy 115
Moc silnika w zależności od wysokości pompowania 69
Model fazowy dla dwóch soli 431, 432
Mokra granulacja 150
Mokre odemglanie gazu 203
— odpylanie gazu 203

N

Naczynia grubościennie, naprężenia 272
— —, — termiczne 273, 274
Naprężenia styczne 50
— — na ściance 50
Nateżenie przepływu na jednostkę szerokości ściany 57
— strumienia cieplnego 335
Nawilżanie powietrza z recyrkulacją 641
— z recyrkulacją 640
Newtona, równanie lepkości 182
Nieizotermiczny reaktor rurowy 739
Nieodwracalne chłodzenie powietrza 638, 639
Nieodwracalność procesu suszenia 672

Nieustalone przewodzenie ciepła 305
 — — — w płynie 367
 Niewłaściwe połączenie pomp 98
 Niuton 20

O

Obciekanie wypełnienia 147
 Objętości atomowe 578
 — — — molowe 578
 Obliczanie ekstrakcji ciągłej 627
 — — — przeciwpądowej 554
 — — — selektywnej 564
 — — — z powrotem 562
 — kolumn 617
 — kolumny przeciwpądowej 644
 — liczby jednostek przenikania masy 618
 — ługowania przeciwpądowego 565
 — — — półek rzeczywistych 569
 — — — w kolumnie 515
 — — — procesu suszenia 648
 — — — prostej destylacji 459
 — — — reakcji kaskadowej 728
 — — — reaktora autotermicznego 740
 — — — rektyfikacji periodycznej 529
 — — — równowagi absorpcyjnej 472
 — — — reakcji 708
 — — — stopni absorpcyjnych 566
 — — — przeciwpądowych 556
 — — — wysokości kolumn 623, 624
 — — — absorpcji wieloskładnikowej 614
 — — — równowagi destylacyjnej 440
 Odciąganie boczne 524
 Odpalanie elektrostatyczne 129
 — — — grawitacyjne 126
 — — — siłami bezwładności 127
 — — — ultradźwiękami 131
 — — — w cyklonie 127
 — — — skrubierze Venturiego 205
 Odstojnik do ciągłej sedymentacji 137
 Odwracalne chłodzenie powietrza 637
 Ograniczenia działania pompy dyfuzyjnej 96
 Ogrzewanie bezprzeponowe 524, 527
 — — — cieczy w zbiornikach 373
 — — — oporowe 389
 — — — pojemnościowe 390
 — — — promiennikowe 330
 Określanie stanów powietrza 646
 Określenie frakcji pozasitowych 105
 Określenie liczby półek 515
 — — — mocy pompy 68
 — — — optymalnego powrotu 519
 — — — powierzchni grzejnych 363
 — — — stopnia konwersji w równowadze 710, 711, 712
 — — — temperatury procesu 465
 — — — temperatur wylotowych w wymienniku 369
 — — — wilgotności krytycznej 691
 — — — wydajności pompy 73
 — — — wyparki mechanicznej 406
 Opadanie 180
 — — — grawitacyjne 121
 — — — zakłócone 132
 Opory ruchu burzliwego 44
 — — — laminarnego 42
 — — — przepływu 39
 — — — plastycznego 183
 — — — transportu poziomego 181
 Opór filtracyjny 155, 156
 — — — hydrauliczny 37
 — — — osadu ściśliwego 159
 — — — ośrodka 118
 Opóźnienie odległościowe 66
 — — — pojemności 66
 Opróżnianie zbiornika 93
 Optima pracy wymiennika 370
 — — — temperaturowe reakcji egzotermicznej 745
 Optymalna średnica rury 60
 Optymalne warunki pracy skraplacza 371
 Optymalny czas filtracji 165
 Optymalizacja temperaturowa reaktora 744
 Ośrodek pół-nieskończony, wykres 313
 Oznaczanie faz 493

P

Parametry pseudokrytyczne 27
 Parcie na powierzchnię wypukłą 19
 — — — w płynach 19
 Pełna charakterystyka określonego typu pompy 72
 Pierwsza zasada termodynamiki 35, 228
 Pneumatyczny regulator ciśnienia 23
 Podnośnik hydrauliczny 64
 Pojemność cieplna powietrza wilgotnego 629

- Pomiar ciśnienia 21
-- poziomu cieczy 64
-- próżni 98
-- przepływu 76
Pompa dyfuzyjna 96
-- odśrodkowa 70
-- o dwustronnym działaniu 76
-- rotacyjna typu trybikowego 74
Poprawki ciśnieniowe ciepła molowego 226
-- — entalpii 230
-- dla entalpii 233
Porowatość ładunku sypkiego 101
-- mieszanin 102
Powierzchnia międzycząsowa przy bar-
botażu 192
-- właściwa 100
Półka rzeczywista 515
-- teoretyczna 514, 515
Półki destylacyjne 503
-- kapslowe 571
Praca przemiany politropowej 269
-- rozdzielania odwracalnego 508
-- techniczna sprężania 263
Prawo Beera 319, 695
-- Henry'ego 282, 444, 471, 473, 475
-- Lamberta 323
-- Lewisa i Randala 475
-- Kelvina 347, 676
-- Kirchhoffa 317
-- Pascala, zastosowanie 17
-- przenikania masy 574
-- Raoulta 468, 474, 510
-- rozdziału 489
-- Stokesa 119
-- Stefana 316
-- Wiena 315
Prędkość absorpcji 615
-- krystalizacji 421
-- krytyczna fluidyzacji 152
-- liniowa wypływu 61
-- masowa odpływu 32
-- — strumienia 29
-- nagromadzenia 32
-- objętościowa przepływu 30
-- opadania w zależności od średnicy
kul 123
-- osadzania w wirówce 177
-- przepływu 29
-- suszenia 679, 680, 692
Prędkość tworzenia się kryształów 421
-- w miejscu zwężenia strumienia 78
-- — otworze diafragmy 79
-- wypływu 61
-- wzrostu kryształów 421
Prężność par nad roztworami 395
-- pary nasyconej 236
Problem dynamiki procesowej 66
Problemy procesów ciśnieniowych 263
-- reaktorów chemicznych 700
-- wymiany ciepła 360
Proces dławienia 256
-- ekstrakcji 489
-- ługowania 499
-- — soli 425
-- periodyczny 530
-- pianowy 198
-- rozdzielania soli przez krystalizację 435
-- z azeotropem potrójnym 540
-- — dogrzewaniem kotła 465
-- — dwoma wymiennikami 507
-- — niepełnym wysyceniem 466
-- — wymiennikiem ciepła 506
Procesy chłodnicze 275
-- cieplne 293
-- dynamiczne w układach niejedno-
rodnych 100
-- między gazem i cieczą 189
-- natury kinetycznej 574
-- przemian fazowych 395
-- ruchu ciał stałych w płynach 118
-- sorpcyjne (równowagi) 470
-- stopniowane 501
-- suszarnicze 629
-- wirówkowe 169
-- z fazą stałą rozdrobnioną 100
Profile hydrodynamiczne przy klasy-
fikacji 126
Promieniowanie 332
-- ciał rzeczywistych 317
-- ciała czarnego 315, 316
-- cieplne 315
-- gazów 318
-- między powierzchniami czarnymi 322
-- w piecu 326
Prosta destylacja azeotropowa 538
-- — różniczkowa 458, 459
Prostokątny trójkąt dla równowag eks-
trakcyjnych 490

Próba wodna 17
 Próżniomierz rtęciowy 98
 Próżniomierze 98
 Przebieg reakcji złożonej 702, 703, 704
 — sedymentacji 135
 Przechładzanie odcieku 526, 529
 Przeciwny skład destylatu 460
 Przeciwprądowe nawilżanie powietrza 642, 643
 Przeciwprądowy przepływ dwóch cieczy 207
 Przekształcenie wykresu równowagi 490
 Przeliczanie ciepła procesu 505
 Przemiany na wykresie (pV) 241
 Przemysławanie osadu 163
 Przenikanie ciepła 361
 — masy między fazami 584
 — —, przypadki ważniejsze 590
 — —, równanie doświadczalne 582
 — —, — różniczkowe 581
 Przenikliwość promieniowania 331
 Przepływ dla żadanego podgrzania 372
 — dwufazowy 187
 — —, — przez wypełnienie 142, 143
 — —, — jednokierunkowy 32
 — —, — mieszający cieczy i gazu 187
 — —, — mieszany 92
 — —, — na zewnątrz rurek 58
 — —, — nieizotermiczny 51
 — —, — plastyczny 182
 — —, — płynów jednorodnych 17
 — —, — przewodem niekołowym 52
 — —, — ustalony 30
 — —, — w poprzek pęku rur 58
 — —, — wzdłuż ściany płaskiej 57
 Przepływy dwufazowe 178
 — gazowe 252
 — przez wypełnienie 138, 139
 — różnorodowe 524
 Przeponowe chłodzenie powietrza 661, 663
 Przepuszczalność wypełnienia 141
 Przewodnictwo burzliwe 595
 — ciał stałych 295
 — cieplne cieczy 299
 — —, — gazów 296
 — — —, — pod ciśnieniem 297
 — pary wodnej 298
 — prostej rury 90
 — próżniowe 89

Przewodnictwo różnych elementów 91
 Przewodzenie ścian wielowarstwowych 302
 — w prostych układach 299
 Przykład stałej selektywności 498
 Puaz 24
 Pulsacja 180

R

Reakcja kaskadowa 728
 — —, — periodyczna 725
 — —, — półperiodyczna 730
 — —, — wielostopniowa 717
 — —, — z idealnym mieszaniem 726
 — —, — —, — wymianą ciepła 717
 Reaktor autotermiczny 740
 — —, — baterijny (kaskadowy) 727
 — —, — ciągły z mieszaniem idealnym 726
 — —, — periodyczny 725
 — —, — półperiodyczny 730
 — —, — rurowy 731
 — —, — z wewnętrzną wymianą ciepła 741
 Regeneracja ciepła 378
 — —, — rozpuszczalnika 559
 Regulacja automatyczna procesów cieplnych 392
 — —, — na odpływie 81
 — —, — poziomemu cieczy 64
 — —, — przepływu 76, 81
 Regulator hydrauliczny 23, 24
 — —, — proporcjonalno-kierunkowy 66
 Regulatory pneumatyczne 22
 — —, — proporcjonalne 66
 — —, — samoczynne 22
 Reguła Lewisa i Randalla 443
 — —, — przeliczania ciepła 401
 — —, — wykresu do określania ciepła 660
 Reguły wykresu entalpowego 400
 — —, — —, — trójkątnego 431
 Rektyfikacja 501
 — —, — periodyczna 528, 530
 — —, — wieloskładnikowa 542
 — —, — z pompą cieplną 548
 Rotametr 80
 Rozdrabnianie ciał stałych 112
 Rozdział czasu przebywania w reaktorze 735
 — —, — kropli w strumieniu 201
 Rozdzielanie odwracalne 509

- Rozkład cieczy wirowych 169
— — w wypełnieniu 143
— prędkości przy wytłaczaniu 185
— stężeń w osadzie 136
— temperatur w płycie 307
— — — — —, metoda graficzna 311, 312
Rozpuszczalność dwóch soli o wspólnym jonie 434
— gazów pod ciśnieniem 473
— — w cieczy 470
— lodu 415
— małych kryształów 420
— soli 415
Rozrywanie 113
Roztwory dwóch soli 432
Równanie analogii doświadczalnej 36
— — Arnolda 578
— — Baczyńskiego 29
— — Barrata 299
— — Beattie-Bridgmana 221
— — Bernoulliego 35, 36, 38, 61, 63, 67, 76, 80, 83, 261
— — bilansu energii 33
— — — dla przepływu 35
— — — ciągłości strumienia 32
— — Clausiusa-Clapeyrona 239, 468
— — Cox Antoine'a 237
— — Darcy-Weisbacha 41, 49, 50, 58, 140, 733
— — dla płynu rzeczywistego 36
— — Duhema 443, 444
— — dyfuzji 574
— — — z reakcją chemiczną 598
— — Fanninga 41
— — Fouriera 293, 358
— — Freundlicha 486
— — Giacalone 239
— — Gillilanda 544
— — Kirchhoffa-Fouriera 337, 358
— — konwekcji ciepła i masy 595
— — Knudsena 90
— — Kruszewskiego 476
— — Langmuira 486
— — lepkości 24
— — — Newtona 24
— — linii operacyjnej 512, 690, 691
— — Löffa 380
— — Naviera-Stokesa 37, 38, 336, 358
— — Nusselta 356
— — oporów Darcy-Weisbacha 41
Równanie Plancka 315
— — podstawowe izotermie 397
— — Poiseilla 43, 92, 140
— — prawa Raoult'a 441
— — prędkości filtracji 159
— — przenikania masy 586, 587, 620, 641
— — przewodzenia 293
— — równowagi absorpcyjnej 483
— — — ekstrakcyjnej 490
— — różniczkowe konwekcji 336
— — — przewodzenia nieustalonego 305
— — Sutherlanda 25, 296
— — Wilke'go 579
— — Van der Waalsa 240, 445
— — Van Laara 445, 446, 454, 455
Równoległe połączenie pompy 73
Równowaga absorpcji z reakcją chemiczną 481
— — absorpcyjna 470
— — adsorpcyjna 486
— — adsorpcji dwuskładnikowej 486
— — dla ługowania 499
— — ekstrakcyjna 488
— — — na trójkącie 490
— — suszarnicza 675
— — układów z azeotropem 438
— — w procesach chemicznych 706
Różne sposoby rozdrabniania 112
— — sposoby ułożenia kul 101
— — typy zbiorników 62
Ruch burzliwy 41
— — ciało sypkich w bębnie obrotowym 108
— — — ciepła przy suszeniu 675
— — — kropli cieczy w cieczy 206
— — masy przy suszeniu 675
— — turbulentny 41
Rurka spiętrzająca 76
— — wodowskazowa 64
- ## S
- Samoczynna regulacja poziomu cieczy 65
Samoczynne regulatory ciśnienia 23
Samoczynny regulator hydrauliczny 22
Saturacja efektywna, wykładnik 144
—, określenie 144
Saturacje wypełnienia 143
Schemat absorpcji z reakcją chemiczną 615

- Schemat destylacji ekstrakcyjnej 535
 — — — wieloskładnikowej 541
 — odwadniania spirytusu 540
 — prostej ekstrakcji 496
 — przenikania masy 584
 — regeneracji ciepła 381
 — regulacji ciśnienia 23, 24
 — rozcieńczania 397
 Sedymentacja 134, 135
 — zawiesiny gęstej 136
 Selektywność rozpuszczalnika 497
 Separacja w wirówkach 172, 173
 Siła ciągu 83
 Siły powierzchniowe 17
 Simpleks liniowy 40
 Siła normalne 105
 — Tylera 105
 Skruber Venturiego 205
 Spadek ciśnienia w wyparce 404
 Specjalne metody chłodzenia 388
 — — ogrzewania 388
 Spływanie warstewkowe cieczy 55
 Sprawdzenie obliczenia wyparki 407
 Sprawność chłodnicza 481
 — elektrofiltru 130
 — półek 533
 — absorpcyjnych 570
 — przesiewania 107
 — sita 106
 Sprężanie adiabatyczne 266
 — izotermiczne 264
 — politropowe 267
 — wielostopniowe 271
 — — wpływ przestrzeni szkodliwej 269
 Stała prędkości reakcji 722
 — rozdziału 489
 — równanie Van der Waalsa 240
 — równowagi w gazach 706
 — Sutherlanda 25, 26, 578
 Stale filtracyjne 160
 — — krytyczne ważniejszych gazów 240
 — — w równaniu Beatie-Bridgmana 220
 — Van Laara 495
 Stany graniczne ekstrakcji 558
 — powietrza suszonego współprądowo 651
 Stoks 25
 Stopień kondensacji 462
 — konwersji w kaskadzie 730
 — oddestylowania 460
 Stopień przechłodzenia 423
 — — przesycenia 423
 — — rozdrabniania 113
 Stopnie ekstrakcji selektywnej 563
 Straty ciśnienia gazu w mokrym wypełnieniu 145
 — — ciśnienia na zwężce 79
 — — — przy barbotażu 193
 — — w reaktorze rurowym 733
 — — temperaturowe w wyparce 408, 409, 410
 Strefa burzliwa 45
 — — laminarna 44
 Suszarki z wkładem pracy 674
 Suszenie adiabatyczne 664
 — — fluidyzacyjne 697
 — — materiałów ziarnistych 686, 687
 — — olejami 699
 — — opadowe 698
 — — pneumatyczne 698
 — — pojemnościowe 696
 — — powietrza 647, 648
 — — promiennikowe 694, 696
 — — próżniowe 693
 — — przeciwprądowe 688
 — — pulsacyjne 699
 — — rozpryskowe 698
 — — roztworami 649
 — — rzutowe 698
 — — ultradźwiękami 698
 — — w bębnach obrotowych 698
 — — wielostopniowe 665, 666
 — — współprądowe 692
 — — z ogrzewaniem wewnętrznym 665
 — — — parą wodną przegrzaną 699
 — — — recyrkulacją 666, 667
 — — — regeneracją ciepła 667
 Synteza z dodawaniem stopniowym składnika 721
 Szczególne przypadki przewodzenia 304
 Szczegółowe rodzaje przepływów 51
 Szeregowie połączenie pomp 74
 Szybkość reakcji 722
 S
 Ścieranie 113
 Ścinanie 113
 Średnia prędkość liniowa 30
 Średni stopień konwersji 737
 — — współczynnik wnikania ciepła 335
 Średnica zastępcza ziarn 102

T

- Technika próżniowa 89
- Temperatura inwersji, wykres 259
- Temperatury kondensacji w suszeniu sublimacyjnym 694
- mieszanin mrozących 424
- Termodynamika suszenia 662
- Tępnienie 382
- Tor 21
- Transport hydrauliczny 186
- pneumatyczny 178
- — poziomy 181
- —, strata ciśnienia 180

U

- Uderzanie 113
- Ultrawirówka 177
- Układ entalpowy (i, x) 653
- z ekstrakcją stałego składnika 492
- Układy wieloskładnikowe 453
- z ograniczoną rozpuszczalnością 450
- Uogólniony wykres aktywności 236
- — gęstości 223

W

- Wakumetr Me Leoda 98
- Wakumetry oporowe 99
- Warstwa buforowa 44
- syпка, rozkład cieczy nieruchomej 148
- Wartości λ dla ciał stałych 295
- Warunki suszenia fluidyzacyjnego 697
- — pojemnościowego 697
- Wektor prędkości bezwzględnej 70
- — obwodowej 70
- Wewnętrzny obieg w kolumnie 512
- Wielkość próżni w układzie 82
- Wielostopniowe samoodparowanie 414
- Wilgotność krytyczna 682
- — przy suszeniu dyfuzyjnym 683
- względna powietrza 629
- Wirówka destylacyjna 623
- gazowa 173
- , naprężenie w ścianie 175
- , niebezpieczny region obrotów 174
- , rozkład cieczy 169
- , wygięcie wału 174

- Własności fazy fluidalnej 154
- gazów pod ciśnieniem 220
- osadu 158
- Właściwe połączenie pomp 98
- Wpływ ciśnienia na izobary 448
- — — równowagę 438
- — — — absorpcyjną 472
- — — skład azeotropu 439
- emisyjności powierzchni czynnych 328
- obniżenia paleniska 85
- stanu surówki na minimum powrotu 518
- stężenia na sedymentację 135
- temperatury na równowagę absorpcyjną 472
- zwilżalności powierzchni 348
- Wrzenie cieczy 346
- — w rurkach 352
- warstewkowe 354
- z cyrkulacją wymuszoną 354
- Współczynnik dyfuzji wilgotnej 684
- Fanninga 42
- oporu 47, 359
- oporów dla przepływu przez wypełnienie 141
- — przepływu nieizotermicznego 52
- oporu ruchu burzliwego 45
- Poissona 273
- przenikania ciepła 363
- — masy 692
- suszarniczy 682
- — suszenia dyfuzyjnego 685
- ściśliwości 222
- — osadu 158
- wnikań ciepła 339
- — masy 583
- Współczynniki aktywności 442
- α dla związków normalnych 78
- λ — brył niekulistych 120
- dyfuzji 577
- konwekcji naturalnej 344
- n dla różnych materiałów 101
- oporu ośrodka dla kul 120
- wnikań ciepła przy wrzeniu 350
- Współrzędne linii operacyjnej 522
- Współprądowy proces nawilżania powietrza 649
- — suszenia powietrza 648

Wydajność cyklu filtracyjnego 165
 — wymrażania 670
 Wydajności pompy w danym układzie 73
 Wykres adsorpcji dwuskładnikowej 487
 — destylacji ekstrakcyjnej 537
 — dla ciągłej ekstrakcji 623
 — — powietrza wilgotnego ($S-X$) 670
 — entalpowy Bosnjakowica 714
 — — —, zasada 714, 720
 — — — krystalizacji 417
 — — — (S, X) 671
 — — — z fazą parową 425
 — fazowy absorpcyjny 3-składnikowy 484
 — dla krystalizacji 416
 — — — (t, X) 632
 — — — (i, S) 248
 — — — (i, S), izobary 249
 — — — (i, S), krzywe graniczne 248
 — — — (i, S) praca sprężania izotermicznego 265
 — — — indikatora 270
 — — — krystalizacji lotnej soli 426
 — — — (P, q) 250
 — — — (p, V) 241, 242
 — — — półek rzeczywistych 534
 — — — przewodzenia nieustalonego w płycie 310
 — — — rektyfikacji wieloskładnikowej 543
 — — — sprawności O'Connella 533
 — — — suszarniczy (i, x) 652
 — — — (T, i) 251, 252
 — — — (T, S) 244
 — — — (T, S), izentalpy 246
 — — — (T, S), izobary i izochory 245
 — — — (T, S), krzywe graniczne 245
 — — — (T, S), linia inwersji 260
 — — — (T, S), określenie ciepła 247
 — — — (T, S), praca sprężania izotermicznego 265
 — — — (T, S), zakres cieczy i pary 244
 — — — uogólnionych kryteriów zalewania 146
 Wykresy analizy siłowej 105
 — — — entalpowe dla roztworów 396
 — — — — układów z solą uwodnioną 419
 — — — fazowe ciecz-para 436, 437
 — — — ekstrakcyjne 489
 — — — krystalizacji 415

Wykresy termodynamiczne 241
 Wymrażanie par przez mieszanie 668, 669
 Wypadkowa sił lepkości 43
 Wypadkowe naprężeń ciśnieniowych i termicznych 275
 Wyparka, metoda graficzna obliczania 410
 Wyparowanie wielostopniowe 407, 408
 Wpływ cieczy pod ciśnieniem 63
 — — — ze zbiornika 61
 — — — gazu przez dyszę 256
 Wyrównanie prędkości 54
 Wysokie prędkości przepływu 345
 Wysokość równoważna półki teoretycznej HETP 619
 — ssania 68
 — — — cieczy 66
 Wysyp dla materiału ziarnistego 110
 — — — ze zbiornika 111
 Wytłaczanie cieczy plastycznej 184
 Wytłaczarka do cieczy plastycznych 185
 Względna ilość pozostałości na sicie 107
 — — — przesypu 107
 Wzór Kirschbauma 353
 — — — Riedela 239
 — — — Watsona 239
 — — — Webera 299

Z

Zakłócenia fluidyzacji 153, 154
 Zakres komfortu 651
 — — — mgły na wykresie (i, x) 654
 — — — niskich temperatur 657
 — — — proporcjonalności 65
 — — — pulsacji 181
 — — — temperatur destylacji 464
 Zakresy ekstrakcji pulsacyjnej 628
 Zalewanie wypełnienia 146
 Zależność liczby półek od powrotu 519
 — — — saturacji od poziomu 150
 Zasada automatycznej regulacji zagrzewaczy 393
 — — — barbotażu 189
 — — — ciągu naturalnego 82
 — — — cyklu chłodniczego Carnota 275, 276
 — — — Clauda 291
 — — — Lindego 285

- Zasada cyklu Rankina 277
- destylacji molekularnej 620
 - elektrofiltru 129
 - ekstrakcji przeciwwądowej 552, 554
 - fluidyzacji 152
 - inżektora 95
 - klasyfikacji hydraulicznej 124
 - łamacza szczękowego 114
 - mokrego odpylania 203
 - pompy mamutowej 88
 - prasy hydraulicznej 17
 - psychrometru 633, 634, 635
 - zwężki pomiarowej 78
- Zasady automatycznej regulacji wy-
- parki 412, 413
 - flotacji 196, 197
 - kinetyki chemicznej 722
- Zasady konwekcji ciepła 334
- Zatężenie przez samoodparowanie 413, 414
- Zawartość ciepła w płynie 309
- Zdolność ssąca kapilar 156
- Zgniatanie 113
- Zjawisko Leidenfrost 350
- Zmiana molowości 701
- Zmiany przekroju i kierunku 52, 53
- Zmienna molowość 520
- Zmodyfikowany czynnik kształtu 145
- wykres oporów ośrodka 122
 - — współczynników oporu 49
- Związek między ciepłami przemiany 402
- Związki między ciepłami rozpuszczania 418