



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ХЕЙФЕЦ ЛЮДВИГ ИШНЕВИЧ
ЛАЗОРЯК БОГДАН ИОСИПОВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
VK.COM/TEACHINMSU.



БЛАГОДАРИМ ЗА ОЦИФРОВКУ КОНСПЕКТА

СТУДЕНТА ХИМФАКА МГУ
КОМАРОВА АРСЕНИЯ ИГОРЕВИЧА

Содержание

| | |
|--|-----------|
| Лекция 1. Химическое производство | 6 |
| Исходное сырье | 6 |
| Энергетические ресурсы химических производств | 8 |
| Вода в химических производствах | 8 |
| Схемы связи сырья и конечных продуктов | 9 |
| Лекция 2. Структура промышленного комплекса | 12 |
| Схема производства аммиака | 13 |
| Основные компоненты химико-технологической системы | 14 |
| Лекция 3. Введение в теоретические основы химической технологии | 15 |
| Цели и задачи курса | 15 |
| Основные понятия термодинамики | 15 |
| Лекция 4. Генерация энтропии | 17 |
| Цикл Карно | 17 |
| Эксперимент Джоуля-Томпсона | 18 |
| Квалифицированная энергия | 18 |
| Принцип локального равновесия | 19 |
| Уравнение баланса энтропии | 20 |
| Энергопреобразующие устройства | 21 |
| Лекция 5. Энергопреобразующие условия | 22 |
| Примеры энергопреобразующих устройств | 22 |
| Реальные энергопреобразующие устройства | 24 |
| Лекция 6. Эксергетический анализ | 26 |
| Исходные приближения | 26 |
| Интегральные уравнения баланса | 27 |
| Лекция 7. Макрокинетический анализ | 29 |
| Вводные понятия макрокинетического анализа | 29 |
| Последовательные стадии | 29 |
| Параллельные стадии | 31 |
| Лекция 8. Элементы теории горения | 33 |
| Вводные замечания | 33 |
| Эффект Махе | 34 |
| Диффузионное горение | 36 |
| Медленное горение | 39 |
| Ударная волна | 40 |
| Детонационная волна | 41 |
| Пограничный слой | 42 |
| Задача о гидродинамическом пограничном слое | 42 |

| | |
|---|-----------|
| Лекция 9. Диффузионные модели в химической технологии | 46 |
| Конвективная диффузия | 46 |
| Теория Тейлора | 47 |
| Диффузионный пограничный слой | 49 |
| Лекция 10. Е и I-кривые | 51 |
| Теория Данквертса | 51 |
| Реакторы идеального вытеснения и перемешивания | 52 |
| Экспериментальные методы определения Е- и I-кривых | 54 |
| Масштабный эффект | 55 |
| Эффективность стационарного теплообменного аппарата | 56 |
| Лекция 11. Движение сплошной среды | 59 |
| Понятие сплошной среды | 59 |
| Тензор напряжений | 60 |
| Закон сохранения массы | 60 |
| Закон сохранения импульса | 61 |
| Уравнение Бернулли и формула Торричели | 62 |
| Уравнение звуковой волны | 63 |
| Лекция 12. Вязкая жидкость | 66 |
| Повторение: уравнение Навье-Стокса | 66 |
| Движение вязкой жидкости в плоской щели | 67 |
| Движение вязкой жидкости в цилиндрической трубе | 68 |
| Коэффициент сопротивления | 68 |
| Лекция 13. Основные понятия материаловедения | 70 |
| Тензоры напряжений и деформации | 70 |
| Разрушение материалов | 73 |
| Лекция 14. Синтез-газ. Производство аммиака | 75 |
| Производство и применение синтез-газа | 75 |
| Производство аммиака | 75 |
| Роль аммиака в промышленности | 78 |
| Азотная кислота | 78 |
| Лекция 15. Производство серной кислоты | 80 |
| Лекция 16. Производство фосфорной кислоты | 84 |
| Лекция 17. Первичная переработка нефти | 88 |
| Подготовка нефти к первичной переработке | 88 |
| Первичная переработка нефти | 89 |
| Схема первичной переработки нефти | 89 |
| Принцип работы ректификационной колонны | 90 |

| | |
|--|------------|
| Лекция 18. Вторичная переработка нефти | 92 |
| Термические процессы | 92 |
| Пиролиз бензина | 92 |
| Термокаталитические процессы | 93 |
| Прочие процессы | 95 |
| Основные полимеры, получаемые из нефти | 96 |
| Лекция 19. Волокна | 97 |
| Композиционные материалы | 100 |
| Получение волокон | 102 |
| Лекция 20. Композиционные материалы | 105 |
| Лекция 21. Стекла. Цемент | 108 |
| Стекла | 108 |
| Цемент | 109 |
| Лекция 22. Экономические показатели эффективности действующих производств и инвестиционных проектов | 111 |
| Экономические показатели эффективности действующих производств . . . | 111 |
| Экономические показатели эффективности инвестиционных проектов . . . | 113 |

Лекция 1. Химическое производство

Химическое производство – совокупность процессов переработки сырья в нужные продукты с использованием химических превращений, осуществляемых в предназначенных для этого машинах и аппаратах.

Химико-технологический процесс – последовательность химических и физико-химических процессов целенаправленной переработки исходных веществ в продукт.

Ключевые стадии химического производства

- Подготовка сырья
- Переработка сырья
- Выделение основного продукта
- Очистка и утилизация отходов

Основные элементы химического производства

- Исходное сырье
- Материалы
- Энергия
- Вода
- Система управления

Исходное сырье

Источники сырья

- Природное сырье:
 - 1) Минеральное сырье: рудное (породы, содержащие металлы), нерудное (породы, содержащие соли), горючее (углеродсодержащие).
 - 2) Воздух, вода
 - 3) Растительное сырье
 - 4) Животное сырье
- Полупродукты: продукты других производств (например, аммиак, метanol)
- Вторичное сырье: отходы производства или отходы потребления

Природное сырье

Самые обширные технологические производства базируются на восьми элементах таблицы Менделеева, содержание которых в земной коре больше 1%. Это кислород, азот, алюминий, железо, кальций, натрий, магний, калий. Содержание других элементов в земной коре ограничено, и это является одним из естественных ограничений в развитии технологий. Более того, **человек нерационально извлекает**

из природного сырья нужные химические элементы. Так, железа из руды извлекается всего 25-30%, остальная часть выбрасывается. Это обстоятельство объясняет технологический кризис химических производств: нужны новые технологии, которые позволяют человеку более рационально использовать природное сырье. Другая проблема современной химической технологии – это **низкий процент рециклизации**, т.е. процент металла (или другого целевого соединения), который возвращается из отходов потребления или отходов производства обратно в промышленный цикл.

Со временем качество сырья ухудшается: меняется химический состав, приходится осваивать новые месторождения, из которых сложнее извлечь сырье (например, нефть начинают добывать в море, а это существенно сложнее, чем на суше).

Полупродукты

Это сырьевые ресурсы из продуктов или промежуточных продуктов других химических производств.

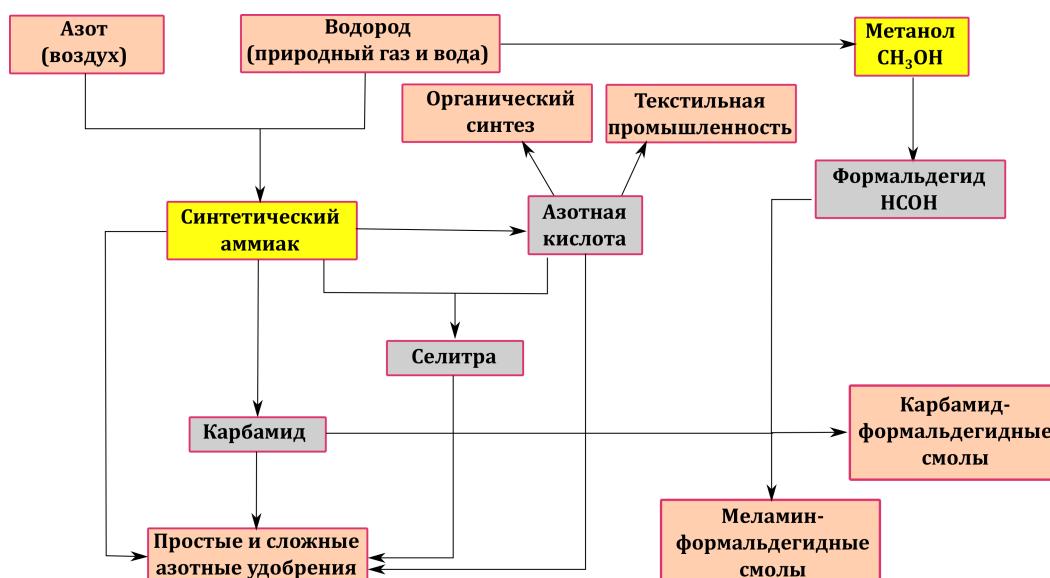


Рис. 1. Полупродукты на примере аммиака и метанола

Водород синтезируют из метана и воды. Азот получают из воздуха. Из полученных азота и водорода производят аммиак – важнейший полупродукт в химическом производстве. Из аммиака и углекислого газа получают карбамид, азотную кислоту и селитру, а также азотные удобрения. Кроме этого из водорода, углекислого газа или CO производят метанол, из которого синтезируют формальдегид. Из карбамида и формальдегида получают материалы: карбамид-формальдегидные смолы и меламин-формальдегидные смолы.

Энергетические ресурсы химических производств

При проведении химических процессов энергия затрачивается на осуществление химических превращений, на подготовку сырья, на выделение продукта, на транспортировку продуктов и вспомогательных материалов, на сжатие газов и т.д. Больше всего энергии расходуется в тепло- и массообменных процессах, в химических реакторах.

Наиболее энергоемкими химико-технологическими производствами являются: **получение волокон, получение аммиака, получение полимеров** (проводят крекинг легкого бензина, полученные фракции С2, С3, С4 и т.д. необходимо разделить, на что расходуется много энергии), **получение каустической соды**.

Большая часть энергии получается сжиганием углеродсодержащего топлива. Основные источники энергии – это полезные ископаемые: торф, горючие сланцы, каменные и бурье угли, нефть, природный газ, природные битумы. Полезные ископаемые – это всего 0,02% углерода в земной коре, основная часть >99% углерода находится в виде карбонатов.

Также используют гидроэнергию, ядерную энергию, энергию ветра.

Более 90% нефти расходуется как топливо, и только 10% идет на химическую переработку. **Такой расход является очень нерациональным и расточительным.**

Для оценки энергетических эквивалентов полезных ископаемых их удельные энергоемкости сравнивают с условным топливом, теплота сгорания 1 кг условного топлива равна 29,3 МДж.

Вода в химических производствах

Водные ресурсы земли очень обширны: мировой океан, ледники, реки, атмосферная влага, грунтовые воды. В то же время человечество ежегодно тратит 7 млрд. т. воды, расход воды в промышленности достаточно велик 50-130 м³ на 1 тонну продукции. 85-90% воды используется в производственных циклах многократно и без выбросов в окружающую среду.

Вода в технологии может служить для охлаждения (не соприкасается с материальными потоками) – охлаждающая вода. Технологическая вода – вода, используемая для растворения, фильтрации и т.д., т.е. соприкасается с материальными потоками. Такая вода нуждается в последующей очистке. Энергетическая вода - рабочее тело для передачи теплоты (например, нагревают при помощи пара). Наконец, вода может быть непосредственным участником синтеза (производство водорода, например).

Природная вода всегда содержит соли, органические соединения (гумус), взвеси, коллоидные частицы, микроорганизмы, растворенные газы. Воду для промышленности предварительно подготавливают. Ее отстаивают для осаждения крупных частиц, умягчают, обессоливают и дегазируют. Используют и другие способы очистки: коагулация, хлорирование, дистилляция, вымораживания и т.д.

Схемы связи сырья и конечных продуктов

Самые многотоннажные химические продукты (в мире): **карбамид (180 млн.т), серная кислота, этилен, аммиак.**

Самые многотоннажные материалы: древесина, пластики.

Базовые вещества производят всего из 10 видов сырья.

- 1) Вода.
- 2) Воздух. Из воздуха получают кислород и азот
- 3) Природный газ (метан). Из природного газа получают углекислый газ и водород
- 4) Нефть
- 5) Сера (а также пирит). Из серы получают серную кислоту, большая часть которой идет на удобрения
- 6) Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Получение железа, сплавов
- 7) Al_2O_3 . Получение Al
- 8) CaCO_3 , CaSiO_3 . Получение конструкционных материалов, цемента
- 9) KCl для удобрений (калийное сырье)
- 10) SiO_2 строительный материал
- 11) Фосфорное сырье. Апатиты $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$

Из этих 10 видов сырья получают около 20 базовых веществ, из них порядка 300 интермедиаторов, из которых в дальнейшем продукты химической промышленности. В курсе технологии мы рассмотрим связи сырья с конечными продуктами химической промышленности через базовые вещества и интермедиаторы. Рассмотрим важнейшие схемы связи производств.

На рис 2 представлена схема связи неорганических производств. Из природного газа, воды и воздуха получают аммиак и углекислый газ в качестве побочного продукта, который не выбрасывается. Он здесь же используется в производстве карбамида из углекислого газа и аммиака. Из аммиака получают азотную кислоту, для этого также нужна вода в качестве сырья. Из азотной кислоты, апатитов (фосфорное сырье) и хлорида калия (калийное сырье) получают удобрение азофоску. Из аммиака и азотной кислоты производят аммиачную селитру (AC). Из карбамида и аммиачной селитры производят карбамид аммиачную селитру (KAC).

На рис 3 представлена схема связи органических производств. Из природного газа получают карбамид, из которого синтезируют меламин. Из природного газа синтезируют метанол, который окисляют до формальдегида. Из этих интермедиаторов получают карбамид-формальдегидные смолы и меламин-формальдегидные смолы.

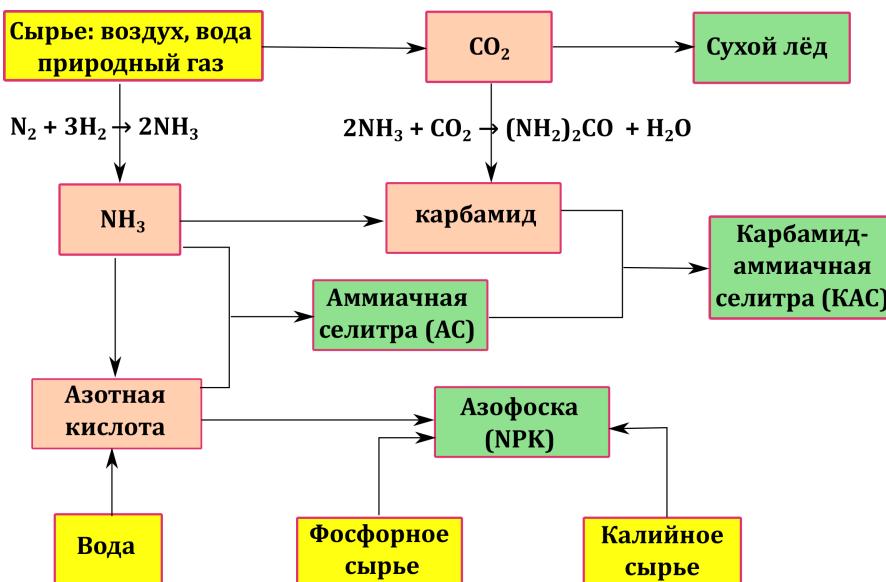


Рис. 2. Схема связи неорганических производств

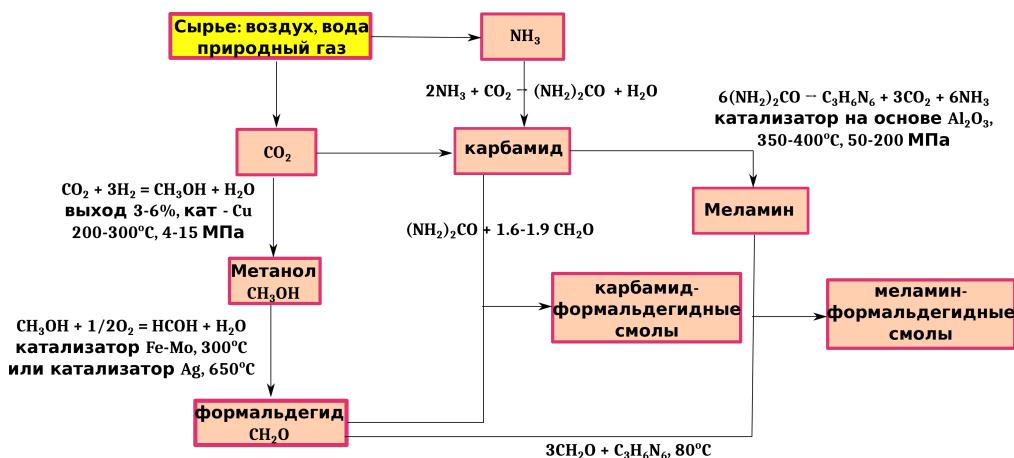


Рис. 3. Схема связи органических производств

На рис 4 представлена схема производства минеральных удобрений. Из природного газа, воздуха и воды получают аммиак, последний идет на производство азотной кислоты. Из серосодержащего сырья получают серную кислоту. Действием серной кислоты на апатиты (фосфорсодержащие сырье) получают фосфорную кислоту. Из аммиака, фосфорной кислоты, азотной кислоты и калийных солей производят простые и сложные удобрения.

На рис 5 представлена структура нефтехимического комплекса. Исходная нефть проходит первичную переработку (фракционная перегонка), где разделяется на "жирные газы": пропан и бутан, бензин, керосин, дизельное топливо, мазут.

Отогнанный бензин непригоден для использования в двигателях внутреннего сгорания и проходит вторичную переработку. Из бензина выделяют легкую фракцию (т.кип до 85°C), которая идет на пиролиз для синтеза этилена, пропилена для производства полимеров: полипропилен, полиэтилен и т.д. Тяжелая фракция бензина

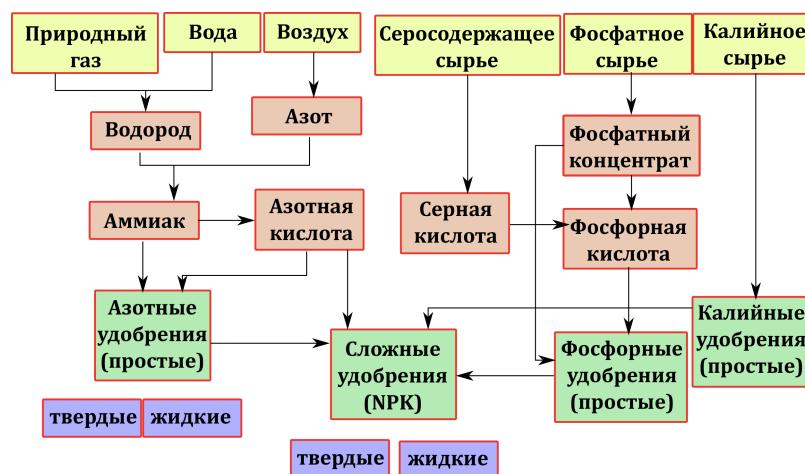


Рис. 4. Схема производства минеральных удобрений

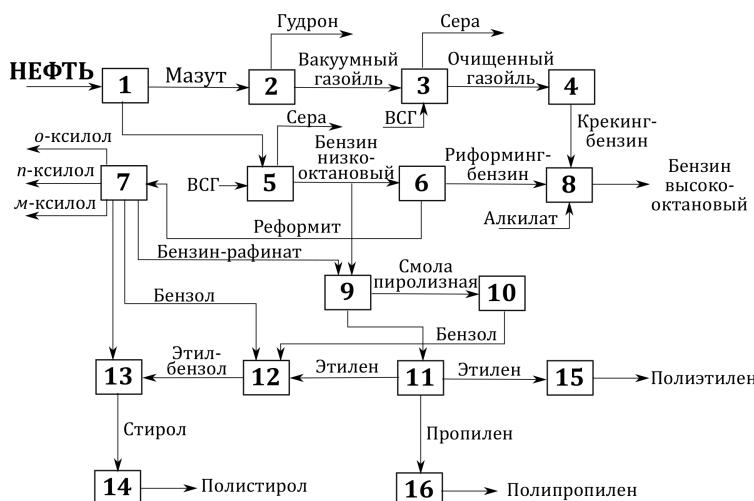


Рис. 5. Структура нефтехимического комплекса. 1 - первичная переработка нефти (в установках АВТ); 2 – вакуумная переработка нефти (в установках ВТ); 3 – гидроочистка вакуумного газойля; 4 – каталитический крекинг газойля; 5 – гидроочистка бензина; 6 – риформинг бензина; 7 – разделение риформата; 8 – компаундингование(смешение); 9 - пиролиз бензина; 10 – переработка пиролизной смолы; 11 – разделение газа пиролиза; 12 – алкилирование бензола; 13 – производство стирола; 14 – производство полистирола; 15 – производство полиэтилена; 16 – производство полипропилена; ВСГ – водородсодержащий газ;

(т.кип 85-180°C) проходит риформинг (изомеризация) для повышения октанового числа и используется как топливо в двигателях внутреннего сгорания. Фракция риформинга еще используется для производства производных бензола: стирол, полистирол.

Остаток после перегонки, мазут (около 50%), разделяется на гудрон и вакуумный газойль, последний проходит каталитический крекинг. После разделения продуктов получают высокооктановый бензин, керосин, дизельное топливо.

Лекция 2. Структура промышленного комплекса

Химико-технологические системы составлены из единичных аппаратов, которые объединяются в узлы. Узлы объединяются в цеха, из цехов формируется производство. Таким образом, производство строится из простых единиц, которые объединяются в сложные.

Простые единицы объединяются в узлы разными способами. Это может быть последовательное соединение, параллельное соединение, рецикл, байпас и т.д (рис 6).

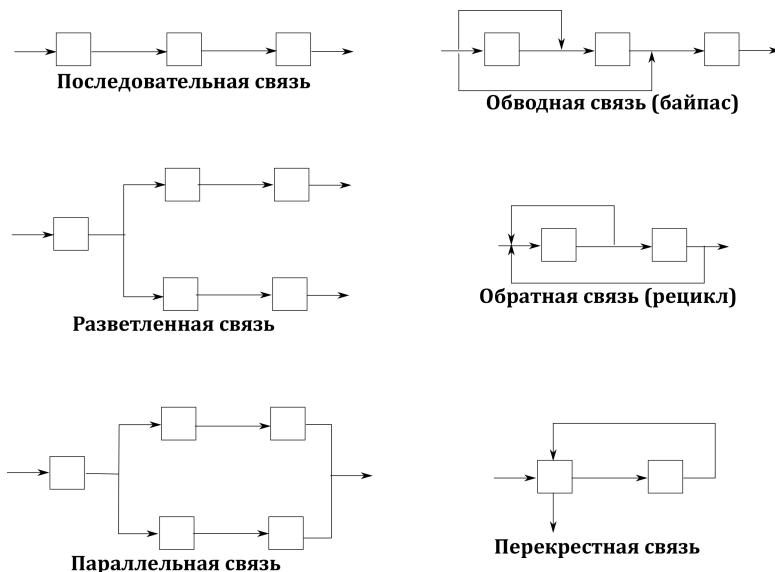


Рис. 6. Способы соединения единичных аппаратов в узлы

Оптимизация производства осуществляется по разным направлениям: максимальная прибыль, максимальное качество, максимальная производительность, минимальные энергозатраты, непрерывность производства, автоматизация, безотходность.

Схема производства аммиака

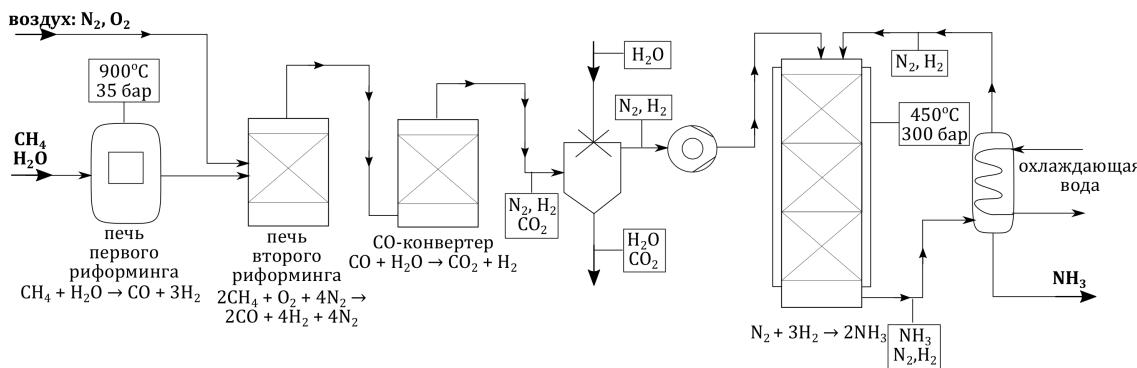


Рис. 7. Производство аммиака

Метан из природного газа и вода проходят первичный риформинг, где частично происходит синтез водорода. Далее смесь проходит вторичный риформинг, где также происходит синтез водорода. В эту же печь подается воздух, кислород окисляет метан с сильным экзотермическим эффектом (дополнительный нагрев смеси). Условия подбирают таким образом, чтобы кислород полностью израсходовался на окисление и, таким образом, предварительное выделение азота из воздуха не требуется. CO является каталитическим ядом и его нужно удалять из смеси. Технологически это делают окислением CO до CO₂ и последующим растворением в водном растворе амина. После отделения CO в виде CO₂ смесь азота и водорода сжимается и попадает в реактор, где на катализаторе протекает синтез аммиака. Смесь водорода, азота, аммиака попадает в холодильник, где при охлаждении аммиак конденсируется и отделяется от смеси. Оставшиеся после отделения аммиака газы (N₂ и H₂) обратно возвращаются в реактор (т.е. делают рецикл). Здесь не учтено, что воздух содержит также инертные газы, и они из производства не удаляются. Поэтому после большого количества циклов смесь N₂ и H₂ насыщается инертными газами. Проблема удаления инертных газов из производства не решена, поэтому еженедельно все газы из реактора стравливаются (удаляются в атмосферу), и производство начинается заново.

Основные компоненты химико-технологической системы

| | | |
|--|--|---|
| Механические и гидродинамические (нет изменения фазового и химического составов) | Перемещение, отделение примесей механическими способами, изменение формы размера материала, объединение и разделение потоков | Дробилки, грануляторы, смесители, делители, сепараторы, фильтры, каплеотделители, циклоны, турбулизаторы, компрессоры, насосы, трубопроводы, конвейеры, фильтры, флотаторы, отстойники, центрифуги |
| Теплообменные (нет изменения химического состава) | Изменение температуры и теплосодержания потока, перевод в другое фазовое состояние | Теплообменники, сушилки, увлажнители, холодильники, испарители, конденсаторы, кристаллизаторы, печи |
| Массообменные (нет изменения химического состава) | Межфазный перенос компонентов, изменение компонентного состава потоков без химических превращений | Дистилляторы, абсорбера, адсорбера, ректификационные колонны, сушилки, экстракторы, кристаллизаторы, выпарные колонны, перегонка, растворение, обогащение, мембранные разделения |
| Реакционные (изменение химического состава) | Реализация химических превращений | Химические реакторы: гомо- и гетерогенные, ферментеры (биокатализ) |
| Энергетические | Преобразование энергии и получение энергоносителей | Турбины, генераторы, приводы для механической энергии, котлы-utiлизаторы |
| Контроля и управления | Измерение состояния потоков, контролирование состояния аппаратов и машин, управление процессами | Датчики (температуры, давления, расхода, состава), исполнительные механизмы (вентили, задвижки, выключатели), преобразователи сигналов, системы автоматического регулирования, информационные и вычислительные устройства |

Лекция 3. Введение в теоретические основы химической технологии

Цели и задачи курса

В курсе "Теоретические основы химической технологии" мы будем изучать потоки вещества, энергии и законы, по которым изменяются и преобразуются эти потоки. Важный вопрос, который рассматривается в курсе – это как оценить эффективность технологии. Понятно, что в любом технологическом процессе лежит некоторое преобразование потока вещества или энергии в другие потоки вещества или энергии. То, насколько полно или результативно происходят эти преобразования, и будет характеризовать эффективность технологии.

Основные разделы курса "Теоретические основы химической технологии":

- 1) **Эксергетический анализ:** оценка эффективности технологических схем, минимизация потерь эксергии
- 2) **Макрокинетический анализ:** установление взаимосвязи скоростей химических и фазовых превращений и процессов переноса энергии и массы
- 3) **Модели движения жидких и газовых масс:** оптимизация структуры потоков жидкых и газовых масс в технологических аппаратах с целью повышения эффективности химических и фазовых превращений, снижение гидродинамического сопротивления
- 4) **Теория химических реакторов:** повышение эффективности технологических аппаратов, решение проблемы масштабного перехода (размерный эффект)
- 5) **Элементы материаловедения:** на всех этапах теоретического исследования применяется математическое моделирование, методами которого осуществляется качественный и количественный анализ математических моделей реакционной аппаратуры и технологической схемы в целом.

Прежде чем приступить к детальному рассмотрению этих разделов, полезно вспомнить основные понятия термодинамики.

Основные понятия термодинамики

Химико-технологические системы (ХТС), как и любые системы, классифицируются на *изолированные* (нет никакого обмена с окружающей средой), *замкнутые* (обмен энергией с окружающей средой) и *открытые* (обмен и энергией, и веществом с окружающей средой).

"Нулевое" начало термодинамики: существует функция состояния – температура, равенство температур во всех точках есть условие термического равновесия двух тел или двух частей одного тела.

Для измерения температуры используют *термометры*. Некоторая характеристика термометра определенным образом зависит от температуры (например, величина столбика ртути в градуснике). В момент термического равновесия термометра и тела, для которого определяют температуру, это характеристика остается постоянной и однозначно характеризует температуру системы.

Поскольку в основе работы всех термометров лежит некоторое вещество (тот же ртутный градусник), то у всех термометров есть ограниченный температурный интервал, в котором они могут работать. Самая низкая из возможных достижимых температур, которую можно измерить, называется *абсолютным нулем температур*.

Стоит отметить, что термическое равновесие – необходимое, но недостаточное условие термодинамического равновесия. Термодинамическое равновесие включает помимо постоянства температуры еще и механическое, и фазовое равновесия.

Первое начало термодинамики: Количество теплоты, переданное системе, идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы над внешними телами.

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1)$$

Поскольку обычно в технологии так и есть, что система получает теплоту извне и совершает работу над внешними телами, то в этих ситуациях для удобства δQ и δW имеют знак "+".

Закон выражает эквивалентность теплоты и работы.

Обратимые процессы – это процессы, которые могут происходить как в прямом, так и в обратном направлении через одни и те же промежуточные состояния. Если обратимый процесс осуществить в обратном направлении, рабочее тело и окружающая среда вернутся в исходные состояния без изменений.

О критерии обратимости говорится во втором начале термодинамики.

Второе начало термодинамики: при обратимом процессе

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2)$$

Для необратимого процесса второе начало термодинамики записывается в виде неравенства Клаузиуса:

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \Delta S = \Delta_{in}S + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (3)$$

Величина $\Delta_{in}S$ называется **возникновением энтропии**.

Гиббс объединил первый и второй законы термодинамики в виде фундаментального уравнения Гиббса. Согласно этому уравнению, энтропия – это функция состояния, которая зависит от внутренней энергии, объема и состава ХТС.

$$TdS = pdV + dU - \sum_k \mu_k dc_k \quad (4)$$

Таким образом, $S = f(V, U, c_k)$. Для простых (однородных) систем $S = f(V, U)$.

Лекция 4. Генерация энтропии

Цикл Карно

Цикл Карно, реализуемый в машине Карно, является примером обратимого циклического процесса.

Цикл Карно (рис. 8) состоит из двух изотерм и двух адиабат. Рабочим телом служит идеальный газ.

Процесс 1-2 изотермическое расширение, на протяжении процесса рабочее тело контактирует с нагревателем, температура которого T_1 . От нагревателя газ получает теплоту Q_1 , которая расходуется на совершение работы, поскольку, если $dU = 0$, то по первому закону термодинамики $\delta Q_1 = \delta W$. Поскольку процесс изотермический и обратимый, то по второму закону термодинамики $\Delta S = \frac{Q_1}{T_1}$.

Процесс 2-3 адиабатическое расширение, за счет внутренней энергии рабочее тело совершает работу и понижает свою температуру. Энтропия системы не изменяется

Процесс 3-4 изотермическое сжатие, на протяжении процесса рабочее тело контактирует с холодильником, температура которого T_2 . Рабочее тело передает теплоту Q_2 холодильнику вследствие того, что над телом совершается работа извне. По второму закону термодинамики $\Delta S = -\frac{Q_2}{T_2}$.

Процесс 4-1 адиабатическое сжатие, рабочее тело изолируют и сдавливают извне, в результате его внутренняя энергия и температура увеличиваются. Энтропия системы не изменяется.

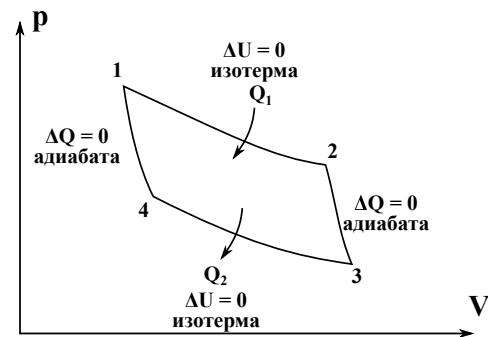
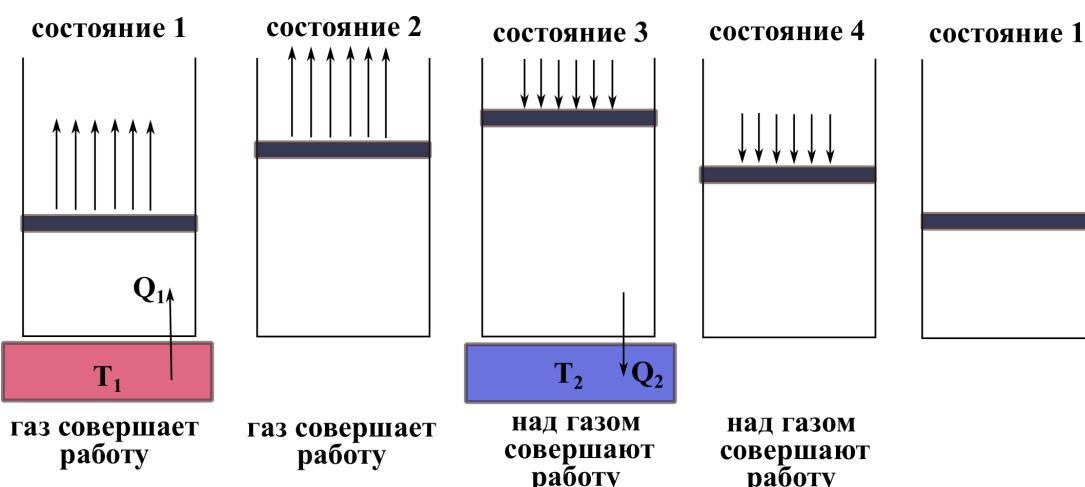


Рис. 8. Цикл Карно



Поскольку суммарное изменение энтропии в циклическом обратимом процессе равно 0, то $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_2} = 0$. Или $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$.

КПД машины Карно вычисляется по формуле $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Квазистатический процесс – это процесс, состоящий из непрерывно следующих друг за другом состояний, в которых термодинамические параметры за время наблюдения не меняются (состояния близкие к равновесным состояниям). Квазистатические процессы возникают под действием бесконечно малой движущей силы (разность температур, разность потенциалов и т.д.). Как следствие, это очень медленные процессы. Квазистатичность является необходимым условием обратимости процесса. Если в системе возникают большие движущие силы, то это неизбежно приводит к появлению диссипативных структур, которые делают процесс необратимым и $\Delta_{in}S > 0$.

Эксперимент Джоуля-Томпсона

Не все квазистатические процессы обратимы. Примером квазистатического процесса, который при этом является необратимым, является эксперимент Джоуля-Томпсона (рис. 9). Суть эксперимента: через пористую пробку медленно фильтруется газ в адиабатических условиях.

При продавливании газа (дресселирование) в этом эксперименте оказывается, что температура газа на выходе изменяется (как правило, уменьшается). На входе и выходе имеем разные параметры газа (T, p, V), следовательно, функция состояния энтропия системы изменяется.

Процесс является квазистатическим, поскольку его можно проводить достаточно медленно. В то же время, дресселирование необратимо, о чем свидетельствует возникновение энтропии. Основная причина, по которой происходит изменение температуры, это неидеальность газа в этом эксперименте.



Рис. 9. Эксперимент Джоуля-Томпсона

Квалифицированная энергия

Квалифицированная энергия – энергия, поток которой не сопряжен с потоком энтропии (электрическая энергия, механическая энергия).

Неквалифицированная энергия – энергия, поток которой сопряжен с потоком энтропии (тепло, химическая энергия – энталпия, излучение).

То, что тепловое излучение сопряжено с внесением энтропии, очевидно из второго закона термодинамики. Химическая энергия (определенная из энталпий реагирующих веществ и продуктов) также сопряжена с энтропией, поскольку внесение любого вещества в систему повышает её энтропию.

Квалифицированные виды энергии гораздо предпочтительнее для ХТС. Во-первых, их можно перевести почти полностью как в квалифицированные (электродвигатель, электрогенератор), так и в неквалифицированные виды энергий (электронагреватель). Во-вторых, одно из главных условий существования любой ХТС – это **стационарность**, т.е. ХТС не меняет в течение длительного времени свои состав, входные и выходные параметры. Если условие стационарности нарушено, то на выходе состав продукта будет все время меняться, что с точки зрения технологии неприемлемо. Энтропия, которая поступает в систему (вещество, тепловое излучение, генерация энтропия для необратимых процессов), должна быть выведена из системы для выполнения условия стационарности.

Принцип локального равновесия

Принцип локального равновесия: любую макроскопическую сильноожатую систему можно разбить на более маленькие макроскопические части, в которых устанавливается термодинамическое равновесие. Поэтому для этих локальных макроскопических частей можно применять уравнения термодинамики, моделируя химико-технологические процессы.

Рассмотрим некоторое макроскопическое тело (рис 10). По принципу локального равновесия разобьем это тело на маленькие подсистемы, в которых установились термодинамические параметры, включая температуру. Пусть тело обменивается с окружающей средой теплотой. Потоки тепла Q_i входят через поверхности отдельных частей, температура которых T_i . Энтропия, которая сопряжена с потоком тепла, вычисляется по второму закону термодинамики, и для всего тела будет определяться суммой потоков энтропии по всем макроскопическим частицам либо поверхностным интегралом по поверхности. К этой сумме нужно будет добавить генерацию энтропии $\Delta_{in}S$ – добавку, обусловленную неравновесностью процесса.

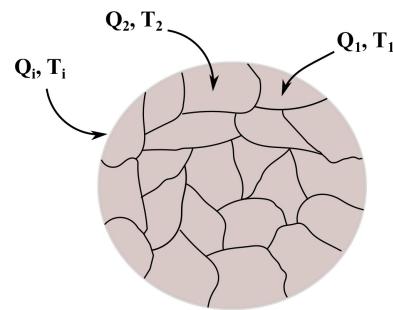


Рис. 10. Принцип локального равновесия

$$\Delta S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + \Delta_{in}S \quad (5)$$

Рассмотрим теплообмен между двумя телами. Пусть тело 1 с температурой T_1 отдает телу 2 с температурой T_2 количество теплоты Q . Тогда по условию обратимости процесса запишем.

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = 0$$

Или $T_1 = T_2$. Таким образом, условие обратимого теплообмена: равенство температур двух тел. Для осуществления обратимого теплообмена между телами с разными температурами следует воспользоваться циклом Карно.

Уравнение баланса энтропии

Энтропия – экстенсивное свойство системы, т.е. она аддитивна и представляет собой сумму энтропий составляющих частей (такими же свойствами обладают энтропия, масса, энтальпия, энергия Гиббса и т.д.)

Рассмотрим некоторую экстенсивную величину A , характеризующую некоторое тело объемом V , ограниченное замкнутой поверхностью Σ . Скорость изменения количества свойства A в объеме тела ($\frac{dA}{dt}$) равна скорости поступления этого свойства извне в виде локальных потоков \vec{J}_A через элементы поверхности $d\Sigma$ плюс скорость его генерации или исчезновения внутри тела $\dot{\sigma}_A$. Отсюда можно получить уравнение баланса:



$$\frac{dA}{dt} = - \int_{\Sigma} \vec{J}_A(\vec{n} d\Sigma) + \dot{\sigma}_A \quad (6)$$

Скорость генерации внутри тела определяется вкладами всех локальных источников внутри тела:

$$\dot{\sigma}_A = \int_V \tilde{\sigma}_A dV \quad (7)$$

Запишем аналогичное уравнение для энтропии:

$$\frac{dS}{dt} = - \int_{\Sigma} \vec{J}_S(\vec{n} d\Sigma) + \dot{\sigma}_S \quad (8)$$

$$\dot{\sigma}_S = \int_V \tilde{\sigma}_S dV \quad (9)$$

Если проинтегрировать последнее уравнение еще и по времени, то получится, что **изменение энтропии складывается из результирующего потока энтропии и результирующей генерации энтропии.**

В обратимых стационарных ХТС и результирующий поток энтропии, и результирующая генерация энтропии равны 0.

В необратимых стационарных ХТС результирующий поток энтропии должен быть равен результирующей генерации энтропии (с обратным знаком), т.е. вывод энтропии из системы должен быть больше ввода на величину генерации энтропии (поэтому выбран знак «минус» перед потоками).

Энергопреобразующие устройства

Энергопреобразующие устройства
(ЭПУ) – устройства, которые преобразуют одни формы энергии в другие. Наиболее важны ЭПУ, которые переводят неквалифицированные формы энергии в квалифицированные.

Рассмотрим идеальное ЭПУ: все процессы обратимы, $\dot{\sigma}_S = 0$.

Пусть на входе в ЭПУ поступает поток неквалифицированной энергии \dot{E}_{in} и сопряженный с ней поток энтропии \dot{S}_{in} . На выходе получаем квалифицированную энергию в виде механической работы \dot{W} , поток тепловой энергии \dot{Q}_{out} и сопряженный с ней поток энтропии \dot{S}_{out} .

Запишем баланс энергии: $\dot{E}_{in} = \dot{W} + \dot{Q}_{out}$.

Запишем баланс энтропии: $\dot{S}_{in} = \dot{S}_{out} = \frac{\dot{Q}_{out}}{T_0}$

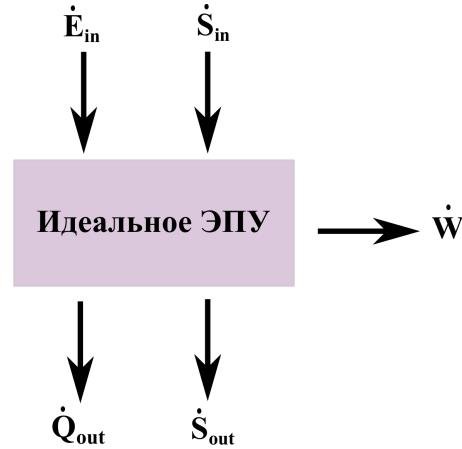
Отсюда предельная эффективность, исходя из предположения о идеальности ЭПУ достигается:

$$\eta = \frac{\dot{W}}{\dot{E}_{in}} = 1 - \frac{T_0 \dot{S}_{in}}{\dot{E}_{in}} \quad (10)$$

Если на входе подается квалифицированная энергия без сопряженного потока энтропии, то предельная эффективность равна 1. Именно поэтому энергию стараются хранить и использовать именно в формах квалифицированной энергии.

Примером идеального ЭПУ служит машина Карно, для которой уже было получено уравнение для предельной эффективности T – температура термостата, T_0 – температура окружающей среды:

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (11)$$



Лекция 5. Энергопреобразующие условия

Примеры энергопреобразующих устройств

Фотоэлектрический преобразователь (ФЭП) обладает поверхностью, которая поглощает солнечное излучение с температурой 5800 К, и преобразует его в электрическую энергию. Предположим, что ФЭП является идеальным ЭПУ.

Поток энергии согласно уравнению Стефана-Больцмана равен $\dot{E}_{in} = \alpha T^4$, где α – коэффициент пропорциональности, включает константу Стефана-Больцмана с поправкой на рассеяние солнечного излучения.

Поток сопряженной энтропии $\dot{S}_{in} = \frac{4}{3}\alpha T^3$ (без доказательства).

Согласно уравнению 10, получим $\eta = 1 - \frac{T_0 \dot{S}_{in}}{\dot{E}_{in}} = 1 - \frac{4T_0}{3T} = 1 - \frac{4 \cdot 5800}{3 \cdot 290} = 0.93$.

Топливный элемент преобразует поток энталпии в поток электрической энергии. Часто в качестве топливного элемента используют гальванические элементы или проводят сжигание ископаемого топлива. Гальванические элементы предпочтительнее, поскольку там можно разделить процессы окисления и восстановления пространственно.

Рассмотрим в качестве примера воздушно-водородный топливный элемент с щелочным электролитом.

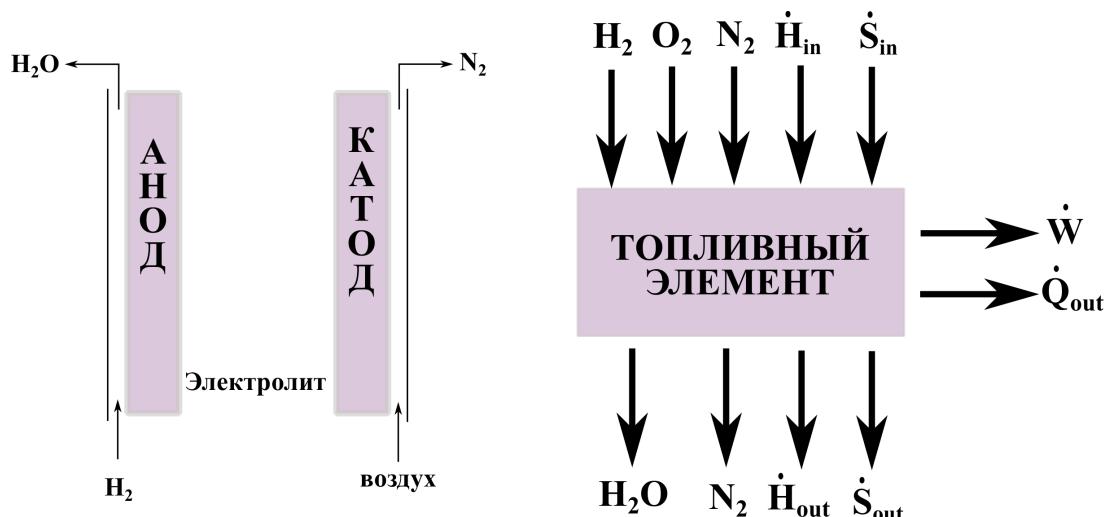
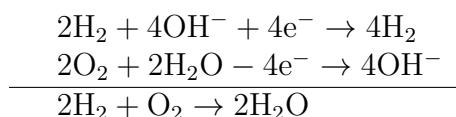


Рис. 11. Воздушно-водородный топливный элемент с щелочным электролитом

Элемент представляет собой гальванический элемент, в котором на анодную часть подается поток водорода, а на катодную часть – поток воздуха. Образовавшаяся в ходе окислительно-восстановительной реакции вода отводится. Уравнения окислительно-восстановительных полуреакций:



На рис. 11 представлена схема топливного элемента. Возникает закономерный вопрос: откуда взялось \dot{Q}_{out} , ведь систему изначально не грели. Ответ можно получить из второго закона термодинамики: поскольку энтропии материального потока на выходе больше, чем на выходе, то от тела необходимо дополнительно отвести энтропию в виде тепла.

Энергетический баланс: $\dot{H}_{in} = \dot{H}_{out} + \dot{Q}_{out} + \dot{W}$

Баланс энтропии: $J_{S,in}^{(m)} = J_{S,out}^{(m)} + \frac{\dot{Q}_{out}}{T_0}$, где $J_S^{(m)}$ – потоки энтропии, сопряженные с материальными потоками веществ.

Введем $\Delta\dot{H} = \dot{H}_{in} - \dot{H}_{out}$ и $\Delta J_S^{(m)} = J_{S,in}^{(m)} - J_{S,out}^{(m)}$ и получим:

$$\eta = \frac{\dot{W}}{\Delta\dot{H}} = 1 - \frac{T_0 \Delta J_S^{(m)}}{\Delta\dot{H}} \quad (12)$$

Воспользовавшись таблицами, можно получить $\eta = 0.945$.

Тепловой насос служит для передачи теплоты от холодных тел горячим телам с обязательной затратой квалифицированной или неквалифицированной энергии. Это машина Карно, которая работает в обратную сторону.

Компрессионный тепловой насос. Его строение представлено на рис. 12.

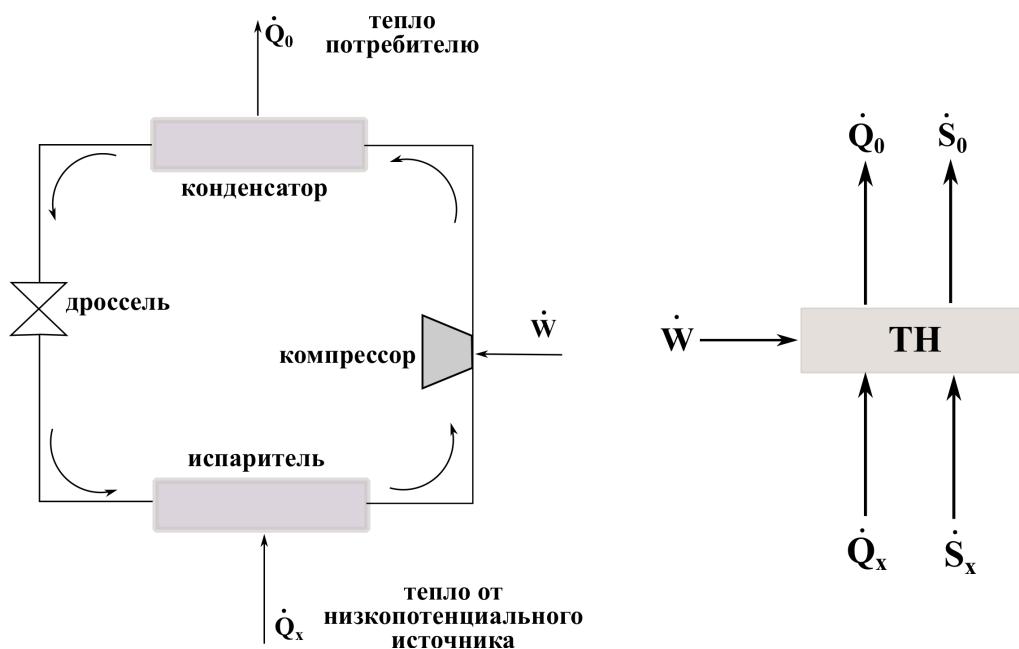


Рис. 12. Компрессионный тепловой насос

От терmostата с низкой температурой T_x забирается теплота в испарителе, поскольку в нем происходит испарение рабочего тела (хладагента) с отрицательным тепловым эффектом. Полученный газ сжимается в компрессоре, на что затрачивается квалифицированная энергия \dot{W} . Далее сжатый газ собирается в конденсаторе, конденсация хладагента сопровождается положительным тепловым эффектом, полученное тепло \dot{Q}_0 поступает потребителю (или рассеивается, например, в холодильнике). Полученная паро-жидкостная смесь после частичной конденсации

поступает в дроссель, который сбрасывает избыточное давление, созданное конденсатором. Далее рабочее тело поступает снова в испаритель и цикл замыкается.

Уравнение баланса энергии: $\dot{W} + \dot{Q}_x = \dot{Q}_0$.

Уравнение баланса энтропии: $\frac{\dot{Q}_0}{T_0} = \frac{\dot{Q}_x}{T_x}$

Будем считать, что компрессионный тепловой насос используется в качестве холодильника, тогда его предельную эффективность можно оценить как

$$\eta = \frac{\dot{Q}_x}{\dot{W}} = \frac{\dot{Q}_x}{\dot{Q}_0 - \dot{Q}_x} = \frac{T_x}{T_0 - T_x}$$

Адсорбционный тепловой насос. В адсорбционном тепловом насосе вместо компрессора используют адсорбент, который обратимо адсорбирует пары хладагента. Адсорбция хладагента способствует его испарению из холодильной камеры (испаритель). После стадии адсорбции начинается регенерация: адсорбент нагревается внешним источником, а высвободившийся хладагент поступает в конденсатор. Конденсация сопровождается положительным тепловым эффектом.

С точки зрения уравнений баланса, здесь вместо квалифицированного источника энергии \dot{W} используют неквалифицированный источник энергии \dot{Q}_h . Аналогичные выкладки приводят к

$$\eta = \frac{\dot{Q}_x}{\dot{Q}_h} = \frac{T_x}{T_h} \cdot \frac{T_h - T_0}{T_0 - T_x}$$

Реальные энергопреобразующие устройства

Реальные энергопреобразующие устройства основаны на необратимых процессах, в ходе которых образуются диссипативные структуры, обусловленные появлением конечных движущих сил. Как следствие, в балансе для энтропии нужно учитывать генерацию (производство) энтропии, как поправку на необратимость.

Запишем баланс энергии: $\dot{E}_{in} = \dot{W} + \dot{Q}_{out}$.

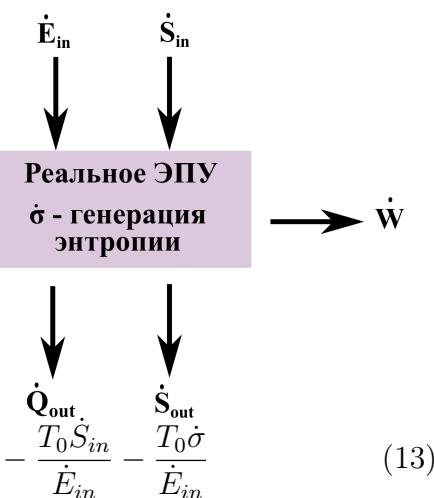
Запишем баланс энтропии: $\dot{S}_{in} + \dot{\sigma} = \dot{S}_{out} = \frac{\dot{Q}_{out}}{T_0}$

Отсюда $\dot{Q}_{out} = T_0 \dot{S}_{in} + T_0 \dot{\sigma}$.

$$\eta = \frac{\dot{W}}{\dot{E}_{in}} = \frac{\dot{E}_{in} - \dot{Q}_{out}}{\dot{E}_{in}} = 1 - \frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{E}_{in}} = 1 - \frac{T_0 \dot{S}_{in}}{\dot{E}_{in}} - \frac{T_0 \dot{\sigma}}{\dot{E}_{in}} \quad (13)$$

Электронагреватель. В электронагревателе поступающая извне квалифицированная \dot{E}_{in} энергия преобразуется в теплоту. На входе отсутствует поток энтропии, на выходе имеем поток тепла \dot{Q}_{out} , который сопряжен с потоком энтропии \dot{S}_{out} . В процессе работы электронагревателя генерируется энтропия.

Предельная эффективность электронагревателя равна 1, что неудивительно, поскольку квалифицированная энергия всегда может быть количественно преобразована в неквалифицированную.



Реальный адсорбционный тепловой насос. Выражение для эффективности реального ЭПУ имеет вид

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_{ид}} + \frac{T_0 \dot{\sigma}}{L m_0 \Delta \omega} \frac{1}{\eta_C} \quad (14)$$

где $\eta_{ид}$ – предельная эффективность идеального адсорбционного теплового насоса, T_0 – температура испарителя, L – теплота испарения рабочего тела, m_0 – масса адсорбента, $\Delta \omega$ – масса адсорбента, η – КПД машины Карно, включенной между двумя термостатами с температурами T_0 и T_n .

Возникает вопрос, как же найти $\dot{\sigma}$. Здесь в каждом конкретном случае нужно использовать либо сведения из физики сплошных сред, либо из термодинамики, либо использовать математическое моделирование. В случае реального адсорбционного теплового насоса согласно экспериментальным данным необратимые процессы следующие: процесс взаимодействия газа, поступившего из испарителя с температурой T_0 и адсорбента, который после предыдущей итерации имеет некоторую высокую температуру. Аналогично необратимо протекает и десорбция.

Для газа справедливо $dq = c_p dT$, $dS = \frac{c_p dT}{T}$, $\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{c_p dT}{T}$.

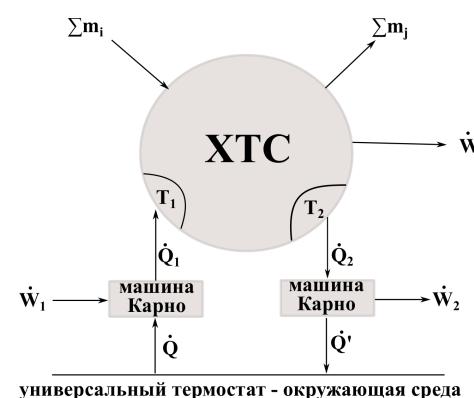
Для адсорбента $q = c_p(T' - T)$ и $\Delta S = \frac{c_p(T' - T)}{T}$.

Разница ΔS для газа и адсорбента и будет характеризовать генерацию энтропии.

Лекция 6. Эксергетический анализ

Исходные приближения

- 1) В эксергетическом анализе любая система обменивается с другими системами не порциями вещества и энергии, а **потоками** вещества и энергии.
- 2) Эксергетический анализ базируется на интегральных уравнениях баланса. Баланс между материальными потоками и термодинамическими параметрами обусловлен условием **стационарности ХТС**.
- 3) В эксергетическом анализе предполагается, что теплота подводится к ХТС и отводится от ХТС **обратимым образом через машины Карно**.
- 4) Предполагаем, что потоки вещества и энергии поступают не через всю повернуть ХТС, а через небольшие определенные подповерхности, называемые **входами**. Будем считать, что потоки вещества, импульса, теплоты, входящие в систему положительные, также положительной будет работа, совершенная системой над внешними телами. Потоки вещества, импульса, теплоты, выходящие из системы – отрицательные, также отрицательной будет работа, совершенная над системой. Также будет считать, что если через вход подается/отводится тепло, то температура этого процесса постоянна.



- 5) В эксергетическом анализе рассматривают такие понятия, как максимальная полезная работа (количество квалифицированной энергии, которое теоретически может быть передано от ХТС потребителю плюс квалифицированная энергия от машин Карно, которые нужны для теплообмена между ХТС и окружающей средой). Эта максимальная полезная работа определяется термодинамическим потенциалом эксергии $E = H - T_0S$ или для единицы массы $e = h - T_0s$, где T_0 - температура универсального термостата (окружающая среда, $T_0 = 298\text{K}$).

6) Эксергия с точки зрения прикладной термодинамики: изменение эксергии равно полезной работе, учитывая и работу от ХТС и энергию теплоты, которая может быть утилизирована через циклы Карно в виде квалифицированной энергии (ниже это будет показано более строго).

7) Все потоки, которые проходят через ХТС, разделяются на целевые (поток продукта) и вспомогательные (например, поток тепла, необходимый для нагревания). Коэффициент преобразования эксергии – отношение увеличения эксергии целевых потоков к уменьшению эксергии вспомогательных потоков.

$$\eta = \frac{\Delta E_2}{|\Delta E_1|} \quad (15)$$

Например, в трубчатую печь подается 2 потока метана. Первый поток метана проходит через каталитическую зону, где далее трансформируется в CO, CO₂ и

водород. Другой поток метана сжигается в межтрубном пространстве. Эксергия сжигаемого потока метана расходуется на увеличение эксергии целевых продуктов.

Интегральные уравнения баланса

Уравнение материального баланса. Сумма всех материальных потоков равна нулю. Уравнение можно записать как в мольном виде для каждого атома, так и в массовом:

$$\sum_{j=1}^k \dot{n}_j = 0 \quad (16)$$

$$\sum_{j=1}^k \dot{m}_j = 0 \quad (17)$$

Уравнение энергетического баланса. Каждый материальный поток характеризуется своей кинетической, потенциальной и внутренней энергией. Кинетической и потенциальной энергиями можно пренебречь, в сравнении с энталпией и внутренней энергией – это очень малые величины. Для входа материального потока ему нужно совершить некоторую работу по преодолению давления на входе/выходе в систему, которая определяется pV в сечении входа. Также в уравнении энергетического баланса нужно учесть всю поступающую в систему теплоту и работу ХТС.

$$\sum_{j=1}^k \dot{m}_j u_j + \sum_{j=1}^k p_j V_j - \dot{W} + \sum_{i=1}^n \dot{q}_i = 0 \quad (18)$$

Далее, учитывая, что $H = U + pV$ или $h_j = u_j + p_j \frac{V_j}{m_j}$ – приведенная энталпия, получим:

$$\sum_{j=1}^k \dot{m}_j h_j = \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{q}_i \quad (19)$$

Уравнение баланса энтропии. Энтропия вносится в систему вместе с материальными потоками, вместе с поступающим теплом и вследствие неравновесности в виде генерации энтропии. В приведенном виде на единицу массы уравнение имеет вид:

$$\sum_{j=1}^k \dot{m}_j s_j + \sum_{i=1}^n \frac{\dot{q}_i}{T_i} + \dot{\sigma} = 0 \quad (20)$$

Домножим это уравнение на T_0 , а полученный результат вычтем из уравнения 19.

$$\sum_{j=1}^k \dot{m}_j (h_j - T_0 s_j) + \sum_{i=1}^n \dot{q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) - T_0 \dot{\sigma} - \dot{W} = 0 \quad (21)$$

Теперь сделаем замену $e_j = h_j - T_0 s_j$ – приведенная эксергия и получим $\sum_{j=1}^k \dot{m}_j e_j = \sum_{j=1}^k J_j^{(m)}$ – поток эксергии.

$$\sum_{j=1}^k J_j^{(m)} = \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) + T_0 \dot{\sigma} \quad (22)$$

$\sum_{i=1}^n \dot{q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)$ – это квалифицированная энергия, которая потребляется или передается потребителю в ходе работы циклов Карно. Таким образом, максимальная полезная работа складывается из квалифицированной энергии, которую ХТС отдает потребителю, и квалифицированной энергии, которую машины Карно отдают (забирают) потребителю.

$$\dot{W}_{\Sigma} = \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \quad (23)$$

Она определяется разностью потока эксергии $\sum_{j=1}^k J_j^{(m)}$ и потерь эксергии $T_0 \dot{\sigma}$.

Теорема Гюи-Стодолы: Скорость потерь эксергии пропорциональна скорости генерации энтропии в системе.

Лекция 7. Макрокинетический анализ

Вводные понятия макрокинетического анализа

Макрокинетический анализ изучает процессы массопереноса, переноса импульса, переноса энергии, которые в ХТС системе могут привести к появлению **неоднородностей** вследствие того, что физические процессы переноса не успевают обеспечить равномерный подвод/отвод вещества и энергии во все точки ХТС.

Основная задача макрокинетического анализа – выявить **характерные временные и пространственные масштабы неоднородностей** для получения математической модели переноса потоков вещества и энергии. Часто в качестве характерного времени используется время релаксации – время выравнивания параметра системы в ответ на внешнее возмущение (релаксационные процессы).

Любой сложный процесс можно разделить на **транспортные** (массоперенос, перенос энергии) и **химические** стадии. Для выражения скоростей используют закон действующих масс для описания химических стадий, уравнение диффузии Фика для массопереноса, уравнение теплопроводности Фурье для переноса тепла и т.д.

| | | |
|----------------------------------|------------------------|------------------------------|
| скорость реакции первого порядка | закон действующих масс | $\frac{dc}{dt} = -kc$ |
| плотность теплового потока | уравнение Фурье | $q = -\lambda \frac{dT}{dx}$ |
| плотность потока массы | уравнение Фика | $q = -D \frac{dc}{dx}$ |

Стадии в рамках одного сложного процесса могут быть последовательными или параллельными.

Последовательные стадии

Основная задача макрокинетики в анализе процессов, построенных на последовательных стадиях (например, массоперенос и химическая реакция) – это определение **лимитирующей** (самой медленной) стадии и оценка ее характерного времени. Если эта стадия – транспортная, то характерное время определяется характерным временем диффузии или конвекции, если стадия – химическая реакция, то характерное время определяется временем протекания химической реакции.

Пример. Принцип Семенова-Боденштейна: производные концентраций по времени промежуточных продуктов (радикалов, ионов) в сложной реакции равны 0. Если в сложной реакции образуются, например, радикалы, то они не накапливаются до бесконечности в системе, они достигают некоторой квазистатичной концентрации, и далее их концентрация не меняется.

Пусть в реакции $RH + Cl_2 = RCl + HCl$, протекающей по радикальному механизму, можно выделить три стадии:



$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl}\cdot] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{RH}] + k_3[\text{R}\cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (27)$$

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{RH}] - k_3[\text{R}\cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (28)$$

Здесь видим, что быстрые стадии (образование радикалов) успевают подстраиваться к параметрам системы и переходят в квазиравновесное состояние, когда дифференциальные кинетические уравнения можно заменить уравнениями равновесия.

Последовательность стадий: перенос вещества (массоперенос) и химическая реакция.

Число Дамкелера – отношение характерных времен массопереноса и химической реакции. Это безразмерная величина.

$$Dk = \frac{t_{\text{тр}}^m}{t_x} \quad (29)$$

Если $Dk \ll 1$. Кинетический режим определяется медленной химической стадией.

Если $Dk \gg 1$. Диффузионный режим определяется медленной стадией массопереноса.

Пример. Безактивационная бимолекулярная реакция.

Пусть концентрация частиц в реакторе n , размерность число частиц/ м^3 или $1/\text{м}^3$. Тогда характерное время такой реакции можно оценить как отношение концентрации к скорости. $V = kn^2$. Тогда $t_x = \frac{n}{kn^2} = (kn)^{-1}$

Теперь рассмотрим массоперенос в виде диффузии. Поток частиц определяется произведением плотности потока на активную реакционную площадь поверхности, которая в поставленной задаче – площадь частицы. Пусть частицы имеют сферическую форму с эффективным радиусом взаимодействия r (минимальное расстояние, на которое сближаются частицы при столкновении). $J = S \cdot j = 4\pi r^2 j$, где j – плотность потока, которая определяется уравнением Фика. $\frac{dc}{dx}$ можно определить как $\frac{n}{r}$.

Согласно уравнению Фика $J = 4\pi r^2 D \frac{n}{r}$. Характерное время диффузии определяется также отношением концентрации к потоку частиц: $t_m = (4\pi r D)^{-1}$. Реально, при кинетических экспериментах, мы будем наблюдать диффузионную константу $k_D = 4\pi r D$

Пример. Гель-эффект. Радикальная полимеризация – последовательность большого количества бимолекулярных реакций, где одним участником является мономер, а вторым – полимерный радикал. Известно, что с расходованием мономера степень полимеризации начинает уменьшаться. Но это не совсем так. В ходе полимеризации возрастает вязкость, диффузия и отвод тепла замедляются. Затрудняется и обрыв цепи, поскольку к полимерному радикалу должен подойти такой же полимерный радикал. Сама радикальная полимеризация характеризуется колоссальным тепловым эффектом, и, если его вовремя не отвести, то начинается локальный перегрев, характеризующийся существенным повышением скорости и степени полимеризации, и процесс становится неконтролируемым.

Пример. Модуль Тиле. В гетерогенном катализе аналогом числа Дамкелера выступает модуль Тиле. Рассмотрим плоскую таблетку катализатора, толщиной $2r_0$, на внешних границах которой постоянно поддерживается одна и та же концентрация c_0 . Пусть в таблетке идет мономолекулярная реакция $\frac{dc}{dt} = kc$. Скорость диффузии описывается вторым законом Фика $\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$. Условие стационарности – это равенство скоростей химической реакции и подвода реагентов, т.е. скорости диффузии.

$$kc = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (30)$$

Характерное время химической реакции $t_x = \frac{1}{k}$. Что касается характерного времени диффузии, то оно, во-первых, обратно пропорционально скорости диффузии, во-вторых, прямо пропорционально характерному масштабу таблетки. В качестве характерного масштаба принято выбирать r_0^2 . Соответственно число Тиле $\Phi = r_0 \sqrt{\frac{k}{D}}$. Если $\Phi \gg 1$, то наблюдается диффузионный режим и концентрация продукта в центре равна 0. Если $\Phi \ll 1$, то наблюдается кинетический режим, то вещество будет накапливаться в центре таблетки, что портит катализатор. Современные фирмы делают полыми таблетки катализаторов.

Последовательность стадий: перенос тепла и химическая реакция. Здесь в качестве безразмерной характеристики используют **число Франк-Каменецкого**, которое определяется отношением характерных времен теплоотвода и тепловыделения $F_k = \frac{t_{\text{отвод}}}{t_{\text{выд}}}$. Если $F_k \gg 1$, то тепло не успевает отводиться и может произойти воспламенение.

Последовательность стадий переноса тепла. Число Био – отношение характерных времен теплоотвода внутри системы и теплоотвода снаружи системы.

Параллельные стадии

Здесь две стадии связаны с изменением одного и того же параметра ХТС. Аналогично выбираются характерные масштабы и характерные времена. Процесс с наименьшим характерным временем называется **превалирующим**.

Поэтому уместно рассмотреть, какова сущность процессов переноса. Как было сказано выше, перенос любой субстанции включает перенос импульса, перенос тепла и массоперенос. Основных механизмов переноса всего два: **молекулярный** (хаотичное движение молекул вследствие теплового движения) и **конвективный** (перенос не отдельных молекул, а целых потоков).

Перенос импульса на молекулярном уровне называется **вязкостью** (или вязким трением). Это объясняется законом сохранения импульса: частица газа, например, при столкновении с другой частицей передает ей часть своего импульса, сама при этом меняет скорость. Перенос тепла на молекулярном уровне называется **теплопроводностью**, перенос вещества на молекулярном уровне называется **диффузией**.

Помимо молекулярного уровня выделяют конвекцию, которая характеризуется потоковым движением вещества, импульса и тепла.

Рассмотрим движение однородной жидкости в трубе. Здесь принято анализировать импульс течения. Импульс может переноситься по молекулярному механизму (вязкое трение) и по конвективному механизму.

Число Рейнольдса. Определяется отношением характерных времен вязкого переноса (молекулярного) $\frac{L^2}{\eta}$ и конвективного (инерционного) переноса $\frac{L}{v}$ на масштабе L . $Re = \frac{vL}{\nu}$, ν – кинематическая вязкость (отношение динамической вязкости из третьего закона Ньютона к плотности жидкости, размерность $\text{м}^2/\text{с}$), v – скорость течения жидкости, L – характерный размер, в данном случае выбирают объем трубы. Если число Рейнольдса очень велико, то превалирует конвективный перенос, и течение становится турбулентным. Если число Рейнольдса невелико, то превалирует вязкий перенос, и течение становится ламинарным.

Теперь рассмотрим перенос вещества по молекулярному (диффузионному) и конвективному механизмам. Здесь вместо числа Рейнольдса используют **диффузионное число Пекле**, которое определяется отношением диффузионного $\frac{L^2}{D}$ и конвективного (инерционного) переноса $\frac{L}{v}$. $Pe_D = \frac{Lv}{D}$.

Аналогично вводят **тепловое число Пекле**, вместо коэффициента диффузии используют коэффициент температуропроводности.

Лекция 8. Элементы теории горения

Вводные замечания

Горение – быстрая реакция в среде, которая в исходных условиях является практически инертной. Основные элементы горючего вещества: Н, С, О. Реакция сопровождается выделением большого количества тепла и излучения. При горении формируются всевозможные активные центры: радикалы и ионы.

В формальной кинетике используют уравнение Аррениуса в классической форме:

$$v = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(c_1, c_2, \dots, c_k) \quad (31)$$

k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянна; $f(c_1, c_2, \dots, c_k)$ – функция концентраций, записанная в приближении закона действующих масс.

Теплота реакции горения определяется разностью энтальпий образования продуктов и исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

Горение может быть в замкнутом пространстве ($V = \text{const}$) или в открытом пространстве ($p = \text{const}$). Горение при постоянном давлении – это очень быстрый процесс, и энергия горения не успевает рассеяться в окружающую среду (*адиабатический процесс*). Следовательно, по первому закону термодинамики $\Delta U = -p\Delta V$. $\Delta Q = 0$.

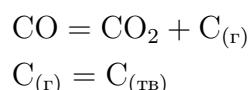
Изменение энтальпии из условия энергетического баланса будет равно нулю $\Delta H = -\Delta Q = 0$. Энтальпии исходных реагентов при температуре T_0 и конечных продуктов при температуре T_k равны. Тогда, учитывая что $\Delta H_k = \Delta H_0 + \Delta c_p(T_k - T_0)$, можно показать:

$$T_k = T_0 + \frac{\alpha Q}{c_p} \quad (32)$$

где αQ – часть непрореагировавшей смеси, поскольку горючее вещество берется с воздухом не в стехиометрических соотношениях.

Подземная газификация. Проводят неполное сжигание С в СО в подземных слоях в недостатке кислорода. Далее СО используется как топливо. Теплота сжигания С в СО составляет 106 кДж/моль и теряется (уходит на разогрев подземных пластов). Теплота сжигания СО в CO₂ 290 кДж/моль и тратится на нужды человека. Потеря 106 кДж/моль от частицы целесообразна, поскольку существенно сложнее и опаснее извлечь твердый уголь, чем частично скечь его при недостатке кислорода.

Образование сажи. Термодинамически процесс образования сажи $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}_{(\text{тв})}$ разрешен, но процесс двухстадийный:



Хотя суммарная реакция экзотермична, первая стадия эндотермична и служит барьером для протекания всего процесса целиком. Поэтому процесс сжигания СО протекает без образования сажи. Это большое преимущество перед многими другими видами топлива.

Эффект Maxe

Сущность эффекта: Горючая смесь газов в замкнутом сферическом сосуде поджигается в центре сосуда. Когда фронт пламени достигает стенок сосуда, происходит яркая вспышка в центре сосуда в месте поджига. Данное явление часто встречается в двигателях внутреннего сгорания.

Двигатель внутреннего сгорания снабжен подвижным поршнем (давление в двигателе внутреннего сгорания одинаковое в зоне А и в зоне В). Двигатель и поршень выполнены из теплоизолирующего материала (все процессы адиабатические).

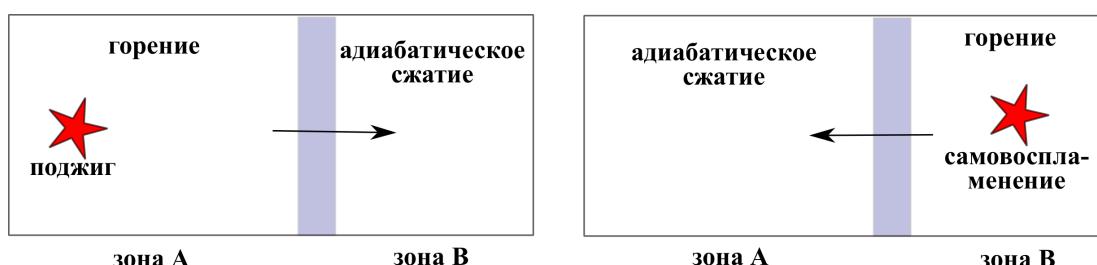


Рис. 13. Иллюстрация к обсуждению эффекта Maxe

В начальный момент времени происходит поджиг в центральной зоне А (рис. 13). Начинается процесс горения, который сопровождается повышением температуры и повышением давления, поршень перемещается вправо. В зоне В также происходит повышение давления и процесс представляет собой адиабатическое сжатие.

В некоторый момент времени давление и температура в зоне В достигают точки самовоспламенения. Теперь горение начинается в зоне В, поршень перемещается влево, адиабатически сжимая содержимое зоны А. В какой-то момент времени давление и температура в зоне А снова достигают точки самовоспламенения, и происходит повторная вспышка.

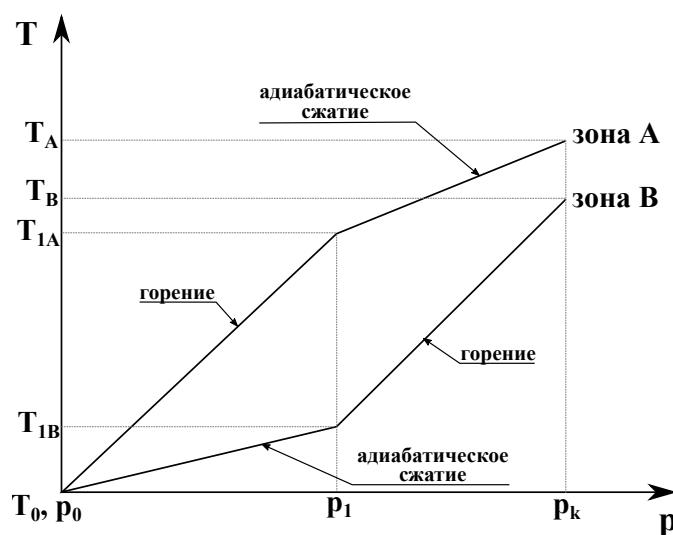


Рис. 14. Зависимость температуры от давления в зонах А и В двигателя внутреннего сгорания

Можно пренебречь изменением энтропии на этапах адиабатического сжатия, будем считать, что эти процессы медленные и обратимые. Тогда изменение энтропии обусловлено только неравновесными процессами горения. Оценим это изменение по Клаузису, полагая, что энтропия повышается за счет выделения тепла в ходе реакции, которое есть величина постоянная и зависящая от координаты реакции и от мольной доли горючего вещества в смеси:

$$\Delta S_A = \int_{T_0}^{T_{1A}} \frac{\alpha Q}{T} dT \sim \langle T_A \rangle^{-1}$$
$$\Delta S_B = \int_{T_{1B}}^{T_{2B}} \frac{\alpha Q}{T} dT \sim \langle T_B \rangle^{-1}$$

Если считать, что теплоты реакций – величины постоянные, то эти интегралы обратно пропорциональны средним температурам в отсеках А и В соответственно. Средняя температура в отсеке В при горении, как следует из графиков, выше, то там меньше изменение энтропии.

Более строгое уравнение, которое связывает изменение температуры, изменение давления и изменение энтропии можно получить, исходя из следующих предположений. Пусть изменение температуры обусловлено двумя процессами. Первый процесс – это адиабатическое повышение давление, для этого процесса справедливо уравнение адиабаты Пуассона, $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$.

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (33)$$

Второй процесс – это собственно горение, сопровождающееся повышением температуры и энтропии, которые связаны следующим соотношением:

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (34)$$

$$\frac{T}{T_0} = \exp \left(\frac{S(T) - S(T_0)}{\gamma c_v} \right) \quad (35)$$

Запишем итоговое уравнение:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \exp \left(\frac{S(T) - S(T_0)}{\gamma c_v} \right) \quad (36)$$

С учетом того, что $\Delta S_B < \Delta S_A$, как было показано выше, то $T_A > T_B$, что и показано на рис 14.

Таким образом, мы показали, что вблизи центра камеры температура газа всегда выше. Это явление тесно связано с образованием вредных оксидов азота в камерах внутреннего сгорания автомобилей. За счет эффекта Махе возможно локальное и очень сильное повышение температуры в центре двигателя, вследствие чего становится возможной реакция $N_2 + O_2 = 2NO$.

Диффузионное горение

Диффузионное горение – процесс горения происходит одновременно с образованием горючей смеси (смешивание топлива и окислителя). Скорость диффузионного горения определяется скоростью **конвективной диффузии** (молекулярная диффузия + конвективный перенос).

Изменение концентрации, обусловленное молекулярной диффузией, определяется *вторым законом Фика*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (37)$$

Изменение концентрации, обусловленное конвективным переносом, будет зависеть от скорости конвективного переноса \vec{V} и градиента концентраций, и итоговое дифференциальное уравнение конвективной диффузии (диффузионные процессы обсуждаются в следующей лекции) имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V} \operatorname{grad} C = D \nabla^2 C \quad (38)$$

Рассмотрим модельную задачу: плоская горелка (рис. 15)

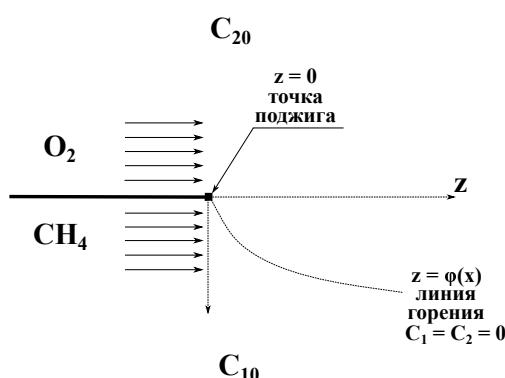


Рис. 15. Модельная задача: плоская горелка

Слева: 2 раздельных потока топлива (CH_4) и окислителя (O_2) в инертном газоносителе, которые разделены заслонкой. В точке $z = 0$ заслонка заканчивается, потоки объединяются, и происходит поджиг. Реакция горения очень быстрая, то область горения кислорода и метана вырождается в узкую линию ($z = \varphi(x)$), на которой концентрации CH_4 и O_2 падают до 0 (на линии все сгорает моментально). На большом расстоянии от линии горения концентрации метана и кислорода равны исходным концентрациям в инертном газе C_{10} и C_{20} соответственно.

Для решения задачи нам нужно сделать следующие приближения:

- 1) Процесс стационарный. $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$.
- 2) Конвективная составляющая движения газовых потоков строго вдоль оси OZ .

$$\vec{V} \operatorname{grad} C = V \frac{\partial C}{\partial z}$$

3) Молекулярная диффузия возможна вдоль оси OX и вдоль оси OZ .

$$D\nabla^2 C = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

4) На линии горения имеет место стехиометрическое равенство диффузационных потоков активных компонентов

$$\nabla C_1 = -m \nabla C_2$$

5) Горючее и окислитель имеют одинаковые коэффициенты диффузии $D_1 = D_2$.
Итоговая система уравнений принимает вид:

$$\begin{cases} \nabla C_1 = -m \nabla C_2 \\ V \frac{\partial C_i}{\partial z} - D \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) = 0 \end{cases} \quad (39)$$

Выберем характерные продольный Z и поперечный X масштабы рассматриваемой задачи: $x = X\tilde{x}$, $z = Z\tilde{z}$, $C_i = C_{i0}\tilde{C}_i$. Величины \tilde{x} , \tilde{z} , \tilde{C}_i – безразмерные координаты и концентрации.

Тогда уравнения системы 39 принимают вид:

$$\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{z}} = \frac{DZ}{VX^2} \frac{\partial^2 \tilde{C}_i}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{C}_i}{\partial \tilde{z}^2} \quad (40)$$

Выберем масштабы X и Z таким образом, что

$$\frac{DZ}{VX^2} = 1, \text{ тогда } X = \frac{Z}{\sqrt{Pe}}$$

Мы использовали следующий прием: поскольку масштабы задачи можно выбрать произвольно (ведь речь идет о бесконечной горелке), то мы выбрали их таким образом, что они связаны между собой через число Пекле, которое было определено в лекции 7 как отношение характерных времен диффузационного и конвективного переносов.

$$\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{z}} = \frac{\partial^2 \tilde{C}_i}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \tilde{C}_i}{\partial \tilde{z}^2} \quad (41)$$

Мы получили **сингулярно возмущенную задачу** относительно $\frac{1}{Pe}$. Это задача, в которой есть некоторый очень малый параметр перед старшими производными. В нашем случае $\frac{1}{Pe}$ действительно очень малая величина. Сингулярно возмущенное уравнение претерпевает **вырождение** (понижение порядка), если положить малый параметр равным нулю. Будем считать, что решение вырожденной задачи является и решением исходной сингулярно возмущенной задачи.

$$\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{z}} = \frac{\partial^2 \tilde{C}_i}{\partial \tilde{x}^2} \quad (42)$$

Введем автомодельную переменную

$$\eta = \frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{z}}} \quad (43)$$

Нужно выразить

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} = \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial \tilde{z}} = \frac{1}{2\sqrt{\tilde{z}}} \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \eta} \quad \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \tilde{x}^2} = \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \eta^2} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tilde{x}} \right)^2 + \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \eta} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \tilde{x}^2} = \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \eta^2} \left(-\frac{\tilde{x}}{4} \tilde{z}^{-\frac{3}{2}} \right)$$

и подставить в уравнение 42. Решим полученное уравнение относительно новой автомодельной переменной (для простоты индексы $i = 1, 2$ опустим, решения будут одинаковыми):

$$\frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \eta^2} + 2\eta \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \eta} = 0 \quad (44)$$

Для решения уравнения используется следующий прием. Уравнение переписывают в виде:

$$\frac{d\left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \eta}\right)}{2\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \eta}} = -\eta \quad \frac{d\left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \eta}\right)}{2\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \eta}} = -\eta d\eta \quad \frac{d\tilde{C}'}{2\tilde{C}'} = -\eta d\eta$$

Если полученное уравнение дважды проинтегрировать, то получим решение уравнения:

$$\tilde{C} = a_1 \int_0^\eta e^{-y^2} dy + a_2 \quad (45)$$

где a_1 и a_2 – две константы интегрирования. Уравнение очень часто записывают в более компактной форме:

$$\tilde{C} = a_1 \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \operatorname{erf}(\eta) + a_2 \quad \operatorname{erf}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-y^2} dy \quad (46)$$

Отметим, что интеграл табличный (гауссов интеграл) и имеет значения

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi} \quad \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (47)$$

отсюда $\operatorname{erf}(\eta \rightarrow \pm\infty) = \pm 1$.

Теперь обсудим физический смысл автомодельной переменной η . Эта переменная проецирует плоскость XOZ на числовую прямую, поскольку двум числам ставится в соответствие одно число. Но есть некоторые ограничения на x и z : в рассматриваемой задаче нет областей, где одновременно бы присутствовали метан и кислород. Отсюда можно предположить, что линия горения $z = \varphi(x)$ будет спроектирована в

виде одной точки η_0 (это не может быть интервал, поскольку, как сказано выше, интервалу соответствовала бы область, где есть метан и кислород, а таких областей в задаче нет). При $\eta \rightarrow -\infty$ мы получаем метан с концентрацией C_{10} , при $\eta \rightarrow +\infty$ – чистый кислород с концентрацией C_{20} . При $\eta = \eta_0$ концентрации метана и кислорода равны 0, а $\frac{dC_1}{d\eta} = -m \frac{dC_2}{d\eta}$.

Выпишем граничные условия задачи в виде таблицы:

| | |
|----------------------------|--|
| $\eta \rightarrow -\infty$ | $a_{11} \frac{\sqrt{\pi}}{2} + a_{21} = C_{10}$ |
| $\eta \rightarrow +\infty$ | $a_{12} \frac{\sqrt{\pi}}{2} + a_{22} = C_{20}$ |
| $\eta \rightarrow \eta_0$ | $a_{11} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\eta_0) + a_{21} = 0$ |
| $\eta \rightarrow \eta_0$ | $a_{12} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\eta_0) + a_{22} = 0$ |
| $\eta \rightarrow \eta_0$ | $\left. \frac{dC_1}{d\eta} \right _{\eta=\eta_0} = a_{11} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \exp \left(-\frac{\eta_0^2}{2} \right)$ |
| $\eta \rightarrow \eta_0$ | $\left. \frac{dC_2}{d\eta} \right _{\eta=\eta_0} = a_{12} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \exp \left(-\frac{\eta_0^2}{2} \right)$ |

Из последних двух уравнений можно получить $a_{11} = -ma_{12}$. Пусть для простоты $m = 1$. Тогда используя все эти уравнения можно найти:

$$\operatorname{erf}(\eta_0) = -\frac{1-\beta}{1+\beta}, \quad \beta = \frac{C_{02}}{C_{01}} \quad (48)$$

Окончательное уравнение линии горения $\tilde{x} = 2\eta_0 \sqrt{\tilde{z}}$. А в исходных переменных:

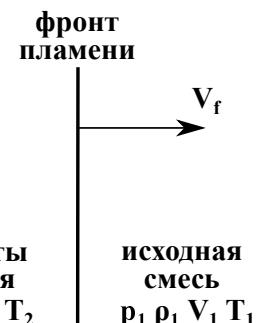
$$x = 2\eta_0 \sqrt{\frac{D}{V}} \sqrt{z} \quad (49)$$

где η_0 определяется из уравнений 46 и 48.

Медленное горение

При медленном горении поджиг производится благодаря передаче теплового потока от горящего элемента смеси к соседним по механизму теплопроводности (температуропроводности). Эти элементы прогреваются до температуры возгорания, и в результате формируется зона горения. Лимитирующей стадией является подвод теплоты.

Пусть χ – коэффициент температуропроводности ($\text{м}^2/\text{с}$), а τ – характерное время реакции (с). Тогда толщину зоны горения можно оценить, исходя из соображений размерности $\delta = \sqrt{\chi\tau}$, а скорость движения пламени $V = \sqrt{\chi/\tau}$. По этой формуле можно, например, вычислить, что скорость движения фронта смеси 6% метана и 94% воздуха составляет всего 0.05 м/с, что на несколько порядков меньше скорости звука.



Пусть исходная горючая смесь с плотностью ρ_1 , давлением p_1 и температурой T_1 набегает на фронт пламени со скоростью V_1 . После фронта пламени продукты горения имеют параметры ρ_2 , p_2 , T_2 , V_2 . Оценим, на сколько изменяется температура на выходе после фронта пламени. Запишем следующие уравнения:

1) Уравнение непрерывности потока на фронте пламени или баланс масс. Количество вещества, которое попадает на фронт в единице объема, равно массе в единице объема (плотность), умноженной на скорость течения массы. Поскольку фронт пламени очень тонкий, то в нем не накапливается вещество:

$$\rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 \quad (50)$$

2) Уравнение непрерывности потока импульса на фронте. Поток импульса меняется за счет давления и скорости потока импульса самой системы:

$$p_1 + \rho_1 V_1^2 = p_2 + \rho_2 V_2^2 \quad (51)$$

3) Уравнение непрерывности энергии на фронте. Энергия системы складывается из энталпии и кинетической энергии (потенциальная система не учитывается: будем считать, что все вещества находятся на одном уровне над поверхностью земли, внешних полей нет). В уравнении используется энталпия на единицу массы, поэтому масса единицы объема (плотность ρ_1 и ρ_2) и скорости потоков энталпии и кинетической энергии (V_1 и V_2) вынесены за скобки:

$$\rho_1 V_1 \left(h_1 + \frac{V_1^2}{2} \right) = \rho_2 V_2 \left(h_2 + \frac{V_2^2}{2} \right) \quad (52)$$

Было показано, что фронт передвигается очень медленно, поэтому с хорошей точностью можно предположить, что он не меняет давления и скорости потоков: $V_1 \approx V_2$. Тогда условие непрерывности энергии определяется как $h_1 = h_2$. В свою очередь: $h_1 = h_{01} + \tilde{c}_p T_1$ и $h_2 = h_{02} + \tilde{c}_p T_2$, где h_{01} и h_{02} – стандартные энталпии образования, а их разность $h_{01} - h_{02} = q_b$ – теплота реакции. Из этого можно получить уравнение, связывающее температуры по обе стороны фронта с теплотой реакции и теплоемкостями:

$$T_2 = \frac{q_b}{\tilde{c}_{p2}} + \frac{\tilde{c}_{p1}}{\tilde{c}_{p2}} T_1 \quad (53)$$

Ударная волна

На ударной волне происходит сжатие натекающего газа. Сам газ при этом не изменится, изменяется его плотность, давление, температура. Стандартная энталпия образования h_0 не изменяется. Перепишем уравнение 52 непрерывности энергии на фронте, сократив справа и слева на ρV (они равны по уравнению 50). Заменим $h_1 = h_0 + \tilde{c}_p T_1$ и $h_2 = h_0 + \tilde{c}_p T_2$.

$$\tilde{c}_p T_1 + \frac{V_1^2}{2} = \tilde{c}_p T_2 + \frac{V_2^2}{2} \quad (54)$$

Далее по уравнению состояния идеального газа $p_i M = \rho_i R T_i$, учитывая, что $\tilde{c}_p M = c_p$ (\tilde{c}_p – теплоемкость единицы массы), получим:

$$\frac{c_p p_1}{\rho_1 R} + \frac{V_1^2}{2} = \frac{c_p p_2}{\rho_2 R} + \frac{V_2^2}{2} \quad (55)$$

Далее, учитывая, что $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ и $c_p - c_v = R$, получим уравнение ударной адиабаты (адиабата Гюгонио):

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{(\gamma + 1) \frac{\rho_2}{\rho_1} - (\gamma - 1)}{(\gamma + 1) - (\gamma - 1) \frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad (56)$$

Графически адиабату Гюгонио строят в координатах: $(p, \frac{1}{\rho})$

Детонационная волна

В детонационной волне (ударная волна + тонкая зона горения) газ сначала проходит ударную волну, в результате чего сжимается и его температура повышается. На выходе из ударной волны газ достигает точки воспламенения и образует тонкую зону горения. К сожалению, в уравнениях баланса будет изменяться не только скорость, давление и температура, но и стандартная энталпия образования, поэтому получить аналитическое выражение для адиабаты детонационной волны невозможно. Адиабату детонационной волны получают численно с использованием вычислительных программ.

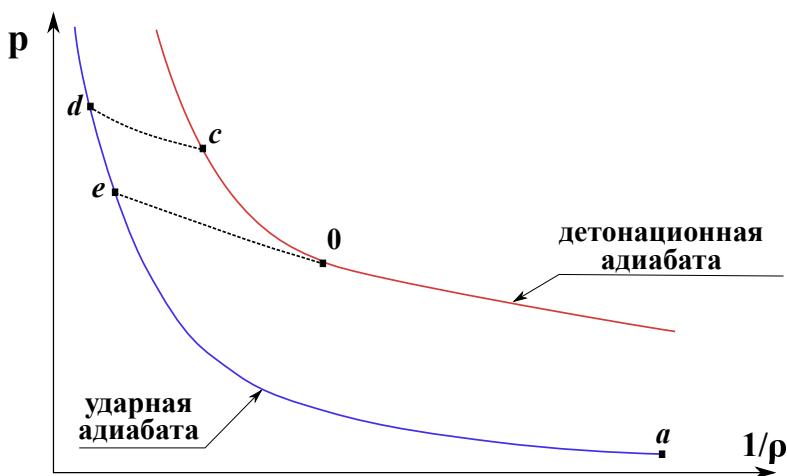


Рис. 16. Детонационная и ударная адиабаты

Пусть мы построили на одном графике 2 адиабаты: адиабату ударной волны (Гюгонио) и адиабату детонационной волны. Газ, находящийся в исходном состоянии, в точке a , сначала проходит ударную волну. После ударной волны пусть газ окажется в состоянии в точке d . В этом состоянии газ имеет такие температуру и давление, что происходит самовоспламенение. При этом состояние газа описывается уже уравнениями детонационной волны, на графике ему соответствует точка c .

Но температура воспламенения – это не физико-химическая характеристика, она представляет собой интервал температур, при которой смесь может загореться. Из рис. 16 видно, что существует еще точка e , на которой еще возможно самовоспламенение, и газовая смесь перейдет из состояния в точке e на ударной адиабате в состояние в точке 0 на детонационной адиабате. Если газ после ударной волны оказывается в таком состоянии, которое на адиабате Гюгонио лежит ниже точки e , то такой газ не воспламенится, поскольку ему не соответствует никакое состояние на детонационной адиабате. Детонационная волна в точке 0 называется **волной Чепмена-Жуге** и представляет собой детонационную волну минимальной интенсивности.

Октановое число. Этalonами топлива выбраны: изооктан, обладающий хорошими антидетонационными свойствами, и *n*-гексан, при сжигании которого наблюдается сильная детонация. Для тестируемого топлива подбирается такая смесь изооктана и *n*-гексана, которая производит такие же разрушения при детонации. Процентное содержание изооктана называется октановым числом. В качестве изооктана можно было бы использовать бензол, который при поджигании не детонирует, но у него есть существенный недостаток: при горении выделяется много сажи.

Пограничный слой

Пограничный слой – это переходный слой, который возникает на границе двух фаз. При перемещении через пограничный слой по нормали из одной фазы в другую свойства постепенно, но очень быстро, изменяются от свойств одной фазы в свойства другой фазы.

Математическое определение пограничного слоя. Мы уже обсуждали уравнение диффузионного горения и говорили о сингулярно возмущенных уравнениях.

Сингулярно возмущенное уравнение – это уравнение, содержащее малый параметр λ при одном из членов (например, при старшей производной). Сингулярно возмущенное уравнение претерпевает вырождение (например, понижение порядка), если положить малый параметр равным нулю.

В реальных системах возникает область, в которой решение сингулярно возмущенной системы при сколь угодно малых значениях параметра λ отличается от решения вырожденной системы ($\lambda = 0$). Эту область называют областью пограничного слоя или пограничным слоем. Математически это означает отсутствие равномерной сходимости при $\lambda \neq 0$ решений сингулярно возмущенной задачи к решению вырожденной задачи ($\lambda = 0$)

Тем не менее, на практике очень часто переходят к вырожденной задаче. Полученные решения далее проверяют в различных экспериментах.

Задача о гидродинамическом пограничном слое

Пусть из бесконечности на пластину набегает поток однородной несжимаемой жидкости со скоростью \vec{v} . До точки набегания поток можно рассматривать как

ламинарный. Начало координат выберем на левой границе пластины. Ось OX - направим вдоль пластины или вдоль течения жидкости. Ось OY направим по нормали к плоскости пластины. Симметрия задачи позволяет рассматривать двумерное течение в плоскости XOY . На большом расстоянии от поверхности пластины течение жидкости сохраняет свою ламинарную структуру. Вблизи поверхности пластины нарушается ламинарная структура течения вследствие влияния вязких сил.

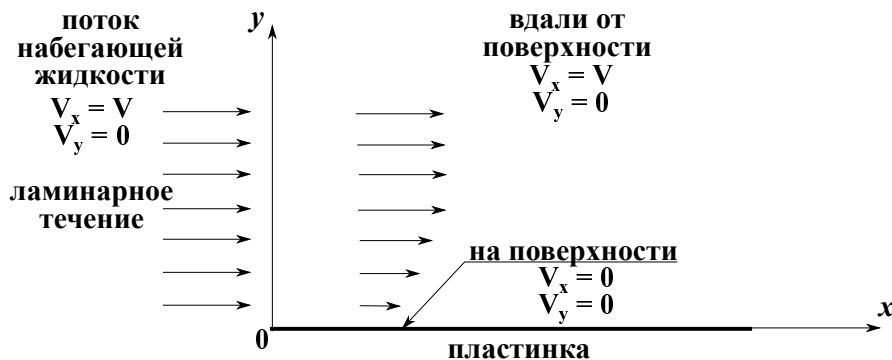


Рис. 17. Задача о гидродинамическом пограничном слое

Запишем уравнение Навье-Стокса, которое описывает движение вязкой жидкости, и уравнение неразрывности (закон сохранения массы).

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \nu \Delta \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla p \quad (57)$$

$$\nabla \vec{v} = 0 \quad (58)$$

Перепишем эти уравнения в проекциях на оси OX и OY :

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (59)$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} \quad (60)$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0 \quad (61)$$

Границные условия:

1) При y стремящемся к бесконечности $v_y = 0$, $v_x = V$ (обычное ламинарное течение вдоль оси OX).

2) В сечении набегания потока на пластинку $x = 0$, $v_y = 0$, $v_x = V$.

3) При $y = 0$, $v_y = 0$, $v_x = 0$ (пограничный слой будем считать неподвижным)

Как в задаче о диффузионном горении, выберем характерные масштабы: X – продольный масштаб, Y – поперечный масштаб, масштабы скорости V_x и V_y , время как отношение продольного масштаба к скорости потока $T = \frac{X}{V}$, давление как кинетическую энергию в единице объема $P = \rho V^2$.

$$x = X\tilde{x} \quad y = Y\tilde{y} \quad v_x = V_x\tilde{v}_x \quad v_y = V_y\tilde{v}_y \quad t = \frac{X}{V}\tilde{t} \quad p = \rho V^2\tilde{p}$$

Перепишем уравнения в новых обозначениях:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial \tilde{t}} + \tilde{v}_x \frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial \tilde{x}} + \frac{V_y X}{V_x Y} \tilde{v}_y \frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial \tilde{y}} &= \nu \left(\frac{1}{V_x X} \frac{\partial^2 \tilde{v}_x}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{X}{V_x Y} \frac{\partial^2 \tilde{v}_x}{\partial \tilde{y}^2} \right) - \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{x}} \\ \frac{\partial \tilde{v}_y}{\partial \tilde{t}} + \tilde{v}_x \frac{\partial \tilde{v}_y}{\partial \tilde{x}} + \frac{V_y X}{V_x Y} \tilde{v}_y \frac{\partial \tilde{v}_y}{\partial \tilde{y}} &= \nu \left(\frac{1}{V_x X} \frac{\partial^2 \tilde{v}_y}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{X}{V_x Y} \frac{\partial^2 \tilde{v}_y}{\partial \tilde{y}^2} \right) - \frac{V_x X}{V_y Y} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} \\ \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial \tilde{x}} + \frac{V_y X}{V_x Y} \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial \tilde{y}} &= 0\end{aligned}$$

Пусть масштабы выбраны таким образом, что

$$\frac{V_y X}{V_x Y} = 1 \quad \frac{\nu X}{V_x Y^2} = 1$$

Заметим, что

$$\frac{\nu}{V_x X} = \frac{1}{Re} \quad Y = X \sqrt{\frac{1}{Re}} \quad V_y = V_x \sqrt{\frac{1}{Re}} \quad (62)$$

Нам снова удалось связать масштабы через безразмерную гидродинамическую характеристику - число Рейнольдса (лекция 7). Система уравнений преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial \tilde{t}} + \tilde{v}_x \frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial \tilde{x}} + \tilde{v}_y \frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial \tilde{y}} &= \frac{1}{Re} \frac{\partial^2 \tilde{v}_x}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{v}_x}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{x}} \\ \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial \tilde{v}_y}{\partial \tilde{t}} + \tilde{v}_x \frac{\partial \tilde{v}_y}{\partial \tilde{x}} + \tilde{v}_y \frac{\partial \tilde{v}_y}{\partial \tilde{y}} \right) &= \frac{1}{Re^2} \frac{\partial^2 \tilde{v}_y}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{Re} \frac{\partial^2 \tilde{v}_y}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} \\ \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial \tilde{y}} &= 0\end{aligned}$$

Во многих гидродинамических задачах приходится иметь дело с очень большими числами Рейнольдса, то есть задача сингулярно возмущенная относительно $1/Re$. Перейдем к вырожденной задаче и сразу вернемся к исходным переменным:

$$\begin{aligned}\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} &= \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \\ \frac{\partial p}{\partial y} &= 0 \\ \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} &= 0\end{aligned}$$

Полученная система уравнений стала немного попроще, но пропало 2ое уравнение. Для решения системы требуются другие, более сложные математические приемы. Задачу о гидродинамическом пограничном слое решил Блазиус. Он предположил, что течение в области граничного слоя потенциальное, и что:

$$\frac{\partial u_x^e}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial u_x^e}{\partial x} = 0$$

Далее он сделал замену:

$$u_x = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad u_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

И получил уравнение:

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \nu \frac{\partial^3 \psi}{\partial y^3} \quad (63)$$

Решение уравнения – довольно сложное, поэтому приведем только самые важные выводы, которые получил Блазиус. Слой жидкости между твердой поверхностью и линией $y = 5\sqrt{\nu x / V}$ называется гидродинамическим пограничным слоем. Выше этой линии жидкость течет ламинарно, скорость течения равна скорости исходного потока.

Коэффициент сопротивления среды определяется формулой: $C_f = 1.328/\sqrt{Re}$. Прецизионные измерения провел разными способами Никурадзе и получил $C_f = 1.315/\sqrt{Re}$ и $C_f = 1.319/\sqrt{Re}$.

Лекция 9. Диффузионные модели в химической технологии

Конвективная диффузия

Настоящий раздел о конвективной диффузии обобщает результаты, полученные в лекциях 7 и 8.

В этой лекции обсудим математические модели, отражающие движение переносимых потоков. Движение в ХТС имеет две составляющие: регулярная составляющая (конвекция – движение от входа к выходу) и случайная составляющая (диффузия).

Скорость изменения массы k -ого компонента в замкнутом объеме V складывается из потоков компонентов через поверхность Σ замкнутого объема V и скорости генерации/исчезновения компонента k за счет стоков и истоков внутри объема V , которые равны скорости химической реакции с участием этого компонента. Это уравнение в интегральном виде по всему объему V представляет собой обычный баланс массового потока для компонента k :

$$\int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = - \int_{\Sigma} (\rho_k \vec{v}_k) \cdot \vec{n} d\sigma + \int_V \omega_k dV \quad (64)$$

По теореме Остроградского-Гаусса:

$$\int_{\Sigma} (\rho_k \vec{v}_k) \cdot \vec{n} d\sigma = \int_V \operatorname{div}(\rho_k \vec{v}_k) dV \quad (65)$$

получим интегрирование по объему для всех интегралов. Устремим $V \rightarrow 0$ и получим:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_k \vec{v}_k) = \omega_k \quad (66)$$

Масса отдельных компонентов может меняться в ходе химических реакций, но общая суммарная масса остается неизменной, поэтому целесообразно просуммировать по всем компонентам, учитывая $\sum \omega_k = 0$.

$$\sum_k \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_k \operatorname{div}(\rho_k \vec{v}_k) = 0 \quad (67)$$

Здесь можно ввести некоторую суммарную плотность системы и некоторую суммарную скорость и переписать это уравнение, как уравнение для однокомпонентной системой, называемой *эффективной средой*.

$$\rho^{(\exists)} = \sum_k \rho_k \quad \vec{v}^{(\exists)} = \frac{1}{\rho^{(\exists)}} \times \sum_k \rho_k \vec{v}_k \quad \frac{\partial \rho^{(\exists)}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_k^{(\exists)} \vec{v}_k^{(\exists)}) = 0 \quad (68)$$

Аналогично можно вывести из закона сохранения импульса уравнение Навье-Стокса для эффективной среды:

$$\rho^{(\exists)} \frac{\partial v_{\alpha}^{(\exists)}}{\partial t} = \rho^{(\exists)} \vec{v}^{(\exists)} \cdot \nabla v_{\alpha}^{(\exists)} - (\operatorname{div} P^{(\exists)})_{\alpha} + \rho^{(\exists)} F^{\alpha} \quad \alpha = x, y, z \quad (69)$$

здесь F^α – внешние силы, действующие на эффективную среду, $P^{(\alpha)}$ – поверхностные силы, которые в механике сплошных сред принято задавать тензором напряжений, который, например, можно представить в виде суммы тензоров давлений и тензоров вязких напряжений.

Под скоростью переноса эффективной среды дальше будем понимать скорость конвективного переноса. Определим **диффузию** компонента как отклонение потока массы этого индивидуального компонента относительно эффективной среды. Можно показать, что сумма всех диффузационных потоков для всех компонентов равна 0.

$$\vec{J}_k^D = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}^{(\alpha)}) \quad \sum_k \vec{J}_k^D = 0 \text{ или } \sum_k \rho_k (\vec{v}_{k,\alpha} - \vec{v}_\alpha^{(\alpha)}) = 0 \quad (70)$$

Используя закон Фика $\vec{J}_k^D = -D_k \nabla c_k$ вместе с $\vec{J}_k^D = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}^{(\alpha)})$, уравнение неразрывности эффективной среды $\nabla \vec{v}^{(\alpha)} = 0$, подставляя в уравнение 67, выразив все плотности через молярные концентрации, получим **уравнение конвективной диффузии**:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \vec{v}^{(\alpha)} \nabla c_k = D_k \Delta c_k + \omega_k \quad (71)$$

В случае гетерогенных систем, где реакции протекают не в объеме, а на поверхности твердых частиц уравнение конвективной диффузии принимает знакомый вид (см. лекцию 8, диффузионное горение):

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \vec{v}^{(\alpha)} \nabla c_k = D_k \Delta c_k \quad (72)$$

Для однокомпонентной системы выберем один линейный масштаб по всем трем направлениям OX , OY и OZ равный L . Тогда будем использовать новые переменные $x = L\tilde{x}$, $y = L\tilde{y}$ и $z = L\tilde{z}$, $v = V\tilde{v}$ (конвективная скорость), $t = \frac{L}{V}\tau$, $c = c_0\tilde{c}$. Тогда в новых обозначениях мы получим:

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tau} + \tilde{v} \nabla c_k = \frac{1}{Pe} \Delta c_k \quad (73)$$

где Pe – число Пекле, определяемое отношением характерных времен движения по механизмам диффузии и конвекции. Числа Пекле на практике очень большие (характерное время диффузии во много раз больше характерного времени конвекции), можно попробовать перейти к вырожденной задаче, приняв $1/Pe = 0$. Этот прием обсуждался в лекции 8.

Теория Тейлора

Рассмотрим **течение Пуазейля** – ламинарный поток жидкости вдоль цилиндрической трубы. В некоторый момент времени введем небольшое количество метки в виде тонкого слоя во входной поток и будем следить за ее распределением на выходе трубы. Непосредственно на стенке трубы скорость движения жидкости равна 0. В

центре трубы скорость движения жидкости максимальна. Метка будет выходить не моментально в виде исходного тонкого слоя, а в течение некоторого времени в силу неравномерности движения потока вдоль трубы (рис. 18) и возникновения турбулентности. На практике это явление имеет и положительное значение: происходит перемешивание жидкости – **гидродинамическое перемешивание**.

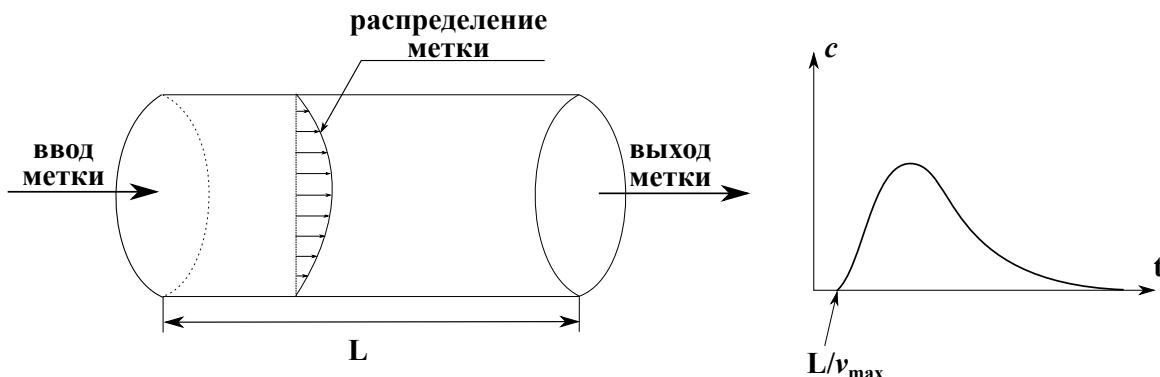


Рис. 18. Течение Пуазейля

Рассмотрим параболический профиль скорости пуазейлевского течения в цилиндрической трубе радиусом a .

$$v = 2\langle v \rangle \left(1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) \quad (74)$$

Выберем подвижную систему координат, скорость которой равна средней скорости пуазейлевского течения $\langle v \rangle$. Некоторые частицы (которые ближе к центру потока) будут обгонять подвижную систему координат и образуют новую цилиндрическую область с радиусом $a/\sqrt{2}$ от центра трубы, другие (те, что ближе к краю трубы) – будут, наоборот, отставать от выбранной системы. Обозначим эти области (+) – опережающая и (-) – отстающая. Площади поперечных сечений потоков, которые движутся вперед и которые движутся назад в данной системе, одинаковы, следовательно, равны и массовые потоки и их средние скорости, взятые по модулю. Отсюда следует, что $\langle v^+ \rangle = \langle v \rangle / 2$ и $\langle v^- \rangle = -\langle v \rangle / 2$.

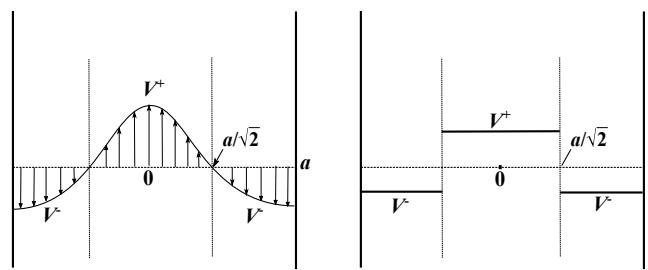


Рис. 19. Теория Тейлора

Будем считать, что продольное движение происходит только по конвективному механизму. В самом деле, любые диффузионные процессы в направлении вдоль

перемещения потока жидкости пренебрежимо малы по сравнению с конвективным переносом. Поперечное же движение, напротив, определяется именно диффузионными процессами.

Характерное время поперечной диффузии определяется $\tau = a^2/D$ (размерность $D \text{ см}^2/\text{с}$). Поскольку частица с равной вероятностью при поперечной диффузии находится в области (+) и в области (-), то характерные времена пребывания частиц в этих областях одинаковы и равны $\tau = a^2/2D$. За характерное время τ частица, находящаяся в зоне (+) смещается на расстояние $\langle v^+ \rangle \tau = a^2 \langle v \rangle / 4D$, а за характерное время τ частица, находящаяся в зоне (-) смещается на расстояние $\langle v^- \rangle \tau = -a^2 \langle v \rangle / 4D$. Далее можно воспользоваться теорией Эйнштейна-Смолуховского о броуновском движении блуждающей частицы, поскольку в нашей задаче частица равновероятно попадает в область (+) и в область (-). Смещение частицы в броуновском движении определяется формулой:

$$D_{eff} = \frac{h^2}{2\tau} = \frac{1}{16} \frac{\langle v \rangle^2 a^2}{D} \quad (75)$$

Если учесть вклад молекулярной диффузии, то:

$$D_{eff} = D + \frac{1}{16} \frac{\langle v \rangle^2 a^2}{D} \quad (76)$$

На практике при расчете реальных реакторов используют формулу:

$$D_{eff} = D_{||} + f_0 \frac{\langle v \rangle^2 a^2}{D_{\perp}} \quad (77)$$

где D_{eff} – коэффициент продольной дисперсии. Чем выше этот коэффициент, тем больше перемешивание внутри потока при течении жидкости по трубе; $D_{||}$ – коэффициент продольного перемешивания; D_{\perp} – коэффициент поперечного перемешивания; f_0 – численная константа, определяемая экспериментально; d – характерный размер аппарата.

Диффузионный пограничный слой

Рассмотрим задачу, похожую на задачу из лекции 8 о диффузионном пограничном слое. Пусть жидкость натекает на некоторую подложку, при этом с подложки уносится в поток жидкости некоторое вещество (экстрагируется, выщелачивается и т.д.). Запишем уравнение конвективной диффузии для стационарной системы:

$$V \frac{\partial C_i}{\partial x} - D \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (78)$$

Такое уравнение мы уже решали в Лекции 8 (задача о диффузионном горении). Поэтому сразу выпишем решение:

$$c(\eta) = c_0 \left(1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\eta) \right) \quad z = 2\eta_0 \sqrt{\frac{Dx}{V}} \quad \operatorname{erf}(\eta) = \int_0^\eta e^{-y^2} dy \quad (79)$$

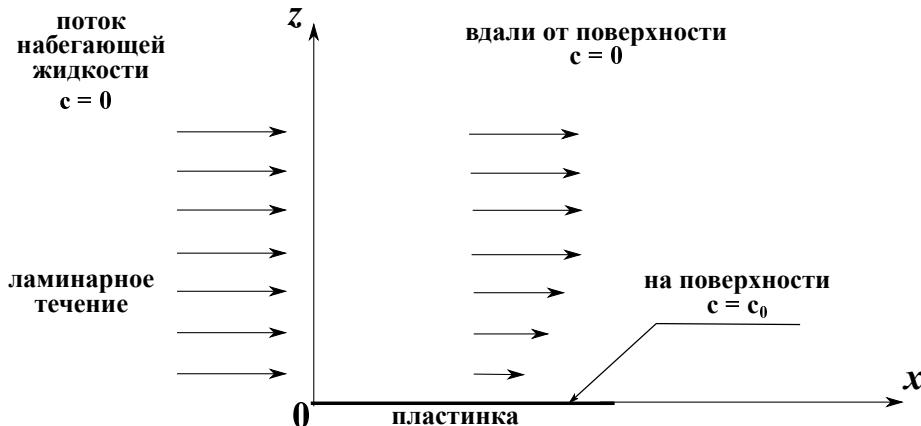


Рис. 20. К задаче о диффузионном пограничном слое

При $\eta = 0.9$ уравнения описывают линию, на которой концентрация в 10 раз меньше, чем на поверхности пластиинки. Линию, отвечающую $\eta = 0.9$, описываемую уравнением $z = 1.8\sqrt{Dx/V}$, принято называть верхней границей **диффузионного пограничного слоя**. Принято считать, что за пределами диффузионного пограничного слоя мы попадаем в область свободного раствора.

В неподвижной жидкости поток растворяющегося вещества от поверхности сферической частицы равен диффузионному потоку, поэтому используют выражение для потока растворяющегося вещества от частицы радиусом a в виде 1-ого закона Фика:

$$J = D \frac{c_0}{a} S \quad (80)$$

В большинстве случаев поток не является неподвижным, и частицы перемещаются, поэтому в реальных задачах используют безразмерный коэффициент массообмена – число Шервуда.

$$J = Sh \times D \frac{c_0}{a} S \quad (81)$$

При $Sh = 1$ наблюдается чисто диффузионный механизм переноса растворенного вещества, если число Шервуда отлично от 1, то существуют другие факторы массопереноса (конвекция, например).

Левич рассмотрел задачу об обтекании частиц вязкой жидкостью. Ему удалось показать, что число Шервуда и число Пекле связаны между собой следующими соотношением:

$$Sh = 0.625Pe^{1/3} + 0.461 \quad (82)$$

Важное следствие из этого уравнения: даже если число Пекле равно нулю (конвекции нет), число Шервуда отлично от единицы. Таким образом, **массопереноса только по механизму диффузии не существует**.

Лекция 10. Е и I-кривые

Теория Данквертса

Очень часто невозможно получить точные аналитические выражения для функций, описывающих движение жидкости в химических реакторах. Для решения проблемы английский физик П.Данквертс предложил для характеристики движения использовать случайные величины. Поскольку ключевой момент, который интересует химика-технолога – это интенсивность перемешивания в активной зоне реактора, то можно рассмотреть два ансамбля частиц: 1ый ансамбль – **частицы в активной зоне реактора**, 2ой ансамбль – **частицы, покинувшие реактор**.

Для 1ого ансамбля будем отслеживать **возраст частицы** – промежуток времени от момента попадания в реактор до момента наблюдения при условии, что частица еще не покинула реактор. Функция распределения возрастов частиц называется *I*-кривой.

Для 2ого ансамбля будем отслеживать **время жизни** – время с момента входа в реактор до момента выхода из реактора. Функция распределения времени жизни называется *E*-кривой.

Если все частицы в реакторе считать равными по объему, и возраст частиц находится в интервале от t до $t+dt$, то $I(t)dt$ – это число частиц или доля частиц с таким возрастом. Если умножить долю частиц на объем реактора V , то получим объем этих частиц в реакторе. Интеграл по всему времени даст объем всех возможных частиц, т.е. объем реактора.

$$V = \int_0^{\infty} VI(t)dt \quad \int_0^{\infty} I(t)dt = 1 \quad (83)$$

Выходящие частицы образуют объемный поток. Будем считать, что ХТС стационарная, и на выходе в любой интервал времени мы наблюдаем потоки одинакового состава и объема. Тогда

$$Q = \int_0^{\infty} QE(t)dt \quad \int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (84)$$

Функции $I(t)$ и $E(t)$ имеют размерность обратного времени.

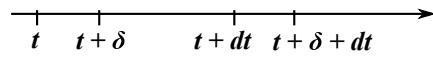
Математическое ожидание времени жизни (среднее время жизни) и дисперсия времени жизни (разброс относительно среднего) определяются известными формулами теории вероятностей. Среднее время жизни также можно выразить отношением объема реактора к объемной скорости потока.

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \frac{V}{\dot{Q}} \quad D = \int_0^{\infty} (t - \langle t \rangle)^2 E(t)dt \quad (85)$$

Рассмотрим, как связаны между собой I - и E -кривые. Рассмотрим частицы с возрастом в небольшом интервале от t до $t + \delta$. За время малое dt частицы либо покинут реактор и перейдут на E -кривую, либо останутся в реакторе и постареют. Тогда можно записать уравнение баланса массы:

$$VI(t + dt)\delta = VI(t)\delta - \dot{Q}E(t)\delta dt \quad (86)$$

$$V \frac{dI}{dt} = -\dot{Q}E(t) \quad (87)$$



Проинтегрируем по времени:

$$I(t) - I(0) = -\frac{\dot{Q}}{V} \int_0^t E(t)dt \quad (88)$$

Выбрав $I(t) = I(\infty) = 0$, т.е. частиц с бесконечным возрастом нет, учитывая условие нормировки, можно показать, что $I(0) = \frac{\dot{Q}}{V}$. Тогда

$$I(t) = \frac{\dot{Q}}{V} \left(1 - \int_0^t E(t)dt \right) \quad (89)$$

Выберем в качестве масштаба среднее время пребывания частиц в реакторе $\langle t \rangle = \frac{V}{\dot{Q}}$. Тогда $t = \langle t \rangle \theta$ и, выполнив замену, получим уравнение в безразмерной форме:

$$I(\theta) = 1 - \int_0^\theta E(\theta)d\theta \quad (90)$$

Реакторы идеального вытеснения и перемешивания

Реактор идеального вытеснения – аппарат, в котором интенсивность перемешивания равна 0 (перемешивание отсутствует).

В этом реакторе все частицы движутся по одинаковой траектории, следовательно, возраст всех частиц равен среднему времени $t = \langle t \rangle = \frac{V}{\dot{Q}}$ или в безразмерной форме $\theta = 1$. После времени $\theta = 1$ частицы покинули реактор. Время жизни всех частиц также равно среднему времени и E -кривая представляет собой δ -функцию.

Реактор идеального перемешивания – аппарат, в котором на выходе получается поток, в котором отсутствуют градиенты любых параметров процесса (перемешивания максимально).

В этом реакторе все возможные траектории движения для всех частиц равновероятны. Рассмотрим такой реактор, где у всех частиц одинаковая вероятность $q = d\theta$ за время $d\theta$ покинуть аппарат и одинаковая вероятность $p = 1 - d\theta$ за время $d\theta$ остаться в нем. Сопоставить малое время $d\theta$ и вероятность можно, поскольку они безразмерные и увеличение времени повышает вероятность для частицы покинуть реактор.

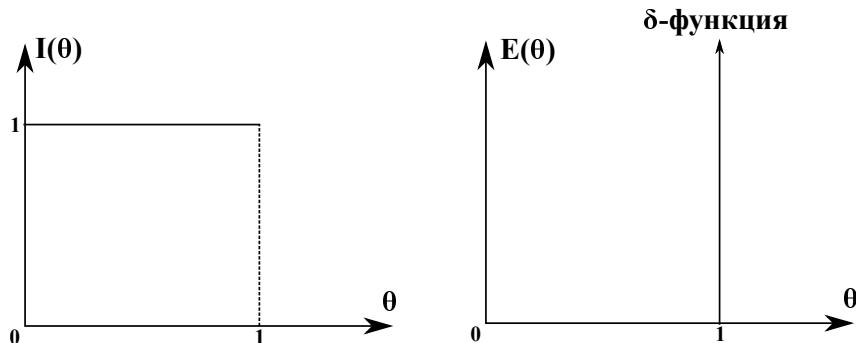


Рис. 21. I - и E -кривые для реактора идеального вытеснения

Предположим, что на часах времени θ . Определим вероятность того, что частица в реакторе. Для этого разобьем время θ на малые интервалы $d\theta$, так что $\frac{\theta}{d\theta} = n$. Тогда

$$P(\theta) = (1 - d\theta)^{\frac{\theta}{d\theta}} = e^{-\theta} \quad (91)$$

по второму замечательному пределу при $d\theta \rightarrow 0$. По смыслу также $I(\theta) = e^{-\theta}$. Из уравнению связи E - и I -кривых (уравнение 90) следует, что и $E(\theta) = e^{-\theta}$.

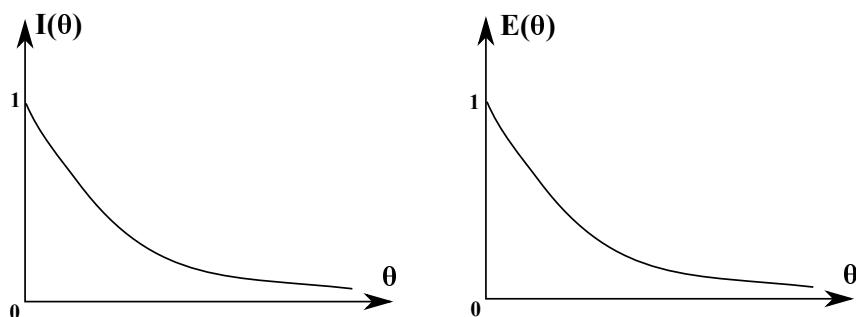


Рис. 22. I - и E -кривые для реактора идеального перемешивания

Рассмотрим последовательность двух реакторов равного объема с E -кривыми $f(\theta_1)$ и $g(\theta_2)$. При этом θ_1 – время жизни в первом реакторе, θ_2 – время жизни во втором реакторе. Их сумма $\theta = \theta_1 + \theta_2$ – общее время жизни. Тогда E -кривую для этой системы можно представить сверткой функций $f(\theta - \theta_2)$ и $g(\theta_2)$:

$$E(\theta) = \int_0^{\theta_2} f(\theta - \theta_2)g(\theta_2)d\theta_2 \quad (92)$$

Например, для двух последовательных реакторов идеального перемешивания $E(\theta) = \theta e^{-\theta}$. Методом математической индукции можно показать, что для k последовательных реакторов идеального перемешивания E -кривая имеет вид:

$$E(\theta) = \frac{\theta^{k-1}e^{-\theta}}{(k-1)!} \quad (93)$$

Среднее время жизни определяется по формуле 85 для математического ожидания:

$$\langle \theta \rangle = \int_0^{\infty} \theta E(\theta) d\theta = \int_0^{\infty} \theta \frac{\theta^{k-1} e^{-\theta}}{(k-1)!} d\theta = \frac{k!}{(k-1)!} = k \quad (94)$$

Как и следовало ожидать, среднее время жизни частиц для ХТС из k -аппаратов увеличилось в k раз в сравнении с 1 аппаратом.

Аналогичный интеграл для дисперсии приведет к более неожиданному выводу: дисперсия (т.е. отклонение от среднего) тоже увеличится в k раз, а не k^2 раз.

$$D = \int_0^{\infty} (\theta - \langle \theta \rangle)^2 \frac{\theta^{k-1} e^{-\theta}}{(k-1)!} d\theta = k \quad (95)$$

Этот вывод находит важное применение в проектировании химико-технологических схем. Оказывается, если 1 аппарат идеального перемешивания с дисперсией D разбить на k частей с дисперсиями $\frac{D}{k^2}$, то общая дисперсия уменьшится в k раз ($\frac{D}{k^2} \cdot k = \frac{D}{k}$). Если разбить реактор на $k \rightarrow \infty$, мы приближаемся к реакторам идеального вытеснения с дисперсией, стремящейся к нулю.

Экспериментальные методы определения Е- и I-кривых

Эксперименты с инертной меткой. В стационарном режиме на вход реактора вносят метку (трассёр), которая не меняет структуру потока. На выходе получаем поток, который быстро перемешивается и измеряется концентрация. Используют метод ступенчатого ввода метки и метод импульсного ввода метки.

Метод ступенчатого ввода метки. Метку вводят во входной поток скачком увеличивая ее концентрацию от 0 до некоторой величины, далее поддерживают концентрацию постоянной. Выходная кривая зависимости концентрации метки от времени называется F -кривой и нормируется на исходную концентрацию $F(t) = c(t)/c_0$. Запишем уравнение материального баланса. На вход за время t подается поток $\dot{Q}c_0t$. На выходе имеем поток с той же объемной скоростью потока \dot{Q} (стационарность), но концентрация метки не постоянная величина, а переменная, следовательно, нужно ее записать в виде интеграла $\dot{Q} \int_0^t c_x dx$. Часть метки осталась в реакторе, по определению I -кривой её количество: $Vc_0 \left(\int_0^t I_x dx \right)$.

$$\dot{Q}c_0t = \dot{Q} \int_0^t c(x) dx + Vc_0 \left(\int_0^t I(x) dx \right) \quad (96)$$

Продифференцируем по времени:

$$\dot{Q}c_0 = \dot{Q}c(t) + Vc_0I(t) \quad 1 = F(t) + \langle t \rangle I(t) \quad (97)$$

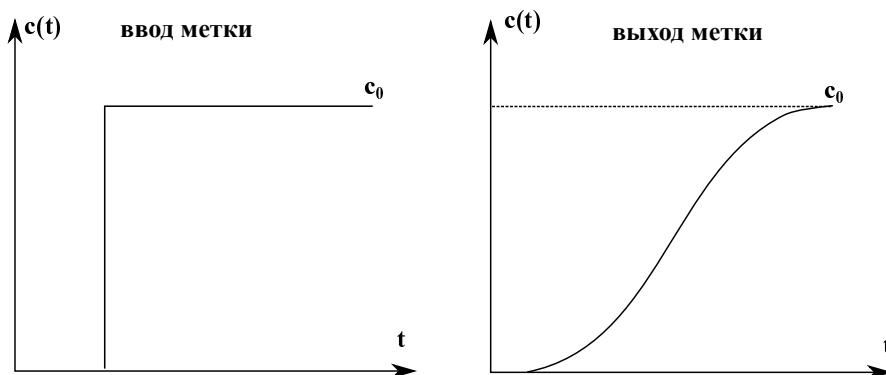


Рис. 23. Метод ступенчатого ввода метки

Перейдем к безразмерному времени $\theta = \frac{t}{\langle t \rangle}$:

$$1 = F(\theta) + I(\theta) \quad (98)$$

Учитывая формулу 90, получим:

$$F(\theta) = \int_0^\theta E d\theta \quad (99)$$

Метод импульсного ввода метки. Метку вводят во входной поток коротким импульсом. Все частицы внутри реактора имеют одинаковый возраст. Можно показать, записав уравнения баланса, что зависимость концентрации метки на выходе от времени (C -кривая) определяет E -кривую. $C(\theta) = E(\theta)$.

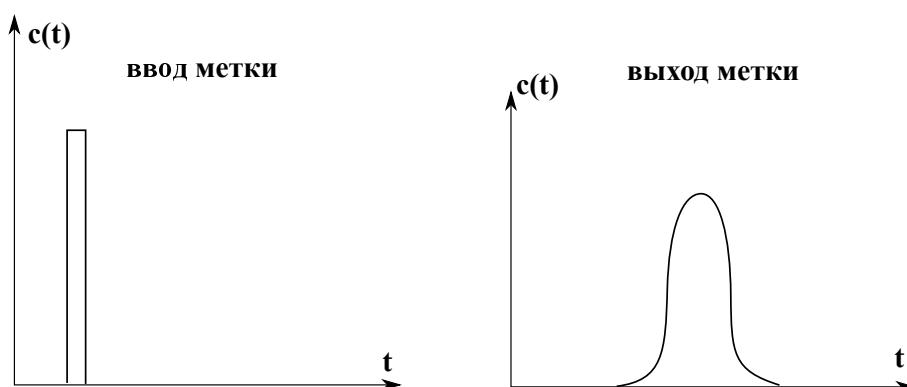


Рис. 24. Метод импульсного ввода метки

Масштабный эффект

При переходе от лабораторных установок небольшого размера к аппаратам в химической технологии изменяются масштабы системы и, как следствие, изменяется

структурой всех потоков, например, гидродинамических. Меняется и время пребывания реагентов в активной зоне реактора. Осуществить **масштабный переход** – это скорректировать химико-технологическую систему таким образом, чтобы все характеристики больших установок соответствовали лабораторным результатам.

Физико-химическому явлению можно сопоставить внутренний пространственный масштаб, называемый **высотой единицы переноса ВЕП**. Это такой масштаб, на котором развивается 1 элементарный акт, определяющий эффективность процесса, который можно получить комбинируя параметры системы (скорость потока, коэффициент массообмена и т.д.). **Число единиц переноса** – это отношение реального масштаба к ВЕП.

Коэффициент масштабного перехода – отношение ВЕП для промышленной установки к ВЕП для лабораторной установки.

Эффективность стационарного теплообменного аппарата

Рассмотрим теплообменный аппарат. На входе принимает поток $\vec{J}_r^{(0)}$ с температурой T_r^0 и теплоемкостью c_r и поток $\vec{J}_x^{(0)}$ с температурой T_x^0 и теплоемкостью c_x . На выходе имеем потоки \vec{J}_r с температурой T_r и \vec{J}_x с температурой T_x .



Рис. 25. Схема теплообменного аппарата

Запишем уравнение баланса энергии (точка отсчета – энталпии входных потоков) и энтропии (точка отсчета – энтропия при 298К):

$$c_r J_r T_r^0 + c_x J_x T_x^0 = c_r J_r T_r + c_x J_x T_x \quad (100)$$

$$c_r J_r \ln\left(\frac{T_r^0}{298}\right) + c_x J_x \ln\left(\frac{T_x^0}{298}\right) + \dot{\sigma} = c_r J_r \ln\left(\frac{T_r}{298}\right) + c_x J_x \ln\left(\frac{T_x}{298}\right) \quad (101)$$

Введем безразмерные параметры $\beta = \frac{T_x^0}{T_r^0}$, $t_r = \frac{T_r}{T_r^0}$, $t_x = \frac{T_x}{T_r^0}$ и $R = \frac{c_r J_r}{c_x J_x}$. Теперь система задана через два безразмерных параметра: через относительную температуру β и через отношение массовых потоков R .

$$\beta + R = t_x + R t_r \quad (102)$$

$$\ln \beta + \tilde{\sigma} = \ln t_x + R \ln t_r \quad (103)$$

Если теплообменный аппарат идеальный, то $\tilde{\sigma} = 0$, можно решить систему и найти температуры t_r и t_x .

Если аппарат реальный, то система двух уравнений с тремя неизвестными не имеет решений. Если измерить температуру, например, холодного тела на выходе и

сравнить его с температурой холодного тела в случае идеальной системы, то можно определить коэффициент эффективности теплообменного аппарата.

$$\eta = \frac{t_{\text{r}}^{(\text{real})} - \beta}{t_{\text{r}}^{(\text{ideal})} - \beta} \quad (104)$$

Возникает вопрос, как же построить математическую модель для реального теплообменного аппарата? Здесь нужно обратиться уже к конструкции аппарата. Начнем с того, что с точки зрения эффективности прямоточный теплообменный аппарат хуже противоточного, поскольку градиент температур для прямоточного аппарата априори выше, чем для противоточного, а, значит, для него выше генерация энтропии. Таким образом, не вдаваясь в строение аппарата уже можно сделать некоторые выводы об его эффективности.

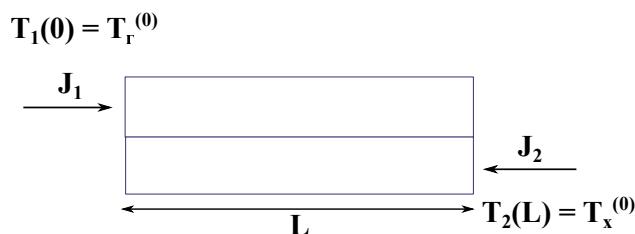


Рис. 26. Противоточный теплообменный аппарат

Будем рассматривать противоточный теплообменный аппарат. Если координатную ось направить вдоль направления горячего потока, то дифференциалы энталпийного баланса для каждого теплоносителя в стационарном режиме имеют вид:

$$\begin{aligned} J_1 Adh_1 &= q \Pi dz \\ J_2 Adh_2 &= q \Pi dz \end{aligned}$$

где A – площадь поперечного сечения канала, Π – периметр теплообменной поверхности. q – количество перенесенной теплоты через теплообменную поверхность $q = k_T(T_1 - T_2)$, $dh = c_p dT$. Тогда полученная система принимает вид:

$$\begin{aligned} J_1 c_{p1} \frac{A}{\Pi} \frac{dT_1}{dz} &= -k_T(T_1 - T_2) \\ J_2 c_{p2} \frac{A}{\Pi} \frac{dT_2}{dz} &= -k_T(T_1 - T_2) \end{aligned}$$

с граничными условиями $T_1(0) = T_{\text{r}}^0$ и $T_2(L) = T_x^0$.

Введем масштаб задачи – высоту единицы переноса (ВЕП) следующим соотношением:

$$\text{ВЕП} = \frac{AJ_2c_{p2}}{k_T\Pi}$$

Тогда число единиц переноса $N = \frac{L}{\text{ВЕП}}$, учитывая ранее введенные параметры $R = \frac{J_1 c_{p1}}{J_2 c_{p2}}$ и $\beta = \frac{T_x^0}{T_r^0}$, $t_1 = \frac{T_1}{T_r^0}$, $t_2 = \frac{T_2}{T_r^0}$, получим следующую систему уравнений.

$$\begin{aligned} R \frac{dt_1}{dZ} &= -(t_1 - t_2) \\ \frac{dt_2}{dZ} &= -(t_1 - t_2) \end{aligned}$$

с граничными условиями $t_1(0) = 1$ и $t_2(N) = \beta$. Не будем останавливаться на подробном решении этой системы, но сделаем важный вывод. Даже если принять $N \rightarrow \infty$, получить t_1 и t_2 и сравнить с решением для идеальной системы, то даже в этом случае коэффициент эффективности будет меньше единицы. Аппарат бесконечной длины не является идеальным. Объяснение этого парадокса следующее: при любой длине аппарата на входе и на выходе будет наблюдаться градиент температур.

Лекция 11. Движение сплошной среды

Понятие сплошной среды

Важными задачами химической технологии являются оптимизация структуры потока и минимизация взаимодействия потока с обтекаемыми телами (силы трения). Ранее мы рассматривали движение жидкостей или газов в ХТС как движение с некоторой постоянной скоростью. На практике нужны более сложные математические модели, которые изучает **механика сплошных сред**.

Под сплошными средами мы будем понимать потоки газов и потоки жидкостей. Сплошные среды обладают тремя свойствами: **инерционность** (есть масса), **вязкость** (внутреннее трение или сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой) и **сжимаемость** (непостоянство объема, способность к деформациям). Сплошные среды в отличие от твердых тел обладают тремя типами движения: параллельный перенос, вращение и сжатие (растяжение).

Если рассмотреть поток как поле скоростей, то существует два способа описания движения жидкостей – подходы Лагранжа и Эйлера.

Подход Лагранжа: мысленно выделяют в потоке жидкости или газа элементарные частицы и описывают их движение с использованием законов механики Ньютона. Проследив за движением всех лагранжевых частиц, можно построить их траектории, множество таких траекторий и будет исчерпывающим описанием движения сплошной среды.

Подход Эйлера: В каждой точке пространства в разные моменты времени изучаются параметры движения, измеряется скорость. Скорости во всех точках пространства образуют поле скоростей. Далее строят линии тока – касательные к векторам поля скоростей. В стационарных условиях линии тока и траектории совпадают.

Поскольку в методе Лагранжа исследуют траектории частиц ($\vec{r} = \vec{r}(x, y, z, t)$), а в методе Эйлера скорости в точках пространства ($\vec{v} = \vec{v}(x, y, z, t)$), то связь между траекториями Лагранжа и линиями тока Эйлера выражается полной производной или **субстанциональной производной**. Пусть β – свойство лагранжевой частицы (радиус-вектор, температура, потенциал). Ее изменение во времени складывается из изменения свойства во времени в выбранной точке пространства и изменения свойства при перемещении от одной точки к другой и выражается:

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{\partial\beta}{\partial t} + \frac{\partial\beta}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial\beta}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial\beta}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial\beta}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \beta \quad (105)$$

где $\frac{\partial\beta}{\partial t}$ – локальное изменение свойства в каждой точке пространства.

Силы, которые действуют на сплошную среду, принято классифицировать на **объемные** (внешние или дальнодействующие поля) и **поверхностные** – это силы, с которыми одна часть сплошной среды действует на другую часть сплошной среды (к ним относят давление и вязкое трение).

Тензор напряжений

Напряжение – внутренние силы, возникающие в деформируемом теле, характеризующие сопротивление изменению расстояния между частицами в сплошной среде. В механике сплошных сред силу, действующую на единичную площадку, ориентированную радиус-вектором \vec{n} , представляют в виде **тензора напряжений**, т.е. матрицы 3x3:

$$\vec{F} = P(\vec{n}dS) \quad P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{pmatrix} \quad (106)$$

Более строгое определение тензора напряжений будет дано в лекции 13.

Этот тензор можно представить в виде нормальной составляющей (давление) и тангенциальной составляющей (вязкое трение): $P = -pE + \Pi$. Тензор давлений представлен диагональной матрицей, поскольку диагональные элементы определяют только растяжение, без сдвигов. Очевидно, что давление одинаковое со всех сторон выбранного кубика и давление не может приводить к сдвигу.

$$-pE = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (107)$$

Тензор вязких напряжений определяется из уравнений механики Ньютона. При обтекании твердой пластины стационарным потоком жидкости на поверхности пластины скорость течения равна 0. По мере удаления от пластины скорость увеличивается, пока не достигнет скорости стационарного потока. По Ньютону сила вязкого трения обратно пропорциональна расстоянию до поверхности и прямо пропорциональна скорости течения.

$$F = \mu \cdot \frac{V}{L} \quad (108)$$

Вязкие напряжения могут приводить как к сжатию/растяжению, так и к сдвигам. Поэтому вводят элементы тензора вязких напряжений, учитывая уравнение механики Ньютона:

$$\Pi_{ij} = \begin{cases} \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) & i \neq j \\ 2\mu \frac{\partial v_i}{\partial x_i} & i = j \end{cases} \quad (109)$$

Закон сохранения массы

Запишем уравнение баланса массы для сплошной среды. Напомним, что используется масса в единице объема (плотность)

Скорость изменения массы движущейся среды в объеме V определяется потоком этой среды через поверхность Σ замкнутого объема V :

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_{\Sigma} (\rho \vec{v}) \cdot \vec{n} d\sigma \quad (110)$$

Это уравнение очень похоже на баланс массы, который мы получили при обсуждении диффузионных моделей. Отличие только одно: в этой задаче не может никак генерироваться или исчезать среда, а в диффузионных моделях это могло быть за счет химических реакций.

По теореме Остроградского-Гаусса:

$$\int_{\Sigma} (\rho \vec{v}) \cdot \vec{n} d\sigma = \int_V \operatorname{div}(\rho \vec{v}) dV \quad (111)$$

получим интегрирование по объему для всех интегралов. Устремим $V \rightarrow 0$ и получим:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (112)$$

Мы получили **уравнение неразрывности** в эйлеровой форме. Почему именно в эйлеровой? Мы выделили произвольный объем среды и не следили за траекториями отдельных частей, значит, следовали методологии Эйлера. Но перейти к Лагранжевой форме не составит труда для этого воспользуемся уравнением субстанциональной производной для плотности (см. уравнение 105).

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \nabla \rho \quad (113)$$

Учитывая $\nabla(\rho \vec{v}) = \rho \nabla \vec{v} + \vec{v} \nabla \rho$, получим уравнение:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \vec{v} = 0 \quad (114)$$

Среда называется **несжимаемой**, если плотность лагранжевых частиц при движении вдоль линии тока (по траектории движения) не меняется.

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \nabla \vec{v} = 0 \quad (115)$$

Закон сохранения импульса

Скорость изменения импульса в объеме V складывается из потока импульса через ограничивающую выбранный объем поверхность Σ , импульсом объемных (внешних) сил F_α и импульсом поверхностных сил, которые мы определили через тензор напряжений P (уравнение записано для α -компоненты импульса):

$$\int_V \frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t} dV = - \int_{\Sigma} (\rho v_\alpha \vec{v}) \cdot \vec{n} d\sigma + \left[\int_{\Sigma} P(\vec{n} d\sigma) \right]_\alpha + \int_V \rho F_\alpha dV \quad (116)$$

По теореме Остроградского-Гаусса:

$$\int_V \frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t} dV = - \int_V \operatorname{div}(\rho v_\alpha \vec{v}) \cdot \vec{n} d\sigma + \int_V (\operatorname{div} P)_\alpha dV + \int_V \rho F_\alpha dV$$

Устремим $V \rightarrow 0$ (перейдем от интегральной форме к дифференциальной):

$$\frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t} dV = -\operatorname{div}(\rho v_\alpha \vec{v}) dV + (\operatorname{div} P)_\alpha dV + \rho F_\alpha dV$$

Преобразуем левую часть по правилу дифференцирования произведения двух функций:

$$\frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} v_\alpha + \frac{\partial v_\alpha}{\partial t} \rho$$

По аналогичному правилу преобразуем:

$$\nabla((\rho \vec{v}) v_\alpha) = \rho \vec{v} \nabla v_\alpha + v_\alpha \nabla(\rho \vec{v})$$

Вспомним уравнение неразрывности:

$$v_\alpha \frac{\partial \rho}{\partial t} + v_\alpha \nabla(\rho \vec{v}) = 0$$

Эти формулы позволяют нам преобразовать уравнение 116 к виду:

$$\rho \frac{\partial v_\alpha}{\partial t} = -\rho \vec{v} \nabla v_\alpha + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial p_{k\alpha}}{\partial x_k} + \rho F_\alpha \quad (117)$$

здесь p_{ka} – матричные элементы тензора напряжений P . Пусть $P = -pE$, т.е. тензора вязких напряжений нет. Тогда уравнение 117 можно преобразовать к виду:

$$\frac{\partial v_\alpha}{\partial t} + \sum_j v_j \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_\alpha} + F_\alpha \quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{F} \quad (118)$$

Уравнение в таком виде носит название **уравнение Эйлера** для идеальной жидкости (т.е. в отсутствие вязких трений). Уравнение с учетом вязкого трения называется **уравнением Навье-Стокса**, с которым мы уже хорошо знакомы из лекции 8.

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v} + \vec{F} \quad (119)$$

где ν – коэффициент кинематической вязкости, определяемый отношением коэффициента динамической вязкости (именно она фигурирует в законе Ньютона) к плотности $\nu = \frac{\mu}{\rho}$.

Уравнение Бернулли и формула Торричели

Рассмотрим трубку тока с идеальной жидкостью. На линии тока выделим отрезок малый участок dl , сила тяжести (внешняя сила), действующая на этот участок, определяется $F = \rho g$. Выпишем уравнение Эйлера для идеальной жидкости, спрощенное на малый участок dl в стационарных условиях, т.е. $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0$.

$$\rho v \frac{dv}{dl} = -\frac{dp}{dl} + \rho g \cos \alpha \quad (120)$$

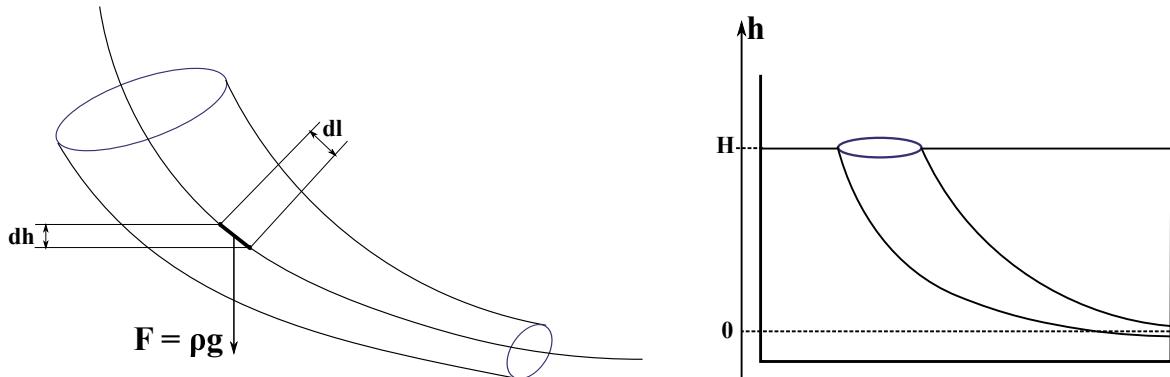


Рис. 27. К выводу уравнения Бернулли и формулы Торричели

Если элемент жидкости сместился вниз, то он опустился на величину $dh < 0$, следовательно $\cos \alpha = -\frac{dh}{dl}$

$$\rho v \frac{dv}{dl} + \frac{dp}{dl} + \rho g \frac{dh}{dl} = 0 \quad \frac{d}{dl} \left(\frac{\rho v^2}{2} + p + \rho g h \right) = 0$$

Уравнение 121 называется **уравнением Бернулли**:

$$\frac{\rho v^2}{2} + p + \rho g h = const \quad (121)$$

Рассмотрим задачу о вытекающей жидкости из сосуда. Разобьем текущую жидкость на трубки тока, одна из которых представлена на рисунке 27 и применим формулу Бернулли.

$$\frac{\rho v^2}{2} + p = \frac{\rho v_0^2}{2} + p_0 + \rho g H \quad (122)$$

Поскольку площадь свободной поверхности существенно больше площади выходного отверстия трубки, то $v_0 \ll v$. Отсюда формула Торричели:

$$v = \sqrt{2gH} \quad (123)$$

Уравнение звуковой волны

Для простоты будем считать, что волна распространяется вдоль оси OX . Тогда сразу можно записать уравнение Эйлера и уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial x} = 0 \quad (124)$$

Пусть при распространении звуковой волны параметры системы немного поменялись: давление стало $p + p'$, плотность $\rho + \rho'$, скорость $v + v'$. Для новых параметров системы также нужно записать уравнение Эйлера и уравнение неразрывности. Далее, если учесть уравнения 124, то получим следующие уравнения:

$$\rho \frac{\partial v'}{\partial t} + \frac{\partial p'}{\partial x} = 0 \quad \rho \frac{\partial v'}{\partial x} + \frac{\partial \rho'}{\partial t} = 0 \quad (125)$$

Если первое уравнение продифференцировать по x , а второе по времени и вычесть одно уравнение из другого, то получим дифференциальное волновое уравнение:

$$\frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 p'}{\partial x^2} = 0 \quad (126)$$

Пусть звуковая волна распространяется в изотермическом режиме. Тогда из уравнения $p = \frac{\rho}{M}RT$ и уравнения $p + p' = \frac{\rho + \rho'}{M}RT$ следует уравнение $p' = \frac{\rho'}{M}RT$.

$$\frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} - \frac{RT}{M} \frac{\partial^2 \rho'}{\partial x^2} = 0 \quad (127)$$

Решение волнового уравнения известно:

$$\rho' = e^{i(kx+\omega t)} \quad \sqrt{\frac{RT}{M}} = \frac{\omega}{k} = c - \text{скорость волны} \quad (128)$$

Подставим молярную массу воздуха (29 г/моль), температуру 273К, получим, что скорость звуковой волны всего 280 м/с, что существенно отличается от экспериментальной (331 м/с).

Пусть звуковая волна распространяется в изоэнтропическом режиме. Тогда состояние газа описывается адиабатой Пуассона.

$$\frac{p + p'}{p} = \left(\frac{\rho + \rho'}{\rho} \right)^\gamma \quad (129)$$

Разложим степенную функцию в правой части уравнения в ряд Тейлора и ограничимся первыми двумя слагаемыми:

$$\left(\frac{\rho + \rho'}{\rho} \right)^\gamma = \left(1 + \frac{\rho'}{\rho} \right)^\gamma = 1 + \gamma \frac{\rho'}{\rho}$$

Отсюда получаем

$$\frac{p'}{p} = \gamma \frac{\rho'}{\rho} \quad p' = \gamma \frac{\rho'}{\rho} p = \gamma \frac{RT}{M} \rho'$$

Тогда уравнение звуковой волны принимает вид

$$\frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} - \gamma \frac{RT}{M} \frac{\partial^2 \rho'}{\partial x^2} = 0 \quad (130)$$

Решение волнового уравнения аналогично:

$$\rho' = e^{i(kx+\omega t)} \quad \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \frac{\omega}{k} = c - \text{скорость волны} \quad (131)$$

Для воздуха показатель адиабаты известен $\gamma = 1.41$. С этой поправкой скорость звука равна 330 м/с, что отлично согласуется с экспериментом.

В заключение хочется наметить общий план решения задачи в случае, если давление зависит от координат произвольным образом.

Выпишем еще раз уравнение Эйлера в векторной форме:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \vec{F} \quad (132)$$

Пусть внешние силы потенциальные, т.е. $\vec{F} = -\nabla\zeta$. Воспользуемся также известной формулой из векторного анализа:

$$(\vec{v}\nabla)\vec{v} = \frac{1}{2}\nabla v^2 - \vec{v} \times \text{rot}\vec{v}$$

Если задача стационарная $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0$, то уравнение 132 преобразуется к

$$\nabla\left(\frac{v^2}{2} + \zeta\right) + \frac{1}{\rho}\nabla p = \vec{v} \times \text{rot}\vec{v}$$

Движение, для которого существует такая функция давления π , что $\frac{1}{\rho}\nabla p = \nabla\pi$ называется **баротропным**, в противном случае – бароклинным. Если движение баротропное, то можно поступить аналогично задаче Бернулли, т.е. спроектировать движение на малый криволинейный участок $d\vec{l}$. Поскольку векторы $d\vec{l}$ и \vec{v} коллинеарны, то скалярное произведение $(d\vec{l}, \vec{v} \times \text{rot}\vec{v})$ равно 0. Векторы \vec{v} и $\text{rot}\vec{v}$ перпендикулярны друг другу. Их векторное произведение перпендикулярно им обоим. Скалярное произведение вектора $d\vec{l}$ (коллинеарного вектору скорости) и вектора $\vec{v} \times \text{rot}\vec{v}$ (перпендикулярного вектору скорости) равно 0.

Итоговое уравнение аналогично уравнению Бернулли $\frac{v^2}{2} + \zeta + \pi = \text{const.}$

Лекция 12. Вязкая жидкость

Повторение: уравнение Навье-Стокса

В предыдущих лекциях мы уже познакомились с **уравнением Навье-Стокса**, описывающим движение вязкой жидкости:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v} + \vec{F} \quad (133)$$

где ν – коэффициент кинематической вязкости, определяемый отношением коэффициента динамической вязкости (именно она фигурирует в законе Ньютона) к плотности $\nu = \frac{\mu}{\rho}$.

Также нам уже знакомо **уравнение несжимаемости жидкости**:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (134)$$

Для характеристики движения вязкой жидкости используют **число Рейнольдса** – отношение характерных времен вязкого переноса (молекулярного) $\frac{L^2}{\nu}$ и конвективного (инерционного) переноса $\frac{L}{v}$ на масштабе L .

$$Re = \frac{vL}{\nu} \quad (135)$$

Если движение вязкой жидкости стационарное, то уравнение Навье-Стокса без внешних сил в координатной форме принимает вид:

$$\sum_{k=1}^3 v_k \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_k} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_\alpha} + \nu \Delta v_\alpha \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (136)$$

Выделим в области течения характерный масштаб длины L и характерный масштаб скорости v_0 , характерный масштаб давления определяется как кинетическая энергия в единице объема $p = \rho v_0^2$. Тогда можно ввести новые безразмерные переменные: $x = L\tilde{x}$, $v = v_0\tilde{v}$, $p = \rho v_0^2 \tilde{p}$. Уравнение Навье-Стокса в новых переменных:

$$\begin{aligned} \frac{v_0^2}{L} \sum_{k=1}^3 \tilde{v}_k \frac{\partial \tilde{v}_\alpha}{\partial \tilde{x}_k} &= -\frac{v_0^2}{L} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{x}_\alpha} + \frac{\nu v_0}{L^2} \Delta \tilde{v}_\alpha \\ \sum_{k=1}^3 \tilde{v}_k \frac{\partial \tilde{v}_\alpha}{\partial \tilde{x}_k} &= -\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{x}_\alpha} + \frac{\nu}{Lv_0} \Delta \tilde{v}_\alpha \end{aligned}$$

Учитывая определение числа Рейнольдса, сделаем замену:

$$\sum_{k=1}^3 \tilde{v}_k \frac{\partial \tilde{v}_\alpha}{\partial \tilde{x}_k} = -\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{x}_\alpha} + \frac{1}{Re} \Delta \tilde{v}_\alpha \quad (137)$$

Уравнение Навье-Стокса с условием несжимаемости – это сложная система дифференциальных уравнений, решить которую до конца можно в двух случаях: движение в плоской щели и движение в капилляре. Эти задачи мы и рассмотрим в этой лекции.

Движение вязкой жидкости в плоской щели

Рассмотрим стационарное движение жидкости между двумя бесконечными пластинами. Симметрия задачи позволяет рассматривать движение в двумерной системе координат x_1, x_2 (опустим для простоты значки «тильда» над переменными). Сразу можно воспользоваться уравнением Навье-Стокса в форме уравнения 137. Заметим, что поле скоростей направлено вдоль оси x_1 (считаем, что вертикальной скорости нет, или она пренебрежимо мала в сравнении с горизонтальной скоростью). Тогда $v_2 = 0$ и $\frac{\partial p}{\partial x_2} = 0$ (подставить в уравнение 137 для координаты x_2), т.е. давление зависит только от x_1 , $p = p(x_1)$. Из условия несжимаемости жидкости:

$$\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} = 0$$

следует, что $\frac{\partial v_1}{\partial x_1} = 0$, то есть $v_1 = v_1(x_2)$. Подставим полученные результаты в исходное уравнение 136 для координаты x_1 .

$$\frac{\partial p}{\partial x_1} = \mu \frac{\partial^2 v_1}{\partial x_2^2} \quad (138)$$

граничные условия $v_1 = 0$ при $x_2 = -h$ и $x_2 = h$.

Мы получили уравнение, в котором производные разных переменных по разным координатам равны. Такое может быть только в том случае, если правая и левая части уравнения – константы. В качестве константы для левой части уравнения разумно выбрать:

$$\frac{\partial p}{\partial x_1} = \frac{p_2 - p_1}{L} = const$$

где $p_2 - p_1$ – перепад давлений на рассматриваемой длине L . Подставим эту константу в уравнение 138

$$\mu \frac{\partial^2 v_1}{\partial x_2^2} = \frac{p_2 - p_1}{L} \quad (139)$$

Дважды проинтегрировав уравнение с учетом граничных условий, получим решение:

$$v_1 = -\frac{p_2 - p_1}{2\mu L} (h^2 - x_2^2) \quad (140)$$

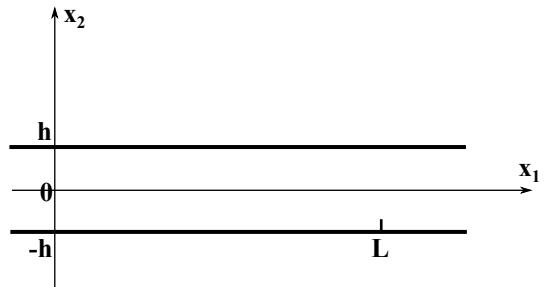


Рис. 28. Движение вязкой жидкости в плоской щели

Движение вязкой жидкости в цилиндрической трубе

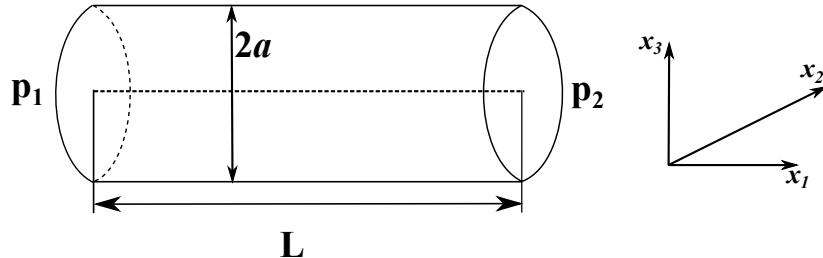


Рис. 29. Движение вязкой жидкости в цилиндрической трубе

Рассмотрим движение вязкой жидкости в цилиндрической трубе радиусом a . В этой задаче уже придется рассмотреть движение по всем координатным осям x_1 , x_2 и x_3 . Поэтому аналогичные рассуждения приведут к $v_1 = v_1(x_2, x_3)$.

$$\frac{\partial p}{\partial x_1} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 v_1}{\partial x_3^2} \right) \quad (141)$$

Решение уравнения базируется на том же принципе: правую и левую часть следует приравнять константам. Для левой части уравнения вид константы понятен из общих соображений:

$$\mu \frac{\partial^2 v_1}{\partial x_2^2} = \frac{p_2 - p_1}{L} \quad (142)$$

Перейдем к цилиндрической системе координат. Для этого нужно воспользоваться другой формой оператора Лапласа (берется из справочников):

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_1}{dr} \right) = \frac{p_2 - p_1}{L} \quad (143)$$

граничные условия $v_1 = 0$ при $r = a$.

Решение дифференциального уравнения имеет вид:

$$v_1 = \frac{p_2 - p_1}{4\mu L} r^2 + c_1 \ln r + c_2 \quad (144)$$

При $r = 0$ второе слагаемое возрастает до бесконечности. В нашей задаче невозможно подать бесконечную скорость, поэтому $c_1 = 0$. Отсюда решение задачи:

$$v_1 = \frac{p_1 - p_2}{4\mu L} (a^2 - r^2) \quad (145)$$

Коэффициент сопротивления

Сила сопротивления – сила, которая действует на твердое тело со стороны потока вязкой жидкости.

Коэффициент сопротивления – отношение, связывающее приложенную силу к кинетической энергии потока на выбранном масштабе задачи.

Чем больше этот коэффициент, тем больше должна быть разница давлений для перемещения потока. Из определения можно предложить следующую эмпирическую формулу для коэффициента сопротивления.

$$\xi = \frac{\Delta p}{L} / \left(\frac{\rho v^2}{2r_0} \right) \quad (146)$$

Здесь $\frac{\Delta p}{L}$ – перепад давлений, $\frac{\rho v^2}{2}$ – кинетическая энергия потока, r_0 – выбранный масштаб задачи.

В прикладных задачах оценивают функцию $\xi = f(Re)$.

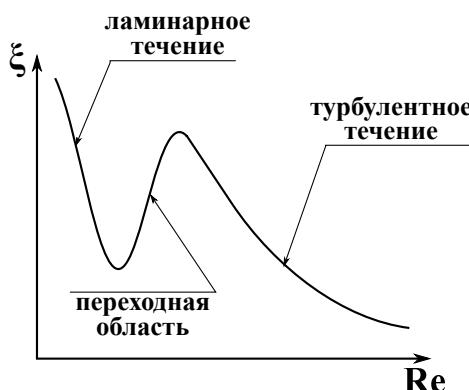


Рис. 30. Коэффициент сопротивления в пуазейлевском течении

На рис. 30 представлен график зависимости коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса. При малых числах Рейнольдса движение ламинарное, коэффициент сопротивления резко убывает с ростом числа Рейнольдса (равносильно уменьшению вклада вязкого трения). В области больших чисел Рейнольдса движение турбулентное, коэффициент сопротивления также убывает с ростом числа Рейнольдса, но более плавно, поскольку в турбулентном движении торможение определяется в большей степени неоднородностью при перемещении потока жидкости.

Существует и переходная область, ее можно рассматривать как конкуренцию турбулентного и ламинарного режимов, вследствие этой конкуренции происходит диссипация энергии (ламинарные потоки сталкиваются с турбулентными), коэффициент сопротивления резко возрастает.

Еще один способ определения коэффициента сопротивления основан на том, что для идеальной жидкости уравнение, связывающее кинетическую (и потенциальную) энергию с работой, известно и называется уравнением Бернуlli.

$$p + \frac{\rho v^2}{2} + \rho g h = \Pi = const \quad (147)$$

Π – полное давление или гидродинамический напор. Можно найти это же давление и для неидеальной жидкости (экспериментально) и определить Π_i . Тогда разница $\Pi_i - \Pi = \Pi^*$ определяет дополнительное давление, которое затрачивается на преодоление сил сопротивления. $\xi = \frac{\Pi^*}{\rho v^2}$

Лекция 13. Основные понятия материаловедения

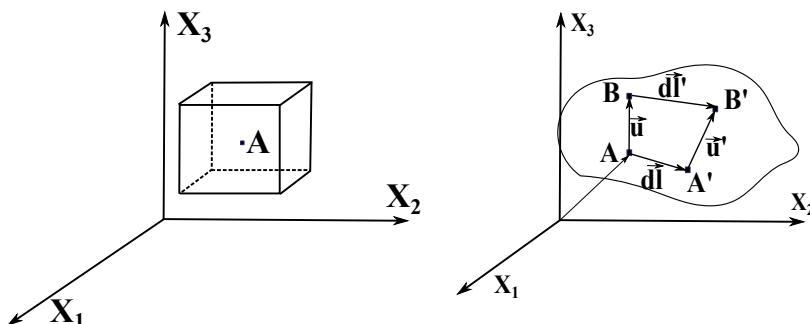
Тензоры напряжений и деформации

Для характеристики вердого тела (как и сплошной среды) достаточно знать два тензора: тензор напряжений и тензор деформации. С тензором напряжений мы познакомились в лекции 11.

Деформация – сжатие, растяжение или сдвиг в некотором объеме сплошной среды.

Напряжение – внутренние силы, возникающие в деформируемом теле, характеризующие сопротивление изменению расстояния между частицами в сплошной среде.

Возникает вопрос: почему напряжениям и деформации в деформируемом теле ставятся в соответствие именно тензоры? Объяснить это можно тем, что деформации и напряжения меняются от точки к точке и не являются одномерными. Рассмотрим деформацию вблизи некоторой точки A . Мысленно построим вокруг этой точки маленький кубик, тогда деформации можно представить как растяжения ε_1 , ε_2 , ε_3 и как сдвиги граней γ_{12} , γ_{13} , γ_{21} , γ_{23} , γ_{31} , γ_{32} . Первый индекс указывает грань кубика, перпендикулярную оси X_i , второй индекс – это ось вдоль которой происходит смещение этой грани.



Дадим более строгое математическое определение деформации. Пусть в сплошной среде есть точка A с радиус-вектором $\vec{r} = \vec{r}(x_1, x_2, x_3)$. На малом расстоянии ($dl = dx_1 + dx_2 + dx_3$) от точки A находится точка A' . Пусть в результате некоторой малой деформации точка A сместится в точку B , а точка A' сместится в точку B' . В этом случае вектор, соединяющий точки B и B' , будет равен dl' , отличный от dl .

По правилу сложения векторов несложно заметить, что $dl' = dl + \vec{u}' - \vec{u} = dl + d\vec{u}$, где $d\vec{u}$ с точки зрения построения характеризует деформацию. Возведем полученное уравнение в квадрат и отбросим квадрат дифференциала деформации (малая величина) $(dl')^2 = (dl)^2 + 2d\vec{u}dl + (du)^2 \approx (dl)^2 + 2d\vec{u}dl$.

$$d\vec{u}_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_1}dx_1 + \frac{\partial u_i}{\partial x_2}dx_2 + \frac{\partial u_i}{\partial x_3}dx_3 = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_j}dx_j \quad (148)$$

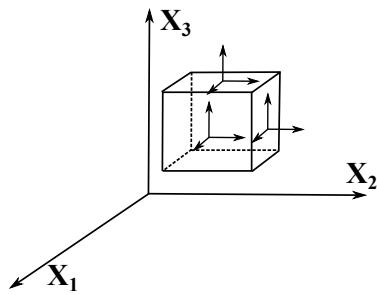
$$dl'd\vec{u} = du_1dx_1 + du_2dx_2 + du_3dx_3 \quad (149)$$

$$(dl')^2 = (dl)^2 + 2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j dx_i = (dl)^2 + 2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} dx_j dx_i \quad (150)$$

Частные производные определяют тензор деформации $U_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$.

Теперь определим, каким образом можно построить тензор напряжений. Рассматривают тот же кубик вокруг сплошного тела. На каждую грань этого кубика действуют поверхностные силы, которые можно разложить на проекции вдоль координатных осей. Итого получается 9 проекций, для которых отношение:

$$\sigma_{ij} = \frac{dF_{ij}}{dS_i} \quad (151)$$



которые определяют элементы тензора напряжений. Диагональные элементы тензора напряжений обозначим $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, а недиагональные элементы – $\tau_{12}, \tau_{23}, \tau_{13}$ (напомним, что X_1, X_2, X_3 – три декартовые оси).

Главная задача материаловедения – это определить зависимость тензора деформации от тензора напряжений. Одномерную задачу решил Роберт Гук в 1679 году. Его открытие носит название **закон Гука**: напряжение, возникающее в упругом теле прямо пропорционально величине его относительной деформации:

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l} = E \varepsilon \quad (152)$$

E – модуль Юнга (размерность Па). Следует ожидать, что тензоры напряжений и деформаций тоже связаны между собой каким-то аналогичным образом.

Классификация тел:

- Упругие тела: после снятия внешней нагрузки тела полностью восстанавливают свою первоначальную форму
- Пластические тела: после снятия внешней нагрузки тела не восстанавливают свою первоначальную форму
- Тело со смешанной реакцией: часть компонентов восстанавливает форму, другая часть – не восстанавливается.

Модели, учитывающие упругие и пластические деформации

Модель Фойхта: суперпозиция закона Гука и закона течения вязкой жидкости:

$$\sigma = E \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (153)$$

При постоянной нагрузке получим: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E} [1 - \exp(-\frac{t}{\tau_0})]$. где $\tau_0 = \frac{\eta}{E}$, и на больших временах напряжение определяется упругой реакцией.

Модель Максвелла: суперпозиция скоростей упругой и вязкой деформаций:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = E^{-1} \frac{d\sigma}{dt} + \eta^{-1} \sigma \quad (154)$$

Если скорость деформации остается постоянной, то $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} [1 - \exp(-\frac{t}{\tau_0})]$ и на больших временах деформация определяется только вязким течением.

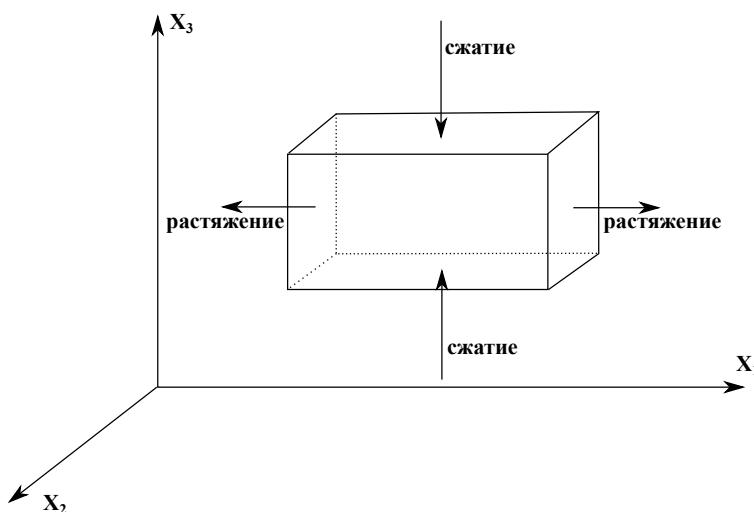
Коэффициент Пуассона – величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению. Этот коэффициент характеризует способность тела к двумерным деформациям.

Пусть стержень длиной l и диаметром d начали деформировать. При этом стержень деформируется как в продольном, так и поперечном масштабе. Будем считать, что стержень растягивают и его длина увеличилась на Δl , а его диаметр уменьшился на Δd . Тогда коэффициент Пуассона по определению это:

$$\mu = \frac{|\Delta d|}{d} \frac{l}{|\Delta l|} \quad (155)$$

Коэффициент Пуассона в отличие от модуля Юнга меняется в пределах 0-0.5. Самый большой коэффициент у каучука – 0.46, самый низкий – у бетона – 0.1.

Связь деформации с напряжением для одномерной задачи определяется законом Гука. Связь между тензором деформации и тензором напряжения для задачи в общем виде определяется **обобщенным законом Гука**.



Выберем координатные оси таким образом, чтобы тело растягивалось вдоль оси X_1 (при этом происходит сжатие вдоль осей X_2 и X_3). Растяжение вдоль оси X_1 можно представить по линейному закону Гука: $\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E}$. При этом происходят деформации и вдоль осей X_2 и X_3 , $-\mu\varepsilon_1$ и $-\mu\varepsilon_1$, т.е. деформация вдоль одного направления, вызывает деформацию вдоль остальных направлений. Удобно свести все деформации в таблицу:

| Направление деформации | Относительные деформации | | |
|------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | σ_1 | σ_2 | σ_3 |
| 1 | $\frac{\sigma_1}{E}$ | $-\mu \frac{\sigma_2}{E}$ | $-\mu \frac{\sigma_3}{E}$ |
| 2 | $-\mu \frac{\sigma_1}{E}$ | $\frac{\sigma_2}{E}$ | $-\mu \frac{\sigma_3}{E}$ |
| 3 | $-\mu \frac{\sigma_1}{E}$ | $-\mu \frac{\sigma_2}{E}$ | $\frac{\sigma_3}{E}$ |

Отсюда получаем:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{E} [\sigma_1 - \mu\sigma_2 - \mu\sigma_3]$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{E} [\sigma_2 - \mu\sigma_1 - \mu\sigma_3]$$

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{E} [\sigma_3 - \mu\sigma_1 - \mu\sigma_2]$$

Мы получили связь для диагональных элементов матриц деформации и напряжений. Для недиагональных элементов вывод уравнения связи несколько сложнее, поэтому приведем результат без доказательства:

$$\gamma_{12} = \frac{\tau_{12}}{G} \quad \gamma_{23} = \frac{\tau_{23}}{G} \quad \gamma_{13} = \frac{\tau_{13}}{G} \quad G = \frac{E}{2(1 + \mu)}$$

где μ – коэффициент Пуассона, G – модуль сдвига.

Разрушение материалов

Разрушение материалов состоит из разрыва связей между атомами. Тепловые флуктуации приводят к появлению микротрещин. Микротрещины растут, развиваются и сливаются в макроскопическую трещину, после чего тело разваливается на отдельные части.

Работа разрушения (трещиностойкость) – энергия, отнесенная к единице поперечного сечения, требуемая для разрушения материала. Размерность Дж/м². Часть работы трансформируется в поверхностную энергию образующихся фрагментов тела, еще часть работы рассеивается в виде тепла при преодолении сил вязкости, возникающих при пластическом течении материалов. У стекла, фарфора – 1-10 Дж/м², у стали – 10⁴ Дж/м², у мягкой стали – 10⁵ Дж/м².

Предел текучести – значение напряжения, при котором заканчивается область упругой деформацию

Предел прочности или прочности – значение напряжения, при котором наступает разрушение материала.

Основная причина разрушения материалов – возникновение **дефектов**.

- 1) Точечные дефекты – нарушение регулярности структуры из-за недостатка атомов в объеме кристалла. В кристалле обычно немного, но играют важную роль в электропроводности полупроводников.

- 2) Линейные дефекты (дислокации) – искажение на уровне молекулярных плоскостей. Дислокации, как и точечные дефекты, подвижны и ведут себя как волны.

Теоретически рассчитанная прочность (исходя из предположений, что тело – идеальный кристалл или материал без дефектов), как правило, на 1-2 порядка выше экспериментально измеренной прочности на разрыв.

Интересны углеродные нанотрубки, для них теоретически рассчитанная и экспериментально измерянная прочности практически совпадают. Объяснение состоит в том, что углеродные нанотрубки – это практически одна молекула гигантских размеров. Отсюда и другое исключительное свойство углеродных нанотрубок – очень низкое сопротивление материала, определяемое переносом электронов в молекуле.

По Гриффитсу: Разрушение материала – это трансформация упругой энергии тела в поверхностную (он не учел, что часть энергии диссилируется в тепло при неизбежных пластичных деформациях).

Используя это предположение Гриффитса, приравняв скорость прироста поверхностной энергии к скорости высвобождения упругой энергии, вывел зависимость критического напряжения σ от величины микротрешины L .

$$\sigma = \sqrt{\frac{8\gamma E}{\pi L}} \quad (156)$$

γ – плотность поверхностной энергии.

На практике материал далеко не всегда разрушается при приложении напряжения по формуле Гриффитса. Это связано с тем, что часть упругой энергии может диссилироваться в виде тепла при пластичной деформации.

Рассмотрим такие тела, в которых матрица напряжений имеет симметричный вид. Целесообразно перейти к новому базису, в котором тензор напряжений примет более простой вид. Для такой матрицы можно подобрать такое преобразование подобия, при котором эта матрица примет диагональный вид:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

Максимальное касательное напряжение приходится на площадки, находящиеся под углом 45° к новым плоскостям между векторами нового базиса (без доказательства). Если $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$, то это напряжение составит $\tau_{13} = \frac{1}{2}|\sigma_1 - \sigma_3|$.

Для металлов, сплавов характерно вязкое разрушение, т.е. под разрушением понимают переход материала в пластическое состояние. Согласно критерию Треска, пластическое поведение начинается тогда, когда максимальное касательное напряжение достигает заданной величины: $\sigma_1 - \sigma_3 = h$. Существует и более строгий критерий Мизеса: $(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 - 8k_2 = 0$

Лекция 14. Синтез-газ. Производство аммиака

Производство и применение синтез-газа

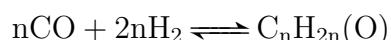
Синтез-газ – смесь водорода и CO. Играет роль базового вещества в синтезе аммиака, метанола (катализатор Cu-Zn) и водорода.



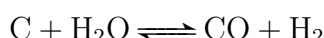
Рис. 31. Синтез-газ в производстве аммиака, метанола и водорода

Принципиальные схемы промышленного получения этих газов представлены на схеме 31. Стоит заметить, что водород в промышленности **не получают электролизом воды**, его получают именно из синтез-газа. Заметим, что производство важнейших промышленных газов базируется на 4-ех ключевых стадиях: очистка от серы природного газа, конверсия метана в CO и O₂, очистка от CO₂ (если требуется), синтез промышленного газа.

Синтез-газ также используется некоторыми странами для получения искусственного бензина по реакции Фишера-Тропша (катализатор Fe или Co):



Кроме метана для синтез-газа можно использовать уголь, биомассу.



Производство аммиака

Очистка природного газа

В природном газе содержатся меркаптаны, тиофены, сероуглерод, сульфиды, сероводород. Для их удаления проводят каталитическое гидрирование на кобальто-молибденовом катализаторе:



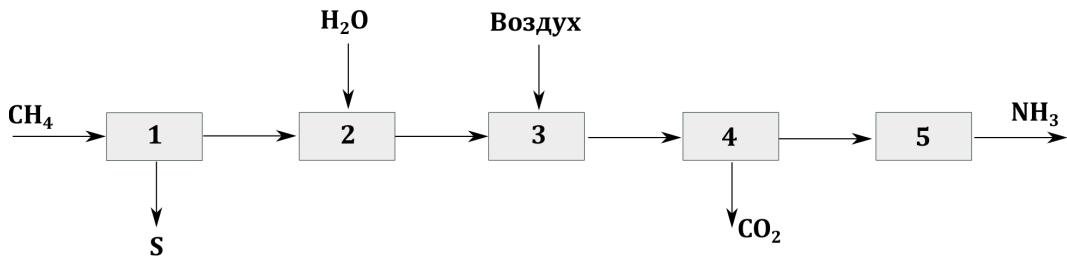
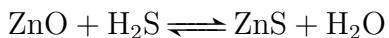


Рис. 32. Схема получения аммиака в промышленности. 1 – очистка природного газа, 2 – конверсия метана, 3 – конверсия оксида углерода, 4 – очистка от оксидов углерода, 5 – синтез аммиака

Выходящий из реактора гидрирования газ содержит серу только в виде H_2S , направляется в абсорбер, в котором и происходит очистка газа. Поглотитель сероводорода – оксид цинка ZnO :



Для регенерации через отработанный сульфид цинка пропускают ток кислорода при нагревании, сульфид окисляется обратно до оксида (для этого используют несколько абсорберов: пока часть абсорберов используют для поглощения сероводорода из метана, другая регенерируется).

Содержание сероводорода в очищенном природном газе не должно превышать 0.5 кг/м³.

Конверсия метана

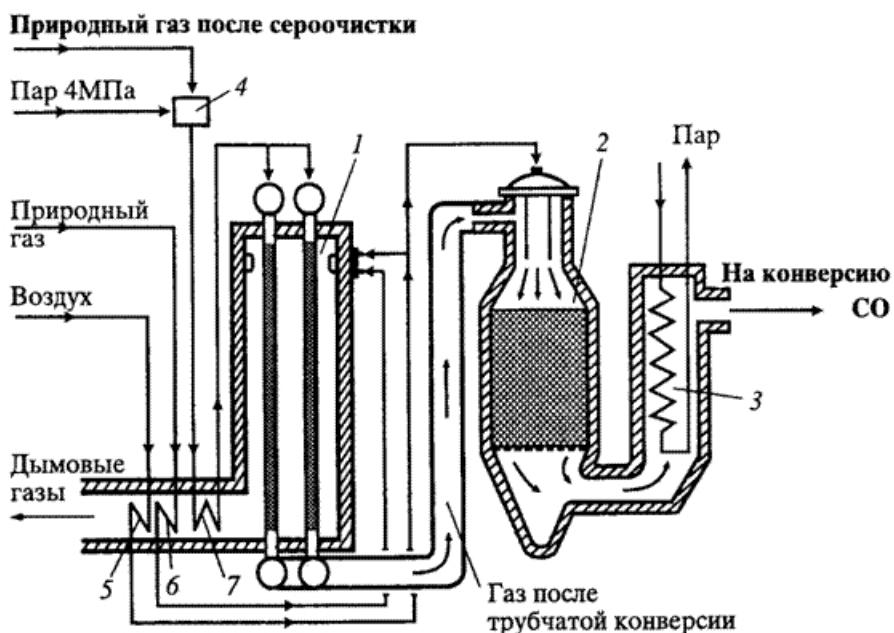
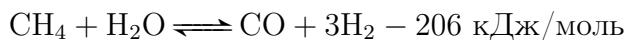


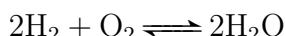
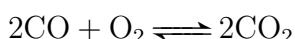
Рис. 33. Конверсия метана: 1 – трубчатая печь, 2 – шахтный конвертор, 3 – котел-утилизатор, 4 – смеситель, 5-7 – подогреватели

Очищенный от серы метан подается в трубчатую печь вместе с водяным паром (процесс называется паровой конверсией).



Необходимую теплоту можно подвести через стенки обогреваемых труб, посредством сжигания того же природного газа (неочищенного). Температура в трубчатой печи составляет 1180-1200 К, катализатор состоит из NiO (25%), Al₂O₃ (57%), CaO (10%), MgO (8%). Степень превращения метана на этапе паровой конверсии не превышает 75%.

На втором этапе (паровоздушной конверсии) избавляются от остатков метана. Конверсия проходит в шахтном конверторе, стенки которого футерованы внутри высокотемпературным материалом (торкрет-бетоном) для предохранения корпуса от перегрева. Необходимую температуру создают подачей в реактор воздуха; часть метана сгорает, и температура повышается до 1230 – 1280 К. Если в трубчатом реакторе теплота подводится внешним теплообменом, то в шахтном реакторе – внутренним теплообменом.



После этого смесь газов остывает в кotle-утилизаторе.

CO-конверсия

CO мешает синтезу аммиака, он является каталитическим ядом. Поэтому CO переводят в CO₂, поскольку углекислый газ проще отделить.

Реакция



в трубчатой печи и шахтном реакторе при конверсии метана протекает с трудом, поскольку реакция эндотермическая, а процессы проходят при высокой температуре.

Поэтому газ охлаждают и далее проводят избирательную конверсию CO на железохромовом (при 670 -700 К) и медьсодержащем (480-530 К) катализаторах. На выходе концентрации CO 0.3-0.5%, O₂ 17-18%.

Очистка от CO₂ и CO

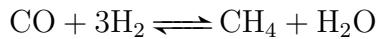
CO₂ поглощают водным растворомmonoэтаноламина NH₂CH₂CH₂OH (МЭА):



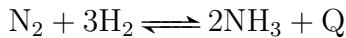
МЭА-очистка включает два основных аппарата: абсорбер и десорбер. Абсорбцию CO₂ проводят при низкой температуре, в абсорбере, а десорбцию CO₂ – при высокой температуре – в десорбере.

Выделенный углекислый газ на стадии десорбции не выбрасывается, а используется на производстве карбамида.

Остатки монооксида углерода удаляют пропусканием через слой никелевого катализатора при высокой температуре.



Синтез аммиака



Реакция синтеза аммиака экзотермическая. По принципу Ле-Шателье целесообразно повысить давление и понизить температуру. Но, поскольку скорость реакции очень низкая, температуру на производстве повышают.

Условия в реакторе: Катализатор - пористое железо с добавками оксидов Al, K, Ca. T = 650-830 K, P = 30 МПа.

Процесс экзотермический, поэтому для поддержания температурного контроля реактор делают радиальным и многослойным. Газ радиально проходит от внешних слоев катализатора ко внутренним таким образом, что внутренние слои катализатора нагревают внешние. Радиальность и многослойность обеспечивают большую площадь поверхности катализатора и устойчивый температурный режим.

За 1 цикл получают всего 3-4% аммиака. Поэтому проводят рецикл: полученный аммиак после выхода из реактора охлаждают, аммиак конденсируется и отделяется, а непрореагировавшие азот и водород повторно отправляют в реактор (рециклизают).

Циклы проводят в течение недели. За это время в смеси сильно повышается содержание инертных газов. Поэтому смесь стравливают и начинают производство заново: технологически выгоднее избавиться от всей смеси, чем отделять инертные газы.

Роль аммиака в промышленности

Аммиак идет на производство 2ух основных веществ: **карбамида и азотной кислоты**.

Карбамид идет на производство гидразина (ракетное топливо), гербицидов, мочевиноформальдегидных смол, меламина.

Азотная кислота идет на производство взрывчатых веществ: нитробензол, тротил, пироксилин, коллоксилин; на производство красок: анилиновые красители; на производство удобрений: нитрофоска.

Сам аммиак расходуется на производство полимеров: полиамиды, нейлон, капрон, полиуретаны и удобрений: аммофос, аммиачная селитра и т.д.

Азотная кислота

Современный способ производства азотной кислоты основан на каталитическом окислении синтетического аммиака на платино-родиевых катализаторах (метод Габера) до смеси оксидов азота (нитрозных газов) с дальнейшим поглощением их

водой.

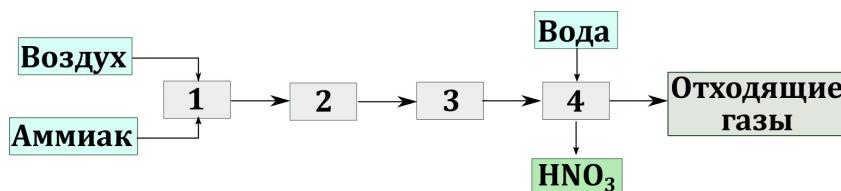
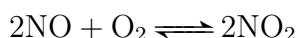
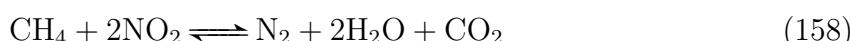


Рис. 34. Схема получения азотной кислоты в промышленности. 1- окисление аммиака, 2 - охлаждение газов, 3 - окисление оксидов азота, 4- абсорбция водой

Концентрация полученной таким методом азотной кислоты колеблется от 45 до 58%. Дальнейшей дистилляцией может быть получена т.н. дымящая азотная кислота, практически не содержащая воды.

Отходящий газ очищают на алюмопалладиевом катализаторе с использованием метана в качестве восстановителя:



Также NO используется в производстве серной кислоты как катализатор окисления SO_2 в SO_3 .

Получение метанола

Отличается от производства аммиака тем, что здесь не нужно отделять CO_2 .

Современный промышленный метод получения - каталитический синтез из оксида углерода (II) и водорода (H_2) при температуре 250°C, давлении 7 МПа, катализатор - смесь оксида цинка и оксида меди. Выход 3-5%. Используют рецикл.

Лекция 15. Производство серной кислоты

Серная кислота второй продукт по тоннажности после карбамида. 80% серной кислоты получают из природной серы и железного серного колчедана, оставшиеся 20% получают из нефти (там есть сера, которую выделяют и перерабатывают в серную кислоту). 60-80% серной кислоты идет на удобрения (суперфосфат, сульфат аммония). Также серная кислота нужна на производстве химических волокон, лаков, красок, органических красителей, для травления металлов и т.д.

Источниками серы служат сера или пирит (FeS_2):

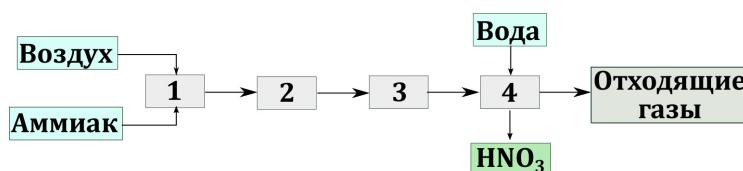


Рис. 35. Схема получения серной кислоты в промышленности. 1 - обжиг серосодержащего сырья, 2 - очистка и промывка обжигового газа, 3 - окисление SO_2 , 4 - адсорбция SO_3

Рассмотрим более подробно основные технологические этапы промышленного производства серной кислоты.

1) Сжигание серы и пирита.

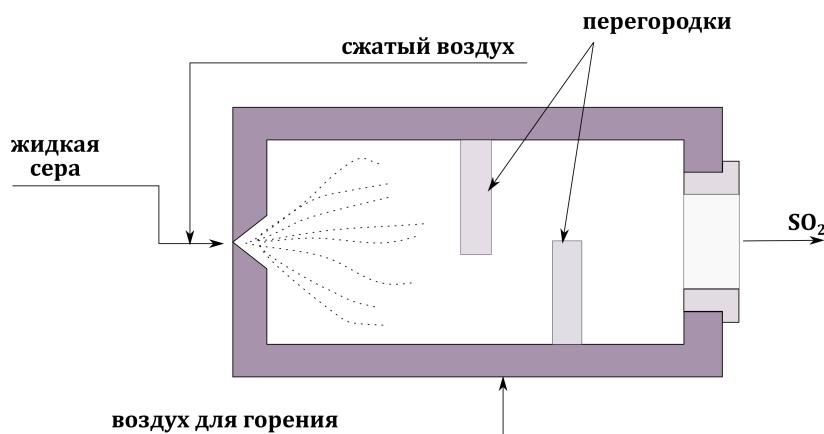


Рис. 36. Форсуночная печь для сжигания серы

Сера тщательно высушивается и расплавляется. Расплавленную серу отфильтровывают от примесей и подают в форсуночную печь сжигания. Жидкая сера распыляется потоком воздуха и поджигается. Мелкие капли легко испаряются и сера полностью сгорает. Перегородки служат для предотвращения попадания больших количеств жидкой серы в последующие элементы технологической системы. Важно, чтобы и воздух, и сера были тщательно высушены, поскольку при сжигании серы образуется примесь SO_3 , которая с водой дает серную кислоту в форсуночной печи, приводящую к быстрому износу оборудования.

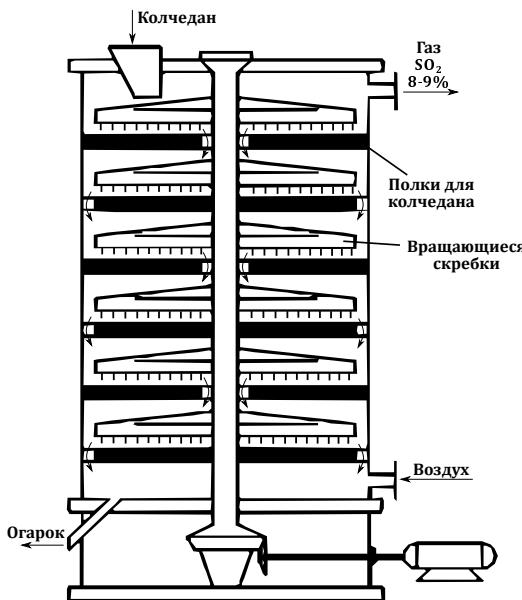


Рис. 37. Полочный реактор для сжигания пирита

Пирит сжигают в полочном реакторе или в реакторе кипящего слоя.

Полочный реактор. Представляет собой реактор с полками, на которых располагаются куски колчедана. Материал передвигается специальными скребками, вращающимися на валу, расположенном по оси аппарата. Снизу подается поток холодного воздуха с недостатком кислорода (чтобы избежать сильного разогрева реактора). Выходящий газ содержит до 8-9% SO₂.

Реактор кипящего слоя. Пылеобразный колчедан подается в реактор. Воздух подается снизу с такой скоростью, чтобы частицы колчедана находились во взвешенном состоянии. Таким образом, достигается максимальный контакт газа с частицами и усредняется температура. Для предотвращения перегрева в зоне частиц располагают теплообменные элементы. По физическим характеристикам эта система аналогична кипящей жидкости (отсюда и название реактора). Содержание SO₂ в обжиговом газе 13-15% об. Газ требует дополнительной очистки от твердых частиц.

Запыленные газы проходят следующие технологические узлы:

- 1) Котел-utiлизатор (теплообменник). Газ отдает избыточное тепло.
- 2) Циклон. В циклоне происходит сильное размешивание и закручивание газа, в результате чего крупные частицы оседают на стенках.
- 3) Электрофильтр. Представляет собой пластины, на которые подается высокое напряжение. В электрическом поле частицы примесей ионизуются и оседают на стенках электрофильтра.
- 4) Очиститель с раствором 60% серной кислоты. Дополнительное охлаждение и растворение микропримесей из огарка и пирита.
- 5) Очиститель с раствором 20% серной кислоты. Растворение примесей мышьяка, фосфора, селена, теллура.
- 6) Мокрый электрофильтр. Служит для очистки от влаги.

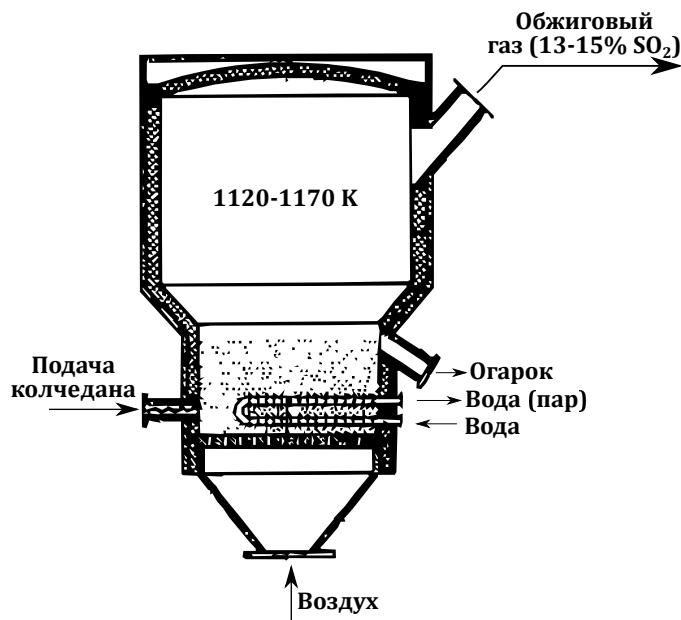


Рис. 38. Реактор кипящего слоя для сжигания пирита

7) Осушитель с концентрированной серной кислотой. Служит для более глубокой очистки от влаги.

На выходе получают сухой и очищенный газ.

2) Окисление SO₂ до SO₃.

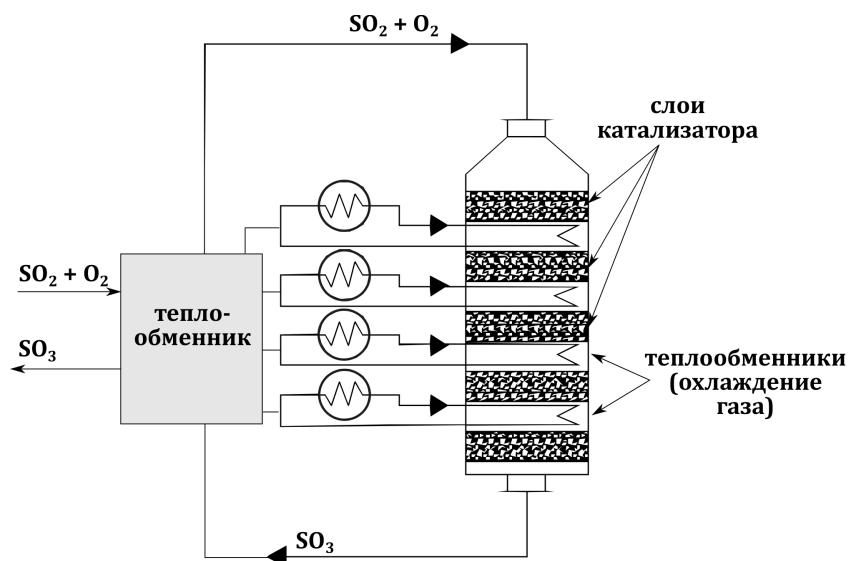


Рис. 39. Окисление сернистого газа

Условия 680-880К, давление 1-2 бар, катализатор - V₂O₅. Катализатор в реакторе окисления сернистого газа располагается слоями, между которыми расположены теплообменники. Разделение на слои и отвод тепла необходимы во избежание

сильного перегрева установки, поскольку реакция синтеза SO_3 очень сильно экзотермична. Поток горячего SO_3 на выходе из реактора поступает в теплообменный аппарат для нагревания исходной смеси сернистый газ+кислород.

3) Получение серной кислоты

Поскольку прямая реакция $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ очень экзотермична, то полученный SO_3 растворяют в олеуме, нерастворившийся газ – в серной кислоте. Тепловой эффект этих процессов существенно меньше. Технологически олеум проще транспортировать, чем серную кислоту. В пересчете на SO_3 транспортировка олеума выгоднее с экономической точки зрения.

Конверсия SO_2 в SO_3 протекает на 98%. Оставшиеся 2% выбрасываются в атмосферу, где под действием ультрафиолета образуется SO_3 и далее из влаги воздуха – серная кислота. Это одна из причин экологической катастрофы «кислотные дожди» – на протяжении нескольких километров от старых предприятий по производству серной кислоты земля выжжена и на ней ничего не растет. На современных предприятиях газы, которые не поглотились олеумом и серной кислотой (это именно SO_2) рециклируются и проходят еще раз все этапы (очистка, сушка, окисление, поглощение).

Лекция 16. Производство фосфорной кислоты

Фосфор играет колossalную роль в жизни человека. Фосфорное производство включает производство фосфорной кислоты, спичек, стекла, удобрений, фторорганических соединений, моющих средств и т.д. 80% добываемого и перерабатываемого фосфора идет на удобрения, 12% - на моющие средства, 5% - кормовые фосфаты, 3% - остальное (пищевые добавки, спички, средства для обработки металлов и т.д.) Рост численности населения в развитых странах прямо зависит от структуры промышленного комплекса по производству фосфора и фосфорных удобрений.

Фосфор в виде удобрений, которые человек вносит в землю, либо попадает в мировой океан (одна из причин цветения воды), либо образует нерастворимые фосфаты и далее никак не возвращается в круговорот элемента. Основная задача фосфорного производства – это искусственное поддержание круговорота фосфора в природе, то есть перевод нерастворимых солей фосфора в растворимые.

В природе всего 2 основных источника фосфора – апатит и фосфорит. Общая формула апатита, и фосфорита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$. В фосфорите (осадочная порода) присутствуют многочисленные включения силикатов, кальцита, глауконита и других минералов. Апатит – более ценная порода вулканического происхождения.

Все эти породы очень богаты редкоземельными элементами, которые, к сожалению, не извлекаются и выбрасываются в виде обедненных шлаков.

Исходное сырье (фосфатная порода) измельчают и используют как готовое удобрение. Такое удобрение неэффективно, оно очень медленно растворяется и вымывается. Часть исходного сырья обесфторивается (нагревается парами воды, замена фтора на OH-группу) и используется в качестве добавки к кормам для скота. Значительная часть (90%) фосфатной породы идет на получение фосфорной кислоты мокрым способом, т.е. обработка фосфатной породы серной кислотой. Такая фосфорная кислота (не очень чистая) используется для получения удобрений.

Помимо кислотного вскрытия 5% фосфатной породы обрабатывают электротермически для получения чистого фосфора. Из полученного фосфора получают чистые P_2O_5 и фосфорную кислоту.

Получение чистой фосфорной кислоты электротермическим способом

Чистый фосфор получают восстановлением апатита, смешанного с кварцем (для образования низкоплавких силикатов кальция, а не тугоплавкого оксида кальция) и углем или коксом (восстановитель). Из этой смеси готовят шихту, в которую погружают три графитовых электрода. Электричество используется не для восстановления, а для сильного нагревания 1200-1500°C.



Полученный фосфор конденсируется, охлаждается пропусканием через воду (фосфор хранят под слоем воды). Побочными продуктами этого процесса являются феррофосфор и разные шлаки. Схема производства представлена на рис. 40.

В трехфазную электропечь с графитовыми или угольными электродами поступает шихта, состоящая из фосфорита, кварца и кокса. Выходящий из печи газ проходит газоотсекатель и электрофильтр, где из него извлекается пыль. Очищенный

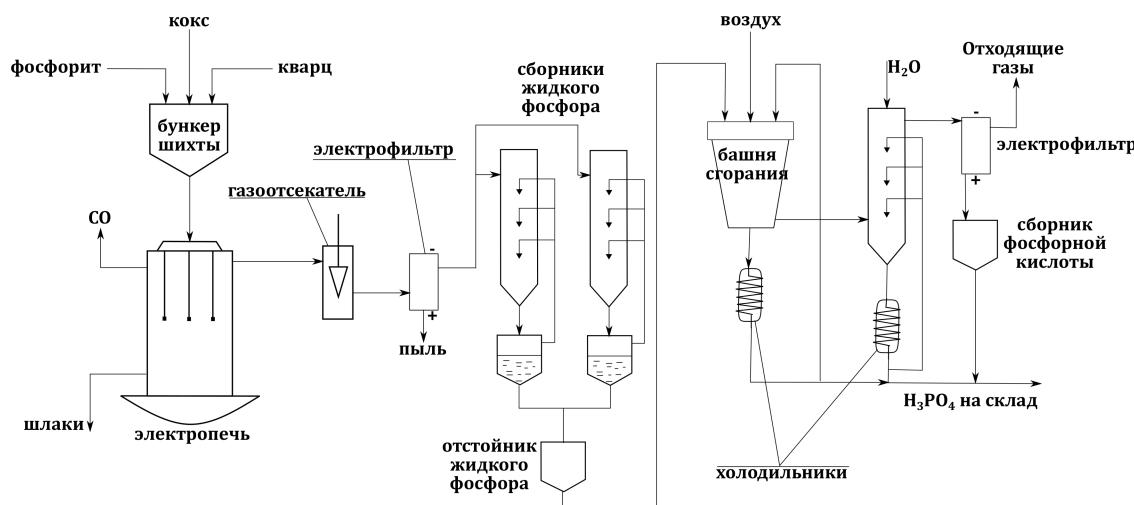


Рис. 40. Получение чистой фосфорной кислоты электротермическим способом

газ направляется в конденсаторы - промыватели, в которых фосфор дополнитель но очищается и охлаждается водой. Сконденсировавшийся жидкий фосфор собирается в сборниках, откуда поступает в отстойник.

Из отстойника жидкий фосфор подается в башню сгорания, где он распыляется форсунками в токе воздуха. Стенки башни охлаждаются водой или фосфорной кислотой (для предотвращения перегрева), при этом часть P_2O_5 образует HPO_3 или H_3PO_4 . Из башни сгорания непоглотившийся газ поступает в башню гидратации-охлаждения, орошающую фосфорной кислотой, где заканчивается процесс гидратации. Из башни гидратации газ направляется в электрофильтр. В электрофильтре задерживаются частицы фосфорной кислоты, которые собираются и охлаждаются. Все остальные газы – выбрасываются.

Получение фосфорной кислоты кислотным вскрытием фосфорного сырья

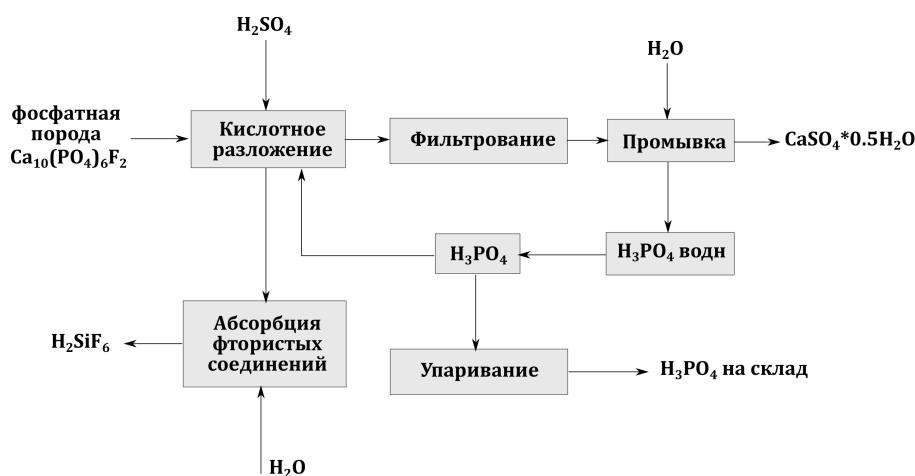


Рис. 41. Блок-схема получения фосфорной кислоты мокрым способом

На природное сырье действуют серной кислотой. Вязкая жидкость, называемая

пульпой, отфильтровывается на вакууме. Фосфорная кислота упаривается и поступает на склад или идет на обогащение в реактор, где происходит кислотное разложение. Отфильтрованный осадок промывается, полученная фосфорная кислота (более низкой концентрации) также идет либо на обогащение в исходный реактор, либо на упаривание. Остаток после промывания представляет собой гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, состав которого определяется условиями реакции растворения в реакторе. Наиболее удачная форма осадка $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ является кристаллической и проще всего отделяется от раствора, образуется в интервале температур 75–85°C. Газы (фтороводород, тетрафторсилан), выделяющиеся при растворении сырья, собираются в абсорбере, который орошается водой.

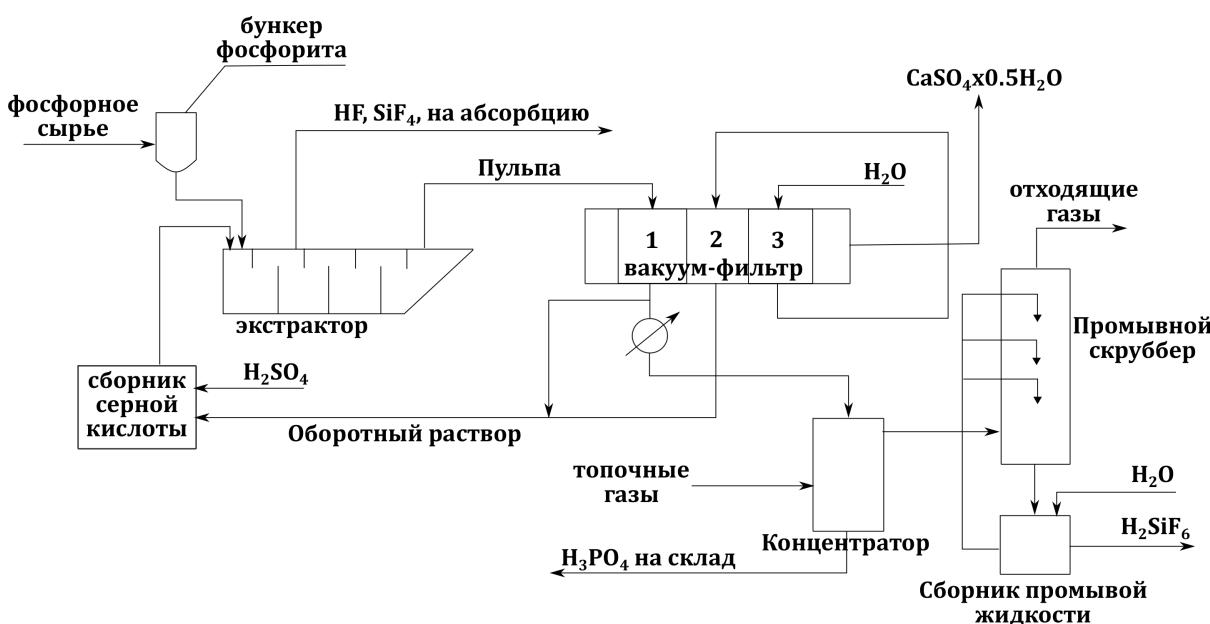


Рис. 42. Принципиальная схема получения фосфорной кислоты мокрым способом (кислотное вскрытие)

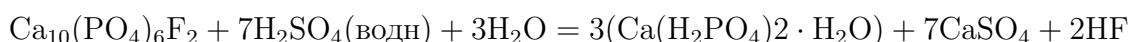
Смесь серной кислоты и оборотного раствора фосфорной кислоты из сборника серной кислоты и фосфорное сырье из бункера подают в многосекционный экстрактор с мешалками. Экстрактор состоит из множества секций, в котором пульпа последовательно перемещается из секции в секцию, за счет чего достигается более полной растворение фосфорного сырья. По мере движения пульпы в экстракторе образуется фосфорная кислота, сульфат кальция и его кристаллогидраты. Из последней секции экстрактора пульпа поступает в трехсекционный вакуум-фильтр. Из первой секции наиболее чистая фосфорная кислота попадает в подогреватель и далее в концентратор, где за счет нагревания с топочными газами упаривается до нужной концентрации, затем охлаждается и направляется на склад. Газы, улавливаемые из концентратора, попадают в промывной скруббер, который улавливает фтороводород и тетрафторсилан. Аналогично газы из экстрактора попадают в адсорбент, который также улавливает фтороводород и тетрафторсилан. Во второй и третьей секциях вакуум-фильтра осадки солей кальция промываются водой, промывные воды представляют собой растворы фосфорной кислоты, которые

отправляют в сборник серной кислоты как оборотные растворы.

Из 2.5 тонны апатита и 2.5 тонны серной кислоты получают 1 тонну P_2O_5 в фосфорной кислоте и 3-4 тонны сухого фосфогипса отходов. Фосфогипс содержит гипс, фосфаты, силикаты, кременезем. Производство фосфорной кислоты очень нерациональное. Фосфогипс содержит много фтора, поэтому не пригоден как строительный материал, на сегодняшний день никак не перерабатывается и просто выбрасывается. Под г. Воскресенском (Московская область) на протяжении десятилетий отходы фосфорного производства скидывали в полигон, в результате образовалась искусственная «Белая гора» из фосфогипса.

Основные фосфорные удобрения

Простой суперфосфат. Получается растворением природного фосфата в серной кислоте. Представляет собой смесь $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $CaSO_4$.



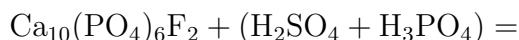
Производство простого суперфосфата включает смешение фосфата с серной кислотой, образование и затвердевание суперфосфатной пульпы, дозревание (нужно время, чтобы вся серная кислота прореагировала с фосфатом), нейтрализация и гранулирование. На всех технологических этапах происходит очистка отходящих газов от фтористых соединений.

Двойной суперфосфат. Получается растворением природного фосфата в фосфорной кислоте. Формула $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.



В этом удобрении содержание фосфора в два раза больше.

Обогащенный суперфосфат. Получается растворением природного фосфата в смеси фосфорной и серной кислот.



В нем промежуточное содержание P_2O_5 относительно простого и двойного суперфосфатов.

Преципитат. Получается растворением гидроксида кальция или карбоната кальция в фосфорной кислоте. Формула $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.



Аммофос. Получают нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком. Представляет собой смесь $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$.



Аналогично производят фосфаты натрия, их используют как пищевые добавки.

Лекция 17. Первичная переработка нефти

Нефть – полезное ископаемое сложного химического состава, является одним из основных видов сырья.

Химический состав нефти: алканы 30-50% (газообразные C1-C4 (в растворенном виде), жидкые C5-C15, твердые C15 и более), нафтены 25-75% - гомологи циклопентана и циклогексана, арены 10-20% бензол, нафталин, антрацен и их гомологи.

Переработка нефти – очень сложный технологический процесс, который начинается с транспортировки нефтепродуктов на нефтеперерабатывающие заводы. Здесь нефть проходит несколько этапов, прежде чем стать готовым к использованию продуктом:

- 1) Подготовка нефти к первичной переработке
- 2) Первичная переработка нефти (прямая перегонка)
- 3) Вторичная переработка нефти
- 4) Очистка нефтепродуктов (гидроочистка)

В этой лекции рассмотрим подготовку нефти к первичной переработке и первичную переработку нефти.

Подготовка нефти к первичной переработке

Добытая, но непереработанная нефть содержит различные примеси, например, соли, воду, песок, глину, частицы грунта и нуждается в предварительной очистке.

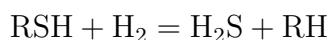
Нефть из скважины поступает сепараторы, в которых происходит отделение нефти от газа и воды.

Нефтегазовый сепаратор – это устройство, в котором нефть отделяется от попутного газа (или вода отделяется от нефти) за счет различной плотности. Для получения высоких показателей работы установок нефть подвергают дополнительному обезвоживанию и обессоливанию на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ).

Сущность работы ЭЛОУ. К нефти добавляют промывную воду, образуется водонефтяная эмульсия. При подаче переменного напряжения частицы воды начинают колебаться, сталкиваться с другими частицами воды и, благодаря действию деэмульгатора, уменьшающего поверхностный слой, слипаться. Этому способствует повышение температуры. Крупные частицы воды осаждаются, выведенная соленая вода сливается в канализацию.

При этом вода из нефти удаляется вместе с растворенными в ней солями. Для достижения глубокого обессоливания нефть подвергают многократной промывке водой на ЭЛОУ, состоящей из 2-3 ступеней последовательно соединенных электродегидраторов.

Очистка нефти от серосодержащих соединений. Осуществляется несколько раз каталитическим гидрированием 670 К, катализатор Со-Мо.



Первичная переработка нефти

Исходная нефть проходит первичную переработку (фракционная перегонка), где разделяется на

1) **"Жирные газы"**: пропан и бутан. Проходят химическую очистку и далее используются как готовое топливо

2) **Бензин** 30-180°C. Отогнанный бензин непригоден для использования в двигателях внутреннего сгорания и проходит вторичную переработку. Из бензина выделяют легкую фракцию (т.кип до 85°C), которая идет на **пиролиз** для синтеза этилена, пропилена, стирола с последующим синтезом полимеров: полипропилен, полиэтилен.

Тяжелая фракция бензина (т.кип 85-180°C) проходит **риформинг** (изомеризация) для повышения октанового числа и используется как топливо в двигателях внутреннего сгорания. Такой бензин называется **риформинг-бензином**.

Также после риформинга образуется стирол, который отгоняется и используется для производства полимеров производных бензола.

3) **Керосин**. 150-300°C. Проходит гидроочистку и далее используется как готовое топливо.

4) **Дизельное топливо**. 250-350°C. Проходит гидроочистку и далее используется как готовое топливо.

5) **Мазут**. >350°C. Мазут разделяют в вакуумных установках на гудрон и вакуумный газойль, который проходит каталитический крекинг для получения высокооктанового бензина. Такой бензин называется крекинг-бензином. По октановому числу крекинг-бензин уступает риформинг-бензину. Но по качеству он лучше, поскольку медленнее испаряется, чем **риформинг-бензин**. Еще мазут идет на производство кокса, масел и на котельное топливо (мазут обрабатывают водородом, в результате мазут размягчается и используется как топливо).

Схема первичной переработки нефти

Сырая нефть обезвоживается и обессоливается в электродегидраторах **3**. Затем нефть поступает в первую ректификационную колонну **6**. Из первой ректификационной колонны отгоняются сухой и жирный газы.

Затем нефть нагревается в печи и поступает в основную ректификационную колонну **7**. С верха колонны выходят пары фракции 85–180°C, которые направляются в конденсаторы-холодильники. Вновь происходит отделение от жирных газов. Из основной ректификационной колонны **7** в виде боковых погонов через соответствующие отпарные колонны **8** выводят фракции 180-220°C (**III**), 220-280°C (**IV**) и 280-350°C (**V**), которые дополнительно очищаются

Мазут (нижний продукт основной ректификационной колонны) проходит в вакуумную колонну **13**, фракция до 350°C подается в ректификационную колонну **7**, фракция 350-500°C представляет собой вакуумный газойль, который идет на вторичную переработку. Фракция выше 500 °C представляет собой гудрон.

Бензиновая фракция до 180°C поступает в абсорбер **9**. В абсорбере вновь происходит отгонка сухих и жирных газов. После отделения в абсорбере сухих газов

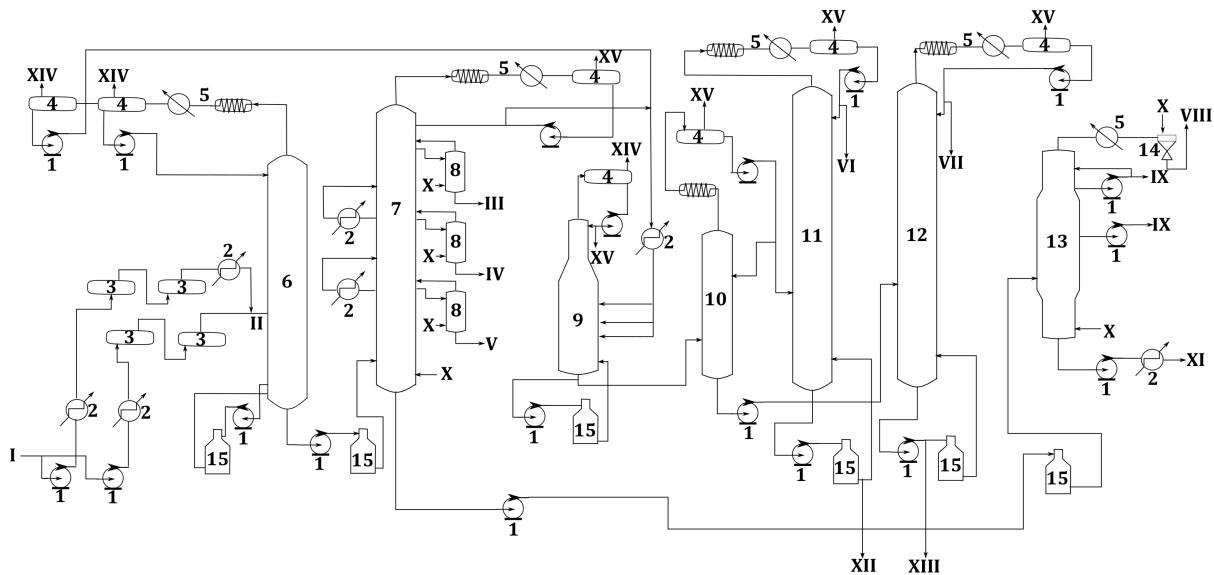


Рис. 43. Первичная переработка нефти. **1** — насосы; **2** — теплообменники; **3** — электродегидраторы; **4** — емкости; **5** — конденсаторы-холодильники; **6** — первая ректификационная колонна; **7** — основная ректификационная колонна; **8** — отпарные колонны; **9** — фракционирующий абсорбер; **10** — стабилизатор; **11, 12** — фракционирующие колонны вторичной перегонки бензина; **13** — вакуумная колонна; **14** — вакуумсоздающее устройство; **15** — печи; **I** — сырья нефть; **II** — обессоленная нефть; **III—V** — компоненты светлых нефтепродуктов; **VI, VII** — узкие бензиновые фракции (62°C и $85—120^{\circ}\text{C}$ соответственно); **VIII** — продукты разложения; **IX** — дистилляты вакуумной колонны; **X** — острый водяной пар; **XI** — гудрон; **XII** — бензольная фракция ($62—85^{\circ}\text{C}$); **XIII** — тяжелая фракция бензина (выше 120°C); **XIV** — сухой газ; **XV** — жирный газ

(XIV) нижний поток направляется в стабилизатор **10**. В стабилизаторе бензин разделяется на два потока: верхний (до 85°C) и нижний (выше 85°C). В колонне **11** верхний поток разделяется на узкие фракции **VI** (до 62°C) и **XII** (62–85°C). Нижний поток из стабилизатора направляется в колонну **12**, в которой разделяется на фракции **VII** (85–120°C) и **XIII** (120–180°C).

Принцип работы ректификационной колонны

В каждой колонне имеются **секции питания, отгонная и концентрационная**. Концентрационная секция расположена выше ввода сырья. Та секция, куда вводится сырье, называется **секцией питания** (эвопорационное пространство). Отгонная секция расположена ниже уровня ввода сырья. Тарелка, на которую подается сырье для разделения, называется **тарелкой питания**. Для нормальной работы колонны обязательны подача орошения сверху концентрационной секции колонны и подвод тепла или острого водяного пара в отгонную секцию.

Рассмотрим принцип действия ректификационной колонны. В секцию питания поступает подлежащее ректификации сырье в виде смеси паров и жидкости. При

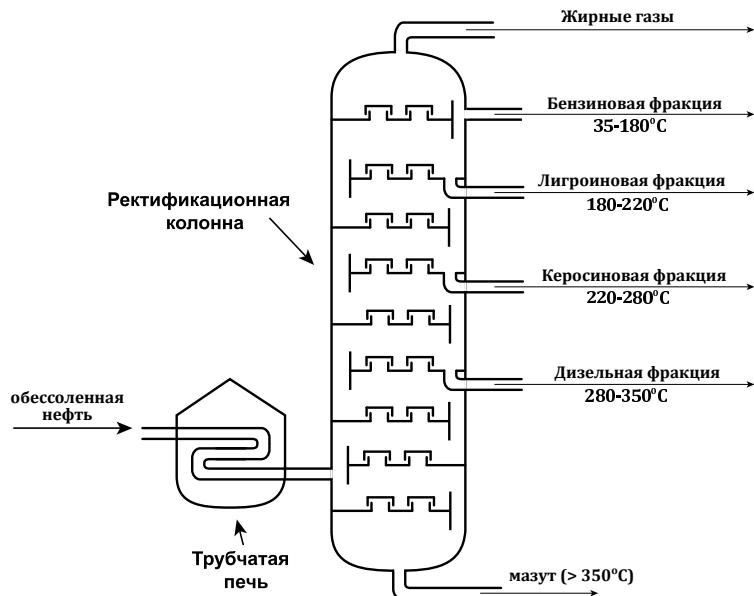


Рис. 44. Ректификационная колонна

входе сырья в колонну происходит процесс однократного испарения в результате которого образуются пары и жидкость, находящиеся в состоянии равновесия. На каждой тарелке обеспечивается контакт междуарами, поступающими на данную тарелку, и жидкостью, стекающую на эту же тарелку. В результате контакта этих потоков изменяются составы паровой и жидкой фаз.

При этом пары обогащаются низкокипящими компонентами, а жидкость – высококипящими компонентами. Уходящие с тарелки потоки паров и жидкости будут находиться в состоянии близком к равновесному. При этом пары поступают на вышележащую тарелку, где вступают в контакт с соответствующим потоком жидкости, а жидкость на нижележащую тарелку, где вновь происходит изменение состава фаз. Подобное контактирование осуществляется до тех пор, пока пар на верху и жидкость внизу колонны не приобретут заданные составы. Поскольку в процессе ректификации должны участвовать два потока, пар и жидкость, состоящие из одинаковых компонентов, но разного состава, из верхней части колонны отводят тепло, к нижней части колонны подводят тепло. При конденсации части паров вверху колонны образуется поток жидкости – **флегмы орошения**, перетекающей вниз с тарелки на тарелку. Внизу колонны за счет подвода тепла часть жидкости испаряется, образуя восходящий поток паров. Наличие конденсатора и кипятильника позволяет обеспечить необходимые жидкостные и паровые нагрузки в колонне. Отбираемый сверху колонны продукт, обогащенный нкк (низкокипящий компонент) называется **ректификатом**, а снизу, обогащенный вкк (высококипящий компонент) – **остатком**. В зависимости от числа получаемых продуктов при разделении многокомпонентных смесей различают простые и сложные колонны. В первых при ректификации получают два продукта, вторые предназначены для получения трех и более продуктов. Для отбора разных фракций в колонне устанавливаются отборные тарелки.

Лекция 18. Вторичная переработка нефти

Вторичная переработка нефти – химические превращения продуктов после ректификационной колонны..

Октановое число. Эталонами топлива выбраны: изооктан, обладающий хорошими антидетонационными свойствами, и *n*-гексан, при сжигании которого наблюдается сильная детонация. Для тестируемого топлива подбирается такая смесь изооктана и *n*-гексана, которая производит такие же разрушения при детонации. Процентное содержание изооктана называется октановым числом. В качестве изооктана можно было бы использовать бензол, который при поджигании не детонирует, но у него есть существенный недостаток: при горении выделяется много сажи. Моторное и исследовательское октановые числа измеряют немного в разных условиях. Одна из задач вторичной переработки - повысить октановое число бензина (после первичной переработке оно составляет 50-60).

К процессам вторичной переработки нефти относятся:

- 1) Термические процессы до 900°C
- 2) Термокатализитические процессы до 500°C
- 3) Термогидрокатализитические (с использованием водорода)
- 4) Переработка нефтяных газов

Термические процессы

Термический крекинг – высокотемпературная переработка углеводородов (2-4 МПа, 500-550°C). Получают компоненты автомобильного бензина из остаточных продуктов (мазутов), вторичных или тяжелых фракций и их смесей.

Висбрекинг – более легкий термический крекинг (до 2 МПа, до 500°C). Используют для разжижения гудрона или мазута и перевода их в котельное топливо.

Коксование – удаление водорода, азота и кислорода из углеводородов вымари-ванием при высокой температуре в течение длительного времени (0.2 - 0.3 МПа, до 500°C).

Пиролиз – проводят нагревание легкой бензиновой фракции (30-85°C) при температуре 700-900°C и пониженном давлении. При этом получают смесь газов (этилен, пропилен, ацетилен, пропан, этан и т.д.), которые идут на производство полимеров.

Производство битумов - окисляют гудрон при 230-270°C воздухом. Получают дорожные, строительные марки битумов.

Пиролиз бензина

На пиролиз поступают бензин и рециркулирующий этан. В настоящее время единственным промышленным методом пиролиза является пиролиз в трубчатых печах,

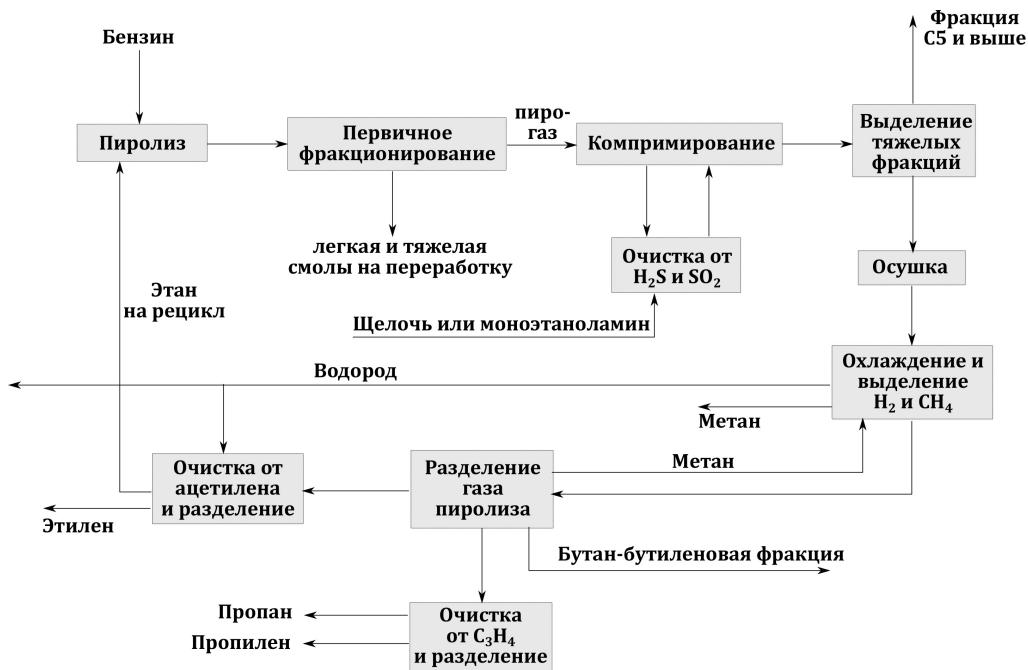


Рис. 45. Пиролиз бензина

представляющих собой пиромеевиковые реакторы с внешним обогревом. Продукты пиролиза направляются на стадию первичного фракционирования, где легкая и тяжелая смолы отделяются от газа пиролиза. Последний направляется на компримирование. Газ пиролиза очищают от сероводорода и диоксида углерода на стадии компримирования. Одновременно отделяются тяжелые фракции (C5 и выше). Затем газ проходит стадию осушки и поступает на разделение. Разделение газа пиролиза возможно только при низких температурах и повышенных давлениях, поскольку основные компоненты газа пиролиза имеют очень низкие температуры кипения.

В современных схемах перед разделением газ подвергают глубокому охлаждению и выделяют водород и метан. Этан-этиленовую фракцию очищают от ацетилена методом селективного гидрирования или абсорбции и разделяют на этилен чистотой 99,9 % и этан. Последний возвращается на пиролиз.

Пропан-пропиленовая фракция подвергается разделению на пропан и пропилен, когда имеется потребность в концентрированном пропилене, например, для процессов производства полипропилена, пропиленоксида, акрилонитрила и др. Для алкилирования чаще используют пропан-пропиленовую фракцию. Фракция С4 направляется на установки для выделения бутадиена.

Термокатализитические процессы

Катализитический крекинг

Крекинг тяжелых газойлевых фракций проводят при 470-540°C на алюмосиликатных цеолитных катализаторах. Получают компоненты автобензина и дизельного топлива.

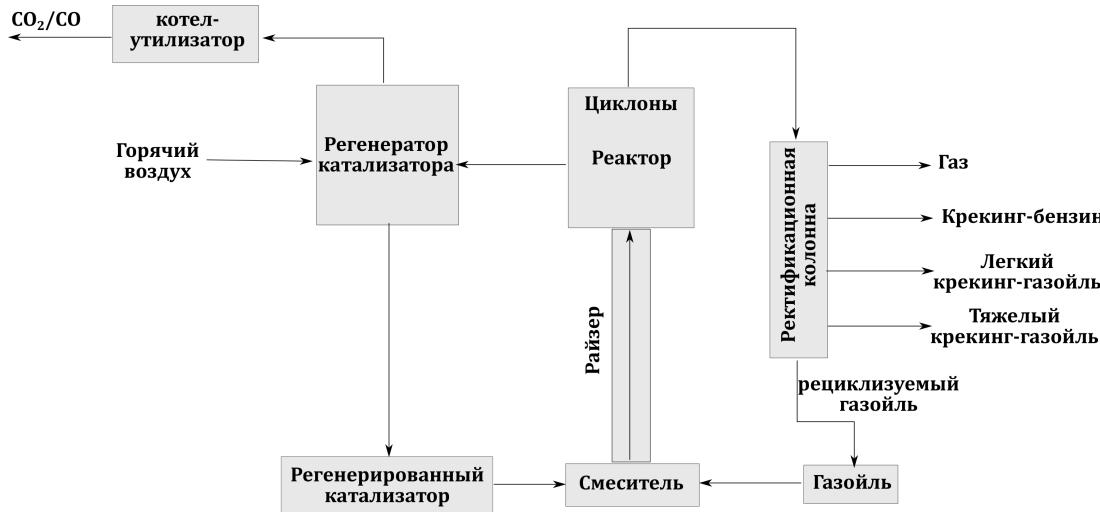


Рис. 46. Каталитический крекинг

Сырьё проходит через нагреватель, смешивается с катализатором и поступает вертикальную трубу (райзер), которая ведет в нижнюю часть реактора. Процесс крекинга происходит главным образом именно в этой вертикальной трубе. В реакторе установлены циклоны (механические приспособления, использующее центрифugирование), которые отделяют продукт от катализатора.

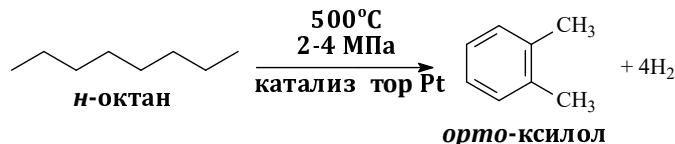
Та часть углеводородов, которая во время крекинга превращается в кокс, оседает в виде отложений на катализаторе. Когда поверхность катализатора покрывается отложениями, катализатор становится неактивным (отработанным). Чтобы удалить эти углеродные отложения, отработанный катализатор подают в регенератор, где его смешивают с горячим воздухом, нагретым приблизительно до 600 °C.

Происходит окисление кокса до CO и CO₂ и катализатор регенерируется. Тепло в виде горячего потока CO и CO₂ отводится в котле-утилизаторе.

Продукт из реактора попадает в ректификационную колонну, где происходит разделение на тяжелый, легкий крекинг-газойль (компонент дизельного топлива), крекинг-бензин (автомобильное топливо) и крекинг-газ.

Каталитический риформинг

Сырье для каталитического риформинга – тяжелый прямогонный бензин (85–180°C), который имеет октановое число 50-55. Такой бензин непригоден для использования в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Октановое число повышают проведением риформинга. 500-550°C, 2-4 МПа, платиновый катализатор. Пример реакции каталитического риформинга:



Важно отметить, что риформинг – источник водорода для НПЗ (он нужен на гидроочистке).

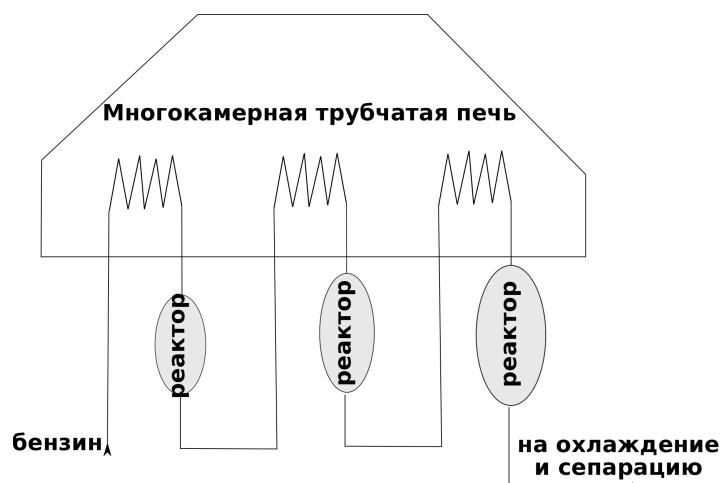


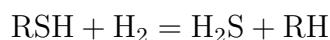
Рис. 47. Ректор для каталитического риформинга

Бензин направляется в реакторный блок, состоящий из многокамерной трубчатой печи, 3—4 реакторов для межступенчатого подогрева продуктов реакции. Каждый следующий реактор больше по объему, поскольку содержание непрореагировавших компонентов уменьшается. После каждого реактора нужен подогрев в трубчатой печи, поскольку реакция эндотермическая. После выхода из последнего реактора газопродуктовая смесь охлаждается в теплообменнике и холодильниках до 20—40°C, после чего производится сепарация ВСГ.

Прочие процессы

Термогидрокаталитические процессы

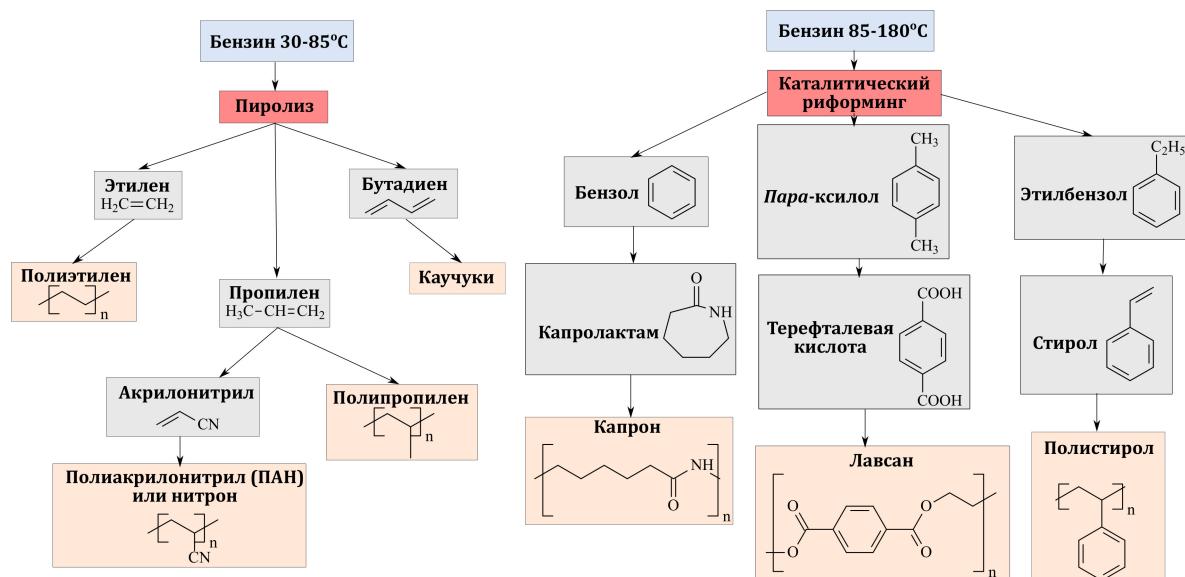
Гидроочистка проходит при 4-10 МПа - удаление серо-, азот-, кислородсодержащих соединений и гидрирование олефиновых фракций. Осуществляется несколько раз каталитическим гидрированием 400°C, катализатор Со-Мо.



Гидрокрекинг – более глубокое гидрирование, в более жестких условиях

Переработка нефтезаводских газов. Осуществляется алкилирование олефинов C₃-C₅ изобутаном на кислых катализаторах (H₂SO₄, AlCl₃, HF). Получают алкилбензин, основным компонентом которого является изооктан, т.е. бензин очень хорошего качества. В России технологии алкилирования нефтезаводских газов нет.

Основные полимеры, получаемые из нефти



Лекция 19. Волокна

Волокно – форма материала в виде тонкой нити.

Классификация волокон:

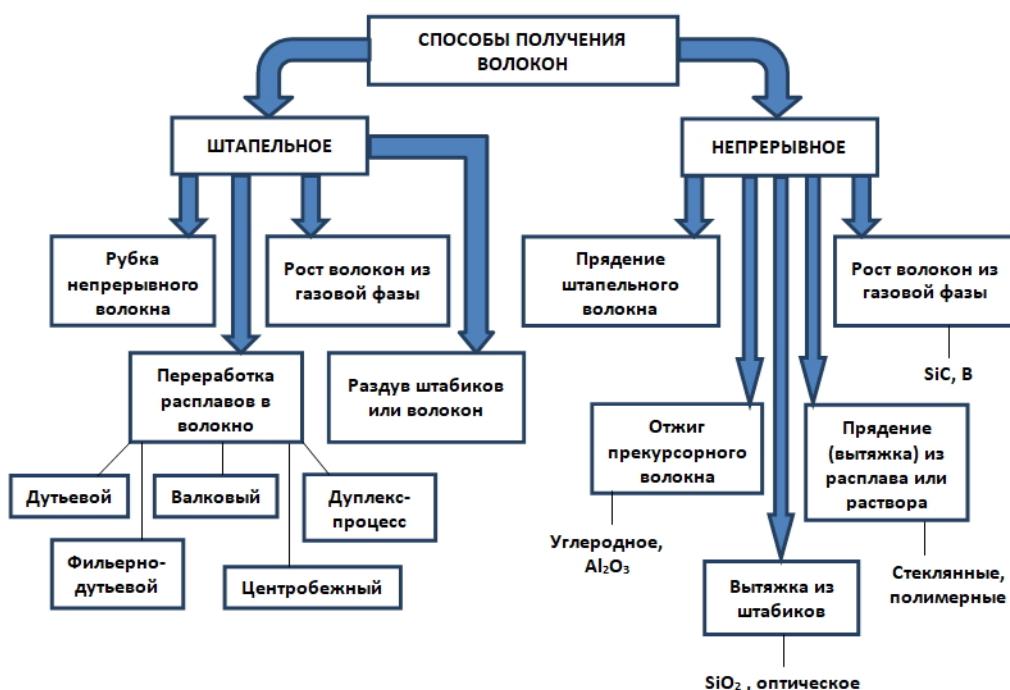
- 1) По длине волокон. Штапельные (1-50 см) или непрерывные (вплоть до нескольких десятков километров)
- 2) По происхождению. Природные или искусственные волокна
- 3) По составу. Органические или неорганические волокна.

Способы получения непрерывных волокон:

- 1) Фильтерный. Основан на вытягивании волокон из расплавленной массы через фильтры и наматывании вытягиваемого волокна.
- 2) Штабиковый. Основан на подогреве до расплавления палочек-штабиков и вытягивании из них волокна, наматываемого на врачающийся барабан.
- 3) Газовый способ. Таким способом, например, получают боровольфрамовое волокно. В закрытую ампулу с вольфрамовой нитью подается смесь газов BCl_3 и водород. По нити пропускают ток, из газовой фазы происходит осаждение бора на вольфрамовой нити.
- 4) Прядение штапельных волокон. Скручивание и наращивание штапельных волокон.
- 5) Отжиг прекурсорного волокна. Например, углеродное волокно получают отжигом поликарбонитрила при высокой температуре в среде азота или аргона. В результате водород и азот из полимера полностью удаляются, и образуется графитоподобная структура углеродного волокна.

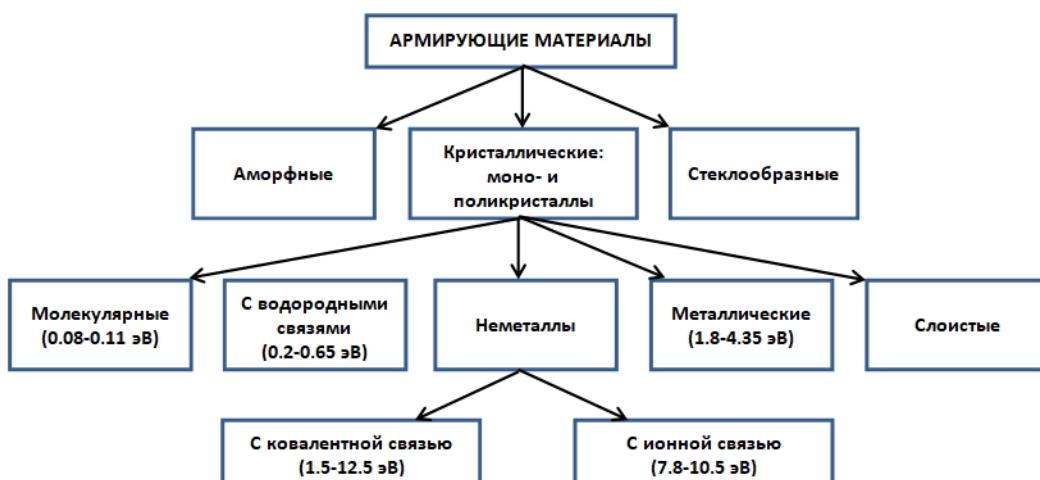
Способы получения штапельных волокон:

- 1) Разрезание непрерывных волокон
- 2) Аналогично рост из газовой фазы
- 3) Раздув штабиков
- 4) Переработка расплавов в волокно. На фильтру подается поток воздуха, выходящий расплав раздувается и застывает в виде волокон (фильтро-дутьевой метод).
- 5) Центробежный метод, используют центрифугу для раскручивания и разбрзгивания расплава.



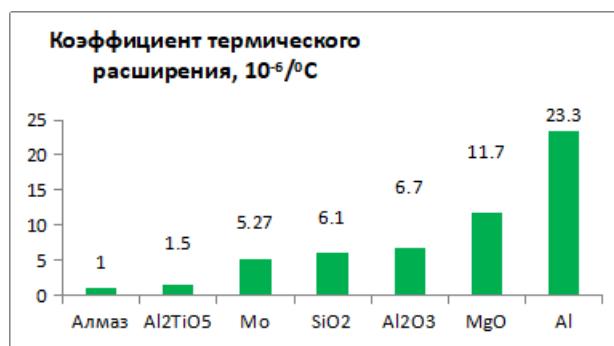
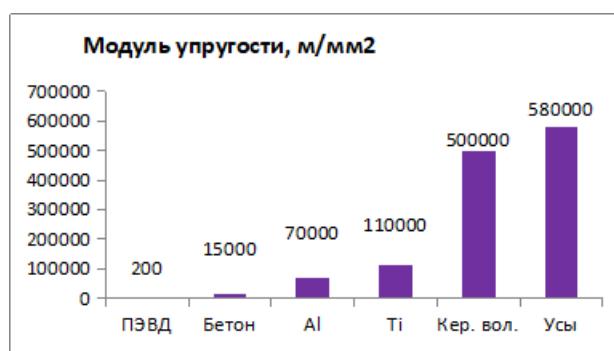
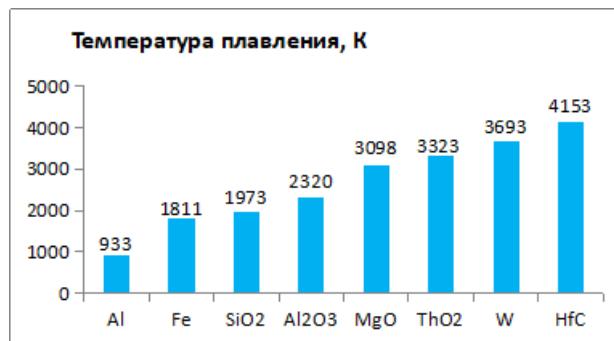
Получение волокон – это целое искусство! Для этого необходимо иметь как знание химии, т.е. как осуществить синтез требуемого материала, знание физики для задания и понимания характеристик получаемого материала, а также инженерные навыки для создания технологии изготовления требуемого материала. Последнее особенно важно с экономической точки зрения, т.к. композиционные материалы на основе волокон в настоящее время очень широко используются благодаря их главным преимуществам: легкость и прочность, зачастую превышающие таковые у металлов. Данные свойства особенно важны при изготовлении летательных аппаратов, мостов, высотных зданий.

Свойства получаемых армирующих материалов зависят главным образом от типа связи в них:



Наиболее прочные волокна характеризуются ковалентной связью. Как известно,

свойства материалов зависят от их состава. На графиках ниже приведены зависимости температуры плавления, модуля упругости, коэффициента термического расширения для различных веществ



Свойства волокон также зависят от их состава. Так, растворимость минерального (базальтового) и стеклянного волокон в воде, щелочи или соляной кислоте очень сильно различаются. Кроме того, меняя состав можно добиваться изменения значений прочности и упругости в очень широком интервале.

Минеральное волокно также превосходит стекловолокно Е-типа по следующим свойствам:

- адгезия к смолам
- химическая стойкость (на порядок)
- объемное электрическое сопротивление (в 10 раз)

- коэффициент звукопоглощения (на 5-10%)
- более низкая гигроскопичность
- более низкая теплопроводность

Свойства материала также зависят от **технологии его изготовления**. Так, стеклообразный кварц имеет предел прочности около 200 ГПа, тогда как прочность кристаллического на порядок выше. Другой пример – органическое волокно, получаемое экструзией (выдавливанием) расплавленного или растворенного материала через сопло, обладает низким пределом прочности и модулем упругости, однако, если мы вытянем это волокно, мы значительно повышаем указанные характеристики за счет уплотнения.

Основные характеристики волокон:

- **Прочность.** Прочность волокна кроме того зависит от наличия **дефектов** в нем. Больше дефектов – ниже прочность. Так, например, наличие загрязнителей в исходном полиакрилонитриле после пиролиза повышает количество дефектов в получаемом углеродном волокне.
- **Плотность.** Чем меньше плотность, тем легче композиционный материал на основе данных волокон.
- **Модуль упругости.** Модуль упругости можно варьировать для конкретных целей. Прочность также играет немаловажную роль, однако, в составе композиционного материала необходимо также рассматривать ключевые свойства наполнителя, например, связь с волокнами. Для лучшей связи с наполнителем на волокна наносятся аппреты – вещества, отвечающие за связь (как правило, органического) наполнителя с органическими или неорганическими волокнами в материале.

Стоит также отметить, что **модуль упругости для органических волокон значительно превышает таковой у неорганических**. Это позволяет подбирать материал под специфические задачи. Так, например, защитные противоосколочные свойства бронежилета обеспечиваются волокном с более высоким модулем упругости. Тогда как для строительных материалов предпочтителен более низкий во избежание провисаний и других деформаций конструкций.

Наиболее перспективным типом волокон на настоящий момент являются **углеродные**, за счет их наибольшей прочности при наименьшей плотности.

Композиционные материалы

Композиционные материалы известны человечеству с древнейших времен. Пример – кирпичи, изготавливаемые с добавлением соломы для повышения прочности.

Наполнители в композиционных материалах:

- 1) Минеральные

- Карбонат кальция (мел)
- Каолин (белая глина)
- Полевой шпат, SiO_2
- Тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Слюдя
- MoS_2 (антифрикционные свойства)
- Металлические порошки
- Магнитные наполнители

2) Органические

- Крахмал
- Растительные волокна
- Синтетические волокна

3) Специальные

- Микросферы (сферические наполнители)
- Полые сферы (для придания пористости)
 - стеклянные
 - керамические
 - углеродные
 - полимерные

4) Дисперсные волокнистые

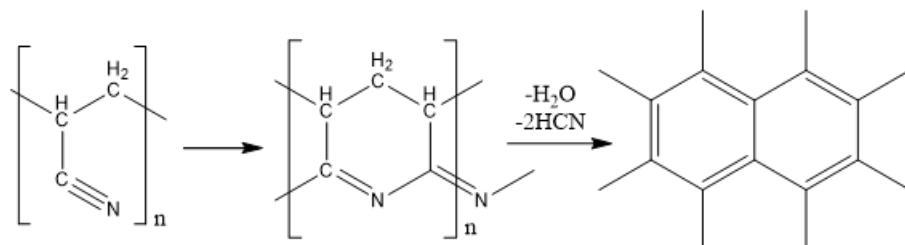
- Волластонит (силикат кальция) $\text{CaO} - 47\% \text{ SiO}_2 - 51\%$
- Асбест — $\text{Mg}_6[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]_2$
- Короткие стеклянные волокна
- Короткие углеродные волокна

Следует помнить, что любой материал выбирается для тех или иных задач с учетом свойств, которыми он обладает. Некоторые из полезных свойств могут быть взаимоисключающими. Например, очень трудно добиться большой прочности одновременно с низким весом, а даже если это и удается, материал проигрывает в чем-то еще. Так углеродные волокна обладают высокой прочностью и низкой плотностью (т.е. низким удельным весом), однако сложны в производстве и горючи.

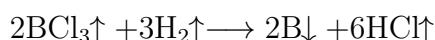
| | |
|--|---|
| Преимущества полимеров: 1. Сочетание прочности и вязкости разрушения 2. Эффективность переработки 3. Самый низкий удельный вес | Недостатки полимеров 1. Низкая термостойкость 2. Горючесть 3. Низкая окислительная и радиационная стойкость |
| Преимущества керамики: 1. Высокая прочность и жесткость 2. Термостойкость 3. Низкий удельный вес | Недостатки керамики: 1. Хрупкость 2. Сложность переработки |
| Преимущества металлов: 1. Сочетание прочности и вязкости разрушения | Недостатки металлов: 1. Высокий удельный вес 2. Увеличение хрупкости с повышением прочности 3. Переработка |

Получение волокон

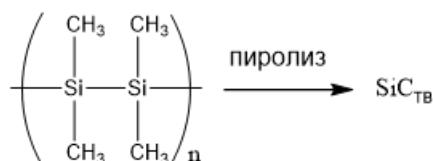
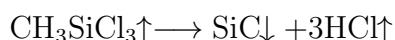
- Углеродные. Традиционный способ – графитизация исходного полиакрилонитрильного волокна.



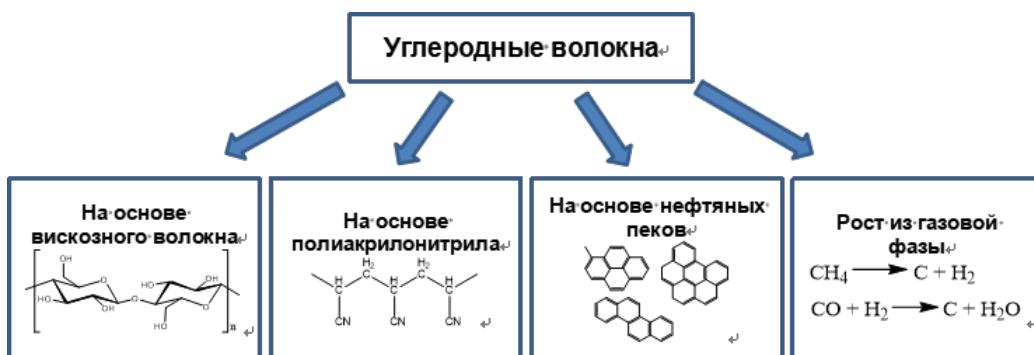
- Борные.



- Карбид-кремниевые.



Остановимся подробнее на углеродном волокне.



| | На основе вискозного волокна | На основе ПАН | На основе нефтяных пеков | Рост из газовой фазы |
|---|-----------------------------------|--|---|--------------------------------------|
| + | Низкая цена исходного сырья | УВ обладают высокой прочностью и высоким модулем упругости | Высокий модуль упругости, низкая цена исходного сырья | Простой и недорогой способ получения |
| - | низкие прочностные характеристики | Высокая цена исходного ПАН волокна | Низкая прочность на разрыв и изгиб | Сложность получения длинных волокон |

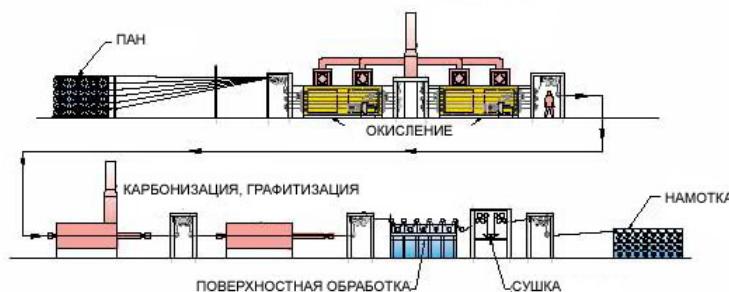
Получение углеродного волокна из ПАН можно разбить на несколько стадий:

- 1) Термостабилизация – получение окисленного волокна обработкой ПАН волокна в атмосфере воздуха при 200-300°C в течение 2-6 часов
- 2) Карбонизация – получение углеродного волокна обработкой окисленного волокна в атмосфере инертного газа при 1000-1800°C в течение 3-30 минут
- 3) Графитизация – получение высокомодульного графитированного УВ обработкой либо окисленного, либо карбонизированного УВ в инертной атмосфере при температуре 2400-3000°C в течение 1-10 минут
- 4) Электрохимическая обработка – модификация поверхности УВ для улучшения его адгезии к пластику с помощью электрохимического травления УВ в окисляющем электролите
- 5) Замасливание – нанесение на поверхность УВ специального вещества, улучшающего адгезию к пластику и снижающего хрупкость
- 6) Намотка УВ на бабины для дальнейшего хранения и транспортировки.

Получение углеродного волокна из нефтяного пека принципиально отличается лишь первой стадией: исходное волокно прядут из расплавов нефтяного пека. Затем оно также проходит термостабилизацию и все прочие стадии.

Требования к качеству полимера полиакрилонитрила:

- 1) Содержание ПАН в сополимере 95-98%, итаконовой кислоты 1-3%;



- 2) Низкое содержание примесей, в основном металлов;
- 3) Высокая молекулярная масса и равномерное молекулярно массовое распределение (M_w около 140000 г/моль, M_n около 70000 г/моль).

Требования к качеству ПАН волокон:

- 1) Волокна преимущественно крупного поперечного сечения;
- 2) Низкая неравномерность линейной плотности филамента;
- 3) Плотная и однородная структура волокна;
- 4) Небольшая толщина филаментов 10-14 микрон;
- 5) Отсутствие поверхностных и внутренних дефектов;
- 6) Высокая прочность.

Требования к качеству ПАН жгутиков:

- 1) Низкая неравномерность линейной плотности жгута;
- 2) Малое количество обрывов ворса.

Получение волокон из газовой фазы производится осаждением частиц составляющих волокно на подложку.

Лекция 20. Композиционные материалы

Композиционные материалы (КМ) – многокомпонентные материалы, состоящие из пластичной основы (матрицы, связующее), армированной наполнителями. Варьированием состава матрицы и наполнителей можно получать материалы с требуемым набором свойств.

Преимущества КМ: высокая прочность (нагрузка распределяется более равномерно на матрицу), низкая плотность, стойкость к внешним воздействиям, свойства могут целенаправленно задаваться

Недостатки КМ: высокая цена, сложность ремонта и утилизации.

Часто КМ получают на основе полимеров – полимерные композиционные материалы (ПКМ). У них низкая температура эксплуатации (для КМ на основе полимеров 200-300°C). На сегодняшний день существует большой спрос на полимерные материалы, выдерживающие высокие температуры.

Классификация композиционных материалов:

- 1) По структуре (размерности): нульмерные, одномерные, двумерные, трехмерные
- 2) По типу матрицы: полимерные, углеродные, стеклянные, металлические, керамические
- 3) По типу наполнителя: полимерные, углеродные, стеклянные, металлические, керамические
- 4) По технологиям получения: выкладка, RTM, экструзия, пултрузия, прессование, намотка

Классификация по размерности структуры композиционных материалов:

- 1) 0-мерные. Наполнитель представляет собой маленькие частицы.
- 2) 1-мерные. Наполнитель представляет собой волокна.
- 3) 2-мерные. Наполнитель представляет собой пластины или ткани.
- 4) 3-мерные. Наполнитель представляет собой трехмерные каркасы, соты, решетки и т.д.
- 5) 2.5-мерные. Волокна проходят в одной плоскости, но часть выходит из нее (ткани, в которых геометрическая форма совпадает с формой армируемых деталей).

Материалы матрицы:

- 1) Керамические матрицы: цемент, керамика, стекла

2) Полимерные матрицы:

Термопласти – полимеры, обратимо переходящие в вязкотекучее состояние (полиамиды, полистирол, поликарбонат). Материалы на основе термопластов можно перерабатывать несколько раз.

Термореакты (реактопласти) – полимеры, которые необратимо переходят в твердое состояние при длительном действии высоких температур или в результате химической реакции (полиэфирные, фенольные, эпоксидные). Недостаток: Материалы с использованием термореактов второй раз не перерабатываются. Преимущество: можно использовать термофиксацию при производстве материала, т.е. выкладывают матрицу с наполнителем в определенную форму, нагревают, в результате чего получают деталь определенной формы.

3) Углеродные матрицы: пеки, смолы, пиролитический графит

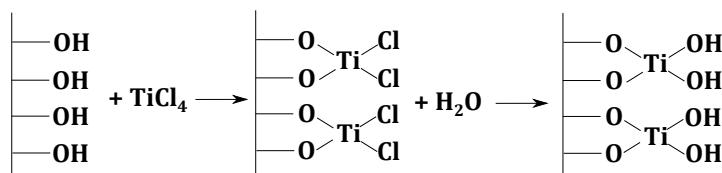
4) Металлические матрицы: различные сплавы

В общем виде все способы получения композиционных материалов содержат следующие стадии: пропитка связующей матрицей наполнителя, формование будущего изделия, термофиксация, механическая доработка.

Технологии получения композиционных материалов:

- 1) **Пултрузия.** Получение протяженных форм материалов (стержни, трубы). Непрерывные волокна пропитываются полимерной смолой, протягиваются через предварительную фильтру определенной формы, затем через фильтру окончательной формы с одновременным нагреванием, позволяющим зафиксировать полимерную смолу, затем протягивается для дополнительной обработки поверхности и нарезается на отрезки определенной длины. Получаемые материалы обладают высокой прочностью, коррозионной устойчивостью, температурной устойчивостью, низкой электропроводностью.
- 2) **Препреги.** Углеродное волокно или ткань пропитывается полимерной смолой, сушится, помещается в защитную пленку и замораживается. Далее при необходимости препрег достают из морозильной камеры, вырезают по заданному шаблону или выкладывают в форму и нагревают. Начинается полимеризация и образуется материал заданной формы. При помощи препрегов получают даже детали для авиации, космической промышленности, корпуса химических реакторов.
- 3) **Намотка.** Производится либо намотка пропитанных волокон на форму, либо намотка с последующей пропиткой. Затем материал снимается с формы и термофиксируется. Основное применение - намотка труб и баллонов.
- 4) **Выкладка.** Выкладка пропитанной ткани осуществляется на поверхность определенной формы. Затем материал обрезается по форме и термофиксируется.
- 5) **Технология RTM.** Пропитка полимерной смолой под давлением армирующего материала в специальной форме.

- 6) **Вакуумное формование.** Заполнение полимерной смолой под вакуумом армирующего материала, расположенного в форме. Вакуумный мешок обеспечивает прижим пропитанного материала к поверхности формы.
- 7) **Инжекция в форму (прессование).** Форма препрета прессуется в заданную форму.
- 8) **Напыление.** На ткань напыляется полимерная смола, которая через некоторое время отверждается.
- 9) Отдельно среди способов напыления выделяют **методы молекулярно-лучевой эпитаксии**, которые позволяют получать очень тонкие слои. Сущность состоит в испарении нагреваемого материала в вакууме и осаждении его на подложку. Этот метод используют для напыления мышьяка, бора, сурьмы на кремний для получения полупроводников с заданными свойствами. Напыление также проводят с разогретого катода в плазмотроне.
- 10) Чисто химический способ получения монослоя называется **химической сборкой**. Для этого используют материал, на поверхности которого есть функциональные группы, чаще всего -OH, который обрабатывают галогенидами металлов. Схема получения монослоя:



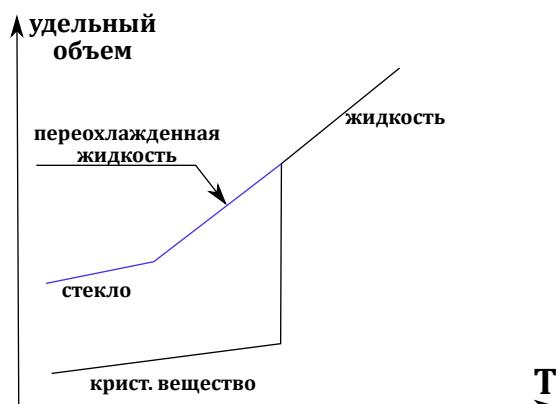
Лекция 21. Стекла. Цемент

Стекла

Любое твердое вещество обладает двумя температурными характеристиками:

- 1) Температура плавления - температура перехода вещества из твердого состояния в жидкое. Эта температура характеризует равновесный переход между кристаллической формой вещества и жидкостью.
- 2) Температура стеклования - температура, при которой некристаллизующееся или не успевающее закристаллизоваться вещество становится твёрдым, переходя в стеклообразное состояние. Эта температура характеризует неравновесный переход между жидкостью и аморфной формой вещества.

Таким образом, варьируя условия, можно получать как кристаллические вещества (более прочные, низкий удельный объем), так и аморфные (менее прочные, большой удельный объем). Для получения кристаллических веществ проводят нагревание выше температуры плавления с последующим медленным охлаждением. Для получения аморфных веществ производят нагревание выше температуры плавления с последующим быстрым охлаждением (закаливание).



Стекло принадлежит к классу неорганических материалов, находящихся в состоянии, промежуточном между жидким и твердым.

Главной стеклообразующей частью большинства стекол является кремнезем (SiO_2). В кристаллической форме SiO_2 представлен в виде кварца и некоторых других минералов. В аморфной форме он называется кварцевым стеклом, которое получают быстрым охлаждением расплава кремнезема. Оно обладает химической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, способно выдерживать большие перепады температур. Но в то же время, оно крайне тугоплавко, его очень сложно переплавить. Как следствие, изделия из него очень дороги. Поэтому при производстве стекла в него вводят добавки Na_2O , K_2O , CaO (сплавляют карбонаты и кремнезем), которые делают стекло менее тугоплавким. Большие количества таких добавок делают стекла растворимыми, поэтому для химической посуды их содержание минимально. Считается, что стекло состоит из частичек-тетраэдров

SiO_4 , катионы, которые не способны имитировать кремний (натрий, калий, кальций) располагаются в промежутках между этими тетраэдрами. Катионы, которые способны имитировать кремний (бор), встраиваются в его структуру и увеличивают его прочность.

Пеностекло. Тонкоизмельченное стекло смешивается с углеродом. Полученная шихта быстро отжигается при 800°C и быстро охлаждается, при этом углерод выгорает, а образовавшиеся CO_2 и CO вспенивают стекломассу.

Полученное пеностекло легче воды, его можно разрезать и его удобно монтировать, материал стоек к кислотам, не горит, обладает отличными теплоизоляционными свойствами. Непригодно в качестве строительного материала, поскольку очень мягкое.

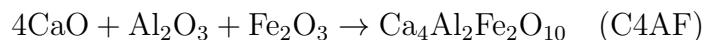
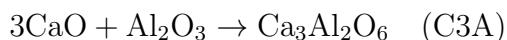
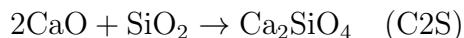
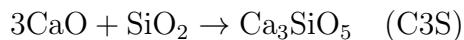
Ситаллы. Это стекла с добавками, содержащие кристаллические фазы, которые были получены медленным охлаждением расплавов стекол. По своей сущности являются композиционными материалами с очень высокой прочностью и термостойкостью. Используют в качестве строительного материала и при производстве деталей, требующих повышенной прочности.

Стекловолокно (и стекловата). В качестве сырья используют стеклобой, песок, соду. Сырье расплавляют, полученный вязкий расплав под высоким давлением пропускается через сотни микроскопических отверстий. Это придает материалу нитеобразную форму. Затем нити охлаждают и наматывают на специальные катушки. Отличный теплоизоляционный материал, используют при производстве композиционных материалов.

Органическое стекло (полиметилметакрилат ПММА, плексиглас). Недостатки: невысокая температура эксплуатации, горючий материал. Достоинства: легкое, более дешевое производство, легко поддается обработке. Применяется для изготовления бытовых изделий и средств защиты.

Цемент

Один из самых многотоннажных конструкционных материалов. В состав цемента входят карбонат кальция, кремнезем, оксид алюминия, оксид железа и оксид магния. Спекание проводят при 1500°C в керамической печи. Полученный материал называется клинкером и без доступа воды может храниться годами. При обжиге протекают следующие реакции



Таким образом, цемент состоит из множества фаз: CaO , MgO , силикатов и др. Процесс затвердевания инициирует реакция воды с гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который добавляют в цемент для контроля затвердевания. Вместе с ней протекает быстрая

реакция C3A с водой с образованием гидроксидов алюминия и кальция, которые формируют первые цементные зерна. Далее более медленно гидратируется C3S, гидратация которого приводит к образованию силикатов и гидроксидов, которые, кристаллизуясь, обеспечивают пространственные связи между частицами цемента. Еще медленнее гидратируется C2S, образующиеся гидроксиды приводят к затвердеванию цемента на последних этапах связывания.

Лекция 22. Экономические показатели эффективности действующих производств и инвестиционных проектов

Экономические показатели эффективности действующих производств

Пусть имеется ХТС система, на входе подается m_i исходного сырья, Θ_i энергии и E_{in} эксергии. На выходе получаем m_{np} готового продукта, E_{out} эксергии.



1) Критерий эффективности использования сырья - определяется законом сохранения массы и стехиометрией реакции. Используют следующие показатели: расходные коэффициент компонентов исходного сырья и выход продукта

$$\beta m_i = \frac{m_i}{m_{np}} \text{ (т/т, кг/т)} \quad \gamma = \frac{\beta m_i \text{теор}}{\beta m_i \text{прак}} \cdot 100\% \quad (159)$$

2) Критерий эффективности использования энергоресурсов. Используют следующие показатели: расходный коэффициент энергии и энергетический КПД процесса

$$\beta \Theta_i = \frac{\Theta_i}{m_{np}} \text{ (кВт*час/т)} \quad \text{КПД} = \frac{\beta \Theta_i \text{теор}}{\beta \Theta_i \text{прак}} \cdot 100\% \quad (160)$$

3) Критерий термодинамического совершенства ХТС (эксергетический анализ). Используют следующие показатели: удельные потери эксергии и эксергетический КПД процесса

$$\beta E = \frac{E_{in} - E_{out}}{m_{np}} \quad \eta = \frac{\sum E_{out}}{\sum E_{in}} \cdot 100\% \quad (161)$$

4) Критерий компактности технологической схемы - определяется законами макрокинетики, выражающими интенсивность протекающего процесса. Используют следующие показатели: производительность оборудования (Π), максимальная производительность (мощность оборудования), интенсивность аппарата (U) - отношение производительности реактора к размеру аппарата.

$$\Pi = \frac{m_{np}}{\tau} \text{ (т/час)} \quad U = \frac{\Pi}{V} \text{ (т/m}^3 \cdot \text{час)} \quad (162)$$

5) Критерий экологической безопасности технологической системы. Эти критерии будут рассмотрены в курсе «Техногенные системы и экологический риск».

6) Критерии экономической эффективности. Стоимость исходных ресурсов - Z рублей. Стоимость продукции - R рублей. Самый простой критерий - это **прибыль** $P = R - Z$. Относительная величина называется **индексом доходности**

$$ИД = \frac{R}{Z} \text{ (руб/руб)} \quad (163)$$

Рентабельность производства РП = $\frac{R-3}{3}$ (руб/руб)

Прибыль, индекс доходности, рентабельность производства – это интегральные и слишком общие характеристики, которые не дают возможности провести детальный анализ экономики производства.

Стоимость продукции определяется произведением цены единицы продукции на ее количество $R = \Pi \cdot N$. Затраты складываются из следующих ресурсных составляющих: **фонд заработной платы ФЗП** (трудовые ресурсы), **основные производственные фонды ОПФ** (используемые в ходе производства оборудования, здания, сооружения со сроком службы больше 1 года), стоимостью Φ руб, которые нужно учитывать в амортизационных отчислениях $A = N_a \cdot \Phi$, **оборотные фонды ОС** (исходное сырье, вспомогательные материалы, которые расходуются в рамках 1ого производственного цикла), **информация** (нематериальный актив, ноу-хау и т.д.) и другие накладные расходы Δ .

$$Z = \Phi ZP + A + OC + \Delta$$

Показатели для ОПФ

Фондоотдача – отношение выручки к среднегодовой стоимости фондов $FO = \frac{R}{\Phi}$

Фондоемкость продукции – показывает величину стоимости основных производственных фондов, приходящихся на единицу продукции, выпущенную предприятием $FO = \frac{\Phi}{R}$

Рентабельность фондов – отношение прибыли к среднегодовой стоимости фондов $FO = \frac{\Pi}{\Phi}$

Показатели для ОС

Коэффициент оборачиваемости оборотных средств = Выручка от продаж/Оборотные активы. Оборотные активы берутся как среднее значение на начало и конец отчетного периода. Коэффициент показывает сколько раз за выбранный период (год, месяц, квартал) обрачиваются оборотные средства.

$$K = \frac{R}{OC}$$

Пусть за год предприятие реализовало продукцию на 24 млн руб, а стоимость оборотных фондов составила 6 млн руб. Тогда число оборотов в год или коэффициент оборачиваемости равен 4.

Длительность одного оборота оборотных средств. В примере выше длительность одного оборота составит 3 месяца.

Как частный случай фондоемкости вводят **материалоемкость** – отношение стоимости затрачиваемых материалов, сырья к стоимости продукции, и **энергоемкость** - отношение стоимости энергии к стоимости продукции.

Показатели для трудовых ресурсов

Производительность труда – отношение финансовых результатов производства к среднесписочной численности обслуживаемого персонала.

$$\Pi\Gamma = \frac{R}{\Psi(\text{сп})}$$

Также производительность труда можно представить как отношение количества выпущенной продукции в единицу времени. Обратная величина называется **трудоемкостью** – затраты труда в человекочасах на единицу продукции.

$$\Pi\Gamma = \frac{N}{T}$$

$$\text{TE} = \frac{T}{N}$$

Себестоимость продукции – затраты на производство и реализацию единицы продукции.

Пример калькуляция себестоимости 1 тонны аммиака.

| | | | |
|----|--|-------------|-------|
| 1 | Сырье и материалы | 175.93 руб | 19.7% |
| 2 | Энергия для технологических целей | 315.94 руб | 35.4% |
| 3 | Заработка плата рабочих | 24.78 руб | 2.8% |
| 4 | Износ катализаторов | 1.59 руб | 0.2% |
| 5 | Общепроизводственные расходы (амortизация) | 166.93 руб | 18.7% |
| 6 | Производственная (цеховая) себестоимость | 684.87 руб | 76.9% |
| 7 | Прочие производственные расходы | 210.06 руб | 23.6% |
| 8 | Полная себестоимость | 891.11 руб | 100% |
| 9 | Прибыль (рентабельность) | 89.11 руб | 10% |
| 10 | НДС | 196.04 руб | 22% |
| 11 | Отпускная цена | 1176.26 руб | 132% |

Такой подход формирования цены называется **затратным подходом**. Существует и другой подход формирования цены – **рыночный**, где покупатели определяют цену, исходя из предложения товара на рынке.

Точка безубыточности (порог рентабельности) – это такая выручка (либо количество продукции), которая обеспечивает полное покрытие всех переменных и условно-постоянных затрат при нулевой прибыли.

Определить точку безубыточности можно из графика рис. 48.

Экономические показатели эффективности инвестиционных проектов

Инвестиционный проект – долгосрочное вложение средств в создание новых или реконструкцию и модернизацию действующих производств с целью получения дохода.

Инвестиция начинает приносить прибыль не сразу на старте проекта, а спустя некоторое, как правило, весьма продолжительное время, после организации производства (модификации производства) и освоения новых производственных мощностей.

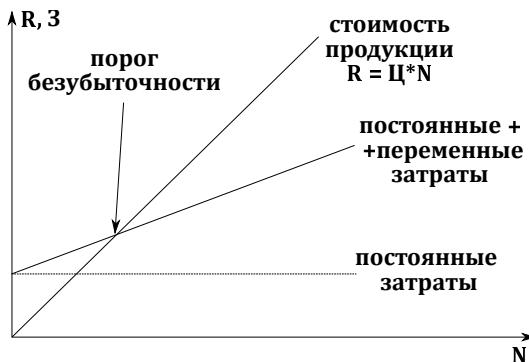


Рис. 48. Графическое определение точки безубыточности

Инвестор вкладывает в проект деньги как в банк, ожидает получение некоторой прибыли, определяемой **нормой дисконта** Е, которую согласовывают инвестор и производитель. Норма дисконта показывает, на сколько деньги вложенные инвестором на старте проекта будут дороже денег, которые принесет предприятие в виде прибыли. Норма дисконта выше процентной ставки ЦБ, поскольку инвестор планирует извлечь выгоду (иначе он мог бы просто положить деньги в банк)

Чистый дисконтированный доход – разница между доходами и затратами, приведенные к текущему моменту времени с учетом нормы дисконта.

$$\text{ЧДД} = \sum_{t=0}^T \frac{R_t - Z_t}{(1+E)^t}$$

Для простоты будем считать, что инвестиция была однократной в самом начале срока жизни проекта и их не будем дисконтировать. Размер исходного капиталовложения равен К. В реальных проектах это не так, поскольку инвестиции обычно вносятся периодично и их тоже нужно дисконтировать.

$$\text{ЧДД} = -K + \sum_{t=1}^T \frac{R_t - Z'_t}{(1+E)^t}$$

Пример. Пусть инвестор вложил в проект 1 млн рублей. Норма дисконта установлена в 12%. В первый год проект заработал 200 тыс рублей, во второй год проект заработал 300 тыс рублей, в третий год проект заработал 700 тыс рублей.

$$\text{ЧДД} = -1000 + \frac{200}{1+0.12} + \frac{300}{(1+0.12)^2} + \frac{700}{(1+0.12)^3} < 0$$

ЧДД < 0 инвестор понесет потери. ЧДД > 0 инвестиция целесообразна

Индекс доходности инвестиций – это отношение дисконтированной прибыли к величине исходного капиталовложения.

$$\text{ИД} = \frac{\sum_{t=1}^T \frac{R_t - Z'_t}{(1+E)^t}}{K}$$

Если ИД > 1, то проект можно принять, если ИД < 1, то проект убыточный.

Внутренняя норма доходности – это такая норма дисконта при которой дисконтированная прибыль равна величине исходного капиталовложения.

$$K = \sum_{t=1}^T \frac{R_t - Z'_t}{(1 + E(\text{вн}))^t}$$

Чем выше внутренняя норма доходности, тем больше вероятность, что инвестор примет проект.

Время окупаемости – это то время, за которое дисконтированная прибыль станет равной величине исходного капиталовложения.

$$K = \sum_{t=1}^{T_{\text{ок}}} \frac{R_t - Z'_t}{(1 + E)^t}$$

Чем меньше время окупаемости, тем больше вероятность, что инвестор примет проект.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ