

УДК: 541.123.3

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МАССОПЕРЕНОСА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ В ТЕРМИНАХ ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛИ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Анисимов, доцент, К.Ю. Тархов, аспирант
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова
e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

Проведён анализ уравнений массопереноса для бинарных смесей, используемых в практике расчёта массообменных аппаратов. Показано, что используемые уравнения являются приближёнными с непредсказуемой степенью приближения. Для качественных исследований процесса ректификации бинарных смесей предложено точное уравнение массопереноса, основанное на диффузионной модели с использованием линеаризации

The analysis of mass-transfer equations used in practice of mass-exchange apparatus calculation for binary mixtures is carried out. It is showed that these equations are approximate. The accurate equation of mass-transfer based on diffusion model using linearization is proposed for qualitative investigations of binary mixtures rectification process

Ключевые слова: диффузионная модель, массоперенос, коэффициент распределения, сопротивление, линеаризация.

Keywords: diffusion model, mass-transfer, distribution coefficient, resistance, linearization

Диффузионная модель предусматривает наличие двух диффузионных слоев, прилегающих к границе раздела фаз [1–3]. Величина или вернее протяженность этих слоев зависит от гидродинамической обстановки в фазах. Эта модель является простейшей из всех моделей массопереноса. На её основе развиты такие модели, как модель Хигби и Данквертса [3–4]. Вместе с тем она, в основном, отражает закономерности процесса массопереноса. На базе этой модели может быть построено два различных метода, а именно, качественный метод исследования массопереноса и метод его расчёта. Эти два метода и будут нами рассмотрены.

Обычно при использовании диффузионной модели принимаются следующие основные допущения. На границе раздела фаз наблюдается термодинамическое равновесие и, следовательно, равны давления, температуры и все химические потенциалы. Концентрации в ядрах жидкости и пара в общем случае отличаются друг от друга. Градиенты концентраций в пределах диф-

фузионных слоев принимаются постоянными. Ядра потоков фаз полностью перемешаны, поэтому градиенты концентраций в них равны нулю. Переход вещества между турбулентным ядром и диффузионным слоем через границу раздела фаз является единственным кинетическим фактором, определяющим скорость процесса переноса в данной фазе. Разность концентраций (точнее химических потенциалов) компонентов на границе диффузионный слой – турбулентное ядро является единственной движущей силой процесса в данной фазе. Движущая сила процесса, обусловленная разностью температур соприкасающихся фаз, мала по сравнению с движущей силой, вызванной разностью концентраций (точнее химических потенциалов). Масса турбулентного ядра настолько велика по сравнению с массой диффузионного слоя, что состав ядра может быть отождествлен с брутто-составом потока фазы в целом.

Общая картина концентрационного профиля, например по легколетучему и тяжело-летучему компонентам, приведена на рис. 1.

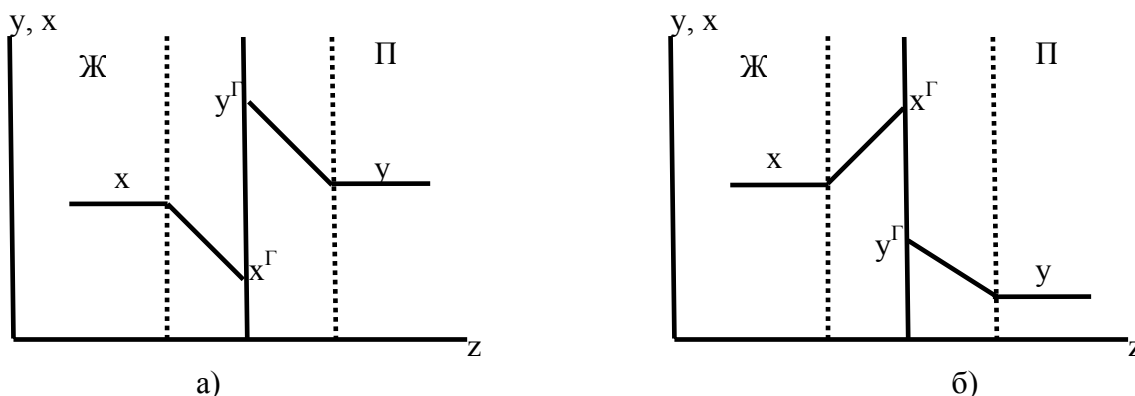


Рис. 1. Ядра потоков и диффузионные слои.

а) легколетучий компонент; б) тяжелолетучий компонент; П – пар; Ж – жидкость; $y^Г$, $x^Г$ – равновесные составы на границе раздела; y , x – составы ядер потоков.

Процесс ректификации в колонне непрерывного действия является стационарным процессом. Поэтому очередным допущением является допущение о стационарном массопереносе на молекулярном уровне с использованием модели с сосредоточенными параметрами.

Концентрации на границе раздела фаз определить на сегодняшний день невозможно, поэтому были предложены методы их исключения из уравнений массопереноса, которые излагаются ниже.

С учётом принимаемых допущений могут быть записаны для стационарного процесса массопереноса в бинарной смеси следующие уравнения:

$$dq_1 = \beta_1^{\text{ж}} (x_1 - x_1^{\text{г}}) dF \quad (1)$$

$$dq_1 = \beta_1^{\text{п}} (y_1 - y_1^{\text{г}}) dF. \quad (2)$$

Здесь $y_1^{\text{г}}, x_1^{\text{г}}$ – концентрации легколетучего компонента на границе раздела; y_1, x_1 – концентрации легколетучего компонента в ядрах потоков пара и жидкости; $\beta_1^{\text{ж}}$ и $\beta_1^{\text{п}}$ – коэффициенты массопереноса в жидкой и паровой фазах; dF – дифференциал межфазной поверхности; dq_1 – количество переходимого из фазы в фазу легколетучего компонента. Фактически коэффициенты массопереноса контактирующих фаз есть коэффициенты массопроводности, обратные величины которых соответствуют сопротивлению массопереноса в этих фазах.

Отметим, что если поток dq_1 уходит из одной фазы, то он приходит в другую фазу. Таким образом, $dq_1^{\text{ж}}$ и $dq_1^{\text{п}}$ имеют разный знак. Чтобы этот знак был одинаков, а это необходимо для дальнейшего вывода уравнения массопереноса, изменен знак правой части $x_1 - x_1^{\text{г}}$ и $y_1 - y_1^{\text{г}}$.

Уравнения 1 и 2 можно переписать в виде:

$$j_1 = \beta_1^{\text{ж}} (x_1 - x_1^{\text{г}}) \quad (1a)$$

$$j_1 = \beta_1^{\text{п}} (y_1^{\text{г}} - y_1), \quad (2a)$$

где $j_1 = \frac{dq_1}{dF}$ – плотность потока, т.е. количество молей, приходящееся на единицу площади массообмена.

$$y_1^{\text{г}} = K_1 x_1^{\text{г}},$$

где K_1 – равновесный коэффициент распределения между жидкостью и паром первого (легколетучего) компонента.

Далее, с учётом этого, умножив и разделив уравнение (1a) на K_1 , получим:

$$j_1 = \frac{\beta_1^{\text{ж}}}{K_1} (K_1 x_1 - K_1 x_1^{\text{г}}). \quad (3)$$

Очевидно, $K_1 x_1 = y_1^*$, где y_1^* – концентрация пара, равновесная ядру жидкой фазы. Последнее справедливо, если в интервале концентраций $x_1 \div x_1^{\text{г}}$ коэффициент равновесного распределения остаётся неизменным. Фактически это означает, что кривая фазового равновесия описывается прямой линией или вернее серией прямых, выходящих из точки $y_1 = x_1 = 0$.

Очевидно, перенеся $\frac{\beta_1^{\text{ж}}}{K_1}$ в левую часть уравнения (3), получим:

$$\frac{K_1}{\beta_1^{\text{ж}}} j_1 = y_1^* - y_1^{\text{г}}. \quad (4)$$

Аналогично в уравнении (2a) перенесем в левую часть $\beta_1^{\text{п}}$ с получением:

$$\frac{1}{\beta_1^{\text{п}}} j_1 = y_1^{\text{г}} - y_1. \quad (5)$$

Складывая эти уравнения (4) и (5), получим:

$$j_1 \left(\frac{K_1}{\beta_1^{\text{ж}}} + \frac{1}{\beta_1^{\text{п}}} \right) = y_1^* - y_1. \quad (6)$$

Так как общее сопротивление массопереносу складывается из сопротивлений контактирующих фаз, очевидно:

$$\frac{K_1}{\beta_1^{\text{ж}}} + \frac{1}{\beta_1^{\text{п}}} = \frac{1}{\beta_y},$$

где β_y – общий коэффициент массопереноса.

Перенеся снова $\frac{1}{\beta_y}$ в правую часть уравнения (6), получим:

$$j_1 = \beta_y (y_1^* - y_1). \quad (7)$$

Здесь y_1 – концентрация в ядре потока паровой фазы; y_1^* – концентрация, равновесная рабочей концентрации в ядре потока жидкой фазы легколетучего компонента.

В случае, если $y_1^* = y_1$, движущая сила равна нулю и процесс массопереноса прекращается, т.к. в этом случае $j_1 = 0$. По определению, принятому на сегодня, движущая сила, фигурирующая в уравнении (7), – это общая движущая сила, выраженная в переменных паровой фазы.

Во многих руководствах рассмотрен и другой приём исключения граничных

концентраций. В этом случае используется уравнение (2а). После переноса $K_1\beta_1^{\pi}$ в левую часть уравнения (2а) и, учитывая, что $\frac{y_1}{K_1} = x_1^*$, а $\frac{y_1^r}{K_1} = x_1^r$, получим:

$$\frac{1}{K_1\beta_1^{\pi}} j_1 = x_1^r - x_1^*. \quad (8)$$

Здесь также принимается, что в интервале концентраций $y_1 \div y_1^r$ коэффициент равновесного распределения остаётся неизменным.

Складывая уравнение (8) с уравнением (9), полученным из уравнения (1а) и имеющим вид:

$$\frac{1}{\beta_1^{\kappa}} j_1 = x_1 - x_1^r. \quad (9)$$

получаем

$$\left(\frac{1}{K_1\beta_1^{\pi}} + \frac{1}{\beta_1^{\kappa}} \right) j_1 = x_1 - x_1^*. \quad (10)$$

Обозначив $\frac{1}{K_1\beta_1^{\pi}} + \frac{1}{\beta_1^{\kappa}} = \frac{1}{\beta_x}$, окончательно получаем:

$$j_1 = \beta_x (x_1 - x_1^*). \quad (11)$$

В уравнении (11) общая движущая сила представлена концентрациями в жидкой фазе. Коэффициент β_x также назван общим коэффициентом массопереноса при выражении движущей силы в концентрациях жидкой фазы. Таким образом, движущая сила может быть отнесена к паровой или жидкой фазе. В зависимости от того, в каких концентрациях мы будем выражать движущую силу, мы получим один из двух общих коэффициентов массопереноса.

$$\beta_y = \frac{\beta_1^{\pi} \beta_1^{\kappa}}{\beta_1^{\kappa} + K_1\beta_1^{\pi}} \quad (12)$$

или

$$\beta_x = \frac{K_1\beta_1^{\pi} \beta_1^{\kappa}}{\beta_1^{\kappa} + K_1\beta_1^{\pi}}. \quad (13)$$

Так как выражения (12) и (13) отличаются только коэффициентом K_1 то, очевидно:

$$\beta_x = K_1\beta_y, \quad (15)$$

т.е. коэффициент массопереноса в жидкой фазе пропорционален коэффициенту массопереноса в паровой фазе. Коэффициент пропорциональности равен K_1 .

Уравнения (7) и (11) приведены во многих монографиях и руководствах. Они являются уравнениями, которые активно используются в курсе «Процессы и аппараты химической технологии». Напомним, что допущение,

лежащее в основе вывода этих уравнений, предусматривает постоянство коэффициента равновесного распределения в определённом интервале концентраций. Отметим, что уравнение фазового равновесия $y_1 = K_1 x_1$ при $K_1 = \text{const}$ соответствует предельному закону Генри и интервалу концентраций, примыкающему к точке $x_1 = 0$. Для интервала, примыкающего к точке $x_1 = 1$, будет справедлив предельный закон Рауля и уравнение

$$y_1 = \lambda x_1 + A \quad (16)$$

при условии, что $\lambda + A = 1$ при $x_1 = 1$ и, следовательно:

$$y_1 = \lambda x_1 + 1 - \lambda. \quad (17)$$

В этом случае коэффициент равновесного распределения является переменной величиной, в то время как наклон прямой m постоянен. Следовательно, вместо K_1 в этом случае используется величина

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \lambda \quad (18)$$

и уравнения (12) и (13) приобретают вид:

$$\beta_y = \frac{\beta_1^{\pi} \beta_1^{\kappa}}{\beta_1^{\kappa} + \lambda \beta_1^{\pi}} \quad (19)$$

или

$$\beta_x = \frac{\lambda \beta_1^{\pi} \beta_1^{\kappa}}{\beta_1^{\kappa} + \lambda \beta_1^{\pi}}, \quad (20)$$

а уравнение (15) переходит в уравнение

$$\beta_x = \lambda \beta_y \quad (21)$$

Таким образом, в общем случае величина наклона прямой равновесия равна λ , а в частном случае, когда A в уравнении (16) равно нулю, $\lambda = K_1$.

Выражение для движущей силы, определяемое уравнениями (8–20), используется практически во всех руководствах для определения чисел единиц переноса с помощью уравнений

$$N_{y_1} = \int_{x_1^{(a)}}^{x_1^{(b)}} \frac{dy_1}{y_1^* - y_1} \quad N_{x_1} = \int_{y_1^{(a)}}^{y_1^{(b)}} \frac{dx_1}{x_1 - x^*}, \quad (22)$$

здесь N_{y_1} и N_{x_1} – число единиц переноса, отнесённые к паровой или жидкой фазе.

Уравнения (7), (11) и (22) являются точными в рамках линейного приближения уравнений массопереноса и при допущении о линейности кривой фазового равновесия.

Для любой теории характерны: 1) формулировка, 2) математическая экспликация, 3) степень достоверности при сравнении с экспериментом, 4) область применения. Что касается формулировок и

математической экспликации, то они были рассмотрены выше. Степень достоверности очевидно будет определяться тем, насколько градиенты концентраций будут приближаться к линейным. Что касается области применения, то эта область ограничена линейностью кривой фазового равновесия. Именно это положение и нарушается во всех руководствах, монографиях и учебных пособиях, так как линейность кривых фазового равновесия наблюдается в виде предельного свойства кривой фазового равновесия при $x_1 \rightarrow 0$ и $x_1 \rightarrow 1$. В остальных случаях наблюдается существенная нелинейность и именно в этих случаях используются уравнения (7), (11) и (22). Несколько снижает погрешность использование серии прямых вместо одной.

Исключение концентраций на границе раздела фаз является общим методом освобождения от неопределённости и, следовательно, может применяться и при использовании более сложных моделей.

Проанализируем более подробно условия, принятые при выводе уравнений (7) и (11).

Для большей наглядности прибегнем к графическим построениям. Допустим, линия равновесия есть прямая, проходящая через начало координат диаграммы $y_1 = \varphi(x_1)$ бинарной смеси.

Тогда уравнение фазового равновесия запишется в виде:

$$y_1 = K_1 x_1 \quad K_1 = \text{const}, \quad (1a)$$

где K_1 – коэффициент равновесного распределения компонента 1 между паром и жидкостью. Допустим также, что рабочая линия ректификации есть некоторая прямая вида:

$$y_1 = m x_1 + (1 - m) x_{w_1},$$

где m – тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс, x_{w_1} – концентрация компонента

1 в кубовом продукте.

Допустим, мы выбрали сечение колонны, для которого концентрации смежных потоков жидкости и пара равны, соответственно, y_1 и x_1 . Это состояние будет характеризоваться точкой А на рис. 2. Допустим, сопротивление массопереносу в паровой фазе отсутствует. В этом случае ядро паровой фазы сильно турбулизовано, и диффузионный слой со стороны паровой фазы отсутствует. Следовательно, $y_1^F = y_1$, а $y_1^F - y_1 = 0$. Таким образом, учитывая, что сопротивление $\frac{1}{\beta_1^H}$ со

стороны паровой фазы отсутствует, проводимость β_y массы становится равной бесконечности и уравнение (2) примет вид:

$$dq_1 = (\infty \cdot 0) dF.$$

Так как произведение $(\infty \cdot 0)$ может быть любым числом в общем случае, то будучи умноженным на dF , это число даёт dq_1 . В то же время в уравнении (1) x_1^F определится из

уравнения $x_1^F = \frac{y_1}{K_1}$, т.е. граничная концен-

трация компонента 1 в жидкой фазе будет равновесна рабочей концентрации (или текущей концентрации) в паровой фазе (см. рис. 2).

Так как концентрация x_1^F равновесна рабочей концентрации в парах, очевидно $x_1^F = x_1^*$, которое фигурирует в уравнении (2), а само уравнение (2) приобретает иной смысл.

В самом деле, допущение о постоянстве коэффициента K_1 в данном случае становится излишним, т.е. уравнение (2) останется справедливым и при переменном K_1 .

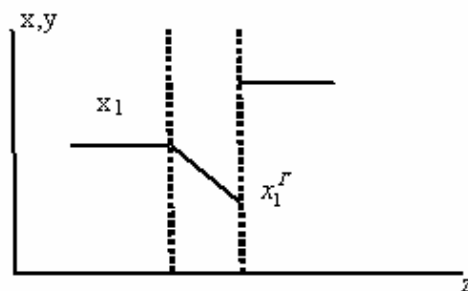
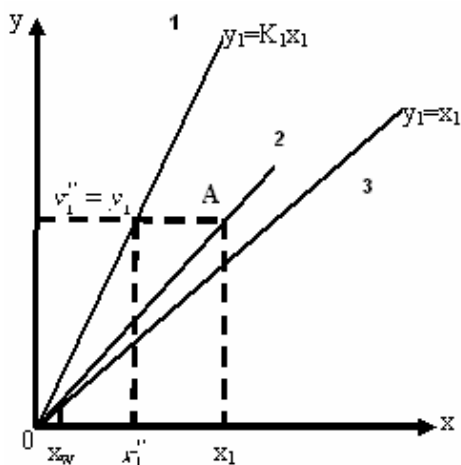


Рис. 2. Предельный режим: сопротивление массопереносу сосредоточено в паровой фазе. 1. Прямая фазового равновесия $y^* = Kx$, K – равновесный коэффициент распределения. 2. Рабочая линия $y = mx + (1 - m)x_w$. 3. Диагональ $y = x$.

Теперь допустим, что сопротивление отсутствует в жидкой фазе. Тогда $x_1 - x_1^F = 0$, $\beta_1^{\text{ж}} \rightarrow \infty$, и уравнение (1) приобретает вид:

$$dq_1 = (\infty \cdot 0) dF$$

В то же время в уравнении (2) $y_1^F = K_1 x_1 = 0$, т.е. граничная концентрация

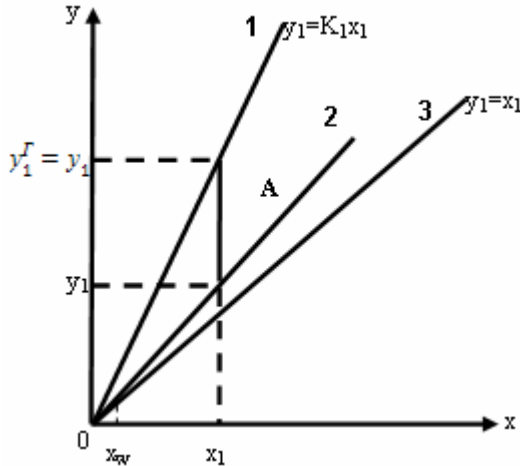


Рис. 3. Предельный режим: сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе. 1. Прямая фазового равновесия $y = Kx^*$. 2. Рабочая линия $y = mx + (1 - m)x_w$. 3. Диагональ $y = x$.

Таким образом, движущие силы процесса массопереноса

$$y^* - y_1$$

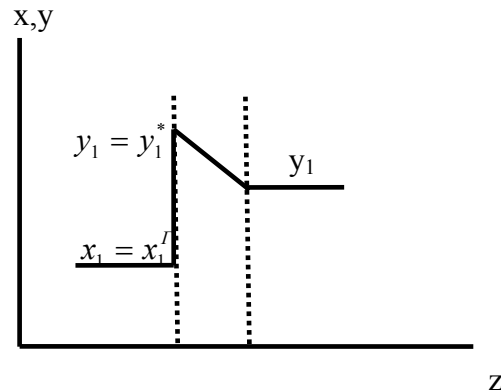
и

$$x_1 - x_1^*$$

являются предельными движущими силами, когда сопротивление массопереносу сосредоточено в паровой или в жидкой фазе, а общий коэффициент массопереноса равен $\beta^{\text{п}}$ или $\beta^{\text{ж}}$. Эти два предельных случая выделяют область на линии фазового равновесия, в которой располагаются равновесные величины y_1^F и x_1^F . Эта область приведена на рис. 4 и ограничена точками В и С. Конкретные величины равновесных значений y_1^F и x_1^F определяются долями сопротивлений массопереносу, характерными для каждой фазы. Поэтому точка D, связывающая x_1^F и y_1^F , может занимать в каждом конкретном случае любое положение в пределах отрезка ВС, совпадая в ряде случаев с точкой В или с точкой С. Таким образом, с математической точки зрения отрезок ВС относительно точки D является закрытым, т.е. включает свои граничные точки В и С.

Следовательно, можно сделать вывод, что приём, с помощью которого исключаются неизвестные концентрации на границе раздела фаз, которые принимаются равновесными, приводит к уравнениям, в которых

паровой фазы становится равновесной рабочей концентрации в жидкой фазе в уравнении (7) $y_1 = y_1^*$. Полученные закономерности иллюстрируются рис. 3, где точка А на рабочей линии определяет сопряжённые рабочие концентрации y_1 и x_1 .



общая движущая сила выражается в формах предельных движущих сил, характерных для случаев, когда одна из фаз, жидкая или паровая, имеет нулевое сопротивление массопереносу.

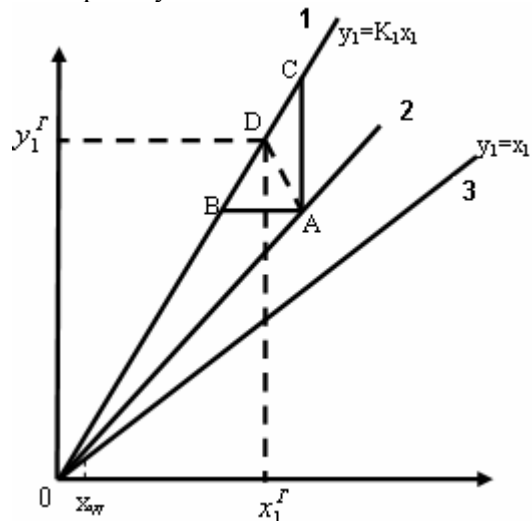


Рис. 4. Треугольник возможных соотношений сопротивлений массопереносу в фазах. СА – сопротивление сосредоточено в паровой фазе; ВА – сопротивление сосредоточено в жидкой фазе; DA – сопротивление в обеих фазах. 1. Прямая фазового равновесия. 2. Рабочая линия. 3. Диагональ $y = x$.

При этом мы получаем в зависимости от того, к какой фазе относится общая движущая сила – к паровой или к жидкой, два общих

коэффициента массопереноса, связанных соотношением

$$\beta_x = m\beta_y.$$

Напомним, что если строго придерживаться диффузионной модели, то в ней представлены реальные концентрации, имеющие место в сечении колонны. Допущение о равновесии на границе раздела фаз по различным оценкам даёт незначительную погрешность (около 3%) и, следовательно, может быть принято. Исключение граничных концентраций приводит к концентрациям, которых нет в реальном (или модельном) аппарате. В результате мы получаем два общих коэффициента массопереноса и две движущие силы в зависимости от того, используем ли мы уравнения в терминах жидкой или паровой фаз. Более того, в общие коэффициенты массопереноса попадает чисто термодинамическая величина K_1 , т.е. коэффициент равновесного распределения компонента 1 между жидкостью и паром. Это было бы ещё понятно, если бы мы рассматривали только равновесные концентрации, но в общую движущую силу входят также величины y_1 и x_1 , связь между которыми даёт не коэффициентом равновесного распределения, а рабочей линией. Последнее наводит на мысль, что принятый приём выражения движущих сил и общих коэффициентов массопереноса путём исключения концентраций на границе раздела фаз, являясь хотя и правомерным в определённых случаях, остаётся искусственным приёмом, в котором оставляется неизменным результат произведения (dq_1), но изменяются множители. В результате мы получаем некоторую гиперболу, изображённую на рис. 5.

В зависимости от того, в каких терминах мы выражаем движущую силу, мы получаем на этой гиперболе две точки С и В. В связи с этим возникает вопрос: есть ли в линейном приближении вообще общая движущая сила, которая действительно определяет процесс массопереноса и если есть, где она будет расположена на данной гиперболе?

Для решения этого вопроса вернёмся к самому началу. Прежде всего, как было указано ранее, рассматриваемый приём порождён тем, что в настоящее время нет методов, с помощью которых мы могли бы рассчитать или получить экспериментально концентрации на границе раздела фаз. Но предположим, что такой прибор имеется и можно определить y_1^r и x_1^r . Тогда отпадает

необходимость в исключении этих величин, так как они считаются известными. В этом случае уравнения (1) и (2) становятся определёнными в том смысле, что мы можем определить общую движущую силу процесса и общий коэффициент массопереноса [4].

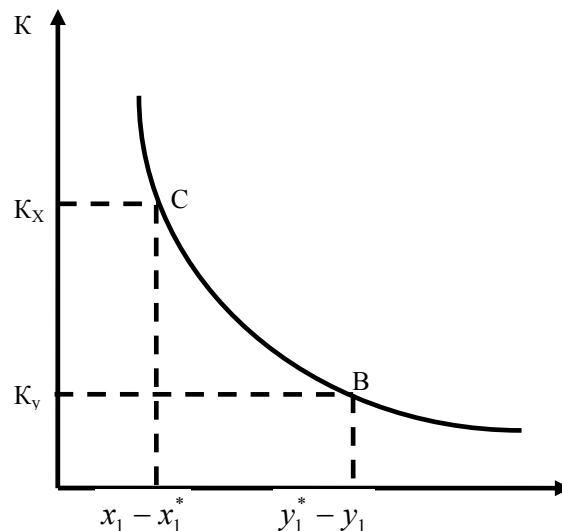


Рис. 5. Возможные соотношения сопротивлений массопереносу в фазах.

Точка С – сопротивление сосредоточено в жидкой фазе; точка В – сопротивление сосредоточено в паровой фазе; участок ВС – сопротивление имеется в обеих фазах в разных соотношениях.

В самом деле, переписав уравнения (1) и (2), получим:

$$dq_1 = \beta_1^{\text{ж}} (x_1 - x_1^r) dF$$

$$dq_1 = \beta_1^{\text{п}} (y_1^r - y_1) dF.$$

Перенеся dF , $\beta_1^{\text{ж}}$ и $\beta_1^{\text{п}}$ в левые части уравнений и сложив их, получим:

$$\frac{dq_1}{dF} \left(\frac{1}{\beta_1^{\text{п}}} + \frac{1}{\beta_1^{\text{ж}}} \right) = (y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1) \quad (23)$$

Положив $\frac{1}{\beta_1^{\text{п}}} + \frac{1}{\beta_1^{\text{ж}}} = \frac{1}{B}$, получаем

общее уравнение массопереноса:

$$dq_1 = B \left[(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1) \right] dF. \quad (24)$$

В уравнении (24) чётко разделены гидродинамический фактор и термодинамический фактор (движущая сила). Смысл движущей силы прост – это разность между равновесной нодой жидкость–пар и рабочей нодой, которая представлена разностью концентраций, связанных уравнением рабочей линии. Рабочая нода, например, для исчерпывающей части колонны записывается следующим образом:

$$y_1 - x_1 = (1 - m)(x_{w_1} - x_1), \quad m > 1, \quad (25)$$

С другой стороны, так как $y_1^F = K_1^F x_1^F$, то

$$y_1^F - x_1^F = x_1^F (K_1^F - 1). \quad (26)$$

Тогда

$$(y_1^F - x_1^F) - (y_1 - x_1) = x_1^F (K_1^F - 1) - (1 - m)(x_{w_1} - x_1). \quad (27)$$

Таким образом, уравнение (24) приобретает вид:

$$dq_1 = B[x_1^F (K_1^F - 1) - (1 - m)(x_{w_1} - x_1)]dF \quad (28)$$

где $m, x_1, x_{w_1}, x_1^F, K_1^F$ по условию известные величины.

Общая картина движущих сил приведена на рис. 6.

Видно, что движущая сила

$$E = (y_1^F - x_1^F) - (y_1 - x_1) \quad (29)$$

занимает промежуточное положение между движущими силами $y_1^* - y_1$ и $x_1 - x_1^*$.

Т.е. в рассматриваемом случае

$$y_1^F - y_1 > [(y_1^F - x_1^F) - (y_1 - x_1)] > x_1 - x_1^*. \quad (30)$$

Очевидно, если $y_1^F = y_1$ (сопротивление сосредоточено в жидкой фазе)

$$(y_1^F - x_1^F) - (y_1 - x_1) = x_1 - x_1^F = x_1 - x_1^*. \quad (31)$$

а если $x_1 = x_1^F$, очевидно:

$$(y_1^F - x_1^F) - (y_1 - x_1) = y_1^F - y_1 = y_1^* - y_1. \quad (32)$$

Поэтому неравенство (30) должно быть дополнено равенствами, т.е.

$$y_1^F - y_1 \geq [(y_1^F - x_1^F) - (y_1 - x_1)] \geq x_1 - x_1^*. \quad (33)$$

Тот факт, что предельные значения движущей силы, связанные с отсутствием сопротивления в одной из фаз, получаются из общей движущей силы, говорит о том, что в рамках принятой модели и допущений, ей свойственных, величина E есть истинная движущая сила.

В связи с этим

$$\frac{dq_1}{dF} = B[(y_1^F - x_1^F) - (y_1 - x_1)], \quad (34)$$

где $\frac{dq_1}{dF}$ – плотность потока первого компонента.

Что касается движущих сил, обычно используемых для расчёта, то этих движущих сил в аппарате не существует. Таким образом, приём можно считать искусственным, связанным только с трудностями нахождения концентраций на границе раздела фаз. Доводы, что это выражение движущей силы в терминах или паровой, или жидкой фазы в силу различных агрегатных состояний фаз, нельзя признать убедительным.

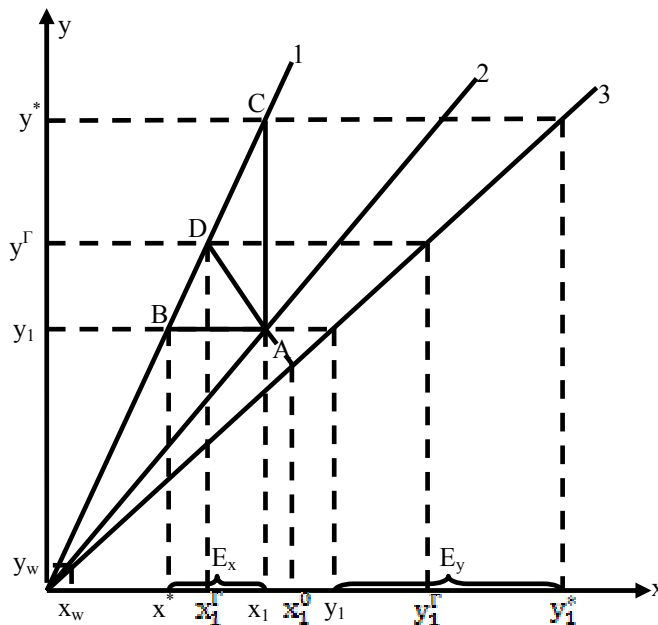


Рис. 6. Движущие силы E_y и E_x . 1. Прямая фазового равновесия $y=Kx$, K – равновесный коэффициент распределения. 2. Рабочая линия $y=mx+(1-m)x_w$. 3. Диагональ $y=x$.

Истинным коэффициентом массопередачи необходимо считать коэффициент B .

Так как $dq = Vdy$, где V – количество паровой фазы, можно уравнение (34) записать в виде:

$$\frac{dy_1}{(y_1^F - x_1^F) - (y_1 - x_1)} = \frac{BdF}{V}. \quad (35)$$

Интегрируя обе части уравнения, получим

$$\int_{x_1=a}^{x_1=b} \frac{dy_1}{(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1)} = \frac{BF}{V}. \quad (36)$$

Очевидно, число единиц переноса будет равно

$$N = \int_{x=a}^{x=b} \frac{dy_1}{(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1)} = \frac{BF}{V}. \quad (37)$$

Это число переноса будет отличаться от ранее рассмотренных (см. уравнение (22)).

Авторы, рекомендуя использование уравнений (7), (11) и (22), обычно подчеркивают, что любую нелинейную кривую фазового равновесия можно в узком диапазоне концентраций представить линейным уравнением, проведя касательную в рассматриваемой точке. Однако для проведения рассматриваемых преобразований согласно рис. 6, требуется не узкий интервал, а весьма широкий, в котором принимается $\lambda = \text{const}$.

Так как составы на границе раздела остаются всё же неизвестными, использование уравнений (7), (11) и (22) для технологических расчётов может внести существенную погрешность. В связи с этим рассматриваемый метод можно квалифицировать как приближённый и, следовательно, его использование в теоретических исследованиях и в машинном эксперименте нежелательно. Для качественных исследований можно рекомендовать уравнение (34).

На рис. 7 приведена реальная кривая фазового равновесия бинарной смеси. Смесь заданного состава x^0 подвергается ректификации. На диаграмму нанесены две рабочие линии: для укрепляющей и исчерпывающей секции колонны. В точке пересечения этих линий проведена прямая, пересечение которой с диагональю даёт состав x^0 .

Уравнения массоотдачи имеют вид:

$$J^{\mathcal{K}} = \beta^{\mathcal{K}}(x - x^r) \\ J^{\Pi} = \beta^{\Pi}(y - y^r),$$

где $J = \frac{dq}{dF}$ – плотность потока массопереноса.

Так как $J^{\mathcal{K}} = J^{\Pi}$, то исключая J , получаем:

$$\beta^{\mathcal{K}}(x - x^r) = \beta^{\Pi}(y - y^r) \\ \beta^{\mathcal{K}}x + \beta^{\Pi}y = \beta^{\mathcal{K}}x^r + \beta^{\Pi}y^r$$

Разделив обе части на $\beta^{\Pi} + \beta^{\mathcal{K}}$, получим

$$rx + (1-r)y = rx^r + (1-r)y^r.$$

В самом деле, если рассматривать $\beta^{\mathcal{K}}$ и β^{Π} как некоторые количества, то, очевидно, уравнение смещения имеет вид:

$$\beta^{\mathcal{K}}x + \beta^{\Pi}y = (\beta^{\Pi} + \beta^{\mathcal{K}})x^0$$

или

$$rx + (1-r)y = x^0.$$

Соответственно, уравнение «расслоения» имеет вид:

$$x^0 = rx^r + (1-r)y^r.$$

Последние два уравнения и выражают физический смысл состава x^0 .

Через точку x^r и y^r проведены две прямые. Первая пройдёт через точку $y=x=0$, а вторая – через точку $y=x=1$. Эти прямые пересекаются в точке $x^r y^r$ и являются линейными частями общей кривой равновесия. Уравнение первой прямой $y=Kx$, где $K=\text{const}$, т.е. равновесный коэффициент распределения вдоль этой линии постоянен. Вторая прямая описывается уравнением: $y = \lambda x + (1-\lambda)$.

Используя общепринятую методику для первой части линии равновесия получим y^{**} как концентрацию, равновесную ядру потока состава x . В этом случае и уравнение массопереноса имеет вид:

$$J = \beta^{\Pi**}(y^{**} - x).$$

Если движущая сила отнесена к жидкой фазе:

$$J = \beta^{\mathcal{K}**}(y - x^{**}).$$

Используем теперь вторую линию. Здесь

$$J = \beta^{\Pi***}(y^{***} - x)$$

$$J = \beta^{\mathcal{K}***}(y - x^{***}).$$

Очевидно

$$\beta^{\mathcal{K}**} = K\beta^{\Pi**} \quad \beta^{\mathcal{K}***} = \frac{dy}{dx} \beta^{\Pi***}.$$

Вместе с тем

$$\beta^{\mathcal{K}**} \neq \beta^{\mathcal{K}***} \quad \text{и} \quad \beta^{\Pi**} \neq \beta^{\Pi***}.$$

В то же время

$$y^{**} > y^* \quad x^{**} < x^*,$$

а

$$y^{***} < y^* \quad x^{***} > x^*.$$

Естественно, величина J должна быть получена экспериментально. Следовательно, величины y^{**} , y^* и x^{***} , x^* являются искусственными и не отражают истинной картины массопереноса.

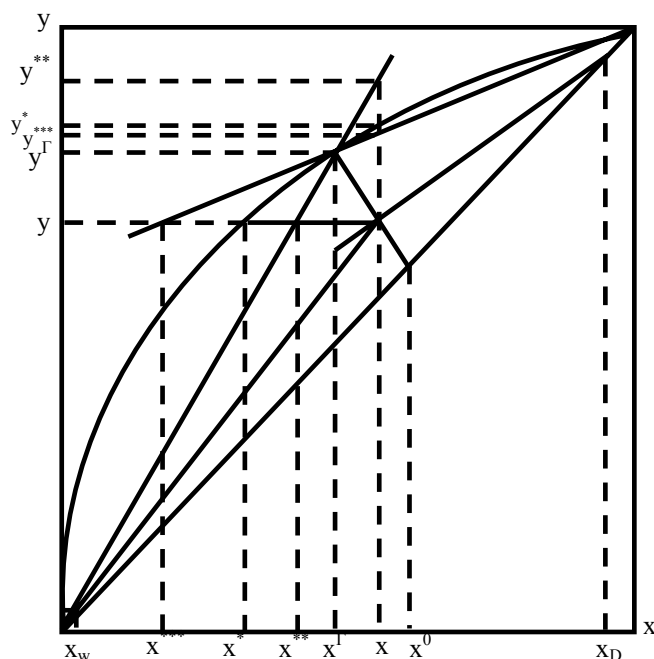


Рис. 7. Составляющие расчёта массопереноса в бинарной смеси с реальной кривой фазового равновесия.

Очевидно, что исключение граничных концентраций было обусловлено тем, что получить их на сегодня затруднительно. Но этого для качественных исследований процесса ректификации и не требуется. Поэтому в качественных исследованиях необходимо использовать точное уравнение.

Особо противоречивой используемая методика, основанная на допущении о линейности фазовых соотношений, становится при переходе к многокомпонентным смесям. В связи с этим данная методика развитию не подлежит, так как является по сути дела тупиковой.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

B – общий коэффициент массопереноса; E – движущая сила; F – межфазная поверхность; J – плотность потока массопереноса; K – равновесный коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами; N – число единиц переноса; V – объём фазы; q – количество (поток) компонента, переходимого из фазы в фазу; j – плотность потока компонента, переходимого из фазы в фазу; β – коэффициент массопереноса; x – концентрация компонента в жидкой фазе, мол. доля; y – концентрация компонента в паровой фазе, мол. доля

СПИСОК ИНДЕКСОВ

1, 2 – индексы компонентов; x – жидкая фаза; y – паровая фаза; w – кубовый продукт; Γ – граничная концентрация; Π – паровая фаза; $\mathcal{J}$ – жидкая фаза

ЛИТЕРАТУРА:

1. Lewis, W. K. Principles of gas absorption / W. K. Lewis, W.C. Whitman // J. Ind. Eng. Chem. – 1924. – Vol. 16, № 128. – P. 215–220.
2. Александров, И. А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей / И. А. Александров. – М. : Химия, 1975. – 320 с.
3. Платонов, В. М. Разделение многокомпонентных смесей. Расчёт и исследование ректификации на вычислительных машинах / В. М. Платонов, Б. Г. Берго. – М. : Химия, 1965. – 368 с.
4. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М. : Химия, 1971. – 784 с.
5. Астарита, Дж. Массопередача с химической реакцией / Дж. Астарита; пер. с англ. М. и. Балашова под ред. Л. А. Серафимова. – Л. : Химия, 1971. – 224 с.
6. Беленов, Е. А. К вопросу методики расчёта процесса массопередачи при ректификации бинарных смесей / Е. А. Беленов, Д. Д. Зыков // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1964. – Т. 7, № 4. – С. 661–664.
7. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л.А. Серафимов. – М. : Химия, 1975. – 240 с.