

**Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева**

На правах рукописи

Комляшев Роман Борисович

УДК 541.125.7

**Теплоотдача при кипении
многокомпонентных жидкостей в большом объёме**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре процессов и аппаратов химической технологии
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Научные руководители:

доктор технических наук,
профессор Попов Дмитрий Михайлович

доктор технических наук,
профессор Терпугов Григорий Валентинович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор Ульянов Борис Александрович,
заведующий кафедрой химической технологии
топлива и химической технологии природных
энергоносителей и углеродных материалов
Ангарской государственной технической академии

кандидат технических наук,
доцент Кашников Александр Михайлович,
кафедра полимерных композиционных
лакокрасочных материалов и покрытий
Российского химико-технологического
университета им. Д. И. Менделеева

Ведущая организация: Ярославский государственный технический универси-
тет.

Защита состоится «17» ноября 2011 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.204.03 в Российском химико-технологическом универ-
ситете им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
в 443 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном цен-
тре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат разослан «12» октября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.03,
кандидат технических наук,
доцент

А. В. Женса

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Процесс кипения является одним из основных процессов химической технологии. Кипение играет ключевую роль в таких энергоёмких процессах как перегонка и ректификация, на которые приходится значительная доля энергетических затрат на химических предприятиях. Несмотря на внедрение новых энергосберегающих методов разделения растворов (например, мембранных, кристаллизационных), полностью отказаться от вышеперечисленных процессов не представляется возможным, особенно в крупнотоннажных производствах. Минимизировать энергетические затраты возможно при наличии точных методов расчёта процесса теплоотдачи, которые позволят правильно спроектировать аппарат и выбрать оптимальный режим его работы. Это требует более детального исследования процесса пузырькового кипения растворов жидкостей и совершенствования методов расчёта теплоотдачи при кипении таких растворов.

Цель и задачи работы. Цель и основная задача исследования состояла в разработке теоретически обоснованного метода расчета коэффициента теплоотдачи процесса пузырькового кипения в большом объёме бинарных и многокомпонентных смесей взаимнорастворимых жидкостей на основе значений коэффициентов теплоотдачи процесса кипения чистых компонентов, образующих смесь.

Научная новизна. Несмотря на широкое распространение процессов пузырькового кипения бинарных и многокомпонентных растворов, в настоящее время не имеется теоретических предпосылок, показывающих особенности теплообмена при кипении таких растворов. Влияние состава на коэффициент теплоотдачи при кипении растворов не имеет однозначного количественного выражения даже для бинарных растворов. Использование полученных решений для многокомпонентных растворов практически не рассмотрено. Исследования сосредоточены на уточнении условий образования и роста пузырьков пара. Взаимодействие же формирующихся пузырьков пара с кипящей жидкостью не учитывается. В данной работе процесс пузырькового кипения рассматривается на основе понятия псевдоравновесного процесса. Разработанный нами метод расчёта прост, не требует знания кинетических коэффициентов, и, вместе с тем, обеспечивает точность не хуже $\pm 30\%$ для бинарных и многокомпонентных смесей жидкостей. Дальнейшие исследования позволили распространить данный метод на водные растворы жидкостей. Таким образом, предложенный в работе метод является теоретически обоснованным, отличается от существующих простотой и универсальностью, не требует большого количества исходных данных, и в то же время обеспечивает не меньшую точность.

Практическая ценность. На основе предложенного метода разработан алгоритм расчёта коэффициента теплоотдачи при кипении бинарных смесей жидкостей, который, в частности, значительно повышает точность расчёта кипятильников установок перегонки и ректификации.

Положения, выносимые на защиту:

- физическая и математическая модель процесса испарения квазиизолированной жидкой частицы и последующей релаксации образовавшегося пузырька пара;
- метод расчёта коэффициентов теплоотдачи для процесса кипения бинарных и многокомпонентных смесей жидкостей.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на 2-ой международной конференции «Образование и устойчивое развитие»: Комляшев Р. Б., Попов Д. М., Терпугов Г. В. Уточнение расчёта коэффициента теплоотдачи применительно к энергосбережению при кипении водных растворов неэлектролитов. // 2-я международная конференция «Образование и устойчивое развитие», тезисы докладов, 2004, с.154.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ, в том числе 1 научные статьи и тезисы 1 доклада.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов и приложения. Содержание диссертационной работы изложено на 116 страницах машинописного текста, включая 25 рисунков, 3 таблицы и список использованной литературы из 63 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* определена актуальность исследования и сформулирована цель работы.

В *первой главе* дан литературный обзор существующих методов расчёта коэффициента теплоотдачи для процесса кипения бинарных и многокомпонентных смесей в большом объёме.

Из приведённого обзора следует, что как термодинамико-кинетический, так и чисто термодинамический подходы примерно равноценны по своим корреляционным возможностям, но второй требует значительно меньшего объёма информации. Влияние состава на коэффициент теплоотдачи при кипении растворов не имеет однозначного количественного выражения даже для бинарных растворов. Использование полученных решений для многокомпонентных растворов практически не рассмотрено. Исследования сосредоточены на уточнении условий образования и роста пузырьков пара. Взаимодействие же формирующихся пузырьков пара с кипящей жидкостью не учитывается.

Существующие методы расчёта коэффициента теплоотдачи при кипении бинарных смесей не могут быть признанными удовлетворительными для инженерных расчётов, поскольку либо требуют в качестве исходных данных величины, которые не содержатся в справочниках и могут быть определены только экспериментально, либо содержат поправочные коэффициенты, которые могут быть рассчитаны только на основе экспериментальных данных.

Например, Толубинский В.И. рекомендует считать теплоотдачу к смесям этанол-вода и метанол-вода по предложенной им формуле для расчёта интенсивности теплообмена при кипении однокомпонентных жидкостей, до-

полнив её критерием $K_x = \frac{y-x}{y(1-x)}$: $Nu_{усн.} = 75 \left(\frac{q}{r\rho_y d_0 f_0} \right)^{0,7} \text{Pr}(1-K_x)$, где

$$Nu_{усн.} = \frac{\alpha}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma}{q(\rho_x - \rho_y)}}.$$

Данная формула не может быть рекомендована для расчёта коэффициента теплоотдачи даже при кипении однокомпонентных жидкостей, так как опытные значения отрывных диаметров пузырьков пара d_0 и частоты отрыва f_0 имеются для очень ограниченного числа жидкостей и к тому же эти данные не отличаются достаточной точностью.

В предложенном Alray H. E., Balkan F. методе расчёта, величины K и m должны быть получены экспериментально для каждой смеси:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_0} (1-F), \text{ где } \frac{1}{\alpha_0} = \frac{x_1}{\alpha_1} + \frac{x_2}{\alpha_2}, F = K(y-x)^m.$$

Качественно иной подход предлагает Попов Д. М., рассматривая процесс кипения растворов на основе понятия псевдоравновесного процесса.

Схема псевдоравновесного процесса предусматривает наличие приграничной области, где сосредоточена вся необратимость, связанная с неравенством температуры, давления и химических потенциалов. В то же время основная часть системы находится в псевдоравновесном состоянии в том смысле, что для неё наблюдаются одинаковые равновесные значения этих переменных в любой своей части. Основная равновесная масса может обмениваться с приграничной областью веществом и энергией, причём в стационарных условиях параметры ее состояния остаются постоянными. Это возможно, если обмен с приграничной областью осуществляется равновесными частицами жидкости и пара, что предполагает наличие некоторого релаксационного механизма в приграничной области.

Предложенный алгоритм расчёта коэффициента теплоотдачи включает информацию только о температурах кипения и конденсации смеси заданного состава и коэффициентах теплоотдачи индивидуальных веществ. Алгоритм прост, не требует знания кинетических коэффициентов, и, вместе с тем, обеспечивает точность не хуже $\pm 30\%$.

Во *второй главе* рассмотрен метод расчёта коэффициента теплоотдачи для процесса кипения бинарных и многокомпонентных смесей жидкостей, предложенный Поповым Д. М. и автором. Рассматриваемый метод лег в основу данной работы. Далее этот метод расчёта будет именоваться стандартным. Модель процесса испарения квазиизолированной жидкой частицы, положенная в основу данного метода, схематично изображена на рис. 1.

Поскольку время с момента образования пузырька до его отрыва очень мало (составляет около 10^{-2} с), процесс формирования пузырька пара можно рассматривать как равновесный процесс фазового превращения в закрытой системе, а порцию жидкости, из которой образуется пузырёк, можно назвать квазиизолированной частицей жидкости. Такие частицы поступают из основной массы жидкости в приграничную область, где происходит фазовое превращение. Приграничную область

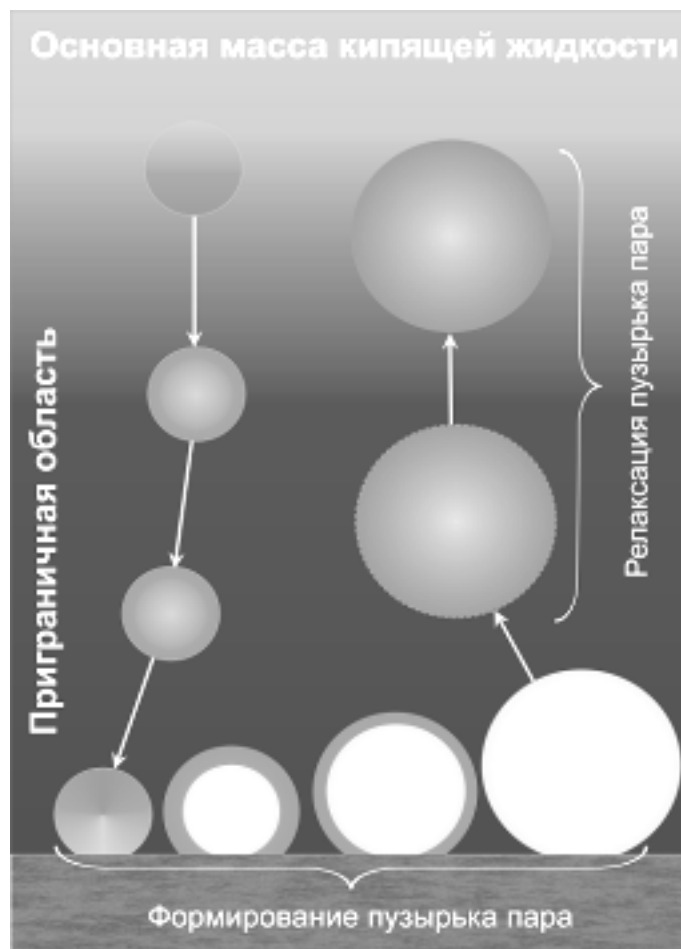


Рис. 1. Модель процесса испарения квазиизолированной жидкой частицы.

не следует отождествлять с перегретым слоем жидкости, находящимся возле греющей поверхности. Выяснение размеров приграничной области не являлось объектом исследований в данной работе. Состав образующихся пузырьков соответствует составу квазиизолированных частиц жидкости и не равен основной массе жидкости, поскольку, как было отмечено выше, процесс протекает в закрытой системе. Поэтому после процесса формирования пузырька пара протекает процесс релаксации, то есть пузырёк пара приходит в состояние равновесия с основной массой жидкости по температуре и составу.

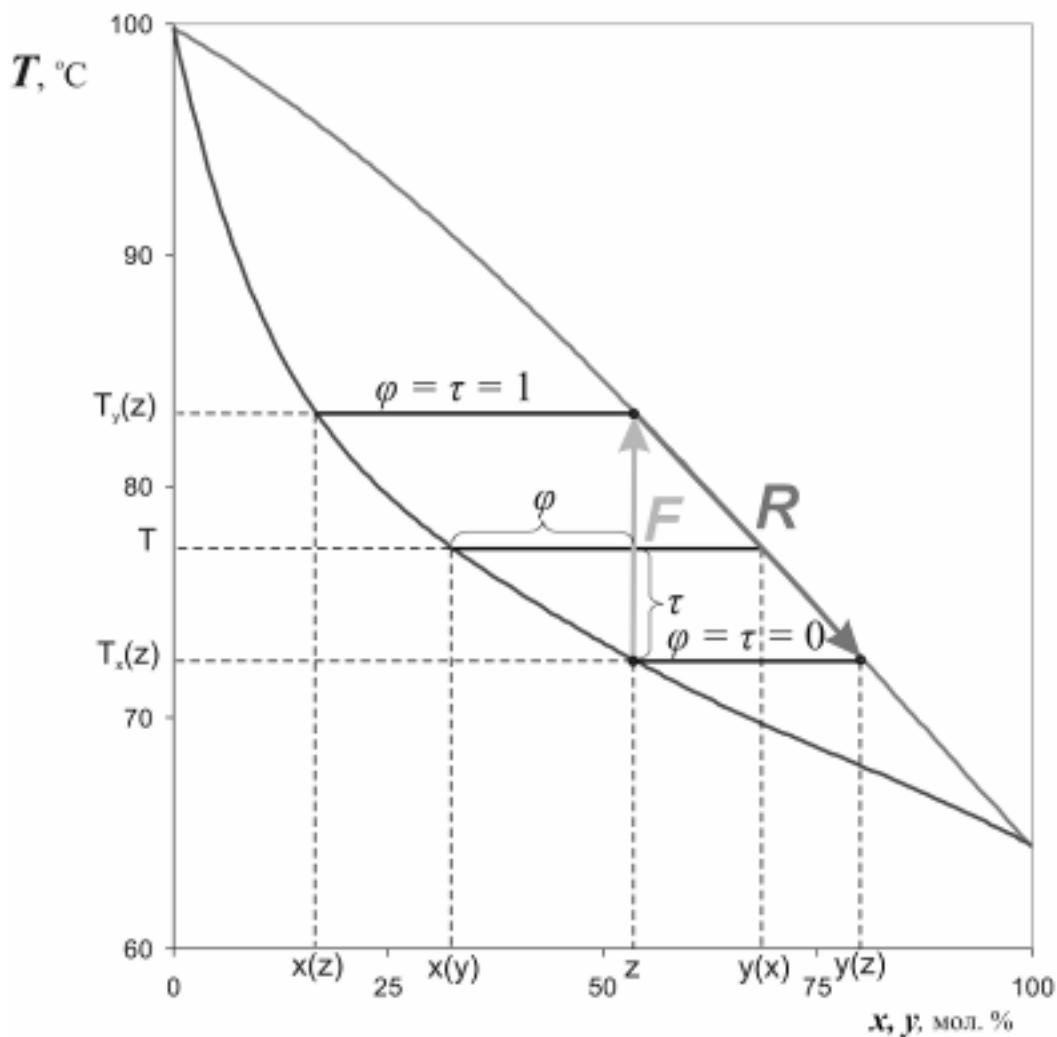


Рис. 2. Изображение процесса испарения квазиизолированной частицы жидкости на T - x, y диаграмме.

Рассмотрим испарение частицы жидкости с помощью диаграммы T - x, y на примере системы метанол-вода (рис. 2). Пусть состав основной массы жидкости равен z . В процессе формирования пузырька пара брутто-состав изолированной двухфазной системы не меняется и остаётся равным z , а температура двухфазной системы меняется от T_x (при которой начинается испарения квазиизолированной частицы жидкости) до T_y (при которой вся квазиизолированная частица превратилась в пар). Линия, характеризующая данный процесс, обозначена буквой F . В дальнейшем образовавшийся пузырёк

приходит в равновесие с основной массой жидкости (этот процесс обозначен буквой R). В каждый момент времени в приграничной области имеются пузырьки с различной степенью превращения. Они образуют ансамбль, характеризующийся некоторой средней температурой T^* , которая может быть приравнена к средней арифметической между T_x и T_y .

Таким образом, изменение температуры в приграничной области происходит вследствие двух последовательно протекающих процессов: 1) образование и рост пузырька с участием источника тепла, 2) адиабатическая релаксация. Наблюдаемая движущая сила процесса теплоотдачи $\Delta T = T_{cm} - T_x$ может быть представлена в виде суммы двух движущих сил: $\Delta T_F = T_{cm} - T^*$ (определяющей теплоотдачу от стенки к растущему пузырьку), и $\Delta T_R = T^* - T_x$ (определяющей скорость релаксации): $\Delta T = T_{cm} - T_x = \Delta T_F + \Delta T_R = (T_{cm} - T^*) + (T^* - T_x)$. Каждой из этих движущих сил может быть условно сопоставлен соответствующий коэффициент теплоотдачи. Поскольку выяснить плотность теплового потока отдельно для каждой стадии процесса не представляется возможным, при переходе от движущих сил отдельных стадии процесса к сопоставленным им коэффициентам теплоотдачи была использована суммарная плотность теплового потока.

Связь между коэффициентами даёт уравнение $\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_F} + \frac{1}{\alpha_R}$. Коэффициент

теплоотдачи стадии формирования пузырька пара может быть найден через коэффициенты теплоотдачи чистых компонентов $\frac{1}{\alpha_F} = \frac{\bar{x}_1}{\alpha_1} + \frac{\bar{x}_2}{\alpha_2}$, либо расчи-

тан по формулам для однокомпонентных жидкостей. Коэффициент теплоотдачи стадии релаксации рассчитывается по уравнению $\alpha_R = \frac{2 \cdot q}{T_y - T_x}$.

Таким образом, алгоритм расчёта коэффициентов теплоотдачи при кипении растворов жидкостей, который в дальнейшем будем именовать стандартным, сводится к определению частных коэффициентов теплоотдачи α_F и α_R . Искомый коэффициент рассчитывается по приведённому выше уравнению. В качестве исходной информации кроме состава раствора и тепловой нагрузки нами использованы значения коэффициентов теплоотдачи индивидуальных компонентов при заданных условиях кипения раствора, а также температуры насыщения жидкости и пара для заданного состава и давления.

Из двадцати исследованных систем одиннадцать практически полностью удовлетворяют предложенному методу расчёта (табл. 1). Удовлетворительными считались значения, отклоняющиеся от экспериментальных не более чем на 30%. Выбор такого предела точности обусловлен, тем, что именно такова, по мнению многих авторов, воспроизводимость эксперимента. Кроме того, такую точность дают и общеизвестные формулы для однокомпонентных жидкостей.

Табл. 1. Перечень обработанных экспериментальных данных.

№	Система	Условия опытов		Число эксп. точек	
		q , кВт/м ²	p , атм.	Взято для расчёта	Удовлетворяет расчёту
1	Метилэтилкетон-бутанол	29, 52, 70, 105.	1	44	44
2	Бензол-бутанол			36	36
3	Пропанол-бутанол			28	28
4	Пропанол-пентанол			32	32
5	Бутанол-пентанол			32	32
6	Метилэтилкетон-бензол			44	44
7	Циклогексан-бутанол			40	40
8	Бензол-циклогексан			40	40
9	Метилэтилкетон-циклогексан			60	60
10	Бензол-дифенил	50, 100, 200.	1, 8.	48	48
11	Метанол-бензол	100	1, 3, 6, 10.	60	60
12	Ацетон-бутанол			47	47
13	Гептан-метициклогексан			44	44
14	Пропанол-вода	100, 400.	1	25	25
15	Метанол-вода	40, 60, 80.	1	24	24
16	Метанол-вода	116	1	33	18
17	Метанол-вода	58,2, 116,3, 174, 232.	1	24	12
18	Этанол-вода			24	16
19	Этанол-бутанол			24	24
20	Пропанол-вода			52	35
21	Этанол-вода	100	1	21	19
22	Этанол-вода	190, 250, 300.	1	24	23
23	Изопропанол-вода	40, 60, 80.	1	21	21
24	Этилацетат-вода	50, 100, 250.	1	36	33
25	Вода-этиленгликоль	25 ÷ 450	1	76	14
26	Вода-глицерин			171	69
27	Пропанол-бутанол-пентанол	29, 52, 70, 105.	1	180	168

Большие различия (более 30%) наблюдаются для водных растворов метанола, этанола, пропанола, этиленгликоля и глицерина в области малых концентраций спиртов. Причём для одноатомных спиртов расчётный коэффициент превышает экспериментальный, а для многоатомных он существенно меньше экспериментального. Следовательно, разделение процесса теплоотдачи при кипении бинарных смесей на две составляющие: стадию формирования пузырька и стадию его релаксации, является в основном верным, но не решает проблем водных растворов, рассмотренных ниже.

В *третьей главе* предложенный метод распространён на водные растворы.

Процесс кипения водноспиртовых растворов имеет ряд существенных особенностей, отличающих его от процесса кипения бинарных смесей органических веществ. Эти особенности, вероятно, обусловлены особыми свойствами воды, отличающимися её от органических веществ. К свойствам, обуславливающим особенности кипения водноспиртовых растворов, могут быть отнесены: низкая молекулярная масса воды, особая энергетика образования водных растворов, связанная с возникновением водородных связей, и, как следствие, резкая нелинейность свойств водных растворов по отношению к составу. Наиболее ярким примером нелинейности свойств по отношению к составу служит зависимость поверхностного натяжения водных растворов

спиртов от состава. Кроме того, коэффициент теплоотдачи при кипении чистой воды существенно превышает коэффициент теплоотдачи при кипении чистого спирта, что также накладывает определённые особенности на теплоотдачу при кипении состоящих из них растворов. Поэтому исследования теплоотдачи при кипении водных растворов позволяют выявить особенности, которые не видны на бинарных смесях органических веществ.

Однако просто нелинейностью зависимости физических свойств водноспиртовых растворов от состава нельзя считать причиной столь существенного отклонения, что уже было показано выше. Представляется, что отклонения вызваны недостаточной изолированностью процесса испарения квазиизолированной жидкой частицы, что обусловлено су-

ществительным отличием физических свойств воды и спиртов. Жидкая квазичастица, поступая в приграничную зону из основной массы, прежде чем достигнет греющей поверхности, будет взаимодействовать с образующимся пузырьком в результате массообмена (пузырёк всегда имеет температуру выше, чем температура жидкой квазичастицы, следовательно это взаимодействие носит релаксационный характер: одновременное испарение и конденсация). В макроскопическом масштабе это выражено в обогащении пристеночной области высококипящим компонентом. Предварительный массообмен приводит к изменению состава испаряющейся квазичастицы от состава z до состава z' (рис. 3). Наличие предварительного массообмена приводит к изменению как стадии формирования, так и стадии релаксации. Однако, как видно из схемы на рис. 4, в случае, когда высококипящим компонентом является вода (что показано на примере одноатомных спиртов), предварительный массообмен влияет в большей степени на стадию формирования, поскольку релаксация протекает до равновесия пузырька с основной массой жидкости, независимо от того, какой первоначальный состав имела жидкая квазичастица. Если же вода является низкокипящим компонентом, изменение претерпевает в большей степени стадия релаксации.

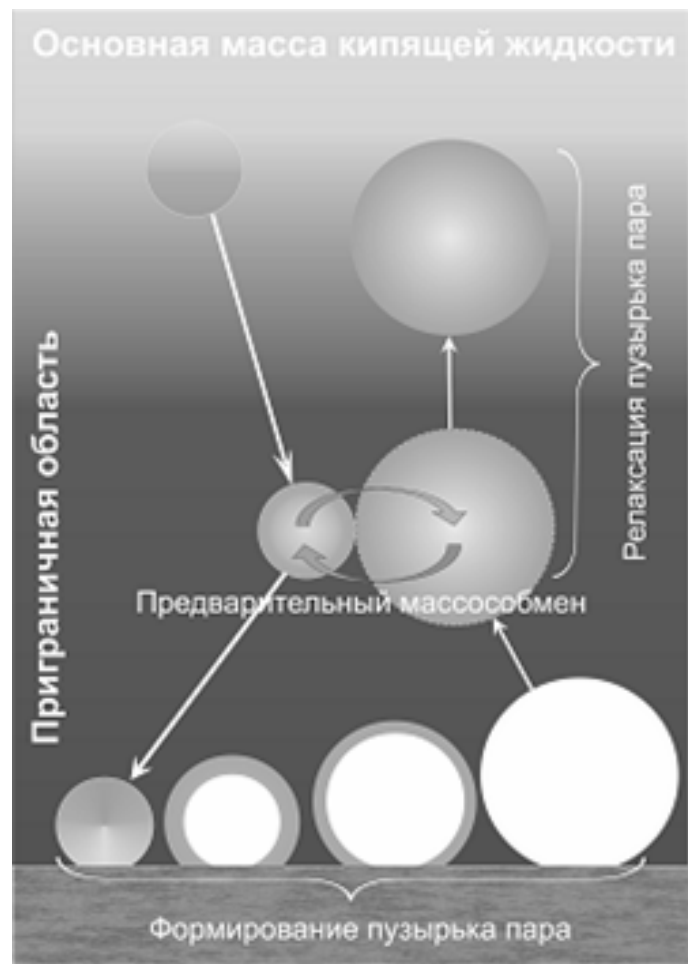


Рис. 3. Модель процесса испарения квазиизолированной жидкой частицы с учётом предварительного массообмена.

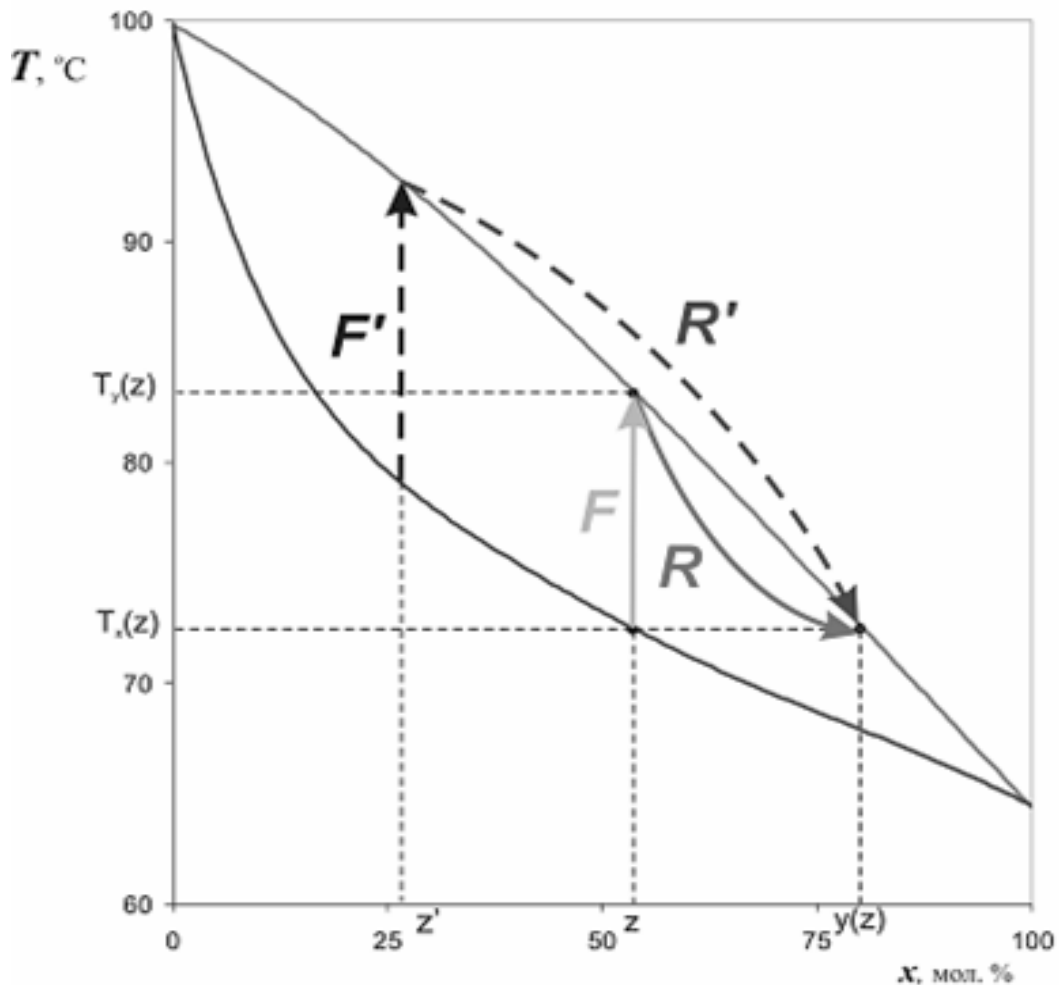


Рис. 4. Изображение на T - x, y диаграмме процесса испарения квазиизолированной жидкой частицы с учётом предварительного массообмена.

В первом приближении примем, что все отклонения от эксперимента связанные со стадией релаксации пузырька пара отсутствуют и обусловлены различием между стандартным α_F и исправленным α_F' коэффициентами теплоотдачи стадии формирования. Для исследования используем водные растворы одноатомных спиртов.

Прежде всего, необходимо выявить основной фактор, влияющий на интенсивность предварительного массообмена. Этот фактор должен проявляться прежде всего в области малых концентраций растворённого вещества (где и наблюдаются наибольшие отклонения), иметь достаточную интенсивность (то есть большой градиент по составу) и каким-то образом влиять на интенсивность массообмена возле межфазной поверхности. Из всех рассмотренных факторов вышеперечисленным требованиям наиболее удовлетворяет поверхностное натяжение, зависимость которого от состава для водноспиртовых растворов является существенно нелинейной, поскольку спирты по отношению к воде являются поверхностно активными веществами. При наличии поверхностной активности возникают большие изменения поверхностного натяжения при изменении состава, особенно в области малых концен-

траций спирта. Известно, что такие изменения приводят к так называемому эффекту Марангони. Под этим эффектом понимают движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Обычно неоднородность по поверхностному натяжению обусловлена неодинаковостью состава и температуры в разных точках межфазной поверхности. Течение происходит из области малых в сторону больших поверхностных натяжений вследствие самопроизвольного уменьшения энергии Гиббса поверхности. Эффект Марангони существенную роль играет в процессах массопереноса (экстракция, абсорбция и др.). Он проявляется в изменении коэффициента массопередачи благодаря проявлению межфазной конвекции и в изменении поверхности фазового контакта (при малой глубине одной из фаз).

С целью объяснения влияния поверхностной активности на теплоотдачу при кипении мы рассматриваем теоретические предположения, основанные на представлении о квазистатическом росте пузырька. То есть количество тепла, потребляемое при росте пузырька пара, приводит к изменению объёма и поверхности. Условие равновесия пузырька с окружающей жидкостью приводит, в соответствии с Гиббсом, к взаимосвязи объёмной работы и поверхностной энергии

$$W = \frac{1}{2} \Delta p V = \frac{1}{3} \sigma A \quad (1).$$

Мы будем пользоваться одной из эквивалентных форм этого уравнения, связывающих работу с поверхностным натяжением. Изменение состояния пузырька связано с изменением степени фазового превращения

$$\xi = \frac{m_y}{m_0} = \frac{V_y}{V_{0y}} \quad (2).$$

Изменение работы при этом описывается уравнением

$$\frac{dW}{d\xi} = \frac{1}{3} \left(\sigma \frac{dA}{d\xi} + A \frac{d\sigma}{d\xi} \right) = \frac{1}{3} \sigma \frac{dA}{d\xi} \left(1 + \frac{d \ln \sigma}{d \ln A} \right) \quad (3).$$

Уравнение

$$d \ln A = \frac{2}{3} d \ln \xi \quad (4)$$

показывает взаимосвязь между изменением поверхности пузырька и степенью фазового превращения. С учётом этого уравнения выражение (3) можно привести к виду

$$\frac{dW}{d\xi} = \left(\frac{dW}{d\xi} \right)_{\sigma=\text{const}} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{d \ln \sigma}{d \ln \xi} \right) \quad (5),$$

где $(dW/d\xi)_{\sigma=\text{const}}$ – изменение работы без изменения поверхностного натяжения.

С целью перехода к безразмерным переменным, введём понятие показателя поверхностной активности процесса фазового превращения

$$\varepsilon = \frac{d \ln \sigma}{d \ln A} \quad (6).$$

Это новая величина, до сих пор не использовавшаяся в теории пузырькового кипения. Очевидно, что показатель поверхностной активности процесса связан только с изменением состава в ходе изменения межфазной поверхности. Используя уравнение (4) и заменяя степень фазового превращения на степень испарения жидкой частицы приходим к выражению

$$\frac{2}{3} \frac{\xi}{1-\xi} \frac{d \ln \sigma}{d \ln(1-\xi)} = \varepsilon \quad (7).$$

С учётом этого выражения уравнение (5) можно записать в сокращённом виде

$$\frac{\left(\frac{dW}{d\xi} \right)}{\left(\frac{dW}{d\xi} \right)_{\sigma=const}} - 1 = \varepsilon \quad (8).$$

Сделав предельный переход, соответствующий бесконечно малому участку пути, это уравнение можно привести к виду

$$\frac{d \left(\frac{dW}{d\xi} \right)}{\frac{dW}{d\xi}} = d\varepsilon \quad (9).$$

Используя результаты исследования Попова Д. М. по изменению состава в закрытой системе, мы можем связать изменение степени фазового превращения с изменением состава жидкости

$$-d \ln(1-\xi) = \frac{dx}{\nu - x} \quad (10),$$

где ν – введённый автором стехиометрический коэффициент. Полное изменение работы образования пузырька пара равно производной по степени фазового превращения в некотором среднем состоянии

$$\Delta W = \int_{\xi=0}^{\xi=1} dW = \int_{\xi=0}^{\xi=1} \frac{dW}{d\xi} d\xi = \left(\overline{\frac{dW}{d\xi}} \right) \cdot 1 \quad (11).$$

Среднему состоянию соответствует степень фазового превращения около 0,5, при этом стехиометрический коэффициент ν равен брутото составу системы. Тогда выражение (7) принимает вид

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{d \ln \sigma}{dx} (z - x) \quad (12),$$

где состав жидкости x равен среднему по ансамблю составу квази-изолированных жидких частиц.

Связь изменения работы образования пузырька с коэффициентом теплоотдачи даёт Формула Лабунцова

$$\frac{dA}{d\tau} = \beta 8\pi \frac{\lambda q}{2\rho_x \alpha_F} \quad (13).$$

Преобразуя её, в конечном итоге получаем выражение, связывающее стан-

дартный коэффициент теплоотдачи стадии формирования пузырька пара с исправленным, учитывающим поверхностную активность

$$\alpha_F' = \alpha_F \exp(\varepsilon) \quad (14).$$

Существенной частью работы был расчёт показателя поверхностной активности процесса фазового превращения, для которого были необходимы данные по поверхностному натяжению растворов при температуре кипения. Эти данные были получены экстраполяцией имеющихся в литературе данных по поверхностному натяжению растворов до температуры кипения и впоследствии уточнены с использованием метода Тамуры и др. Результаты расчёта представлены на рис. 5 в виде зависимости показателя поверхностной активности от состава.

Для бинарных смесей органических жидкостей, где величины поверхностных натяжений чистых компонентов близки, и $d\sigma/dx$ мала, показатель поверхностной активности процесса ε близок к нулю. Следовательно, для таких смесей $\alpha_F' = \alpha_F$, и расчёт ведётся по стандартному методу. Таким образом, стандартный метод расчёта является частным случаем общего метода.

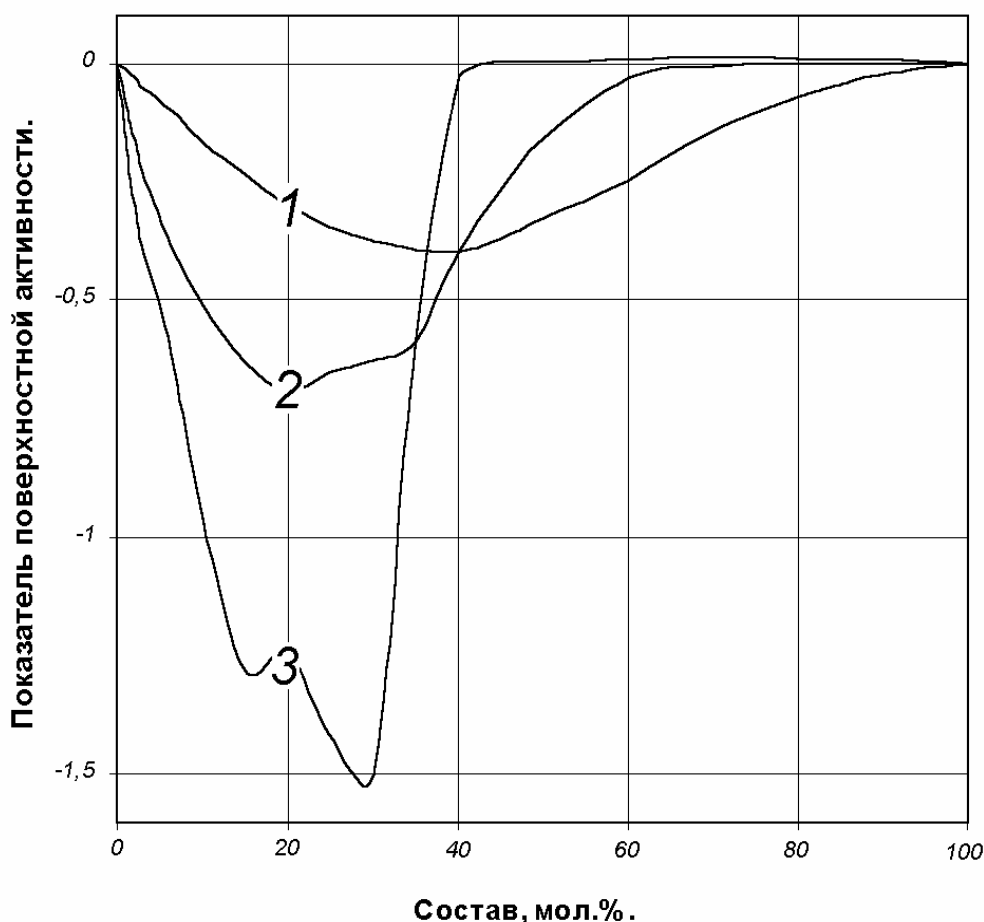


Рис. 5. Показатель поверхностной активности процесса фазового превращения для систем: 1 – метанол-вода, 2 – этанол-вода, 3 – пропанол-вода.

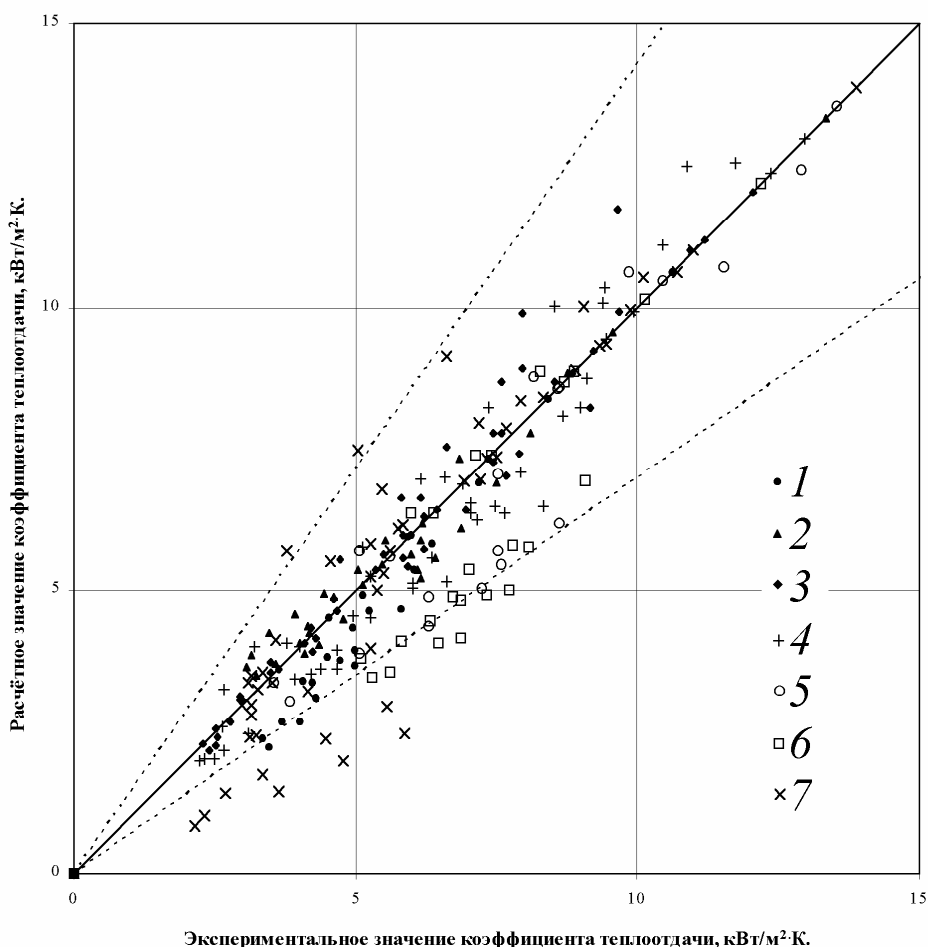


Рис. 6. Корреляция между экспериментальными и расчётными значениями коэффициентов теплоотдачи:
1-3 – метанол-вода, 4-6 – этанол-вода, 7 – пропанол-вода.

Точность этого метода иллюстрирует рис. 6, где результаты расчёта представлены в виде корреляции между экспериментальными и расчётными значениями коэффициента теплоотдачи. Большинство расхождений лежат в области $\pm 30\%$, что считается удовлетворительным для данного метода расчёта. Исключение составляют лишь данные для низких тепловых нагрузок, что, видимо, является следствием неполноты ансамбля пузырьков пара, а также данные для системы пропанол–вода, где расхождения по-прежнему превышают 30% . Таким образом, учёт влияния поверхностной активности на теплоотдачу при пузырьковом кипении в первом приближении позволил распространить стандартный метод на водноспиртовые растворы. Столь существенные отклонения для системы пропанол-вода, вероятно, обусловлены тем, что для него уже нельзя пренебрегать влиянием предварительного массообмена на стадию релаксации пузырька пара.

В *четвёртой главе* приведены обзор и анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных, предложены способы их обработки и дан подробный алгоритм расчёта коэффициента теплоотдачи при кипении би-

нарных растворов в большом объёме.

В работе использованы имеющиеся в литературе экспериментальные данные по кипению водных растворов спиртов. Из многих литературных данных были выбраны лишь те, в которых имеются непосредственные экспериментальные данные в виде зависимости коэффициента теплоотдачи от состава или плотности теплового потока. Необходимо отметить, что приведённые в литературе экспериментальные данные в большинстве своём представлены в виде графической зависимости. Поэтому значения коэффициента теплоотдачи взяты именно с этих графиков, что могло повлечь за собой некоторую неточность. Следует отметить, что экспериментальные данные весьма сильно отличаются у разных авторов. Причины такого разброса экспериментальных данных в настоящее время точно не установлены. Некоторые авторы считают, что это является следствием особенностей экспериментальных установок, в частности, соотношения объёма загрузки к полному объёму аппарата. Другие авторы показывают, что существенное влияние оказывает состояние греющей поверхности. Обращает на себя внимание низкая воспроизводимость экспериментальных данных даже в работах одних и тех же авторов, обусловленная в первую очередь явлением гистерезиса.

Исходными данными для расчёта коэффициента теплоотдачи при кипении бинарных и многокомпонентных смесей по предложенному методу являются: коэффициенты теплоотдачи чистых компонентов, данные по температуре кипения и конденсации смеси, зависимость поверхностного натяжения от состава смеси при температуре кипения (для водных растворов поверхностноактивных веществ). Коэффициенты теплоотдачи чистых компонентов могут быть найдены экспериментально, или рассчитаны по общепринятым критериальным уравнениям. Данные по температурам кипения и конденсации могут быть найдены в справочной литературе, либо рассчитаны эмпирическими методами. В работе приводится обзор таких методов и рекомендации по расчёту, а также предлагается новый метод, основанный на понятии функции неоднородности фазового превращения многокомпонентных систем. Зависимость поверхностного натяжения от состава при температуре кипения предлагается находить эмпирическими методами, даётся их обзор и рекомендуется метод Тамуры и др. Далее рассмотрен метод пересчёта коэффициента теплоотдачи при кипении смесей в большом объёме в коэффициент теплоотдачи при кипении в трубах и каналах. Таким образом, предложенный алгоритм позволяет осуществить полный расчёт теплоотдачи в теплообменных аппаратах, где происходит кипение бинарных и многокомпонентных смесей жидкостей, с удовлетворительной точностью, не требуя большого количества исходных данных.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложена физическая и математическая модель процесса кипения бинарных и многокомпонентных смесей жидкостей в большом объёме, основанная на понятии псевдоравновесного процесса. Согласно модели процесс кипения подразделяется на две стадии: стадию формирования пузырька пара и стадию его релаксации (приведения в равновесие с основной массой жидкости).
2. На основе предложенной модели разработан теоретически обоснованный метод расчёта коэффициента теплоотдачи для процесса кипения бинарных и многокомпонентных смесей жидкостей. Метод не требует большого количества исходных данных, универсален и вместе с тем обеспечивает приемлемую точность. Метод проверен на 27-и системах, наибольшие отклонения результатов расчёта от экспериментальных значений наблюдаются для водных растворов.
3. Рассмотрено влияние поверхностной активности и связанного с ней предварительного массообмена на стадию формирования пузырька пара. Введено понятие показателя поверхностной активности процесса фазового превращения. Метод распространён на водные растворы и проверен на 12-и системах, наибольшие отклонения наблюдаются для систем пропанол-вода, вода-этиленгликоль и вода-глицерин.
4. Разработан подробный алгоритм расчёта коэффициента теплоотдачи процесса кипения бинарных и многокомпонентных смесей жидкостей.

Основные обозначения

q – плотность теплового потока, $кВт/м^2$;

T_x, T_y – температуры насыщения жидкости, пара, $град$;

T^* – средняя температура ансамбля пузырьков, $град$;

x, y – мольные доли легколетучего компонента, соответственно, в жидкости и паре, *мол. доли*;

\bar{x}, \bar{y} – массовые доли легколетучего компонента, соответственно, в жидкости и паре, *масс. доли*;

z – брутто-состав двухфазной системы, *мол. доли*;

α – коэффициент теплоотдачи, $кВт/(м^2 \cdot град)$;

σ – поверхностное натяжение, $мН/м$;

ε – показатель поверхностной активности процесса фазового перехода;

ξ – степень фазового превращения;

r – удельная теплота фазового перехода, $Дж/кг$;

c – теплоёмкость, $Дж/(кг \cdot K)$;

ρ_L, ρ_G – плотность жидкости и пара, соответственно, $кг/м^3$;

λ – теплопроводность, $Вт/(м^2 \cdot K)$;

μ – динамическая вязкость, $Па \cdot с$;

ν – кинематическая вязкость, $м^2/с$;

W – работа, энергия, $Дж$;

Δp – перепад давления, $Па$;

p – внешнее давление, *атм.*;
 d – диаметр пузырька пара, *мм.*;
 f_0 – частота отрыва пузырьков пара, c^{-1} ;
 V – объём, m^3 ;
 a – коэффициент температуропроводности, m^2/c ;
 D – коэффициент диффузии, m^2/c ;
 A – поверхность, m^2 ;
 m – масса, *кг.*;
 t – время, *с.*;
 τ – степень изменения температуры квазиизолированной жидкой частицы;
 φ – степень испарения квазиизолированной жидкой частицы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Комляшев Р. Б., Попов Д. М., Терпугов Г. В. Уточнение расчёта коэффициента теплоотдачи применительно к энергосбережению при кипении водных растворов неэлектролитов. // 2-я международная конференция «Образование и устойчивое развитие», тезисы докладов, М.:, 2004, с. 154.
2. Комляшев Р. Б., Попов Д. М., Терпугов Г. В. Расчёт коэффициента теплоотдачи при кипении водных растворов неэлектролитов. // Химическая промышленность сегодня, М.:, 2005, №4, с. 26-37.
3. Комляшев Р. Б., Попов Д. М., Терпугов Г. В. Расчёт и свойства функции неоднородности при фазовом превращении многокомпонентных систем. // Успехи в химии и химической технологии, сборник научных трудов, М.:, 2005, т. 19, №7 (55), с. 92-95.
4. Комляшев Р. Б., Попов Д. М., Терпугов Г. В. Влияние пристеночного перегретого слоя на теплообмен при кипении многокомпонентных смесей жидкостей. // Успехи в химии и химической технологии, сборник научных трудов, М.:, 2007, т. 21, №12 (80), с. 44-46.
5. Комляшев Р.Б. Теплоотдача при кипении многокомпонентных жидкостей в большом объёме. // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и инновации», Варшава, 2011, (в печати).