

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ И
МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В
ГЕТЕРОФАЗНЫХ СРЕДАХ**

Под общей редакцией
д.т.н., профессора А. Г. Липина

Иваново 2009

УДК 66.02

Интенсификация тепловых и массообменных процессов в гетерогенных средах: монография / под ред. А. Г. Липина; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2009. - 164 с. ISBN 978-5-9616-0318-7

Монография обобщает работы, выполненные на кафедре процессов и аппаратов химической технологии в направлении, одним из основателей которого явился В.Н. Кисельников, «Разработка аппаратов интенсивного действия для проведения процессов сушки, грануляции, полимеризации и кристаллизации».

Приведены обзоры результатов исследований, направленных на создание научных основ методов интенсификации тепловых и массообменных процессов в гетерогенных средах. Целью работ являлась разработка новых конструкций аппаратов для сушки и термообработки материалов, совершенствование аппаратурно-технологического оформления получения гранулированных продуктов, водорастворимых акриловых полимеров и ряда фармацевтических препаратов.

Книга предназначена для научных и технических работников, а также аспирантов и студентов, работающих в области процессов и аппаратов химической технологии.

Рецензенты: доктор технических наук С. П. Рудобашта (Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина); доктор технических наук В. А. Падохин (Институт химии растворов РАН)

ISBN 978-5-9616-0318-7

© ГОУВПО Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2009

100 летию
со дня рождения
Кисельникова В.Н.
посвящается



Валентин Николаевич Кисельников

(1909 – 1999)

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА В.Н. КИСЕЛЬНИКОВА

Почетный химик СССР, доктор технических наук, профессор Валентин Николаевич Кисельников более 65 лет своей жизни отдал науке и химико-технологическому институту (академии, университету).

Он родился 24 июля 1909 г. в г. Иваново. После окончания в 1931 году Ивановского химико-технологического института поступил в аспирантуру на кафедру органических красителей и полупродуктов, и в 1937 году им была защищена кандидатская диссертация.

В 1939 году он возглавил кафедру общей химической технологии. В суровые годы войны Валентин Николаевич читал курс по теории и технологии взрывчатых веществ и проводил научную работу по этой теме.

С 1947 по 1948 год по предложению Главного управления вузов занимался организацией работы кафедры «Процессы и аппараты» вновь открытого Ярославского технологического института. В 1952 году под его руководством была организована в качестве самостоятельного подразделения кафедра «Процессы и аппараты химической технологии» ИХТИ, создана лаборатория, которая по своей оснащенности и качественному исполнению установок не уступала лабораториям ведущих вузов страны. Им подготовлены учебные и методические пособия и указания, изданы лекции, по которым учились и учатся тысячи студентов.

В 1972 году В. Н. Кисельниковым была защищена докторская диссертация «Исследование процессов грануляции минеральных удобрений и комбинированных методов сушки во взвешенном слое». Он автор более 300 научных работ, опубликованных в журналах и сборниках, свыше 50 авторских свидетельств и четырех зарубежных патентов, соавтор монографии «Применение методов теории теплопроводности для моделирования процессов конвективной сушки». Под его руководством было выполнено и защищено более 40 кандидатских диссертаций. Немало специалистов в области процессов и аппаратов, докторов наук, профессоров считают его своим учителем. 9 лет Валентин Николаевич возглавлял Специализированный совет по защите кандидатских диссертаций, в котором было защищено более 80 работ.

Большая научная, педагогическая и общественная работа Валентина Николаевича Кисельникова была отмечена правительственными наградами: двумя орденами «Знак Почета» и медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941 - 1945 годов». Он является Почетным гражданином города Иванова. За долголетнюю безупречную работу и большой вклад в дело подготовки квалифицированных специалистов для химической промышленности его имя занесено в Книгу Почета министерства химической промышленности.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная монография отражает работы, выполненные на кафедре процессов и аппаратов химической технологии в направлении, сформированном в 1960-1970-е годы под руководством Валентина Николаевича Кисельникова и связанном с теорией и практикой разработки аппаратов интенсивного действия для проведения процессов сушки, грануляции, полимеризации и кристаллизации. Это направление включало в себя несколько крупных научно-исследовательских тем, имевших важное теоретическое и прикладное значение в химической технологии. Все исследования проводились в соответствии с координационными планами важнейших научно-исследовательских работ Государственного комитета по науке и технике и Академии наук.

Основные работы связаны с интенсификацией процессов тепло- и массообмена. Теоретические и экспериментальные исследования гидродинамики двухфазных потоков, тепло- и массообмена во взвешенном состоянии широко известны в нашей стране и за рубежом. Результаты исследований в этой области и сейчас широко цитируются в отечественной и зарубежной литературе.

С начала 1960-х гг. проводились исследования по сушке и термообработке различных материалов. Так, по тематике Заволжского химзавода изучались процессы сушки различных пастообразных материалов в комбинированных сушилках и разработаны непрерывные методы получения пигментов и сульфаниловой кислоты. Большая группа конструкций оригинальных сушильных аппаратов для сушки сыпучих материалов, обеспечивающих высокое качество продуктов, процессы пылеулавливания в этих сушилках и улучшенные технико-экономические показатели процесса сушки была разработана для Дзержинского ПО «Оргстекло». Ряд этих аппаратов был внедрен в производствах суспензионных полимеров, сульфата аммония, симазина. Были разработаны теоретические основы процесса сушки и термообработки в комбинированных сушилках и их инженерные методы расчета. Разработаны и внедрены на Буйском химическом заводе комбинированные циклонные аппараты для сушки технической буры, цинко-фосфатных шламов и установки для сушки и обжига основного карбоната магния. Новизна технических решений подтверждена более чем 30 авторскими свидетельствами на изобретения.

Параллельно на кафедре ПАХТ развернулись работы по исследованию процессов получения гранулированных минеральных удобрений в аппаратах кипящего слоя. При разработке теоретических основ процесса грануляции минеральных удобрений с применением аппаратов кипящего слоя использовался комплексный подход к анализу

сложных химико-технологических систем, базирующийся на методе математического моделирования.

На основе этого анализа были изучены закономерности формирования гранулометрического состава слоя, механизм образования внутреннего ретурна для организации безретурных процессов, условия равновесия и химической кинетики, кинетика хемосорбции и тепло-массообмена в дисперсных средах, влияние технологических параметров процесса грануляции на физико-химические и физико-механические свойства готовой продукции; разработаны методы регулирования химического состава в растворе и готовом продукте, модифицирования гранул защитными пленками карбамидо-формальдегидных соединений, микроэлементами и стимуляторами роста растений.

Разработанные инженерные методики расчета, новые способы гранулирования и модифицирования и аппараты для их осуществления внедрялись на Новомосковском ПО «Азот» и Гродненском ПО «Азот».

В середине 1970-х гг. на кафедре ПАХТ начались исследования, направленные на создание эффективных, экологически безопасных технологий получения полимеров акрилового ряда и их аппаратурного оформления. Изучалась кинетика полимеризации и сополимеризации производных акриловой и метакриловой кислот в условиях реальной технологии. Исследовался процесс сушки водорастворимых полимеров в комбинированных сушилках. Был разработан новый непрерывный способ получения водорастворимых полимеров акрилового ряда в гранулированной форме, исключаящий наличие сточных вод и применение органических растворителей. Способ позволяет применять высококонцентрированные водные растворы мономеров и использовать теплоту реакции в процессе сушки полимерного продукта. Предложенный метод получения полимеров был запатентован в США, Японии, ФРГ и Великобритании. На ПО «Оргстекло», г. Дзержинск, создана и внедрена опытно-промышленная установка по получению сополимера метакрилата натрия с метакриламидом, основные конструктивные элементы которой защищены авторскими свидетельствами. Было разработано также аппаратурно-технологическое оформление непрерывного процесса получения полиметилметакрилата для литья и экструзии методом полимеризации в массе мономера.

С 1980 года на кафедре ПАХТ ИГХТУ развиваются теоретические и экспериментальные основы создания технологий массовой кристаллизации из растворов и разработка высокоэффективных кристаллизаторов.

Разработан экспресс-метод экстенсивной и интенсивной оценки природной энергетики кристаллизуемого вещества (без учета внешних воздействий на кристаллизационную систему), позволяющий классифицировать системы по их способности к фазообразованию; выбрать модельную систему для исследования эффекта воздействия на нее

внешней и внутренней среды; изыскать нетрадиционные методы создания движущей силы процесса кристаллизации; идентифицировать новые пути к конструированию кристаллизаторов.

Исследованы вопросы кинетики фазообразования, гидродинамики, тепломассообмена, формирования гранулометрии кристаллов в емкостных аппаратах полного и неполного смешения и вытеснения.

Установлены физико – статистические характеристики изменчивости и взаимосвязи основных параметров кристаллизации – устойчивость кристаллизующей системы к пересыщению (переохлаждению), скорости образования и роста кристаллов, их чистота и качество, скорость процесса.

Разработаны и проверены на адекватность математические модели основных и сопутствующих процессов, протекающих в аппаратах; рассмотрены вопросы их управления, эффективности и интенсивности; проведена оптимизация периодической и непрерывной кристаллизации с оценкой устойчивости работы кристаллизатора; разработаны алгоритмы и программное обеспечение инженерного метода расчета кристаллизации.

Разработаны и защищены авторскими свидетельствами технологии и аппаратное оформление процессов периодической (непрерывной) кондуктивной, высаливающей, экстрактивной, разделительной реакционной и комбинированных кристаллизаций из растворов ряда продуктов (полупродуктов) химико-фармацевтической отрасли. Результаты разработок внедрены на предприятиях Минмедпрома (города Умань, Краснодар, Белгород, Уфа, Йошкар-Ола).

Основные направления в работах по интенсификации тепловых и массообменных процессов в гетерогенных средах на кафедре ПАХТ развиваются и в настоящее время. Разрабатываются новые подходы к моделированию и оптимизации процессов сушки, грануляции, кристаллизации и созданию высокоэффективных аппаратурно-технологических комплексов.

ГРАНУЛЯЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Л.Н. Овчинников, С.В. Федосов

Грануляция - это сложный гетерогенный процесс, связанный с образованием твёрдых частиц (гранул) определённого размера с требуемыми физико-механическими и химическими свойствами. Процесс грануляции обеспечивает получение продукта с хорошей сыпучестью и высокой плотностью, прочностью структуры и однородностью по размерам.

Особое место процесс грануляции занимает в производстве минеральных удобрений, наиболее многотоннажной отрасли химической промышленности. Гранулированные минеральные удобрения обладают улучшенными потребительскими свойствами: не пылят, снижают потери при транспортировке и внесении в почву, обладают меньшей склонностью к слеживанию, повышают агрохимическую эффективность.

К настоящему времени отечественной и зарубежной промышленностью разработаны и освоены различные перспективные типы грануляторов кипящего слоя (КС), отличающиеся в основном различными схемами подачи распыливающими устройствами жидкой фазы. Основные схемы грануляторов КС приведены на рис. 1.

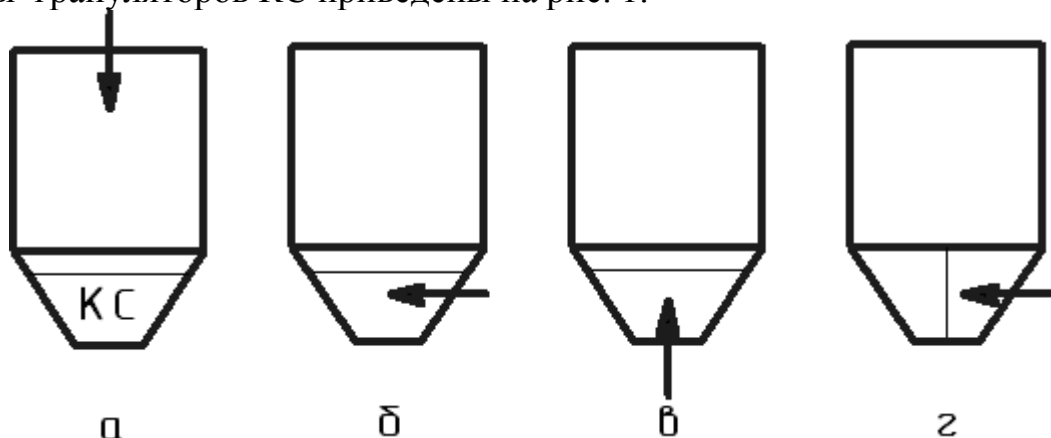


Рис.1. Схемы грануляторов КС: а – с верхним распылом, б – распыл сбоку, в- распыл снизу, г – многосекционный

Сущность способа грануляции с применением аппарата КС заключается в распыливании гранулируемого вещества, содержащегося в растворе, пульпе или плаве на частицы псевдоожиженного слоя. Жидкая фаза распыливается форсунками внутрь кипящего слоя или распределяется над его поверхностью с предварительной её упаркой в факеле распыливания. В некоторых случаях одновременно с упариванием жидкой фазы протекают реакции нейтрализации, сопровождающиеся процессами

кристаллизации, сушки и грануляции. Это даёт возможность совместить ряд стадий процесса гранулообразования в одном аппарате, что позволяет получить существенный технико-экономический эффект. При этом удаётся максимально использовать тепло химической реакции, что ещё более обуславливает экономическую целесообразность способа.

Следует отметить, что грануляция в кипящем слое является сложным физико-химическим процессом, интенсивность протекания которого зависит от многих факторов. К этим факторам в первую очередь следует отнести закономерности гидродинамики псевдоожиженного слоя, регулирование химического и гранулометрического состава, а также интенсивность протекания тепло- и массообменных процессов в аппарате.

Рассмотрим взаимодействие этих факторов, связанных с разработкой технологических схем получения NP-,NK- и NPK- удобрений с применением установок кипящего слоя.

Теоретические основы расчета технологических схем получения NP,NK- и NPK-удобрений

Общий метод расчета технологических схем получения NP-, NK- и NPK-удобрений включает :

1. расчет расходов сырья при заданном соотношении питательных компонентов в получаемых удобрениях и производительности аппаратов,
2. обоснование температурных режимов процесса грануляции,
3. расчет гранулометрического состава получаемого продукта и продукта, находящегося в слое,
4. расчет тепло- и массообменных процессов, протекающих при грануляции минеральных удобрений,
5. определение основных габаритных размеров гранулятора КС.

Расчет расходов сырья

Повышение урожайности сельскохозяйственных культур в настоящее время достигается путем применения уравновешенных минеральных удобрений. Соотношение основных питательных компонентов (N , P_2O_5 , K_2O) в уравновешенных удобрениях, согласно агротехническим требованиям, может быть самым различным и зависит от вида выращиваемой культуры и свойств почвы. Отметим, что требуемое соотношение $N:P_2O_5:K_2O$ в получаемом продукте зависит не только от расходов исходных компонентов, но и от условий проведения процесса грануляции. В частности, от таких параметров как температура процесса и степень аммонизации кислоты (α_a), которая характеризуется, например, при выпуске фосфатов аммония отношением диаммонийфосфата к моноаммонийфосфату в готовом продукте.

В связи с этим, для разработки гибких технологических схем получения сложных или комплексных NP-,NK- или NPK-удобрений, пригодных для выпуска различных видов продукции с требуемым соотношением питательных компонентов, необходима разработка методики расчета расходов сырья, учитывающей указанные факторы.

Обоснование этой методики рассмотрим на следующих схемах получения сложных удобрений. Примем соотношение между питательными компонентами в NPK-удобрении в виде $N : \psi P_2O_5 : \phi K_2O$. Здесь ψ и ϕ - коэффициенты, имеющие любое значение, например, 0,5; 1,0; 1,5; и т.д. Технологическая схема №1 предусматривает получение NPK-удобрений с использованием аммонизированных растворов фосфатов аммония, карбамида и калийсодержащего сырья. Для этой схемы массы P_2O_5 , N и K_2O , вводимые в аппарат, могут быть соответственно выражены:

$$m_{P_2O_5} = G_{\text{ФАМ}}^{\text{p-ра}} \cdot \left[\alpha_a C_{P_2O_5}^{\text{дф}} + (1 - \alpha_a) C_{P_2O_5}^{\text{мф}} \right], \quad (1)$$

$$m_N = G_{\text{кар}} b_2 C_N^{\text{кар}} + G_{\text{ФАМ}}^{\text{p-ра}} b_1 \cdot \left[\alpha_a C_N^{\text{дф}} + (1 - \alpha_a) \cdot C_N^{\text{мф}} \right], \quad (2)$$

$$m_{K_2O} = G_{K_2O}^{\text{p-ра}} b_3 C_{K_2O}. \quad (3)$$

Здесь b – концентрация солей в растворе, массовые доли; C – доля компонента, содержащаяся в продукте; G – массовые расходы сырья, кг/с.

Массовые расходы P_2O_5 и K_2O , выходящие из аппарата с получаемым продуктом, будут равны входным. Несколько иначе дело обстоит с массовым расходом азота. Поскольку над растворами фосфата аммония существует некоторое равновесное давление паров аммиака, зависящее от температуры и степени аммонизации, то часть азота, вводимого в аппарат с солями аммония, выделится и будет унесена псевдоожижающим агентом.

Это количество удаляемого с псевдоожижающим агентом аммиака можно рассчитать по формуле:

$$G'_{\text{NH}_3} = \frac{G_v \cdot \rho_{\text{NH}_3}}{P_a \cdot \rho_{\text{ВОЗ}}} \cdot \exp \left[4,26 \cdot (1 + \alpha_a)^2 - 7,47 \cdot (1 + \alpha_a) + 30,41 - \frac{9845}{T} \right]. \quad (4)$$

Таким образом, массовый расход азота в получаемом продукте будет равен:

$$m'_N = m_N - G'_{\text{NH}_3} C_N^{\text{ам}}. \quad (5)$$

Запишем материальный баланс по твердой фазе для аппарата в целом:

$$G_{\text{пр}} = G_{\text{ФАМ}}^{\text{p-p}} \cdot b_1 + G_{\text{кар}} \cdot b_2 + G_{K_2O}^{\text{p-p}} \cdot b_3 - G'_{\text{NH}_3}. \quad (6)$$

Здесь b - концентрация твердой фазы в используемом сырье, массовая доля.

Задаваясь производительностью аппарата $G_{\text{пр}}$ и требуемым соотношением питательных компонентов $\psi = m_{\text{P}_2\text{O}_5} / m'_{\text{N}}$, $\varphi = m_{\text{P}_2\text{O}_5} / m_{\text{K}_2\text{O}}$, получим уравнения, характеризующие необходимые расходы сырья.

$$G_{\text{ФAM}}^{\text{p-p}} = \frac{G_{\text{пр}} + G'_{\text{NH}_3} (1 - C_{\text{N}}^{\text{ам}} \cdot b_2)}{b_1 \left\{ 1 + \left[\alpha_a C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{дм}} + (1 - \alpha_a) \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{мф}} \right] \cdot \left(\frac{1}{\psi \cdot C_{\text{N}}^{\text{кар}}} - \frac{1}{C_{\text{N}}^{\text{кар}}} - \frac{1}{\varphi \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}} \right) \right\}}, \quad (7)$$

$$- \left[\alpha_a C_{\text{N}}^{\text{дф}} + (1 - \alpha_a) \cdot C_{\text{N}}^{\text{мф}} \right] \left\} + G'_{\text{NH}_3} C_{\text{N}}^{\text{ам}}, \quad (8)$$

$$G_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{p-p}} = G_{\text{ФAM}}^{\text{p-p}} b_1 \cdot \left[\alpha_a C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{дф}} + (1 - \alpha_a) \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{мф}} \right] / \varphi \cdot b_3 \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}. \quad (9)$$

Технологическая схема №2 получения НРК-удобрений, в которой сырьем является гранулированный карбамид, фосфорная кислота, газообразный аммиак и калийсодержащий компонент. Запишем уравнения массовых расходов N , P_2O_5 и K_2O , выводимых из аппарата с готовым продуктом:

$$m_{\text{N}} = G_{\text{кар}} b_2 C_{\text{N}}^{\text{кар}} + G_{\text{H}_3\text{PO}_4} b_1 \cdot \left[\alpha_a \frac{2M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} + (1 - \alpha_a) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \right] \cdot C_{\text{N}}^{\text{ам}}, \quad (10)$$

$$m_{\text{P}_2\text{O}_5} = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4}, \quad (11)$$

$$m_{\text{K}_2\text{O}} = G_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{p-ра}} \cdot b_3 \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}. \quad (12)$$

По аналогии с расчетом первой технологической схемы, записывая уравнение баланса по твердой фазе для установки, задаваясь ее производительностью и принимая требуемые значения коэффициентов ψ и φ , получаем следующие уравнения, позволяющие рассчитать требуемые расходы сырья:

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{G_{\text{пр}}}{b_1} \left/ \left[1 + \frac{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\psi \cdot C_{\text{N}}^{\text{кар}}} + \frac{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\varphi \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}} + \left(1 - \frac{C_{\text{N}}^{\text{ам}}}{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4}} \right) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \cdot (1 + \alpha_a) \right] \right., \quad (13)$$

$$G_{\text{кар}} = \frac{G_{\text{H}_3\text{PO}_4} b_1}{b_2 C_{\text{N}}^{\text{кар}}} \cdot \left[\frac{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\psi} - (1 + \alpha_a) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \cdot C_{\text{N}}^{\text{ам}} \right], \quad (14)$$

$$G_{\text{K}_2\text{O}} = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4} / \varphi \cdot b_3 \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}, \quad (15)$$

$$G_{\text{NH}_3} = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot (1 + \alpha_a) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} + G'_{\text{NH}_3} \quad (16)$$

Технологическая схема №3 получения НРК-удобрений с использованием гранулированного карбамида, фосфорной кислоты, плава мочевины после колонны дистилляции первой ступени и калийсодержащего компонента.

Определим в начале связь между расходами фосфорной кислоты ($G_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) и плава мочевины ($G_{\text{пл}}$), при которых достигается наиболее полное использование аммиака. При наиболее полном использовании NH_3 он должен расходоваться только на нейтрализацию фосфорной кислоты до заданной степени аммонизации - α_a и на поддержание равновесного давления аммиака в аппарате.

В этом случае получаем уравнение:

$$G_{\text{пл}} \cdot b_5 \cdot (b_6 + b_7 C_{\text{NH}_3}^{\text{КБ}}) = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot (1 + \alpha_a) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} + G'_{\text{NH}_3} \quad (17)$$

При выполнении равенства (17) имеет место следующая система уравнений:

$$m_{\text{N}} = G_{\text{кар}} \cdot b_2 \cdot C_{\text{N}}^{\text{кар}} + G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot (1 + \alpha_a) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} + G_{\text{пл}} \cdot b_8 \cdot C_{\text{N}}^{\text{кар}}, \quad (18)$$

$$\frac{m_{\text{P}_2\text{O}_5}}{m_{\text{N}}} = \psi = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4} / m_{\text{N}}, \quad (19)$$

$$\frac{m_{\text{P}_2\text{O}_5}}{m_{\text{K}_2\text{O}}} = \varphi = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4} / G_{\text{K}_2\text{O}} \cdot b_3 \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}, \quad (20)$$

$$G_{\text{пр}} = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 + G_{\text{кар}} \cdot b_2 + G_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{P-P}} \cdot b_3 + G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot (1 + \alpha_a) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}. \quad (21)$$

Решая систему уравнений (17)-(21), получаем выражения для требуемых расходов сырья при известной производительности установки $G_{\text{пр}}$ и заданных коэффициентах ψ и φ :

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{G_{\text{пр}}}{b_1} \left/ \left[1 + \frac{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\psi \cdot C_{\text{N}}^{\text{кар}}} + \frac{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\varphi \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}} + \left(1 - \frac{C_{\text{N}}^{\text{ам}}}{C_{\text{N}}^{\text{кар}}} \right) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \cdot (1 + \alpha_a) \right] \right., \quad (22)$$

$$6G_{\text{кар}} = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot \left[\frac{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\psi \cdot b_2 \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{кар}}} \cdot (1 + \alpha_a) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \cdot \left(C_{\text{N}}^{\text{ам}} + \frac{b_8}{b_9 \cdot b_2} \right) \right] -$$

$$-\frac{b_8}{b_9 \cdot b_2} G'_{\text{NH}_3}, \quad (23)$$

$$G_{\text{K}_2\text{O}} = G_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot b_1 \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{H}_3\text{PO}_4} / \varphi \cdot b_3 \cdot C_{\text{K}_2\text{O}}, \quad (24)$$

$$G_{\text{пл}} = \left[G_{\text{H}_3\text{PO}_4} b_1 \cdot (1 + \alpha_a) \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} + G'_{\text{NH}_3} \right] / (b_8 + b_7 C_{\text{NH}_3}^{\text{КБ}}), \quad (25)$$

где $b_9 = b_6 + b_7 \cdot C_{\text{NH}_3}^{\text{КБ}}$ - общее содержание аммиака в плаве карбамида.

Следует отметить, что предложенный метод расчета расходов сырья справедлив как для процессе получения NPK-удобрений, так и в случае производства NP-удобрений. При расчете технологических схем, предназначенных для получения NP-удобрений, необходимо расход калийсодержащего сырья принимать равным нулю, а коэффициент φ равным бесконечности ($G_{\text{K}_2\text{O}} = 0$, $\varphi = \infty$).

Технологическая схема №4 получения НК-удобрений на основе гранулированного карбамида и насыщенного раствора калиевой селитры.

Химический состав НК-удобрений можно задавать в виде: $\text{N} : \text{K} = 1 : \varphi$, где φ - коэффициент, принимающий значения 0,25; 0,5 и т.д. Следовательно, в общем случае расчёт химического состава сложного НК-удобрения сводится к нахождению дополняющих друг друга зависимостей φ от размера гранул $\varphi = f_1(D_0, D_\tau)$ и от часовых расходов материальных потоков в стационарном режиме грануляции, т.е. $\varphi = f_2(G_1, G_2, \dots, G_i)$.

В явном виде зависимость $\varphi = f_1(D_0, D_\tau)$ можно получить из уравнения (26), характеризующего соотношение между количеством $G_{\text{K}_2\text{O}}$ в отлагающемся продукте и количеством общего азота $G_{\text{N}}^{\text{общ}}$ в образующейся грануле, т.е.

$$\varphi = \frac{G_{\text{K}_2\text{O}}}{G_{\text{N}}^{\text{общ}}} = \frac{g_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{KNO}_3} \cdot \left(\frac{\pi \cdot D_\tau^3}{6} - \frac{\pi \cdot D_0^3}{6} \right) \cdot \rho_{\text{KNO}_3}}{g_{\text{N}}^{\text{кар}} \cdot \frac{\pi \cdot D_0^3}{6} \cdot \rho_{\text{K}} + g_{\text{N}}^{\text{KNO}_3} \cdot \left(\frac{D_\tau^3}{6} - \frac{D_0^3}{6} \right) \cdot \rho_{\text{KNO}_3}}. \quad (26)$$

Решая (26), относительно D_τ , имеем:

$$D_\tau = D_0 \cdot \left[1 + \frac{g_{\text{N}}^{\text{кар}} \cdot \rho_{\text{K}} \cdot \varphi}{(g_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{KNO}_3} - g_{\text{N}}^{\text{KNO}_3} \cdot \varphi) \cdot \rho_{\text{KNO}_3}} \right]^{1/3}. \quad (27)$$

После определения текущего размера гранулы D_τ для соответствующего значения φ , связывающего также расходы материальных потоков в установившемся процессе грануляции (уравнение 28), можно по формулам (29)-(31) рассчитать расходы ретур карбамида,

раствора калиевой селитры и производительность установки по твёрдой фазе.

$$\varphi = \frac{G_{K_2O}}{G_N^{общ}} = \frac{G_{KNO_3}^{p-p} \cdot C_{KNO_3}^{тф} \cdot g_{K_2O}}{G_{кар} \cdot g_N^{кар} + G_{KNO_3}^{p-p} \cdot C_{KNO_3}^{тф} \cdot g_N^{KNO_3}}, \quad (28)$$

$$G_{кар} = \frac{G_{KNO_3}^{p-p} \cdot C_{KNO_3}^{тф} \cdot (g_{K_2O}^{KNO_3} - g_N^{KNO_3} \cdot \varphi)}{\varphi \cdot g_N^{кар}}, \quad (29)$$

$$G_{пр} = G_{KNO_3}^{p-p} \cdot C_{KNO_3}^{тф} + G_{кар} \cdot C_{кар}, \quad (30)$$

$$G_{KNO_3}^{p-p} = \frac{G_{пр}}{C_{KNO_3}^{тф} \cdot \left[1 + \frac{g_{K_2O}^{KNO_3} - g_N^{KNO_3} \cdot \varphi}{\varphi \cdot g_N^{кар}} \right]}. \quad (31)$$

Для расчёта соотношений между питательными компонентами (N: K₂O) в получаемом продукте использовались следующие зависимости:

$$D_\tau = D_0 \cdot \left(\frac{G_{тф} \cdot \rho_{кар}}{G_{сл} \cdot \rho_{KNO_3}} \cdot \tau + 1 \right)^{1/3}, \quad (32)$$

$$N_{общ}(\text{масс.}\%) = \frac{D_0^3 \cdot \rho_M \cdot b_N^M + [(D_\tau^3 - D_0^3) \cdot \rho_{см}] \cdot C_{кк} \cdot b_N^{кк}}{D_0^3 \cdot \rho_M + (D_\tau^3 - D_0^3) \cdot \rho_{см}}, \quad (33)$$

$$N_M(\text{масс.}\%) = \frac{(D_\tau^3 - D_0^3) \cdot \rho_{см} \cdot C_{см} \cdot b_N^M}{D_0^3 \cdot \rho_M + (D_\tau^3 - D_0^3) \cdot \rho_{см}}, \quad (34)$$

$$K_2O(\text{масс.}\%) = \frac{(D_\tau^3 - D_0^3) \cdot \rho_{см} \cdot C_{кк} \cdot b_{кк}}{D_0^3 \cdot \rho_M + (D_\tau^3 - D_0^3) \cdot \rho_{см}}, \quad (35)$$

$$\rho_{см} = \rho_M \cdot C_M + \rho_{кк} \cdot C_{кк}, \quad (36)$$

$$C_i = \frac{G_i}{\sum_1^n G_i}, \quad (37)$$

Уравнения (32)-(35) соответственно характеризуют изменение: (32)- среднего диаметра гранул при постоянном числе частиц в слое, (33)- содержания общего азота, (34) – содержания карбамидного азота, (35)- содержания K₂O ; уравнения (36)-(37) характеризуют: (36) – плотность смеси гранулируемых продуктов, (37) - массовую долю компонента в продукте.

Закономерности формирования гранулометрического состава

Закономерности кинетики гранулообразования в аппаратах со взвешенным слоем в значительной степени зависят от вида осуществляемого процесса. С этой точки зрения все процессы грануляции можно классифицировать по следующим признакам: 1) периодические и стационарные; 2) рецикловые и безрецикловые; 3) бессепарационные и сепарационные.

Под периодическим процессом грануляции следует понимать процесс, который ограничивается во времени. В этом случае на первоначальную навеску материала, загруженного в кипящий слой, распыляется гранулируемый раствор, твердая фаза которого, осаждаясь на частицах слоя, обеспечивает их укрупнение. Для периодического процесса характерно отсутствие выгрузки получаемого продукта, что, естественно, приводит как к укрупнению частиц, так и к увеличению массы слоя.

В связи с этим, периодические процессы классифицируются на:

1. процессы с постоянной массой слоя - $\frac{dN_{\text{сл}}}{d\tau} \neq 0, \frac{dG_{\text{сл}}}{d\tau} = 0$;
2. процессы с постоянным числом частиц - $\frac{dN_{\text{сл}}}{d\tau} = 0, \frac{dG_{\text{сл}}}{d\tau} \neq 0$.

Под стационарным процессом грануляции следует понимать процесс, который может протекать бесконечно долго. При этом основные характеристики слоя (r - средний размер частиц, $\rho(D)$ - плотность распределения частиц слоя по размерам, $G_{\text{сл}}$ - масса слоя, $N_{\text{сл}}$ - число частиц слоя) остаются неизменными во времени, то есть в этом случае имеет место система уравнений:

$$\frac{dr}{d\tau} = 0, \quad \frac{d\rho(D)}{d\tau} = 0, \quad \frac{dG_{\text{сл}}}{d\tau} = 0, \quad \frac{dN_{\text{сл}}}{d\tau} = 0 \quad .$$

Любому стационарному процессу всегда предшествует переходный период. Этот период в зависимости от организации выхода на стационарный процесс может быть описан следующими уравнениями:

$$\frac{d\rho(D)}{d\tau} \neq 0, \quad \frac{dG_{\text{сл}}}{d\tau} = 0, \quad \frac{dN_{\text{сл}}}{d\tau} \neq 0; \quad (38)$$

$$\frac{d\rho(D)}{d\tau} \neq 0, \quad \frac{dG_{\text{сл}}}{d\tau} \neq 0, \quad \frac{dN_{\text{сл}}}{d\tau} = 0; \quad (39)$$

$$\frac{d\rho(D)}{d\tau} \neq 0, \quad \frac{dG_{\text{сл}}}{d\tau} \neq 0, \quad \frac{dN_{\text{сл}}}{d\tau} \neq 0. \quad (40)$$

Система (38) характеризует переходный режим с постоянной массой слоя, система (39) с постоянным числом частиц, а система (40) - режим, для которого как масса слоя, так и число частиц изменяются во времени.

С практической точки зрения наиболее простым в своем осуществлении является переходный режим с постоянной массой слоя. Однако следует отметить, что он является менее целесообразным, поскольку до выхода на стационарный режим приходится выводить из аппарата нетоварную фракцию. Более того, в сепарационных процессах возникают дополнительные трудности в настройке классификатора.

Понятие бессепарационные и сепарационные, рецикловые и безрецикловые процессы следует относить только к стационарным режимам грануляции.

Бессепарационный процесс - это процесс, в котором гранулометрический состав выгружаемого продукта соответствует гранулометрическому составу слоя. Сепарационный процесс осуществляется в аппарате, снабженном различного рода классификационным устройством (сепаратором). Здесь происходит селективная выгрузка частиц продукта. При этом крупная фракция составляет готовый продукт, а мелочь возвращается в аппарат с кипящим слоем. Для получения продукта с однородным гранулометрическим составом следует использовать сепарационные процессы.

Осуществление стационарного процесса грануляции требует наряду с укрупнением гранул постоянного наличия в аппарате мелких частиц. С этой точки зрения различают рецикловые и безрецикловые процессы. В рецикловом процессе (процесс с внешним рециклом) в аппарат наряду с гранулируемым раствором постоянно вводят извне твердую дисперсную фазу получаемого продукта. Эти твердые частички являются центрами грануляции, обеспечивающими стационарность процесса. В безрецикловых процессах новые центры грануляции образуются непосредственно внутри аппарата за счет вторичных явлений - термического дробления, истирания, потерь сил адгезии распыленными каплями гранулируемого продукта и т.д.

Наличие вторичных явлений, к которым следует отнести не только процессы, обеспечивающие образование новых центров грануляции, но и такие, как коагуляция (агломерация) частиц, может в значительной степени влиять на кинетику гранулообразования.

В процессах с получением плотных гранул (не агломерация) механизм кинетики грануляции подчиняется так называемому "нормальному" росту частиц, когда скорость отложения плёнки гранулируемого продукта на частицах не зависит от их первоначального размера.

Следует отметить, что наибольшую информацию о гранулометрическом составе слоя и получаемого продукта дают методы расчета плотности распределения гранул по размерам. Оценку этих параметров через средний диаметр частиц нельзя назвать удовлетворительной. Однако рассмотрение

этого вопроса является необходимым, поскольку именно он дает ответ о численном значении скорости роста гранул.

Рассмотрим кинетику грануляции фосфата аммония в периодическом процессе, когда плотности частиц и твёрдой фазы гранулируемого продукта различны.

В общем случае изменение текущего диаметра частиц монодисперсного слоя (D_τ) может быть выражено уравнением:

$$\frac{dD_\tau}{d\tau} = \frac{2G_{\text{пр}}}{\rho_{\text{пр}} \cdot F_\tau}, \quad (41)$$

где текущая поверхность частиц слоя может быть записана как:

$$F_\tau = \pi D_\tau^2 N_{\text{сл}}. \quad (42)$$

Для случая изменения диаметра частиц в периодическом процессе при постоянной массе слоя имеем $G_{\text{сл}} = G_0 = \text{const}$, $N_{\text{сл}} \neq N_0 \neq \text{const}$.

Текущее число частиц (N_τ) может быть определено по выражению:

$$N_\tau = \frac{G_0}{G_\tau \tau}. \quad (43)$$

Текущая масса частицы – уравнением:

$$G_{\text{гт}} = \frac{\pi D_\tau^3}{6} \cdot \rho_\tau. \quad (44)$$

В свою очередь, текущая плотность частицы определится как:

$$\rho_\tau = \frac{\frac{\pi D_0^3}{6} \cdot \rho_0 + \left(\frac{\pi D_\tau^3}{6} - \frac{\pi D_0^3}{6} \right) \cdot \rho_{\text{пр}}}{\frac{\pi D_\tau^3}{6}}. \quad (45)$$

После соответствующих подстановок и преобразований, уравнение (41) можно представить в виде равенства:

$$\frac{dD_\tau}{d\tau} = \frac{1}{3} \cdot \frac{G_{\text{пр}} \left[D_\tau^3 \cdot \rho_{\text{пр}} + D_0^3 \cdot (\rho_{\text{пр}} - \rho_0) \right]}{D_\tau^2 \cdot G_0 \cdot \rho_{\text{пр}}}. \quad (46)$$

Решение этого уравнения относительно D_τ имеет следующий вид:

$$D_\tau = D_0 \cdot \left[\frac{\rho_0}{\rho_{\text{пр}}} \cdot \exp \frac{G_{\text{пр}}}{G_0} \tau - \left(\frac{\rho_0}{\rho_{\text{пр}}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (47)$$

Рассмотрим периодический процесс, в котором соблюдается постоянство числа частиц. В этом случае $N_{\text{сл}} = N_0$ и $G_{\text{сл}} \neq G_0$.

Так как для периодического процесса с постоянным числом частиц справедливо соотношение:

$$N_{\tau} = N_0 = \frac{G_0}{\frac{\pi D_0}{6} \cdot \rho_0}, \quad (48)$$

то уравнение (41) в этом случае принимает вид:

$$\frac{dD_{\tau}}{d\tau} = \frac{G_{\text{пр}} \cdot D_0^3 \cdot \rho_0}{3G_0 \cdot D_{\tau}^2 \cdot \rho_{\text{пр}}}. \quad (49)$$

Решая выражение (49) относительно D_{τ} , получаем:

$$D_{\tau} = D_0 \cdot \left(\frac{G_{\text{пр}}}{G_0} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_{\text{пр}}} \cdot \tau + 1 \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (50)$$

Для полидисперсных слоев, состав которых задан рядом распределения, уравнения (42) и (43) должны быть записаны в виде:

$$F_{\tau} = \pi N_{\tau} \sum D_{\tau i}^2 \cdot P_i, \quad (51)$$

$$N_{\tau} = \frac{G_{\text{сл}}}{\frac{\pi}{6} \rho_{\tau} \cdot \sum D_{\tau i}^3 \cdot P_i}, \quad (52)$$

где P_i - массовая доля частиц i -го размера.

В связи с этим, при расчете изменения среднего диаметра частиц полидисперсного слоя по уравнениям (47) и (50) в последние необходимо ввести поправочный коэффициент K , который может быть представлен выражением

$$K = a_1 \cdot a_2, \quad (53)$$

где

$$a_1 = \frac{D_{\tau, \text{ср}}^2}{\sum D_{\tau i}^2 \cdot P_i}, \quad a_2 = \frac{\sum D_{\tau i}^3 \cdot P_i}{D_{\tau, \text{ср}}^3}.$$

Коэффициент K в данном случае учитывает различия в представлении результатов расчета поверхности (коэффициент a_1) и числа частиц (коэффициент a_2) с помощью значений среднего диаметра частиц и ряда распределения их по размерам. С учетом коэффициента K уравнения (47) и (50) принимают вид:

$$D_{\tau} = D_0 \cdot \left[\frac{\rho_0}{\rho_{\text{п}}} \cdot \exp\left(K \frac{G_{\text{п}}}{G_0} \tau \right) - \left(\frac{\rho_0}{\rho_{\text{п}}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (54)$$

$$D_{\tau} = D_0 \cdot \left[K \frac{G_{\text{пр}}}{G_0} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_{\text{пр}}} \tau + 1 \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (55)$$

Расчеты показывают, что если первоначальный диаметр полидисперсного слоя определен по ряду распределения, шаг которого не превышает 0,25 мм, то коэффициенты a_1 и a_2 близки к единице и изменяются для интервала размеров частиц от 0,5 до 3 мм в пределах $a_1=0,965 \div 1,02$, $a_2=1,0 \div 1,07$. Это говорит о том, что в большинстве практических случаев можно пользоваться уравнениями (47) и (50).

Закономерности формирования гранулометрического состава в переходном режиме предпочтительнее оценивать не по изменению эквивалентного размера частиц в слое, а по изменению доли товарной фракции $\eta_{\text{тф}}$.

Проведем анализ сепарационного процесса. Этот процесс проводится с селективной выгрузкой, т.е. с выводом узкой фракции частиц, которую называют товарной.

Рассмотрим переходный режим сепарационного процесса при постоянной массе слоя. Для такого процесса справедливо выражение:

$$\eta_{\text{тф}} G_{\text{выг}} = G_{\text{пр}} + G_{\text{р}}. \quad (56)$$

Учитывая выражение (56), баланс изменения числа частиц может быть записан в виде:

$$\frac{dN_{\text{сл}}}{d\tau} = \frac{\eta_{\text{тф}} G_{\text{выг}} G_{\text{пр}}}{\frac{\pi}{6} D_{\text{р}}^3 \rho_{\text{р}}} - \frac{\eta_{\text{тф}} G_{\text{выг}}}{\frac{\pi}{6} D_{\text{т}}^3 \rho_{\text{т}}}. \quad (57)$$

Здесь $D_{\text{т}}$ и $\rho_{\text{т}}$ - соответственно диаметр и плотность частиц товарной фракции.

Вводя далее коэффициент степени роста $A = \frac{D_{\text{т}}^3 \rho_{\text{т}}}{D_{\text{р}}^3 \rho_{\text{р}}}$ и учитывая, что в

стационарном режиме $\frac{dN_{\text{сл}}}{d\tau} = 0$, получим для установившегося процесса

$$A \cdot (\eta_{\text{тф}} G_{\text{выг}} - G_{\text{пр}}) - \eta_{\text{тф}} G_{\text{выг}} = 0. \quad (58)$$

Откуда:

$$\eta_{\text{тф}} = \frac{A G_{\text{пр}}}{(A - 1) G_{\text{выг}}}. \quad (59)$$

Уравнение (59) дает численное значение доли товарной фракции в стационарном режиме при выходе с постоянной массой слоя.

В переходном процессе с постоянным числом частиц справедливо выражение:

$$\frac{\eta_{\text{тф}} G_{\text{выг}}}{\frac{\pi}{6} D_{\text{т}}^3 \rho_{\text{т}}} = \frac{G_{\text{р}}}{\frac{\pi}{6} D_{\text{р}}^3 \rho_{\text{р}}}. \quad (60)$$

В этом случае имеет место изменение массы слоя, которое может быть выражено:

$$\frac{dG_{\text{сл}}}{d\tau} = G_{\text{пр}} + \frac{\eta_{\text{тф}}}{A} G_{\text{выг}} - \eta_{\text{тф}} G_{\text{в}}. \quad (61)$$

Учитывая, что в стационарном режиме $\frac{dG_{\text{сл}}}{d\tau} = 0$, из уравнения (61) получим:

$$\eta_{\text{тф}} = \frac{AG_{\text{пр}}}{(A-1)G_{\text{выг}}}. \quad (62)$$

Сопоставляя уравнения (59) и (62), приходим к выводу, что численное значение доли товарной фракции в стационарном сепарационном процессе не зависит от вида переходного периода.

Независимость эквивалентного диаметра частиц слоя и доли товарной фракции от режима переходного периода позволяет утверждать, что и вид функции распределения частиц по размерам не зависит от способа выхода на стационарный режим. Это свойство формирования функции распределения частиц по размерам предполагает, что метод расчета, разработанный на основе анализа любого переходного режима, может быть использован для определения гранулометрического состава частиц слоя в стационарном процессе.

Рассмотрим процесс грануляции с произвольным рециклом и сепарирующей выгрузкой, выход на стационарный процесс которого осуществляется при постоянном числе частиц, т.е. $\frac{dN}{d\tau} = 0$.

Введем следующие обозначения: $\lambda(D)$ - скорость роста частиц; D_0 , D_m - минимальный и максимальный размер частиц рецикла; D^* - минимальный размер частиц, выгружаемых из сепаратора, т.е. минимальный размер получаемого продукта, зависящий от гидродинамического режима работы сепарационного устройства; $K(D) = \frac{N_{\text{выг}}}{N_{\text{сл}}}$ - интенсивность выгрузки.

Распределение частиц рецикла или, что тоже самое, первоначальное распределение частиц слоя всегда можно задать в виде ряда с равномерным шагом $-h$, который может быть как угодно малым.

$$\begin{array}{cccccccc} D_0 & D_1 & D_2 & \dots & D_m \\ P_0 & P_1 & P_2 & \dots & P_m \end{array} \quad (63)$$

где D_i - размер частиц i -й фракции; P_i - вероятность числа частиц этого размера.

Рассмотрим дифференцированно явление нормального роста частиц, их выгрузки и загрузки, влияющие на изменение ряда распределения (63) за промежуток времени

$$\Delta\tau_0 = \frac{h}{\lambda_0(D)}. \quad (64)$$

При этом будем считать, что за промежуток времени $\Delta\tau_0$ ряд распределения за счет нормального роста частиц примет вид:

$$\begin{array}{cccccccc} D_0 & D_1 & D_2 & \dots & D_m, & D_{m+1} & & \\ 0 & P_0 & P_1 & \dots & P_{m-1}, & P_m & & \end{array} \quad (65)$$

То есть все частицы увеличат свой размер на величину h .

В этом случае первоначальная скорость роста $\lambda_0(D)$ с достаточной степенью точности может быть определена по уравнению (49):

$$\lambda_0(D) = \frac{G_{\text{пр}} \cdot D_0^3 \cdot \rho_0}{3G_{\text{сл},0} \cdot D_\tau^2 \cdot \rho_{\text{пр}}}. \quad (66)$$

Отметим, что средний размер частиц D_0 и D_τ легко определяется по рядам (63) и (65).

В том случае, если после промежутка времени $\Delta\tau_0$ $D^* > D_{m+1}$, то вывод и загрузка частиц не осуществляется и ряд (63) не получает дополнительных возмущений. Тогда, используя распределение (63), можно определить скорость роста частиц в последующий промежуток $\Delta\tau_1$ и найти новый ряд в виде:

$$\begin{array}{cccccccc} D_0 & D_1 & D_2 & \dots & D_m & D_{m+1} & D_{m+2} & \\ 0 & 0 & P_1 & \dots & P_{m-2} & P_{m-1} & P_m & \end{array} \quad (67)$$

Если же $D_m < D^* < D_{m+1}$, то за промежуток времени $\Delta\tau_0$ произойдет сепарационная выгрузка частиц ряда распределения (65) с размерами больше D^* с вероятностью:

$$P'_{m+1} = P_m \cdot K(D). \quad (68)$$

Отметим, что интенсивность выгрузки $K(D)$ следует определять по уравнению:

$$K(D) = \frac{N_{\text{выг}}}{N_{\text{сл}}} \cdot \Phi(D), \quad (69)$$

где $\Phi(D)$ - степень разделения частиц в сепараторе..

Таким образом, значение вероятности частиц D_{m+1} , оставшихся в слое, может быть определено по выражению:

$$P''_{m+1} = P_m - P'_{m+1}. \quad (70)$$

В случае $D^* < D_{m-n} \dots < D_{m-1} < D_m < D_{m+1}$ значение вероятности частиц $D_{m-n} \dots D_{m-1}, D_m, D_{m+1}$, оставшихся в слое, определяется аналогично.

Наряду с выгрузкой, в это же время произойдет загрузка частиц рецикла, размер которых лежит в интервале $D_0 \div D_m$. Изменение вероятности частиц, лежащих в этом интервале, для ряда (65) при $D_m < D^* < D_{m+1}$, определяют следующим образом:

$$P'_0 = P_0 \cdot P'_{m+1}$$

$$P'_1 = P_1 \cdot P'_{m+1}$$

$$P'_2 = P_2 \cdot P'_{m+1}$$

$$P'_m = P_m \cdot P'_{m+1}$$

Или в общем случае ($D^* > D_{m+1} > D_m > D_{m-1} \dots$) по уравнениям:

$$P'_0 = P_0 \cdot (P'_{m+1} + P'_m + P'_{m-1} \dots)$$

$$P'_1 = P_1 \cdot (P'_{m+1} + P'_m + P'_{m-1} \dots)$$

$$P'_2 = P_2 \cdot (P'_{m+1} + P'_m + P'_{m-1} \dots) \quad (71)$$

$$P'_m = P_m \cdot (P'_{m+1} + P'_m + P'_{m-1} \dots)$$

Воспользовавшись рядом (65) и уравнениями (71), определяют новое значение вероятностей частиц, лежащих в интервале $D_0 \div D_m$ по следующим выражениям:

$$P''_0 = P_0 + P'_0$$

$$P''_1 = P_1 \cdot P'_1$$

$$P''_m = P_m \cdot P'_m$$

(72)

Таким образом, учитывая явления, накладывающие возмущения на первоначальный ряд (63), новое распределение частиц, которое сформируется в слое через промежуток времени $\Delta\tau_0$, записывают в виде:

$$\begin{matrix} D_0 & D_1 & D_2 & \dots & D_m & D_{m+1} \\ P''_0 & P''_1 & P''_2 & \dots & P''_m & P''_{m+1} \end{matrix} \quad (73)$$

Имея новый ряд распределения (73), находят новую скорость роста частиц $\lambda(D)$ и аналогичным образом переходят к рядам распределения, которые сформируются в слое через промежутки времени $\Delta\tau_1, \Delta\tau_2, \Delta\tau_3, \dots$

Расчет считается законченным, когда гранулометрический состав слоя, представленный данными рядами, несмотря на возмущающие его явления, не изменяется во времени.

Расчет гранулометрического состава слоя для бессепарационного процесса проводят аналогично. Отличие заключается в том, что степень разделения $\Phi(D)$ для всех частиц одинакова и равна единице.

Обоснование температурных режимов процесса грануляции минеральных удобрений

Обоснование температурных режимов процесса грануляции минеральных удобрений и расчет энергозатрат, которые определяются расходом псевдоожижающего агента, его температурой под решеткой и на выходе из аппарата, базируется на тепловых балансах установки.

Для технологической схемы получения NP- и NPK-удобрений на базе аммонизированных растворов фосфатов аммония, карбамида и калийсодержащего сырья тепловой баланс примет вид:

$$\begin{aligned}
 & G_{\text{в}} C_{\text{воз}}^T (t_{\text{сл}} - t_{\text{в}}^{\text{H}}) + G'_{\text{NH}_3} q + G_{\text{пр}} C_{\text{пр}}^T t_{\text{сл}} + G_{\text{H}_2\text{O}} t_{\text{сл}} C_{\text{H}_2\text{O}}^T + G_{\text{H}_2\text{O}} r^* + \\
 & + G'_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}^T t_{\text{сл}} - G_{\text{в}}^{\Phi} C_{\text{воз}}^T (t_{\text{вф}} - t_{\text{сл}}) - G_{\text{ФАМ}}^{\text{P-P}} \cdot t_{\text{ФАМ}}^{\text{P-P}} \cdot \left[(1 - b_1) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^T + \right. \\
 & + b_1 \alpha_a C_{\text{дф}}^T + b_1 (1 - \alpha_a) \cdot C_{\text{мф}}^T \left. \right] - G_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{P-P}} \cdot t_{\text{K}_2\text{O}} \left[(1 - b_3) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^T + b_3 C_{\text{K}_2\text{O}}^T \right] - \\
 & - G_{\text{кар}} t_{\text{кар}} \cdot \left[(1 - b_2) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^T + b_2 C_{\text{кар}}^T \right] = 0. \tag{74}
 \end{aligned}$$

Составим тепловой баланс для технологической схемы с использованием фосфорной кислоты, карбамида, калийсодержащего сырья и газообразного аммиака.

$$\begin{aligned}
 & G_{\text{в}} C_{\text{воз}}^T (t_{\text{в}}^{\text{H}} - t_{\text{сл}}) - \left[G_{\text{H}_3\text{PO}_4} (1 - b_1) + G_{\text{кар}} (1 - b_2) + G_{\text{K}_2\text{O}} (1 - b_3) \right] \times \\
 & \times (r + t_{\text{сл}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{П}}) - G'_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}^T t_{\text{сл}} - G_{\text{K}_2\text{O}} b_3 t_{\text{сл}} - G_{\text{кар}} b_2 C_{\text{кар}}^T t_{\text{сл}} - \\
 & - G_{\text{H}_3\text{PO}_4} b_1 \left[1,34 \cdot \alpha_a C_{\text{дф}}^T + 1,17 (1 - \alpha_a) C_{\text{мф}}^T \right] \cdot t_{\text{сл}} + G_{\text{H}_3\text{PO}_4} t_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{\text{H}} \times \\
 & \times \left[b_1 C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{\text{T/100}} + (1 - b_1) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^T \right] + G_{\text{H}_3\text{PO}_4} b_1 \left[\alpha_a q_{\text{дф}} + (1 - \alpha_a) \cdot q_{\text{мф}} \right] + \\
 & + G_{\text{в}}^{\Phi} \cdot C_{\text{воз}}^T (t_{\text{вф}} - t_{\text{сл}}) + G_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}^T t_{\text{NH}_3}^{\text{H}} = 0. \tag{75}
 \end{aligned}$$

Запишем тепловой баланс для технологической схемы получения сложных удобрений, в которой используют фосфорную кислоту, гранулированный карбамид, плав карбамида и калийсодержащее сырье.

$$G_{\text{в}} C_{\text{воз}}^T (t_{\text{сл}} - t_{\text{в}}^{\text{H}}) + \left[G_{\text{H}_3\text{PO}_4} (1 - b_1) + G_{\text{кар}} (1 - b_2) + G_{\text{K}_2\text{O}} (1 - b_3) \right] \times$$

$$\begin{aligned}
& + G_{\text{пл}} b_4^{H_2O} \cdot \left(r + t_{\text{сл}} C_{H_2O}^{\text{пл}} \right) + G_{\text{пл}} b_6 q_{\text{дисс}} + G_{\text{пл}} b_6 q_{\text{рКБ}} + G'_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}^T t_{\text{сл}} + \\
& + 0,564 \cdot G_{\text{пл}} b_7 C_{K_2O}^T + G_{K_2O} b_3 C_{K_2O}^T t_{\text{сл}} + \left(G_{K_2O} b_3 + G_{\text{пл}} b_8 \right) \cdot C_{\text{кар}}^T t_{\text{сл}} + \\
& + 1,34 \cdot \alpha_a b_1 G_{H_3PO_4} C_{\text{дф}}^T \cdot t_{\text{сл}} + 1,173 \cdot b_1 G_{H_3PO_4} (1 - \alpha_a) 1,173 \cdot C_{\text{мф}}^T \cdot t_{\text{сл}} - \\
& - G_{\text{пл}} b_5 q_{\text{кр}} - G_{\text{пл}} b_5 \alpha_a q_{\text{дф}} - G_{H_3PO_4} b_1 \cdot (1 - \alpha_a) \cdot q_{\text{мф}} - G_{H_3PO_4} b_1 \times \\
& \times C_{H_3PO_4}^{T/100} \cdot t_{H_3PO_4}^H - G_{H_3PO_4} (1 - b_1) \cdot C_{H_2O}^T \cdot t_{H_3PO_4}^H - G_{K_2O} b_3 C_{K_2O}^T t_{K_2O}^H - \\
& - G_{K_2O} \cdot (1 - b_3) \cdot C_{K_2O}^T t_{K_2O}^H - G_{\text{кар}} b_2 C_{\text{кар}}^T t_{\text{кар}}^H - G_{\text{кар}} (1 - b_2) \cdot C_{H_2O}^T \cdot t_{\text{кар}}^H - \\
& - G_{\text{пл}} b_7 C_{\text{КБ}}^{\text{пл}} t_{\text{пл}} - G_{\text{пл}} b_6 i_{\text{NH}_3}^{\text{пл}} - G_{\text{пл}} b_4^{\text{пл}} C_{H_2O}^T \cdot t_{\text{пл}} - G_{\text{в}}^{\phi} C_{\text{воз}}^T (t_{\text{вф}}^H - t_{\text{сл}}) = 0. \quad (76)
\end{aligned}$$

Из тепловых балансов для любой технологической схемы получения минеральных удобрений определяют требуемую температуру воздуха под решеткой аппарата КС по уравнению:

$$t_{\text{в}}^H = t_{\text{сл}} - \frac{\sum_{i=1}^n Q_i - \sum_{i=1}^n Q'_i}{G_{\text{в}} \cdot C_{\text{воз}}^T}, \quad (77)$$

где $\sum_{i=1}^n Q_i$, $\sum_{i=1}^n Q'_i$ - соответственно статьи прихода и расхода теплоты в тепловых балансах, кВт.

Отметим, что при расчете процессов получения NP-удобрений, в тепловых балансах расход калийсодержащего сырья следует принять равным нулю ($G_{K_2O} = 0$).

Расчет процессов теплообмена при грануляции минеральных удобрений

Интенсивность тепло-массообменных явлений, имеющих место при грануляции минеральных удобрений в кипящем слое, в значительной степени определяет габариты аппарата. Одним из условий устойчивой работы установки КС является обеспечение времени пребывания продукта в кипящем слое для завершения протекания процессов нейтрализации, сушки и т.д. с образованием гранул требуемого размера.

В общем случае время пребывания материала в кипящем слое определяется по формуле

$$\tau_{\text{пр}} = G_{\text{сл}} / G_{\text{пр}}. \quad (78)$$

Следовательно, при заданной производительности установки, время пребывания может регулироваться только массой частиц кипящего слоя. Более того, при фиксированном значении расхода псевдоожижающего

агента, а также довольно узкого интервала значений рабочих скоростей псевдооживления, время пребывания может регулироваться в основном лишь высотой слоя.

В настоящее время известно значительное количество методов расчета кинетики массообменных процессов, описание которых приводится в ряде фундаментальных монографий отечественных и зарубежных исследователей.

Исходя из анализа этих работ, нами предлагается следующий подход к расчету кинетики массообмена при грануляции минеральных удобрений. Как уже отмечалось, при грануляции сложных минеральных удобрений происходит напыление на гранулы слоя раствора кислоты. Образующаяся пленка нейтрализуется и высушивается. Даже при непрерывном режиме работы установки, процессы, протекающие на грануле, не являются стационарными. Очевидно, при полном завершении процессов нейтрализации и сушки, наибольшее время потребуется для гранулы, которая на входе в аппарат имеет минимальный размер частиц рецикла, а на выходе максимальный размер частиц выгружаемого продукта. Этот случай маловероятен. Поэтому, на наш взгляд, кинетический расчет необходимо проводить для гранулы, имеющей на входе в аппарат средний размер частиц рецикла, а на выходе средний размер частиц выгружаемого продукта. В этом случае кинетика массообмена для одиночной гранулы описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{dG_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = \beta \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F_{\text{гр}}}{R(273 + t_{\text{сл}})} \cdot \Delta P_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (79)$$

$$\frac{dG_{\text{NH}_3}}{d\tau} = \beta' \cdot \frac{M_{\text{ам}} \cdot F_{\text{гр}}}{R(273 + t_{\text{сл}})} \cdot \Delta P_{\text{ам}}, \quad (80)$$

$$m_{\text{гр}} C_{\text{гр}} \frac{dt_{\text{гр}}}{d\tau} = \alpha F_{\text{гр}} (t_{\text{с}} - t_{\text{гр}}) - r \frac{dG_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} + q \frac{dG_{\text{NH}_3}}{d\tau} \quad (81)$$

Здесь $\Delta t = t_{\text{с}} - t_{\text{гр}}$ - движущая сила процесса теплообмена между окружающей средой и гранулой.

Уравнение (79) характеризует кинетику процесса сушки пленки гранулы, выражение (80) описывает скорость поглощения аммиака. Уравнение (81) является выражением нестационарного теплового баланса.

Решение системы уравнений (79)-(81) предполагает определение времени, за которое в пленке гранулы закончатся процессы сушки и нейтрализации. Величины, входящие в (79)-(81) и подлежащие предварительному определению, рассчитываются следующим образом.

При "нормальном" росте гранул конечный размер частицы определяют по выражению

$$D_{\tau} = D_0 \left(\frac{G_{\text{пр}}}{G_0} + 1 \right)^{1/3}. \quad (82)$$

Находят массу продукта, осевшего на грануле:

$$G_{\text{пр}} = \frac{\pi}{6} (D_{\tau}^3 - D_0^3) \cdot \rho_{\text{пр}}. \quad (83)$$

Определяют массы компонентов, отложившихся на грануле:

$$G_i = G_{\text{пр}} \cdot q_i, \quad (84)$$

где

$$q_i = \frac{G_i \cdot b_i}{\sum_{i=1}^n G_i \cdot b_i}. \quad (85)$$

Рассчитывают массу воды, которую необходимо удалить:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \sum_{i=1}^n G_i (1 - b_i). \quad (86)$$

Одной из важных задач при моделировании процессов получения фосфатов и сульфатов аммония является определение количества вещества, переходящего из одной фазы в другую, которое может быть определено из уравнения массоотдачи:

$$G = \beta F \Delta. \quad (87)$$

Наибольшую трудность при определении G обычно вызывает нахождение массообменной движущей силы процесса Δ , которая равна разности парциальных давлений паров воды и аммиака над каплей раствора кислоты и в газовой фазе. Так как движущая сила процесса массообмена зависит от условий равновесия над системой, то для ее расчета необходимо иметь аналитические зависимости, устанавливающие связь парциальных давлений компонентов над раствором с его химическим составом и температурой.

Движущие силы процессов сушки и хемосорбции аммиака при получении фосфатов и сульфатов аммония рассчитывают соответственно по аналогичным выражениям, например, для фосфатов:

$$\Delta p_{\text{H}_2\text{O}} = (p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_3\text{PO}_4} - p_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (88)$$

$$\Delta p_{\text{NH}_3} = (p_{\text{NH}_3}^c - p_{\text{NH}_3}^{\text{ФАМ}}) / 2. \quad (89)$$

Парциальное давление паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_3\text{PO}_4}$) и аммиака ($p_{\text{NH}_3}^{\text{ФАМ}}$) над растворами фосфорной кислоты и фосфатов аммония определяют по уравнениям (90) и (91):

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 731,1 \cdot \exp \left[(-0,124 \cdot t_{\text{к}}^2 + 62,233 \cdot t_{\text{к}} - 0,0101 \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{*3} + 0,7688 \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{*2} - 20,12 \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^*) \cdot 10^{-3} \right], \quad (90)$$

$$P_{\text{NH}_3}^{\text{ФAM}} = 133,28 \cdot \exp\left(4,256 \cdot R^{*2} - 7,4728 \cdot R^* + 30,412 - \frac{9845}{273 + t_{\text{к}}}\right). \quad (91)$$

В случае получения сульфатов аммония парциальное давление паров воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$) и аммиака ($P_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$) над растворами серной кислоты и сульфатов аммония рассчитывают соответственно по формулам (92) и (93):

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 - 0,13 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^* - 2,21 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{*2} - 0,34 \cdot C_{\text{NH}_3}^* - 27,61 \cdot C_{\text{NH}_3}^{*2} + 12,76 \cdot C_{\text{NH}_3}^* \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^* - 0,36 \cdot C_{\text{NH}_3}^* \cdot \sqrt{0,34 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^* / C_{\text{NH}_3}^*}, \quad (92)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 1 - 0,184 \cdot (1 - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\tau}) - 0,614 \cdot (1 - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\tau})^2. \quad (93)$$

Упругость насыщенного водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}$ над водой определяют по известной формуле:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 617,74 \cdot \exp\left(\frac{17,25 \cdot t_{\text{к}}}{238 + t_{\text{к}}}\right). \quad (94)$$

Разработанные математические модели по оптимизации, регулированию химического и гранулометрического состава простых и сложных минеральных удобрений, а также созданные на их базе методики расчета грануляторов КС нашли свое применение при создании и эксплуатации промышленных аппаратов производительностью до 1 т/час по выпуску гранулированных фосфатов и сульфатов аммония на АО «АЗОТ» г. Новомосковск и на ПО «Азот» г. Гродно.

Схемы аппаратов со взвешенным слоем для грануляции и кондиционирования минеральных удобрений, разработанные и внедрённые в промышленность кафедрой процессов и аппаратов ИГХТУ [1-3], изображены на рис. 1-3.

Аппарат типа НГС (рис.1) позволяет совместить стадии нейтрализации, грануляции, кристаллизации, сушки, модифицирования и классификации частиц в одном аппарате с получением продукта заданного гранулометрического и химического состава. В этих аппаратах грануляцию удобрений можно осуществлять как по ретурным, так и безретурным схемам получения готового продукта. В зависимости от производительности по твёрдой фазе аппараты могут изготавливаться в одно- и многосекционных вариантах.

Схема многосекционного аппарата представлена на рис.2. Разработанный аппарат является многоцелевым и позволяет осуществлять одновременно процессы грануляции, модифицирования, сушки, и охлаждения твёрдых сыпучих материалов в требуемом количестве секций.

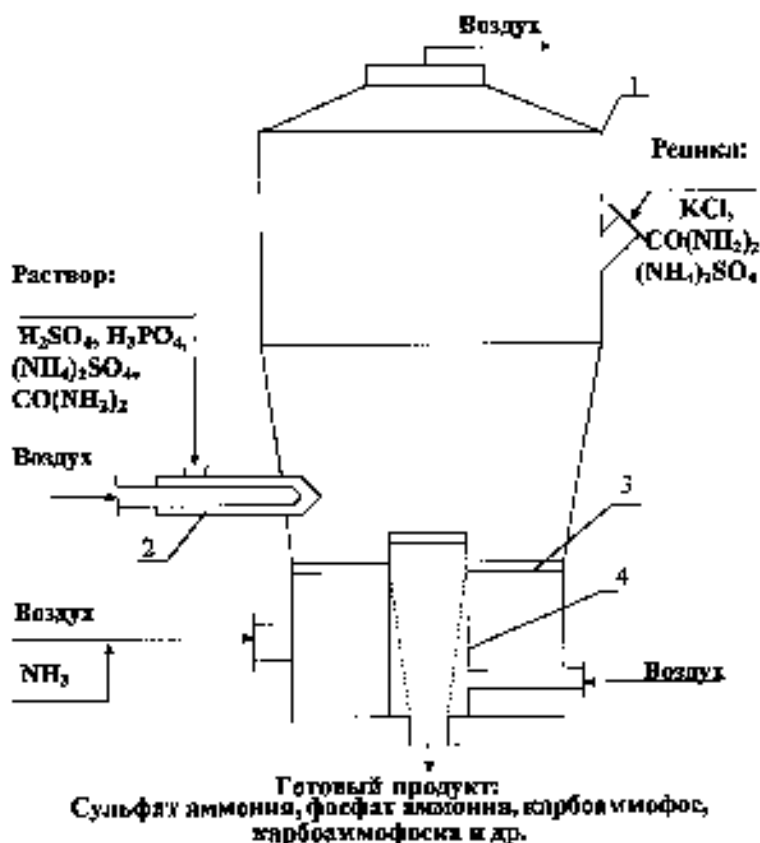


Рис.1. Схема нейтрализатора – гранулятора – сушиллки (НГС):
1 – аппарат КС; 2 – форсунка; 3 – решетка; 4 – сепаратор.

Аппараты, предназначенные для обработки гранулированных удобрений и семян зерновых культур антислёживателями, микродобавками, стимуляторами роста растений и различными протравителями представлены на рис.3 и 4.

Установки по кондиционированию (рис.3) удобрений в падающем потоке гранул антислёживателями внедрялись в действующих цехах по производству удобрений на пересыпах или в бункерах с автоматическими весами-дозаторами. При этом антислёживатель диспергировался форсунками на падающий поток частиц с противоположных сторон.

Установки, представленные на рис. 4, могут быть использованы в химической промышленности для модифицирования удобрений, в фармацевтической промышленности для нанесения покрытий на лекарственные препараты, в сельском хозяйстве при обработке семян протравителями и микроэлементами и т.д.

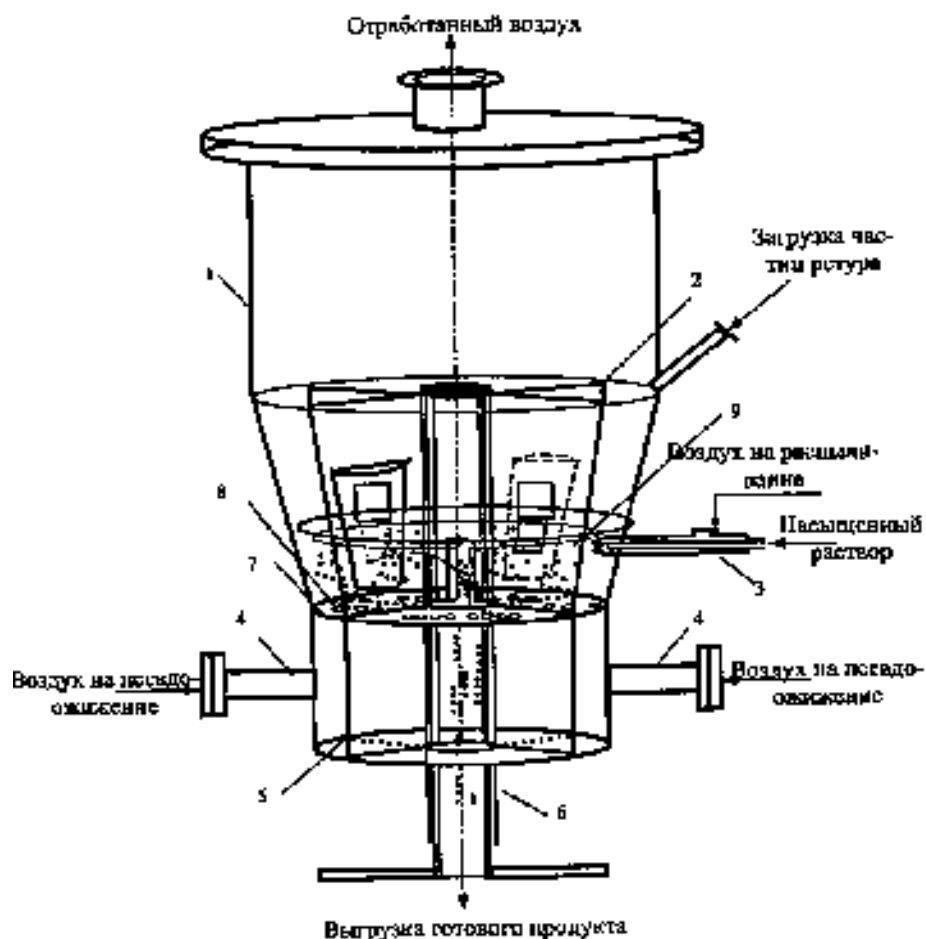


Рис.2. Многосекционный аппарат кипящего слоя: 1 – цилиндрический корпус; 2 – радиальные разделительные перегородки с ловушками; 3 – форсунка; 4 – штуцеры; 5 – перегородки для разделения псевдоожижающего агента; 6 – разгрузочное устройство; 7 – газораспределительная решетка; 8 – отверстия в решетке; 9 – псевдоожиженные частицы

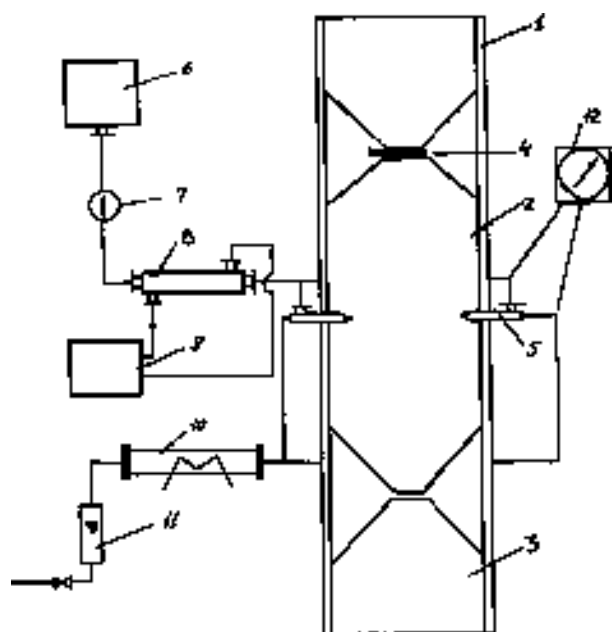


Рис.3. Установка для кондиционирования минеральных удобрений в падающем потоке частиц: 1 – бункер; 2 – рабочая камера; 3 – бункер для готового продукта; 4 – дозатор; 5 – форсунка; 6 – емкость; 7 – расходомер; 8 – теплообменник; 9 – теплообменник; 10 – электронагреватель; 11 – расходомер.

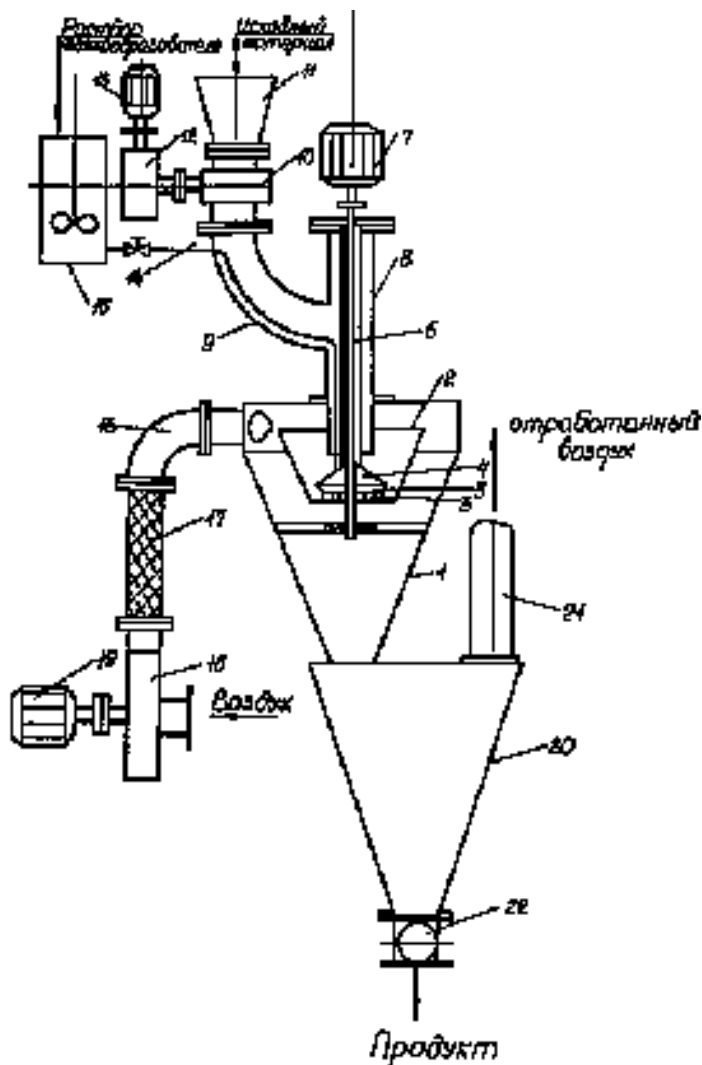


Рис.4. Универсальная установка для нанесения защитных покрытий на дисперсные материалы.

1 – цилиндроконическая камера; 2 – конусная обечайка; 3 – колесо с лопастями; 4, 5 – диски распылителя; 6 – вал; 7, 13, 19 – электродвигатель; 8, 9 – патрубки; 10 – питатель; 11 – бункер; 12 – редуктор; 14 – гибкий шланг; 15 – реактор; 16 – патрубок; 17 – электронагреватель; 18 – вентилятор; 20 – бункер; 21 – патрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.С. 1223986 СССР, МКИ В 01 J 2/16. Аппарат для гранулирования материалов в кипящем слое / Широков С.Г., Овчинников Л.Н. и др.; опубл. 15.04.1986, БИ №14.
2. Патент РФ 2207187 , МКИ В 01 J 8/18. Многосекционный аппарат кипящего слоя / Овчинников Л.Н., Козлов М.А., Овчинников Н.Л.; опубл. 27.06.2003, БИ №18.
3. Патент РФ 2108872 , МКИ В 05 С 9/04, 9/06. Установка для непрерывного нанесения покрытий на дисперсные материалы / Овчинников Л.Н., Сокольский А.И., Шубин А.А.; опубл. 20.04.1998, БИ №11.

ГИДРОДИНАМИКА И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ЕМКОСТНЫХ КРИСТАЛЛИЗАТОРАХ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

В.Н. Исаев, Е.С. Сливченко, С.В. Федосов

Многие производства получения лекарственных препаратов и витаминов, осуществляемые методами химического и биохимического синтеза, протекают в реакторах периодического действия. Повышенные требования к качеству выпускаемых препаратов на завершающей стадии выделения вещества методом кристаллизации определяют жесткие условия к обеспечению пересыщения системы, которое в свою очередь определяется внутренней гидродинамической обстановкой и сопутствующим тепло и массопереносом в аппарате. Кроме того, изменение пересыщения позволяет управлять процессом и с целью получения кристаллического продукта определенного гранулометрического состава [1].

В связи с этим, структура потоков аппаратов оказывает существенное влияние на эффективность химико-технологических процессов и является той основой, на которой строится математическое описание тепло - и массопереноса любого химико-технологического процесса.

Гидродинамическая обстановка стандартных емкостных аппаратов с механическим перемешиванием и рубашкой охлаждения далека от идеального смешения, что может оказывать существенное влияние на кинетику кристаллизации и, в конечном итоге, на дисперсность и однородность продукта. Попытки же приблизить реальную гидродинамическую обстановку в таких аппаратах к режиму идеального перемешивания за счет интенсификации процесса ведут не только к увеличению энергозатрат, но и к возможному сегрегированию потока.

Для описания неидеальности структуры потоков в таких аппаратах могут быть использованы многоконтурные циркуляционные модели, которые позволяют наиболее точно отразить реальную гидродинамическую обстановку [2]. Структурные схемы таких моделей строятся на основе реальных физических потоков, возникающих при вращении мешалки определенного типа.

Например, при вращении турбинных мешалок, принцип работы которых аналогичен действию рабочего колеса центробежного насоса, создаются радиальные и осевые потоки. Причем в центре вращения возникает зона разряжения, а у корпуса аппарата - избыточное давление. За счет разницы этих давлений, радиальный поток, разделяясь у стенки

корпуса, образует два циркуляционных контура – верхний и нижний (рис.1).

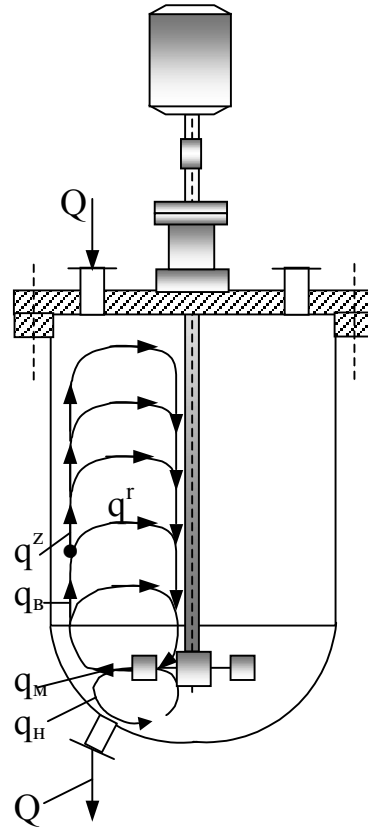


Рис.1.Физическая схема циркулирующих потоков в аппарате с турбинной мешалкой: Q – внешний поток; q^z и q^r - осевые и радиальные потоки; q_m - поток, создаваемый мешалкой; q_v и q_n – общие потоки циркулирующие в верхнем и нижнем контуре

Исходя из физической картины движения потоков, структурные схемы циркуляционных моделей представляют в виде ячеек идеального перемешивания последовательно - параллельно соединенных между собой осевыми q^z и рециркулирующими радиальными q^r потоками. На рис.2 представлена структурная схема потоков аппарата с турбинной мешалкой.

Схема состоит из N ячеек идеального перемешивания, изображенных в виде прямоугольников, причем первая объемом V_m представляет зону мешалки, а остальные равным объемом V_i – зоны циркуляции.

Объем первой зоны определяется исходя из геометрических размеров мешалки

$$V_m = \frac{\pi b}{12} (5D^2 + d_m^3 - Dd_m), \quad (1)$$

объем нижнего циркуляционного контура

$$V_n = \frac{\pi D^2}{4} h - \frac{V_m}{2} \quad (2)$$

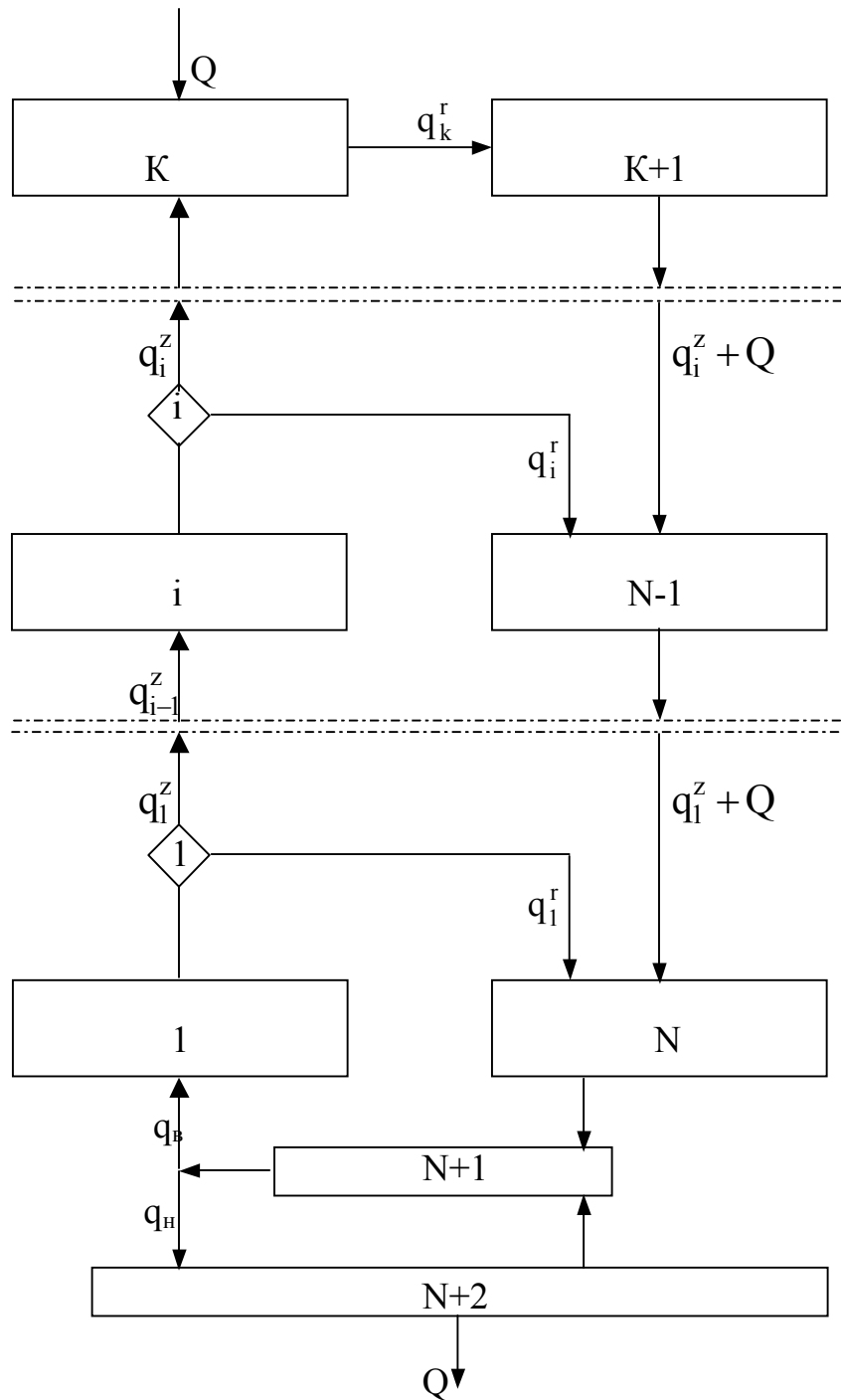


Рис.2. Структурная схема потоков в аппарате с турбинной мешалкой

(меньшая зона) представляется одной ячейкой ($V_i=V_n$). Объем верхнего циркуляционного контура

$$V_B = \frac{\pi D^2}{4} (H - h) - \frac{V_M}{2}, \quad (3)$$

где D – диаметр аппарата; H – высота уровня жидкости в аппарате; h – высота положения мешалки; d_m – диаметр мешалки; b – ширина лопасти мешалки.

Число ячеек в верхнем циркуляционном контуре

$$n = \frac{V_B}{V_i}. \quad (4)$$

Общее число ячеек в аппарате

$$N = n + 2. \quad (5)$$

Основной поток q_m рассчитывается по выражению

$$q_m = K_m n_{об} d_m^3, \quad (6)$$

а зависимость между потоками в верхнем и нижнем контуре – по соотношению

$$\frac{q_B}{q_H} = \frac{h}{(H - h)}, \quad (7)$$

где $n_{об}$ – частота вращения мешалки, $1/c$; K_m – коэффициент, определяемый экспериментально, так например $1/3$ для турбинной мешалки $K_m=0,256$.

В зоне верхнего циркуляционного контура поток, создаваемый мешалкой, q_B разделяется на ряд осевых q_i^z и радиальных q_i^r потоков, что приводит к неодинаковой кратности обмена элементами потока в различных зонах аппарата. Узлы разделения потоков на структурной схеме представлены ячейками рециркуляции, изображенными в виде ромбов. Введение в схему ячеек рециркуляции позволяет учитывать неравномерность распределения элементов потока (твердой фазы) по высоте аппарата.

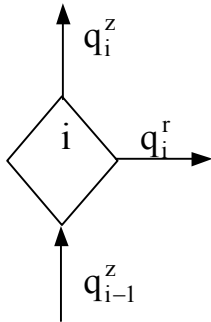
В соответствии с физической картиной движения элементов потока и структурной схемой зон идеального перемешивания в аппарате, математическая модель перемешивания жидкой фазы может быть представлена ячеечной моделью. В основе такой модели лежит материальный баланс, записанный для каждой ячейки по принципу: скорость накопления индикатора=приход – расход

$$\left\{ \begin{array}{l} V_m \frac{dC_{N+1}}{d\tau} = [(q_B + Q)(C_N - C_{N+1}) + (q_H - Q)(C_{N+2} - C_{N+1})] \\ V_i \frac{dC_i}{d\tau} = q_{i-1}^z (C_{i-1} - C_i) \\ V_N \frac{dC_N}{d\tau} = [(q_1^z + Q)C_{N-1} + q_1^r C_1 - (q_1^z + Q + q_1^r)C_N] \\ V_{N+2} \frac{dC_{N+2}}{d\tau} = [q_H C_{N+1} - (q_H - Q)C_{N+2}] \end{array} \right. \quad (8)$$

Для реализации данной модели необходимо знать характер распределения радиальных и осевых потоков по высоте аппарата. Расчет этих потоков проводят из следующих соображений.

Поскольку ячейка сепарации представляет собой узловую точку разделения восходящего потока, то для этой точки можно записать уравнения баланса:

$$q_{i-1}^z = q_i^z + q_i^r \quad (9)$$



Отсюда

$$q_i^z = q_{i-1}^z - q_i^r \quad (10)$$

С учетом того, что осевой поток q_{i-1}^z можно представить в виде

$$q_{i-1}^z = q_b - \sum_{i=1}^{i-1} q_i^r \quad (11)$$

выражение для текущего осевого потока можно представить как разность между потоком создаваемым мешалкой q_b и суммой отходящих радиальных потоков

$$q_i^z = q_b - \sum_{i=1}^i q_i^r \quad (12)$$

С другой стороны, исходя из физической картины циркуляции видно, что в $K^{ой}$ ячейки потока (свободная поверхность жидкости в аппарате) осевой поток равен нулю, т.е. балансовое уравнение принимает вид

$$q_b = \sum_{i=1}^K q_i^r \quad (13)$$

Отсюда следует, что для любой точки восходящего потока существует связь между рециркулирующим радиальным потоком и потоком, создаваемым мешалкой. Эта связь представлена в виде следующего выражения:

$$\frac{q_i^r}{q_b} = \left[\frac{1}{K} + a_m \left(I - \frac{K+1}{2} \right) \right]; \quad I \in (1 \div K), \quad (14)$$

где K – общее число ячеек в восходящем потоке q_b ; i – текущий порядковый номер ячейки; a_m – параметр модели, определяемый путем обработки экспериментальных кривых вымывания индикатора из аппарата.

Если $i=1$, то

$$\frac{q_1^r}{q_b} = \left[\frac{1}{K} - a_m \left(\frac{K-1}{2} \right) \right]. \quad (15)$$

При $i=K$

$$\frac{q_K^r}{q_b} = \left[\frac{1}{K} + a_m \left(\frac{K-1}{2} \right) \right]. \quad (16)$$

Таким образом, совместное решение уравнений

$$\begin{cases} \frac{q_i^r}{q_B} = \left[\frac{1}{K} + a_m \left(i - \frac{K+1}{2} \right) \right] \\ q_i^z = q_B - \sum_{i=1}^i q_i^r \end{cases} \quad (17)$$

позволяет при известном параметре a_m полностью описать структуру потоков жидкой фазы в аппарате (рис.3).

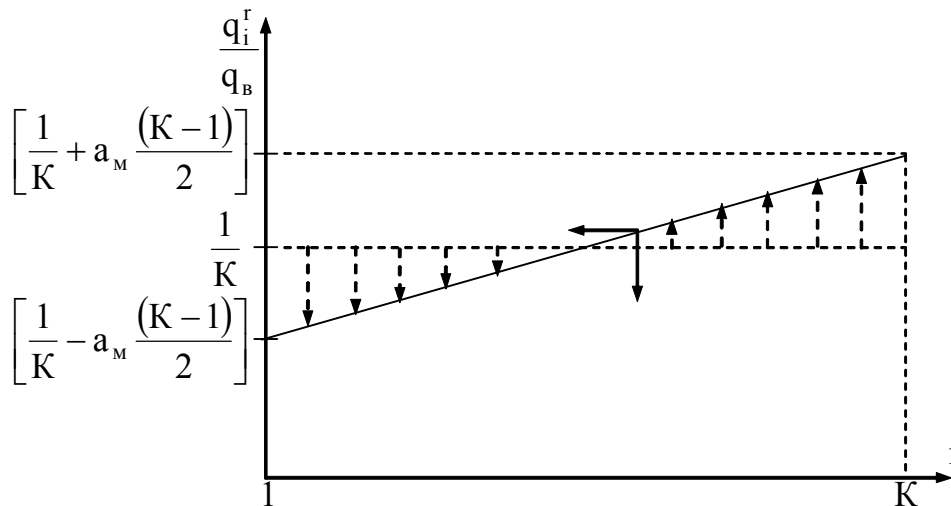


Рис.3. Линейная аппроксимация доли радиального потока $\frac{q_i^r}{q_B}$

Методика определения параметра модели сводится к такому подбору значения коэффициента a_m , которое удовлетворяло бы минимуму суммы квадратов отклонений между расчетными и экспериментальными значениями концентрации

$$\sum_{j=1}^n (C_j^e - C_j^p)^2 = \min, \quad (18)$$

где C_j^e - экспериментальные значения концентрации индикатора, получаемые при фиксированной частоте вращения мешалки; C_j^p - расчетные концентрации, вычисленные по модели путем решения системы уравнений (8); n - объем выборки.

Типичный характер экспериментальных кривых вымывания трассера, получаемые при различной интенсивности перемешивания жидкости (числах Рейнольдса Re_m), представлены на рис.4.

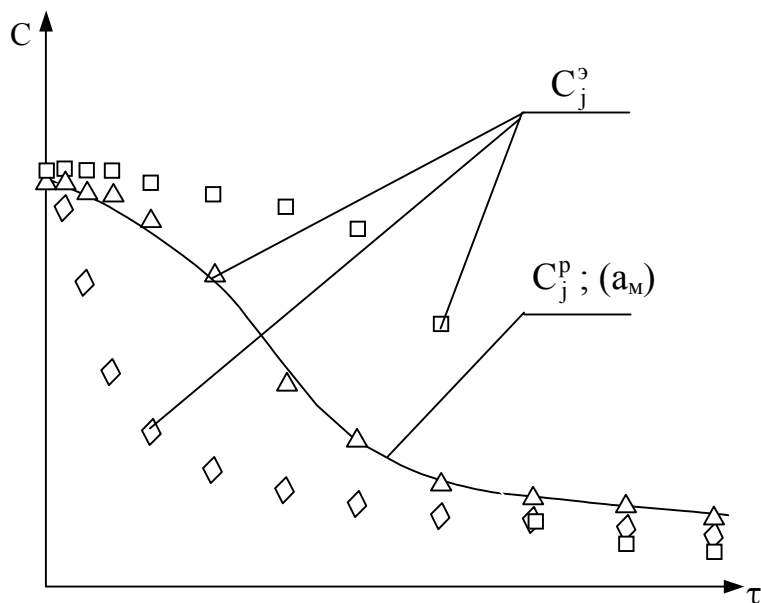


Рис.4. Графическое представление параметрической идентификации параметра циркуляционной модели a_M по кривым вымывания индикатора из аппарата

Рассмотренный выше подход к описанию гидродинамической обстановки в емкостных реакторах имеет существенный недостаток: он предполагает осуществление технологических процессов при постоянном уровне заполнения. Однако, во многих процессах химической технологии при осуществлении процессов кристаллизации, полимеризации, проведении химических реакций осуществляют дозирование химических реагентов с целью управления качественными показателями процесса – гранулометрическим составом, степенью превращения и т.д. В этом случае возникает задача учета в структурной схеме модели гидродинамики реактора изменяющегося во времени уровня его заполнения.

Так, например, при кристаллизации вещества путем его высаливания жидким реагентом для описания структуры потоков в аппарате с якорной мешалкой [4] использована аналогичная многоконтурная структурная схема, в которой первая и вторая ячейки объемом V_M представляют зону мешалки, а остальные $(N - 2)$ объемом $V_{Ц}$ - зону циркуляции над мешалкой.

Особенностью структурной схемы является учет переменного уровня заполнения аппарата за счет внешнего $q_{вн}$ потока высаливающего агента. При этом число ячеек циркуляционной структуры является переменным, а доля заполнения K -й ячейки изменяется от 0 до 1 и характеризуется зависимостью:

$$D_K(t) = \frac{q_{вн} \cdot t}{2V_{Ц}} \quad (19)$$

При условии, что $D_K(t) = 1$, k -я ячейка переходит в i -ю ячейку восходящей ветви зоны циркуляции, а объем V_K становится равным нулю. Объем

заполнения аппарата $V_{зп}$ в любой момент времени рассчитывается по формуле:

$$V_{зп}(t) = V_H + \int_0^t q_{вн}(t) dt \quad (20)$$

где V_H - начальный объем заполнения аппарата, м³. Значения q_i^z и q_i^r можно определить по выражениям:

$$q_i^z(t) = q_{i-1}^z(t) - q_i^r(t) \quad (21)$$

$$q_i^r(t) = \xi^* q_0 \left\{ \frac{1}{k-3 + D_k(t)} + b^* \left[\frac{k+2 + D_k(t)}{2} \right] \right\}, \quad (22)$$

а величины $q_2^z(t)$ и $q_2^r(t)$ с учетом линейной аппроксимации $q_i^z(t)$ при незаполненной ячейке "3" по зависимостям:

$$q_2^z(t) = \xi^* \cdot q_0 \cdot D_3(t), \quad (23)$$

$$q_2^r(t) = q_0 - q_2^z(t), \quad (24)$$

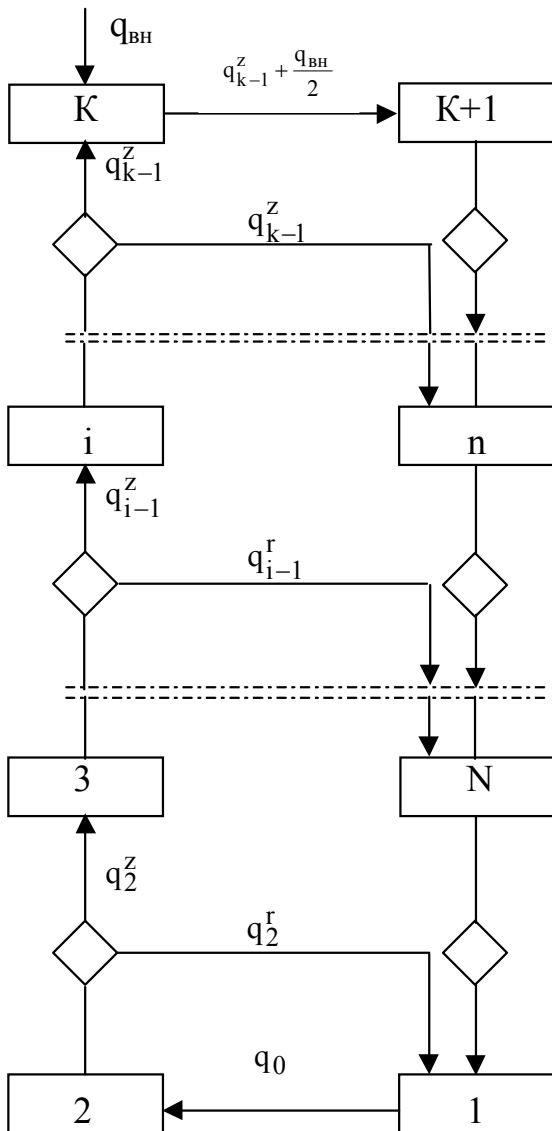
где ξ^* - коэффициент пропорциональности между q_2^z и q_0 в зоне мешалки, b^* - параметр, характеризующий распределение радиальных потоков по высоте аппарата.

При моделировании потоков дисперсной фазы (полидисперсная смесь кристаллов) последнюю удобно представить в виде набора монодисперсных фракций среднечислового диаметра X_i , что значительно упрощает реализацию предлагаемой модели на ЭВМ [5].

$$X_i = X_0 + \Delta X_1 + \Delta X_2 + \dots + \Delta X_{i-1} + \frac{\Delta X_i}{2}; \quad 0 \leq i \leq m, \quad (25)$$

где i - номер фракции на гистограмме распределения кристаллов по размерам; m - номер максимального диаметра фракции; X_0 - начальный диаметр частиц; ΔX_i - i -й интервал диаметров фракции.

В связи с этим, значения K_i^z и K_i^r для каждой ячейки и каждой фракции задаются в виде рядов распределения:



$$\mathbf{K}_i^z = \begin{vmatrix} \mathbf{K}_{i,1}^z \\ \dots \\ \mathbf{K}_{i,j}^z \\ \dots \\ \mathbf{K}_{i,m}^z \end{vmatrix}; \quad \mathbf{K}_i^r = \begin{vmatrix} \mathbf{K}_{i,1}^r \\ \dots \\ \mathbf{K}_{i,j}^r \\ \dots \\ \mathbf{K}_{i,m}^r \end{vmatrix}; \quad \Phi_i = \begin{vmatrix} \Phi_{i,1} \\ \dots \\ \Phi_{i,j} \\ \dots \\ \Phi_{i,m} \end{vmatrix}; \quad (26)$$

где φ - массовая доля частиц.

В соответствии с физической концепцией процесса перемешивания выражения для скорости изменения концентрации сплошной и дисперсной фаз в ячейках циркуляционной структуры, при условии пренебрежения в этих объемах процессов межфазного тепло- и массообмена, будут иметь вид:

для 1-ой ячейки зоны мешалки.

$$V_M \frac{d\Phi_1(t)}{dt} = q_2^z(t) \left[\frac{\rho_N^z(t)}{\rho_1(t)} \cdot \mathbf{K}_N^z(t) \cdot \Phi_N(t) - \Phi_1(t) \right] + q_2^r(t) \left[\frac{\rho_2^r(t)}{\rho_1(t)} \cdot \mathbf{K}_2^r(t) \cdot \Phi_2(t) - \Phi_1(t) \right], \quad (27)$$

2-ой ячейки зоны мешалки.

$$V_M \frac{d\Phi_2(t)}{dt} = [q_2^z(t) + q_2^r(t)] \cdot \left[\frac{\rho_1(t)}{\rho_2(t)} \cdot \Phi_1(t) - \Phi_2(t) \right], \quad (28)$$

i-ой ячейки зоны восходящего потока.

$$V_i \frac{d\Phi_i(t)}{dt} = q_{i-1}^z \left[\frac{\rho_{i-1}^z(t)}{\rho_i^z(t)} \cdot \mathbf{K}_{i-1}^z(t) \cdot \Phi_{i-1}(t) - \Phi_i(t) \right], \quad (29)$$

k-й ячейки ввода внешнего потока.

$$V_{\text{ц}} \frac{d[D_k(t)\Phi_k(t)]}{dt} = q_{i-1}^z(t) \left[\frac{\rho_{k-1}^z(t)}{\rho_k(t)} \cdot \mathbf{K}_{k-1}^z(t) \cdot \Phi_{k-1}(t) - \Phi_k(t) \right] + q_{\text{вн}}(t) \cdot \rho_{\text{вн}}(t) \cdot \Phi_{\text{вн}}(t) - \frac{q_{\text{вн}}(t)}{2} \cdot \rho_k(t) \cdot \Phi_k(t), \quad (30)$$

k + 1 - ячейки зоны нисходящего потока над мешалкой.

$$V_{\text{ц}} \frac{d[(D_{k+1}(t) \cdot \Phi_{k+1}(t))]}{dt} = \left[q_{k-1}^z(t) + \frac{q_{\text{вн}}(t)}{2} \right] \cdot \rho_k(t) \cdot \Phi_k(t) - q_{k-1}^z(t) \cdot \rho_{k+1}(t) \cdot \Phi_{k+1}(t), \quad (31)$$

n-ой ячейки нисходящего потока над мешалкой

$$V_n \frac{d\Phi_n(t)}{dt} = q_i^z(t) \left[\frac{\rho_{n-1}(t)}{\rho_n(t)} \cdot K_{n-1}^z(t) \cdot \Phi_{n-1}(t) - \Phi_n(t) \right] + q_i^r(t) \left[\frac{\rho_i^r(t)}{\rho_n(t)} \cdot K_i^r(t) \cdot \Phi_i(t) - \Phi_n(t) \right], \quad (32)$$

где ρ - плотность, кг/м³.

Система уравнений (27)÷(32) представляет собой уравнения материального баланса по целевому компоненту, записанных по схеме "накопление = ввод - выход". Модели гидродинамики потоков сплошной и дисперсной фаз являются частными случаями модели (27)÷(32); в первом случае следует принять $K_i^z = K_i^r = 1$, во втором - набор распределений K_i^z , K_i^r и i -ой фракции заменяются скалярами K_i^z , K_i^r и ϕ_i .

Модель теплообмена представляет собой систему дифференциальных уравнений теплового баланса. Так, например, для i -ой ячейки зоны восходящего потока она имеет вид [6]:

$$V_i \cdot C_i^* \cdot \rho_i \cdot \frac{dT_i}{dt} = \alpha^* \cdot F_i (T_{ст,i} - T_{с,i}) + q_{i-1}^z \cdot (\rho_{i-1} \cdot C_{i-1}^* \cdot T_{i-1} - \rho_i \cdot C_i^* \cdot T_i) + q_{i-1}^z \cdot \rho_{i-1} \cdot \frac{C_v}{100} \cdot \Delta H_i' + V_i \rho_i \left(\frac{dC_{пр}}{dt} \right)_i \cdot q_{кр} \quad (33)$$

где C^* - теплоемкость, Дж/(кг·К); α^* - коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); F - поверхность контакта суспензии с охлаждаемой поверхностью, м²; $T_{ст}$ - температура стенки аппарата, К; $\Delta H'$ - интегральная теплота растворения, Дж/кг; $C_{пр}$ - концентрация кристаллизуемого продукта в растворе, масс.%, $q_{кр}$ - удельная теплота кристаллизуемого продукта, Дж/кг.

В уравнении (33) первое слагаемое учитывает теплоту, подводимую от стенки аппарата к кристаллизуемой системе, второе и третье - теплоту входящего и выходящего потока, четвертое - теплоту, выделяющуюся от смешения высаливающего агента с раствором, пятое - теплоту фазового перехода.

Уравнение теплового баланса остальных ячеек циркуляционной структуры записывается аналогично (33) с учетом структуры потоков в аппарате. Для k -й ячейки уравнение (33) дополняется членом, учитывающим теплоту от смешения $q_{вн}$ с исходным раствором кристаллизуемого вещества.

При определении $C_{пр}$ и концентрации твердой фазы в суспензии C_T уравнения системы (27)÷(32) необходимо дополнить членом, учитывающим изменение концентрации $dC_{пр}/dt$ кристаллизуемого продукта за счет скоростей образования α и роста β кристаллов, для идентификации которой использована зависимость [7], справедливая для ячейки полного смешения:

$$\frac{dC_{np}}{dt} = -\gamma \cdot \rho_{\tau} \frac{d}{dt} \sum_{j=0}^n a_j \cdot I_{j(1-b)}, \quad (34)$$

здесь

$$I_{j(1-b)} = \int_0^t \alpha(t) \cdot X_{j(1-b)} \cdot (\tau, t) dt, \quad (35)$$

где a_j - коэффициент, определяемый при решении уравнения (34) в известных пределах изменения размеров (X_0, \dots, X_m) кристаллов и заданной средней ошибки аппроксимации; τ - момент времени образования кристалла; b - показатель степени зависимости скорости роста от размера частицы.

Уравнение (34) позволило разработать метод расчета dC_{np}/dt в проточной ячейке с учетом влияния конвективной составляющей на кинетику процесса [6]. Так, для рассматриваемого нами емкостного аппарата значение интегралов $I_{j(1-b)}$ на каждом шаге интегрирования пересчитывается с учетом материальных потоков через ячейку на его новое значение $I_{j(1-b)}^H$. Пересчет интегралов для i -ой ячейки зоны циркуляции производится по выражению:

$$I_{j(1-b)}^{i,H} = I_{j(1-b)}^i - \frac{q_{i-1}^z(t) \cdot \Delta t}{V_i} \cdot I_{j(1-b)}^i + \frac{q_{i-1}^z(t) \cdot \Delta t}{V_i} \cdot I_{j(i-b)}^{i-1}, \quad (36)$$

где второе и третье слагаемые учитывают изменение интегралов, вызванное убылью из i -ой ячейки части твердой фазы и приходом ее из $i-1$ ячейки.

При расчете гранулометрического состава кристаллов использована дискретная функция распределения $P(X,t)$ частиц по размерам, значение которой уточняется на каждом временном шаге с учетом распределения твердой фазы за счет потоков между ячейками и роста кристаллов. В общем случае $P(X,t)$ для j -ой фракции в i -ой ячейке идеального смешения может быть представлена уравнением (1):

$$P_i(x_j, t) = \frac{V_i(\tau) \cdot \alpha(\tau)}{\rho_i \beta_0(t) X^b(\tau, t)}, \quad (37)$$

где $\beta_0(t)$ - множитель в выражении для $\beta[t, X(\tau, t)] = \beta_0(t) \cdot X^b(\tau, t)$.

Связь $P(X_j, t)$ на входе в i -ю ячейку сепарации с функциями распределения кристаллов по размерам на выходе в осевом $P_i^z(X_j, t)$ и радиальном $P_i^r(X_j, t)$ направлениях может быть определена соответственно по выражениям:

$$P_i^z(X_j, t) = K_i^z(X_j) \cdot P_i(X_j, t), \quad (38)$$

$$P_i^r(X_j, t) = K_i^r(X_j) \cdot P_i(X_j, t) \quad (39)$$

Для расчета текущего размера кристаллов $X(\tau, t)$ может быть использована зависимость [7]:

$$X(\tau, t) = \left[X_0^{1-b} + (1-b) \int_{\tau}^t \beta_0(t) dt \right]^{\frac{1}{1-b}}, \quad (40)$$

а для среднего размера \bar{X} и коэффициента вариации кристаллов η выражения [8]:

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{j=0}^m P_i(X_{i,j}) \cdot X_{i,j}}{\sum_{j=0}^m P_i(X_{i,j})}, \quad (41)$$

$$\eta_i = \frac{\sqrt{\sum_{j=0}^m P_i(X_{i,j}) (X_{i,j} - \bar{X}_i)^2 \cdot P(X_{i,j})}}{\sum_{j=0}^m P_i(X_{i,j}) \cdot X_{i,j}} \quad (42)$$

Зависимости (41) и (42) позволяют проследить динамику гранулометрических характеристик в i -ой ячейке. Аналогичным образом определяется гранулометрический состав продукта в остальных зонах аппарата. В этом случае меняется только структура уравнений (43), которые характеризуют изменение функции распределения $\Delta P_i(X, t)$ в i -ой ячейке ряда распределения (X_0, \dots, X_m) кристаллов с учетом рециклов по радиальным и осевым потокам:

$$\begin{aligned} \Delta P_i(X_0, t) &= \left[\frac{\rho_{i-1}^z(t)}{\rho_i(t)} \cdot P_{i-1}^z(X_0, t) - P_i(X_0, t) \right] \frac{\Delta t}{\tau_i} + [\alpha_i(t) - \beta_0(t) X_0^b P_i(X_0, t)] \frac{\Delta t}{\Delta X} \\ \dots \dots \dots \\ \Delta P_i(X_j, t) &= \left[\frac{\rho_{i-1}^z(t)}{\rho_i(t)} P_{i-1}^z(X_j, t) - P_i(X_j, t) \right] \frac{\Delta t}{\tau_i} + [\beta_0(t) X_{j-1}^b P_i(X_{j-1}, t) - \beta_0(t) X_j^b P_i(X_j, t)] \frac{\Delta t}{\Delta X} \quad (43) \\ \dots \dots \dots \\ \Delta P_i(X_m, t) &= \left[\frac{\rho_{i-1}^z(t)}{\rho_i(t)} P_{i-1}^z(X_m, t) - P_i(X_m, t) \right] \frac{\Delta t}{\tau_i} + [\beta_0(t) X_{m-1}^b P_i(X_{m-1}, t) - \beta_0(t) X_m^b P_i(X_m, t)] \frac{\Delta t}{\Delta X} \end{aligned}$$

где $\bar{\tau}$ - среднее время пребывания кристаллов соответствующей фракции в ячейке, с.

Для проведения расчета процесса высаливания на ЭВМ по предлагаемой общей модели периодической кристаллизации из раствора, последняя должна быть дополнена необходимыми численными значениями (либо выражениями для их расчета) теплофизических и физико-химических параметров кристаллизующей системы. Так, например, математическая обработка [4] кривых вымывания трассера из аппарата позволила получить зависимость коэффициента b^* , справедливого в

интервале варьирования Re_M от 1320 до 19600 без учета гидростатического напора в следующем виде:

$$b^* = \frac{171,6}{Re_M}. \quad (44)$$

При этом q_0 для якорной мешалки рассчитывалось по выражению

$$q_0 = 0,35N_M \cdot d_M^3, \quad (45)$$

K_i^z изменялось от 0,977 до 1 при $\rho_T/\rho_{ж} - (1 \div 2)$ и $\overline{X} < 0,5 \cdot 10^{-4}M$; $\xi^* = 0,113$, а условие $V_i/V_{ц} = 1$ позволило идентифицировать N в аппарате по уравнению:

$$N = \frac{V_{зп}(t) - 2V_{ц}}{V_i} + 2 \quad (46)$$

здесь

$$V_{ц} = \frac{2}{3} \pi (h_э + h_M) \cdot \left(\frac{D_{ц}}{2} \right)^2, \quad (47)$$

где N_M , d_M - число оборотов и диаметр мешалки; $h_э$ - высота эллиптической части мешалки; h_M - расстояние по вертикали от нижней точки мешалки до нижней точки дна аппарата; $D_{ц}$ - диаметр цилиндрической части аппарата.

Так, например, при номинальном заполнении аппарата жидким высаливающим агентом ($C_B^k = 80$ масс.%) N равно восьми.

Адекватность гидродинамической модели структуры потока подтверждена в условиях промышленного производства тиамин бромид (витамина B_1) в стандартном аппарате объемом $0,63 \text{ м}^3$. Расчет тепловой и массообменной задачи, построенных на реальной структуре потоков реактора позволил [6,9] оценить динамику влияния теплового эффекта смешения жидкого высаливателя на профиль распределения температуры в реакторе, кинетику процесса (пересыщение системы, образование частиц, их рост), гранулометрический состав образующихся кристаллов. Кроме того, производственные испытания режимов кристаллизации тиамин бромид показали, что жесткие требования, предъявляемые к чистоте кристаллов, напрямую связаны с гранулометрическим составом осадка, который в свою очередь обусловлен пересыщением системы. Таким образом, задача управления качеством получаемого продукта в данном случае определяется необходимым уровнем пересыщения, расчет которого является обратной задачей кристаллизации. С учетом того, что при изогидрической кристаллизации пересыщение ΔC задается, как правило, в виде степенной зависимости от температуры $\Delta C(t) = f[T(t)]$, задача управления процессом получения кристаллов с заданной функцией распределения частиц по размерам $f_k(x, t_k)$ может быть сведена в конечном итоге к идентификации закона охлаждения системы $T(t)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веригин, А.Н. Кристаллизация в дисперсных системах/А.Н.Веригин, И.А.Щупляк, М.В.Михалев.- Л: Химия, 1986.-248с.
2. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии / В.В.Кафаров, И.Н.Дорохов, Э.М.Кольцова. - М.: Наука, 1988. - 367с.
3. Исаев, В.Н. Моделирование процессов перемешивания в кристаллизаторе - экстракторе /В.Н.Исаев и др.//Изв. Вузов Химия и хим. Технология.- 1985.- т.28, вып.1.- с.110-113.
4. Низов, С.В. Моделирование процессов перемешивания в емкостном аппарате с переменным уровнем заполнения /С.В.Низов и др.; Изв. Вузов Химия и хим. технология.- 1986.- т.29, вып.12.- с.105-109.
5. Федосов, С.В. Кинетика гранулообразования в переходном процессе грануляции минеральных удобрений в псевдооживленном слое /С.В.Федосов и др.; Изв. вузов Химия и хим. технология.- 1979.- т.22, вып.2.- С.230-235.
6. Сливченко, Е.С. К расчету периодической кристаллизации методом высаливания. Сообщение 2 /Е.С.Сливченко и др.; Изв. Вузов Химия и хим. Технология.- 2004.- т.47, вып.1.- с.47-53.
7. Портнов, Л.П. О расчете нестационарных процессов массовой кристаллизации в случае зависимости скорости роста от размера /Портнов Л.П. и др.; Теоретические основы хим. технологии.- 1983.- т.17, №3.- С.412-416.
8. Смирнов, Н.В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений / Н.В. Смирнов, И.В Дунин-Барковский - М, Наука, 1969.- 512с.
9. Сливченко, Е.С. К расчету периодической кристаллизации методом высаливания. Сообщение 1 /Е.С.Сливченко и др.; Изв. Вузов Химия и хим. технология.- 2003.- т.46, вып.8.- с.49-52.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В УСТАНОВКЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.Г. Липин, С.В. Федосов

Водорастворимые полимеры акрилового ряда нашли широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве защитных коллоидов, загустителей, коагулянтов, диспергаторов, флокулянтов, структурообразователей почв, агентов снижающих гидравлическое сопротивление и др. Эти полимеры получают в виде 6-8 %-ных водных растворов (гелей), или в порошкообразной форме гетерофазной полимеризацией в водно-спиртовых растворах. Гели неудобны в применении. Гетерофазная полимеризация связана с применением органических растворителей и их регенерацией.

Синтез полимеров непрерывной полимеризацией в концентрированных водных растворах мономеров является высокоэффективным и экологически безопасным процессом. В этом случае отсутствует дополнительное оборудование стадий отделения и промывки полимера, утилизации сточных вод, рецикла органического растворителя.

Возможность промышленного использования непрерывной полимеризации в массе или концентрированном растворе мономеров всегда связана с решением сложных научных и инженерных задач. Исходная система – низковязкая жидкость. В результате полимеризации образуется концентрированный раствор (или расплав) полимера или монолитная твёрдая масса (блок). Сложность протекающих химических, теплофизических и массообменных процессов затрудняет подбор конструктивных и технологических параметров оборудования на стадиях разработки, отладки и эксплуатации. Поэтому вопросы построения расчётно-теоретических моделей конкретных производственных установок, правильно учитывающих основные экспериментальные факты и достаточно простых с инженерной точки зрения весьма актуальны.

На кафедре Процессов и аппаратов химической технологии ИГХТУ разработаны различные варианты аппаратурно-технологического оформления непрерывных процессов синтеза полимеров акрилового ряда. Принципиальная схема установки, предназначенной для получения сополимера метакрилата натрия с метакриламидом, изображена на рис. 1.

Работа установки заключается в следующем. Исходные мономеры подаются в устройство 1, где образуется их гомогенный раствор. В ёмкости 2 приготавливается водный раствор инициатора. Из аппаратов 1 и 2 растворы мономеров и инициатора поступают в форполимеризатор 4, где осуществляется процесс полимеризации до степени превращения порядка

35%. Из форполимеризатора реакционная масса направляется в шнековый полимеризатор 5, а затем в гранулятор измельчитель 6. После гранулятора-измельчителя форполимер в виде частиц, близких к шарообразной форме поступает в комбинированную сушилку 7, где происходит окончательная полимеризация получаемого продукта и удаление из него остаточной влаги.

Комбинированная сушилка [1] состоит из циклона-подсушивателя, аппарата кипящего (КС) и фильтрующего (ФС) слоя, соединенных между собой переточной трубой. Гранулы форполимера после гранулирующего устройства поступают в циклон, где они предварительно подсушиваются. Основное назначение циклона состоит в очистке газообразного теплоносителя, отходящего из аппарата кипящего слоя от частичек продукта. После циклона материал направляется в первую ступень установки, где в режиме кипящего слоя удаляется основная часть влаги и происходит процесс полимеризации до высоких степеней превращения. Окончательная сушка осуществляется в аппарате с фильтрующим слоем.

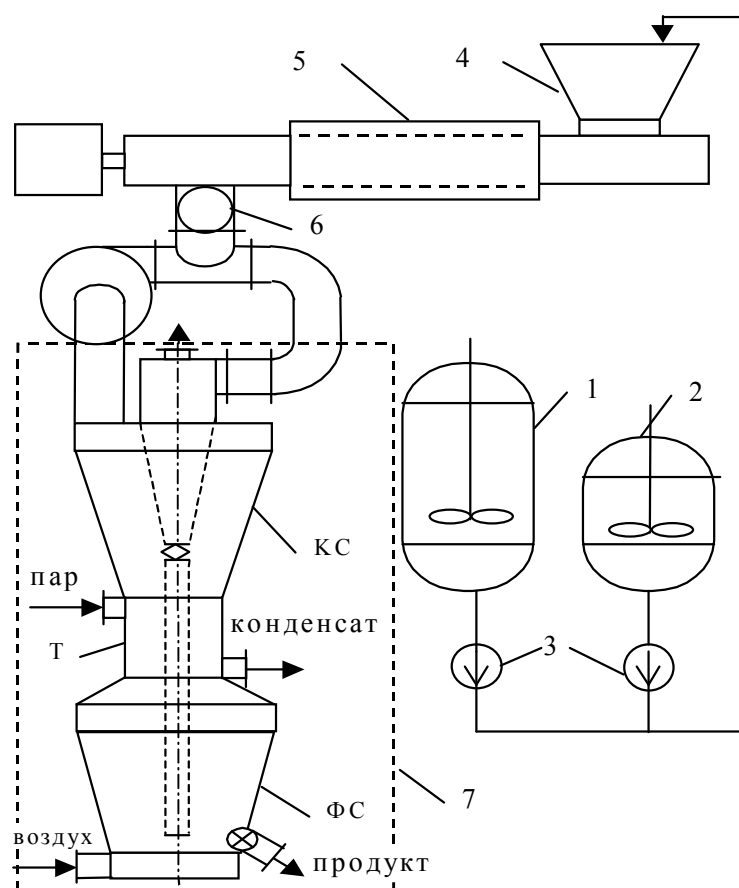


Рис. 1. Схема установки:

1 – емкость мономеров, 2 – емкость инициатора, 3 – дозировочные насосы, 4 – форполимеризатор, 5 – полимеризатор, 6 – гранулятор-измельчитель, 7 – комбинированная сушилка, КС - кипящий слой, ФС - фильтрующий слой, Т - теплообменник

При осуществлении процесса полимеризации в массе и концентрированных растворах мономеров проблема отвода теплоты реакции выходит на первый план. Неполный отвод тепла может привести к термическому самоускорению реакции, получению неоднородного по молекулярно-массовым характеристикам полимера. Теплоотвод особенно затруднен при больших конверсиях мономера, когда реакционная система приобретает высокую вязкость.

Реакторы, применяемые в технологиях синтеза полимеров, отличаются большим разнообразием форм, размеров и конструкций. Их устройство определяется спецификой полимеризационной системы. Известно использование реакторов кубового, колонного типов и их каскадов, трубчатого реактора, реакторов шнекового типа, ленточных реакторов, реакторов фронтальной полимеризации и др. [2-3]. Отвод тепла реакции и тепла диссипации энергии осуществляют через стенку и за счёт испарения реакционной среды. В технологии полимеров достаточно широко применяют дополнительные охлаждающие поверхности в виде змеевиков и трубчаток.

Перемешивание реакционной массы, с целью интенсификации теплообмена, обеспечения требуемой степени однородности полей концентрации и температуры в аппарате, проводят с помощью механических мешалок различных конструкций: лопастной, якорной, ленточной, шнековой, скребковой и др. [2-3].

В установке непрерывного действия (рис. 1) для получения водорастворимых полимеров на основе производных (мет)акриловой кислоты по блочно-растворной технологии используется реакторный узел, состоящий из емкостного реактора-форполимеризатора и шнекового полимеризатора. Выбор такого варианта аппаратного оформления во многом обусловлен реологическим поведением реакционной среды растворитель-мономер-полимер.

Изменение вязкости η полимеризационной системы с ростом конверсии X мономера складывается из двух участков – начального, когда зависимость $\eta(X)$ выражена относительно слабо, и основного, когда, начиная с некоторой степени превращения X^* , зависимость $\eta(X)$ оказывается чрезвычайно резкой. Учитывая особенности реологического поведения реакционной среды, начальная стадия процесса до конверсии X^* осуществляется в емкостном реакторе конической формы со шнековой мешалкой. Далее полимеризация проводится в шнековом аппарате до некоторой высокой степени превращения, соответствующей потере текучести реакционной массой.

Полимеризация в коническом реакторе

С целью обеспечения надежной работы реакторного узла конический реактор - форполимеризатор (рис. 1) устанавливается непосредственно на фланец входного патрубка экструдера. Для предотвращения образования отложений на стенках реактора форма мешалки повторяет форму аппарата, а зазор между лопастью и стенкой минимален. С точки зрения интенсификации теплоотдачи работа такой мешалки подобна действию скребковой мешалки. Условия теплообмена на внутренней поверхности корпуса реактора отличаются от условий теплообмена в обычных аппаратах с мешалками или в трубах. Устойчивый гидродинамический (тепловой) пограничный слой, образующийся обычно у поверхности теплообмена, в этом случае непрерывно срезается и отбрасывается в ядро потока. Кроме того, шнековая мешалка побуждает движение реакционной массы к выходу аппарата.

Математическое описание процесса полимеризации в коническом реакторе включает уравнения сохранения энергии, массы и уравнения химической кинетики. Влияние перемешивающего устройства на перенос теплоты предлагается учитывать на базе диффузионной модели, используя эффективный коэффициент теплопроводности λ_r и коэффициент радиального переноса D_r [4].

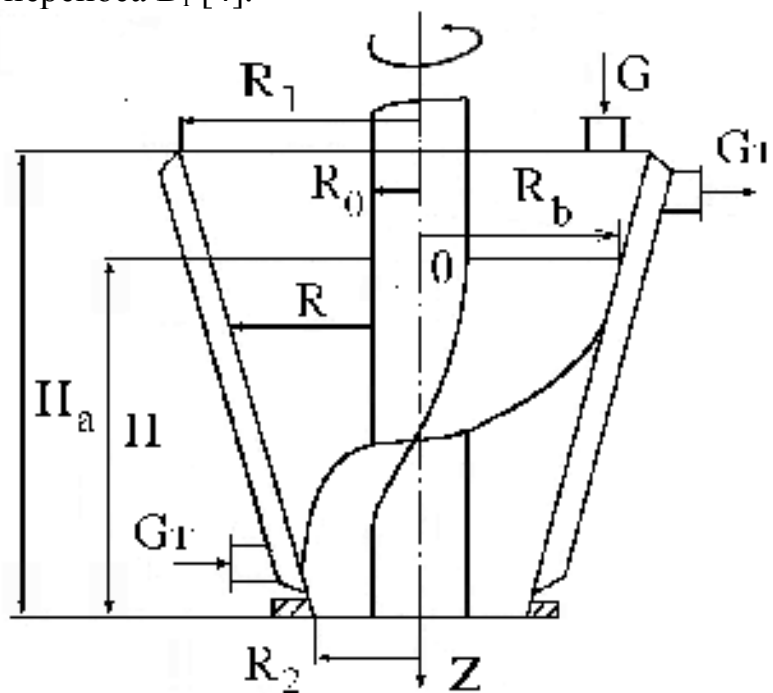


Рис. 2. Схема реактора

При записи уравнений математической модели принималось, что теплоёмкость, плотность, теплопроводность реакционной среды и коэффициент радиального переноса – величины постоянные.

Диссипативные тепловыделения пренебрежимо малы по сравнению с теплотой реакции. Система уравнений, описывающая стационарный режим работы реактора имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial z} = (R^2(z) - R_0^2) \frac{b_1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial t}{\partial r} \right) + b_2 (R^2(z) - R_0^2) \cdot \omega(C, t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = (R^2(z) - R_0^2) \frac{b_3}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - b_4 (R^2(z) - R_0^2) \cdot \omega(C, t), \quad (2)$$

$$R_0 < r < R, \quad 0 < z \leq H,$$

$$c_\tau G_\tau \frac{dt_\tau(z)}{dz} = -\alpha \frac{2\pi R(z)}{\cos\beta} (t(R, z) - t_\tau(z)), \quad (3)$$

$$\partial t(R_0, z) / \partial r = 0, \quad (4)$$

$$-\lambda_r \cdot \frac{\partial t(R, z)}{\partial r} = \alpha \cdot [t(R, z) - t_\tau(z)], \quad (5)$$

$$\partial C(R_0, z) / \partial r = 0, \quad (6)$$

$$\partial C(R, z) / \partial r = 0, \quad (7)$$

$$t(r, 0) = t_0, \quad C(r, 0) = C_0, \quad t_\tau(H) = t_{\tau 0}. \quad (8)$$

Здесь $R = R_b - (R_b - R_2) \cdot z$, $b_1 = \frac{\pi \rho}{G} (D_r + a_t)$, $b_2 = \frac{\pi \cdot \Delta H}{G \cdot c_p}$,

$$b_3 = \frac{\pi \rho}{G} D_r, \quad b_4 = \frac{\pi \cdot \rho}{G}, \quad \cos\beta = \frac{H_a}{\sqrt{H_a^2 + (R_1 - R_2)^2}},$$

$$\lambda_r = (D_r + a_t) \cdot c_p \cdot \rho, \quad R_b = R_2 + (R_1 - R_2) \cdot H / H_a,$$

z – линейная координата, м; C, C_0 – текущая и начальная концентрации мономера, моль/м³; t – температура реакционной смеси, °С; t_τ – температура теплоносителя, $\omega(C, t)$ – скорость полимеризации, c_p, ρ, a_t – теплоёмкость, плотность и коэффициент температуропроводности реакционной среды; D_r – коэффициент радиального переноса; G, G_τ – массовые расходы реакционной среды и теплоносителя; α – коэффициент теплоотдачи; c_τ – теплоёмкость теплоносителя, ΔH – тепловой эффект реакции.

С целью определения коэффициента D_r была смонтирована лабораторная установка, схема которой приведена на рис. 3. Размеры реактора составляли: $R_1=0,05$ м, $R_2=0,022$ м, $R_0=0,01$ м, $H_a=0,14$ м. В качестве модельной жидкости использовался глицерин, который нагревался в термостате 3 и прокачивался через реактор 1 с помощью дозировочного насоса 4. В рубашку аппарата 1 подавалась холодная вода, расход которой выбирался таким образом, чтобы её температура повышалась не более чем на 1°С. В ходе эксперимента фиксировались температуры теплоносителей до выхода установки на стационарный

режим. Такие опыты проводились при различных скоростях вращения мешалки.

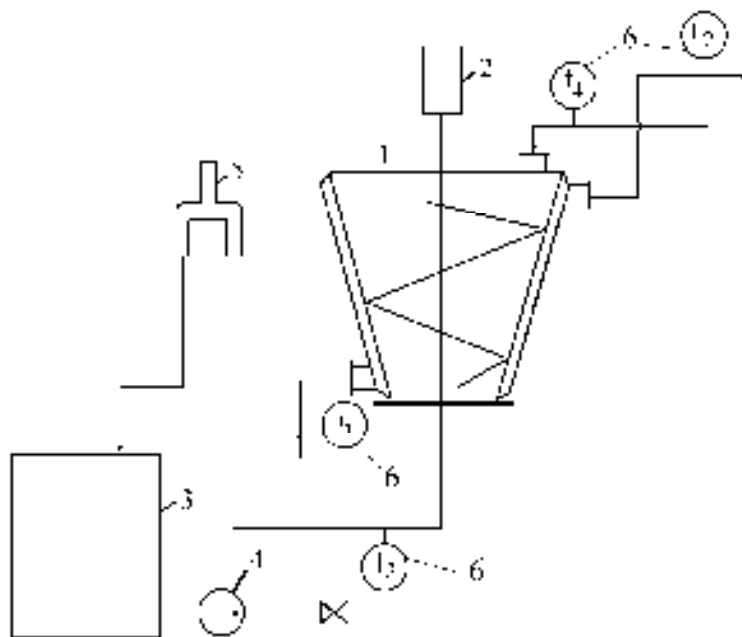


Рис. 3. Схема установки: 1 – конический реактор, 2 – привод мешалки, 3 – термостат, 4 – насос, 5 – гидрозатвор, 6 – термопары.

Параметры стационарного теплового режима были использованы для расчёта коэффициента D_r . Процесс охлаждения модельной жидкости в коническом аппарате описывался уравнением

$$\frac{\partial t}{\partial z} = (R^2(z) - R_0^2) \frac{b}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial t}{\partial r} \right), \quad (9)$$

с начальным условием

$$t(r, 0) = t_4 \quad (10)$$

и граничными условиями

$$\frac{\partial t(R_0, z)}{\partial r} = 0, \quad (11)$$

$$t(R, z) = (t_1 + t_2)/2, \quad (12)$$

Решение уравнения (3.9) осуществлялось методом конечных разностей. Рассчитывалась средняя по сечению температура модельной жидкости на выходе из аппарата

$$t_e = \frac{2}{(R_2^2 - R_0^2)} \int_{R_0}^{R_2} t(r, H) \cdot r \cdot dr, \quad (13)$$

Значение коэффициента b с помощью алгоритма одномерного поиска подбиралось таким образом, чтобы

$$|t_3 - t_e| \leq \varepsilon,$$

где ε – заданная погрешность. Далее рассчитывался коэффициент D_r :

$$D_r = \frac{b \cdot G_{ж}}{\pi H \rho_{ж}} - a_{ж} \quad (14)$$

Здесь $G_{ж}$, $\rho_{ж}$, $a_{ж}$, – массовый расход, плотность и коэффициент температуропроводности модельной жидкости, соответственно.

Найденные значения коэффициента D_r возрастали при увеличении числа оборотов мешалки (рис.4). Полученные данные аппроксимированы в виде зависимости (15) модифицированного критерия Пекле $Pe_r = nD^2/D_r$ от модифицированного критерия Рейнольдса $Re_m = nD^2/\nu$.

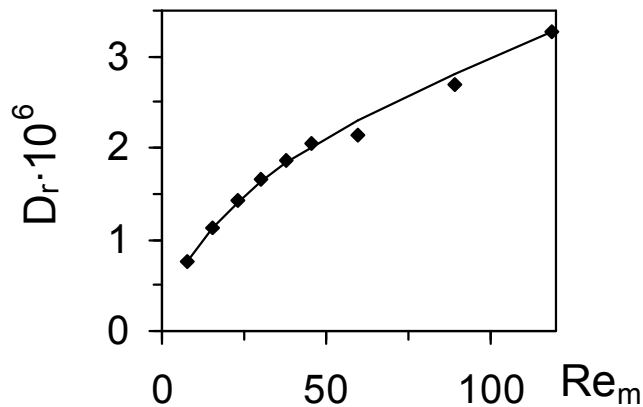


Рис. 4. Экспериментальные данные, характеризующие радиальное перемешивание

За определяющий размер в критериях Pe_r и Re_m принимался средний диаметр $D=2R_{cp}=R_b+R_2$, определяющая температура – средняя температура в аппарате.

$$Pe_r^2 = 0,0238 + 0,14 \cdot Re_m \quad (15)$$

Экспериментальная проверка общей математической модели (1)-(8) осуществлялась на примере сополимеризации метакрилата натрия (МАН) с амидом метакриловой кислоты (АМК). Брутто-скорость сополимеризации рассчитывалась по уравнению

$$\omega(C, t) = -\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C \cdot (C_0 - C + k_2) \quad (16)$$

где C_0 и C – начальная и текущая суммарные концентрации мономеров, моль/л. Выражения для коэффициентов k_1 и k_2 получены путём обработки данных ранее проведённых экспериментальных исследований сополимеризации МАН с АМК в водном растворе исходных мономеров [5]:

$$k_1 = 10574,9 \exp(-5811/T), \quad (17)$$

$$k_2 = 25J_0 \cdot C_0. \quad (18)$$

Диапазон применимости кинетической модели следующий: интервал температур 328-353 К, начальная суммарная концентрация мономеров $C_0=3,8-6,75$ моль/л, начальная концентрация инициатора (персульфат калия) $J_0=3\cdot 10^{-3}-12\cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение мономеров 1:1. Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчёта по уравнению (16) показывает их хорошее соответствие (рис. 5).

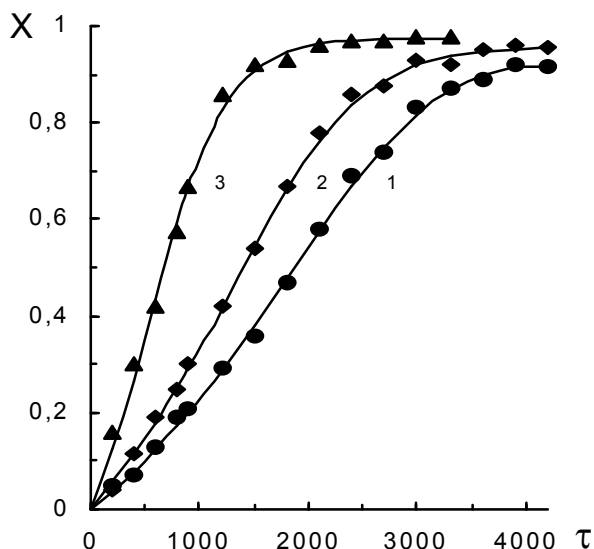


Рис. 5. Зависимость степени превращения X от времени сополимеризации τ и температуры: 1 – 55 °С, 2 – 60 °С, 3 – 75 °С; $C_0=5,55$ моль/л, $J_0=6\cdot 10^{-3}$ моль/л, $X=1-C/C_0$

Экспериментальные исследования непрерывного процесса сополимеризации МАН с АМК проводились на лабораторной установке, включающей форполимеризатор, описанной выше конструкции, и двухшнековый реактор-полимеризатор с взаимозацепляющимися, вращающимися в разные стороны червяками. Диаметр червяков 40 мм, глубина канала 8 мм, шаг нарезки 16 мм, отношение $L/D=7,5$.

Метакрилат натрия получали непосредственно перед сополимеризацией взаимодействием метакриловой кислоты с водным раствором гидроксида натрия. Водный раствор мономеров концентрацией 50%, мольным соотношением 1:1 и концентрацией персульфата калия 0,3 % подавался в форполимеризатор с помощью дозирочного насоса. В ходе опытов варьировались производительность установки и температура теплоносителя, подаваемого в рубашки аппаратов. Образцы реакционной массы отбирались через штуцер пробоотборника в нижней части форполимеризатора и после шнекового реактора. Пробы собирались в стеклянные бюксы и охлаждались для остановки реакции. Степень превращения рассчитывалась по количеству непрореагировавших мономеров, которое определялось бромид-броматным методом.

На рис. 6 приводятся графики, характеризующие изменение по высоте аппарата осредненных по поперечному сечению температуры

реакционной массы и конверсии, рассчитанные по математической модели. Опытные данные (точки) по степени превращения на выходе из реактора удовлетворительно коррелируют с расчетными.

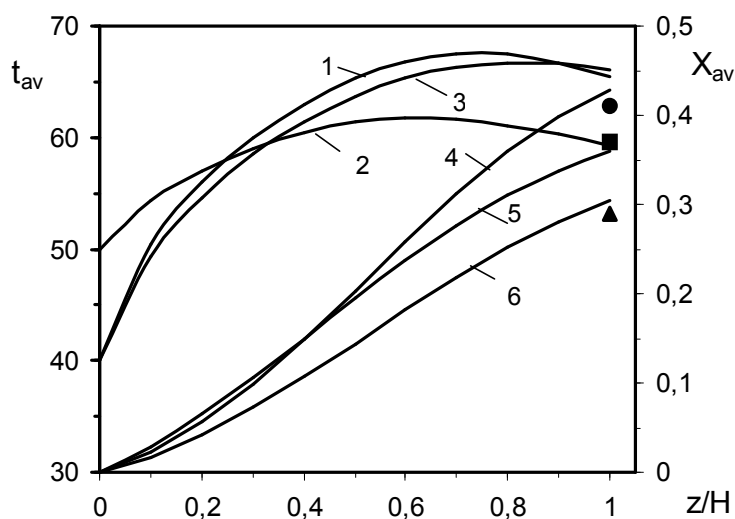


Рис. 6. Изменение средних по сечению температуры (1,2,3) и степени превращения (4,5,6) по высоте аппарата:

- 1,4 – $t_0=40\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{r0}=59\text{ }^\circ\text{C}$, $G=1,2\text{ л/ч}$;
- 2,5 – $t_0=50\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{r0}=55\text{ }^\circ\text{C}$, $G=1,2\text{ л/ч}$;
- 3,6 – $t_0=40\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{r0}=60\text{ }^\circ\text{C}$, $G=1,5\text{ л/ч}$;
- $G_r=20\text{ кг/ч}$, $n=0,2\text{ с}^{-1}$

На рис. 7 изображены радиальные профили температуры и степени превращения, рассчитанные по уравнениям математической модели, в различных сечениях по высоте аппарата.

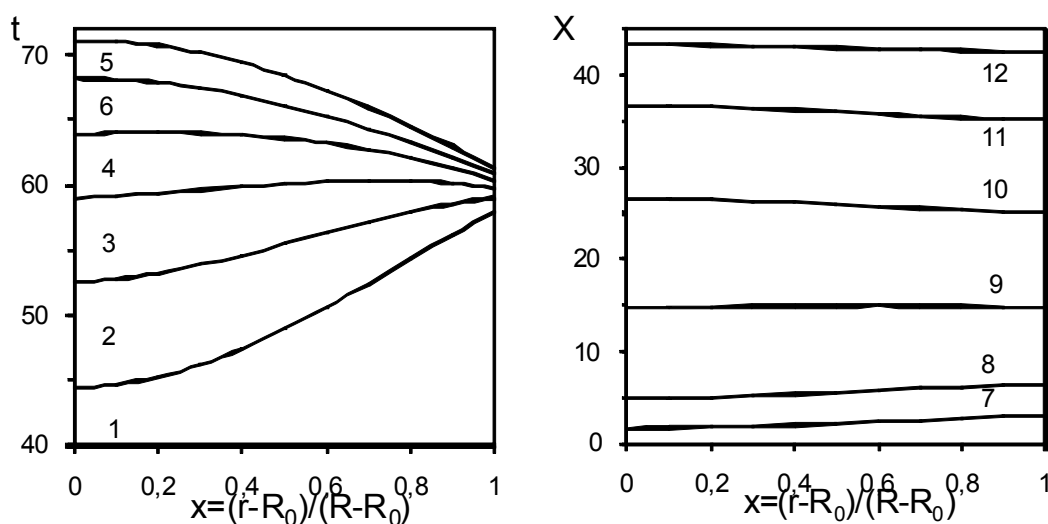


Рис. 7. Радиальные профили температуры $t(^{\circ}\text{C})$ и степени превращения $X(\%)$: координата z/H : 1- 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5- 0,8; 6 – 1; 7 - 0,1; 8 – 0,2; 9 – 0,4; 10 - 0,6; 11- 0,8; 12 – 1; $t_0=40\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r=59\text{ }^\circ\text{C}$, $G=1,2\text{ кг/ч}$, $G_r=20\text{ кг/ч}$, $n=0,2\text{ с}^{-1}$

Профиль температуры постоянно претерпевает изменения. При $z/H < 0,3$ температура реакционной массы в центральной части реактора ниже, чем у стенки корпуса.

Нагрев реакционной массы происходит за счёт теплоты передаваемой от теплоносителя и вследствие протекания экзотермической реакции сополимеризации. При этом в периферийной зоне степень превращения несколько выше, чем в центральной. Температура в центральной части реактора постоянно повышается вдоль оси z и при $z/H > 0,4$ становится выше, чем у стенки. В этой зоне ($z/H > 0,3$) теплоноситель выступает в роли хладагента (рис. 8).

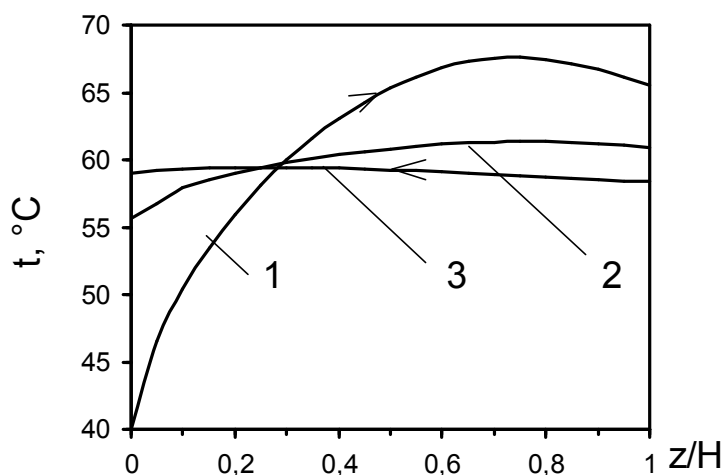


Рис. 8. Изменение средней по сечению температуры реакционной массы (1), стенки корпуса (2) и теплоносителя (3) по высоте аппарата.

$t_0=40$ °C, $t_r=59$ °C, $G=1,2$ кг/ч, $G_r=20$ кг/ч, $n=0,2$ с⁻¹.

Радиальные профили степени превращения не имеют больших градиентов и на выходе из реактора ($z/H=1$) разность значений этого параметра в центральной части и у стенки составляет менее 1%.

Лабораторные испытания и вычислительный эксперимент показали целесообразность использования конического реактора со шнековым перемешивающим устройством (рис. 2) в качестве форполимеризатора при осуществлении непрерывного процесса получения водорастворимых полимеров на основе производных (мет)акриловой кислоты.

Полимеризация в шнековом реакторе

Анализ конструкций применяемых шнековых машин позволяет сделать вывод, что для использования в качестве полимеризационного реактора наиболее подходит двухчервячный экструдер. Экспериментальные исследования показали, что требуемое условие интенсивного перемешивания высоковязкой среды и непрерывное

образование тонких слоёв материала, образующих теплопередающую поверхность достигаются в двухшнековых машинах с самоочищающимися поверхностями. Значения коэффициентов теплоотдачи в зависимости от диаметра шнека и типа перерабатываемого полимера находятся в диапазоне $200\div 400 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ [6]. Для высоковязких жидкостей это высокая величина.

Основными достоинствами двухчервячного экструдера, как полимеризатора, являются:

- а) использование экструдера решает проблему транспортировки при высокой вязкости реакционной массы;
- б) экструдер позволяет хорошо управлять температурой реакции путём теплообмена через стенку корпуса и поверхность червяка;
- в) появляется возможность регулирования (на стадии проектирования) соотношения поверхность/объём путём соответствующего выбора геометрических параметров нарезки червяка и тем самым обеспечивать тепловую устойчивость реактора.

Теоретическое рассмотрение процесса реакционной экструзии базируется как на простых моделях (допущение о поршневом характере течения в канале экструдера) [7, 9], так и достаточно сложных (неизотермическое течение с вязкостью жидкости зависящей от температуры и скорости сдвига) [8]. Все эти модели относятся к процессам, проводимым в одночервячных экструдерах.

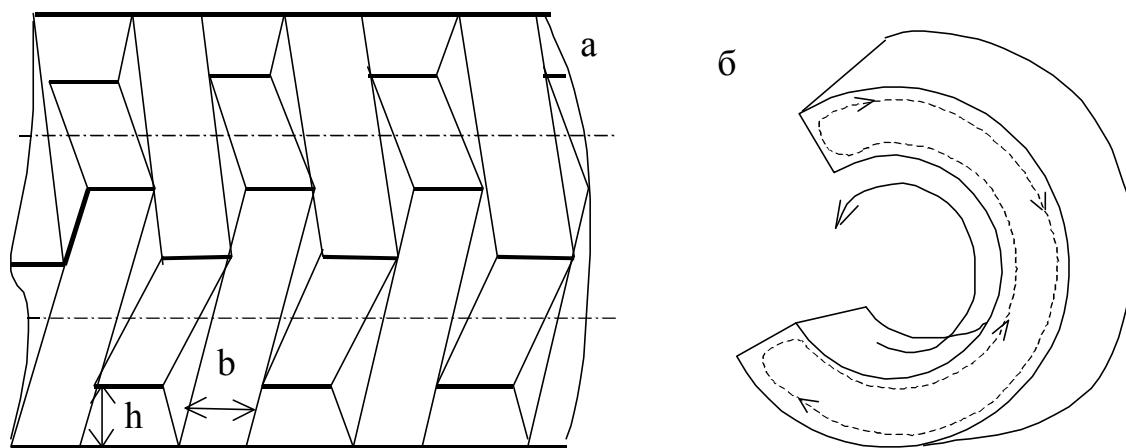


Рис. 9. Схема рабочих органов двухчервячного экструдера (а) и изолированный С-образный объём (б).

В двухчервячных машинах канал оказывается разделенным на ряд С-образных секций (рис. 9), в каждой из которых реакционная масса довольно интенсивно перемешивается вследствие сдвигового течения. Такая секция может рассматриваться как миниреактор, работающий в нестационарном режиме.

При составлении математического описания С-образная секция умозрительно разворачивается (рис. 10) и рассматривается в декартовых координатах как параллелепипед с длиной значительно большей ширины и высоты $L \gg h$, $L \gg b$. Принимается, что температура реагентов не изменяется вдоль секции. Это позволяет понизить размерность задачи и рассматривать нестационарное двумерное поле температур в поперечном сечении секции.

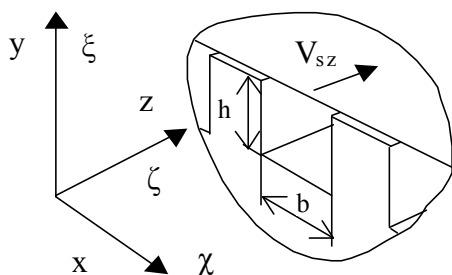


Рис. 10. Схема развёрнутого прямоугольного канала, используемая для анализа

Для упрощения математического описания предлагается учитывать интенсификацию теплообмена, вследствие ламинарного перемешивания, на базе диффузионной модели.

Принимается, что теплоёмкость, плотность и теплопроводность величины постоянные. В начальный момент времени распределение температур и концентраций равномерное. Потоки утечек отсутствуют. В рамках принятых упрощающих предположений уравнение энергии имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = (a_t + D_x) \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + (a_t + D_y) \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\Delta H}{c \cdot \rho} \cdot \omega(t, C) + \frac{\eta \cdot \gamma_a^2}{c \cdot \rho}, \quad (19)$$

$$\tau=0, 0 < x < b, 0 < y < h, t(\tau, x, y) = t_0, C = C_0, \quad (20)$$

$$\tau > 0, 0 < x < b, y = h, t(\tau, x, y) = t_b, \quad (21)$$

$$\tau > 0, 0 < x < b, y = 0, t(\tau, x, y) = t_s, \quad (22)$$

$$\tau > 0, x = 0, 0 < y < h, t(\tau, x, y) = t_s, \quad (23)$$

$$\tau > 0, x = b, 0 < y < h, t(\tau, x, y) = t_s. \quad (24)$$

Скорость полимеризации определяется выражением:

$$\omega(t, C) = -\frac{\partial C}{\partial \tau} = k_p C \cdot (2I \cdot k_d \cdot f_i / k_{td})^{0.5}, \quad (25)$$

При записи уравнений (19) и (25) предполагалось, что члены характеризующие реакцию и поперечное перемешивание доминируют над членом молекулярной диффузии. В формулах (19)-(25) приняты следующие обозначения:

t – температура реакционной массы; τ – время; a_t – коэффициент температуропроводности; D_x, D_y – коэффициенты поперечного перемешивания в направлении осей x и y ; c, ρ – теплоёмкость и плотность реакционной массы; ΔH – тепловой эффект реакции; η – эффективная вязкость; γ_a – средняя скорость сдвига; ω – скорость полимеризации; C – концентрация мономера; I – концентрация инициатора; k_d, k_p, k_{td} – константы скорости распада инициатора, роста и обрыва цепи; f_i –

эффективность инициирования; t_0 – начальная температура реакционной смеси; t_b – температура корпуса; t_s – температура червяка; h , b – глубина и ширина канала.

Средняя скорость сдвига определялась по приближенной формуле [10]

$$\gamma_a = \pi(D - 2h) \cdot n / h, \quad (26)$$

где D – наружный диаметр червяка, n – скорость вращения.

Известно [10], что в секциях канала двухчервячного экструдера возникают циркуляционные потоки, вследствие сдвигового течения жидкости. Определение коэффициентов D_x , D_y , характеризующих влияние циркуляции на теплоперенос, можно осуществить путём решения уравнения теплопроводности в движущейся среде с профилем скоростей, полученным на базе идеализированных моделей течения. Циркуляционные потоки в вертикальной и горизонтальной плоскостях вдоль оси развёртки канала рассматривались отдельно.

При рассмотрении теплообмена в вертикальной плоскости влиянием боковых стенок канала пренебрегали, что позволило применить соотношения для расчёта профиля скоростей, полученные для широких и мелких каналов $h \ll B$ [10]:

$$V_z^*(\xi) = V_z(\xi) / V_{sz} = (1 - \xi) \cdot (1 - 3\xi), \quad (3.27)$$

где ξ – безразмерная глубина канала, V_{sz} – скорость движения подвижной стенки канала (червяка).

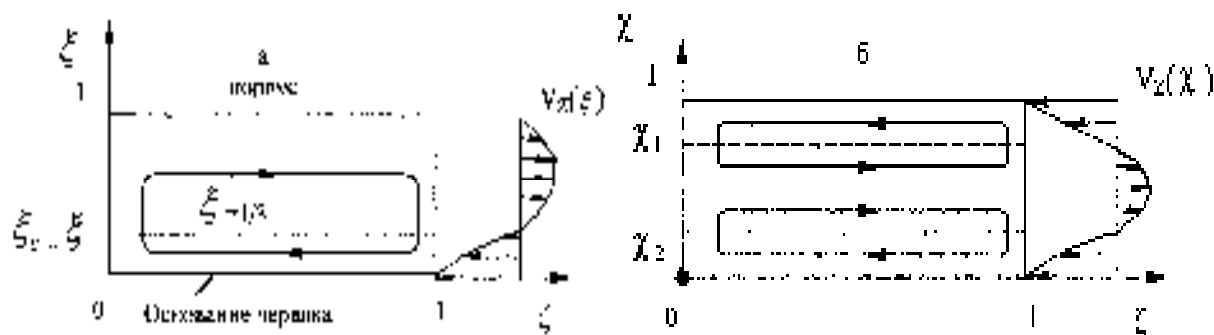


Рис. 11. Схематическое изображение линий тока и поля скоростей в замкнутой секции канала червяка:

а) в вертикальной плоскости развёртки; б) в горизонтальной плоскости развёртки.

Уравнение энергии записывалось в виде

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau^*} + k_1 \cdot V_z^*(\xi) \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = k_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2}, \quad (28)$$

$$0 < \zeta < 1 \quad \theta(\tau^*, 0, \zeta) = 0, \quad \theta(\tau^*, 1, \zeta) = 0, \quad (29)$$

$$\zeta=0 \quad \theta(\tau^*, \xi, 0) = \theta(\tau^*, \xi_c, 0), \quad 1/3 \leq \xi \leq 1, \quad (30)$$

$$\zeta=1 \quad \theta(\tau^*, \xi_c, 1) = \theta(\tau^*, \xi, 1), \quad 0 \leq \xi_c \leq 1/3, \quad (31)$$

$$\tau^*=0 \quad 0 < \xi < 1, \quad 0 < \zeta < 1, \quad \theta(\tau^*, \xi, \zeta) = 1. \quad (32)$$

Связь между траекториями с координатами ξ и ξ_c описывается формулами (33), (34). Они получены [10] в предположении ньютоновских свойств жидкости и постоянной температуры.

$$\xi = 1 - \frac{1}{2} \left(\xi_c + \sqrt{\xi_c(4 - 3\xi_c)} \right), \quad 0 \leq \xi_c \leq \frac{1}{3}, \quad (33)$$

$$\xi_c = 1 - \frac{1}{2} \left(\xi + \sqrt{\xi(4 - 3\xi)} \right), \quad \frac{1}{3} \leq \xi \leq 1, \quad (34)$$

Здесь $\theta = (t - t_c) / (t_0 - t_c)$, $\zeta = z / L_c$, $\xi = y / h$, $k_1 = V_{bz} \cdot \tau_{np} / L_c$, $k_2 = \lambda \cdot \tau_{np} / (c \cdot \rho \cdot h^2)$, $\tau^* = \tau / \tau_{np}$, τ_{np} – время процесса.

Теплообмен в горизонтальной плоскости рассматривался на базе модели движения жидкости между двумя вертикальными параллельными движущимися пластинами при закрытых входе и выходе. Такая идеализация соответствует случаю, когда глубина нарезки значительно больше её ширины. Математическая формулировка задачи имеет вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau^*} + k_1 \cdot V_z^*(\chi) \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = k_3 \frac{\partial^2 \theta}{\partial \chi^2}, \quad (35)$$

$$0 < \zeta < 1 \quad \theta(\tau^*, 0, \zeta) = 0, \quad \theta(\tau^*, 1, \zeta) = 0, \quad (36)$$

$$\zeta=0 \quad \theta(\tau^*, \chi, 0) = \theta(\tau^*, \chi_c, 0), \quad \chi_2 \leq \chi \leq \chi_1, \quad (37)$$

$$\zeta=1 \quad \theta(\tau^*, \chi_c, 1) = \theta(\tau^*, \chi, 1), \quad 0 \leq \chi_c \leq \chi_2, \quad \chi_1 \leq \chi_c \leq 1, \quad (38)$$

$$\tau^*=0 \quad 0 < \chi < 1, \quad 0 < \zeta < 1, \quad \theta(\tau^*, \chi, \zeta) = 1. \quad (39)$$

Здесь $\chi = x / b$, $\chi_1 = 0.7887$, $\chi_2 = 0.2113$, $k_3 = \lambda \cdot \tau_{np} / (c \cdot \rho \cdot b^2)$.

Профиль скорости характеризуется соотношением [11]:

$$V_z^*(\chi) = V_z(\chi) / V_{sz} = [6\chi \cdot (\chi - 1) + 1]. \quad (40)$$

Связь между координатами траекторий χ и χ_c :

$$\chi \cdot (2\chi^2 - 3\chi + 1) = \chi_c \cdot (2\chi_c^2 - 3\chi_c + 1). \quad (41)$$

Решение уравнений (28), (35) проводилось методом конечных разностей. Причём, для аппроксимации конвективной составляющей при

направлении линий тока совпадающем с направлением оси z использовались конечные разности “вперёд”, в противном случае разности “назад”. Шаг интегрирования по времени не должен превышать значения $\Delta\tau = \Delta z / V_{sz}$, где Δz – расстояние между узлами расчетной сетки вдоль оси z . Всё это позволило обеспечить устойчивость вычислительного процесса.

С помощью разработанного алгоритма проведён численный эксперимент, результатами которого стали зависимости изменения во времени средней по объёму замкнутого канала температуры модельной жидкости в процессе охлаждения. Средние значения вычислялись по формулам

$$\theta_{ay}(\tau^*) = \int_0^1 \int_0^1 \theta(\tau^*, \xi, \zeta) d\xi d\zeta, \quad (42)$$

$$\theta_{ax}(\tau^*) = \int_0^1 \int_0^1 \theta(\tau^*, \chi, \zeta) d\chi d\zeta, \quad (43)$$

при различных значениях геометрических параметров канала и скорости вращения червяка.

Далее процесс охлаждения моделировался на базе уравнения теплопроводности в неподвижной среде. Учитывая, что $L \gg b$ и $L \gg h$ рассматривались одномерные задачи:

$$\frac{\partial \theta_y}{\partial \tau^*} = k_4 \left(\frac{\lambda}{c\rho} + D_y \right) \frac{\partial^2 \theta_y}{\partial \xi^2}, \quad (44)$$

$$0 < \tau^* \leq 1 \quad \theta(0, \tau^*) = 0, \quad \theta(1, \tau^*) = 0, \quad (45)$$

$$\tau^* = 0 \quad 0 < \xi < 1, \quad \theta(\xi, 0) = 1. \quad (46)$$

$$\frac{\partial \theta_x}{\partial \tau^*} = k_5 \left(\frac{\lambda}{c\rho} + D_x \right) \frac{\partial^2 \theta_x}{\partial \chi^2}, \quad (47)$$

$$0 < \tau^* \leq 1 \quad \theta(0, \tau^*) = 0, \quad \theta(1, \tau^*) = 0, \quad (48)$$

$$\tau^* = 0 \quad 0 < \chi < 1, \quad \theta(\chi, 0) = 1. \quad (49)$$

Здесь $k_4 = \tau_{np}/h^2$, $k_5 = \tau_{np}/b^2$.

Результатом их решения стали зависимости:

$$\theta_{Dy}(\tau^*) = \int_0^1 \theta_y(\tau^*, \xi) d\xi, \quad (50)$$

$$\theta_{Dx}(\tau^*) = \int_0^1 \theta_x(\tau^*, \chi) d\chi. \quad (51)$$

Значения коэффициентов D_x и D_y с помощью алгоритма одномерного поиска подбирались таким образом, чтобы

$$\int_0^1 [\theta_{ay}(\tau^*) - \theta_{Dy}(\tau^*)]^2 d\tau^* \xrightarrow{D_y} \min, \quad (52)$$

$$\int_0^1 [\theta_{ax}(\tau^*) - \theta_{Dx}(\tau^*)]^2 d\tau^* \xrightarrow{D_x} \min. \quad (53)$$

На рис. 12 в качестве примера проводится сопоставление средних по сечению температур, рассчитанных по различным моделям. На рис. 13 представлены зависимости коэффициентов D_x и D_y от геометрических размеров канала червяка и его скорости вращения n .

При проведении экспериментов по реакционной экструзии был использован двухчервячный экструдер с взаимозацепляющимися, вращающимися в разные стороны червяками. Диаметр червяков 40 мм, глубина канала 5 мм, шаг нарезки 16 мм, отношение $L/D=7,5$. В приводе применен электродвигатель постоянного тока, что позволило довольно просто регулировать скорость вращения ведущего вала экструдера, а тем самым и его производительность. Для контроля температуры реакционной массы на входе в аппарат и экструдата на выходе установлены две термопары.

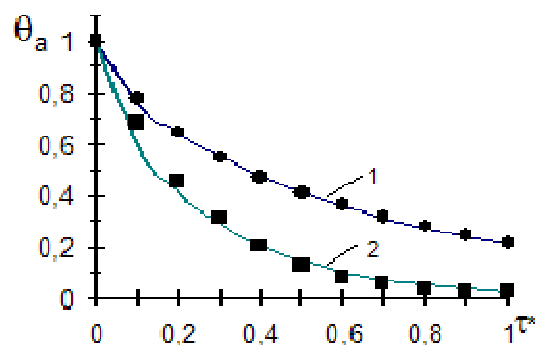


Рис. 12. Кривые охлаждения, рассчитанные по различным моделям:

1) теплоперенос в вертикальной плоскости YZ ; 2) теплоперенос в плоскости XZ . Сплошные линии диффузионная модель, точки - расчет по циркуляционной модели

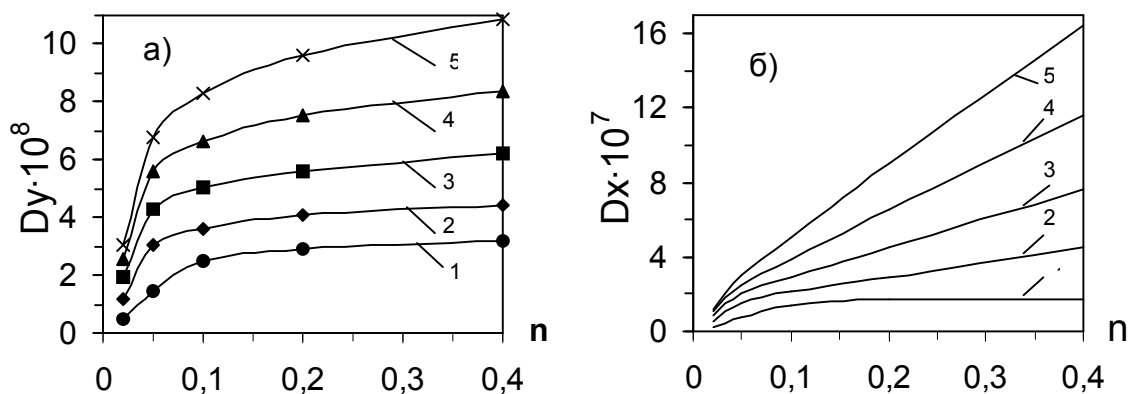


Рис. 13. Зависимости коэффициентов D_y и D_x от скорости вращения червяка: а) глубина канала(мм): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25; б) ширина канала(мм): 1 - 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25

Реакционная смесь, состоящая из раствора мономеров с растворённым в нём инициатором, непрерывно подавалась в экструдер с помощью перистальтического насоса. Образцы экструдата собирались в стеклянные бюксы и охлаждались для остановки реакции. Конверсия определялась по остаточному содержанию непрореагировавшего мономера титрованием. Через отверстие пробоотборника в средней части экструдера также отбирались пробы реакционной массы. Варьировались производительность экструдера и температура теплоносителя в рубашке охлаждения.

В лабораторном экструдере валы не охлаждались, поэтому при моделировании в уравнении (19) член, учитывающий перенос теплоты вдоль оси x , не учитывался. Принималось, что перенос теплоты через стенку вала (дно канала) отсутствует. Это обстоятельство имеет следствием изменение граничного условия при $y=0$ на $\partial t(y, \tau)/\partial y=0$.

На рис. 14 приводится сопоставление опытных данных (точки) с результатами моделирования (сплошные линии). Значения температуры и конверсии реакционной массы, использованные в качестве начальных условий при решении уравнений модели, были определены экспериментально. Начальное значение температуры реакционной массы оказалось близким к температуре теплоносителя. Это объясняется её нагревом во входном штуцере вследствие малой скорости течения. Опытные данные удовлетворительно коррелируются с расчётными.

Увеличение производительности экструдера приводит к снижению степени конверсии экструдата. Разность максимальной и средней по глубине канала температур, прогнозируемая по математической модели, составляет в среднем около $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и повышается в направлении к выходу из экструдера. Увеличение скорости полимеризации и рост температуры

реакционной массы при конверсии выше 30 % вызвано началом явления автоускорения реакции (гель-эффект).

Повысить производительность экструдера при сохранении приемлемого поперечного градиента температуры можно путём увеличения глубины нарезки червяков и применения охлаждаемых валов.

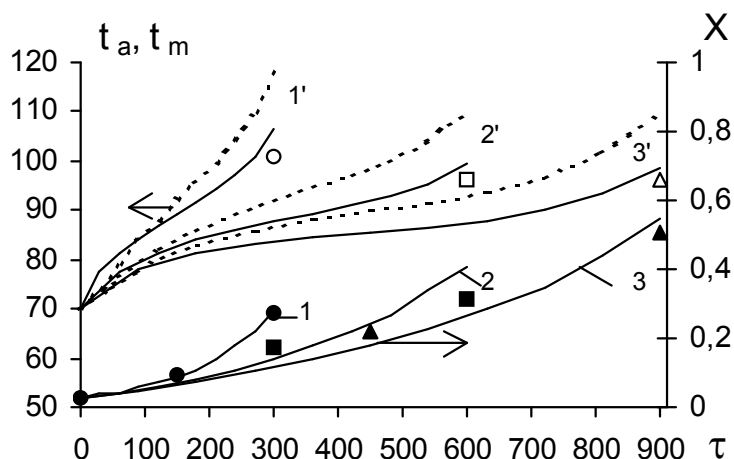


Рис. 14. Изменение конверсии X и температуры реакционной массы в экструдере: t_a – средняя по сечению канала температура (сплошные линии), t_m – максимальная в данном сечении температура (пунктирные линии). Производительность(кг/ч): 1 – 1,7; 2 – 0,85; 3 – 0,6. Температура теплоносителя в рубашке корпуса($^{\circ}\text{C}$): 1 – 84, 2 – 79, 3 – 73

Выше уже отмечалось, что вследствие сдвигового течения происходит ламинарное перемешивание реакционной массы внутри С-образной секции. Второй подход к моделированию процесса полимеризации в двухчервячном экструдере основан на модели реактора смешения, работающего в нестационарном режиме. В этой модели формально предполагается отсутствие полей температуры и концентрации. Расчёт ведётся по среднеобъёмным величинам.

$$c \cdot \rho \frac{dt}{d\tau} = K_T \frac{F_T}{V_p} (t_n - t) + \Delta H \cdot \omega_p(C, t) + \mu_3 \cdot \gamma_a^2, \quad (54)$$

$$G_T \cdot c_T \frac{dt_T}{d\tau} = K_T \frac{F_T}{\tau_{np}} (t_T - t). \quad (55)$$

Здесь τ - текущее время пребывания элемента реакционной массы в аппарате, K_T – коэффициент теплопередачи от реакционной массы к теплоносителю, F_T - поверхность теплообмена, V_p – объём реакционной

зоны, t , t_r – температуры, соответственно, реакционной массы и теплоносителя; G_T , c_T – массовый расход и теплоёмкость теплоносителя; $\tau_{пр}$ – время пребывания теплоносителя в каналах экструдера.

Уравнения (54), (55) решаются совместно с уравнениями кинетики полимеризации. При расчёте величины K_T коэффициент теплоотдачи со стороны теплоносителя определяется по известным критериальным уравнениям теплоотдачи при движении жидкости в трубах и каналах. Определение коэффициента теплоотдачи со стороны реакционной массы осуществляется путём моделирования процесса теплообмена в С-образной секции экструдера на базе дифференциального уравнения конвективного переноса теплоты. С-образная секция умозрительно развёртывается и рассматривается замкнутый прямоугольный канал с подвижными боковыми и нижней стенками. Верхняя и торцевые стенки неподвижны.

Исследования течения расплавов в каналах экструдера показывает, что на краях С-образной секции, ограниченных гребнем нарезки сопряженного червяка, имеются зоны с вихревым течением [10]. Т.е. происходит усреднение по сечению параметров потока (температуры, концентрации). Этот факт отражён в граничных условиях на торцевых стенках канала (60), (62). Нестационарное уравнение энергии, описывающее распределение температуры в замкнутом канале имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + V_z(x, y) \frac{\partial t}{\partial z} = a_t \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) + \frac{\Delta H \cdot \omega(x, y, z, \tau)}{c \cdot \rho}. \quad (56)$$

Граничные условия:

$$\frac{\partial t(0, y, z, \tau)}{\partial x} = 0, \quad t\left(\frac{b}{2}, y, z, \tau\right) = t_{cr}, \quad (57)$$

$$t(x, 0, z, \tau) = t_{cr}, \quad t(x, h, z, \tau) = t_{cr}, \quad (58)$$

$$\frac{\partial t(x, y, 0, \tau)}{\partial \tau} + V_z(x, y) \frac{\partial t(x, y, 0, \tau)}{\partial z} = 0 \quad \text{при} \quad V_z(x, y) < 0, \quad (59)$$

$$t(x, y, 0, \tau) = t_{a1} \quad \text{при} \quad V_z(x, y) \geq 0, \quad (60)$$

$$\frac{\partial t(x, y, L, \tau)}{\partial \tau} + V_z(x, y) \frac{\partial t(x, y, L, \tau)}{\partial z} = 0 \quad \text{при} \quad V_z(x, y) > 0, \quad (61)$$

$$t(x, y, L, \tau) = t_{a2} \quad \text{при} \quad V_z(x, y) \leq 0, \quad (62)$$

$$t_{a1} = \frac{\int_0^0 \int_0^0 V_z(x, y) [1 - \Phi(V_z(x, y))] \cdot t(x, y, 0, \tau) dx dy}{\int_0^0 \int_0^0 V_z(x, y) [1 - \Phi(V_z(x, y))] dx dy}, \quad (63)$$

$$t_{a2} = \frac{\int_0^{hb/2} \int_0^{hb/2} V_z(x, y) \cdot \Phi(V_z(x, y)) \cdot t(x, y, L, \tau) dx dy}{\int_0^{hb/2} \int_0^{hb/2} V_z(x, y) \cdot \Phi(V_z(x, y)) dx dy}. \quad (64)$$

$$\text{Начальное условие: } t(x, y, z, 0) = t_0. \quad (65)$$

Здесь L – длина канала, $\Phi(V)$ – единичная функция Хэвисайда, $V_z(x, y)$ – профиль скорости в поперечном сечении канала, $\omega(x, y, z, \tau)$ – скорость полимеризации в точке с координатами x, y, z в момент времени τ .

Поле концентрации, при условии, что диффузионные члены пренебрежимо малы по сравнению с конвективными, описывается уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + V_z(x, y) \frac{\partial C}{\partial z} = -\omega(x, y, z, \tau), \quad (66)$$

$$\frac{\partial C(x, y, 0, \tau)}{\partial \tau} + V_z(x, y) \frac{\partial C(x, y, 0, \tau)}{\partial z} = 0 \quad \text{при } V_z(x, y) < 0, \quad (67)$$

$$C(x, y, 0, \tau) = C_{a1} \quad \text{при } V_z(x, y) \geq 0, \quad (68)$$

$$\frac{\partial C(x, y, L, \tau)}{\partial \tau} + V_z(x, y) \frac{\partial C(x, y, L, \tau)}{\partial z} = 0 \quad \text{при } V_z(x, y) > 0, \quad (69)$$

$$C(x, y, L, \tau) = C_{a2} \quad \text{при } V_z(x, y) \leq 0, \quad (70)$$

$$C_{a1} = \frac{\int_0^{hb/2} \int_0^{hb/2} V_z(x, y) [1 - \Phi(V_z(x, y))] \cdot C(x, y, 0, \tau) dx dy}{\int_0^{hb/2} \int_0^{hb/2} V_z(x, y) [1 - \Phi(V_z(x, y))] dx dy}, \quad (71)$$

$$C_{a2} = \frac{\int_0^{hb/2} \int_0^{hb/2} V_z(x, y) \cdot \Phi(V_z(x, y)) \cdot C(x, y, L, \tau) dx dy}{\int_0^{hb/2} \int_0^{hb/2} V_z(x, y) \cdot \Phi(V_z(x, y)) dx dy}. \quad (72)$$

$$\text{Начальное условие: } C(x, y, z, 0) = C_0. \quad (73)$$

Определив поле температур, можно рассчитать коэффициенты теплоотдачи от реакционной массы к стенкам канала:

$$\alpha_1 = \lambda \int_0^L \int_0^{b/2} \frac{\partial t(x, h, z, \tau)}{\partial y} dx dz \Big/ \left[\frac{b}{2} L (t_{cr} - t_a) \right], \quad (74)$$

$$\alpha_2 = \lambda \int_0^L \int_0^{b/2} \frac{\partial t(x, 0, z, \tau)}{\partial y} dx dz \Big/ \left[\frac{b}{2} L (t_{cr} - t_a) \right], \quad (75)$$

$$\alpha_3 = \lambda \int_0^L \int_0^{b/2} \frac{\partial t(b/2, y, z, \tau)}{\partial y} dy dz \Big/ [h \cdot L (t_{cr} - t_a)], \quad (76)$$

$$t_a = \frac{\int_0^L \int_0^h \int_0^{b/2} t(x, y, z, \tau) dx dy dz}{(0,5b \cdot h \cdot L)}. \quad (77)$$

Здесь $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – коэффициенты теплоотдачи, соответственно, к верхней, нижней и боковой стенкам канала или, соответственно, к стенке корпуса, вала червяка, боковой поверхности нарезки червяка; t_a – средняя по объёму канала температура реакционной массы.

Поле скоростей в поперечном сечении канала рассчитывалось из уравнения (78) в предположении ньютоновских свойств жидкости и постоянной температуры. Естественно принятие таких допущений не позволяет говорить о точном количественном описании течения реакционной среды, но основная цель – учёт влияния циркуляционного характера течения на перенос теплоты внутри канала, достигается.

$$\frac{\partial^2 V_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{dP}{dz}, \quad (78)$$

$$\begin{aligned} V_z(x, 0) = V_{sz}, \quad V_z(x, h) = 0, \\ V_z(0, y) = V_{sz}, \quad V_z(b, y) = V_{sz}. \end{aligned} \quad (79)$$

Дополнительное требование для уравнения (78) – условие нулевого расхода (циркуляции):

$$\int_0^b \int_0^h V_z(x, y) dx dy = 0. \quad (80)$$

Уравнения изложенной выше модели решались методом конечных разностей. На рис. 15 представлено рассчитанное поле скоростей в поперечном сечении канала. Области с положительными значениями скорости – течение в направлении оси z . Области с отрицательными значениями скорости – течение в противоположном направлении.

На рис.16-19 приведены некоторые результаты вычислительного эксперимента. В качестве модельной системы использовалась полимеризационная система метакрилат натрия – амид метакриловой кислоты. Рис. 16, 17 иллюстрируют характер полей температуры и концентрации реагентов в продольном и поперечном сечениях канала. Вдоль линий тока отсутствуют заметные градиенты температуры и концентрации. Существенные градиенты наблюдаются в поперечном сечении канала. Положение максимумов значений температур и степени превращения соответствуют застойным зонам с малой скоростью движения потока.

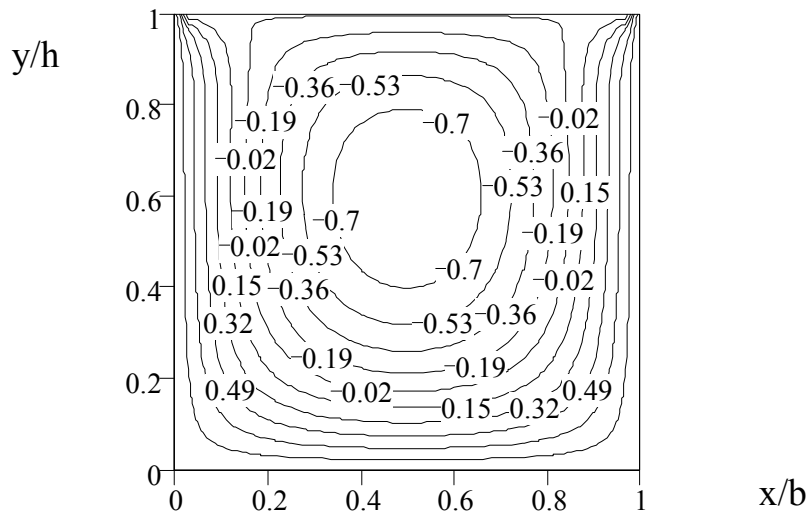


Рис. 15. Поле скоростей в поперечном сечении канала

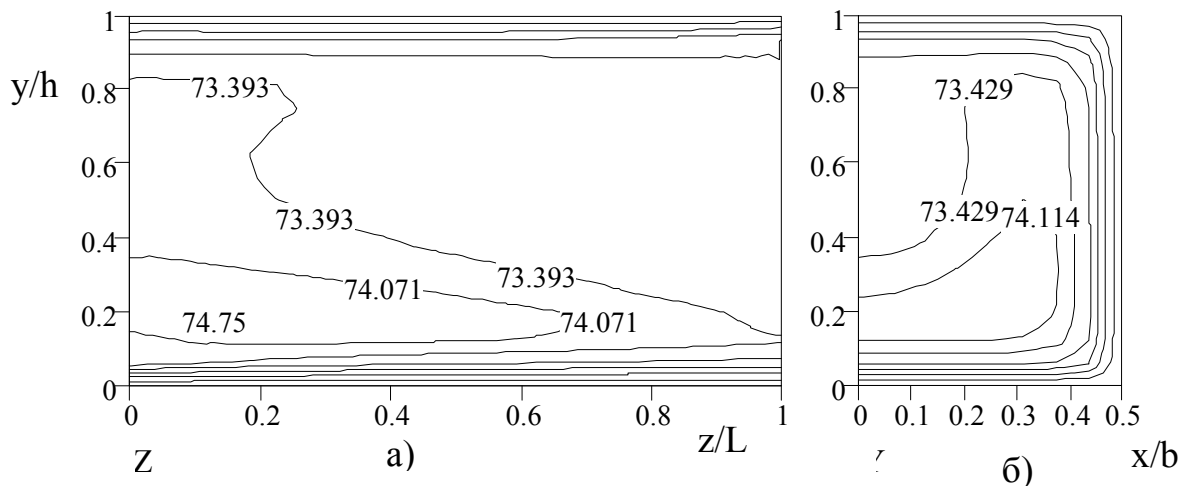


Рис. 16. Поле температур в продольном (а) и поперечном (б) сечениях канала: $b=h=0,016$ м, $n=0,1$ с⁻¹, $t_{cr}=70^{\circ}\text{C}$, $\lambda=0,3$ Вт/(м·К); а) $x=0$; б) $z/L=0,5$

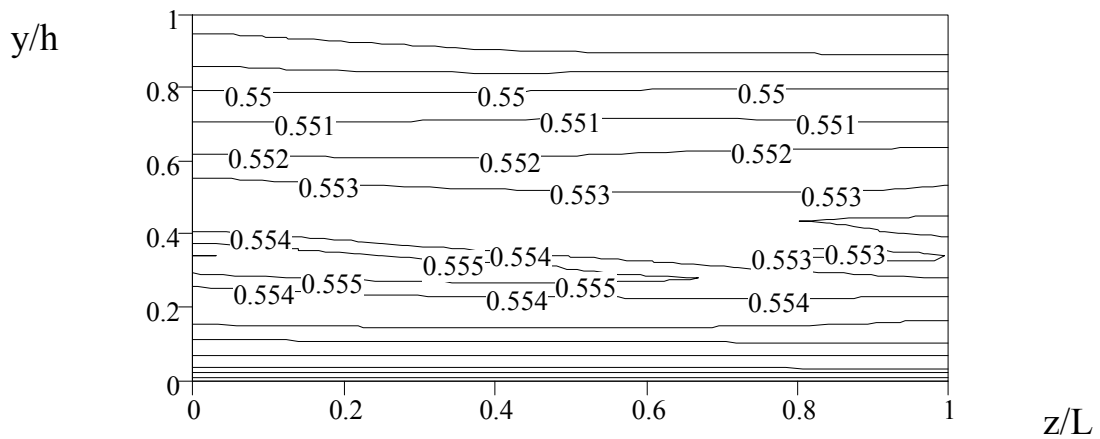


Рис. 17. Поле степени конверсии в продольном сечении канала

На рис. 18 приведены зависимости коэффициентов теплоотдачи от числа оборотов червяка, рассчитанные по формулам (74) - (76). Коэффициенты теплоотдачи к стенкам нарезки и основанию червяка выше, чем к стенке корпуса. Это объясняется тем, что у поверхности червяка градиенты скорости и температуры больше, чем у стенки корпуса.

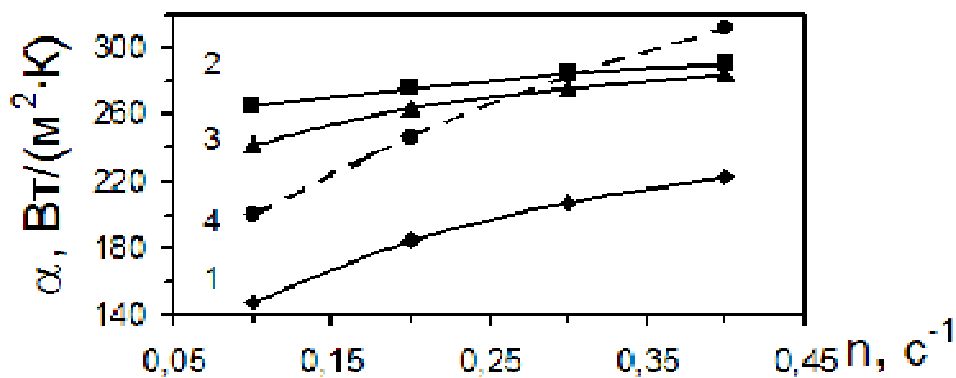


Рис. 18. Зависимости коэффициентов теплоотдачи от скорости вращения червяка: 1 – к стенке корпуса, 2 – к основанию червяка, 3 – к стенкам нарезки червяка, 4 – среднее значение по данным работы [6], $b=h=0,015 \text{ м}$

Зависимости среднего значения коэффициента теплоотдачи от размера канала и скорости вращения червяка приведены на рис. 19. Коэффициент теплоотдачи возрастает с уменьшением глубины нарезки и увеличением числа оборотов шнека. Полученные результаты качественно и количественно хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [6, 12]. Таким образом, разработанное на базе упрощенной модели движения потоков в С-образной секции двухчервячного экструдера, математическое описание процесса теплообмена может быть использовано для расчёта коэффициента теплоотдачи от реакционной массы к стенкам канала.

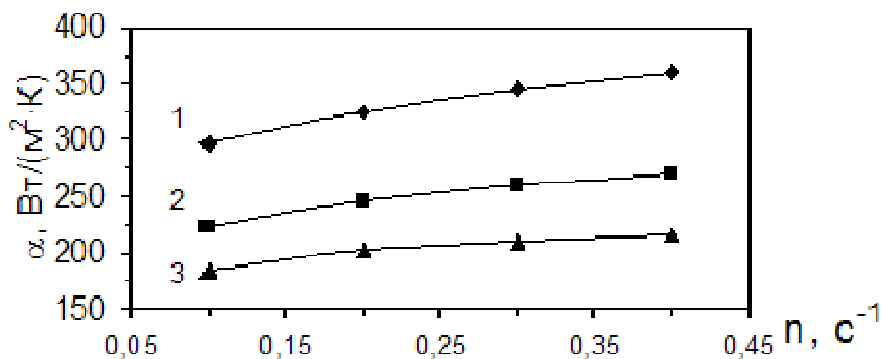


Рис. 19. Зависимости среднего значения коэффициента теплоотдачи от размера канала и скорости вращения червяка: 1 – $h=0,01 \text{ м}$; 2 – $h=0,015 \text{ м}$; 3 – $h=0,02 \text{ м}$; $b=h$; $D=0,15 \text{ м}$

На рис. 20, 21 показано влияние начальной температуры теплоносителя на характер эволюции температуры реакционной массы и степени превращения мономеров по длине шнекового реактора. Расчёты проведены для аппарата производительностью 100 кг/ч форполимера. Общее время пребывания реакционной массы в реакторе $\tau_p=10$ минут. Длина реакционной зоны 1,9 м. Наружный диаметр шнека $D=0,15$ м, скорость вращения $n=0,1$ с⁻¹. Глубина и ширина винтового канала $h=b=0,02$ м. Начальная температура реакционной массы 65°C, а степень конверсии 40%. Расход теплоносителя (вода) $G_T=3000$ кг/ч.

Расход теплоносителя выбирается таким образом, чтобы его температура повышалась не более чем на 1 – 2 °С. Относительно небольшая разность температур объясняется стремлением иметь квазиизотермический режим полимеризации и скорость движения теплоносителя в каналах системы охлаждения, обеспечивающую высокие значения коэффициента теплоотдачи.

При выбранных значениях конструктивных и режимно-технологических параметров степень превращения на выходе из экструдера можно плавно регулировать путём изменения температуры теплоносителя. Технически это намного проще, чем регулирование путём варьирования времени пребывания реакционной массы в экструдере за счёт изменения скорости вращения червяков. Повышение начальной температуры теплоносителя с 59°C до 65°C приводит к увеличению степени конверсии с 71 до 80%. Таким образом, степень превращения остаётся в диапазоне значений, при которых обеспечивается устойчивая работа гранулятора и сушилки-дополимеризатора.

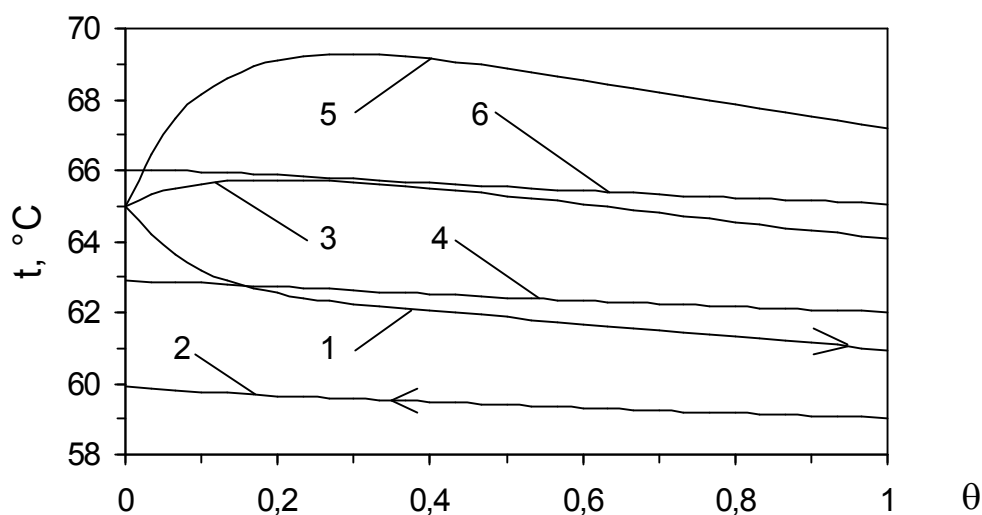


Рис. 20. Изменение температур реакционной массы (1, 3, 5) и теплоносителя (2, 4, 6) по длине шнекового реактора: $D=0,15$ м, $L_p=1,9$ м, $n=0,1$ с⁻¹, $b=h=0,02$ м, $\tau_p=600$ с, $G_p=100$ кг/ч, $G_T=3000$ кг/ч. $\theta=\tau/\tau_p$. Начальная температура теплоносителя, °С: 1, 2 – 59; 3, 4 – 62; 5, 6 – 65

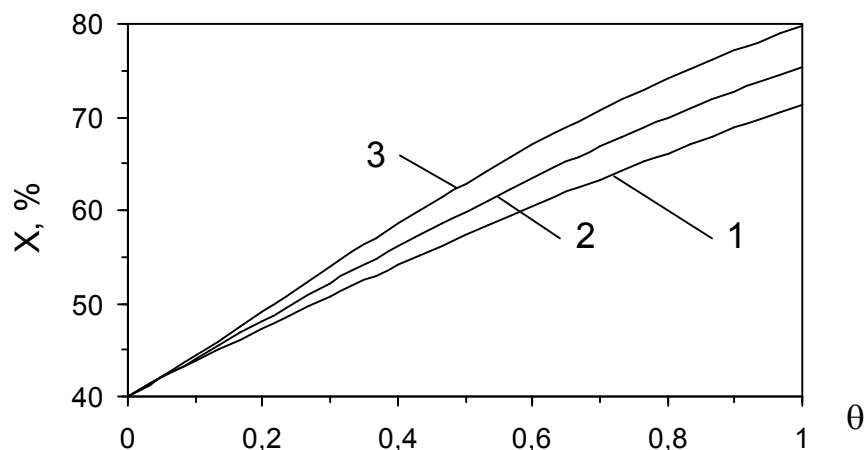


Рис. 21. Изменение степени превращения мономеров по длине шнекового реактора:
 начальная температура теплоносителя, °С: 1 – 59; 2 – 62; 3 – 65

Моделирование совмещенных процессов полимеризации и сушки в аппарате с псевдооживленным слоем

При получении водорастворимых полимеров, у которых температура стеклования близка к температуре на выходе из шнекового реактора, форполимер гранулируется и направляется в сушилку кипящего слоя.

Выполненные нами исследования двухстадийных процессов синтеза водорастворимых полимеров позволили разработать математическое описание процесса сушки и дополимеризации гранулированного форполимера [13, 14, 15]. Его структура включает блоки химической кинетики, кинетики процессов теплообмена для одиночной частицы, материального и теплового балансов для аппарата в целом.

При синтезе математической модели процессов, протекающих в единичном включении дисперсной фазы, принимались следующие допущения. Интенсивное перемешивание материала в псевдооживленном слое, высокие значения коэффициентов теплоотдачи, малые размеры частиц обуславливают отсутствие температурных полей и каждая гранула представляет собой микрореактор, работающий в квазистационарном режиме. Частицы имеют шарообразную форму.

Рассмотрим построение математического описания совмещенных процессов полимеризации и сушки, осуществляемых в аппарате с псевдооживленным слоем, на примере сополимера метакрилата натрия (МАН) с амидом метакриловой кислоты (АМК). При описании кинетики сополимеризации МАН с АМК учтены реакции инициирования, роста и обрыва цепи. Система кинетических уравнений относительно концентраций инициатора, мономеров и начальных моментов молекулярно-массового распределения имеет вид:

$$dI/d\tau = -k_d \cdot I ; \quad (81)$$

$$dC_A/d\tau = -k_{pAA} \cdot R_A \cdot C_A - k_{pBA} \cdot R_B \cdot C_A ; \quad (82)$$

$$dC_B/d\tau = -k_{pAB} \cdot R_A \cdot C_B - k_{pBB} \cdot R_B \cdot C_B \quad (83)$$

$$dR_A/d\tau = f \cdot k_d \cdot I + k_{pBA} \cdot R_B \cdot C_A - k_{pAB} \cdot R_A \cdot C_B - k_{tAA} \cdot R_A^2 - k_{tAB} \cdot R_A \cdot R_B ; \quad (84)$$

$$dR_B/d\tau = f \cdot k_d \cdot I + k_{pAB} \cdot R_A \cdot C_B - k_{pBA} \cdot R_B \cdot C_A - k_{tBB} \cdot R_B^2 - k_{tBA} \cdot R_B \cdot R_A ; \quad (85)$$

$$dP/d\tau = k_{tAA} \cdot R_A^2 + k_{tAB} \cdot R_A \cdot R_B + k_{tBA} \cdot R_B \cdot R_A + k_{tBB} \cdot R_B^2 . \quad (86)$$

Здесь I , C_A , C_B , R_A , R_B , P - концентрации инициатора, МАН, АМК, растущих радикалов с концевыми звеньями МАН и АМК, неактивных цепей (моль·л⁻¹); τ - время (с); f - эффективность иницирования; k_d - константа распада инициатора (с⁻¹); k_p , k_t - константы роста и обрыва цепи (л·моль⁻¹·с⁻¹).

Температура гранулы определяется из уравнения теплового баланса:

$$\rho_m (c_m + \bar{U} \cdot c_B) \frac{dt}{d\tau} = 6 \frac{\alpha}{d_p} (t_r - t) - \left(\frac{dC_A}{d\tau} + \frac{dC_B}{d\tau} \right) \cdot \Delta H + \frac{d\bar{U}}{d\tau} r^* \cdot \rho_m , \quad (87)$$

где: d_p - эквивалентный диаметр частиц (м); ρ_m - плотность материала (кг·м⁻³); t - температура частицы, t_r - температура сушильного агента, °С; \bar{U} - абсолютная влажность материала (кг·кг⁻¹).

Численное значение коэффициента теплоотдачи находится по уравнению, полученному путем обработки экспериментальных данных ряда авторов [15]:

$$\alpha = 0,06 \cdot (\lambda_r / d_p) \cdot Re^{0,78} , \quad (88)$$

где Re - число Рейнольдса, λ_r - теплопроводность сушильного агента.

Последний член правой части уравнения (87) учитывает взаимосвязь процессов переноса теплоты и влаги. Математическое описание дополняется уравнением, характеризующим кинетику изменения влагосодержания гранулы форполимера. Как известно, при сушке материалов, обладающих большим внутридиффузионным сопротивлением влагопереносу, а к ним относится и сополимер МАН с АМК, на поверхности тела практически мгновенно устанавливается равновесное значение влажности. В этом случае изменение поля влагосодержания в высушиваемом материале описывается дифференциальным уравнением массопроводности при граничном условии первого рода и переменном коэффициентом влагопроводности. Для частицы сферической формы имеем:

$$\frac{\partial U(r, \tau)}{\partial \tau} = k_m(\bar{U}, t) \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial^2 (rU)}{\partial r^2} \right], \quad 0 \leq r \leq R, \quad \tau > 0 \quad (89)$$

$$\frac{\partial U(0, \tau)}{\partial r} = 0, \quad U(0, \tau) \neq \infty . \quad (90)$$

$$U(R, \tau) = U_p, \quad (91)$$

$$U(r,0) = U_n. \quad (92)$$

Коэффициент влагопроводности $k_m(\bar{U}, t)$ является сложной функцией влагосодержания и температуры частицы. Точное аналитическое решение задачи (89)-(92) не возможно. Приближенное решение этой задачи будем искать в классической форме при конечном числе элементов разложения:

$$U(x, \tau) = U_p + (U_0 - U_p) \frac{R}{r} \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot \sin(j\pi \frac{r}{R}) \quad (93)$$

Воспользовавшись методом Петрова-Галеркина приходим к системе явных обыкновенных дифференциальных уравнений относительно неизвестных коэффициентов $A_j(\tau)$:

$$\frac{dA_j(\tau)}{d\tau} = -\frac{k_m(\bar{U}, t)}{R^2} (j\pi)^2 \cdot A_j(\tau), \quad j=1, \dots, n, \quad (94)$$

с начальными условиями:

$$A_j^0 = 2(-1)^{j+1} / (j\pi), \quad j=1, \dots, n. \quad (95)$$

Среднее влагосодержание частицы рассчитывается по формуле:

$$\bar{U} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \cdot U(r, \tau) dr = U_p + (U_0 - U_p) \frac{3}{\pi} \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot (-1)^{j+1} / j. \quad (96)$$

Продифференцировав выражение (96) получаем соотношение для скорости сушки $d\bar{U}/d\tau$, входящей в уравнение (87):

$$\frac{d\bar{U}}{d\tau} = (U_0 - U_p) \frac{3}{\pi} \sum_{j=1}^n \frac{(-1)^{j+1}}{j} \frac{dA_j(\tau)}{d\tau}. \quad (97)$$

Система уравнений (81) - (87), (94)-(97) представляет собой математическое описание совмещенных процессов полимеризации и сушки для одиночной частицы. Коэффициент массопроводности k_m , входящий в уравнение (89), определялся по методу С.П.Рудобашты. Для этого были проведены специальные опыты по сушке и дополимеризации гранулированного форполимера с начальной влажностью 0,42 (кг вл./кг а.с.) и степенью превращения мономеров 75-80 %. Форполимер получали сополимеризацией МАН с АМК в водной среде при общей концентрации мономеров 6,75 (моль·л⁻¹) и их соотношении 1:1 моль на моль. Кинетика сушки исследовалась в интервале температур 60-105 °С в условиях, исключающих внешнедиффузионное сопротивление. Обработка экспериментальных данных позволила получить следующую зависимость для расчета коэффициента массопроводности в диапазоне изменения влажности 0,03 < U < 0,42 [15]:

$$k_m = 10^{-10} [1,854 + 7,35 \cdot 10^{-5} \exp(0,086t)] / (1 + 15,1 \cdot \bar{U}^2). \quad (98)$$

Для подтверждения адекватности математической модели процесса сушки и дополимеризации проведены опыты в периодическом режиме, который

осуществлялся в аппарате, имеющем площадь газораспределительной решетки $0,013 \text{ (м}^2\text{)}$. Форполимерные гранулы засыпались в аппарат, где находились в псевдооживленном состоянии. Через определенные интервалы времени отбирались пробы. Результаты анализа отобранных проб приведены на рис. 22. Сплошные линии рис. 22 соответствуют данным, рассчитанным по математической модели. Точки – результаты анализа. Сопоставление приведенных на рис. 4.15 результатов показывает, что отклонение экспериментальных величин от расчетных не превышает по степени превращения (конверсии) 5%, по влажности материала – 10%. Это позволяет использовать данное математическое описание в практических целях.

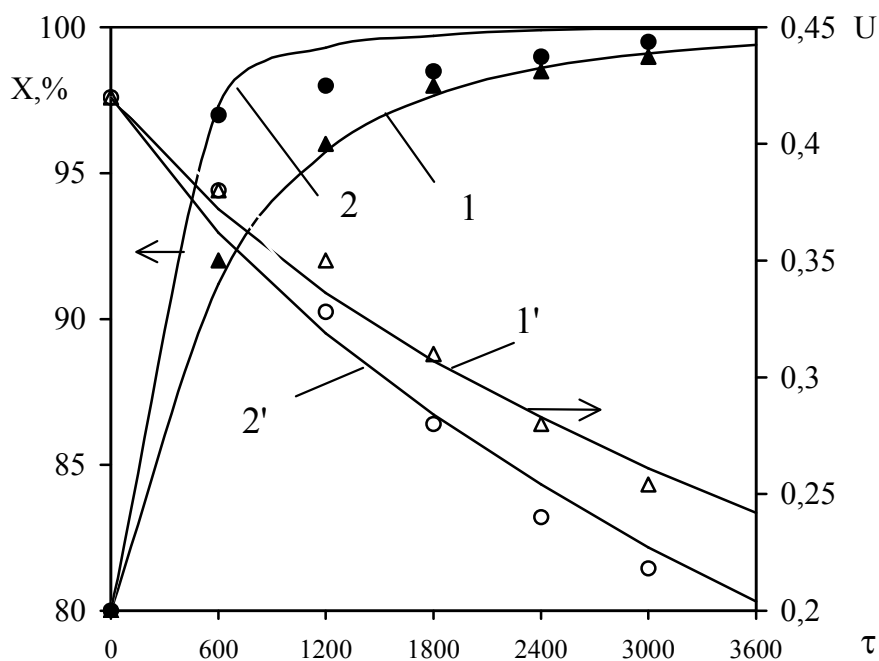


Рис. 22. Изменение степени конверсии и влажности в процессе дополимеризации и сушки в аппарате кипящего слоя:
 Эквивалентный диаметр частиц $d_3=0,004 \text{ м}$; Скорость воздуха $2,5 \text{ м/с}$;
 Температура в слое, °C: 1 – 70; 2 – 90

При непрерывном осуществлении процесса получения водорастворимого полимера в составе комбинированной установки используется двухсекционная сушилка кипящего слоя с вертикальным расположением секций. Схема организации материальных потоков в сушилке приведена на рис. 23. В аппарате использован принцип противотока. Гранулированный форполимер поступает в верхнюю секцию (КС), где удаляется основная часть влаги. Число псевдооживления составляет $K_w=2-3$. Из первой секции материал через переточную трубу попадает в нижнюю секцию, где досушивается в условиях фильтрующего слоя ($K_w=1,2-1,3$). Сушильный агент (воздух) последовательно проходит сначала нижнюю секцию, затем верхнюю. Причем, при переходе от

фильтрующего слоя к кипящему его тепловой потенциал повышается в теплообменнике, конструктивно расположенном между секциями.

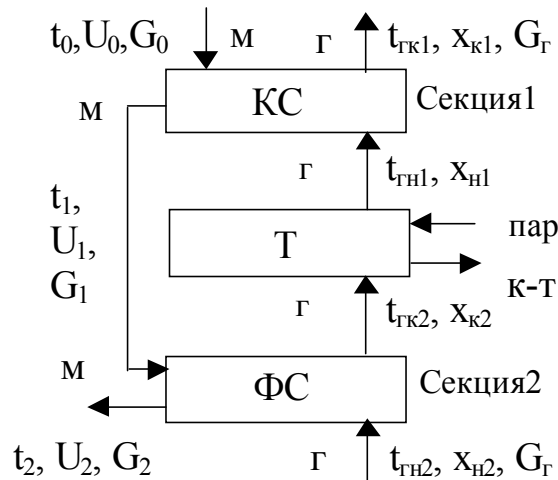


Рис. 23. Схема материальных потоков в двухсекционной сушилке. КС - кипящий слой, ФС - фильтрующий слой, Т - теплообменник, Г - газ, м - материал, к-т - конденсат

Непрерывный процесс сушки форполимерных гранул рассматривается в предположении полного вытеснения для потока сушильного агента. Параметры сушильного агента на входе и выходе из каждой секции определяются из системы уравнений теплового(99), материального(100) балансов и дополнительных соотношений:

$$G_{\Gamma} (c_{\Gamma} + c_{\Pi} \cdot x_{\text{нi}}) \cdot (t_{\text{Гнi}} - t_{\text{Гкi}}) + G_{\text{ac}} (c_{\text{м}} + c_{\text{в}} U_{i-1}) \cdot t_{i-1} + Q_{\text{pi}} = G_{\text{ac}} (r^* + c_{\Pi} \cdot t_{\text{Гкi}}) \cdot (U_{i-1} - U_i) + G_{\text{ac}} (c_{\text{м}} + c_{\text{в}} U_i) \cdot t_i, \quad (99)$$

$$x_{\text{ки}} = x_{\text{ни}} + G_{\text{ac}} (U_{i-1} - U_i) / G_{\Gamma}. \quad (100)$$

$$\frac{t_{\text{Гнi}} - t_{\text{Гкi}}}{t_{\text{Гнi}} - t_{\text{Гi}}} = [1 - \exp(-B_i \cdot H_i)] \left[1 - \frac{1 - \exp(-B_i \cdot H_i)}{B_i \cdot H_i} \right], \quad (101)$$

$$B_i = 6\alpha_i (1 - \varepsilon_i) S_i / (c_{\Gamma} \cdot G_{\Gamma} \cdot d), \quad (102)$$

$$Q_{\text{pi}} = G_{\text{ac}} (1 + U_{i-1}) \cdot C_{\text{м}}^0 \cdot (X_i - X_{i-1}) \cdot \Delta H / \rho_{\Phi}, \quad (103)$$

$$G_{\Gamma} (c_{\Gamma} + c_{\Pi} \cdot x_{\text{к2}}) \cdot (t_{\text{Гн1}} - t_{\text{Гк2}}) = K_{\text{T}} F_{\text{T}} (t_{\text{Гн1}} - t_{\text{Гк2}}) / \left(\ln \frac{t_{\text{Гн}} - t_{\text{Гн1}}}{t_{\text{Гн}} - t_{\text{Гк2}}} \right). \quad (104)$$

Здесь $i=1, 2$ – номер секции; G_{Γ} , G_{ac} – массовые расходы газа и абсолютно сухого материала ($\text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$); c_{Γ} , c_{Π} , $c_{\text{м}}$, $c_{\text{в}}$ – теплоемкости газа, водяного пара, сухого материала и воды, соответственно ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); U – влажность материала ($\text{кг}/\text{кг}$); t – температура материала ($^{\circ}\text{C}$); $t_{\text{Гн}i}$, $t_{\text{Гк}i}$ – температуры

газа на входе и выходе из i -ой секции ($^{\circ}\text{C}$); Q_{pi} – тепловой поток, выделившийся вследствие реакции полимеризации (Вт); ε_i , H_i – порозность и высота псевдооживленного слоя в i -ой секции; S_i – площадь поперечного сечения i -ой секции (м^2); X_i – степень превращения мономера на выходе из i -ой секции (доли); ρ_{ϕ} – плотность форполимера ($\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$); C_m^0 – начальная суммарная концентрация мономеров ($\text{моль}\cdot\text{м}^{-3}$); K_T – коэффициент теплопередачи ($\text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}$); F_T – поверхность теплообмена (м^2); $t_{гп}$ – температура греющего пара.

Выражение (101) определяет взаимосвязь средней $\bar{t}_{гi}$ и конечной $t_{гk i}$ температур сушильного агента в псевдооживленном слое. Соотношение между температурой сушильного агента на выходе из второй секции и после теплообменника определяется формулой (104).

Система уравнений (81)-(87), (94)-(104) представляет собой математическое описание процессов дополимеризации и сушки форполимерных гранул в двухсекционном аппарате с псевдооживленным слоем материала в рамках принятых упрощающих допущений.

Расчет двухсекционной сушилки, через которую непрерывно проходит поток форполимерных гранул, состоит в отыскании такой комбинации подлежащих определению параметров процесса, которая обеспечивала бы заданные величины технологического процесса, в частности, влагосодержание материала и степень превращения исходных мономеров.

Изложенная выше организация процесса в аппарате накладывает определенные особенности на кинетику и динамику сушки. Для моделирования совмещенных процессов дополимеризации и сушки в грануле форполимера использована предложенная математическая модель.

На рис. 24 показаны зависимости температуры, влажности гранулы, суммарной концентрации мономеров и отношения теплоты полимеризации к теплоте подводимой конвекцией (Q_p/Q_k) от времени пребывания в аппарате. В кипящем слое (верхняя секция) прогрев частицы форполимера с эквивалентным диаметром 4 мм от 50°C до 90°C длится около 200 с. Повышение температуры приводит к ослаблению диффузионных ограничений на реакции инициирования и роста цепи, что способствует увеличению скорости полимеризации. К концу периода прогрева скорость химического процесса достигает максимальной величины. На графике, характеризующем соотношение теплоты реакции и теплоты, подведенной конвекцией, появляется характерный пик. В дальнейшем скорость полимеризации уменьшается. Тем не менее, в создавшихся условиях (температура $\sim 90^{\circ}\text{C}$, достаточное содержание воды в форполимере) за время пребывания в верхней секции аппарата процесс протекает практически до полного исчерпания мономеров.

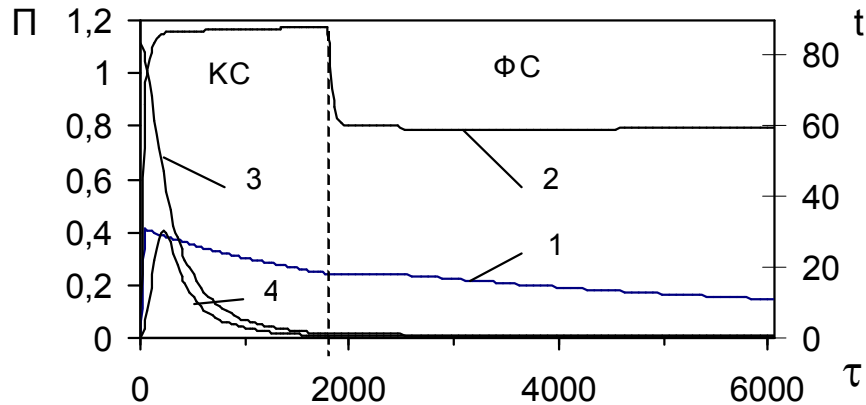


Рис. 24. Зависимости основных параметров (Π) совмещенных процессов от времени пребывания (τ) в кипящем слое:
 1 - влажность полимера, 2 - температура гранулы,
 3 - концентрация мономеров, 4 - отношение Q_p/Q_k

Рис. 25а иллюстрирует изменение поля влагосодержания форполимерной гранулы в зависимости от времени пребывания в кипящем слое. Распределение влаги в грануле очень неравномерно. На момент времени 1800 (с) в приповерхностном слое толщиной $0,07R$ (20% от массы гранулы) содержание воды менее $0,1$ (кг вл/кг а.с.). В центре гранулы влагосодержание остаётся практически равным начальному.

Экспериментально установлено, что продукт с влажностью меньше $0,1$ кг вл/кг а.с. плохо растворяется в воде. Это нежелательное явление удастся предотвратить путем изменения режима сушки в нижней секции аппарата. Скорость воздуха здесь составляет $1,25$ м/с, а его средняя температура 60°C .

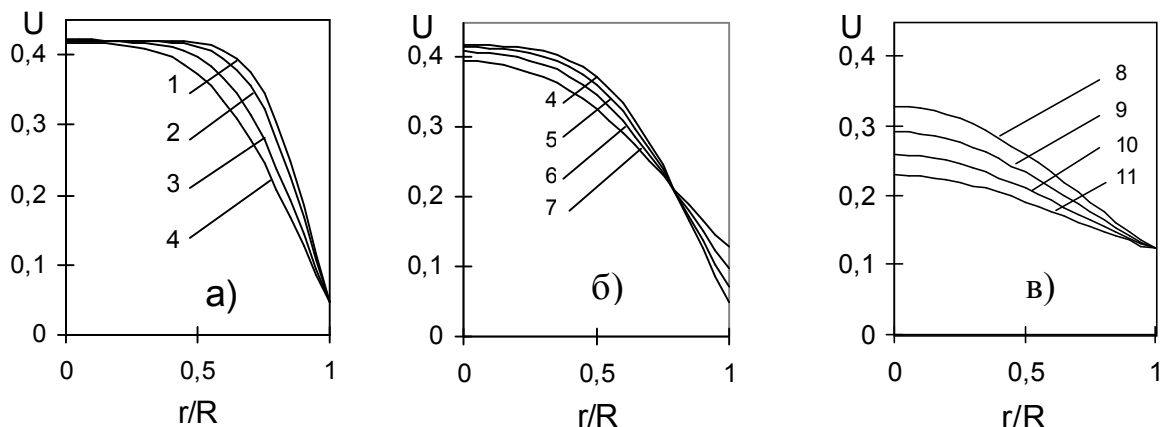


Рис. 25. Распределение влагосодержания по радиусу гранулы.
 Время, с: 1 - 792, 2 - 1080, 3 - 1440, 4 - 1800, 5 - 1932, 6 - 2130,
 7 - 2440, 8 - 3880, 9 - 4600, 10 - 5320, 11 - 6040.

Процесс в фильтрующем слое имеет два периода. На первом этапе влагосодержание частицы остается неизменным. Попадая во вторую

секцию, гранула охлаждается (рис. 24), происходит перераспределение влаги в материале. В центре частицы влагосодержание уменьшается, а на поверхности увеличивается от равновесной влажности $U_{p1}=0,048$ в первой секции до значения равновесной влажности $U_{p2}=0,123$ во второй секции, что иллюстрирует рис. 25б. Для описания этого периода в математической модели сделаны некоторые дополнения. Путем дифференцирования выражения, определяющего среднее влагосодержание частицы

$$\bar{U} = U_s + (U_0 - U_s) \frac{3}{\pi} \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot (-1)^{j-1} / j = \text{const}, \quad (105)$$

получено уравнение для расчёта влажности на поверхности гранулы:

$$\frac{dU_s}{d\tau} = \left[(U_s - U_0) \frac{3}{\pi} \sum_{j=1}^n \frac{dA_j(\tau)}{d\tau} \cdot (-1)^{j-1} / j \right] / \left[1 - \frac{3}{\pi} \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot (-1)^{j-1} / j \right]. \quad (106)$$

Профиль влагосодержания рассчитывается по формуле

$$U(r, \tau) = U_s + (U_0 - U_s) \frac{R}{r} \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot \sin(j\pi r / R). \quad (107)$$

Второй период процесса в фильтрующем слое характеризуется постоянными температурой частицы и влажностью на поверхности. Влагосодержание в центре гранулы и градиенты влагосодержания постоянно уменьшаются, что иллюстрирует рис. 25в.

Проведенные расчетно-экспериментальные исследования совмещенных процессов полимеризации и сушки показывают, что для получения водорастворимого полимера с требуемыми качественными показателями и предотвращения нежелательного явления коркообразования форполимер следует высушивать в двухсекционном аппарате с псевдооживленным слоем материала в условиях переменных тепловых и гидродинамических режимов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. АС 504060 СССР, МКИ 26В 17/18. Комбинированная установка для сушки сыпучих материалов/ Кисельников В.Н., Вялков В.В., Шубин А.А., Романов В.С.; опубл. 25.02.76, Бюл. №7.
2. Рейхсфельд, В.О. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука / В.О. Рейхсфельд, В.С. Шеин, В.И. Ермаков. – М.: Химия, 1975.– 392 с.
3. Кавецкий, Г.Д. Оборудование для производства пластмасс.- М.: Химия, 1986. – 224 с.
4. Липин, А.Г. Сополимеризация в коническом реакторе/А.Г. Липин, В.Б. Бубнов, Г.В. Волкова // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2002. – т.45, вып.2. – с.126-128.

5. Липин, А.Г. Закономерности кинетики сополимеризации метакрилата натрия с метакриламидом / А.Г. Липин, В.Б. Бубнов, А.А. Шубин, В.Я. Лебедев // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. - 1999.- т.42, №4.-с.71-73.
6. Бушухин, Е.Ф. Исследование теплообмена в двухшнековом реакторе-смесителе / Е.Ф. Бушухин, П.А. Черных, В.Д. Мурашко, А.О. Мкртчян // Строительные материалы и конструкции. - 1990, №1. – с.34-35.
7. Meyahas, G.S. Continuous Polymerization in Extruder Reactor // J.Polym. Sci. Polym.Lett.Ed.- 1973, v.11, N2. - p.103-111.
8. Hyun, M.E. A study on the reactive extrusion prozess of polyurethane/M.E. Hyun, S.C. Kim // Polym. Eng. and Sci.- 1988, v.28, N11. - p.743-757.
9. Stadat B. // Polym. Eng. and Sci., 1979. - v.19. - p.787.
- 10.Тадмор, З. Теоретические основы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Гогос. - М.: Химия, 1984. – 632 с.
- 11.Торнер, Р.В. Основные процессы переработки полимеров. – М.: Химия, 1972. – 456 с.
- 12.Ушаков, В.Г. Теплообмен в аппаратах шнекового типа/ В.Г Ушаков, В.В. Консетов // Пласт. массы. - 1972, №10. - с.18-20.
- 13.Липин, А.Г. Экспериментальные и теоретические исследования совмещенных процессов полимеризации и сушки/ А.Г. Липин, В.Б. Бубнов, А.А. Шубин // Теоретические и экспериментальные основы создания высокоэффективных химико-технологических процессов и оборудования: Сб. трудов V Международной научн. конф. - Иваново, 2001. – с.303-308.
- 14.Липин, А.Г. Совмещенные процессы полимеризации и сушки гранул форполимера в двухсекционном аппарате с псевдооживленным слоем/ А.Г. Липин, С.В.Федосов, А.А. Шубин // Журнал прикладной химии. – 2001. Т.74, №12.- с.2013-2018.
- 15.Липин, А.Г. Моделирование совмещенного процесса сушки и дополимеризации в аппарате кипящего слоя/ А.Г. Липин, В.Б. Бубнов, А.А. Шубин, В.Я. Лебедев // Ученые записки инженерно-технологического факультета. Труды ИГАСА.- Иваново, 1997.- Вып.1, с.9-13.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СУШКА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ-ВОДА

Д.В. Кириллов, А.Г. Липин

Благодаря наличию комплекса ценных свойств полиакриламид относится к группе водорастворимых полимеров широко применяемых в промышленности. Наиболее распространенным способом получения полиакриламида является гомогенная полимеризация акриламида в его водном растворе, полученном сернокислотной гидратацией акрилонитрила с последующей нейтрализацией аммиаком или едким натром [1]. Преимуществами данной технологии являются простота технологического оборудования и организации процесса, экологически безопасный способ синтеза мономера и проведения процесса полимеризации, низкие энергозатраты. Для того чтобы готовый продукт был стабилен, полимеризацию проводят в разбавленных растворах, в результате чего получается гель, содержащий от 6 до 8 % полиакриламида. Такой продукт имеет недостатки: содержание в значительных количествах сульфата аммония (СА), или сульфата натрия, высокая адгезионная способность, низкое содержание целевого вещества.

Более удобен при транспортировке и применении полиакриламид в сухой выпускной форме. Однако, удаление влаги из полиакриламидного геля малой концентрации невыгодно, так как требует значительных энергозатрат. На кафедре ПАХТ ИГХТУ разработан процесс получения сухого полиакриламида, обладающий преимуществами описанной технологии и включающий энергосберегающие стадии концентрирования и сушки полиакриламида.

Технология получения сухого полиакриламида

На приведенной ниже схеме показан процесс получения сухого полиакриламида. Синтез мономера осуществляется омылением нитрила акриловой кислоты серной кислотой и дальнейшей нейтрализацией полученного сульфоакриламида раствором аммиака.

Удаление влаги из полиакриламида в рассматриваемой схеме осуществляется в два этапа. Первый этап – концентрирование нестабильного полиакриламидного геля, образующегося, если полимеризацию проводить не в 6 – 8%-м растворе мономера, как это делается традиционно, а в 11 – 12%-м. Из нестабильного геля вследствие синерезиса [2] самопроизвольно выделяется жидкая фаза - водный раствор неорганической соли, а гель приобретает каучукоподобное состояние, при этом содержание полиакриламида в нем возрастает. Таким образом, концентрирование осуществляется за счет синерезиса, причем без каких-либо энергетических затрат на удаление влаги.

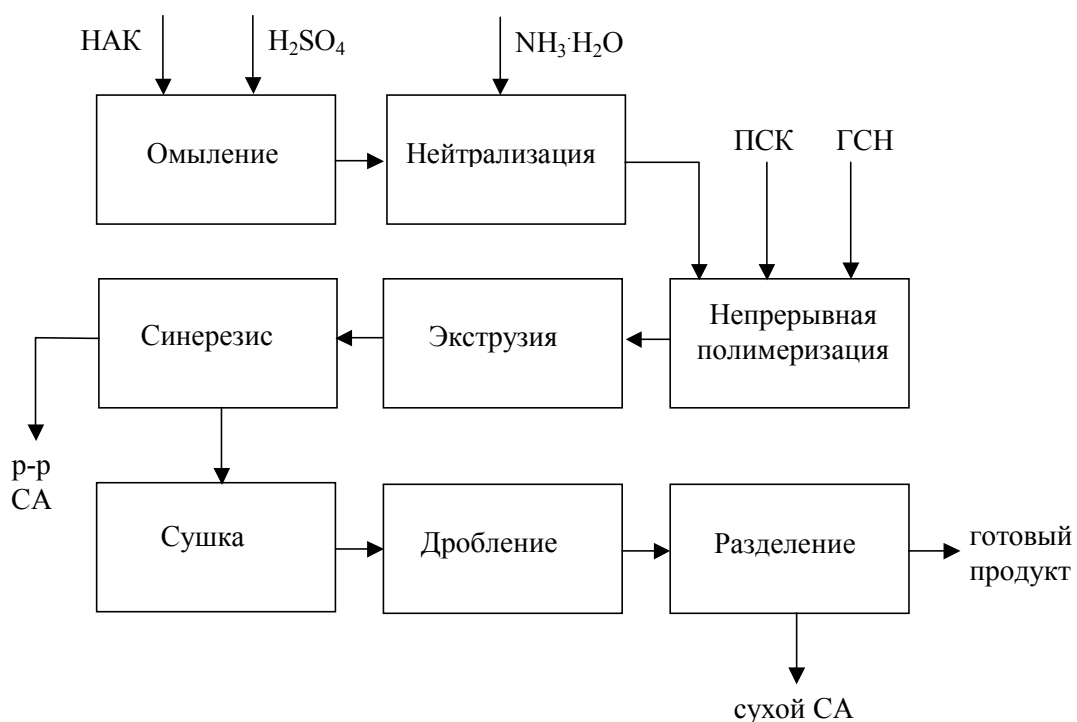


Рис. 1. Функциональная схема производства сухого полиакриламида: НАК – нитрил акриловой кислоты; СА – сульфат аммония; ГСН – гидросульфит натрия; ПСК – персульфат калия

Следующий этап – терморационная сушка полиакриламида. На сушку поступает полимер с гораздо более низким влажосодержанием, чем при отсутствии стадии синерезиса. Поэтому энергозатраты на сушку такого материала вполне оправданы. В процессе сушки из материала удаляется не только влага, но и неорганическая соль, выносящаяся на поверхность и накапливающаяся на ней в кристаллической фазе. Следующие две стадии: дробление и разделение, - служат для получения товарного полиакриламида. Дробление позволяет получить материал в виде частиц с размером 2 – 3 мм, а разделение позволяет отделить методом грохочения частицы материала от более мелких кристаллов неорганической соли. С целью разработки аппаратно-технологического оформления процессов обезвоживания полиакриламида проведены исследования процессов синерезиса и сушки полиакриламидного геля.

Исследование синерезиса

Эксперименты проводились с полиакриламидным гелем, содержащим 12% полиакриламида, 22% сульфата аммония и 66% воды. Исследуемые образцы были сформированы в виде пластины (размер 40×50×5 мм , 34×48×8мм) и цилиндра (размер: диаметр 17 мм, длина 42 мм).

На рисунке 2 приведена зависимость количества раствора сульфата аммония (синергетическая жидкость), выделяющегося из образцов разной геометрической формы, от времени. Относительное количество выделившейся синергетической жидкости $G_{отн.}$ определялось по формуле:

$$G_{отн.} = G_{мат.} / G_{обр.}, \quad (1)$$

где $G_{мат.}$ – абсолютная масса жидкости; $G_{обр.}$ – масса образца в начале эксперимента. Из представленных зависимостей видно, что наиболее интенсивное выделение синергетической жидкости наблюдается у пластины с размером 40x50x5 мм, а наименьшее у цилиндра.

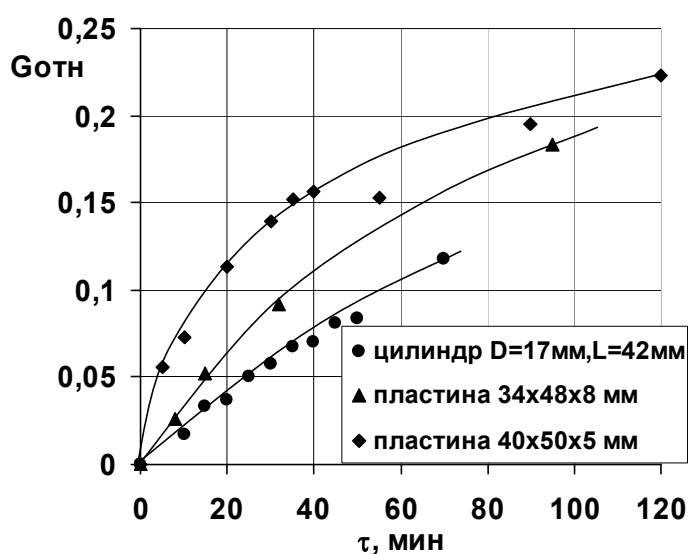


Рис. 2. Зависимость количества раствора сульфата аммония, выделяющегося из образцов разной геометрической формы, от времени процесса

Обработка экспериментальных данных позволила получить следующую зависимость относительного веса выделяющейся синергетической жидкости от времени процесса:

$$G_{отн.} = 0,45 \cdot (1 - \exp(-k \cdot \tau)), \quad (2)$$

где k – коэффициент, зависящий от удельной поверхности материала, определяется по формуле:

$$k = 2,58 \cdot 10^{-9} \cdot F_{уд}^{2,5}. \quad (3)$$

Исследование процесса сушки

Исследование сушки полиакриламида проводилось с образцами цилиндрической формы разного диаметра в условиях радиационно-конвективного подвода теплоты.

Изменение влагосодержания и температуры высушиваемых образцов различного диаметра во времени представлены на рис. 3.

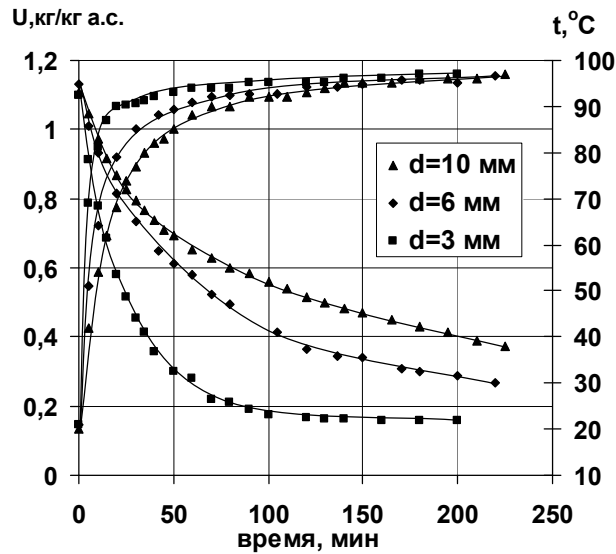


Рис.3. Изменение влагосодержания и температуры образцов в процессе сушки: температура воздуха $t_{\text{в}}=90\text{ }^{\circ}\text{C}$

Температурные и влажностные кривые имеют вид характерный для периода падающей скорости сушки, когда процесс лимитируется внутренней диффузией влаги к поверхности материала. С уменьшением диаметра образцов, а, следовательно, с увеличением удельной поверхности интенсивность сушки возрастает. Анализ результатов по кинетике сушки позволяет описать процесс с помощью следующих зависимостей, которые можно применять для ориентировочных расчетов:

$$\frac{dU}{d\tau} = -K_c \cdot F_{\text{уд}} \cdot (U - U_p), \quad (4)$$

$$U_p = \exp(0,1474 - 1,9949 \cdot 10^{-5} \cdot t_c^{2,5}), \quad (5)$$

$$K_c = \exp(-16,067 + 0,01893 \cdot t_c). \quad (6)$$

Так как в исследуемом полимере содержался раствор сульфата аммония, при сушке образцов наблюдалось накопление кристаллов неорганической соли на поверхности материала, что свидетельствовало о ее выносе из объема материала. Для исследования кинетики выноса сульфата аммония в процессе сушки, проведены эксперименты, в которых определялось его содержание в образцах турбодиметрическим методом [3].

На рисунках 4 – 6 представлены результаты этих экспериментов. Характер кривых на рисунке 4 свидетельствует, что с повышением температуры сушки интенсивность выноса соли на поверхность полимера возрастает. Зависимость содержания сульфата аммония в полимере от влажности (рис.5) в области высоких влагосодержаний носит линейный характер, что позволяет говорить о прямой связи кинетики выноса соли с кинетикой удаления влаги из материала.

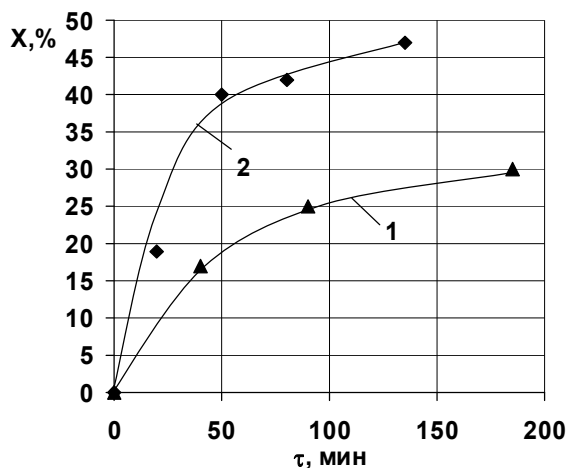


Рис.4. Зависимость доли сульфата аммония, выносимой на поверхность от времени сушки при различных температурах сушки: 1 – $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $t=105\text{ }^{\circ}\text{C}$

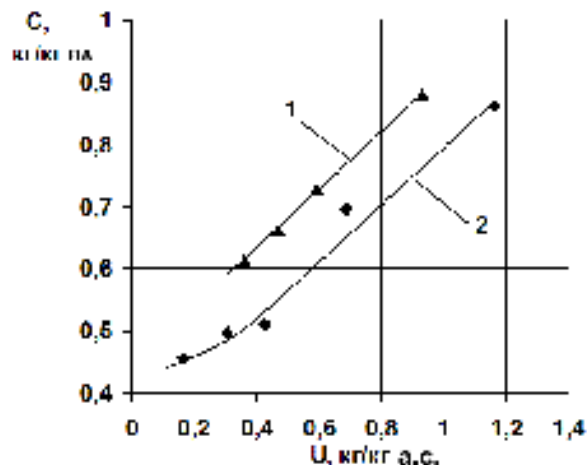


Рис.5. Зависимость содержания сульфата аммония в полимерной матрице от влагосодержания при различных температурах сушки: 1 – $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $t=105\text{ }^{\circ}\text{C}$

Кривые, изображенные на рисунке 6, свидетельствуют о том, что, несмотря на вынос соли из полимера, концентрация соляного раствора в полимере возрастает.

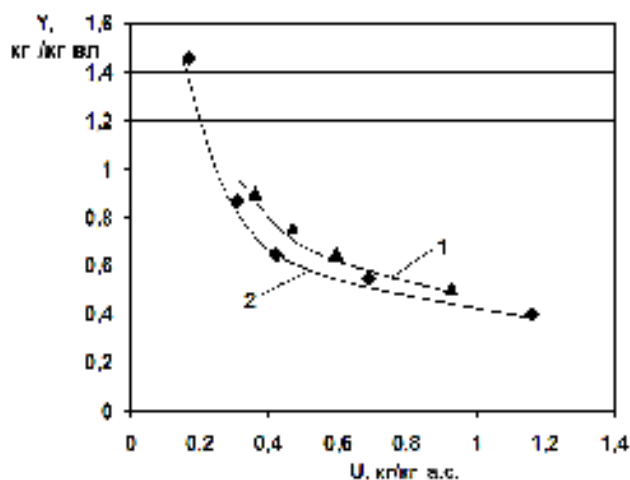


Рис. 6. Зависимость концентрации соли Y [кг соли/кг влаги] от влагосодержания материала U при различных температурах сушки, $^{\circ}\text{C}$: \blacktriangle - $t=80$; \blacklozenge - $t=105$

На основании анализа результатов экспериментальных исследований принята следующая физическая картина массопереноса в процессе сушки. Полиакриламидный гель представляет собой полимерную матрицу, заполненную раствором сульфата аммония. Вследствие испарения влаги с поверхности, возникает градиент влагосодержания в полимерной матрице и ее движение к поверхности материала. Вместе с влагой к поверхности

переносятся ионы сульфата аммония, где происходит их концентрирование и выделение кристаллической фазы при наличии пересыщенного раствора. Поскольку содержание сульфата аммония в поверхностном слое становится выше, чем внутри образца, возникает диффузионный поток этой соли, направление которого противоположно потоку влаги, в результате чего концентрация соли в растворе возрастает. Явление выноса и кристаллизации соли на поверхности материала позволяет рассматривать сушку не просто как процесс удаления влаги, а как процесс удаления ненужной примеси соли из полимерной матрицы.

Для определения эффективного коэффициента диффузии влаги и парциального давления водяных паров над поверхностью высушиваемого полимера были проведены специальные опыты.

Зависимость эффективного коэффициента диффузии влаги от влагосодержания материала и его температуры, представленная на рисунке 7, аппроксимирована следующей формулой:

$$D_U = 9,342 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(3,3877 \cdot U - \frac{4592,47}{t + 273}\right). \quad (7)$$

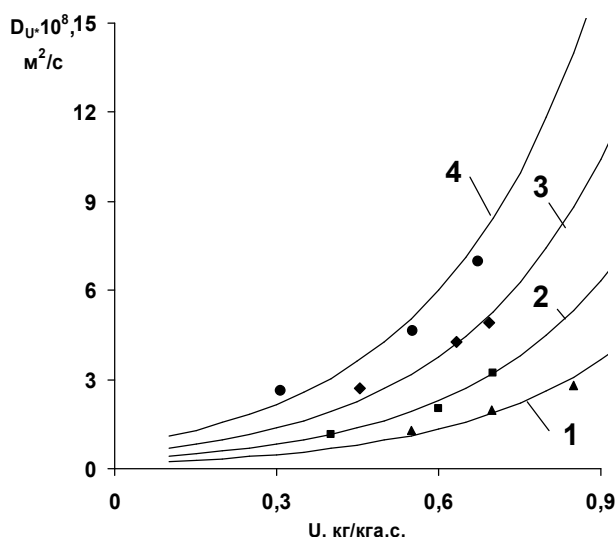


Рис. 7. Температурно-влажностная зависимость эффективного коэффициента диффузии влаги:
температура, °С: 1 – t=75; 2 – t=90; 3 – t=105; 4 – t=120

Парциальное давление водяных паров над поверхностью предлагается определять по формуле (27):

$$P_{II} = 617 \cdot \varphi \cdot \exp(17,25 \cdot t / (238 + t)), \quad (8)$$

где φ - поправочный коэффициент, учитывающий понижение давления паров воды у поверхности материала вследствие уменьшения влагосодержания поверхностного слоя.

Зависимость коэффициента φ от влагосодержания установлена экспериментально и аппроксимирована выражением:

$$\varphi = \exp((-3,6699 + 4,061 \cdot U)/(1 - 0,9075 \cdot U)). \quad (9)$$

Математическое описание тепломассопереноса при сушке материала, содержащего солевой раствор

Для описания процесса сушки материала, содержащего водорастворимый компонент, в нестационарных условиях составлена система уравнений, включающая уравнения переноса влаги (10), водорастворимого компонента (11) и теплоты (12), с соответствующими условиями однозначности (13) – (19):

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = D_u \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R, \tau > 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_c \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{C}{U} \cdot \frac{\partial U}{\partial \tau}, \quad 0 < r < R, \tau > 0, \quad (11)$$

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a_t \cdot \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial t}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R, \tau > 0. \quad (12)$$

Начальные условия:

$$U(r,0) = U_H; \quad C(r,0) = C_H; \quad t(r,0) = t_H. \quad (13)$$

Условия симметрии:

$$\frac{\partial U(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial t(0, \tau)}{\partial r} = 0. \quad (14)$$

Условия на внешней поверхности:

$$j_{вл} = -D_u \cdot \rho_0 \cdot \frac{\partial U(R, \tau)}{\partial r} = \beta_p \cdot (P_H - P_c), \quad (15)$$

$$j_c = -D_c \cdot \rho_0 \cdot \frac{\partial C(R, \tau)}{\partial r} + j_{вл} \cdot \frac{C(R, \tau)}{U(R, \tau)} = k_{кр} \cdot \Delta Y \cdot \Phi(\Delta Y), \quad (16)$$

$$q = -\lambda \cdot \frac{\partial t(R, \tau)}{\partial r} = \alpha \cdot (t(R, \tau) - t_c) - j_{вл} \cdot r^*. \quad (17)$$

$$\Delta Y = (Y(R, \tau) - Y_{нас}(t(R, \tau))), \quad (18)$$

$$\Phi(\Delta Y) = 1 \text{ при } \Delta Y > 0, \quad \Phi(\Delta Y) = 0 \text{ при } \Delta Y \leq 0, \quad (19)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (11) характеризует изменение концентрации растворенного компонента вследствие молекулярной диффузии, а второе слагаемое изменение его концентрации вследствие переноса вместе с раствором.

Граничные условия (16) - (17) выражают материальные потоки у поверхности полимера, схема которых представлена на рисунке 8.

В граничном условии (16) для уравнения (11) первый член левой части характеризует диффузионный поток растворенного компонента из поверхностного слоя в глубь материала, обусловленный градиентом его концентрации в полимерной матрице (рис.8). Второй член левой части представляет собой поток растворенного компонента, обусловленный движением раствора к поверхности. Правая часть характеризует поток растворенного компонента, переходящий в кристаллическую фазу.

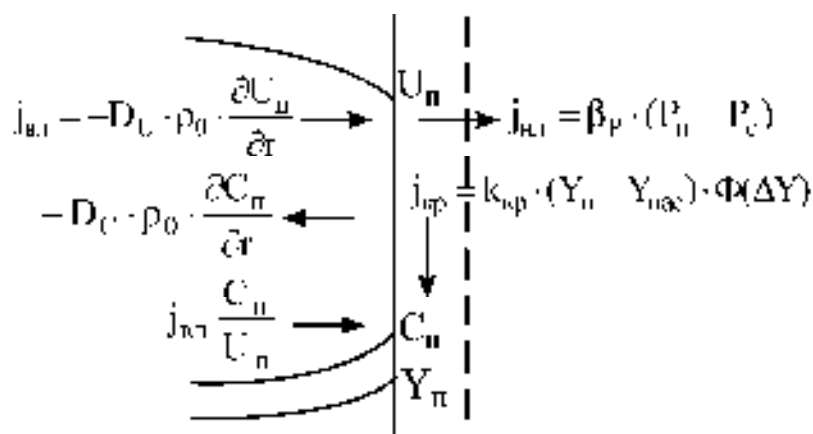


Рис.8. Схема материальных потоков у поверхности полимера

Данная математическая модель использована для описания процесса сушки полиакриламида, содержащего водный раствор сульфата аммония. В качестве растворимого компонента в данной системе выступает сульфат аммония.

На рисунках 9 и 10 представлены результаты решения математической модели. В начале процесса сушки происходит резкое повышение содержания сульфата аммония в поверхностном слое полимерной матрицы (рис.9а), а во внутренних слоях содержание сульфата аммония уменьшается (кривая 2). Вследствие возникновения потока сульфата аммония, вызванного градиентом его содержания, наблюдается увеличение концентрации раствора сульфата аммония по всей толщине материала (рис.9б). При образовании пересыщенного раствора у поверхности полимера начинается переход растворенного вещества в кристаллическое состояние. За счет протекания кристаллизации содержание сульфата аммония в поверхностных слоях материала уменьшается (рис. 9а, кривые 3, 4, 5, 6).

На рисунке 10 представлены изменения влагосодержания и доли вынесенного на поверхность сульфата аммония во времени, полученные в опытах и рассчитанные по математической модели. Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями не превышает 15 %.

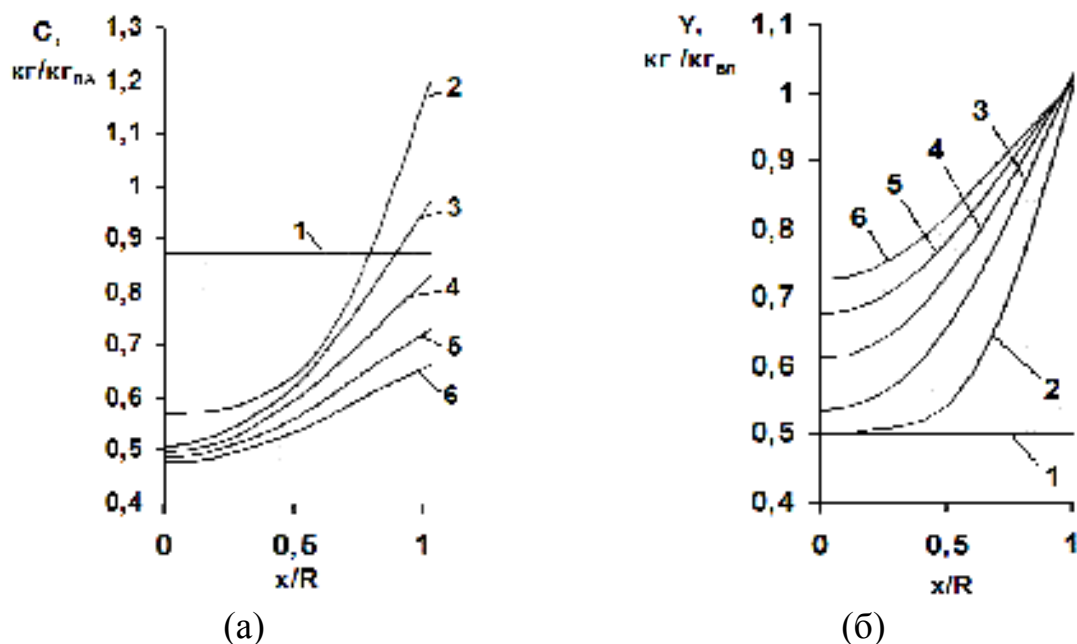


Рис.9 Изменение содержания сульфата аммония (а) и концентрации раствора сульфата аммония (б) внутри полимерной матрицы во времени: 1 – $\tau/\tau_{пр}=0$; 2 – $\tau/\tau_{пр}=0,2$; 3 – $\tau/\tau_{пр}=0,4$; 4 – $\tau/\tau_{пр}=0,6$; 5 – $\tau/\tau_{пр}=0,8$; 6 – $\tau/\tau_{пр}=1$

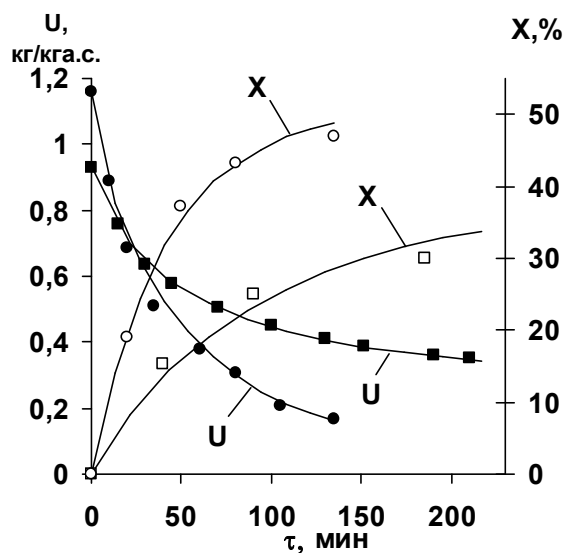


Рис. 10. Изменение влагосодержания и доли вынесенного на поверхность сульфата аммония в процессе сушки при различной температуре воздуха в сушильной камере: ●, ○ – $t=105\text{ }^{\circ}\text{C}$; ■, □ – $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$. (сплошные линии – расчетные данные, точки – опытные данные)

Математическая модель сушки полиакриламида в терморadiационной сушилке

Исследование процесса сушки полиакриламида показало, что наиболее рациональным способом подвода теплоты к материалу является ИК-излучение. Поэтому для непрерывного процесса сушки подходит

терморadiационная сушилка, разработанная сотрудниками кафедры ПАХТ ИГХТУ [4], схема которой приведена на рисунке 11.

Цепь внешнего транспортера служит для перемещения высушиваемого полимера вдоль сушильной камеры. Цепь внутреннего транспортера необходима для предотвращения контакта провисающего полимера с электронагревателями. Трубчатые электронагреватели установлены по всей длине сушильной камеры и обеспечивают подвод тепловой энергии к высушиваемому материалу за счет ИК-излучения. Воздух в терморadiационной сушилке движется противотоком относительно материала вследствие естественной конвекции. Форма и расположение материала приведены на рисунке 12.

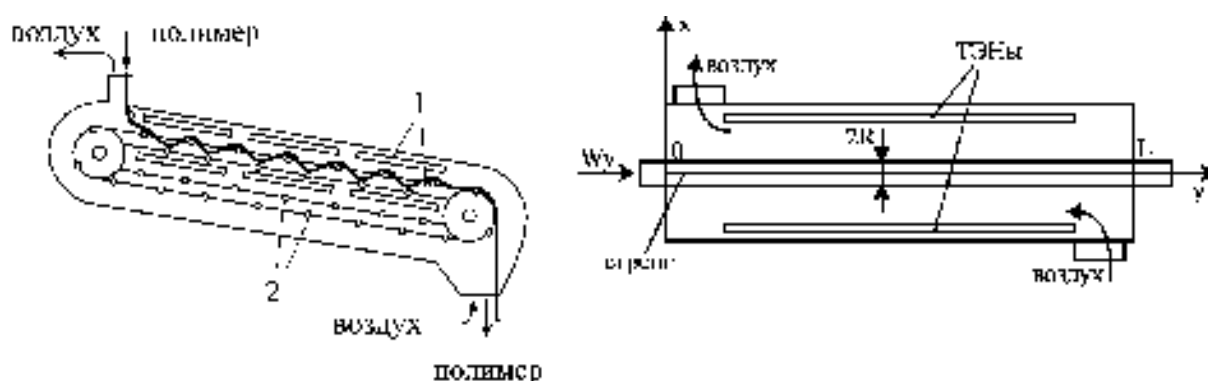


Рис.11. Схема терморadiационной сушилки. 1 – трубчатые электронагреватели; 2 – внешняя и внутренняя цепи транспортеров

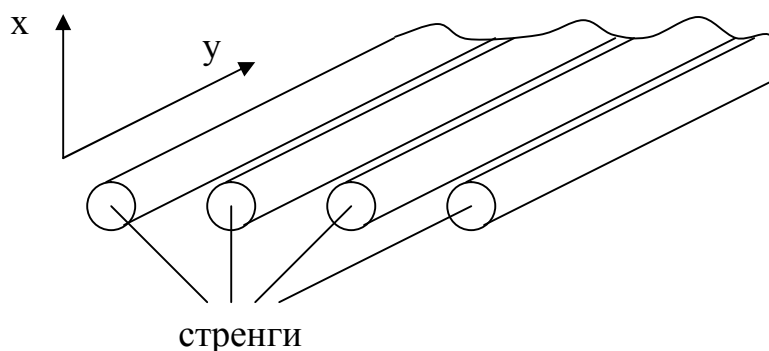


Рис. 12. Форма и расположение материала.

При синтезе математической модели принимались следующие условия и допущения: аппарат работает в установившемся режиме; переносом теплоты и влаги в продольном направлении в материале за счет теплопроводности и массопроводности, соответственно, можно пренебречь; распределение температуры по толщине материала принимается равномерным, ввиду протекания процесса в условиях внешней задачи теплопереноса.

Переход от временной координаты к пространственной осуществляется по формуле:

$$y = Wy \cdot \tau . \quad (20)$$

В математическое описание входят уравнения:

переноса влаги и соли в поперечном направлении материала:

$$Wy \frac{\partial U}{\partial y} = D_U \cdot \left[\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U}{\partial r} \right], \quad 0 < r < R, \quad 0 < y < L, \quad (21)$$

$$Wy \frac{\partial C}{\partial y} = D_C \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right] + \frac{C}{U} \cdot \frac{\partial U}{\partial \tau}, \quad 0 < r < R, \quad 0 < y < L, \quad (22)$$

теплового баланса для материала:

$$G_M \cdot c_M \cdot \frac{dt}{dy} = \alpha_1 \cdot (t_r - t) \cdot \Pi_M + c_{12} \cdot \Pi_{из} \cdot \left[\left(\frac{T_{из}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T}{100} \right)^4 \right] + r^* \cdot G_{п.к.} \cdot \frac{dU_{cp}}{dy}, \quad (23)$$

теплового баланса для воздуха:

$$G_r \cdot (c_r + c_{вп} \cdot x_r) \cdot \frac{dt_r}{dy} = \alpha_2 \cdot (t_{из} - t_r) \cdot \Pi_{из} + \alpha_1 \cdot (t - t_r) \cdot \Pi_M - K_n \cdot (t_r - t_{oc}) \cdot \Pi_k, \quad (24)$$

материального баланса по испаренной влаге:

$$G_r \cdot \frac{dx_r}{dy} = G_{п.к.} \cdot \frac{dU_{cp}}{dy}. \quad (25)$$

Дополняют математическое описание условия однозначности:

условия симметрии:

$$\frac{\partial U(0, y)}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C(0, y)}{\partial r} = 0. \quad (26)$$

граничные условия:

$$j_{вл} = -D_U \cdot \rho_0 \cdot \frac{\partial U(R, y)}{\partial r} = \beta_P \cdot (P_n - P_c), \quad (27)$$

$$j_C = -D_C \cdot \rho_0 \cdot \frac{\partial C(R, y)}{\partial r} + j_{вл} \cdot \frac{C(R, y)}{U(R, y)} = k_{кр} \cdot (Y(R, y) - Y_{нас}(t)) \cdot \Phi(\Delta Y), \quad (28)$$

$$t(0) = t_H; \quad t_r(L) = t_{гн}; \quad x_r(L) = x_{гн}. \quad (29)$$

$$U(r, 0) = U_H; \quad C(r, 0) = C_H. \quad (30)$$

Расход материала определяется по формуле:

$$G_M = n \cdot \pi \cdot R^2 \cdot Wy \cdot \rho_M. \quad (31)$$

Плотность материала выражается уравнением:

$$\rho_M = (1 + U + C) \cdot \rho_0, \quad (32)$$

Состав материала определяется формулой:

$$G_M = G_{п.к.} \cdot (1 + U + C), \quad (33)$$

Периметр материала рассчитывается по формуле:

$$P_M = n \cdot 2 \cdot \pi \cdot R. \quad (34)$$

Решение уравнений математической модели осуществлялось численным методом и программно реализовано средствами пакета MathCAD. На рисунках 13 – 15 приведены результаты численного эксперимента.

На рисунке 13 изображены кривые изменения влагосодержания материала по длине сушилки. Из представленных зависимостей видно, что с уменьшением диаметра стренги влагосодержание материала на выходе из сушилки уменьшается, что объясняется повышением интенсивности удаления влаги за счет более развитой удельной поверхности у стренг с меньшим диаметром. Так, при сушке стренг с диаметром 10 мм конечное влагосодержание составляет 0,46 кг/кг полиакриламида, а при сушке стренг с диаметром 3 мм влагосодержание на выходе из сушилки имеет значение 0,19 кг/кг полиакриламида.

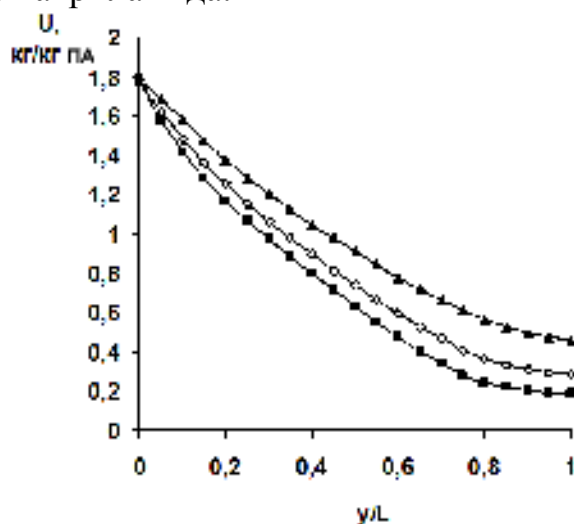


Рис. 13. Изменение влагосодержания стренгов по длине сушилки: диаметр, мм: ■ - 3; ◇ - 5; ▲ – 10

Из рисунка 14 видно, что температура материала внутри аппарата имеет максимум, обусловленный тем, что при поступлении стренг в сушилку происходит их прогрев, а затем охлаждение холодным воздухом. Представленные на рисунке 14 зависимости дают понять, что с уменьшением диаметра стренг их максимальная температура в сушилке снижается, что объясняется большей интенсивностью отвода теплоты с удаляемой влагой у стренг с меньшим диаметром.

Согласно кривым, представленным на рисунке 15, в начале процесса сушки содержание сульфата аммония в полимере остается постоянным, вследствие того, что концентрация его раствора у поверхности материала

не достигает пересыщения. При возникновении пересыщенного раствора начинается переход водорастворимого компонента в кристаллическую фазу, за счет чего происходит снижение его содержания в полимерной матрице. Снижение содержания водорастворимого компонента наиболее интенсивно происходит у стренг с меньшим диаметром.

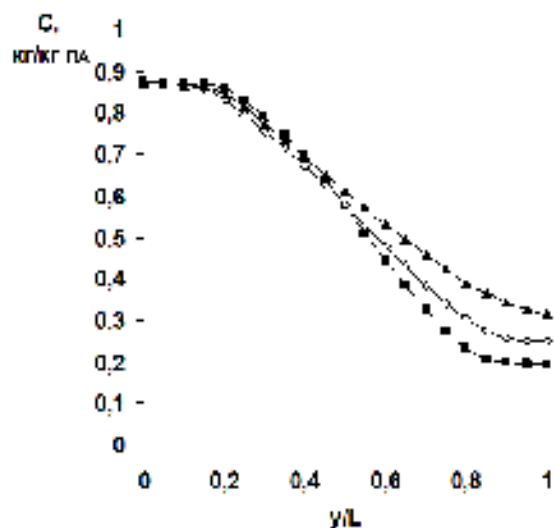
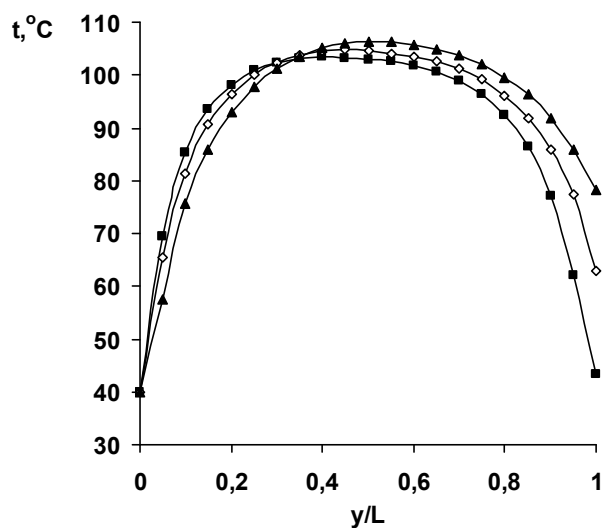


Рис. 14. Изменение температуры стренг разного диаметра вдоль сушилки: диаметр, мм: ■ - 3; ◇ - 5; ▲ - 10

Рис. 15. Изменение содержания водорастворимого компонента внутри стренг: диаметр, мм: ■ - 3; ◇ - 5; ▲ - 10

Аппаратурно-технологическое оформление получения сухого полиакриламида

На основании проведенных исследований разработана установка для получения сухого полиакриламида схема которой изображена на рисунке 16. Установка работает следующим образом. Растворы мономера и компонентов иницирующей системы поступают в конический реактор с мешалкой, в котором осуществляется предварительная полимеризация до состояния вязкотекучей жидкости.

Полученный форполимер непрерывно подается в шнековый экструдер, где продолжается процесс полимеризации до образования геля, который продавливается через экструзионную головку. В рубашки форполимеризатора и экструдера подводится теплоноситель с целью обеспечения температурного режима полимеризации. Гель, сформированный в виде ряда стренг, поступает в термостатирующую камеру и ложится на бесконечную ленту транспортера для дозревания. Здесь вследствие синерезиса происходит концентрирование полимера. Далее стренги направляются в терморadiационную сушилку, конструкция и принцип работы которой описаны выше. Высушенный материал

поступает в измельчитель, где дробится до размера частиц 2 – 3 мм. Смесь частиц полимера и кристаллического сульфата аммония просеивается через сито, в результате чего мелкокристаллический сульфат аммония проходит через сито, а полиакриламид остается как надситочный продукт.

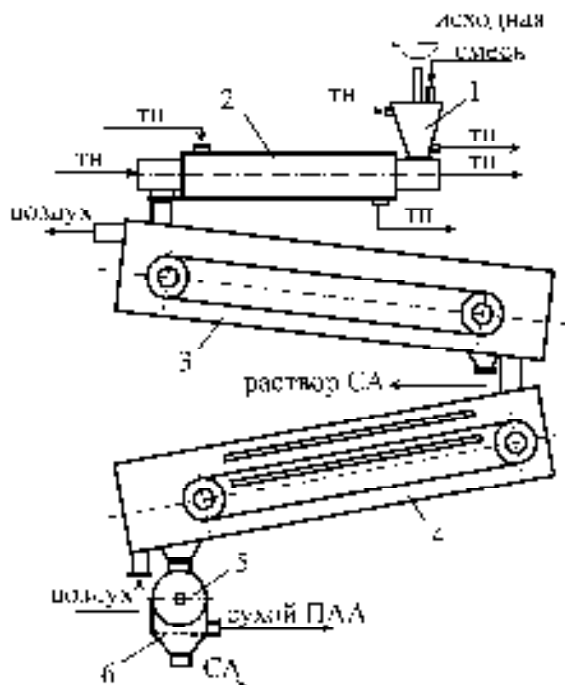


Рис. 16. Схема установки. 1 – форполимеризатор; 2 – экструдер; 3 – термостатирующая камера; 4 – терморadiационная сушилка; 5 – измельчитель; 6 – сито

На рисунке 17 показано изменение состава полиакриламидного геля по мере осуществления стадий технологического процесса. В ходе полимеризации и экструзии реакционная масса имеет состав раствора, получающегося на стадии нейтрализации сульфокриламида аммиачной водой (гистограмма 1).

В ходе синерезиса (гистограмма 2) из полиакриламидного геля удаляется часть раствора сульфата аммония, вследствие чего увеличивается массовая доля полимера в геле. На стадии синерезиса возможно удалить до 62% влаги от ее первоначального количества и до 53% сульфата аммония от его первоначального количества.

На стадии сушки (гистограмма 3) из полимерного геля удаляется часть влаги до регламентированного влагосодержания, а также определенное количество сульфата аммония за счет чего повышается массовая доля полиакриламида. В ходе сушки, по данным, представленным на гистограмме, удаляется 34% влаги и 22% сульфата аммония.

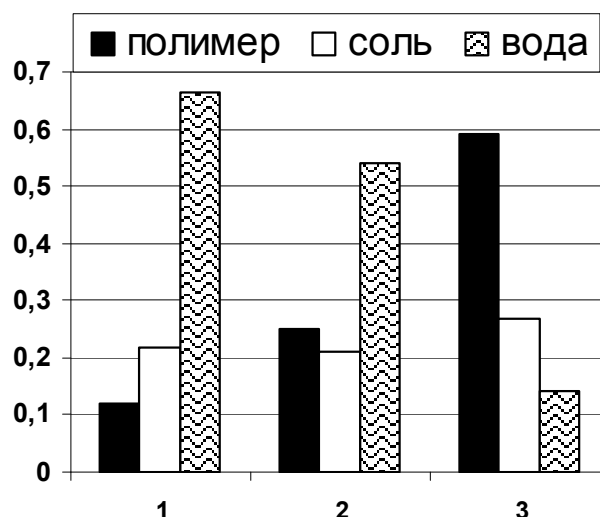


Рис. 17. Соотношения количества компонентов (массовые доли) полиакриламидного геля после технологических операций: 1 – полимеризация и экструзия; 2 – синерезис; 3 – сушка

Из анализа приведенных на рисунке результатов можно заключить, что основная часть влаги и сульфата аммония удаляется на стадии синерезиса, причем без тепловых затрат на испарение влаги, что определяет преимущество организации технологического процесса, включающего стадию синерезиса.

Список условных обозначений

- a_t – коэффициент температуропроводности;
- C – содержание водорастворимого компонента в полимере, кг/кг полимерного компонента;
- c – средняя удельная теплоемкость, Дж/(кг*К);
- c_{12} – коэффициент взаимоизлучения;
- D_C – коэффициент диффузии водорастворимого компонента, м²/с;
- D_U – коэффициент влагопроводности, м²/с;
- R – радиус цилиндра, м;
- $F_{уд}$ – удельная поверхность, м²;
- G – массовый расход, кг/с;
- $j_{вл}, j_c$ – плотность потоков влаги и водорастворимого компонента, кг/м²;
- $K_{п}$ – коэффициент теплопередачи от воздуха в сушильной камере к окружающей среде, Вт/(м²К);
- K_c – коэффициент сушки;
- $k_{кр}$ – константа кристаллизации, кг/м²;
- L – длина аппарата, м;
- P – парциальное давление водяного пара, Па;
- r – поперечная координата внутри материала;

r^* - удельная теплота парообразования для воды, Дж/кг;
 t, T – температура, °С, К;
 U – влагосодержание материала, кг влаги/кг полимерного компонента;
 W_y – линейная скорость материала в аппарате вдоль оси y , м/с;
 X – доля соли, выносимой на поверхность материала, %;
 x, y – декартовы координаты;
 x_r – влагосодержание воздуха, кг влаги/кг сухого воздуха;
 Y – концентрация водорастворимого компонента в растворе, кг/кг воды;
 Π – периметр, м;
 α_1, α_2 – коэффициент теплоотдачи между материалом и воздухом и трубчатыми электронагревателями и воздухом, Вт/(м²К);
 β - коэффициент массоотдачи, с/м;
 $\epsilon_{пр}$ – приведенная степень черноты;
 Φ – функция Хэвисайда;
 φ - коэффициент понижения давления водяного пара;
 λ - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);
 ρ_0 – плотность сухого материала, кг/м³;
 τ - время, с;
 n – количество стренг.

индексы:

$г$ – газ, $м$ – материал, $а.с.$ – абсолютно сухой, $п$ – поверхность, $п.к.$ – полимерный компонент, $вл$ – влага, $н.п.$ – насыщенный пар, $с$ – среда, $из$ – излучатель, $к$ – камера, $нас$ – насыщенный, 0 , $н$ – начальный, $р$ – равновесный, $ПА$ – полиакриламид, $СА$ – сульфат аммония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полиакриламид/ Абрамова Л. И. , Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др.; под ред В.Ф. Куренкова - М.: Химия, 1992.-192 с.
2. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. –544 с.
3. Васильев, В. П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии/ В. П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина.- М.: Химия. 2000.
4. Шубин, А.А. Технология получения водорастворимых (со)полимеров на основе акриламида / А.А. Шубин, В.Б Бубнов, А.Г. Липин, Н.А. Маркичев // Тез. докл. I Всероссийской научной конференции "Физико-химия процессов переработки полимеров".- Иваново: 1999.- С. 94.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРИРОВАНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА В ТАРЕЛЬЧАТОМ ГРАНУЛЯТОРЕ

А.С. Кувшинова, А.Г. Липин

Гранулирование один из наиболее многообразных и широко применяемых процессов в химической, пищевой, фармацевтической, металлургической и других отраслях промышленности. Известно значительное количество способов агрегирования дисперсных материалов, однако наиболее распространенным из них является метод грануляции окатыванием. От прочих способов, окатывание на вращающихся поверхностях отличается высокими показателями по продуктивности и экономичности. Для его осуществления обычно применяют один из двух типов устройств грануляторов - барабанный или тарельчатый [1,2,3].

Тарельчатые /дисковые/ грануляторы имеют целый ряд преимуществ перед барабанными. Они позволяют получать гранулы с более узким фракционным составом, имеют очень небольшую кратность ретура, что намного снижает нагрузку на классифицирующую аппаратуру, имеют большие возможности управления и контроля гранулообразования, более компактны, экономичны и требуют меньших капитальных вложений [4,5,6].

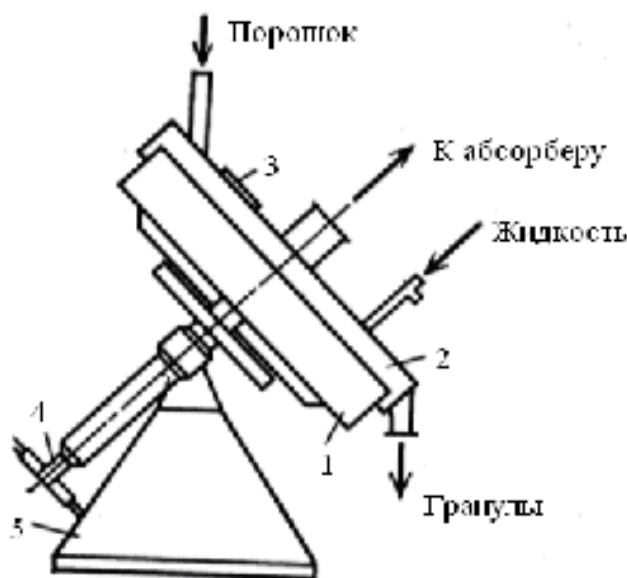


Рис. 1. Тарельчатый гранулятор: 1 – вращающаяся тарелка; 2 - герметизирующий кожух; 3 - смотровое окно; 4 - механизм для изменения угла наклона тарели; 5 – рама

Основной частью аппарата является диск, вращающийся вокруг оси, угол наклона которой к вертикали регулируется. Диск снабжен бортом, что обеспечивает требуемое заполнение аппарата (рис.1). Для подачи

связующего над тарелкой устанавливают форсунки, для очистки от налипающего материала скребки. Аппарат заключен в кожух, имеющий патрубки для отвода продукта, паров и для подвода порошка. Визуальное наблюдение за процессом ведут через смотровое окно. Конструктивным каналом управления процессом гранулирования, основу которого составляет регулирование времени пребывания и степени классификации частиц, является изменение угла наклона тарели в диапазоне 45-75 град. По форме днища грануляторы делятся на плоские, конические, сферические, эллиптические. Применение неплоских днищ позволяет избежать мертвого пространства в месте стыка с бортом и увеличить путь окатывания, т. е. производительность аппарата.

Максимальная эффективность работы тарельчатого гранулятора достигается при определенной высоте слоя, поэтому, оставляя этот показатель неизменным, стремятся увеличить площадь окатывания. Число дисперсных продуктов, для которых требуется гранулированная выпускная форма, постоянно увеличивается, в связи с чем, надежное моделирование процесса гранулирования весьма актуально.

Математическое описание эволюции гранулометрического состава мелкодисперсного материала при агломерировании в периодическом режиме работы гранулятора

Рост гранул в порошках происходит за счет последовательного присоединения – отрыва частиц порошка от агрегата (гранула или отдельная частица) с определенной вероятностью каждого акта. С целью прогнозирования гранулометрического состава конечного продукта рассматривается метод расчета процесса укрупнения мелкодисперсных частиц в тарельчатом грануляторе при периодическом режиме проведения процесса [7, 8].

Основу математического описания составляет известное интегро-дифференциальное уравнение коагуляции – кинетическое уравнение Смолуховского [9], записанное в виде:

$$\frac{\partial \psi(V, \tau)}{\partial \tau} = 0.5 \int_0^V \beta(x) \cdot \psi(V-x, \tau) \cdot \psi(x, \tau) \cdot dx - \psi(V, \tau) \cdot \int_0^{V_{\max}} \beta(x) \cdot \psi(x, \tau) \cdot dx, \quad (1)$$

где $\psi(V, \tau)$ - дифференциальная функция распределения числа частиц по объемам V в момент времени τ ; V_{\max} - максимальный объем частиц в системе; $\beta(x)$ - частота актов агломерации для частиц объемом x .

Уравнение (1) решалось численным методом. Для этого осуществлялись дискретизация функции распределения $\psi(V, \tau)$ и переход к системе уравнений относительно значений дискретной функции распределения ψ_i . С целью сокращения объема вычислений и упрощения расчетных соотношений вводится неравномерная сетка по объему частиц:

$$V_0 = 0, V_1 = V_{\min}, V_i = 2V_{i-1}, i = 2, 3, \dots, N. \quad (2)$$

Дискретная функция плотности распределения задается следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \psi_1 \text{ при } 0 < x \leq V_1, \\ \psi(x) &= \psi_2 \text{ при } V_1 < x \leq V_2, \\ &\dots\dots\dots \\ \psi(x) &= \psi_i \text{ при } V_{i-1} < x \leq V_i. \end{aligned} \quad (3)$$

С учетом такого вида функции $\psi(x)$, определенный интеграл, характеризующий скорость появления частиц объемом V_i можно, согласно правилам интегрирования, заменить суммой интегралов

$$\begin{aligned} \int_0^{0,5V} \beta(x) \cdot \psi(V-x) \cdot \psi(x) \cdot dx &= \int_0^{V_{i-1}} \beta(x) \cdot \psi(V_i-x) \cdot \psi(x) dx = \int_0^{V_1} \beta(x) \cdot \psi(V_i-x) \cdot \psi(x) dx + \\ &+ \int_{V_1}^{V_2} \beta(x) \cdot \psi(V_i-x) \cdot \psi(x) dx + \dots + \int_{V_{i-2}}^{V_{i-1}} \beta(x) \cdot \psi(V_i-x) \cdot \psi(x) dx \end{aligned} \quad (4)$$

Учитывая ступенчатый характер функции $\psi(x)$ и неравномерную расчетную сетку ($V_i = 2 V_{i-1}$), приведенная выше запись упрощается:

$$\begin{aligned} \int_0^{0,5V} \beta(x) \cdot \psi(V-x) \cdot \psi(x) \cdot dx &= \int_0^{V_1} \beta_1 \cdot \psi_i \cdot \psi_1 dx + \int_{V_1}^{V_2} \beta_2 \cdot \psi_i \cdot \psi_2 dx + \dots \\ &+ \int_{V_{i-2}}^{V_{i-1}} \beta_{i-1} \cdot \psi_i \cdot \psi_{i-1} dx \end{aligned} \quad (5)$$

Такое упрощение стало возможным, поскольку при принятой расчетной сетке по объемам соблюдается соотношение: $\psi(V_i - x) = \psi(V_i) = \psi_i$ для всех $x \leq V_{i-1}$.

Тогда имеем:

$$\begin{aligned} \int_0^{0,5V} \beta(x) \cdot \psi(V-x) \cdot \psi(x) \cdot dx &= \beta_1 \cdot \psi_i \cdot \psi_1 \cdot V_1 + \beta_2 \cdot \psi_i \cdot \psi_2 \cdot (V_2 - V_1) + \dots \\ &+ \beta_{i-1} \cdot \psi_i \cdot \psi_{i-1} \cdot (V_{i-1} - V_{i-2}) = \psi_i \cdot \sum_{j=1}^{i-1} \beta_j \cdot \psi_j \cdot (V_j - V_{j-1}) \end{aligned} \quad (6)$$

Кроме того, в дискретном варианте уравнения пофракционного баланса нужно учесть образование частиц класса i за счет слияния частиц предшествующего класса $i - 1$, для чего добавляем слагаемые вида:

$$\beta_{i-1} \cdot \psi_i \cdot \psi_{i-1} \cdot (V_{i-1} - V_{i-2}). \quad (7)$$

Второй интеграл, характеризующий исчезновение частиц $i -$ го класса за счет слияния с частицами других размеров также легко вычисляется:

$$\psi(V) \cdot \int_0^{V_{\max}} \beta(x) \cdot \psi(x) \cdot dx = \psi_i \cdot \sum_{j=1}^{i-1} \beta_j \cdot \psi_j \cdot (V_j - V_{j-1}) \quad (8)$$

Благодаря введению неравномерной расчетной сетки по объемам (2) вычисление интегралов в уравнении (1) заменяется простым суммированием. В результате проведенной дискретизации получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений относительно значений функции плотности распределения ψ_i :

$$d\psi_i/dt = \psi_i \sum_{j=1}^{i-1} \beta_j \cdot \psi_j \cdot (V_j - V_{j-1}) + \beta_{i-1} \cdot \psi_{i-1}^2 \cdot (V_{i-1} - V_{i-2}) - \psi_i \sum_{j=1}^N \beta_j \psi_j (V_j - V_{j-1}),$$

$$i = 1, \dots, N. \quad (9)$$

Для решения системы (9) необходимо задать функцию плотности распределения частиц исходного материала на неравномерной расчетной сетке. Для этого вначале по результатам ситового анализа рассчитывается кумулятивная функция распределения числа частиц исходного материала по объему:

$$F_{c_k}(V_k) = F_{c_{k-1}} + M_k / (m_k \cdot M), \quad F_{c_0} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N_c, \quad (10)$$

$$V_k = \pi d_k^3 / 6, \quad (11)$$

$$m_k = \rho_m \cdot V_k, \quad (12)$$

где d_k – диаметр отверстий сита, V_k, m_k – объем и масса частицы k -того класса, M_k – масса частиц k -того класса в пробе материала, подвергавшейся рассеву, M – масса пробы, ρ_m – плотность материала частиц.

Далее, используя процедуру линейной интерполяции, пересчитываем кумулятивную функцию $F_{c_k}(V_k)$ на расчетную сетку по объемам V_i , получаем значения функции $F_i(V_i)$. При этом функция плотности распределения числа частиц по объемам рассчитывается по формуле:

$$\psi_i^H = (F_i - F_{i-1}) / (V_i - V_{i-1}), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (13)$$

и для исходных материалов приведена на рис.2.

На получаемую функцию распределения дополнительно накладывается условие – общая масса системы частиц должна оставаться неизменной. На каждом шаге по времени проводится корректировка с использованием формулы:

$$\psi_i^* = \psi_i \cdot M_H / (\sum_{j=1}^N \psi_j \cdot (V_j - V_{j-1}) \cdot m_j), \quad (14)$$

где $M_H = \sum_{j=1}^N \psi_j^H \cdot (V_j - V_{j-1}) \cdot m_j$ – суммарная масса частиц в начальный момент времени.

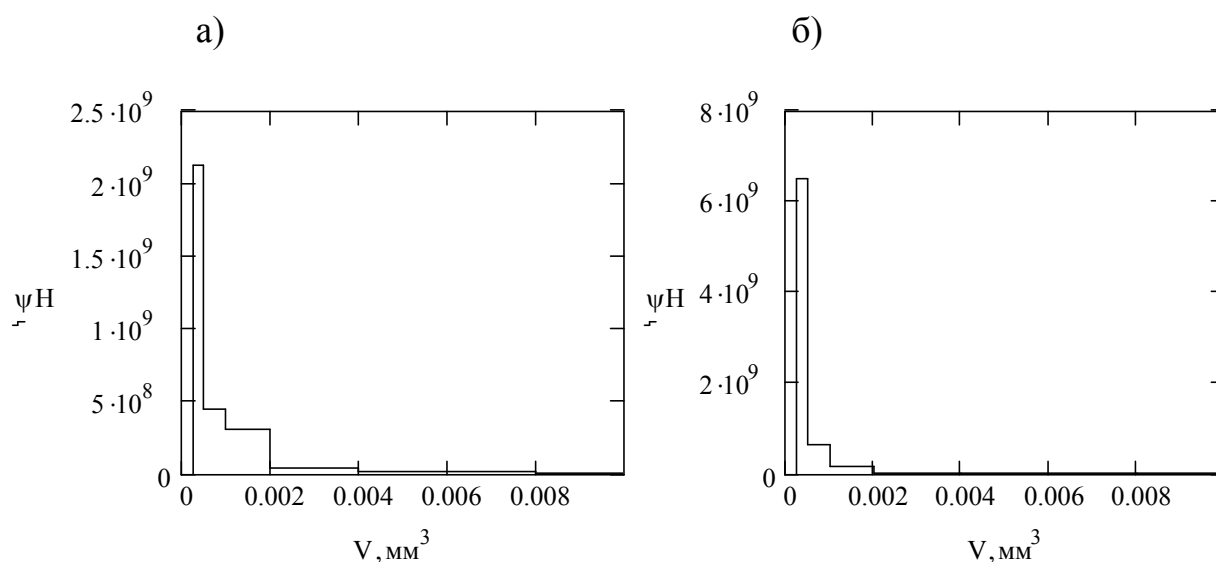


Рис.2. Ступенчатая аппроксимация функции плотности распределения частиц на неравномерной расчетной сетке: а – карбонат натрия; б – сульфат калия

Рассмотренный метод решения был применен для моделирования процесса агломерации мелкодисперсных частиц карбоната натрия и сульфата калия в тарельчатом грануляторе. Ядро кинетического уравнения коагуляции аппроксимировано линейной зависимостью:

$$\beta(V) = a_0 + a_1 \cdot V. \quad (15)$$

Для идентификации коэффициентов этого уравнения были проведены опыты по агломерированию карбоната натрия и сульфата калия в лабораторном тарельчатом грануляторе в периодическом режиме, в результате которых получены данные по изменению гранулометрического состава материала в ходе процесса агломерирования при различных режимах его проведения.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 3. Основным аппаратом установки является тарельчатый гранулятор с диаметром тарели 220 мм и высотой борта 50 мм. В приводе гранулятора применен электродвигатель постоянного тока, что позволило плавно регулировать число оборотов. Данный процесс осуществлялся при постоянной подаче гранулируемого материала и изменяющемся удельном расходе раствора связующего (q) $0,1 \div 0,2$ кг/кг порошка. В качестве связующего использовались водные растворы силиката натрия, которые подавали в гранулятор при помощи насоса-дозатора через дисковый распылитель. Угол наклона тарели (α) изменяли от 55 до 75° , частоту вращения (n) от $0,75$ до $0,917$ с⁻¹.

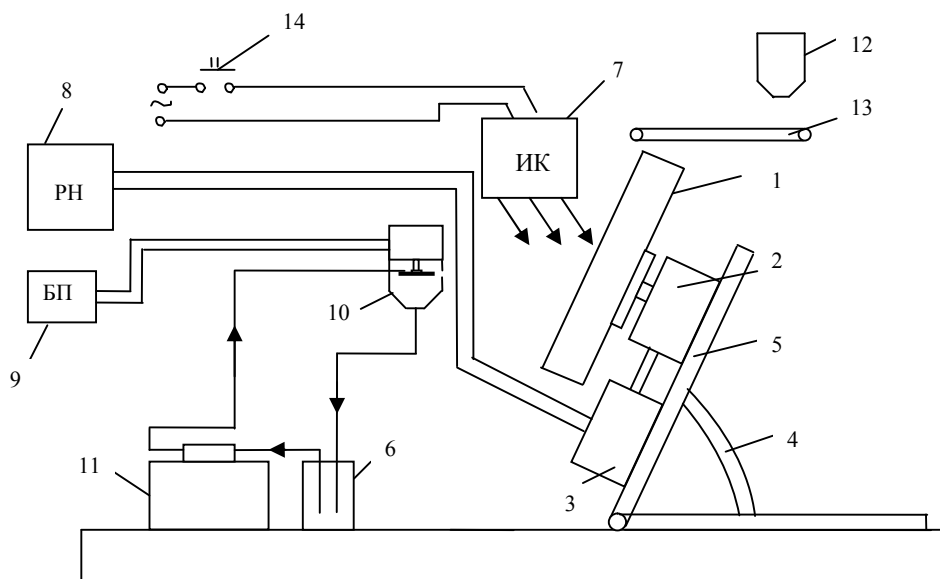


Рис.3. Схема экспериментальной установки:

1 – тарель; 2 – редуктор; 3 – электродвигатель; 4 – устройство для регулирования угла наклона тарели; 5 – опорная рама; 6 – емкость для растворов связующего; 7 – лампа ИК-излучения; 8 – регулятор напряжения; 9 – блок питания; 10 – дисковый распылитель; 11 – насос-дозатор; 12 – бункер для подачи гранулируемого материала; 13 – транспортер подачи исходного материала; 14 – выключатель

На рис. 4-5 приведены некоторые результаты опытов по агломерированию карбоната натрия и сульфата калия при различных значениях параметров процесса.

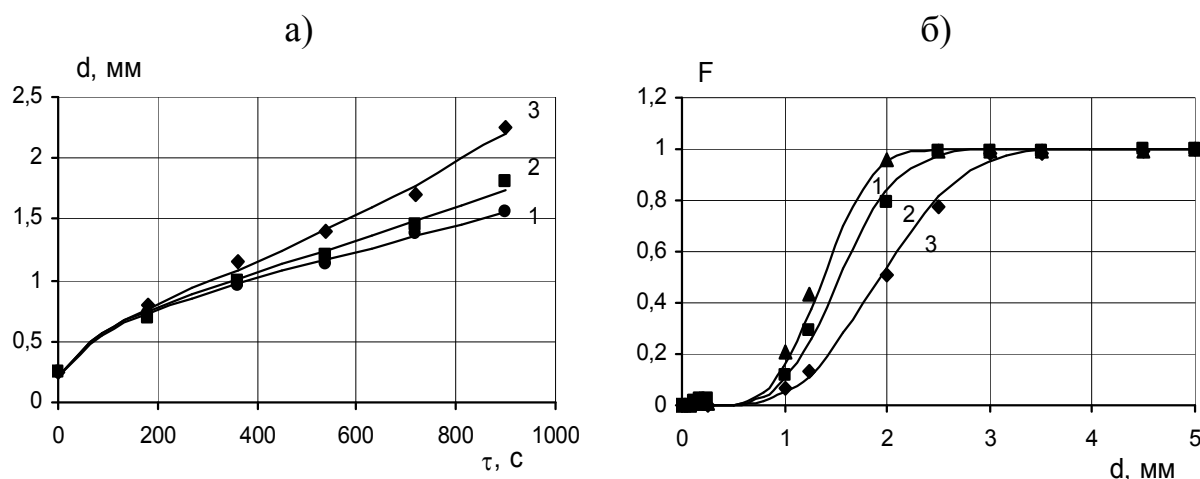


Рис.4. Изменение среднего диаметра во времени (а) и функции распределения (б) частиц карбоната натрия по размерам при периодическом режиме работы гранулятора: 1 - $\alpha = 55^\circ$, $n = 0,75 \text{ c}^{-1}$; 2 - $\alpha = 75^\circ$, $n = 0,917 \text{ c}^{-1}$; 3 - $\alpha = 65^\circ$, $n = 0,833 \text{ c}^{-1}$

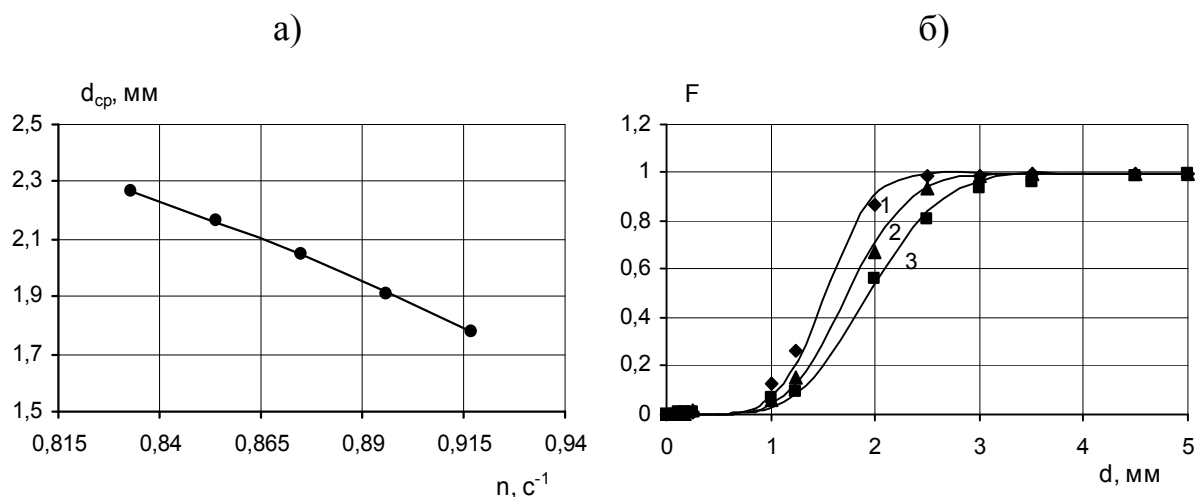


Рис.5. Зависимость среднего диаметра частиц сульфата калия от числа оборотов тарели (а) и функции распределения частиц сульфата калия по размерам (б): 1 - $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917 c^{-1}$; 2 - $\alpha = 70^\circ$, $n=0,875 c^{-1}$; 3 - $\alpha = 65^\circ$, $n= 0,833 c^{-1}$

Анализ полученных зависимостей показал, что по истечении ~ 3 минут от начала процесса рост среднего диаметра происходит практически по линейному закону. С увеличением числа оборотов тарели средний диаметр образующихся агломератов сульфата калия уменьшается. Частицы диаметром менее 0,5 мм практически отсутствуют для обоих веществ. Проведенные эксперименты позволили выявить сочетания угла наклона и числа оборотов тарели, обеспечивающие стабильное протекание процесса агломерирования.

Коэффициенты уравнения (15) определены методом решения обратной задачи. Отметим, что рассматривались и другие виды функций, аппроксимирующих ядро кинетического уравнения агломерации. Анализ проведенных расчетов показал, что уравнение (15) по сравнению с другими зависимостями, например, квадратичной и экспоненциальной, обеспечивает лучшую сходимость экспериментальных и расчетных данных. На рис.6 представлены графики зависимостей β от объемов частиц карбоната натрия в системе.

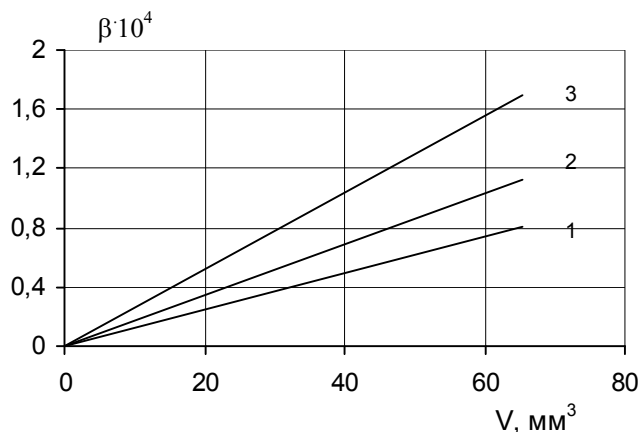


Рис.6. Зависимость величины β от объема частиц карбоната натрия: 1 - $\alpha = 55^\circ$, $n= 0,75c^{-1}$; 2 - $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917c^{-1}$; 3 - $\alpha = 65^\circ$, $n=0,833c^{-1}$;
 $a_0=8,16 \cdot 10^{-7}$,
 $a_1=(-111,73+271,6 \cdot n-161,34 \cdot n^2)10^{-6}$

Математическое описание эволюции распределения частиц
по размерам при непрерывном режиме работы аппарата

Для непрерывного процесса интегро-дифференциальное уравнение коагуляции записывается в следующем виде:

$$\frac{\partial \psi(V, \tau)}{\partial \tau} = 0,5 \cdot \int_0^V \beta(x) \cdot \psi(V-x, \tau) \cdot \psi(x, \tau) \cdot dx - \psi(V, \tau) \cdot \int_0^{V_{\max}} \beta(x) \cdot \psi(x, \tau) \cdot dx + G_{\text{вх}} \cdot \psi^H(V) / G_{\text{сл}} - G_{\text{выгр}} \cdot \psi^K(V, \tau) / G_{\text{сл}}, \quad (16)$$

где $\psi(V, \tau)$, $\psi^H(V)$, $\psi^K(V)$ - функции плотности распределения материала по объемам частиц: текущая в аппарате, исходного материала и продукта, соответственно; V_{\max} - максимальный объем частиц в системе; $\beta(x)$ - частота актов агломерации для частиц объемом x ; $G_{\text{вх}}$, $G_{\text{выгр}}$ - массовые расходы исходного материала и продукта; $G_{\text{сл}}$ - масса слоя частиц в аппарате. Функции плотности распределения нормированы на единицу массы материала.

Переход от уравнения (16) к системе обыкновенных дифференциальных уравнений пофракционного баланса частиц осуществляется методом, аналогичным использованному при моделировании периодического процесса. В результате получена система (17).

$$d\psi_i / d\tau = \psi_i \sum_{j=1}^{i-1} \beta_j \cdot \psi_j \cdot (V_j - V_{j-1}) + \beta_{i-1} \cdot \psi_{i-1}^2 \cdot (V_{i-1} - V_{i-2}) - \psi_i \sum_{j=1}^N \beta_j \psi_j (V_j - V_{j-1}) + k_3 \cdot \psi_i^H - k_B \cdot \psi_i^K, \quad i = 1, \dots, N \quad (17)$$

Здесь $k_3 = G_{\text{вх}} / G_{\text{сл}}$, $k_B = G_{\text{выгр}} / G_{\text{сл}}$ - коэффициент загрузки и выгрузки соответственно. Данная система уравнений описывает и периодический процесс гранулирования при $k_3 = k_B = 0$.

Наблюдения за непрерывным процессом в тарельчатом грануляторе показали, что вероятность перескакивания через борт крупных частиц выше, чем мелких. То есть тарельчатый гранулятор обладает определенной классифицирующей способностью. Значения функции плотности распределения частиц выгружаемого продукта по объемам определяется по формуле:

$$\psi_i^K = \psi_i \cdot \phi_i / \bar{\phi} \quad (18)$$

где ϕ_i - значение разделительной функции для i - той фракции, которое показывает вероятность выхода i - той фракции из гранулятора; $\bar{\phi}$ - доля материала, выводимая в продукт, рассчитывается по формуле:

$$\bar{\varphi} = \sum_{i=1}^N \psi_i \cdot (V_i - V_{i-1}) \cdot \varphi_i \cdot m_i, \quad (19)$$

где m_i - масса частицы i – той фракции.

Рассчитав с помощью уравнений (17) - (19) функцию плотности распределения частиц продукта находим массовую долю частиц i – того класса:

$$D_i = \psi_i^k \cdot (V_i - V_{i-1}) \cdot m_i. \quad (20)$$

Определяем значения интегральной функции распределения:

$$F_i = \sum_{k=1}^i D_k = \sum_{k=1}^i \psi_k^k \cdot (V_k - V_{k-1}) \cdot m_k \quad (21)$$

Рассчитываем средний диаметр частиц продукта

$$d_{cp} = \sum_{i=1}^N d_i \cdot D_i \quad (22)$$

Предлагаемый метод решения был применен для моделирования непрерывного процесса агломерации мелкодисперсных частиц карбоната натрия и сульфата калия в тарельчатом грануляторе. Ядро коагуляции аппроксимировано линейной зависимостью (15).

Явный вид разделительной функции $\varphi = f(d)$ определялся в ходе специально поставленного эксперимента. Приготавливалась смесь частиц исходного мелкодисперсного материала и гранулированного продукта. Определялся ее гранулометрический состав. Данная смесь непрерывно дозировалась на вращающуюся тарель гранулятора. Крупные частицы перемещались в поверхностные горизонты слоя и пересыпались через борт. После отбора навески материала, достаточной для проведения ситового анализа, определялся гранулометрический состав выходного потока частиц. Далее по известным гранулометрическим составам рассчитывалась разделительная функция, характеризующая сепарирующий эффект гранулятора (рис.7-8).

Аппроксимация разделительной функции проводилась следующим образом:

$$\varphi(d) = \begin{cases} 0 & \text{при } d \leq d_{\min} \\ a + b \cdot d & \text{при } d_{\min} < d < d_{\max} \\ 1 & \text{при } d > d_{\max} \end{cases}, \quad (23)$$

$$d_{\min} = -\frac{a}{b}, \quad d_{\max} = \frac{1-a}{b}. \quad (24)$$

Коэффициенты a и b – функции угла наклона тарели гранулятора α :

$a=2,71-0,03 \cdot \alpha$; $b=2,145-0,023 \cdot \alpha$ – для карбоната натрия,

$a=2,66-0,028 \cdot \alpha$; $b=1,12-0,008 \cdot \alpha$ – для сульфата калия.

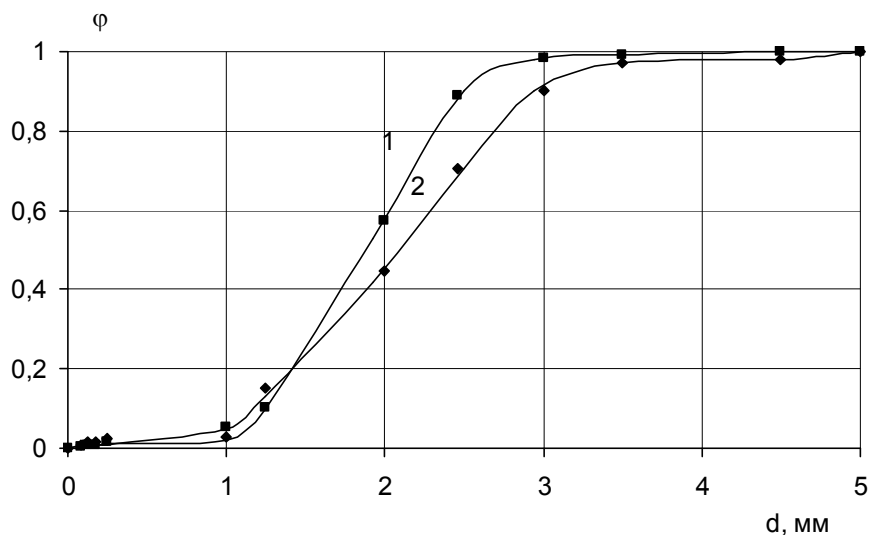


Рис.7. Графики зависимостей разделительной функции для частиц карбоната натрия по размерам: 1- $\alpha = 65^\circ$, $n=0,833c^{-1}$; 2- $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917c^{-1}$

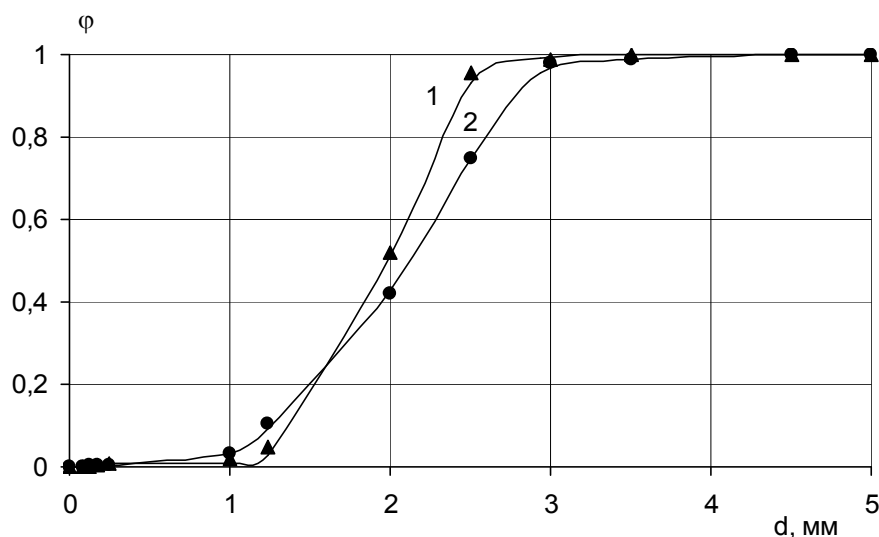


Рис.8. Графики зависимостей разделительной функции для частиц сульфата калия по размерам: 1- $\alpha = 65^\circ$, $n=0,833c^{-1}$; 2- $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917c^{-1}$

Оптимальное число оборотов тарели, подобранное опытным путем для лабораторного гранулятора, связано с углом наклона для обоих веществ следующим соотношением: $n=0,287+0,0084 \cdot \alpha$.

Программная реализация решения уравнений математической модели выполнена в пакете Mathcad. Расчет гранулометрического состава продукта для непрерывного режима работы гранулятора осуществлялся с помощью метода счета на установление. Выполнен численный эксперимент. Ниже приведены некоторые его результаты.

Графики рис. 9-10 показывают влияние производительности аппарата и угла наклона тарели на значения среднего диаметра частиц продукта. С повышением производительности гранулятора размер частиц

уменьшается. На рис.11-14 представлены гранулометрические составы и функции распределения частиц по размерам для исходного карбоната натрия, для слоя материала в аппарате и выгружаемом продукте. Сравнение опытных (точки) и расчетных данных (непрерывные линии) показывают хорошее соответствие. Средняя относительная ошибка составила 10,5%.

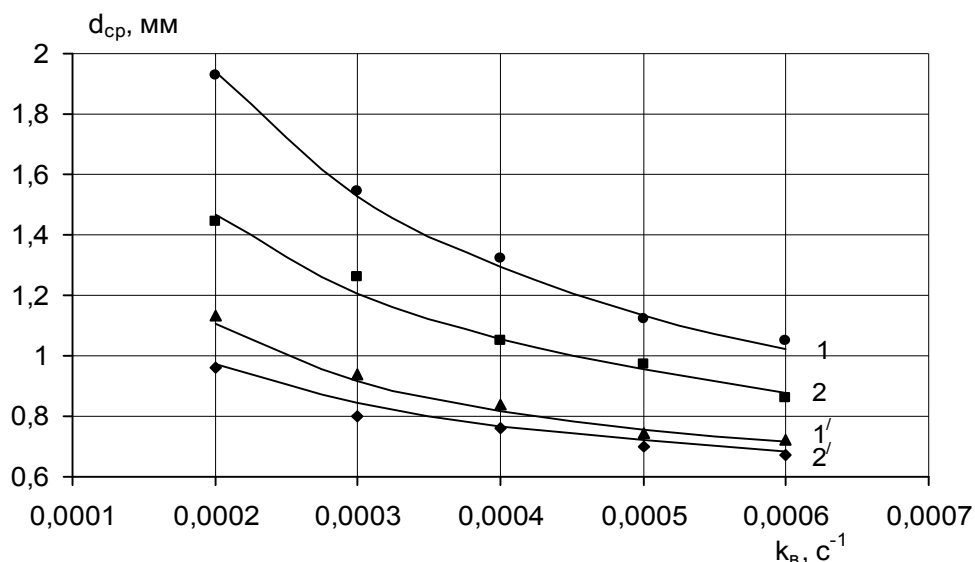


Рис.9. Зависимость среднего диаметра частиц выгружаемого карбоната натрия (1, 2) и слоя данного материала в аппарате (1', 2') от коэффициента выгрузки: 1,1' - $\alpha = 65^\circ$, $n=0,833c^{-1}$; 2, 2' - $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917c^{-1}$

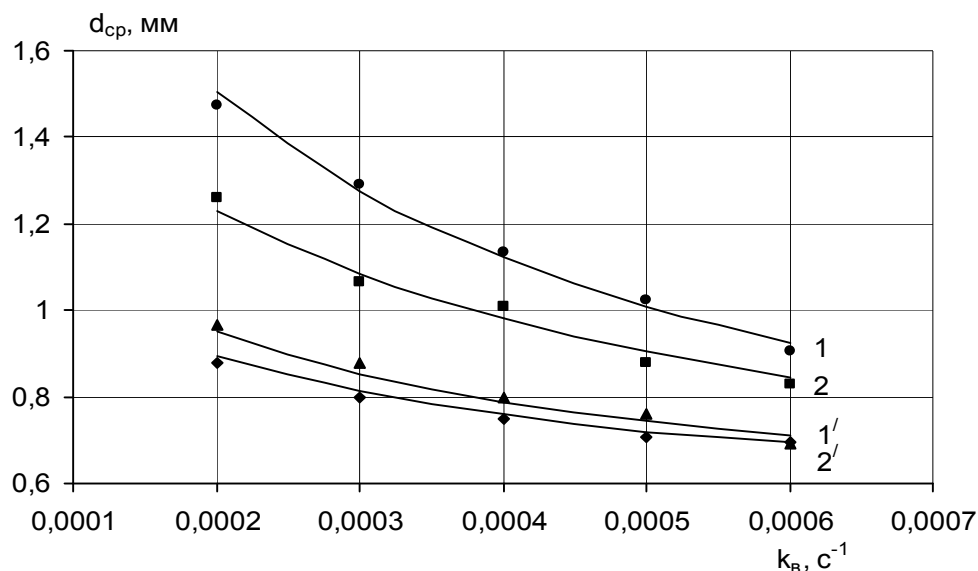


Рис.10. Зависимость среднего диаметра частиц выгружаемого сульфата калия (1, 2) и слоя данного материала в аппарате (1', 2') от коэффициента выгрузки: 1,1' - $\alpha = 65^\circ$, $n=0,833 c^{-1}$; 2,2' - $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917c^{-1}$

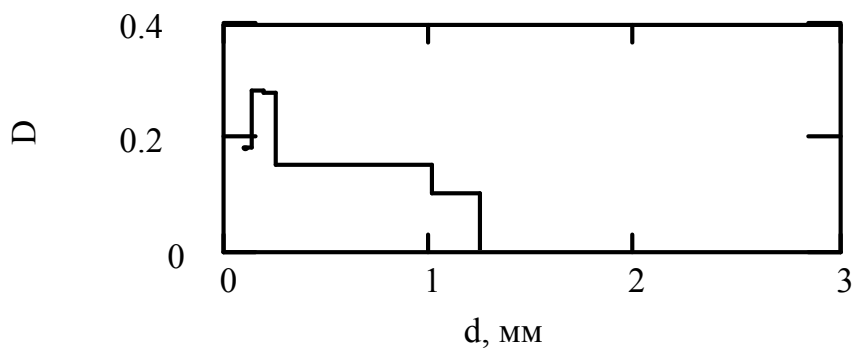


Рис.11. Гранулометрический состав исходного карбоната натрия

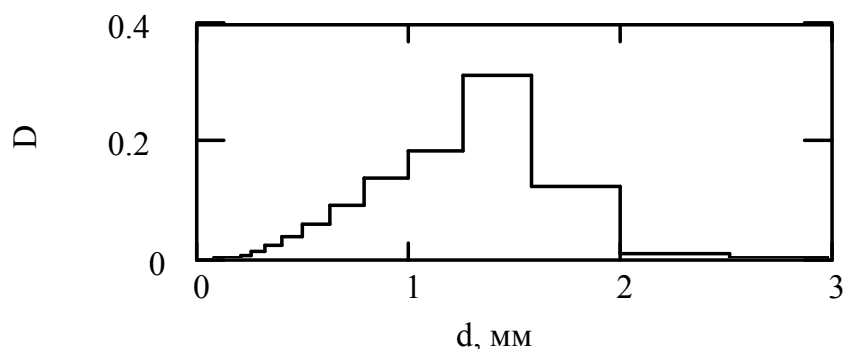


Рис.12. Гранулометрический состав выгружаемого карбоната натрия:
 $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917 \text{ c}^{-1}$; $k_B=0,00045\text{c}^{-1}$

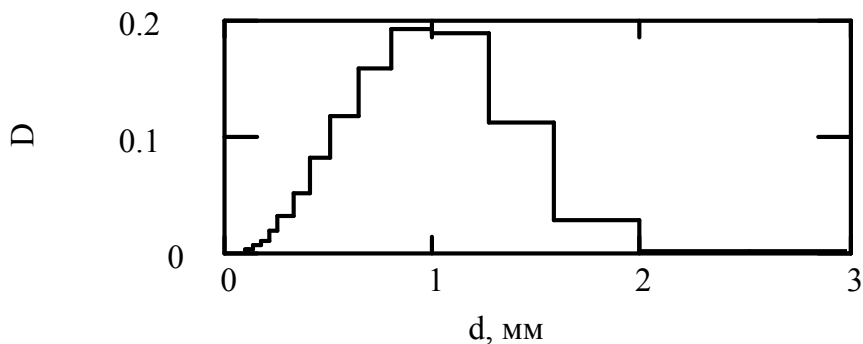


Рис.13. Гранулометрический состав слоя карбоната натрия в аппарате:
 $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917 \text{ c}^{-1}$; $k_B=0,00045\text{c}^{-1}$

Таким образом, предложенный метод расчета и разработанное программное обеспечение можно рекомендовать для прогнозирования режимно-технологических параметров процесса получения продукта с требуемым гранулометрическим составом.

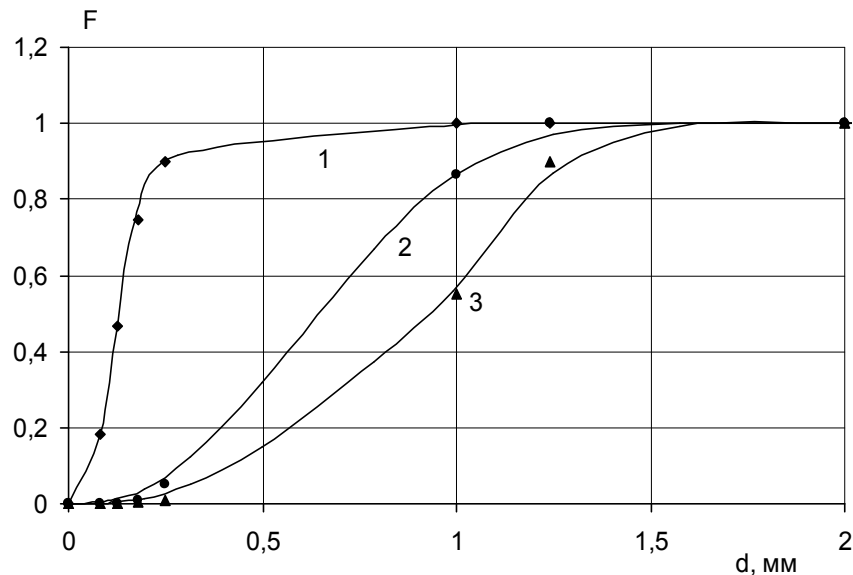


Рис.14. Функция плотности распределения для частиц карбоната натрия при концентрации связующего 30%: 1-в исходном материале; 2- в слое материала; 3 - в выгружаемом материале; $\alpha = 75^\circ$, $n=0,917\text{с}^{-1}$; $k_b=0,00045\text{с}^{-1}$

Методика расчета процесса агломерирования в тарельчатом грануляторе

Реализации процесса агломерирования конкретного мелкодисперсного материала в промышленном масштабе предшествует этап экспериментальных исследований на лабораторном тарельчатом грануляторе. Выявляются режимные параметры, обеспечивающие стабильное протекание процесса: число оборотов и угол наклона тарели, удельный расход связующего.

Имея эти данные расчет производим в следующем порядке.

1. Корректируем частоту вращения тарели, исходя из равенства центробежных критериев Фруда для натуре и модели:

$$Fr_{ц} = \frac{\omega_M^2 \cdot R_M}{g} = \frac{\omega^2 \cdot R}{g} \quad (25)$$

$$\text{или } (2\pi \cdot n_M) \cdot R_M = (2\pi \cdot n)^2 \cdot R, \quad (26)$$

$$\text{откуда } n = n_M \sqrt{R_M/R}, \quad (27)$$

где n_M , n – число оборотов тарели для модели и натуре, соответственно; R_M , R – радиус тарели для модели и натуре.

2. Рассчитываем объем материала на тарели гранулятора по формуле [10]:

$$V = \frac{HR^2}{1 - \cos \lambda/2} \left(\sin \frac{\lambda}{2} - \frac{\sin^3 0,5\lambda}{3} - \frac{\lambda}{2} \cos \frac{\lambda}{2} \right), \quad (28)$$

где λ - центральный угол, рад; H – высота борта тарели, м.

$$\lambda = 2 \cdot \arcsin(a_M / R_M), \quad (29)$$

где a_M – половина хорды, отсекающей часть поверхности днища, занятой материалом, определяется опытным путем на модели.

3. Оцениваем производительность гранулятора

$$Q = V \cdot \rho_{\text{нас}} \cdot k_B \quad (30)$$

Здесь ρ - начальная плотность материала на тарели, k_B - коэффициент выгрузки, принимается по опытным данным.

4. По результатам ситового анализа исходного материала рассчитываем интегральную функцию распределения числа частиц по объемам

$$F_{c_k}(V_k) = F_{c_{k-1}} + M_k / (m_k \cdot M), \quad F_{c_0} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N_c, \quad (31)$$

$$V_k = \pi d_k^3 / 6, \quad (32)$$

$$m_k = \rho_M \cdot V_k, \quad (33)$$

где d_k - диаметр отверстий сита, V_k, m_k - объем и масса частицы k -того класса, M_k - масса частиц k -того класса в пробе материала, подвергавшейся рассеву, M - масса пробы, ρ_M - плотность материала частиц.

5. Задаем неравномерную расчетную сетку с возрастанием объема частиц V_i в геометрической прогрессии:

$$V_0 = 0, V_1 = V_{\min}, V_i = 2V_{i-1}, i = 2, 3, \dots, N. \quad (34)$$

6. Определяем значения интегральной функции распределения исходного материала $F_i(V_i)$ для расчетной сетки, применяя процедуру интерполяции к функции $F_{c_k}(V_k)$.

7. Рассчитываем дифференциальную функцию плотности распределения частиц исходного материала по объемам:

$$\psi_i^H = (F_i - F_{i-1}) / (V_i - V_{i-1}), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (35)$$

8. Решаем систему уравнений (9) пофракционного баланса числа частиц численным методом. Определяем функцию плотности распределения по объемам выгружаемых из аппарата частиц ψ_i^k .

9. Рассчитываем интегральную функцию распределения частиц продукта по размерам:

$$F_i = \sum_{k=1}^i D_i = \sum_{k=1}^i \psi_i^k \cdot (V_k - V_{k-1}) \cdot m_k. \quad (36)$$

10. Находим массовую долю частиц i -того класса

$$D_i = \psi_i^k \cdot (V_i - V_{i-1}) \cdot m_i. \quad (37)$$

11. Определяем средний диаметр частиц агломерированного продукта

$$d_{\text{cp}} = \sum_{i=1}^N d_i \cdot D_i. \quad (38)$$

12. Рассчитываем количество влаги, испаряемой за единицу времени

$$G_{\text{исп}} = [G_{\text{вх}}(1 - U_H) + G_p \cdot x_p - (G_{\text{вх}} + G_p) \cdot (1 - U_K)] / U_K. \quad (39)$$

13. Находим массовый расход выгружаемых гранул

$$G_{\text{вых}} = G_{\text{вх}} + G_p - G_{\text{исп}}. \quad (40)$$

14. Определяем требуемую мощность источника инфракрасного излучения

$$Q_{\text{ИК}} = G_{\text{ВЫХ}} \cdot c_m \cdot t_{\text{МК}} - G_{\text{ВХ}} \cdot c_m \cdot t_{\text{МН}} + G_{\text{ИСП}} \cdot r^* - G_p \cdot c_p \cdot t_p + Q_{\text{П}} \quad (41)$$

15. Если рассчитанный средний диаметр частиц $d_{\text{ср}}$ меньше регламентированного, то уменьшаем значение k_v и расчет повторяем, начиная с пункта 8. Если $d_{\text{ср}}$ существенно выше требуемого значения, k_v увеличиваем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Классен, П.В. Гранулирование /П.В. Классен, И.Г. Гришаев, И.П. Шомин. - М.: Химия, 1991. – 240с.
2. Классен, П.В. Основные процессы технологии минеральных удобрений/ П.В. Классен, И.Г. Гришаев. - М.: Химия, 1990. – 340с.
3. Классен, П.В. Основы техники гранулирования/ П.В. Классен, И.Г. Гришаев. – М.: Химия, 1982. – 272с.
4. Андрющенко, В.Ю. Сравнительный анализ технологических вариантов получения гранул пролонгированного действия/В.Ю. Андрющенко, Г.Л. Звягинцев, В.В. Стрельцов // Материалы второго всесоюзного научно – технического совещания «Пути совершенствования, интенсификации и повышения надежности аппаратов в основной химии». ч.2. – Сумы, 1982. - С.10-13.
5. Линкин, Л.Д. Динамический анализ работы тарельчатого гранулятора/ Л.Д. Линкин, Л.В. Миркин // Изв. вузов. Цвет. металлургия. - 1978. - №2. – С. 103-109.
6. Кононенко, Н.П. Конструктивный и технологический расчет тарельчатого гранулятора/ Н.П. Кононенко, С.В. Вакал, Б.Г. Холин // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. - 1986. – 29, № 1. – С. 123 – 126.
7. Кувшинова, А.С. Математическое моделирование процесса гранулирования порошкообразного материала в тарельчатом грануляторе/ А.С. Кувшинова, А.Г. Липин // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-18: Сборник трудов XVIII Международной науч. конф. В 10 т. Т.9. Секция 11 / Под общ. Ред. В.С. Балакирева. – Казань: изд-во Казанского. технол. ун-та, 2005. – С.179-181.
8. Кувшинова, А.С. Моделирование процесса гранулообразования в тарельчатом грануляторе/ А.С. Кувшинова, А.Г. Липин // Материалы XIV Всероссийской научно-технической конференции “Информационные технологии в науке, проектировании и производстве”. – Нижний Новгород, 2005. – С.3.
9. Волошук, В.М. Кинетическая теория коагуляции. – Л. Гидрометеиздат, 1984. – 284с.
10. Кислов, Б.И., Матенчук Е.В., Лутицкий В.В. Моделирование масштабного перехода при гранулировании мелкодисперсных порошков в тарельчатом грануляторе / Б.И. Кислов, Е.В. Матенчук, В.В. Лутицкий // Хим. промышленность. - 1989. - № 3. – С. 226 – 227.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРА И УДАЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ ИЗ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ-ВОДА

О.С. Каленова, А.Г. Липин, К.В. Почивалов

Порошковые материалы из синтетических и природных полимеров широко применяются в самых разных отраслях промышленности: в производстве пластмасс, резин, лакокрасочных материалов, косметических средств, строительстве, дорожном строительстве, антикоррозионной защите металлов. Полимерные порошки используются в качестве наполнителей входящих в состав различных композиционных материалов, порошковых красок, сорбентов нефти и нефтепродуктов, для нанесения высокоэффективных антикоррозионных покрытий.

Получение порошков из полимерных отходов является одним из путей решения проблемы рециклинга полимеров. Переработка отходов полимерных материалов с целью получения полимерных порошков имеет важное значение не только с позиции охраны окружающей среды, но и с точки зрения сокращения расхода первичных полимеров, поскольку в условиях дефицита сырья полимерные отходы являются мощным сырьевым ресурсом. Однако широкому применению вторичных полимерных материалов препятствует недостаток соответствующих производственных мощностей.

Весьма перспективна в этом плане технология получения порошков полиолефинов, разработанная в Институте химии растворов РАН, которая основана на выделении полимера из его раствора в органическом растворителе [1]. Получаемый по данной технологии тонкодисперсный порошок полиэтилена является эффективным сорбентом нефтепродуктов. Доведение выпуска порошков полиолефинов до промышленных масштабов невозможно без создания надёжных инженерных методов расчёта оборудования. Наличие адекватных математических моделей процесса позволяет синтезировать, исследовать и оптимизировать технологическую систему производства полимерных порошков.

Переработка отходов полиолефинов в полимерные порошки включает стадию растворения полимера. При приготовлении концентрированных растворов время данной стадии становится значительным и существенно влияет на общую продолжительность технологического процесса.

В работах, затрагивающих вопросы моделирования процесса растворения полимеров, используются в основном уравнения формальной кинетики, либо модели, учитывающие реальный механизм процесса, записаны для условия растворения плоского образца полимера в лабораторной ячейке [2-8].

Мы ставили перед собой задачу разработки математической модели процесса растворения полимера в аппарате с мешалкой правильно учитывающую основные экспериментальные факты и достаточно простую с инженерной точки зрения, позволяющую решать задачу масштабного перехода при проектировании промышленных установок.

Согласно современным представлениям процесс растворения полимеров имеет две стадии: набухания и собственно растворения с отрывом макромолекул и распределением их в растворителе. Стадией, определяющей возможность осуществления процесса в принципе, является набухание полимерного материала до состояния, когда произойдет фазовый переход от раствора жидкости в полимере (геля) к раствору полимера в жидкости, т.е. появится трансляционная подвижность макромолекулярных клубков.

Процесс набухания моделируется как диффузия молекул растворителя в полимер. Распределение концентрации растворителя C_S по радиусу шарообразной частицы описывается уравнением (1). Краевые условия представлены следующими соотношениями: условием симметрии (2); концентрация на поверхности $C_{SW}(t)$ принимается соответствующей предельной степени набухания при данной температуре (3); в начальный момент времени концентрация растворителя в полимере равна нулю (4).

$$\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = \frac{D(t)}{R^2} \left(\frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C_S}{\partial x} \right), \quad 0 < x < 1, \quad \tau > 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_S(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

$$C_S(1, \tau) = C_{SW}(t), \quad (3)$$

$$C_S(x, 0) = 0. \quad (4)$$

Здесь $x=r/R$ – безразмерная координата; R – радиус гранулы; C_S – концентрация растворителя в полимере; $D(t)$ – эффективный коэффициент диффузии; t – температура.

Одновременно протекающие процессы набухания и растворения полимера приводят к изменению размера полимерной частицы. Радиус гранулы рассчитывается по соотношению (5):

$$R = 3 \sqrt{\frac{3m_{Pg}}{4\pi} \left(\frac{1}{\rho_P} + \frac{C_{Sg}}{\rho_S} \right)}, \quad (5)$$

где m_{Pg} – масса полимера в грануле; ρ_P , ρ_S – плотности полимера и растворителя; C_{Sg} – среднеобъемная концентрация растворителя в грануле.

$$C_{Sg} = 3 \int_0^1 x^2 C_S(x, \tau) dx. \quad (6)$$

Изменение массы полимера в грануле характеризуется уравнением

$$\frac{dm_{Pg}}{d\tau} = -4\pi l^2 \beta (C_{PSW} - C_{PL}) \Phi, \quad (7)$$

где β – коэффициент скорости растворения; C_{PL} – концентрация полимера в растворе; Φ – единичная функция; $C_{PSW}=1/C_{SW}$ – концентрация полимера в набухшем слое на поверхности гранулы.

$$\Phi = 0 \text{ при } C_S(l, \tau) < C_{SG}(t), \quad \Phi = 1 \text{ при } C_S(l, \tau) \geq C_{SG}(t). \quad (8)$$

Концентрация полимера в растворе определялась по выражению (9)

$$C_{PL} = \frac{m_P - m_{Pg} N_g}{m_S - m_{Pg} N_g C_{Sg}}, \quad (9)$$

где m_P , m_S – масса полимера и растворителя в загрузке; N_g – число гранул. Уравнения (1)-(9) дополняются соотношениями, характеризующими свойства конкретной системы полимер-растворитель. В нашем случае это полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) – толуол. Концентрация растворителя в полимере, соответствующая состоянию подвижного геля C_{SG} , и в набухшем слое на поверхности гранулы C_{SW} определяются по регрессионным соотношениям (10)-(13), полученным путем обработки фазовой диаграммы для системы ПЭНП – толуол [9].

$$C_{SW} = \left(2.48048 - 0.00053379 \cdot t^2 \right)^{-1}, \text{ при } t \leq 64^\circ\text{C} \quad (10)$$

$$C_{SW} = -874,995 + 13,725 \cdot t, \quad \text{при } 64 < t < 64,7^\circ\text{C} \quad (11)$$

$$C_{SG} = \left(6.9 - 0.334 \cdot t + 0.028334 \cdot t^{1.5} \right)^{-1}, \text{ при } 64,7 \leq t < 92,7^\circ\text{C} \quad (12)$$

$$C_{SG} = 7.114 - 2.572 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 + 1.889 \cdot 10^{-4} \cdot t^{2.5} + 7.142 \cdot e^{36-t}, \text{ при } t \geq 92,7^\circ\text{C} \quad (13)$$

Температура системы t определяется из уравнения теплового баланса (14), левая часть которого характеризует изменение теплосодержания системы, а правая – тепловой поток от теплоносителя и потери теплоты в окружающую среду Q_{Π} .

$$\left(c_S G_S + c_P G_P \right) \frac{dt}{d\tau} = KF(t_T - t) - Q_{\Pi}, \quad (14)$$

где K – коэффициент теплопередачи; c_S , c_P – теплоемкости растворителя и полимера; G_S , G_P – массы растворителя и полимера; t_T – температура теплоносителя; F – поверхность теплообмена.

Зависимость коэффициента диффузии толуола в полиэтилене от температуры заимствована из работы [10]. Уравнение для расчёта коэффициента скорости растворения было получено путем решения обратной кинетической задачи.

$$\beta = 9.523 \cdot 10^{-6} \cdot C_{SW} (1 + 0.08127 \cdot n) e^{\frac{-1158.7}{273+t}}, \quad (15)$$

где n – число оборотов мешалки.

Решение системы (1)-(15) осуществлялось численным методом. Для решения уравнения диффузии (1) применен хорошо себя зарекомендовавший метод сведения к системе обыкновенных дифференциальных уравнений [11].

С помощью предложенной математической модели можно прогнозировать изменение температуры системы, радиуса гранулы, среднеобъемной концентрации растворителя в грануле, доли полимера, перешедшего в раствор во времени процесса (рис. 1).

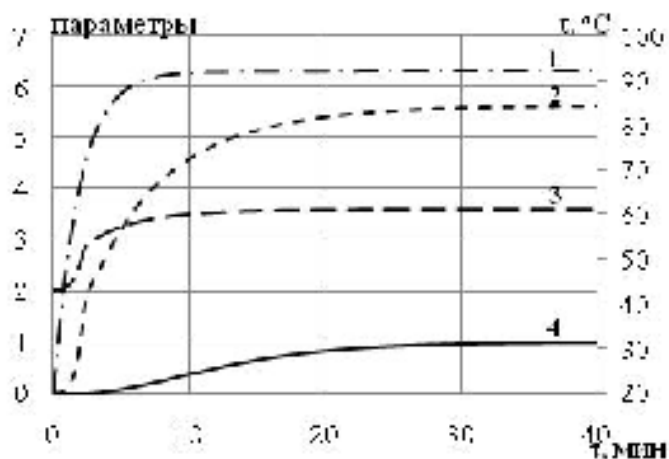


Рис. 1. Изменение параметров во времени:

1—температура системы $t, ^\circ\text{C}$; 2—среднеобъемная концентрация растворителя в грануле C_{sg} , кг р-ля/кг полим.; 3—радиус гранулы $R \cdot 10^3$, м; 4—массовая доля полимера, перешедшего в раствор x .
 $C_{\text{ПЭНП}}=15\%$, $t_{\text{T}}=95\text{ }^\circ\text{C}$, $n=130\text{ мин}^{-1}$

Экспериментально кинетика растворения гранулированного полиэтилена низкой плотности исследовалась в лабораторном аппарате с пропеллерной мешалкой и рубашкой обогрева. В качестве растворителя использовался толуол. Изучалось влияние температуры, числа оборотов мешалки и массового отношения полимер-растворитель на кинетику растворения. Концентрация полимера в растворе определялась по массе сухого остатка после испарения растворителя из образца.

Графики рисунков 2-3 иллюстрируют влияние технологических параметров на продолжительность растворения ПЭНП и типичные кинетические кривые. Сплошными линиями показаны результаты расчетов, точками – опытные данные.

Сопоставление опытных и расчетных данных (рис. 2, 3) показывает их хорошее соответствие. Предложенная математическая модель процесса растворения полимера может быть использована для прогнозирования времени растворения полимера в аппаратах с мешалками.

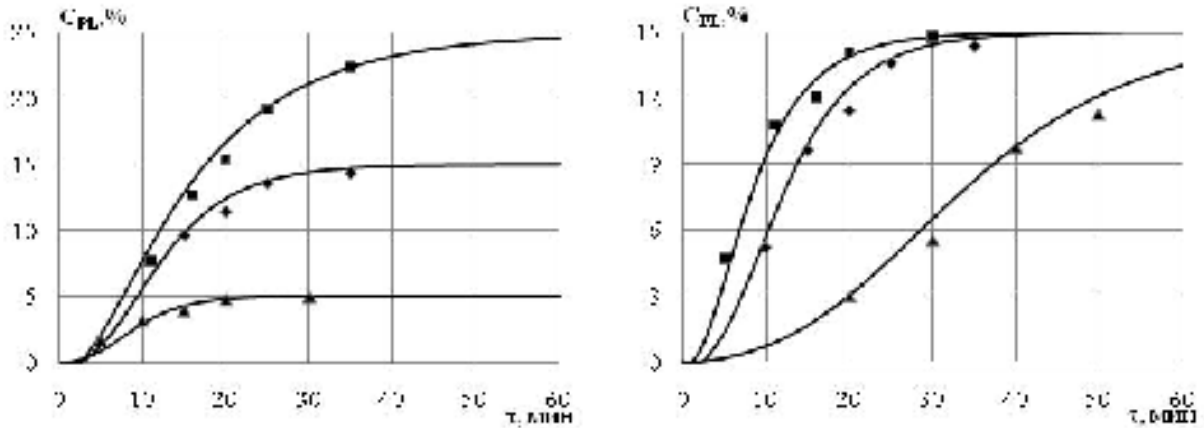


Рис. 2. Изменение концентрации полимера в растворе во времени при $t_T = 95^\circ\text{C}$, $n = 130 \text{ мин}^{-1}$: \blacktriangle - $C_{\text{ПЭНП}} = 5\%$, \blacklozenge - $C_{\text{ПЭНП}} = 15\%$, \blacksquare - $C_{\text{ПЭНП}} = 25\%$
 Рис.3. Изменение концентрации полимера в растворе во времени при $C_{\text{ПЭНП}} = 15\%$, $t_T = 95^\circ\text{C}$: \blacktriangle - $n = 30 \text{ мин}^{-1}$, \blacklozenge - $n = 130 \text{ мин}^{-1}$, \blacksquare - $n = 180 \text{ мин}^{-1}$

Другой технологической операцией получения тонкодисперсных порошков полиолефинов, продолжительность которой определяется скоростью протекания тепло-массообменных процессов, является стадия удаления органического растворителя из системы дисперсная полимерная фаза – растворитель – вода [1]. Цель моделирования – определение рациональных режимно-технологических параметров процесса отгонки растворителя под вакуумом.

При разработке математического описания рассматривались два уровня иерархии системы: одиночная частица полимера, содержащая растворитель и суспензия полимера в воде в объеме аппарата.

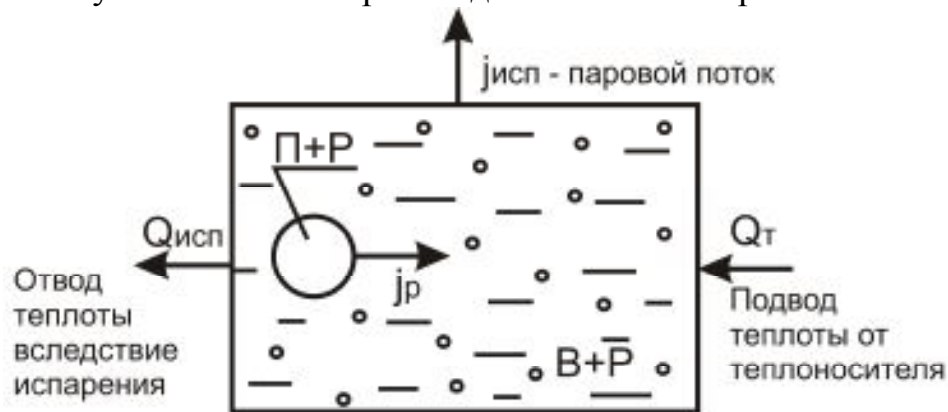


Рис.4. Графическая интерпретация физической модели процесса:
 П – полимер, Р – растворитель, В – вода, j_p – массовый поток растворителя из полимера в жидкую фазу

Математическое описание первого уровня иерархии строилось исходя из следующей предполагаемой физической картины процесса.

Перенос растворителя, иммобилизованного в аморфных областях полимера, в жидкую фазу лимитирован внутренней диффузией, поэтому на поверхности частицы практически мгновенно устанавливается равновесное значение концентрации растворителя. Это состояние динамического равновесия поддерживается в течение всего процесса отгонки растворителя.

Для частицы сферической формы краевая задача массопроводности принимает вид:

$$\frac{\partial U(r, \tau)}{\partial \tau} = k_m \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial^2 (r \cdot U)}{\partial r^2} \right], \quad 0 < r < R, \quad \tau > 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial U(0, \tau)}{\partial r} = 0, \quad (17)$$

$$U(R, \tau) = U_p, \quad (18)$$

$$U(r, 0) = U_n. \quad (19)$$

Соотношение (17) является условием симметрии. Соотношение (18) характеризует условие на поверхности частицы. Распределение концентрации растворителя по радиусу частицы в начальный момент времени принимается равномерным (19), причем $U_n = m_{rp}/m_p$.

В качестве закона равновесия, в первом приближении, принималась линейная зависимость:

$$U_p = \gamma \cdot C, \quad (20)$$

где γ – коэффициент распределения, $C = m_p/m_v$ – концентрация растворителя в жидкой фазе. В этих уравнениях: U – концентрация растворителя в полимере, кг растворителя/ кг полимера; k_m – коэффициент диффузии; R – радиус частицы; r – текущий радиус; U_p , U_n – равновесная и начальная концентрации; m_p , m_v , m_{rp} , m_n – массы, соответственно, растворителя в жидкой фазе, воды, растворителя в полимере, полимера; τ – время.

При синтезе математического описания второго уровня иерархии системы в качестве модели гидродинамической структуры потоков в аппарате, использовалась модель идеального смешения: концентрация растворителя и температура во всех точках объема аппарата одинакова. Предполагается, что органический растворитель и вода практически взаимно нерастворимы. Принималась следующая физическая картина процесса. Понижение давления газовой фазы над суспензией (путем вакуумирования) выводит систему из состояния равновесия, начинается переход растворителя и воды в паровую фазу. В начальный период затраты теплоты на испарение лишь частично компенсируются теплоподводом от теплоносителя, циркулирующего через рубашку аппарата, что приводит к понижению температуры системы полимер – растворитель – вода.

Математическое описание включает уравнения материального (21), (22); теплового (23) балансов, уравнение массоотдачи (24) и дополняющие соотношения (25), (26).

$$\frac{dm_p}{d\tau} = -M_p \cdot j_{исп} \cdot \Phi \cdot \frac{P_p(t)}{P} - m_p \cdot \frac{d\bar{U}}{d\tau}, \quad (21)$$

$$\frac{dm_B}{d\tau} = -M_B \cdot j_{исп} \cdot \frac{P_B(t)}{P}, \quad (22)$$

$$\left(m_p \cdot c_p + m_{п} \cdot \bar{U} \cdot c_{п} + m_B \cdot c_B + m_{п} \cdot c_{п} \right) \cdot \frac{dt}{d\tau} = K_T \cdot (t_T - t) \cdot F_T - q_{исп}, \quad (23)$$

$$j_{исп} = K_{исп} \cdot F_{исп} \cdot \left(P - P_{конд} \right), \quad (24)$$

$$q_{исп} = -r_p \cdot \frac{dm_p}{d\tau} - r_B \cdot \frac{dm_B}{d\tau}, \quad (25)$$

$$P = P_p(t) \cdot \Phi + P_B(t). \quad (26)$$

В этих уравнениях M_p, M_B – молекулярные массы растворителя и воды; $j_{исп}$ – молярный поток испарения; t – температура системы; $c_p, c_B, c_{п}$ – теплоемкости, соответственно, растворителя, воды, полимера; K_T – коэффициент теплопередачи; t_T – температура теплоносителя; F_T – площадь поверхности теплопередачи; $q_{исп}$ – тепловой поток испарения; $K_{исп}$ – коэффициент испарения; $F_{исп}$ – площадь поверхности испарения; P – давление паров над поверхностью суспензии; $P_{конд}$ – давление в конденсаторе; r_p, r_B – удельные теплоты испарения растворителя и воды; $P_p(t), P_B(t)$ – парциальные давления насыщенных паров растворителя и воды при температуре t ; Φ – единичная функция.

$$\Phi = 1 \text{ при } mp > 0, \quad \Phi = 0 \text{ при } mp \leq 0.$$

Поскольку коэффициент диффузии $k_m(t)$ и равновесная концентрация U_p являются переменными величинами, точное аналитическое решение задачи (16)÷(20) невозможно. Приближенное решение будем искать в классической форме при конечном числе n элементов разложения:

$$U(r, \tau) = U_p + \left(U_n - U_p \right) \cdot \frac{R}{r} \cdot \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot \sin\left(j\pi \frac{r}{R} \right) \quad (27)$$

Воспользуемся методом Петрова-Галеркина [12]. Подставим пробное решение (27) в уравнение (16) и потребуем ортогональности навязки к поперечным функциям вида:

$$\psi_k\left(\frac{r}{R}\right) = \frac{r}{R} \cdot \sin(k \cdot \pi \cdot \frac{r}{R}) \quad (28)$$

Приходим к системе явных обыкновенных дифференциальных уравнений относительно неизвестных коэффициентов $A_j(\tau)$:

$$\frac{dA_j(\tau)}{d\tau} = -\frac{k_m(\bar{U}, t)}{R^2} (j\pi)^2 A_j(\tau), \quad j = 1, \dots, n, \quad (29)$$

с начальными условиями:

$$A_j^0 = \frac{2 \cdot (-1)^{j+1}}{(j \cdot \pi)}, \quad j=1, \dots, n, \quad (30)$$

Средняя по объему частицы концентрация растворителя рассчитывается по формуле:

$$\bar{U} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \cdot U(r, \tau) dr = U_p + (U_n - U_p) \frac{3}{\pi} \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot (-1)^{j-1} / j, \quad (31)$$

Продифференцировав выражение (31), получаем соотношение для расчета скорости изменения концентрации растворителя в полимерной фазе, необходимое для составления уравнения материального баланса по растворителю:

$$\frac{d\bar{U}}{d\tau} = (U_n - U_p) \cdot \frac{3}{\pi} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{(-1)^{j-1}}{j} \cdot \frac{dA_j(\tau)}{d\tau}, \quad (32)$$

Уравнения (21) – (26), (29) – (32) представляют замкнутую систему, решение которой позволяет прогнозировать время и температуру процесса отгонки органического растворителя из системы полимер-растворитель-вода при различных остаточных давлениях в системе и температурах теплоносителя.

Для проверки адекватности предложенной математической модели были проведены специальные опыты по отгонке толуола из смесей толуол-вода и порошок полиэтилена-толуол-вода на лабораторной установке, схема которой изображена на рис.5. В ходе экспериментов измерялись давление и температура в аппарате при фиксированных значениях давления в конденсаторе.

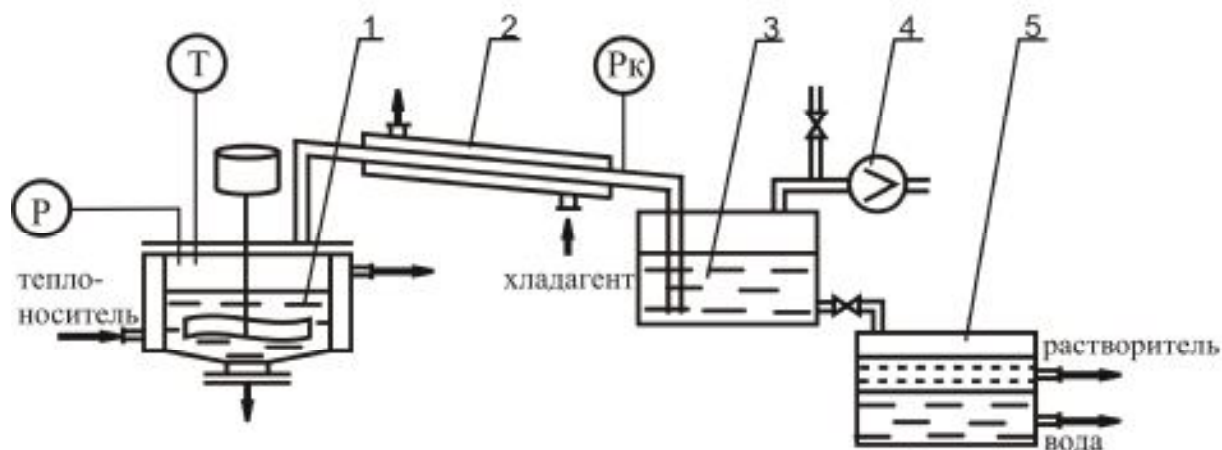


Рис.5. Схема лабораторной установки: 1- реактор; 2- конденсатор; 3- сборник конденсата; 4- вакуум-насос; 5- декантатор (отстойник)

На рис. 6-9 приведены некоторые результаты математического моделирования. Непрерывные линии – расчет по модели, точки – экспериментальные данные. Зависимость коэффициента диффузии толуола в полиэтилене от температуры была принята по данным работы [10].

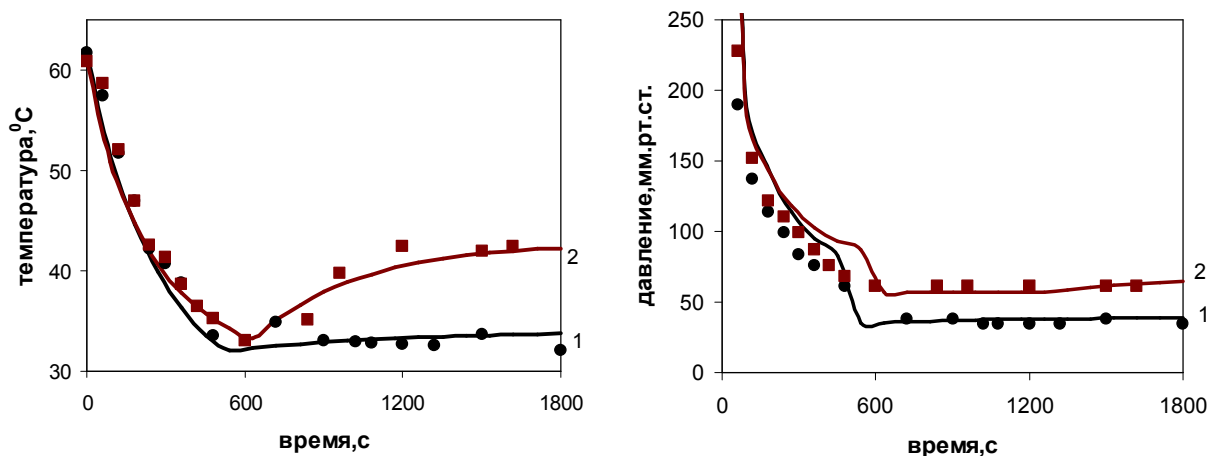


Рис.6. Зависимости температуры жидкой фазы и давления в аппарате от времени процесса: давление в конденсаторе: 1- $P_k=38$ мм рт.ст.; 2- $P_k=61$ мм рт.ст.; температура теплоносителя $t_r=75^{\circ}\text{C}$

При моделировании разгонки смеси толуол-вода (рис.6) эффекты первого уровня иерархии не учитывались. Математическое описание включало уравнения (21) – (26), причем в уравнении (21) принималось $dU/d\tau=0$. Температурные кривые рис. 6 наглядно показывают, что процесс отгонки имеет две стадии. На графиках их границей является минимум на температурных кривых. На первом этапе происходит совместное испарение толуола и воды, причем чем ниже давление в конденсаторе, тем выше движущая сила процесса, а следовательно, и скорость испарения. Подтверждением этому является более высокий темп снижения температуры жидкой фазы при меньшем давлении. Уменьшение температуры жидкой фазы на первом этапе вызвано тем, что затраты теплоты на испарение превышают теплоту, подводимую от теплоносителя. После исчерпания толуола, давление паров над жидкой фазой (вода) уменьшается. Движущая сила процесса испарения также снижается, что приводит к отклонению от теплового баланса в противоположную сторону: теплоподвод превышает расход теплоты на испарение. Температура системы начинает возрастать. Это приводит к увеличению парциального давления паров воды, и как следствие увеличению массового потока паров и затрат теплоты на испарение. Система стремится к равновесию, температура жидкой фазы стабилизируется.

На втором этапе была проведена проверка адекватности общей математической модели, учитывающей присутствие полимерной фазы в

разделяемой смеси. Характер влияния давления в конденсаторе на процесс испарения остается прежним, что иллюстрируют температурные кривые рис.7

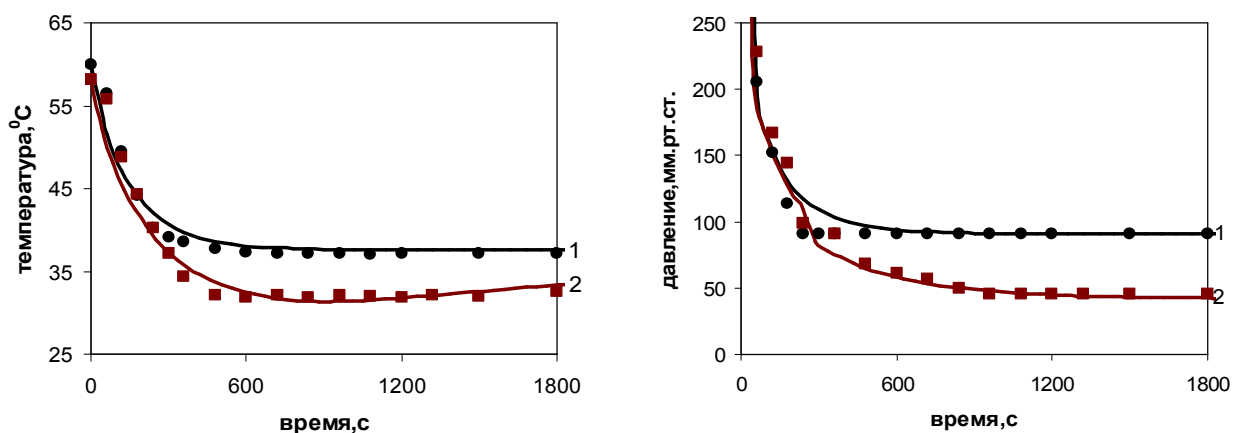


Рис.7. Зависимость температуры жидкой фазы и давления в аппарате от времени процесса при наличии полимерной фазы: давление в конденсаторе: 1- $P_k=91$ мм рт.ст.; 2- $P_k=38$ мм рт.ст. Температура теплоносителя $t_t=70^{\circ}\text{C}$

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по зависимостям температуры и давления от времени процесса (рис. 6, 7) показывает их хорошее соответствие.

Как и следовало ожидать, при наличии полимерной фазы процесс удаления растворителя занимает большее время. Например, при остаточном давлении 38 мм.рт.ст. и температуре теплоносителя 75°C продолжительность процесса возрастает с 8 до 30 минут (рис.8.). О снижении скорости удаления растворителя, особенно на начальном этапе свидетельствуют и температурные зависимости, представленные на рисунке 8.

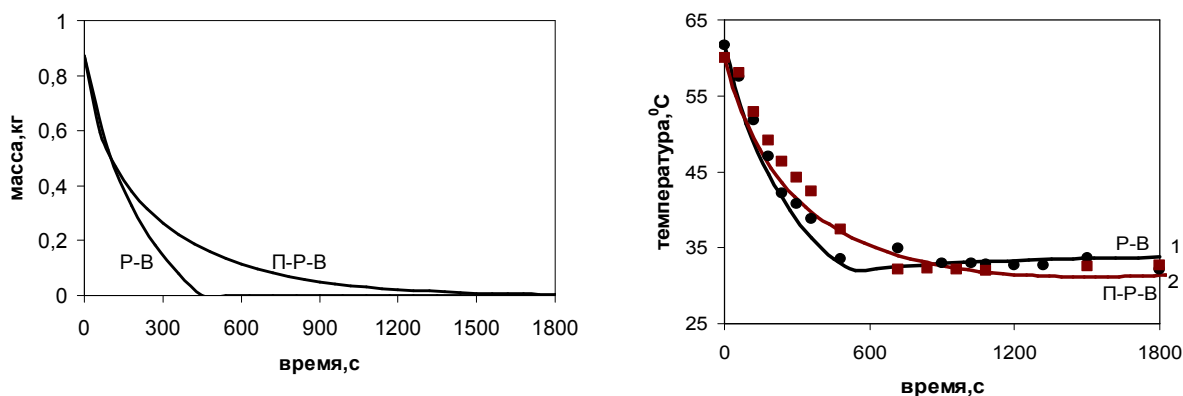


Рис.8. Изменение массы растворителя и температуры во времени процесса: давление в конденсаторе $P_k=38$ мм рт.ст., температура теплоносителя $t_t=75^{\circ}\text{C}$

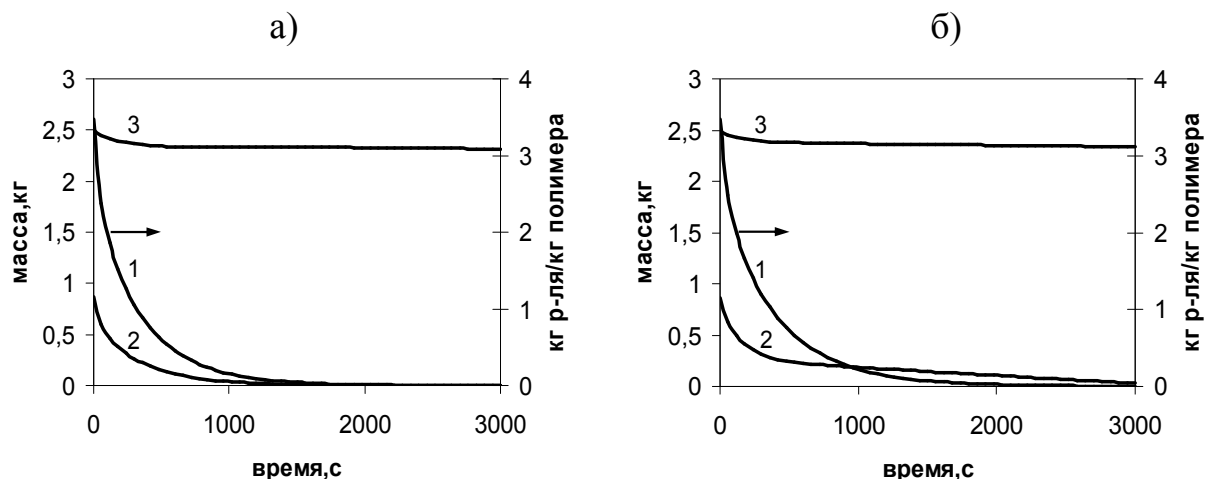


Рис.9. Изменение состава системы во времени процесса: 1 - концентрация растворителя в полимере, 2 -масса растворителя, 3 - масса воды. Давление в конденсаторе: а) $P_k=38$ мм рт.ст.; б) $P_k=91$ мм рт.ст. Температура теплоносителя $t_t=70^{\circ}\text{C}$

С понижением давления в конденсаторе с 91 до 38 мм рт.ст., время удаления растворителя уменьшается с 50 до 30 минут (рис 9).

Анализ результатов решения системы уравнений математического описания процесса отгонки растворителя из системы: мелкодисперсный порошок полиолефина – растворитель – вода показал, что предложенная математическая модель удовлетворительно описывает протекающие в системе процессы и может быть использована при проектировании промышленной установки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Почивалов, К.В. Технологические аспекты получения полиолефиновых порошков / К.В. Почивалов, Л.Н. Мизеровский, М.Ю. Юров // III Всероссийская научная конференция «Физико-химия процессов переработки полимеров»: Тезисы докладов.- Иваново, 2006. - с. 85-86.
2. Ouano, A.C. Dynamics of polymer dissolution /A.C. Ouano, Y.O. Tu, J.D. Carothers // Academic Press, New York. – 1977. –P.11-20.
3. Папков, С.П. Проблемы транспорта растворителей в полимеры при получении и эксплуатации химических волокон / С.П. Папков // Химические волокна.- 1993. №6.- С.9-13.
4. Китаев, Г.А. Кинетика набухания и растворения полипиромеллитимида в водных растворах щелочи / Г.А. Китаев, Т. Л. Крупина // Высокомолекулярные соединения. А. - 1987.- Т. 29. №4.- С.818.
5. Ueberreiter, K. Velocity of dissolution of polymer. Part I / K. Ueberreiter, F. Asmussen // J. Polymer Sci. - 1962. - V. 57. - P. 187—198.

6. Cao, Z. Experimental Investigation and Modeling of the Dissolution of Polymers and Filled Polymers / Z. Cao [et al] // Polymer Engineering and Science.- 1998.- Vol. 38.- P. 90-100.
7. Peppas, N.A. Mathematical Modeling and Experimental Characterization of Polymer Dissolution / N.A. Peppas, J. C. Wu // Macromolecules. – 1994. - Vol. 27, No. 20. – P.5626-5638.
8. Narasimshan, B. Disentanglement and Reptation During Dissolution of Rubbery Polymers / B. Narasimshan, N. A. Peppas // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 1996. - Vol. 34. P. 947-961.
9. Мизеровский, Л.Н. Феноменологические и термодинамические аспекты процессов плавления и образования кристаллов полимеров в присутствии жидкостей / Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов // Химические волокна. - 2001. - №6.- с.54-58.
10. Flym, J.H. A collection of kinetic data for the diffusion of organic compounds in polyolefins / J.H. Flym // Polymer.- 1982. - Vol.23, N8, P.1325 - 1344.
11. Липин, А.Г. Совмещенные процессы полимеризации и сушки гранул форполимера в двухсекционном аппарате с псевдооживленным слоем / А.Г. Липин, С.В. Федосов, А.А. Шубин // Журнал прикл. химии. – 2001. Т.74. №12.- с.2013-2018.
12. Флетчер, К. Численные методы на основе метода Галеркина / К. Флетчер.- М.: Мир, 1988.- 352 с.

ВЗАИМОСВЯЗАННЫЙ ПЕРЕНОС ТЕПЛОТЫ И МАССЫ ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССАХ СУШКИ

С.В. Федосов

В общем случае сушка является сложным тепломассообменным процессом [1, 2], и время достижения заданной конечной влажности определяет в итоге качество готового продукта. В области влажного состояния вещества, а также при анализе процессов сушки мелкодисперсных материалов, обладающих высокоразвитой поверхностью, кинетика удаления влаги может описываться основным уравнением массоотдачи в газовой фазе. В области гигроскопического состояния вещества кинетика сушки определяется, в основном, закономерностями внутреннего переноса влаги и теплоты. Посредством теплопроводности влага из внутренних слоев материала продвигается к внешней границе тела (к поверхности испарения). При конвективной сушке высокотемпературным теплоносителем процесс может осложняться термовлагопроводностью и внутренним испарением влаги. Как правило, коэффициенты теплопроводности твердых тел меньше таковых теплопроводности. Если различие этих коэффициентов велико ($Lu = k/a \leq 10^{-2} \div 10^{-3}$), то сушку можно считать изотермической. Математическое описание этого процесса будет включать в себя последовательные решения двух краевых задач: теплопроводности (нагрев влажного тела) и теплопроводности (перенос влаги в нагретом теле). В тех случаях, когда коэффициенты тепло- и теплопроводности различаются менее чем на два порядка, теплоперенос существенно влияет на внутренний влагоперенос. Уменьшение влагосодержания наружных слоев материала сопровождается более быстрым их прогревом, вследствие чего возникает поток влаги в направлении, противоположном температурному градиенту, т.е. от поверхности в объем высушиваемого материала. Необходимость расчета динамики полей влагосодержаний и температур в теле в процессе сушки обусловлена зачастую требованиями к качеству получаемого готового продукта. Например, при сушке термолабильных веществ (зерно, фибра, хлопок-сырец и др.) недопустим перегрев поверхностных слоев материала, поскольку он может привести к потере ценных компонентов (зерно), или деструкции и обгоранию материала (фибра).

Вообще задача расчета полей влагосодержаний и температур в высушиваемом материале требует решения системы дифференциальных уравнений взаимосвязанного тепломассопереноса. В монографиях [3, 4] показано, что у большинства материалов, температура которых в процессе сушки не превышает 100°C , основная масса влаги переносится

посредством массопроводности, а влияние термодиффузии и внутренних фазовых переходов менее существенно. В этих условиях краевая задача взаимосвязанного тепловлагодпереноса может быть представлена двумя самостоятельными задачами тепло- и влагодпроводности [2, 3]:

$$\frac{\partial u(r, \tau)}{\partial \tau} = k \nabla^2 u(r, \tau); \quad (1)$$

$$u(r, 0) = u_0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial u(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (3)$$

$$\beta [u_p - u(R, \tau)] = k \frac{\partial u(R, \tau)}{\partial r}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial t(r, \tau)}{\partial \tau} = \alpha \nabla^2 t(r, \tau); \quad (5)$$

$$t(r, 0) = t_0; \quad (6)$$

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (7)$$

$$\alpha [t_c - t(R, \tau)] = \lambda \frac{\partial t(R, \tau)}{\partial r} + q(\tau). \quad (8)$$

Влияние влагодпереноса на теплогперенос учитывается в граничном условии (8) дополнительным слагаемым $q(\tau)$ характеризующим сток теплоты с испаренной влагодй. Решения системы уравнений (1)-(8), полученные методом разделения переменных Фурье для тел канонической формы, приведены в монографии [3]. Однако для интенсивных процессов, протекающих при малом времени пребывания материалов в зоне тепловой обработки, расчеты по ним связаны с трудностями вычислительного характера вследствие необходимости учета большого числа членов бесконечного ряда. Причем, чем меньше время сушки, тем большее число членов ряда необходимо учитывать. Указанные трудности начинают существенно сказываться при значениях числа Фурье меньше 0,1. Следует отметить, что в интенсивных процессах сушки этот случай ($Fo_m < 0,1$) имеет место практически всегда. Действительно, численные значения коэффициента массопроводности для большинства материалов лежат в пределах $10^{-8} - 10^{-12}$ м²/с. Если размер высушиваемого тела составляет $2R = 10$ мм, а время пребывания в зоне сушки ~ 100 с, то значение числа Фурье будет:

$$Fo_m = \frac{10^{-8} \cdot 100}{(5 \cdot 10^{-3})^2} = 4 \cdot 10^{-2} < 0,1. \quad (9)$$

На практике размеры частиц дисперсных, тонколистовых и тканевых

материалов, подвергаемых интенсивной сушке, значительно меньше 10 мм, поэтому в большинстве случаев условие $Fo_m < 0,1$ выполняется. Коэффициент температуропроводности твердых материалов, как правило, на 1-2 порядка выше коэффициента влагопроводности, поэтому в процессе сушки условие $Fo < 0,1$ может быть выполнено, а может и не соблюдаться. По этой причине решения краевой задачи (1)-(8) в дальнейшем будем анализировать для двух случаев: 1) $Fo_m < 0,1$; $Fo < 0,1$; 2) $Fo_m < 0,1$; $Fo > 0,1$.

Тепло- и влагоперенос в неограниченной пластине

Рассмотрим краевую задачу распределения влагосодержаний и температур в неограниченной пластине толщиной $2R$. В начальный момент времени пластина имела во всех точках температуру (t_0) влагосодержание (u_0). Сушка происходит в среде с постоянной t_c . Задача симметричная, т.е. потоки теплоты и влаги одинаковы с обеих поверхностей пластины. Для рассматриваемого случая система уравнений (1)-(8) запишется в виде:

$$\frac{\partial u(x, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 u(x, \tau)}{\partial x^2}; \quad \tau > 0; \quad 0 < x < R; \quad (10)$$

$$u(x, 0) = u_0; \quad (11)$$

$$\frac{\partial u(0, \tau)}{\partial x} = 0; \quad (12)$$

$$\beta^* [u_p - u(R, \tau)] = k \frac{\partial u(R, \tau)}{\partial x}; \quad (13)$$

$$\frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2}; \quad \tau > 0; \quad 0 < x < R; \quad (14)$$

$$t(x, 0) = t_0; \quad (15)$$

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial x} = 0; \quad (16)$$

$$\alpha [t_c - t(R, \tau)] = \lambda \frac{\partial t(R, \tau)}{\partial r} + q(\tau). \quad (17)$$

Здесь $q(\tau) = \beta^* \rho_0 [u(R, \tau) - u_p] r^*$ - тепловой поток с испаряемой влагой.

Первый случай: $Fo_m < 0,1$; $Fo > 0,1$.

По аналогии с задачей теплопереноса решение краевой задачи (10)-(13) в области малых значений чисел Фурье может быть представлено в виде:

$$U(\bar{r}, Fo) = \frac{u(x, \tau) - u_0}{u_p - u_0} = \operatorname{erfc} \frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} - \exp \left[Bi(1 \mp \bar{x}) + Bi_m^2 Fo_m \right] \times \\ \times \operatorname{erfc} \left(\frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} + Bi_m \sqrt{Fo_m} \right), \quad \text{где } \bar{x} = \frac{x}{R}. \quad (18)$$

В выражении (18) для краткости записи принято следующее обозначение: $A(\mp z) = A(-z) + A(+z)$.

Обратимся к решению краевой задачи теплопроводности (14)-(17), не останавливаясь пока на определении явного вида функции $q(\tau)$. Применив к уравнениям (14)-(17) преобразование Лапласа по временной переменной, получим:

$$t(x, s) - \frac{t_0}{s} = Ach\sqrt{px} + Bsh\sqrt{px}, \quad \text{где } p = \frac{s}{a}; \quad (19)$$

$$\frac{\partial t(0, s)}{\partial x} = 0; \quad (20)$$

$$H \left[\frac{t_c}{s} - t(R, s) \right] = \frac{\partial t(R, s)}{\partial x} + \frac{q(s)}{\lambda}, \quad \text{где } H = \frac{\alpha}{\lambda}. \quad (21)$$

Используя граничное условие (20), находим, что $B=0$. Для определения константы A подставим решение (19) в граничное условие (21):

$$-A\sqrt{p}sh\sqrt{pR} + HA\sqrt{pR} = -\frac{H}{s}(t_c - t_0) + \frac{q(s)}{\lambda}. \quad (22)$$

Отсюда следует, что:

$$A = \frac{(t_c - t_0)H}{\left(Hch\sqrt{pR} + \sqrt{p}sh\sqrt{pR} \right)} - \frac{q(s)}{\lambda \left(Hch\sqrt{pR} + \sqrt{p}sh\sqrt{pR} \right)}. \quad (23)$$

Таким образом, решение краевой задачи (14)–(17) в области изображений будет иметь вид:

$$t(r, s) - \frac{t_0}{s} = \frac{(t_c - t_0)Hch\sqrt{px}}{s \left(Hch\sqrt{pR} + \sqrt{p}sh\sqrt{pR} \right)} - \frac{q(s)ch\sqrt{px}}{\lambda \left(Hch\sqrt{pR} + \sqrt{p}sh\sqrt{pR} \right)}. \quad (24)$$

Числители и знаменатели дробей, стоящих в правой части выражения (24), являются обобщенными полиномами относительно s . Вследствие этого решение (24) удовлетворяет условиям второй теоремы разложения. Используя правило линейности обратного преобразования Лапласа, запишем:

$$t(x, \tau) - L^{-1}\left(\frac{t_0}{s}\right) = L^{-1}\left[\frac{H(t_c - t_0)ch\sqrt{px}}{s(Hch\sqrt{pR} + \sqrt{psh\sqrt{pR}})}\right] - L^{-1}\left[\frac{\frac{s}{\lambda}q(s)ch\sqrt{px}}{s(Hch\sqrt{pR} + \sqrt{psh\sqrt{pR}})}\right] = \frac{\varphi(s)}{\psi(s)}. \quad (25)$$

Обратное преобразование уравнения (25) без учета второго слагаемого правой части имеет вид:

$$t(x, \tau) - t_0 = (t_c - t_0) - (t_c - t_0) \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \bar{x} \exp(-\mu_n^2 Fo). \quad (26)$$

К последнему слагаемому выражения (25) применим теорему Дюамеля, согласно которой:

$$\int_0^{\tau} f_1(t) \frac{\partial f_2(\tau - t)}{\partial \tau} dt + f_1(\tau) \cdot f_2(0) \rightarrow sf_1(s) \cdot f_2(s). \quad (27)$$

Введем следующие обозначения:

$$f_1(s) = \frac{q(s)}{H\lambda}; \quad f_2(s) = \frac{Hch\sqrt{px}}{s(Hch\sqrt{pR} + \sqrt{psh\sqrt{pR}})}. \quad (28)$$

Используя (27) и (28), последнее слагаемое в (25) запишем в виде:

$$L^{-1}\left[\frac{\frac{s}{H\lambda}q(s)ch\sqrt{px}}{s\left(ch\sqrt{pR} + \frac{1}{H}sh\sqrt{pR}\right)}\right] = \int_0^{\tau} \frac{q(\tau)}{H\lambda} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \left(L^{-1}\left[\frac{ch\sqrt{px}}{s\left(ch\sqrt{pR} + \frac{1}{H}sh\sqrt{pR}\right)}\right] \right) dt + \frac{q(\tau)}{H\lambda} L^{-1}\left[\frac{ch\sqrt{px}}{s\left(ch\sqrt{pR} + \frac{1}{H}sh\sqrt{pR}\right)}\right]_{\tau=0}. \quad (29)$$

Обратное преобразование выражения, стоящего в квадратной скобке (29), аналогично (26) для случая $t_0 = 0$, $t_c = 1$ и может быть представлено как:

$$L^{-1}[\sim] = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \bar{x} \exp(-\mu_n^2 Fo). \quad (30)$$

Отсюда следует, что:

$$L^{-1}[\sim] \Big|_{\tau=0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \bar{x}. \quad (31)$$

Продифференцировав (30) по временной переменной, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L^{-1}[\sim]}{\partial \tau} \Big|_{\tau=t} &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \bar{x} \frac{\mu_n^2 a}{R^2} \exp \left[-\mu_n^2 \frac{a\tau}{R^2} \right] \Big|_{\tau=t} = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \bar{x} \frac{\mu_n^2 a}{R^2} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{a\tau}{R^2} \right) \exp \left(-\mu_n^2 \frac{at}{R^2} \right). \end{aligned} \quad (32)$$

Дополнив решение (26) выражением (29) с учетом (31) и (32), окончательно запишем:

$$\begin{aligned} t(x, \tau) - t_0 &= (t_c - t_0) - (t_c - t_0) \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \bar{x} \exp(-\mu_n^2 Fo) - \frac{q(\tau)}{H\lambda} - \\ &- \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \bar{x} \left[\exp(-\mu_n^2 Fo) \mu_n^2 \int_0^{Fo} \frac{q(t)}{H\lambda} \exp(\mu_n^2 Fo^*) dFo^* \right] - \frac{q(\tau)}{H\lambda}, \end{aligned} \quad (33)$$

где $Fo = \frac{a\tau}{R^2}$; $Fo^* = \frac{at}{R^2}$.

Полученная зависимость может быть представлена в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} T(\bar{x}, Fo) = \frac{t(x, \tau) - t_0}{t_c - t_0} &= 1 - q(LuFo) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \bar{x} \left\{ q(LuFo) - \right. \\ &\left. - \left[1 + \mu_n^2 \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \exp(\mu_n^2 Fo^*) dFo^* \right] \exp(-\mu_n^2 Fo) \right\}, \end{aligned} \quad (34)$$

Проанализируем полученные решения.

В случае, если $Bi \rightarrow \infty$ (на поверхностях пластины происходит интенсивный теплообмен с окружающей средой), температура поверхности пластины мгновенно становится равной температуре сушильного агента. В этих условиях характеристическое уравнение для пластины примет вид:

$$ctg \mu_n = 0 \quad \text{или} \quad \cos \mu_n = 0. \quad (35)$$

Отсюда следует, что

$$\mu_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}; \quad n = 1, 2, \dots \quad (36)$$

Уравнение (34) примет вид:

$$T(\bar{x}, Fo) = 1 - q(LuFo) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{4}{(2n-1)\pi} \cos \frac{(2n-1)\pi\bar{x}}{2} \left\{ q(LuFo) - \left[1 + \mu_n^2 \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \exp \left[\frac{(2n-1)\pi^2}{4} Fo^* \right] dFo^* \right] \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} Fo \right] \right\}. \quad (37)$$

Если при этом в процессе сушки интенсивность внешнего массообмена невелика ($Bi_m \ll Bi$), то выражение (37) еще более упрощается, так как величина $q(LuFo)$ стремится к нулю:

$$T(\bar{x}, Fo) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{4}{(2n-1)\pi} \cos \frac{(2n-1)\pi\bar{x}}{2} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} Fo \right]. \quad (38)$$

Это выражение полностью совпадает с решением А.В. Лыкова [5], полученным для случая теплопроводности неограниченной пластины. Физически оно означает, что при малой интенсивности массоотдачи с поверхностей пластины в газовую среду испарение влаги практически не влияет на внутренний перенос теплоты в пластине.

Для малых значений числа Био (что соответствует слабой интенсивности теплообмена) характеристическое уравнение запишется в виде:

$$Bi = \mu_n tg \mu_n. \quad (39)$$

Отсюда следует, что при $Bi \rightarrow \infty$ произведение $\mu tg \mu$ также стремится к нулю. Этот результат возможен только при $\mu_n \rightarrow 0$. Но в области малых значений аргумента справедливо выражение $tg \mu = \mu$. С учетом этого вместо характеристического уравнения (39) может быть использована более простая зависимость:

$$Bi = \mu^2. \quad (40)$$

При выполнении условия (40) все члены ряда становятся незначимыми по сравнению с первым. Для этого случая можно записать, что $\mu_1 = \sqrt{Bi}$. Величина A_1 определяется как:

$$A_1 = \lim_{\mu_1 \rightarrow 0} \left[\frac{2 \sin \mu_1}{\mu_1 + \cos \mu_1 \sin \mu_1} \right] = \lim_{\mu_1 \rightarrow 0} \left[\frac{2 \frac{\sin \mu_1}{\mu_1}}{1 + \cos \mu_1 \frac{\sin \mu_1}{\mu_1}} \right], \quad (41)$$

так как в области малых значений аргументов $\cos \mu_1 \rightarrow 1$, то и отношение $\frac{\sin \mu_1}{\mu_1}$ также стремится к единице.

Выражение (34) принимает вид:

$$T(\bar{x}, Fo) = 1 - q(LuFo) + \cos \sqrt{Bi\bar{x}} \left\{ q(LuFo) - \left[1 + Bi \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp(BiFo^*) dFo^* \right] \exp(-BiFo) \right\}. \quad (42)$$

В условиях, когда процесс удаления влаги протекает малоинтенсивно ($Bi_m \rightarrow 0$), величина $q(LuFo)$ также стремится к нулю, а выражение (34) принимает вид классического решения задачи теплопроводности пластины [5].

Второй случай: $Fo_m < 0,1$; $Fo < 0,1$ - и массообменный, и тепловой критерии Фурье меньше 0,1.

В этом случае поле влагосодержания в пластине также будет определяться выражением (18). Для получения решения тепловой задачи в области малых чисел Фурье преобразуем выражение (24), используя свойства гиперболических функций, к виду:

$$t(x, s) - \frac{t_0}{s} = \frac{(t_c - t_0)}{s \left(1 + \frac{1}{H} \sqrt{p} \right)} \left\{ \exp[-\sqrt{p}(R-x)] + \exp[-\sqrt{p}(R+x)] \right\} - \\ - \frac{\frac{q(s)}{\lambda H} s}{s \left(1 + \frac{1}{H} \sqrt{p} \right)} \left\{ \exp[-\sqrt{p}(R+x)] + \exp[-\sqrt{p}(R+x)] \right\}. \quad (43)$$

Выражение (43) без второго слагаемого правой части идентично рассмотренному А.В. Лыковым [5] решению задачи теплопроводности пластины при малых значениях чисел Фурье.

Используя для второго слагаемого правой части теорему Дюамеля, получаем:

$$\begin{aligned}
& L^{-1} \left[\frac{s \frac{q(s)}{H\lambda}}{s \left(1 + \frac{1}{H} \sqrt{p}\right)} \left\{ \exp[-\sqrt{p}(R-x)] + \exp[-\sqrt{p}(R+x)] \right\} \right] = \int_0^{\tau} \frac{q(t)}{\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \times \\
& \times \left(L^{-1} \left[\frac{1}{s \left(1 + \frac{1}{H} \sqrt{p}\right)} \left\{ \exp[-\sqrt{p}(R-x)] + \exp[-\sqrt{p}(R+x)] \right\} \right] \right) \Bigg|_{\tau-t} dt + \\
& + \frac{q(\tau)}{\alpha} L^{-1} \left[\frac{1}{s \left(1 + \frac{1}{H} \sqrt{p}\right)} \left\{ \exp[-\sqrt{p}(R-x)] + \exp[-\sqrt{p}(R+x)] \right\} \right] \Bigg|_{\tau=0}.
\end{aligned} \tag{44}$$

Осуществив теперь, как и ранее, переход от изображений функций к оригиналам с помощью таблиц обратных преобразований, будем иметь:

$$L^{-1}(\sim) = \underbrace{\operatorname{erfc} \frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo}}}_{\boxed{1}} - \underbrace{\exp \left[Bi(1 \mp \bar{x}) + Bi^2 Fo \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{1 \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo}} + Bi\sqrt{Fo} \right)}_{\boxed{2}}. \tag{45}$$

Здесь, как и ранее, обозначено: $A(\mp z) = A(-z) + A(+z)$. Продифференцируем выражение (45) по τ , учитывая, что:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{a}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \left(\frac{a\tau}{R^2} \right)} = \frac{a}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial Fo}; \tag{46}$$

$$\int_0^{\tau} \frac{a}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial Fo}(\dots) \Bigg|_{Fo-Fo^*} dt = \int_0^{Fo} \frac{\partial}{\partial Fo}(\dots) \Bigg|_{Fo-Fo^*} aFo^*. \tag{47}$$

При этом по правилу дифференцирования сложной функции запишем:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial Fo} \left(\operatorname{erfc} \frac{m}{\sqrt{Fo}} \right) &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{m^2}{Fo} \right] \frac{\partial}{\partial Fo} \left(mFo^{-\frac{1}{2}} \right) = \\
&= -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{m^2}{Fo} \right) \left(-\frac{1}{2} Fo^{-\frac{3}{2}} \right) = \frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{\pi Fo^3}} \exp \left[-\frac{(1 \mp \bar{x})^2}{4Fo} \right],
\end{aligned} \tag{48}$$

где $m = \frac{1 \mp \bar{x}}{2}$.

Аналогичным образом, дифференцируя интеграл ошибок во втором слагаемом (45), получим:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial Fo} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{m}{\sqrt{Fo}} + Bi\sqrt{Fo} \right) \right] &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{m^2}{Fo} \right) \frac{\partial}{\partial Fo} \left(\frac{m}{\sqrt{Fo}} + Bi\sqrt{Fo} \right) = \\
&= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{m^2}{Fo} \right) \left(-\frac{m}{2\sqrt{Fo}} + \frac{Bi}{2\sqrt{Fo}} \right) = \\
&= \frac{(1 \mp \bar{x}) - 2BiFo}{2\sqrt{\pi Fo^3}} \exp \left[-\left(\frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo}} + Bi\sqrt{Fo} \right)^2 \right].
\end{aligned} \tag{49}$$

Тогда полностью производная от второго слагаемого в выражении (45) запишется в виде:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial [2]}{\partial Fo} &= Bi^2 \exp \left[Bi(1 \mp \bar{x}) + Bi^2 Fo \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo}} + Bi\sqrt{Fo} \right) + \\
&+ \exp \left[Bi(1 \mp \bar{x}) + Bi^2 Fo \right] \frac{(1 \mp \bar{x}) - 2BiFo}{2\sqrt{\pi Fo^3}} \exp \left[-\left(\frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo}} + Bi\sqrt{Fo} \right)^2 \right].
\end{aligned} \tag{50}$$

При $\tau \rightarrow 0$ аргумент в интеграле ошибок стремится к бесконечности и из выражения (45) следует, что:

$$L^{-1}(\sim) \Big|_{\tau=0} = 0. \tag{51}$$

С учетом (46) производная по τ от квадратной скобки в первом слагаемом правой части выражения (44) будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial L^{-1}[\sim]}{\partial Fo} \Big|_{Fo-Fo^*} &= \frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{\pi(Fo-Fo^*)^3}} \exp \left[-\frac{1 \mp \bar{x}}{4(Fo-Fo^*)} \right] \exp \left[Bi(1 \mp \bar{x}) + Bi^2 \times \right. \\
&\times (Fo-Fo^*) \left. \right] \left\{ Bi^2 \operatorname{erfc} \left(\frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo-Fo^*}} + Bi\sqrt{Fo-Fo^*} \right) + \frac{(1 \mp \bar{x}) - 2Bi(Fo-Fo^*)}{2\sqrt{\pi(Fo-Fo^*)^3}} \times \right. \\
&\times \exp \left[-\left(\frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo-Fo^*}} + Bi\sqrt{Fo-Fo^*} \right)^2 \right] \left. \right\}.
\end{aligned} \tag{52}$$

Добавляя к ранее упомянутому решению А.В. Лыкова выражение (44) с учетом зависимостей (45)–(47) и (50)–(52), получаем:

$$\begin{aligned}
T(\bar{x}, Fo) &= \frac{t(\bar{x}, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = \operatorname{erfc} \frac{1 + \bar{x}}{2\sqrt{Fo}} - \exp\left[Bi(1 + \bar{x}) + Bi^2 Fo \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{1 + \bar{x}}{2\sqrt{Fo}} + \right. \\
&+ Bi\sqrt{Fo} \left. \right) - \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \left(\frac{(1 + \bar{x})}{2\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)}} \exp \left[-\frac{(1 + \bar{x})^2}{4(Fo - Fo^*)} \right] \exp \left[Bi(1 + \bar{x}) + \right. \right. \\
&+ Bi^2 (Fo - Fo^*) \left. \left. \right] \right) \left\{ Bi^2 \operatorname{erfc} \left(\frac{(1 + \bar{x})}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} + Bi\sqrt{Fo - Fo^*} \right) + \right. \\
&\left. + \frac{(1 + \bar{x}) - 2Bi(Fo - Fo^*)}{2\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)}^3} \exp \left[-\left(\frac{1 + \bar{x}}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} + Bi\sqrt{Fo - Fo^*} \right)^2 \right] \right\} dFo^*. \tag{53}
\end{aligned}$$

Здесь для краткости записи обозначено $q(LuFo^*) = q(t)/\alpha(t_c - t_0)$, а $q(t)$ - как и прежде, поток влаги с поверхности частицы.

Для центра пластины и поверхности выражение (53) существенно упрощается:

$$\begin{aligned}
T(0, Fo) &= \frac{t(0, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = 2\operatorname{erfc} \frac{1}{2\sqrt{Fo}} - 2\exp\left[Bi(1 + BiFo) \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2\sqrt{Fo}} + Bi\sqrt{Fo} \right) - \\
&- 2 \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)}^3} \exp \left[-\frac{1}{4(Fo - Fo^*)} \right] - \exp \left[Bi + \right. \right. \\
&+ Bi^2 (Fo - Fo^*) \left. \left. \right] \right) \left\{ Bi^2 \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} + Bi\sqrt{Fo - Fo^*} \right) + \right. \\
&\left. + \frac{1 - 2Bi(Fo - Fo^*)}{2\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)}^3} \exp \left[-\left(\frac{1}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} + Bi\sqrt{Fo - Fo^*} \right)^2 \right] \right\} dFo^*; \tag{54}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T(1, Fo) &= \frac{t(R, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = 1 - \exp(Bi^2 Fo) \operatorname{erfc}(Bi\sqrt{Fo}) - \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \times \\
&\times \left[\frac{1}{\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)^3}} \exp\left[-\frac{1}{Fo - Fo^*}\right] - \exp\left[2Bi + Bi^2(Fo - Fo^*)\right] \times \right. \\
&\times \left. \left\{ Bi^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{Fo - Fo^*}} + Bi\sqrt{Fo - Fo^*}\right) + \frac{1 - Bi(Fo - Fo^*)}{\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)^3}} \exp\left[-\left(\frac{1}{\sqrt{Fo - Fo^*}} + \right. \right. \right. \right. \\
&\left. \left. \left. + Bi\sqrt{Fo - Fo^*}\right)^2\right] \right\} - \exp\left[Bi^2(Fo - Fo^*)\right] \left\{ Bi^2 \operatorname{erfc}\left(Bi\sqrt{Fo - Fo^*}\right) - \right. \\
&\left. \left. - \frac{Bi}{\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)}} \exp\left[-Bi^2(Fo - Fo^*)\right] \right\} \right] dFo^*. \tag{55}
\end{aligned}$$

При получении зависимостей (54) и (55), как и прежде, использовано следующее свойство интеграла ошибок:

$$\lim_{x \rightarrow 0} (\operatorname{erfc} x) = 1, \quad \lim_{x \geq 2,7} \operatorname{erfc} x = 0. \tag{56}$$

Получим теперь выражение для определения потока влаги с поверхности пластины. Как было показано выше, эта величина может быть определена по следующему уравнению:

$$q(\tau) = \beta^* \rho [u(R, \tau) - u_p] r^*. \tag{57}$$

Выразим из (18) разность влагосодержаний $u(x, \tau) - u_p$, обозначив величиной $A(\bar{x}, Fo)$ выражение, стоящее в правой части:

$$A(\bar{x}, Fo) = \frac{u(x, \tau) - u_0}{u_p - u_0} = \frac{[u(x, \tau) - u_p] + (u_p - u_0)}{u_p - u_0}. \tag{58}$$

Отсюда следует, что:

$$u(x, \tau) - u_p = [A(\bar{x}, Fo) - 1](u_p - u_0). \quad (59)$$

Подставив полученный результат при $x = R$ в (57), будем иметь:

$$q(\tau) = \beta^* \rho r^* (u_p - u_c) \left\{ \operatorname{erfc} \frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} - \exp[Bi_m(1 \mp \bar{x}) + Bi_m^2 Fo] \operatorname{erfc} \left(\frac{1 \mp \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} + Bi_m \sqrt{Fo} \right) \right\} \Big|_{x=R}. \quad (60)$$

Окончательно безразмерный поток влаги будет определяться следующим образом:

$$q(LuFo) = \frac{\beta^* \rho r^* (u_p - u_c)}{\alpha(t_c - t_0)} \left\{ \left[1 - \exp(LuFo Bi_m^2) \operatorname{erfc}(Bi_m \sqrt{LuFo}) \right] - 1 \right\}. \quad (61)$$

Некоторые результаты расчетов приведены на рис.1. В условиях примера интенсивность тепломассоотдачи характеризуется равенством значений чисел Bi и Bi_m , значение числа Лыкова близко к 1, поэтому профили температур и влагосодержания имеют идентичный вид (рис. 1 а,б).

С увеличением скорости внешней массоотдачи, которая характеризуется возрастанием числа Bi_m , в пластине происходит более интенсивное перераспределение влаги (рис. 2 а,б). Это, в свою очередь, существенно влияет на теплоперенос. С увеличением Bi_m поле температур в пластине изменяется менее интенсивно. Это свидетельствует о том, что с изменением Bi_m происходит перераспределение количества теплоты, и все большая ее часть идет на испарение влаги, а не на нагрев материала. При $Bi_m \rightarrow \infty$ скорость массоотдачи в газовую фазу настолько велика, что вся теплота, поступающая от сушильного агента, затрачивается только на испарение влаги. В этом случае температура пластины будет постоянна и равна температуре адиабатического испарения влаги с ее поверхности.

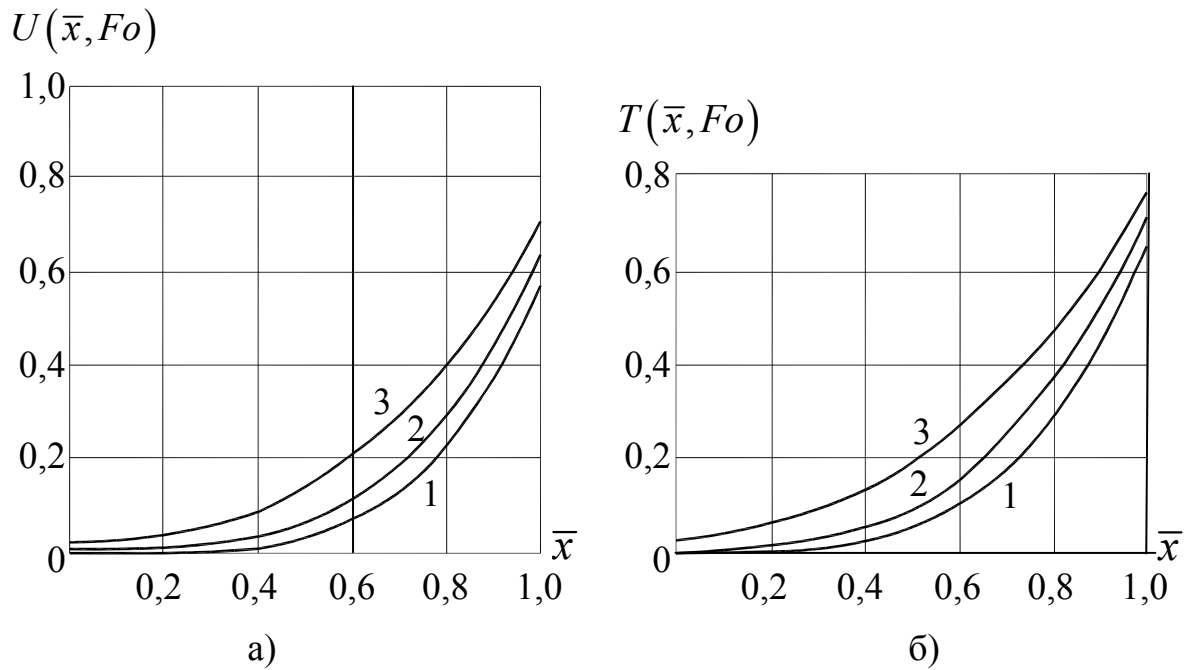


Рис.1. Изменение полей влагосодержаний (а) и температур (б) по толщине пластины

$Bi = Bi_m = 5,0; Lu = 0,8; Fo : 1 - 0,05; 2 - 0,07; 3 - 0,12$

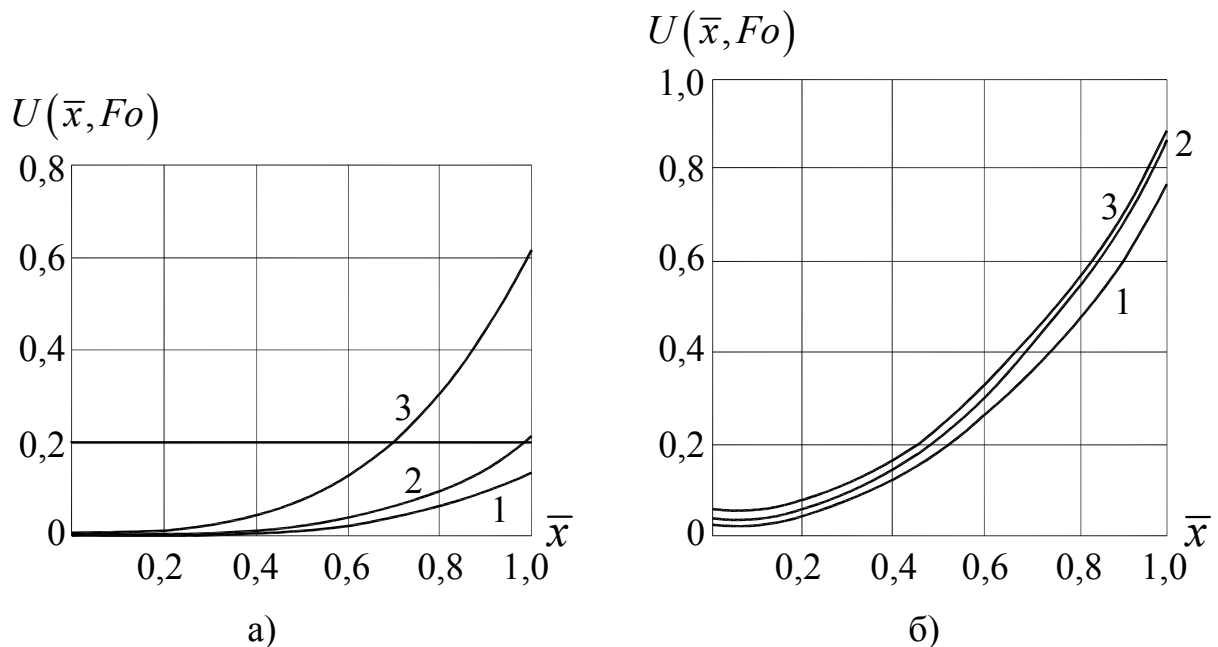


Рис. 2. Влияние интенсивности внешней массоотдачи на поля температур (а) и влагосодержаний (б)

$Bi = 5,0; Fo = 0,12; Lu = 0,5. Bi_m : 1 - 0,05; 2 - 1,0; 3 - 5,0$

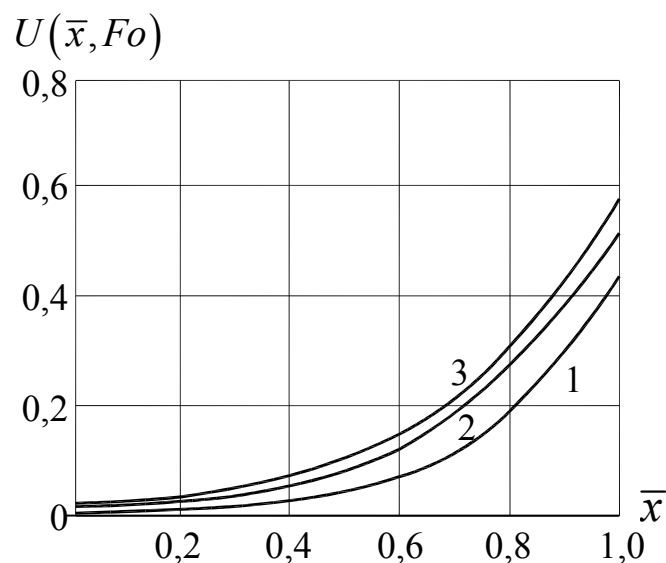


Рис. 3. Влияние числа Lu на поля влагосодержаний
 $Bi = 5,0$; $Bi_m = 1,0$; $Fo = 0,1$. Lu : 1–0,5; 2–0,8; 3–1,0

Из рис. 3. отчетливо видно, что влагопроводные характеристики материала существенно влияют на характер процесса сушки. С уменьшением числа Лыкова (а следовательно, с уменьшением коэффициента массопроводности) влагосодержание более резко изменяется в поверхностных слоях пластины.

Во внутренних слоях этот процесс протекает значительно медленнее. Отсюда следует известный специалистам в области сушки вывод: увеличение интенсивности внешнего массообмена при сушке материалов, имеющих низкие значения коэффициента влагопроводности, не ведет к интенсификации процесса сушки. В ряде случаев подобная интенсификация может оказать даже негативное влияние. Так, при сушке термолабильных веществ (некоторых видов пластмасс) интенсивное удаление влаги из поверхностных слоев изделия может приводить к резкому нагреву этих слоев и последующей деструкции материала.

Тепло- и влагоперенос в сфере

Рассмотрим динамику изменения температур в сферической частице, радиусом R , которая имеет начальное влагосодержание u_0 и температуру t_0 . В момент времени $\tau = 0$ частица помещается в движущуюся газовую среду с температурой t_c , и между газом и частицей происходит тепло- и массообмен. При этом скорости процессов тепло- и массоотдачи с поверхности сферы определяются законом Ньютона. Как и прежде, задачу

будем считать симметричной, полагая, что потоки теплоты (к частице) и влаги (с поверхности частицы в газовую среду) не изменяются по поверхности сферы. Строго говоря, это допущение не всегда является справедливым. В частности, обнаружено [3], что при сушке закрепленной сферы в газовом потоке коэффициент теплоотдачи от газа к сфере меняется в зависимости от угла атаки потока. Однако в реальном процессе сушки дисперсных материалов, когда частицы материала непрерывно взаимодействуют друг с другом и со стенкой аппарата, вокруг них не образуется устойчивого пограничного слоя, как это имеет место в опыте с закрепленным шаром. Поэтому для расчетов промышленных процессов сушки допущение симметричности задачи является приемлемым. В этих условиях краевая задача расчета полей влагосодержаний и температур в сферической частице может быть записана в виде:

$$\frac{\partial u(r, \tau)}{\partial \tau} = k \left[\frac{\partial^2 u(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u(r, \tau)}{\partial r} \right]; \quad \tau > 0, \quad 0 < r < R; \quad (62)$$

$$u(r, 0) = u_0; \quad (63)$$

$$\frac{\partial u(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (64)$$

$$\beta^* [u_p - u(R, \tau)] = k \frac{\partial u(R, \tau)}{\partial r}; \quad (65)$$

$$\frac{\partial t(r, \tau)}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 t(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t(r, \tau)}{\partial r} \right]; \quad \tau > 0, \quad 0 < r < R; \quad (66)$$

$$t(r, 0) = t_0; \quad (67)$$

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad t(0, \tau) \neq \infty; \quad (68)$$

$$\alpha [t_c - t(R, \tau)] = \lambda \frac{\partial t(R, \tau)}{\partial r} + q(\tau). \quad (69)$$

Как и ранее, будем рассматривать два случая в зависимости от величины теплового критерия Фурье:

Первый случай: $Fo_m < 0,1$; $Fo > 0,1$.

По аналогии с краевой задачей теплопроводности для сферы решение системы уравнений (62)–(65) запишется в виде:

$$U(\bar{r}, Fo) = \frac{u(r, \tau) - u_0}{u_p - u_0} = (\pm) \frac{Bi_m}{\bar{r}(Bi_m - 1)} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo_m}} - \right. \\ \left. - \exp \left[(Bi_m - 1)^2 Fo_m + (Bi_m - 1)(1 \pm \bar{r}) \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo_m}} + (Bi_m - 1)\sqrt{Fo_m} \right) \right\}. \quad (70)$$

В выражении (70), как и раньше, принято обозначение

$$(\pm)A(\mp z) = +A(-z) - A(+z). \quad (71)$$

Сток теплоты с поверхности сферы с испаряемой влагой определяется следующим выражением:

$$q(\tau) = \beta^* \rho r^* (u_p - u_0) \left[\frac{Bi_m}{Bi_m - 1} \left\{ 1 - \exp \left[Fo_m (Bi_m - 1)^2 \right] \right\} \times \right. \\ \left. \times \operatorname{erfc} \left[(Bi_m - 1) \sqrt{Fo_m} \right] - 1 \right]. \quad (72)$$

Применив к системе уравнений (66)–(69) преобразование Лапласа по временной переменной, получим:

$$t(r, s) - \frac{t_0}{s} = \frac{Ach\sqrt{pr}}{r} + B \frac{sh\sqrt{pr}}{r}; \quad (73)$$

$$\frac{\partial t(0, s)}{\partial r} = 0; \quad (74)$$

$$H \left[\frac{t_c}{s} - t(R, s) \right] = \frac{\partial t(R, s)}{\partial r} + \frac{q(s)}{\lambda}. \quad (75)$$

Определив с помощью граничных условий постоянные A и B в уравнении (73), будем иметь:

$$A = 0; \quad B = \frac{HR^2(t_c - t_0)}{\left[(HR - 1)sh\sqrt{pR} + \sqrt{pR}ch\sqrt{pR} \right] sr} - \\ - \frac{q(s)HR^2}{\lambda \left[(HR - 1)sh\sqrt{pR} + R\sqrt{p} \sqrt{p}ch\sqrt{pR} \right] r}. \quad (76)$$

Подставив найденные значения констант в уравнение (73), запишем частное решение задачи в области изображений:

$$t(r, s) - \frac{t_0}{s} = \left\{ \frac{HR^2(t_c - t_0)sh\sqrt{pr}}{rs \left[(HR - 1)sh\sqrt{pR} + \sqrt{pR}ch\sqrt{pR} \right]} \right\} - \\ - \left\{ \frac{q(s) \cdot HR^2 sh\sqrt{pr}}{\lambda \left[(HR - 1)sh\sqrt{pR} + \sqrt{pR}ch\sqrt{pR} \right] rs} \right\}. \quad (77)$$

Обратное преобразование от первого слагаемого правой части (77) имеет следующий вид:

$$L^{-1} \left[\frac{1}{\sim} \right] = (t_c - t_0) - (t_c - t_0) \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \exp(-\mu_n^2 Fo). \quad (78)$$

Здесь коэффициент A_n определяется по выражению

$$A_n = \frac{2(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)}{\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n}, \quad (79)$$

μ_n - бесчисленное множество корней трансцендентного уравнения

$$tg \mu_n = \frac{\mu_n}{1 - Bi}. \quad (80)$$

Применив теорему Дюамеля, возвращение в область оригиналов для второго слагаемого правой части (77) осуществим по следующему выражению:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\begin{matrix} 2 \\ \sim \end{matrix} \right] &= \int_0^\tau \frac{q(t)}{\lambda} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(L^{-1} \left[\frac{HR^2 sh \sqrt{pr}}{rs \left[(HR-1) sh \sqrt{pR} + \sqrt{pR} ch \sqrt{pR} \right]} \right] \Big|_{\tau-t} \right) dt + \\ &+ \frac{q(\tau)}{\lambda} L^{-1} \left[\frac{HR^2 sh \sqrt{pr}}{rs \left[(HR-1) sh \sqrt{pR} + \sqrt{pR} ch \sqrt{pR} \right]} \right] \Big|_{\tau=0}. \end{aligned} \quad (81)$$

Выполнив возвращение в область оригиналов выражения, стоящего в квадратных скобках, получим:

$$L^{-1}[\sim] = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \exp(-\mu_n^2 Fo). \quad (82)$$

Продифференцировав (82) по τ , будем иметь:

$$\frac{\partial L^{-1}[\sim]}{\partial \tau} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \frac{\mu_n^2 a}{R^2} \exp(-\mu_n^2 Fo). \quad (83)$$

Подставив (82) и (83) в выражение (81) при соответствующем значении числа Фурье, получим:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\begin{matrix} 2 \\ \sim \end{matrix} \right] &= \int_0^\tau \frac{q(t)}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \frac{\mu_n^2 a}{R^2} \exp(-\mu_n^2 Fo) \exp \mu_n^2 Fo^* dt + \\ &+ \frac{q(\tau)}{\alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \right] = \frac{q(\tau)}{\alpha} - \frac{q(\tau)}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \exp(-\mu_n^2 Fo) \int_0^{Fo} \frac{q(t)}{\alpha} \mu_n^2 \exp \mu_n^2 Fo^* dFo^*. \end{aligned} \quad (84)$$

Следовательно, с учетом (83) и (84) выражение (77) в области оригиналов примем следующий вид:

$$\begin{aligned}
t(r, s) - \frac{t_0}{s} = & (t_c - t_0) - (t_c - t_0) \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \exp(-\mu_n^2 Fo) - \\
& - \frac{q(\tau)}{\alpha} + \frac{q(\tau)}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \exp(-\mu_n^2 Fo) \times \\
& \times \mu_n^2 \int_0^{Fo} \frac{q(t)}{\alpha} \exp \mu_n^2 Fo^* dFo^*.
\end{aligned} \tag{85}$$

Поделив (85) на разность температур $(t_c - t_0)$, получим окончательное решение в безразмерных переменных:

$$\begin{aligned}
T(\bar{r}, Fo) = & \frac{t(r, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = 1 - q(LuFo) - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \bar{r}}{\mu_n \bar{r}} \times \\
& \times \left\{ \left[1 + \mu_n^2 \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \exp \mu_n^2 Fo^* dFo^* \right] \exp(-\mu_n^2 Fo) - q(LuFo) \right\}.
\end{aligned} \tag{86}$$

При $\bar{r} = 1$ из выражения (86) легко определяется значение температуры на поверхности сферы. Получим выражение для определения температуры в центре сферы. Предварительно заметим, что в области малых значений аргументов для синуса характерно следующее соотношение:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1. \tag{87}$$

С учетом этого, выражение (87) упрощается и принимает вид

$$\begin{aligned}
T(0, Fo) = & 1 - q(LuFo) - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left\{ \left[1 + \mu_n^2 \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \times \right. \right. \\
& \left. \left. \times \exp \mu_n^2 Fo^* \alpha Fo^* \right] \exp(-\mu_n^2 Fo) - q(LuFo) \right\}.
\end{aligned} \tag{88}$$

Проанализируем полученные решения аналогично тому, как это было выполнено ранее.

При $Bi \rightarrow \infty$ теплоперенос между газовой фазой и поверхностью сферы протекает настолько интенсивно, что на поверхности шара мгновенно устанавливается температура, равная температуре сушильного агента. Для этого случая характеристическое уравнение записывается как:

$$tg \mu_n = \left(\frac{\mu_n}{1 - Bi} \right) \Big|_{Bi \rightarrow \infty} = 0 \tag{89}$$

или $\sin \mu_n = 0$.

Таким образом, $\mu_n = \pi n$. При этом из выражения (79) следует, что

$$A_n = 2 \cos \mu_n = -2 \cos \pi n = -2(-1)^n. \quad (90)$$

Подставив (90) в (86) с учетом (89), получим следующую зависимость для определения поля температур в сферической частице при интенсивном теплоподводе:

$$T(\bar{r}, Fo) \Big|_{Bi \rightarrow \infty} = 1 - q(LuFo) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left\{ \left[1 + \pi^2 n^2 \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \times \right. \right. \quad (91)$$

$$\left. \left. \times \exp(\pi^2 n^2 Fo^*) \right] \exp(-\pi^2 n^2 Fo) - q(LuFo) \right\} \frac{\sin \pi n \bar{r}}{\pi n \bar{r}}.$$

Выражение (91) является решением краевой задачи (62)–(69) при граничном условии 1-го рода на поверхности сферы для теплообменной части задачи.

При $Bi \rightarrow 0$ процесс теплообмена сферы с окружающей средой протекает очень медленно. Этот случай может иметь место в условиях, когда температуры сушильного агента и частицы близки по величине. Распределение температур в сферической частице при этом определяется закономерностями внешней массоотдачи и массопроводностью высушиваемого тела, и практически не зависит от теплофизических свойств вещества.

Характеристическое уравнение для данного случая имеет вид:

$$\mu_n = \operatorname{tg} \mu_n. \quad (92)$$

Подставляя это значение в формулу (79), получаем, что $A_n = 0$. При этом из (86) следует, что:

$$T(\bar{r}, Fo) = 1 - q(LuFo). \quad (93)$$

Выражение (93) показывает, что при малой интенсивности внешней теплоотдачи поле температур в сфере является равномерно распределенным, т.е. температура во всех точках тела в определенный момент времени одинакова, но изменяется в течение процесса сушки.

Для $Bi = 1$ из характеристического уравнения имеем:

$$\operatorname{tg} \mu_n = \infty \text{ или } \cos \mu_n = 0. \quad (94)$$

Отсюда получаем, что $\mu_n = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right)$, а величина A_n рассчитывается как

$$A_n = \frac{2 \sin \pi \left(n + \frac{1}{2} \right)}{\pi \left(n + \frac{1}{2} \right)} = \frac{2(-1)^n}{\pi \left(n + \frac{1}{2} \right)}. \quad (95)$$

С учетом этого решение (86) запишется в следующем виде:

$$T(\bar{r}, Fo) = 1 - q(LuFo) - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \sin \left[\pi \left(n + \frac{1}{2} \right) r \right]}{\pi^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{r}} \left\{ \left[1 + \pi^2 \left(n^2 + \frac{1}{2} \right)^2 \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \exp \left[\pi^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 Fo^* dFo^* \right] \exp \left[-\pi^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 Fo \right] - q(LuFo) \right\}. \quad (96)$$

Аналогичным образом преобразовывая (86), не трудно получить соответствующее решение для центра частицы.

Завершая анализ, рассмотрим возможность использования полученных выражений для практических расчетов процессов сушки дисперсных материалов во взвешенных газодисперсных потоках. Как известно [6], интенсивность внешнего теплообмена между газовой средой и дисперсным материалом может изменяться довольно значительно в зависимости от концентрации материала в газовом потоке. В разреженных газодисперсных потоках, которые характерны для пневмотруб и циклонных сушилок, число Нуссельта достигает величин порядка десятков и даже сотен. В то же время, в высококонцентрированных дисперсных системах, таких, как псевдооживленный слой, при определенных режимах работы аппарата число Нуссельта может находиться в пределах $10^{-2} - 10^{-4}$. Критерий Нуссельта связан с критерием Био простым соотношением вида

$$Bi = Nu \frac{\lambda_g}{\lambda_m}. \quad (97)$$

где λ_g и λ_m - соответственно коэффициенты теплопроводности сушильного агента и высушиваемого материала. Для большинства материалов, подвергаемых сушке в строительной, пищевой, химической промышленности, эти коэффициенты имеют одинаковый порядок. Отсюда можно заключить, что для процессов сушки дисперсных материалов в аппаратах с активной гидродинамикой потоков и малой концентрацией дисперсной фазы динамику поля температур частицы следует рассчитывать по уравнению (86). Для процессов, осуществляемых в аппаратах псевдооживленного слоя при обработке мелких частиц ($Bi \sim 10^{-2} - 10^{-4}$) расчет изменения температуры частиц в процессе сушки

можно проводить с использованием выражения (93).

Второй случай: $Fo_m < 0,1$; $Fo < 0,1$.

В этом случае выражение для определения профиля влагосодержаний в частице останется таким же (70), а (77) преобразуется к виду:

$$t(r,s) - \frac{t_0}{s} = \frac{BiR(t_c - t_0)}{rs[(Bi-1) + \sqrt{pR}] \left[\exp\{-\sqrt{p}(R-r)\} - \exp\{-\sqrt{p}(R+r)\} \right]} - \frac{q(s)}{\alpha} \cdot \frac{BiRs}{rs[(Bi-1) + \sqrt{pR}]} \times \left[\exp\{-\sqrt{p}(R-r)\} - \exp\{-\sqrt{p}(R+r)\} \right]. \quad (98)$$

По аналогии с рассмотренными ранее случаями обратное преобразование Лапласа для уравнения (98) без учета второго слагаемого в правой части имеет вид:

$$t(r,\tau) - t_0 = (t_c - t_0) \pm \frac{Bi}{\bar{r}(Bi-1)} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} - \exp\left[(Bi-1)^2 Fo \right] + (Bi-1)(1 \pm \bar{r}) \operatorname{erfc} \left[\frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + (Bi-1)\sqrt{Fo} \right] \right\}. \quad (99)$$

Обозначив второе слагаемое правой части (98) через $\aleph(\tau)$ переведем эту функцию в область оригиналов с использованием теоремы Дюамеля:

$$\aleph(\tau) = L^{-1}[\aleph(s)] = \int_0^\tau \frac{q(t)}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(L^{-1} \left\{ \frac{Bi}{\bar{r}s[(Bi-1) + \sqrt{pR}]} \times \left[\exp\{-\sqrt{p}(R-r)\} - \exp\{-\sqrt{p}(R+r)\} \right] \right\} \right) dt + \frac{q(t)}{\alpha} L^{-1}\{\sim\}, \quad (100)$$

где знаком $L^{-1}\{\sim\}$ обозначена дробь, находящаяся в круглых скобках подынтегрального выражения. Правая часть выражения (99) при $\tau=0$ обращается в нуль, поскольку аргументы интеграла вероятностей стремятся к бесконечности, и вследствие этого $\lim_{x \rightarrow \infty} \operatorname{erfc} x = 0$. Учитывая это

обстоятельство и переходя в (100) к безразмерным переменным, получаем:

$$\aleph(\tau) \int_0^{Fo} \frac{q(t)}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(L^{-1}\{\sim\} \right) \Big|_{Fo-Fo^*} dFo^*. \quad (101)$$

Осуществляя, как и ранее, обратное преобразование выражения, стоящего в фигурных скобках, будем иметь:

$$L^{-1}\{\sim\} = \pm \frac{Bi}{\bar{r}(Bi-1)} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} - \exp\left[(Bi-1)^2 Fo + (Bi-1)(1 \pm \bar{r})\right] \operatorname{erfc} \left[\frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + (Bi-1)\sqrt{Fo} \right] \right\}. \quad (102)$$

Для упрощения последующих выкладок введем обозначения:

$$a = \pm \frac{Bi}{\bar{r}(Bi-1)}; \quad b = \frac{1 \pm \bar{r}}{2}; \quad c = Bi-1; \quad e = 1 \pm \bar{r}. \quad (103)$$

С учетом этого (102) запишется в более компактном виде:

$$L^{-1}\{\sim\} = a \left\{ \operatorname{erfc} \frac{b}{\sqrt{Fo}} - \exp(c^2 Fo + ce) \operatorname{erfc} \left(\frac{b}{\sqrt{Fo}} + c\sqrt{Fo} \right) \right\}. \quad (104)$$

Продифференцируем полученное выражение по Fo :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Fo} \left(L^{-1}\{\sim\} \right) &= a \left\{ \frac{\partial}{\partial Fo} \left(\operatorname{erfc} \frac{b}{\sqrt{Fo}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{b}{\sqrt{Fo}} + c\sqrt{Fo} \right) \frac{\partial}{\partial Fo} \times \right. \\ &\times \left[\exp(c^2 Fo + ce) \right] - \exp(c^2 Fo + ce) \frac{\partial}{\partial Fo} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{b}{\sqrt{Fo}} + c\sqrt{Fo} \right) \right] \left. \right\}. \end{aligned} \quad (105)$$

Рассмотрим поочередно все производные, содержащиеся в (105):

$$\begin{aligned} I. \quad \frac{\partial}{\partial Fo} \left(\operatorname{erfc} \frac{b}{\sqrt{Fo}} \right) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{b^2}{Fo}\right) \left[b \left(-\frac{1}{2}\right) Fo^{-\frac{3}{2}} \right] = \\ &= -\frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{\pi Fo^3}} \exp\left[\frac{(1 \pm \bar{r})^2}{4Fo}\right]; \end{aligned} \quad (106)$$

$$\begin{aligned} II. \quad \frac{\partial}{\partial Fo} \left[\exp(c^2 Fo + ce) \right] &= c^2 \exp(c^2 Fo + ce) = \\ &= (Bi-1)^2 \times \exp\left[(Bi-1)^2 Fo + (Bi-1)(1 \pm \bar{r})\right]; \end{aligned} \quad (107)$$

$$\begin{aligned} III. \quad \frac{\partial}{\partial Fo} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{b}{\sqrt{Fo}} + c\sqrt{Fo} \right) \right] &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{b}{\sqrt{Fo}} + c\sqrt{Fo}\right)^2\right] \times \\ &\times \left[\left(-\frac{1}{2}\right) Fo^{-\frac{3}{2}} B + \frac{1}{2} c Fo^{-\frac{1}{2}} \right] = \frac{2Fo(Bi-1) - (1 \mp \bar{r})}{2\sqrt{\pi Fo^3}} \times \\ &\times \exp\left[-\left(\frac{1 \mp \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + (Bi-1)\sqrt{Fo}\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (108)$$

Подставляя эти выражения в (105) и выполняя несложные преобразования, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Fo} \left(L^{-1} \{ \sim \} \right) = & -\frac{(\pm)Bi}{\bar{r}(Bi-1)} \left\{ \exp \left[(Bi-1)^2 Fo + (Bi-1)(1 \mp \bar{r}) \right] \times \right. \\ & \times (Bi-1)^2 \operatorname{erfc} \left[\frac{1 \mp \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + (Bi-1)\sqrt{Fo} \right] - \frac{2Fo(Bi-1) - (1 \mp \bar{r})}{2\sqrt{\pi Fo^3}} \times \\ & \left. \times \exp \left[-\left(\frac{1 \mp \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + (Bi-1)\sqrt{Fo} \right)^2 \right] + \frac{1 \mp \bar{r}}{2\sqrt{\pi Fo^3}} \exp \left[-\frac{(1 \mp \bar{r})^2}{4Fo} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (109)$$

Подставив (109) в (100) и дополнив полученное в результате этого соотношение (99), окончательное выражение для определения поля температур сферической частицы запишем в следующем виде

$$\begin{aligned} T(\bar{r}, Fo) = \frac{t(r, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = & \pm \frac{Bi}{\bar{r}(Bi-1)} \operatorname{erfc} \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} - \exp \left[(Bi-1)^2 Fo + \right. \\ & \left. + (Bi-1)(1 \pm \bar{r}) \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + (Bi-1)\sqrt{Fo} \right] + \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \times \\ & \times \exp \left[(Bi-1)^2 (Fo - Fo^*) + (Bi-1)(1 \pm \bar{r}) \right] \left\{ (Bi-1)^2 \operatorname{erfc} \left[\frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + (Bi-1)\sqrt{Fo - Fo^*} \right] + \frac{2(Fo - Fo^*)(Bi-1) - (1 \pm \bar{r})}{2\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)^3}} \exp \left[-\left(\frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + (Bi-1)\sqrt{Fo - Fo^*} \right)^2 \right] \right\} + \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)^3}} \exp \left[-\frac{(1 \pm \bar{r})^2}{4(Fo - Fo^*)} \right] dFo^*. \end{aligned} \quad (110)$$

Несмотря на кажущуюся сложность выражения (110), расчет на ЭВМ не вызывает принципиальных затруднений вследствие отсутствия необходимости поиска корней трансцендентного характеристического уравнения. На сокращение времени расчета существенно влияет то обстоятельство, что асимптотическая функция быстро стремится к нулю при превышении аргументом значения 2,7.

Выражение (110) при $\bar{r} = 0$ и $Bi = 1$ обращается в бесконечность, что физически не может иметь места, и к тому же противоречит граничному условию (68). В связи с этим получим соответствующие зависимости, позволяющие определять температуру центра сферической частицы ($\bar{r} = 0$) и распределения температур в сфере при $Bi = 1$.

Предварительно обратим внимание на тот факт, что:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{sh\sqrt{pr}}{r} = \sqrt{p} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{sh\sqrt{pr}}{\sqrt{pr}} = \sqrt{p}. \quad (111)$$

С учетом этого выражение (77) преобразуется к следующему виду:

$$\begin{aligned} t(0,s) - \frac{t_0}{s} &= \left\{ \frac{2HR^2(t_c - t_0)\sqrt{p} \exp(-\sqrt{pR})}{s[(HR-1) + \sqrt{pR}]} \right\} - \\ &- \left\{ \frac{2sq(s)HR^2\sqrt{p} \exp(-\sqrt{pR})}{2s[(HR-1) + \sqrt{pR}]} \right\} = \left\{ 2HR^2(t_c - t_0) \times \right. \\ &\times \left. \frac{1}{\sqrt{s} \left[\sqrt{s} + (HR-1)\frac{\sqrt{a}}{R} \right]} \exp\left(-\sqrt{s}\frac{R}{\sqrt{a}}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (112)$$

С помощью таблиц обратных преобразований Лапласа для (112) без второго слагаемого правой части получим:

$$\begin{aligned} t(0,\tau) - t_0 &= 2Bi(t_c - t_0) \left\{ \exp\left[(Bi-1) + (Bi-1)^2 Fo\right] \times \right. \\ &\times \left. \operatorname{erfc}\left[(Bi-1)\sqrt{Fo} + \frac{1}{2\sqrt{Fo}}\right] \right\}. \end{aligned} \quad (113)$$

Применив ко второму слагаемому теорему Дюамеля, запишем:

$$\begin{aligned} \aleph(Fo) &= 2Bi \int_0^{Fo} \frac{q(t)}{\alpha} \frac{\partial}{\partial Fo} \left(L^{-1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{s} \left[\sqrt{s} + (Bi-1)\frac{\sqrt{a}}{R} \right]} \times \right. \right. \\ &\times \left. \left. \exp\left(-\sqrt{s}\frac{R}{\sqrt{a}}\right) \right\} \right) \Big|_{Fo-Fo^*} dFo^* + \frac{q(\tau)}{\alpha} L^{-1} \{ \sim \} \Big|_{Fo=0}. \end{aligned} \quad (114)$$

Из (113) следует, что при $Fo = 0$ фигурная скобка этого выражения обращается в нуль, поскольку $\operatorname{erfc} \infty = 0$. Вследствие этого обращается в нуль и второе слагаемое в (114).

Выполнив переход в фигурной скобке (114) от изображения функции к оригиналу и проведя последующее дифференцирование с учетом (107) и (108), будем иметь:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Fo} \left(L^{-1} \{ \sim \} \right) = \exp \left[(Bi-1) + (Bi-1)^2 Fo \right] \left\{ \operatorname{erfc} \left[(Bi-1) \sqrt{Fo} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2\sqrt{Fo}} \right] + \frac{2Fo(Bi-1)+1}{2\sqrt{\pi Fo^3}} \exp \left[- \left(\frac{1}{2\sqrt{Fo}} + (Bi-1) \sqrt{Fo} \right)^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (115)$$

Дополнив решение (113) выражением (114) с учетом (115), окончательно получим для центра частицы:

$$\begin{aligned} T(0, Fo) = \frac{t(0, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = 2Bi \exp \left[(Bi-1) + (Bi-1)^2 Fo \right] \times \\ \times \operatorname{erfc} \left[(Bi-1) \sqrt{Fo} + \frac{1}{2\sqrt{Fo}} \right] - 2Bi \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \exp \left[(Bi-1) + \right. \\ \left. + (Bi-1)^2 (Fo - Fo^*) \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} + (Bi-1) \sqrt{Fo - Fo^*} \right] + \\ + \frac{2(Fo - Fo^*)(Bi-1) - 1}{2\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)^3}} \exp \left[- \left(\frac{1}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} + (Bi-1) \sqrt{Fo - Fo^*} \right)^2 \right] \left. \right\} dFo^*. \end{aligned} \quad (116)$$

Чтобы получить расчетное уравнение для определения поля температур в сфере при $Bi = 1$, запишем выражение (98) в виде:

$$\begin{aligned} t(r, s) \Big|_{Bi=1} - \frac{t_0}{s} = \frac{(t_c - t_0) \sqrt{a}}{\bar{r} s \sqrt{s} R} \left[\exp \left\{ -\sqrt{\frac{s}{a}} (R-r) \right\} - \exp \left\{ -\sqrt{\frac{s}{a}} (R+r) \right\} \right] - \\ - \frac{q(s)}{\alpha} \frac{s \sqrt{a}}{rs \sqrt{s} R} \left[\exp \left\{ -\sqrt{\frac{s}{a}} (R-r) \right\} - \exp \left\{ -\sqrt{\frac{s}{a}} (R+r) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (117)$$

Осуществляя переход в (117) от изображения функции к оригиналу без учета второго слагаемого правой части, приходим к следующему выражению:

$$t(r, \tau) \Big|_{Bi=1} - t_0 = \pm \frac{2\sqrt{Fo}}{\bar{r}} (t_c - t_0) \operatorname{ierfc} \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}}. \quad (118)$$

Применив вновь ко второму слагаемому (117) теорему Дюамеля с учетом линейности обратного преобразования Лапласа, запишем:

$$\begin{aligned}
T(\bar{r}, Fo)|_{Bi=1} &= \frac{t(r, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = \pm \frac{1}{r} 2\sqrt{Fo} \operatorname{ierfc} \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} - \\
&- \int_0^{Fo} \frac{q(LuFo^*)}{\sqrt{Fo - Fo^*}} \left\{ \operatorname{ierfc} \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + \frac{(1 \pm \bar{r})^2}{2\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{(1 \pm \bar{r})^2}{4(Fo - Fo^*)} \right] + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1 \pm \bar{r}}{\sqrt{Fo - Fo^*}} \operatorname{erfc} \frac{1 \pm \bar{r}}{2\sqrt{Fo - Fo^*}} \right\} dFo^*. \quad (119)
\end{aligned}$$

Получим теперь выражение для расчета температуры центра частицы при $Bi=1$. Для этого положим в (112) $HR = Bi=1$ и перепишем его в следующем виде:

$$\begin{aligned}
t(0, s)|_{Bi=1} - \frac{t_0}{s} &= \left\{ 2(t_c - t_0) \frac{1}{s} \exp \left(-\sqrt{s} \frac{R}{\sqrt{a}} \right) \right\} - \\
&- \left\{ 2sq(s) \frac{1}{s} \exp \left(-\sqrt{s} \frac{R}{\sqrt{a}} \right) \right\}. \quad (120)
\end{aligned}$$

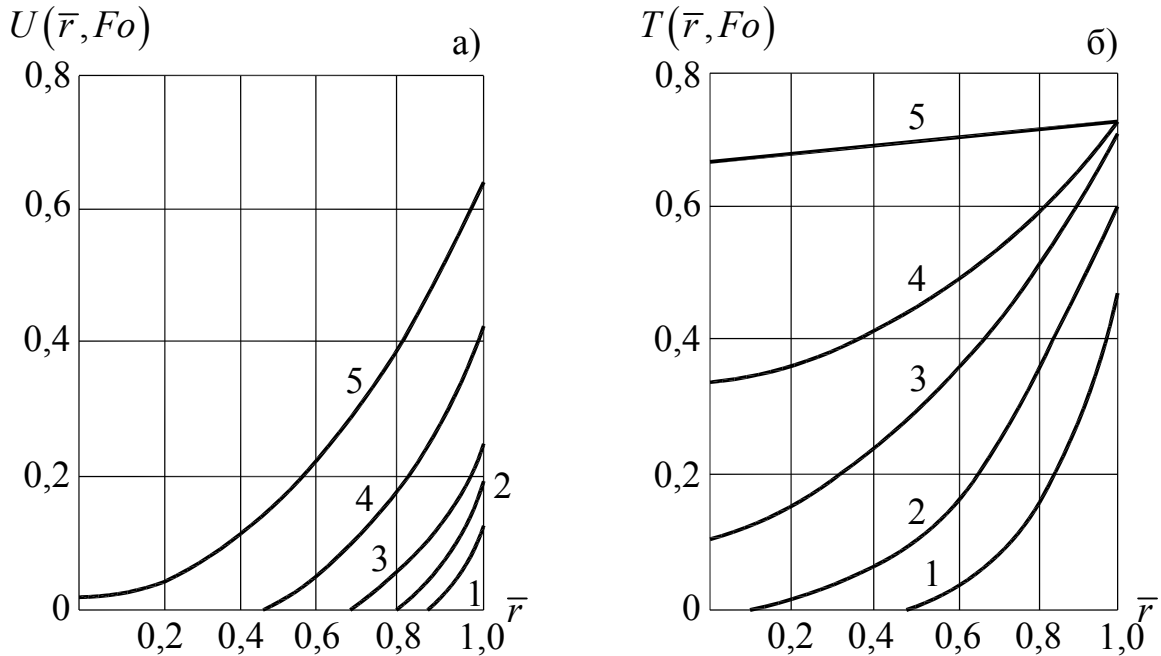


Рис.4. Распределение безразмерных влажностей (а) и температур (б) по радиусу частицы:
 $Bi = 5,0$; $Bi_m = 5,0$; $Lu = 0,05$. Fo : 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,6; 5 – 1,2

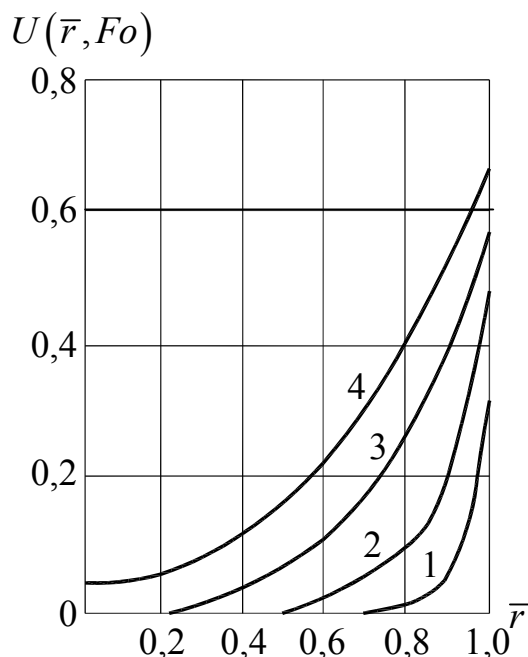


Рис. 5. Влияние внешней массоотдачи на распределение влагосодержаний в частице
 $Bi = 5,0; Lu = 0,5; Fo = 1,2.$
 $Bi_m : 1 - 1,5; 2 - 2,0; 3 - 5,0$

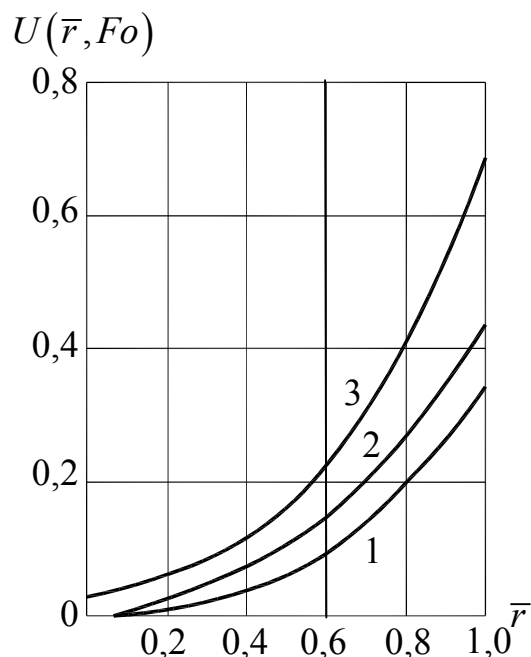


Рис. 6. Влияние критерия Лыкова на поля влагосодержаний в частице
 $Bi = 0,4; Bi_m = 5,0; Fo = 0,1.$
 $Lu : 1 - 0,01; 2 - 0,02; 3 - 0,5; 4 - 1,0$

Переведя это изображение в оригиналы, по описанной выше процедуре и опустив промежуточные выкладки, окончательно будем иметь:

$$T(0, Fo) \Big|_{Bi=1} = 2 \operatorname{erfc} \frac{1}{\sqrt{Fo}} + 2 \int_0^{Fo} \frac{q(LuFo^*)}{\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)^3}}. \quad (121)$$

Таким образом, полученные выражения (110), (112), (120), (121) позволяют рассчитать поле температур в сферической частице при любых значениях числа Био. В совокупности с уравнениями (88), (90) и (96) они дают возможность рассчитать динамику поля температур частицы в процессе сушки во всем диапазоне изменения чисел Фурье (как в области малых значений, так и больших). В качестве примера на рисунках 4-6 приведена графическая интерпретация результатов расчетов распределений влагосодержаний и температур в сферической частице в зависимости от значений тепло- и массообменных чисел Био и числа Лыкова.

Тепло- и влагоперенос в неограниченном цилиндре

Рассмотрим задачу распределения влагосодержаний и температур для неограниченного цилиндра радиуса R , помещенного в среду с температурой t_c . Между цилиндром и средой происходит теплообмен, описываемый «законом охлаждения» Ньютона. В начальный момент цилиндр имеет температуру (t_0) и влажность (u_0). Под действием теплоты, поступающей к цилиндру со стороны сушильного агента, с поверхности цилиндра испаряется влага. Поток влаги определяется аналогом «закона охлаждения» Ньютона для массообменного процесса. Как и прежде, полагаем, что влага в цилиндре перемещается только за счет массопроводности.

Тепловлагоперенос описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial u(r, \tau)}{\partial \tau} = k \left[\frac{\partial^2 u(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u(r, \tau)}{\partial r} \right]; \quad \tau > 0; \quad 0 < r < R; \quad (122)$$

$$u(r, 0) = u_0; \quad (123)$$

$$\frac{\partial u(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (124)$$

$$\beta^* [u_p - u(R, \tau)] = k \frac{\partial u(R, \tau)}{\partial r}; \quad (125)$$

$$\frac{\partial t(r, \tau)}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 t(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t(r, \tau)}{\partial r} \right], \quad \tau > 0; \quad 0 < r < R; \quad (126)$$

$$t(r, 0) = t_0; \quad (127)$$

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (128)$$

$$\alpha [t_c - t(R, \tau)] = \lambda \frac{\partial t(R, \tau)}{\partial r} + q(\tau). \quad (129)$$

Здесь, как и раньше, $q(\tau)$ - тепловой поток с поверхности цилиндра за счет испарения влаги.

Первый случай: $Fo_m < 0,1$; $Fo > 0,1$.

Аналогично рассмотренному ранее решению краевой задачи теплопереноса для цилиндра [2] решение системы уравнений (122)-(125) может быть представлено в виде:

$$U(\bar{r}, Fo) = \frac{u(r, \tau) - u_0}{u_p - u_0} = 2Bi_m \frac{Fo_m}{\sqrt{\bar{r}}} ierfc \frac{1 - \bar{r}}{2\sqrt{Fo_m}} + \frac{4Fo_m Bi_m}{\sqrt{\bar{r}}} \left(\frac{1}{8\bar{r}} + \frac{3}{8} - Bi_m \right) i^2 erfc \frac{1 - \bar{r}}{2\sqrt{Fo_m}}. \quad (130)$$

При этом поток теплоты с поверхности цилиндра за счет испарения влаги определяется следующим выражением:

$$q(\tau) = \beta^* \rho r^* (u_p - u_0) \left[\frac{Bi_m}{Bi_m - 0,5} \left\{ 1 - \exp \left[Fo_m (Bi_m - 0,5^2) \right] \right\} \times \right. \\ \left. \times \operatorname{erfc} \left[(Bi_m - 0,5) \sqrt{Fo_m} \right] \right] - 1. \quad (131)$$

Применив в уравнениях (126)–(129) преобразование Лапласа, получим:

$$t(r, s) - \frac{t_0}{s} = AI_0(\sqrt{pr}) + BK_0(\sqrt{pr}); \quad (132)$$

$$\frac{\partial t(0, s)}{\partial r} = 0; \quad (133)$$

$$H \left[\frac{t_c}{s} - t(R, s) \right] = \frac{\partial t(R, s)}{\partial r} + \frac{q(s)}{\lambda}, \quad (134)$$

В выражении (132) $I_0(\sqrt{pr})$ - модифицированная функция Бесселя первого рода нулевого порядка, $K_0(\sqrt{pr})$ - функция Бесселя второго рода нулевого порядка от мнимого аргумента.

Определив с помощью граничных условий постоянные в уравнении (132), будем иметь:

$$B = 0;$$

$$A = \frac{t_c - t_0}{s \left[I_0(\sqrt{pR}) + \frac{1}{H} \sqrt{p} I_1(\sqrt{pR}) \right]} - \frac{s \cdot \frac{q(s)}{\lambda H}}{s \left[I_0(\sqrt{pR}) + \frac{1}{H} \sqrt{p} I_1(\sqrt{pR}) \right]}, \quad (135)$$

где $I_1(\sqrt{pR}) = \frac{dr}{d} \left[I_0(\sqrt{pR}) \right]$.

Подставляя (135) в выражение (132), получаем решение краевой задачи (126)–(129) в области изображений:

$$\tilde{t}(r, s) - \frac{t_0}{s} = \frac{(t_c - t_0) I_0(\sqrt{pR})}{s \left[I_0(\sqrt{pR}) + \frac{1}{H} \sqrt{p} I_1(\sqrt{pR}) \right]} - \frac{s \cdot \frac{\tilde{q}(s) I_0(\sqrt{pR})}{\lambda H}}{s \left[I_0(\sqrt{pR}) + \frac{1}{H} \sqrt{p} I_1(\sqrt{pR}) \right]}. \quad (136)$$

Выражение (136) в правой части содержит отношения обобщенных полиномов относительно \sqrt{s} и вследствие этого удовлетворяет условиям второй теоремы разложения. Используя, как и ранее, свойство линейности обратного преобразования Лапласа, запишем:

$$t(r, \tau) - t_0 = L^{-1} \left\{ \frac{(t_c - t_0) I_0(\sqrt{p}R)}{s \left[I_0(\sqrt{p}R) + \frac{1}{H} \sqrt{p} I_1(\sqrt{p}R) \right]} \right\} -$$

$$- L^{-1} \left\{ \frac{s \cdot \frac{q(s) I_0(\sqrt{p}R)}{\lambda H}}{s \left[I_0(\sqrt{p}R) + \frac{1}{H} \sqrt{p} I_1(\sqrt{p}R) \right]} \right\}. \quad (137)$$

Обратное преобразование от первого слагаемого правой части выражения (137) имеет вид:

$$L^{-1} \left[\begin{matrix} 1 \\ \sim \end{matrix} \right] = (t_c - t_0) - (t_c - t_0) \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}) \exp(-\mu_n^2 Fo). \quad (138)$$

Здесь μ_n - корни характеристического уравнения:

$$\frac{I_0(\mu_n)}{I_1(\mu_n)} = \frac{\mu_n}{Bi}; \quad A_n = \frac{2I_1(\mu_n)}{\mu_n \left[I_0^2(\mu_n) + I_1^2(\mu_n) \right]} = \frac{2Bi}{I_0(\mu_n) (\mu_n^2 + Bi^2)}, \quad (139)$$

где $I_0(\mu)$ - функция Бесселя первого рода нулевого порядка.

Для того чтобы выполнить обратное преобразование второго слагаемого, применим теорему Дюамеля, согласно которой получаем:

$$L^{-1} \left[\begin{matrix} 2 \\ \sim \end{matrix} \right] = \int_0^{\tau} \frac{q(t)}{\lambda H} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \left(L^{-1} \left[\frac{I_0(\sqrt{p}R)}{s \left[I_0(\sqrt{p}R) + \frac{1}{H} \sqrt{p} I_1(\sqrt{p}R) \right]} \right] \right) \Big|_{\tau-t} dt +$$

$$+ \frac{q(\tau)}{\lambda H} L^{-1} \left[\frac{I_0(\sqrt{p}R)}{s \left[I_0(\sqrt{p}R) + \frac{1}{H} \sqrt{p} I_1(\sqrt{p}R) \right]} \right] \Big|_{\tau=0}. \quad (140)$$

Обратное преобразование величины, стоящей в квадратных скобках выражения (140), аналогично (138) для случая, когда $t_c = 1$, $t_0 = 0$. Поэтому можно записать, что:

$$L^{-1}[\sim] = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}) \exp(-\mu_n^2 Fo). \quad (141)$$

При этом:

$$L^{-1}[\sim] \Big|_{\tau=0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}). \quad (142)$$

Выполнив дифференцирование в (141) по τ , будем иметь:

$$\frac{\partial L^{-1}[\sim]}{\partial \tau} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}) \frac{\mu_n^2 a}{R^2} \exp(-\mu_n^2 Fo). \quad (143)$$

Подставляя выражения (141)–(143) в (140) и меняя пределы интегрирования, окончательно получаем:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\begin{array}{c} 2 \\ \sim \end{array} \right] &= \int_0^{\tau} \frac{q(t)}{\lambda H} \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}) \frac{\mu_n^2 a}{R^2} \exp \mu_n^2 Fo^* \exp(-\mu_n^2 Fo) dt + \\ &+ \frac{q(\tau)}{\lambda H} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}) \right] = \frac{q(\tau)}{\lambda H} - \frac{q(\tau)}{\lambda H} \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}) + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}) \exp(-\mu_n^2 Fo) \mu_n^2 \int_0^{Fo} \frac{q(t)}{\lambda H} \exp \mu_n^2 Fo^* dFo^*. \end{aligned} \quad (144)$$

Таким образом, подставив выражения (138) и (144) в выражение (137), представим решение краевой задачи теплопроводности для цилиндра с учетом теплопереноса в виде:

$$T(\bar{r}, Fo) = \frac{t(r, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = 1 - q(LuFo) - \sum_{n=1}^{\infty} A_n I_0(\mu_n \bar{r}) \psi(\mu_n, q, Fo). \quad (145)$$

Здесь функция $\psi(\mu_n, q, Fo)$ представляется так:

$$\begin{aligned} \psi(\mu_n, q, Fo) &= \left[1 + \mu_n^2 \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \exp \mu_n^2 Fo^* dFo^* \right] \times \\ &\times \exp(-\mu_n^2 Fo) - q(LuFo). \end{aligned} \quad (146)$$

В последнем выражении поток влаги с поверхности цилиндра определяется следующим образом:

$$q(LuFo) = q(Fo_m) = \frac{q(\tau)}{\alpha(t_c - t_0)}. \quad (147)$$

Произведем анализ полученных решений аналогично тому, как это выполнено в [5]. При интенсивном теплообмене цилиндра с окружающей средой ($Bi \rightarrow \infty$) по всей его боковой поверхности устанавливается постоянная температура, равная температуре среды t_c . Гидродинамические

условия среды в этом случае перестают влиять на теплоперенос в цилиндре. Изменение поля температур в нем определяется лишь теплофизическими свойствами высушиваемого тела и интенсивностью внешнего массообмена. При этом характеристическое уравнение (139) принимает вид $I_0(\mu_n) = 0$. Корни этого уравнения определяют нулевое значение функции Бесселя первого рода нулевого порядка и могут быть найдены с помощью таблиц [2-5].

Из выражения (139) следует, что в этом случае значения коэффициента A_n будут определяться по формуле:

$$A_n = \frac{2}{\mu_n I_1(\mu_n)}. \quad (148)$$

В случае малой интенсивности внешнего теплообмена ($Bi \rightarrow 0$) из характеристического уравнения следует, что $I_1(\mu_n) \rightarrow 0$. При этом, как показано в [6], все коэффициенты A_n стремятся к нулю, за исключением коэффициента A_1 , который принимает значение, равное единице. Наиболее значимым является только первый корень характеристического уравнения. Этот корень можно получить, разложив функции Бесселя в степенной ряд в окрестности точки

$$\frac{I_0(\mu_n)}{I_1(\mu_n)} = \frac{\mu_n}{Bi} = \frac{1 - \frac{1}{2^2}\mu_1^2 + \dots}{\frac{1}{2}\mu_1 - \frac{1}{2^2}\mu_1^3 + \dots}. \quad (149)$$

Ограничившись только первыми членами разложения, получим $\mu_1 = \sqrt{2Bi}$. С учетом этого выражение (145) принимает следующий вид:

$$T(\bar{r}, Fo) = 1 - q(LuFo) - I_0(\sqrt{2Bi}\bar{r})\psi, \quad (150)$$

где функция ψ определяется так:

$$\psi = \left[1 + 2Bi \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \exp(2BiFo^*) dFo^* \right] \exp(-2BiFo) - q(LuFo). \quad (151)$$

Таким образом, при малой интенсивности внешнего теплообмена теплоперенос внутри цилиндра во многом определяется интенсивностью внешней массоотдачи, т.е. скоростью отвода влаги с поверхности цилиндра в окружающую среду.

Второй случай: $Fo_m < 0,1$; $Fo < 0,1$. В условиях, когда и массо- и теплообменные числа Фурье не превышают 0,1, величина $\sqrt{\frac{s}{a}}R$ стремится к

бесконечно большой величине. В этом случае функции Бесселя могут быть разложены в асимптотический ряд. Выражение (136) преобразуем к виду:

$$t(r,s) - \frac{t_0}{s} = \frac{(t_c - t_0)a}{s\sqrt{s}} \exp\left[-\frac{s}{a}(R-r)\right] \left[1 + \sqrt{\frac{a}{sR^2}} \left(\frac{R}{8r} + \frac{3}{8} - HR\right) + \dots\right] - \sqrt{\frac{R}{r}} H - \frac{sq(s)a}{\alpha s\sqrt{s}} \exp\left[-\frac{s}{a}(R-r)\right] \left[1 + \sqrt{\frac{a}{sR^2}} \left(\frac{R}{8r} + \frac{3}{8} - HR\right) + \dots\right] \sqrt{\frac{R}{r}} H. \quad (152)$$

Первое слагаемое в правой части выражения (152), как и ранее, переводится из области изображений в оригиналы с помощью таблиц обратных преобразований. Поэтому, не останавливаясь на подробностях, приведем окончательный результат:

$$L^{-1}\{\sim\} = (t_c - t_0) \left\{ 2Bi\sqrt{\frac{R}{r}} Fo ierfc \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + 4\sqrt{\frac{R}{r}} Bi Fo_i \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{R}{8r} + \frac{3}{8} - Bi\right) i^2 erfc \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} \right\}. \quad (153)$$

В выражении (153) приняты следующие обозначения:

$$ierfc x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) - x erfc(x); \quad (154)$$

$$i^2 erfc = \frac{1}{4} \left[(1 + 2x^2) erfc x - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \right]. \quad (155)$$

Для возвращения в область оригиналов второго слагаемого правой части выражения (152) применим вновь теорему Дюамеля:

$$L^{-1}\left[\begin{matrix} 2 \\ \sim \end{matrix}\right] = \int_0^{Fo} \frac{q(t)}{\alpha} \frac{\partial}{\partial Fo} \left\{ L^{-1} \frac{a\sqrt{\frac{R}{r}}}{s\sqrt{s}} \exp\left[-\sqrt{\frac{s}{a}}(R-r)\right] \times \right. \\ \left. \times \left[1 + \sqrt{\frac{a}{sR^2}} \left(\frac{R}{8r} + \frac{3}{8} - HR\right) + \dots\right] \sqrt{\frac{R}{r}} H \right\} \Big|_{\tau=t} dFo^* + \\ + \frac{q(\tau)}{\alpha} L^{-1} \left\{ \frac{a\sqrt{\frac{R}{r}}}{s\sqrt{s}} \exp\left[-\sqrt{\frac{s}{a}}(R-r)\right] \left[1 - \sqrt{\frac{a}{sR^2}} \left(\frac{R}{8r} + \frac{3}{8} - HR\right)\right] \sqrt{\frac{R}{r}} H \right\} \Big|_{\tau=0}. \quad (156)$$

Из (153) непосредственно следует, что при $Fo = 0$ (т.е. при $\tau = 0$) оно принимает значение, равное нулю. Следовательно, последнее слагаемое в (156) также равно нулю. Обратное преобразование Лапласа от выражения,

стоящего в круглых скобках (156), имеет вид зависимости, находящейся в фигурных скобках (153). Прежде чем выполнить дифференцирование этого выражения по Fo , примем следующие обозначения:

$$P = 2Bi\sqrt{\frac{R}{r}}; \quad Q = 4\sqrt{\frac{R}{r}}Bi\left(\frac{R}{8r} + \frac{3}{8} - Bi\right) = 2Pl, \quad (157)$$

$$\text{где: } l = \frac{R}{4r} + \frac{3}{4} - 2Bi. \quad (158)$$

В этом случае фигурная скобка (153) преобразуется к виду:

$$\{\sim\} = PFoierfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + QFoi^2erfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}}. \quad (159)$$

Дифференцируя по Fo , получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\{\sim\}}{\partial Fo} &= Pierfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + PFo\frac{\partial}{\partial Fo}\left(ierfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}}\right) + \\ &+ Qi^2erfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + QFo\frac{\partial}{\partial Fo}\left(i^2erfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}}\right). \end{aligned} \quad (160)$$

Выполняя дифференцирование функционалов от интеграла ошибок, имеем:

$$\frac{\partial}{\partial Fo}\left(ierfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}}\right) = \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}^3}erfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} - \frac{(1-\bar{r})^2}{4\sqrt{\pi Fo}}\exp\left[-\frac{(1-\bar{r})^2}{4Fo}\right] \quad (161)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Fo}\left(i^2erfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}}\right) &= \frac{1}{4}\left\{\exp\left[-\frac{(1-\bar{r})^2}{4Fo}\right]\frac{3(1-\bar{r})^3 - 2Fo(1-\bar{r})}{2Fo\sqrt{\pi Fo}^3} - \right. \\ &\left. - \frac{(1-\bar{r})^2}{Fo^2}erfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}}\right\}. \end{aligned} \quad (162)$$

Подставив выражения (161) и (162) в (160) и выполнив ряд преобразований, запишем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\{\sim\}}{\partial Fo} &= Qi^2erfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + Pierfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} \times \\ &\times erfc\frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}}\left[P - \frac{Q(1-\bar{r})}{2\sqrt{Fo}}\right] + (1-\bar{r})\exp\left[-\frac{(1-\bar{r})^2}{4Fo}\right] \times \\ &\times \left[\frac{(1-\bar{r})\left(2P\sqrt{Fo}^3 + 3Q\right) - 2QFo}{8\sqrt{\pi Fo}^3}\right]. \end{aligned} \quad (163)$$

Осуществляя переход из области изображений в область оригиналов в

выражении (152) с учетом зависимостей (153), (156) и (163), после преобразований окончательно получаем:

$$\begin{aligned}
 T(\bar{r}, Fo) = & \frac{2Bi}{\sqrt{r}} \left\{ Fo i \operatorname{erfc} \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} + 1 Fo l i^2 \operatorname{erfc} \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo}} - \right. \\
 & - \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \left\{ l i^2 \operatorname{erfc} \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo-Fo^*}} + i \operatorname{erfc} \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo-Fo^*}} + \right. \\
 & + \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo-Fo^*}} \operatorname{erfc} \frac{1-\bar{r}}{2\sqrt{Fo-Fo^*}} \left[1 - \frac{l(1-\bar{r})}{2\sqrt{Fo-Fo^*}} \right] + (1-\bar{r}) \times \\
 & \left. \left. \times \exp \left[-\frac{(1-\bar{r})^2}{4(Fo-Fo^*)} \right] \left[\frac{1-\bar{r}}{4\sqrt{\pi}} + \frac{3l(1-\bar{r})}{8\sqrt{\pi(Fo-Fo^*)}} - 2(Fo-Fo^*)l \right] \right\} dFo^*. \right. \quad (164)
 \end{aligned}$$

Таким образом, выражения (130) и (164) в совокупности описывают динамику изменения полей влагосодержаний и температур в цилиндре в процессе сушки при малом времени тепловой обработки материала.

Необходимо отметить, что при $\bar{r} = 0$ безразмерные влагосодержание и температура принимают значения, равные бесконечности. Однако по условию задачи в силу физических представлений функции $U(\bar{r}, Fo)$ и $T(\bar{r}, Fo)$ ограничены и не могут быть бесконечно большими. Влагосодержание на оси цилиндра может быть определено по формуле:

$$U(0, Fo) = \frac{u(0, \tau) - u_0}{u_p - u_0} = 1 - 4Bi_m Fo_m \exp\left(-\frac{1}{4Fo_m}\right). \quad (165)$$

Чтобы получить зависимость для расчета температуры на оси цилиндра, преобразуем выражение (136), предварительно разложив функции $I_0(\sqrt{p}R)$ и $I_1(\sqrt{p}R)$ в асимптотический ряд, а функцию $I_0(\sqrt{p}R)$ - в степенной. Такой путь представления функций обусловлен тем, что аргумент $\sqrt{p}R$ бесселевых функций при малых значениях Fo стремится к большой величине. Поэтому разложение в асимптотический ряд позволяет ограничиться только первым членом ряда, поскольку он является наиболее значимым по сравнению с остальными. Разложение модифицированной функции Бесселя первого рода ν -го порядка в

асимптотический ряд имеет вид:

$$I_0(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi z}} l^3 \left(1 - \frac{4v^2 1^2}{1! 8z} + \frac{(4v^2 - 1^2)(4v^2 - 3^2)}{2!(8z)^2} - \dots \right). \quad (166)$$

В соответствии с этим для функций нулевого и первого порядка получаем:

$$I_0(\sqrt{pR}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sqrt{pR}}} l^{\sqrt{pR}} \left(1 + \frac{1}{8\sqrt{pR}} + \frac{9}{128(\sqrt{pR})^2} + \dots \right); \quad (167)$$

$$I_1(\sqrt{pR}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sqrt{pR}}} l^{\sqrt{pR}} \left(1 - \frac{3}{8\sqrt{pR}} - \frac{15}{128(\sqrt{pR})^2} - \dots \right). \quad (168)$$

Отсюда при $\sqrt{pR} \rightarrow \infty$ следует:

$$I_0(\sqrt{pR}) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sqrt{pR}}} e^{\sqrt{pR}}; \quad I_1(\sqrt{pR}) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sqrt{pR}}} e^{\sqrt{pR}}. \quad (169)$$

Разложение функции $I_0(\sqrt{pr})$ в степенной ряд имеет вид:

$$I_0(\sqrt{pr}) = 1 - \frac{1}{2^2} (\sqrt{pr})^2 + \frac{1}{2^2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{pr} \right)^4 \dots, \quad (170)$$

отсюда, в частности, имеем:

$$\lim_{r \rightarrow 0} I_0(\sqrt{pr}) = 1. \quad (171)$$

Подставляя (169) и (171) в выражение (136), получаем:

$$t(r, s) - \frac{t_0}{s} = \frac{(t_c - t_0) \sqrt{2\pi\sqrt{pR}} \exp(-\sqrt{pR})}{s \left(1 + \frac{P}{H} \right)} - \frac{sq(s) \sqrt{2\pi\sqrt{pR}} \exp(-\sqrt{pR})}{s\alpha \left(1 + \frac{\sqrt{P}}{H} \right)}. \quad (172)$$

Осуществив переход из области изображений в область оригиналов, для первого слагаемого правой части (172), запишем:

$$L^{-1}\left[\begin{matrix} 1 \\ \sim \end{matrix}\right] = (t_c - t_0) - 4(t_c - t_0)BiFo \exp\left(-\frac{1}{4Fo}\right). \quad (173)$$

Второе слагаемое правой части (172) переведем в область оригиналов, вновь применив теорему Дюамеля:

$$L^{-1}\left[\begin{matrix} 2 \\ \sim \end{matrix}\right] = \int_0^{Fo} \frac{q(t)}{\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial Fo} \left\{ L^{-1} \left[\frac{\sqrt{2\pi\sqrt{p}R} \exp(-\sqrt{p}R)}{s \left(1 + \frac{\sqrt{p}}{H}\right)} \right] \right\}_{\tau=t} dFo^* + \\ + \frac{q(\tau)}{\alpha} L^{-1} \left[\frac{\sqrt{2\pi\sqrt{p}R} \exp(-\sqrt{p}R)}{s \left(1 + \frac{\sqrt{p}}{H}\right)} \right]_{\tau=0}. \quad (174)$$

Анализируя выражение (173), можно отметить, что при $Fo=0$ второе слагаемое в нем обращается в нуль. Следовательно, обратное преобразование от квадратной скобки, стоящей во втором слагаемом (174), при $\tau=0$ принимает значение, равное единице. Выполнив дифференцирование под знаком интеграла и сделав соответствующие преобразования, окончательное выражение для определения температуры на оси цилиндра запишем в виде:

$$T(0, Fo) = 1 - 4BiFo \exp\left(-\frac{1}{4Fo}\right) + Bi \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \times \\ \times \exp\left[-\frac{1}{4(Fo - Fo^*)}\right] \left(4 - \frac{1}{Fo - Fo^*}\right) dFo^* - q(LuFo). \quad (175)$$

Для определения температуры на поверхности цилиндра преобразуем уравнение (136), полагая $\bar{r}=1$. В этом случае, поделив числитель и знаменатель на $I_0(\sqrt{p}R)$, можно записать, что:

$$t(R, s) - \frac{t_0}{s} = \frac{(t_c - t_0)}{s \left[1 + \frac{\sqrt{p}}{H} \frac{I_1(\sqrt{p}R)}{I_0(\sqrt{p}R)}\right]} - \frac{sq(s)}{s \left[1 + \frac{\sqrt{p}}{H} \frac{I_1(\sqrt{p}R)}{I_0(\sqrt{p}R)}\right]}. \quad (176)$$

Принимая во внимание выражения (167)–(168), для отношения бесселевых функций получим:

$$\frac{I_1(\sqrt{pR})}{I_1(\sqrt{pR})} = \frac{1 - \frac{3}{8\sqrt{pR}} - \frac{15}{128(\sqrt{pR})^2} - \dots}{1 + \frac{1}{8\sqrt{pR}} + \frac{9}{128} + \dots} \approx 1 - \frac{1}{2\sqrt{pl}}. \quad (177)$$

При этом выражение (176) принимает следующий вид:

$$t(R, s) - \frac{t_0}{s} = \frac{(t_c - t_0)}{s \left(1 + \frac{\sqrt{p}}{H} - \frac{1}{2HR}\right)} - \frac{sq(s)}{\alpha s \left(1 + \frac{\sqrt{p}}{H} - \frac{1}{2HR}\right)}. \quad (178)$$

Осуществляя по изложенной ранее процедуре переход от изображения функции к оригиналу с использованием теоремы Дюамеля, окончательно будем иметь:

$$\begin{aligned} T(1, Fo) = & \frac{Bi}{Bi - 0,5} \left\{ 1 - \exp\left[(Bi - 0,5)^2\right] \operatorname{erfc}\left[(Bi - 0,5)Fo\right] \right\} + Bi \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \times \\ & \times \exp\left[(Bi - 0,5)^2(Fo - Fo^*)\right] \left\{ (Bi - 0,5) \operatorname{erfc}\left[(Bi - 0,5)\sqrt{Fo - Fo^*}\right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{\pi(Fo - Fo^*)}} \exp\left[-(Bi - 0,5)^2(Fo - Fo^*)\right] \right\} dFo^*. \quad (179) \end{aligned}$$

Легко видеть, что при отсутствии потока влаги с поверхности цилиндра (т.е. при отсутствии сушки), выражения (175) и (179) переходят в классические решения задачи теплопроводности для неограниченного цилиндра, достаточно хорошо исследованные в монографии А.В. Лыкова [5].

Обобщенные выражения для определения полей влагосодержаний и температур высушиваемого материала

Анализируя выражения (60), (72) и (131), определяющие величину потока влаги с поверхности пластины, цилиндра и сферы, замечаем, что все эти зависимости могут быть представлены одной формулой вида

$$\begin{aligned} q(LuFo) = & \frac{\beta pr^*(u_p - u_0)}{\alpha(t_c - t_0)} \left[\frac{Bi_m}{Bi_m - 0,5\Gamma} \left\{ 1 - \exp\left[LuFo(Bi_m - 0,5\Gamma)^2\right] \right\} \times \right. \\ & \left. \times \operatorname{erfc}\left[(Bi_m - 0,5\Gamma)\sqrt{LuFo}\right] \right] - 1, \quad (180) \end{aligned}$$

где $\Gamma=0, 1, 2$ соответственно для пластины, цилиндра и сферы. Такое представление вносит определенные удобства, поскольку придает алгоритму расчета универсальность: для определения потока влаги с поверхности тел отмеченной геометрической формы необходимо всего лишь одно уравнение, а в каждом соответствующем случае надо лишь выбрать соответствующее данному случаю значение Γ . Аналогичным образом выражения (42), (96) и (145) могут быть также обобщены одной универсальной зависимостью. Эта зависимость имеет вид:

$$T(\bar{r}, Fo) = 1 - q(LuFo) - \sum_{n=1}^{\infty} B_n(\xi) \psi(\mu_n, q, Fo). \quad (181)$$

Здесь безразмерный поток влаги определяется выражением (180), а остальные функции, находящиеся под знаком суммы представляются следующим образом:

$$\psi(\mu_n, q, Fo) = \left[1 + \mu_n^2 \int_0^{Fo} q(LuFo^*) \exp \mu_n^2 Fo^* dFo^* \right] \times \quad (182)$$

$$\times \exp(-\mu_n^2 Fo) - q(LuFo);$$

$$B_n(\xi) = \begin{cases} \frac{2 \sin \mu_n \cos \mu_n \xi}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n}, & \Gamma = 0 \\ \frac{2 Bi I_0(\mu_n \xi)}{I_0(\mu_n) (\mu_n^2 Bi^2)}, & \Gamma = 1 \\ \frac{2 (\sin \mu_n \mu_n \cos \mu_n \sin \mu_n)}{(\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n) \mu_n \xi}, & \Gamma = 2 \end{cases} \quad (183)$$

Таким образом, полученные выражения представляют собой компактную запись решения соответствующих краевых задач теплопроводности для неограниченной пластины, шара и неограниченного цилиндра при влагопереносе с поверхности тел в газовую среду.

В заключение еще раз подчеркнем, что процедура расчета по приведенным выражениям осуществляется быстро и с высокой степенью точности для случая $Fo > 0,1$ $Fo_m < 0,1$. Это ни в коей мере не означает, что для второго проанализированного случая ($Fo_m < 0,1$; $Fo < 0,1$) они перестают быть справедливыми. Дело лишь в том, что с уменьшением числа Фурье резко возрастает число членов бесконечного ряда, которые необходимо учитывать для обеспечения заданной точности расчетов. В

области чисел Фурье $0 \div 10^{-2}$ ряд вообще плохо сходится. В настоящее время известны методы улучшения сходимости рядов Фурье. Используя эти методы, можно преобразовать ряд в (181) и применить это выражение к расчету полей температур в области малых чисел Фурье. Однако, на наш взгляд, более целесообразно в данном случае использовать соответствующие решения, полученные методом интегральных преобразований Лапласа. Эти выражения обладают существенным преимуществом: чем меньше число Фурье, тем выше точность расчетов и меньше время, затрачиваемое на осуществление вычислений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков, А.В. Теоретические основы строительной теплофизики. – Минск: Издательство АН БССР, 1961. - 520 с.
2. Федосов, С.В. Применение методов теории теплопроводности для моделирования процессов конвективной сушки/ С.В. Федосов, В.Н. Кисельников, Т.У Шертаев. – Алма-Ата: Гылым, 1992.- 168 с.
3. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. - М.: Химия, 1980. - 248 с.
4. Сажин, Б.С. Основы техники сушки. – М.: Химия, 1984. - 320 с.
5. Лыков, А.В. Теория теплопроводности.-М.: Высшая школа, 1967.- 600 с.
6. Броунштейн, Б.И. Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах/Б.И. Броунштейн, Г.А. Фишбейн. – Л.: Химия, 1977.- 280 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА	
В.Н. КИСЕЛЬНИКОВА	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	6
Л.Н. Овчинников, С.В. Федосов. Грануляция минеральных удобрений в кипящем слое.....	9
В.Н. Исаев, Е.С. Сливченко, С.В. Федосов. Гидродинамика и процессы переноса в емкостных кристаллизаторах с механическим перемешиванием	32
А.Г. Липин, С.В. Федосов. Моделирование процессов теплопереноса в установке для получения гранулированных водорастворимых полимеров	46
Д.В. Кириллов, А.Г. Липин. Концентрирование и сушка трехкомпонентных систем полимер-неорганическая соль-вода	79
А.С. Кувшинова, А.Г. Липин. Моделирование процесса агломерирования дисперсных материалов в тарельчатом грануляторе	95
О.С. Каленова, А.Г. Липин, К.В. Почивалов. Моделирование процессов растворения полимера и удаления растворителя из системы полимер-растворитель-вода.....	110
С.В. Федосов. Взаимосвязанный перенос теплоты и массы вещества в процессах сушки.....	122

Научное издание

Авторский коллектив: Исаев В.Н., Каленова О.С., Кириллов Д.В.,
Кувшинова А.С., Липин А.Г., Овчинников Л.Н., Почивалов К.В.,
Сливченко Е.С., Федосов С.В.

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ И
МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В
ГЕТЕРОФАЗНЫХ СРЕДАХ**

Монография

Ответственный за выпуск А.Г. Липин

Подписано в печать 30.05.2009. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага писчая.
Усл.печ. л. 9,53. Уч.-изд-л. 10,58. Тираж 100 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический
университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры Экономики и
финансов

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7