

Введение В основе описания многокомпонентного массопереноса в системах газ (пар) – жидкость практически всегда лежат уравнения диффузии, а переход от уравнений диффузии к уравнениям массоотдачи реализуется с использованием каких-либо из теорий массопередачи [1,2,3]. Невзирая на многолетнюю историю исследований данной проблемы, она до сих пор вызывает неослабевающий интерес у исследователей. Механизм переноса массы в многокомпонентных системах достаточно сложен. Так для многокомпонентных смесей (МКС) наличие (или отсутствие) собственного градиента концентраций для рассматриваемого компонента далеко не полностью определяет механизм его переноса. При разделении МКС возникают такие специфические явления, как диффузионный барьер, осмотическая и реверсивная диффузия [4]. Было показано [5], что при описании диффузии в МКС существенными преимуществами обладают матричные методы, которые обеспечивают высокую точность расчетов процессов переноса и, одновременно, - компактность математического описания. Применительно к массопередаче вопросы описания процессов переноса в МКС менее развиты и до сих пор основываются на феноменологических подходах [6]. Поэтому представляется целесообразным использовать матричные методы и при описании процессов массопередачи.

Теоретический анализ процесса массоотдачи При описании процесса многокомпонентной массопередачи широко используется теория пограничного слоя, позволяющая перейти от уравнений диффузии к уравнениям массоотдачи. При этом на поверхности раздела фаз может иметь место результирующее (конвективное) течение субстанции через поверхность раздела, т.е. неэквимолярность массопереноса для каждой из фаз гетерофазной системы газ (пар) - жидкость. Действительно, по определению процессы абсорбции и конденсации связаны с результирующим переносом массы из газовой фазы в жидкую, а для процессов десорбции и испарения – направление переноса меняется на обратное. Более того, можно утверждать, что режим эквимолярной массопередачи в той или иной мере может быть реализован в обеих фазах системы только при ректификации смесей с близкими значениями теплот испарения разделяемых компонентов. Представляется, что это обстоятельство должно быть учтено уже в самой структуре уравнений массоотдачи и массопередачи:

(1) Для обоснования структуры уравнения массоотдачи, учитывающей влияние конвективного массового потока на механизм массопереноса, рассмотрим структуру интегрального уравнения диффузионного пограничного слоя. В приближении пограничного слоя для стационарного режима и для простейшего случая (омывание потоком жидкости пластины бесконечной ширины) уравнение конвективной диффузии для этого слоя в объемных единицах может быть записано в виде:

(2) При записи (2) сделаны допущения: плотность жидкости в слое постоянна, разделяемая смесь – бинарная, баро- и термодиффузия отсутствуют. Дополним (2) уравнением

неразрывности: (3) и граничными условиями: (4) Тогда из (3) имеем: (5) Подставив (4) в (1), проинтегрируем полученное выражение по всей глубине диффузионного пограничного слоя. В соответствии с концепцией пограничного слоя производные, входящие в уравнение (1), за пределами слоя по определению равны нулю. Поэтому верхний предел интегрирования может быть принят равным ∞ . Тогда: (6) Правая часть (6) определяет внутренний диффузионный поток переносимого компонента от поверхности раздела в ядро потока: (7) С учетом (7) проведем преобразование уравнения (6): (8) Второй интеграл правой части уравнения (8) может быть взят по частям. Тогда: (9) Подставим (9) в (8). Поскольку в рассматриваемом случае пределы интегрирования не зависят от продольной координаты, последовательность операций дифференцирования по x и интегрирования по y может быть изменена. Тогда, учитывая, что D является константой, окончательно получим: (10) Полный поток переносимого компонента должен учитывать также перенос массы за счет конвекции (1). Тогда: (11) Уравнение (11) называется интегральным уравнением диффузионного пограничного слоя. В (11) составляющие, входящие в интегральный член, зависят только от продольной координаты. Функции u и v для многих практически важных случаев достаточно хорошо изучены, что позволяет непосредственно использовать это уравнение для расчетов процессов массопереноса. При использовании феноменологического подхода это уравнение раскрывает физический смысл коэффициентов переноса (массоотдачи) и может применяться для определения соответствующих коэффициентов. Соотношения, подобные (10), были получены впервые для теплового (Г.Н.Кружилин) и для гидродинамического (Т.Карман) пограничных слоев. Детальный вывод интегрального уравнения теплового пограничного слоя представлен в [7]. В отличие от этих работ при выводе (11) учтено наличие ненулевой составляющей поперечной скорости на внешней границе потока, что отражено в граничных условиях (4). Учет этого обстоятельства привел к появлению в интегральном уравнении диффузионного пограничного слоя дополнительного члена. Как нам представляется, это обстоятельство должно учитываться уже при обосновании самой структуры феноменологических уравнений переноса, поскольку во многих случаях наличие ненулевой поперечной компоненты скорости на внешней границе пограничных слоев может достаточно серьезно сказываться на распределении функций u и v . Действительно, при описании процессов массоотдачи в бинарных смесях наиболее широкое распространение получили феноменологические уравнения вида: (12) Физический смысл, вкладываемый в понятие коэффициента переноса, следует из сопоставления интегрального уравнения диффузионного пограничного слоя (11) с феноменологическим уравнением (12). Для эквимолярного процесса (1) получим: (13) Применение уравнения (13) для описания неэквимолярных процессов (абсорбция, десорбция, испарение, конденсация ...), широко

используемое на практике, как видим, не позволяет применить подобную трактовку коэффициента переноса ввиду изменения самой структуры интегрального уравнения. В этом случае структура уравнения неэквимолярной массоотдачи может быть получена путем отнесения произвольного процесса к эталонным условиям, в качестве которых представляется целесообразным принять эквимолярный процесс: (14) Отношение интегральных членов в правой части (14) учитывает трансформацию профилей скоростей и концентраций в гидродинамическом и диффузионном пограничных слоях под воздействием поперечного суммарного потока. Проведенный анализ показывает, что это отношение зависит от природы разделяемой смеси, а также от соотношения между продольным и поперечным потоками: (15) В то же время следует отметить, что профили скоростей и концентраций в пограничных слоях достаточно консервативны к воздействию поперечного потока. Поэтому в инженерных расчетах поправочной функцией представляется возможным пренебречь, приняв её равной 1. В качестве характеристической движущей силы процесса в уравнении (13), как правило, используется выражение ΔC . Это объясняется тем, что в большинстве практически важных случаев (например, при обобщении опытных данных с помощью аппарата теории подобия) исследователь не может оперировать фактической разницей концентраций на границах диффузионного слоя (ΔC). Можно утверждать, что практически все обобщающие уравнения по массоотдаче [2,8] получены с использованием среднерасходных концентраций. В то же время второй член в правой части интегрального уравнения диффузионного пограничного слоя (14) включает в себя вполне конкретную движущую силу (ΔC). Учитывая, что рассматриваемые движущие силы связаны между собой: (16) и (17) уравнение (14) можно представить в окончательном виде: (18) Следует отметить, что интегральные уравнения диффузионного пограничного слоя могут быть получены и другими приемами, помимо показанного выше. Например, они следуют уже из балансовых соотношений для установившегося пограничного слоя. Поэтому можно утверждать, что структура уравнения неэквимолярной массоотдачи (18) для бинарной смеси принципиально не зависит от условий обтекания поверхности раздела фаз и должна быть универсальной. Анализ предельных вариантов формирования профилей концентраций в диффузионном пограничном слое показывает, что параметр всегда лежит в интервале $1 \leq \beta \leq 1.5$ и для большинства практически важных случаев может быть принят равным 1,5. Представляется, что обобщающие уравнения, полученные для описания различных процессов массоотдачи (абсорбция легко и труднорастворимых газов, ректификация широко и близкокипящих смесей, испарение, конденсация, ...) [2], при использовании предлагаемой структуры уравнения массоотдачи должны сводиться к единому уравнению, соответствующему эквимолярным условиям протекания процесса, поскольку эффекты неэквимолярности учтены уже в

самой структуре уравнения (18). При переходе к многокомпонентным смесям уравнение многокомпонентной конвективной диффузии примет вид: (19) Непосредственное использование этого уравнения не позволяет получить структуру уравнения многокомпонентной массоотдачи. Соответствующее решение однако может быть получено при использовании приема линеаризации уравнений (19). Процедура линеаризации уравнений молекулярной диффузии достаточно подробно описана в работах [4,9]. При переходе к уравнениям конвективной диффузии задача принципиально не меняется. Тогда линеаризацией уравнения диффузии (19) с использованием диагонализующей матрицы получим: (20) Как видим, система уравнений многокомпонентной конвективной диффузии распадается при линеаризации на ряд линейных дифференциальных уравнений, в которых вместо концентраций выступают их линейные комбинации, а вместо элементов матрицы многокомпонентной диффузии – элементы диагональной матрицы. Поскольку по форме полученные дифференциальные уравнения совершенно аналогичны уравнению конвективной диффузии в бинарных смесях (2), можно использовать выше найденное решение (18): (21) Пренебрегая поправочной функцией (15) и проводя обратные преобразования, окончательно для многокомпонентной смеси получим: (22) Элементы матрицы многокомпонентной массоотдачи могут быть рассчитаны разными способами [9]. Более предпочтительным представляется применение уравнения, предложенного специально для описания многокомпонентной эквимолярной массоотдачи [10]: (23) где (24) и (25) Следует отметить, что уравнение (22) принципиально описывает любые массообменные процессы в системах газ (пар) – жидкость с использованием кинетических коэффициентов только одного типа: коэффициентов массоотдачи соответствующих эквимолярным условиям протекания процесса. Эти коэффициенты для конкретной геометрии аппаратуры могут быть получены или путем теоретического решения уравнения (13), или путем обобщения экспериментальных данных по эквимолярной массоотдаче (ректификация бинарных смесей с близкими теплотами испарения разделяемых компонентов). Неэквимолярность процесса может быть вызвана или различными условиями проницаемости поверхности раздела для разных компонентов смеси (абсорбция, десорбция, ...), или тепловыми эффектами взаимодействия фаз (испарение, конденсация, ...). В последнем случае уравнения массоотдачи должны быть дополнены уравнениями теплоотдачи для каждой из взаимодействующих фаз, а сама задача предполагает решение полной системы уравнений сопряженного массотеплообмена. Общее математическое описание сопряженного процесса должно включать в себя: · уравнения материального баланса (общего и покомпонентного) для каждой из фаз системы; · уравнения теплового баланса для обеих фаз; · уравнения массо – и теплоотдачи для обеих фаз; · уравнения сопряжения потоков на границе раздела фаз (балансовые соотношения по

значениям потоков и условия обеспечения термодинамического равновесия на границе раздела фаз). Для записи уравнений массоотдачи в жидкой фазе использовать структуру (22) можно только в первом приближении.

Действительно, при выводе этого уравнения для газовой фазы использован аппарат кинетической теории идеальных газов, и в частности - условие независимости бинарных коэффициентов диффузии от состава газовой смеси. Однако для жидкой фазы зависимость коэффициентов диффузии от состава носит более выраженный характер. Более того, в качестве справочных данных по коэффициентам диффузии в литературе в основном используются коэффициенты диффузии для разбавленных растворов [1,2,8]. В то же время, для значительной части массообменных процессов в системах газ (пар) – жидкость диффузионное сопротивление массопереносу контролируется именно газовой фазой. Поэтому использование аналогии при записи уравнения массоотдачи для жидкой фазы представляется достаточно оправданным, по крайней мере, для систем, в которых сопротивление массопередаче контролируется газовой фазой. Следует также отметить, что неэквивалентность процесса приводит к трансформации и феноменологического уравнения теплоотдачи, причем структура этого уравнения может быть получена также из интегрального уравнения теплового пограничного слоя [11]. Ещё один аспект разработанного описания связан с векторной формой записи уравнения массоотдачи (22). За положительное направление потока при записи принято направление от внешней границы потока (поверхность раздела фаз) к ядру потока. При описании процесса массопередачи, это обстоятельство необходимо учитывать, поскольку в этом случае необходимо закреплять направление уже межфазного потока: например, принимать за положительное направление поток массы от одной фазы (например, жидкой) – к другой (газовой). Влияние конвективного потока на общий массовый поток, как это видно из уравнения (22), оказывается достаточно сложным: суммарный поток массы в зависимости от его направления линейно трансформирует диффузионную составляющую общего потока, а вклад конвективной составляющей зависит как от величины и направления суммарного потока, так и от граничных концентраций переносимых компонентов. Экспериментальная часть

Для подтверждения справедливости предлагаемой структуры уравнения массоотдачи в газовой фазе была проведена обработка данных по обобщениям процесса массоотдачи для разных режимов и условий взаимодействия фаз в пленочных аппаратах. Процесс массоотдачи в пленочных аппаратах характеризуется самой простой геометрией формирования межфазной поверхности и хорошо изучен. Как правило, в этом случае опытные данные обобщаются с использованием критериальных уравнений вида [2]: , (26) причем при расчете критерия используются коэффициенты массоотдачи, рассчитанные по полному массовому потоку (12). Отмечалось [12], что данная форма обобщения дает достаточно существенные средние отклонения для

разных смесей (до $\pm 30\%$). Поэтому были предприняты попытки повысить точность обобщения за счет использования более строгих обобщающих уравнений. Так в работе [13] была построена специальная математическая модель внутрифазного эквимолярного массообмена в осесимметричном турбулентном газовом потоке и проведен специальный численный эксперимент. В модели уравнения (2), (3) были дополнены выражениями для расчета профилей скоростей и турбулентной вязкости в пограничном слое. Поэтому обобщения, полученные в результате моделирования, можно рассматривать как теоретические решения уравнения (13). При обобщении была использована форма критериального уравнения, предложенная ещё фон Карманом, и получено: (27) Сопоставление наиболее надежных критериальных уравнений по данным [2] с уравнением (27) представлено на рисунке. На этом графике данные (ряд 1 – ряд 3) характеризуют процесс испарения чистого вещества в среду инертного газа (суммарный поток направлен от поверхности раздела в глубь газовой фазы); (ряд 4 – ряд 9) – процесс пленочной ректификации (примерно эквимолярные условия); (ряд 10 – ряд 11) – процесс абсорбции (суммарный поток направлен к поверхности раздела фаз). Данные, соответствующие ряду 12, получены по уравнению (27). Все расчеты сделаны для фиксированного значения критерия $Sc=0,75$. Рис. 1 - Сопоставление литературных данных по обобщению массообменных характеристик для пленочных аппаратов: испарение чистых веществ в инерт (ряд 1 - [14], ряды 2 и 3 - [2]); ректификация (ряд 4 [2], ряды 5 и 6 - [15]; ряд 7 - [16], ряды 8, и 9 - [2]); абсорбция (ряды 10 и 11 - [2], ряд 12 – расчет по уравнению (27))

Как видим, данные по обобщению процессов ректификации лежат примерно в середине общего поля, обобщающего экспериментальные данные. При этом обобщения для процесса испарения расположены выше линий обобщения процесса ректификации, а для процесса абсорбции – наоборот ниже. В свете проведенного теоретического анализа представляется, что анализируемые отклонения могут быть следствием применения при расчете коэффициентов массоотдачи некорректной структуры уравнения массоотдачи.

Выводы Таким образом, проведенный анализ подтверждает зависимость массообменных характеристик процессов в системах газ (пар) – жидкость как от величины, так и от направления результирующего (суммарного) потока массы через поверхность раздела фаз системы. Это влияние целесообразно учесть уже в самой структуре уравнения массоотдачи за счет отнесения всего многообразия массообменных процессов к эталонному эквимолярному процессу. Это позволит повысить точность обобщающих уравнений и уменьшить объем экспериментальных исследований, проводимых для получения обобщающих уравнений при создании новой прогрессивной аппаратуры. Обозначения - элементы квадратной матрицы коэффициентов многокомпонентной эквимолярной массоотдачи; - элементы диагональной матрицы коэффициентов массоотдачи, , и - соответственно коэффициенты бинарной диффузии, элементы

квадратной и диагональной матриц многокомпонентной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; - поток вещества, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с})$ - мольная концентрация газа; - движущая сила процесса массоотдачи; и - поперечная и продольная координаты соответственно; - коэффициент массоотдачи бинарной смеси, $\text{м}/\text{с}$; - коэффициент турбулентной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; и - псевдопотoki и псевдоконцентрации линеаризированного уравнения многокомпонентной массоотдачи соответственно; - скорость, $\text{м}/\text{с}$; - критерий Рейнольдса; - критерий Шмидта; - критерий Шервуда; , и - соответственно квадратная, столбцовая и диагональная матрицы. Индексы и - диффузионная и конвективная составляющие массового потока соответственно; - компоненты; - поверхность раздела фаз; - суммарный поток; - направления осей координат; - ядро потока; - эквимольные условия; - среднемассовые величины.