

А. С. Поникаров, Л. Э. Осипова, Э. Ш. Теляков,  
И. Н. Поникарова

## МАССООТДАЧА В СИСТЕМАХ ГАЗ – ЖИДКОСТЬ ПРИ ИСПАРЕНИИ И КОНДЕНСАЦИИ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В СРЕДЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Ключевые слова: массоотдача, испарение, конденсация.

Проведен анализ корректности ранее предложенной структуры модифицированного уравнения неэквивмолярной массоотдачи для описания наиболее характерных неэквивмолярных процессов: испарения и конденсации чистых веществ в среде инертного газа. Показано, что все рассмотренные экспериментальные данные и обобщающие критериальные уравнения, предложенные для описания этих процессов, непосредственно следуют из самой структуры модифицированного уравнения. Использование этого уравнения позволяет существенно упростить саму технологию получения обобщающих уравнений.

Keywords: 1,2-dichloroethane, conformational analysis.

The analysis correctness of the previously proposed structure of the modified equation unequimolar mass transfer described the most characteristic unequimolar processes of evaporation and condensation of pure substances in an inert gas atmosphere. It is shown that all the above experimental data and generalize criteria equations proposed to describe these processes follow directly from the structure of the modified equation. Using this equation allows to simplify the technology of obtaining equations generalizing.

### Введение

Большинство массообменных процессов химической технологии, протекающих в системах газ - жидкость (абсорбция, десорбция, испарение, конденсация, сушка и др.), по определению связаны с наличием результирующего течения субстанции через поверхность раздела фаз, что необходимо учитывать уже при описании процесса молекулярной диффузии [1]. Представляется очевидным, что то же самое можно сказать и о процессе массоотдачи. Невзирая на это, исследователи зачастую используют для описания произвольных процессов массоотдачи, независимо от их специфики и природы, феноменологическое уравнение:

$$N_f = \beta \Delta y \quad (1)$$

что, на наш взгляд, снижает точность соответствующих обобщений, получаемых для расчета  $\beta$ .

Ранее на основе последовательного вывода и анализа интегрального уравнения диффузионного пограничного слоя для процесса массоотдачи в газовой фазе в системах газ (пар) – жидкость было показано [2-4], что наличие результирующего течения субстанции через поверхность раздела фаз («Стефановского» конвективного потока) приводит к трансформации феноменологического уравнения массоотдачи (1). Как следует из проведенного анализа, в этом случае коэффициент массоотдачи  $\beta$  оказывается существенно зависящим как от величины, так и от направления конвективного (суммарного) потока. Поэтому было предложено [2-4] относить произвольный массообменный процесс к эталонным условиям, в качестве которых был определен эквивмолярный процесс, характеризующийся отсутствием суммарного потока ( $N_C = 0$ ). В этом

случае модифицированное уравнение массоотдачи принимает вид:

$$N_f = \varphi \left( Sc, \frac{Re_c}{Re} \right) \beta^* (y_f - \bar{y}) - p N_c (y_f - \bar{y}) + N_c y_f \quad (2)$$

В (2) функция  $\varphi \left( Sc, \frac{Re_c}{Re_z} \right)$  учитывает

трансформацию профилей скоростей и концентраций в гидродинамическом и диффузионном пограничных слоях под воздействием поперечного суммарного потока. Численное значение функции зависит от природы разделяемой смеси, а также от соотношения между продольным и поперечным потоками, но в целом в большинстве случаев её влиянием представляется

возможным пренебречь. Функция  $p = \frac{y_f - y_\infty}{y_f - \bar{y}}$ ,

входящая во второй член правой части (2), характеризует особенности формирования профилей концентраций в диффузионном пограничном слое, а также способ представления движущих сил процесса при использовании феноменологического уравнения (1). Это связано с тем, что в разных исследованиях авторы используют разные движущие силы:  $\Delta y = y_f - y_\infty$  или  $\Delta y = y_f - \bar{y}$ , что затрудняет сопоставление данных разных авторов. Особо следует отметить, что структура уравнения неэквивмолярной массоотдачи (2) для бинарной смеси принципиально не зависит от условий обтекания поверхности раздела фаз и должна быть универсальной, применимой к любому типу массообменного оборудования. Поэтому обобщение произвольных процессов массоотдачи (абсорбция легко и труднорастворимых газов, ректификация широко и близкоккипящих смесей, испарение, конденсация, ...), должно достигаться при использовании уравнения (2) с помощью коэффициентов переноса только одного типа -

эквивалентных коэффициентов массоотдачи – поскольку эффекты неэквивалентности учтены уже в самой структуре уравнения (2). Эти коэффициенты для конкретных условия обтекания поверхности раздела могут быть получены или путем теоретического решения уравнения конвективной диффузии, или путем обобщения экспериментальных данных по эквивалентной массоотдаче (ректификация бинарных смесей с близкими теплотами испарения разделяемых компонентов). Целью настоящей работы является проверка справедливости уравнения (2) для описания наиболее характерных неэквивалентных процессов, для которых известны надежные обобщающие уравнения.

### Анализ обобщений по массоотдаче при испарении и конденсации чистых веществ в среде инертного газа

Неэквивалентные процессы массообмена широко распространены в химической промышленности, а их характерными частными случаями являются процессы испарения и конденсации чистых веществ в инертной среде. Данные процессы представляют особый интерес для исследователей, благодаря ряду присущих им особенностей:

- Поток активного (испаряющегося или конденсирующегося) компонента в эксперименте определяется предельно просто, как суммарный массовый поток, так как инертный компонент подбирается практически не растворимым в жидкой фазе.
- Влиянием теплоотдачи на процесс массоотдачи можно пренебречь, если процесс проводится в изотермических или близких к ним условиях.
- Общий процесс массопередачи сводится к массоотдаче в газовой фазе, ввиду отсутствия диффузионного сопротивления в жидкой фазе, так как рассматривается процесс испарения (конденсации) однокомпонентной жидкости.

В ряде работ [5,6] было отмечено сильное влияние на массоотдачу при испарении концентрации инертного компонента. Авторами было предложено учитывать влияние изменения концентрации в диффузионном слое введением в критериальное уравнение специального концентрационного члена:

$$Sh = \frac{1}{(1-y)_{\ln}} f(Re, Sc) \quad (3)$$

Так Кейрнс в своей работе [5] на основе обобщения многочисленных опытных данных получил обобщающее уравнение:

$$Sh(1-y)_{\ln}^{0,83} = 0,021 Re^{0,83} Sc^{0,44} \quad (4)$$

Было отмечено влияние на массоотдачу и ряда других критериев и факторов, таких как движущая сила процесса, неоднородность системы (отношение молекулярных масс или плотностей газовой смеси на границах диффузионного слоя).

Азано в своей работе [8] на основе обобщения многочисленных опытных данных по испарению различных смесей вывел уравнение:

$$Sh_f(1-Y_f) = 0,41 Re^{0,67} Sc_f^{0,5} (1+B)^{0,79} (\rho_f/\rho_\infty)^{-0,07} \quad (5)$$

$$\text{где } B = \frac{Y_f - Y_\infty}{1 - Y_\infty} \quad (6)$$

Следует отметить, что Азано в своих работах использовал не молярные, а относительные массовые концентрации. Как видим, во всех этих работах отмечено существенное влияние на массоотдачу концентрационных членов.

Для учета концентрационных зависимостей было предложено относить процессы испарения и конденсации к определенным эталонным условиям, в качестве которых был определен тот же неэквивалентный процесс, протекающий в сходной гидродинамической обстановке ( $Re = idem$ ,  $Sc = idem$ ), но при исчезающе малой (стремящейся к нулю) интенсивности диффузионного потока [9]:

$$\frac{Sh_D}{Sh_D^I} = f\left(Re, Sc, Ar, y_\infty, \Delta y, \frac{M_f}{M_\infty}\right) \quad (7)$$

Было отмечено, что в этом случае концентрационные зависимости существенно упрощаются. Наиболее последовательно этот подход был реализован в работах Л.Д. Бермана [10-12]. Он установил, что отношение  $Sh_D/Sh_D^I$  слабо зависит от формы и условий обтекания поверхности раздела фаз, что говорит о широкой области применимости данных обобщений и об их применимости к произвольному типу массообменного оборудования. На основании анализа многочисленных опытных данных по испарению чистых веществ в среде инертного газа, полученных как им, так и другими авторами, Л.Д.Берман показал [11], что все они хорошо обобщаются достаточно простым уравнением:

$$\frac{Sh_D}{Sh_D^I} = \frac{(e-1)}{(e-0.4)} \quad (8)$$

$$\text{где } e = \frac{1-y_\infty}{y_f - y_\infty} \quad (9)$$

Анализ проводился при различных гидродинамических условиях и при пренебрежении фактором неоднородности смеси ( $\rho_f/\rho_\infty = 1$  или  $M_f/M_\infty = 1$ ).

Л.Д. Берман отмечает, что уравнение (8) может быть распространено и на обобщение процесса конденсации. В рассмотренных работах используется фактор  $e$ , учитывающий интенсивность испарения вещества на границе раздела, который трактуется как критерий подобия. Малые значения  $e$  соответствуют высокой интенсивности испарения, а большие – низкой. В качестве эталонного процесса при этом принимается процесс при исчезающе малой интенсивности испарения ( $e \rightarrow \infty$ ,  $\Delta y \rightarrow 0$ ), а при расчете

движущих сил и коэффициентов массоотдачи используются концентрации компонентов в ядре потока.

Ряд авторов использовали обобщения вида

$$\frac{Sh}{Sh_D^I} \Delta y = f(e), \text{ в которых критерий Шервуда}$$

рассчитывается по общему массовому потоку. Несложно показать, что эти выражения абсолютно эквивалентны уравнению вида (8):

$$\frac{Sh}{Sh_D^I} \Delta y = \frac{Sh_D}{Sh_D^I} (e - 1)^{-1} \quad (10)$$

что позволяет объективно сопоставлять эти данные. Подобным же образом при пренебрежении фактором неоднородности смеси  $(\rho_f / \rho_\infty = 1)$  может быть преобразовано и уравнение (5):

$$\frac{Sh_D}{Sh_d^I} = \left( \frac{e}{e - 1} \right)^{-0,79} \quad (11)$$

Все проанализированные обобщения вполне удовлетворительно согласуются как с опытными данными, так и между собой. Поэтому можно утверждать, что в процессах испарения и конденсации вещества в инертной среде для бинарных растворов коэффициент массоотдачи зависит как от концентрации инертного компонента, так и от движущей силы процесса.

Ранее предложенная структура уравнения массоотдачи (2) вполне объясняет эти эффекты. Действительно, из (2) следует, что при применении феноменологической структуры (1) для описания процессов испарения и конденсации кажущийся коэффициент массоотдачи должен зависеть и от концентрации инертного компонента, и от движущей силы процесса, и от способа представления этой движущей силы. Если вычленив из общего массового потока его диффузионную составляющую, уравнение (2) приводится к виду:

$$N_D = N(1 - y_f) = \beta^* (y_f - y_\infty) \frac{(1 - y_f)}{(1 - y_\infty)} \quad (12)$$

из которого следует:

$$Sh_D = Sh^* \frac{(1 - y_f)}{(1 - y_\infty)} \quad (13)$$

Тогда при выборе в качестве эталонного процесса того же самого неэквивалентного диффузионного процесса, но при его исчезающе малой интенсивности  $(Sh_D^I = Sh_D|_{\Delta y \rightarrow 0})$ , формальное преобразование (13) дает:

$$\frac{Sh_D}{Sh_D^I} = \frac{Sh_D}{Sh^*} = \frac{e - 1}{e} \quad (14)$$

Уравнение (14) должно описывать любой массообменный процесс в системах газ (пар) – жидкость (в том числе процессы испарения и конденсации), поскольку при его выводе не накладывалось никаких ограничений на вид процесса. Однако необходимо отметить, что для

процесса конденсации критерий  $e$  оказывается отрицательным  $(y_f - y_\infty < 0)$ . При испарении минимальное значение  $e$  равно 1  $(y_\infty \rightarrow 0)$ , и в этом случае  $Sh_D / Sh_D^I \rightarrow 0$ , тогда как при конденсации минимальное значение  $e = -\infty$ , а максимальное равно нулю  $(y_\infty \rightarrow 1)$ . В последнем случае отношение  $Sh_D / Sh_D^I \rightarrow \infty$ , что отмечалось и в работе [11]. Уравнение (12) хорошо отвечает этим предельным условиям протекания процесса, чего нельзя сказать об уравнениях (8) и (11).

Следует также отметить, что принятие условия  $Sh_D^I = Sh^*$ , использованное при выводе (12), равносильно допущению о совпадении профилей концентраций для эквимольного и неэквимольного процессов в условиях их слабой интенсивности. Однако это допущение противоречит физической сути процесса. Действительно при наличии конечной движущей силы, а в противном случае не приходится говорить о массообмене, всегда  $N_D^I < N^*$  для процесса испарения и  $N_D^I > N^*$  для процесса конденсации, что непосредственно следует из (12). Учитывая, что в обоих подходах коэффициенты переноса определяются в сходной гидродинамической обстановке, а условия эквивалентны исследуемому неэквивалентному процессу ( $Re = idem$ ,  $Sc = idem$ ), следует предположить и совпадение средне расходных концентраций  $(\bar{y} = idem)$ . Это устанавливает связь между двумя подходами при определении коэффициентов массоотдачи.

Из теории пограничного слоя следует, что при положительном направлении суммарного потока (испарение -  $N_c > 0$ ) толщина пограничного слоя возрастает, а производные  $\left( \frac{\partial y}{\partial r} \right)$  уменьшаются [14], что приводит и к уменьшению диффузионных коэффициентов массоотдачи. При исчезающе малой интенсивности процесса испарения  $(\Delta y \rightarrow 0)$  диффузионная составляющая массового потока становится существенно меньшей, чем конвективная  $(N_c y_f)$ . Поэтому происходит выравнивание концентрации в диффузионном слое  $(\bar{y} \rightarrow y_f)$ , а некоторое изменение концентрации будет иметь место только на внешней границе диффузионного слоя. Тогда из уравнения (13) следует:

$$Sh_D^I = Sh^* \frac{(1 - \bar{y})}{(1 - y_\infty)} \quad (15)$$

Для процесса конденсации картина обратная  $(\Delta y \rightarrow 0, \bar{y} \rightarrow y_\infty)$  и

$$Sh_D^I = Sh^* \frac{(1 - y_f)}{(1 - \bar{y})} \quad (16)$$

Тогда совместным решением (13), (15) и (16) при закреплении параметра  $p = 1,5$ , для процесса испарения и конденсации соответственно получим:

$$\frac{Sh_D}{Sh_D^I} = \frac{(e - 1)}{(e - 0,333)} \quad (17);$$

и 
$$\frac{Sh_D}{Sh_D^I} = \frac{(e - 0,333)}{e} \quad (18)$$

Сопоставление всех обобщающих уравнений, полученных и рассмотренных в настоящей работе, между собой, а также их сравнение с экспериментальными данными по испарению различных веществ в инертной среде представлено на рис.1.

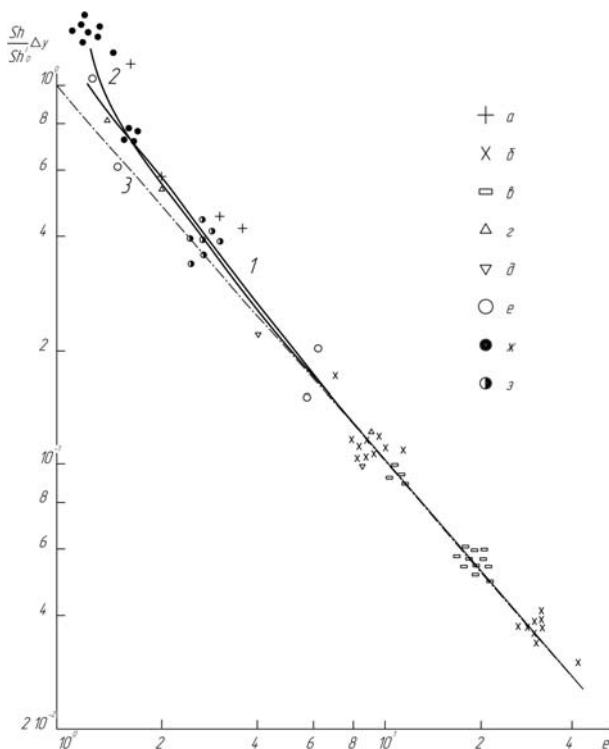


Рис. 1 – Зависимость относительного числа Шмидта от фактора интенсивности испарения  $e$ :  
Линии: 1 – расчет по (8) и (17) – практически совпали, 2 и 3 – по уравнениям (14) и (11) соответственно. Все уравнения преобразованы к виду (10).

Точки – экспериментальные данные. Источник [9]: (а) вода – воздух; (б) вода – воздух; (в) вода – воздух; (г) хлорбензол – воздух; (д) бромбензол – воздух. Источник [6]: (е) четыреххлористый углерод – воздух; (ж) четыреххлористый углерод – воздух; (з) метанол – воздух

Заметные отклонения между опытными данными и уравнением (14), полученным непосредственно из структуры уравнения бинарной неэквивимоллярной массоотдачи (2), наблюдаются только в области достаточно высокой

интенсивности испарения ( $e < 1,5$ ). Следует отметить, что в этом случае заметно возрастает и погрешность обобщений из-за сложностей в определении коэффициентов массоотдачи и трудности поддержания изотермического режима.

Поскольку процессы массо- и теплообмена характеризуются подобием математического описания [14], при допущении о существовании полной аналогии между этими процессами в однотипной аппаратуре должно выдерживаться условие:

$$\frac{Sh_D}{Sh_D^I} = \frac{Nu}{Nu^I} = f(e). \quad (20)$$

Это позволяет в определенных случаях использовать обобщения, полученные для одного из процессов для описания другого. Для подтверждения этого допущения на рис.2 показано сопоставление обобщающих уравнений друг с другом и с экспериментальными данными для процессов испарения и конденсации. При том для процесса конденсации по оси абсцисс отложены абсолютные значения фактора интенсивности испарения. На этот же рисунок нанесены данные по обобщению процессов теплообмена [13].

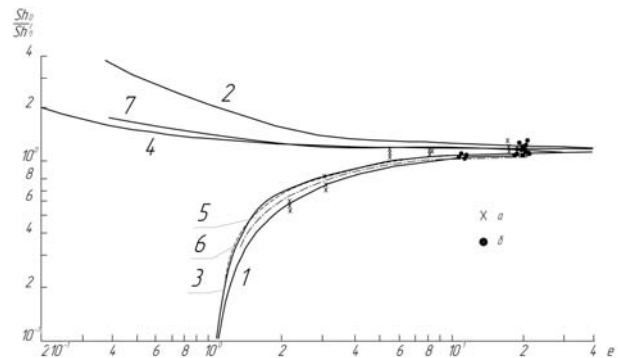


Рис. 2 – Массо– теплоотдача при испарении и конденсации:

**Массоотдача.** Линии соответствуют: 1 (испарение) и 2 (конденсация) – расчет по уравнению (14); 3 (испарение) и 4 (конденсация) – расчет по уравнению (8); 5 (испарение) – расчет по уравнению (11); 6 (испарение) и 7 (конденсация) – расчет по уравнению (17) и (18) соответственно.

**Теплоотдача.** Точки соответствуют: (а) – испарение (вода – воздух), данные работы [11]; (б) – испарение (вода – воздух), данные работы [9]

Как видим, данные по массо- и теплоотдаче вполне удовлетворительно коррелируются друг с другом, что позволяет говорить о возможности использования допущения о существовании «полной» аналогии между раздельно протекающими процессами массо и теплообмена в однотипной аппаратуре для расчета соответствующих коэффициентов переноса, если отсутствует доброкачественная информация по одному из процессов.

## Заключение

Модифицированная структура уравнения массоотдачи (2), полученная на основе последовательного вывода и анализа интегрального уравнения диффузионного пограничного слоя, является универсальной, применимой для описания произвольных массообменных процессов. Общепринятая феноменологическая структура уравнения массоотдачи (1) является частным случаем этого уравнения, справедливым лишь при условии отсутствия результирующего течения среды через поверхность раздела фаз (суммарного или «Стефановского» потока). Использование этой структуры позволяет существенно упростить обобщения для описания произвольных процессов, поскольку уравнение (2) содержит только один тип коэффициентов переноса – коэффициенты эквимолярной массоотдачи. Все концентрационные зависимости, характерные для неэквимолярных процессов, учтены уже в самой структуре модифицированного уравнения.

Следует отметить, что в большинстве случаев при обобщении экспериментальных данных исследователь определяет общий массовый поток через поверхность раздела фаз из выражения  $(N_f = \bar{G}_\kappa \bar{y}_\kappa - \bar{G}_n \bar{y}_n)$ , т.е. оперирует среднемассовыми расходами и концентрациями. При этом для неэквимолярных процессов переменны как расходы, так и составы взаимодействующих фаз. Вольно или невольно этот подход сохраняется и при расчете движущих сил процесса, а значит - и при расчете коэффициентов переноса и критериев подобия. Использование в качестве движущей силы процесса фактической разности концентраций на границах диффузионного слоя  $(y_f - y_\infty)$  возможно лишь при особых условиях проведения эксперимента. Модифицированное уравнение массоотдачи позволяет учесть эти обстоятельства и внести однозначность в обобщающие уравнения. Корректность предложенной структуры доказана обработкой большого массива экспериментальных данных.

## Обозначения

$N$  - поток вещества, м/с;

$y$  - мольная концентрация газа;

$\Delta y$  - движущая сила процесса массоотдачи;

$\beta$  - коэффициент массоотдачи бинарной смеси, м/с;

$\omega$  - скорость, м/с;

$Re = \omega l / \nu$  - критерий Рейнольдса;

$Sc = \nu / D$  - критерий Шмидта;

$Sh = \beta l / D$  - критерий Шервуда;

$Nu = \alpha l / \lambda$  - критерий Нуссельта.

## Индексы

$D$  и  $K$  - диффузионная и конвективная составляющие массового потока соответственно;  $f$  - поверхность раздела фаз;  $\infty$  - ядро потока;  $\Sigma$  - суммарный поток;  $*$  - эквимолярные условия;  $-$  - среднемассовые величины.

## Литература

1. Теляков Э. Ш., Низамов И. И., Таренко Б. И., Бикмурзин А. Р., Осипова Л. Э. Исследование многокомпонентной диффузии в газовых смесях // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 4. С.395-401.
2. Осипова Л. Э., Теляков Э. Ш., Аминев Д. А., Матюшко Б. Н. Теоретическое исследование массоотдачи в многокомпонентных газовых смесях // Вестник Казанского технологического университета. Казань: КГТУ, 2012, Т.15 - №22; с.9-14.
3. Лантев А.Г., Лантева Е.А. Обобщение гидродинамической аналогии для различных условий обтекания поверхностей // Вестник Казанского технологического университета. Казань: КГТУ, 2013, Т.20 - №23; с.64-70.
4. Юшко С.В. Обобщение Кинематические характеристики турбулентного неизотермического стационарного течения газа в трубе// Вестник Казанского технологического университета. Казань: КГТУ, 2013, Т.17 - №21; с.120-122.
5. Colburn A. P., Drew T. B. The condensation mixed vapors. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 1937, v.33, p. 197-215.
6. Сполдинг Д. Б. Конвективный массоперенос. М.: Энергия, 1965, С.484.
7. Cairns R. S., Roper G. H. The evaporation of water into air steam in a long wetted wall column // Chem. Eng. Sci., 1954, v.3, №3, p. 97-108.
8. Asano K., Fujita S. Mass transfer for a wide range of driving force. Evaporation of pure liquids // Chem. Eng. Sci. 1971, v.26, №8, p.1187-1194.
9. Ranz W. E., Dickson P. F. Mass and heat transfer rates for large gradients of concentrations and temperature // Ind. Engng. Chem. Fund., 1965, v.4, №3, p. 345-353.
10. Берман Л. Д. Обобщение опытных данных по тепло- и массообмену при конденсации газа в присутствии неконденсирующегося газа. // Теплофизика высоких температур. 1972, Т.10, №3, с.587-594.
11. Берман Л. Д. К кинетике тепло- и массообмена в газовой фазе при интенсивном испарении жидкости // Теорет. основы хим. технологии. 1974. Т. 8. № 6. С. 811-822.
12. Берман Л. Д. О влиянии неоднородности парогазовой смеси на массообмена при испарении и конденсации // Теорет. основы хим. технологии. 1976. Т. 10. № 6. С. 81
13. Полищук Д.И. Испарение капель воды при температурах среды, превышающих температуру кипения // Журнал технической физики, 1953, Т.23, №12, с.2151-2158.
14. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергоиздат, 1981, С.416.