

## ГИСТЕРЕЗИС ПРИ ИСПАРЕНИИ И КОНДЕНСАЦИИ

2010 г. О.А. Каширская, В.А. Лотхов, В.В. Дильман, Н.Н. Кулов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Лаборатория теоретических основ химической технологии*

В результате экспериментального и теоретического изучения кинетики нестационарных процессов испарения и конденсации обнаружены различные режимы протекания этих процессов: молекулярный и конвективный. Конвективный режим переноса вещества в закрытой ячейке ускоряет процесс массообмена в газовой фазе в 10–15 раз по сравнению со скоростью молекулярной диффузии. Этот эффект может быть реализован в технологических процессах, протекающих в непроточных системах.

Экспериментальное изучение динамики нестационарной диффузии при переносе вещества в условиях циклического процесса с фазовыми переходами I-го рода (испарение–конденсация) в зависимости от соотношения молекулярных масс веществ показало существенное различие в скоростях этих процессов, что отображается в виде гистерезиса в координатах  $q - t^{1/2}$  ( $q$  – доля парогазового пространства, занятая парами компонента А,  $t$  – время проведения эксперимента, с).

Для примера рассмотрим две системы: этилацетат–воздух ( $M_A > M_B$ ) и вода–аргон ( $M_A < M_B$ ).

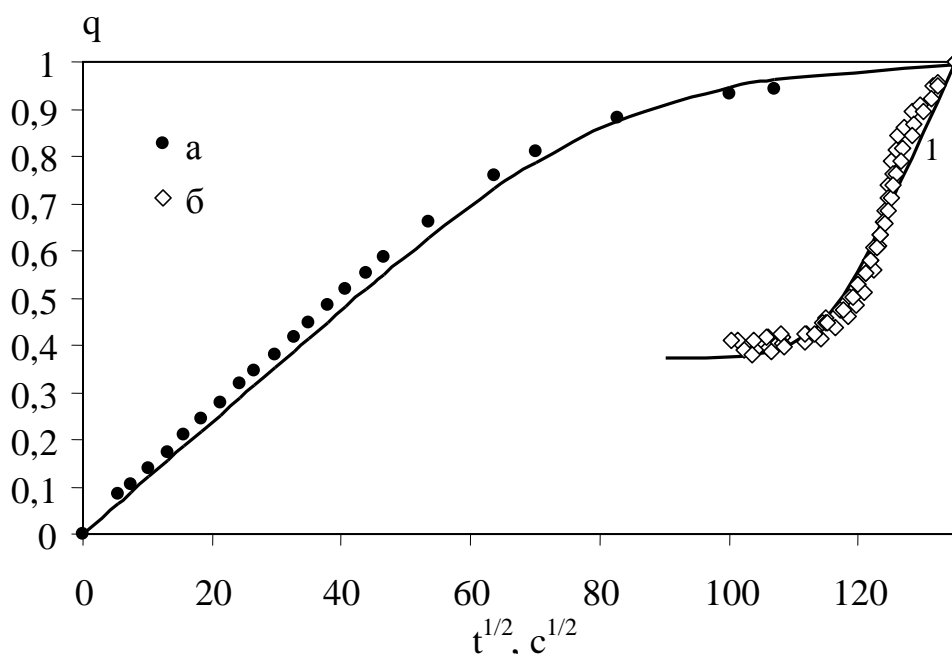


Рис. 1. Кинетика испарения и конденсации в системе этилацетат-воздух при  $T=22^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении. Точками представлены экспериментальные данные: а – испарение жидкости; б – конденсация паров жидкости. Линии показывают теоретический расчет: 1 – испарение жидкости; 2 – конденсация паров жидкости.

На Рис.1 представлены результаты опытов по испарению и конденсации в системе этилацетат(А)–воздух(В) в координатах, где  $q^*$  – отношение равновесных концентраций вещества А при температуре охлажденной поверхности конденсации  $T_{\text{конд}}$  и при температуре в объеме газовой фазы  $T_{\text{исп}}$ , эта величина показывает что в лабораторных условиях процессы не симметричны (не удастся достичь полной конденсации компонента А из парогазовой смеси с газом В).

В основе теоретических расчетов лежит количество испаренного или сконденсированного вещества за определенный промежуток времени (линии на рис.1) лежит решение уравнения второго закона Фика, в том числе с эффективным коэффициентом диффузии, для нестационарного процесса при условиях опытов:

$$q_{\text{исп}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2(2n+1)^2}{4} k \frac{D_M t}{H^2}\right)}{\left(\frac{2n+1}{2}\pi\right)^2},$$

$$q_{\text{конд}} = q^* + \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{2n+1}{2}\pi\right)}{\left(\frac{2n+1}{2}\pi\right)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2(2n+1)^2}{4} k \frac{D_M t}{H^2}\right) \left\{ (-1)^{n+1} q^* + \sin\frac{2n+1}{2}\pi \right\},$$

где  $H$  – высота газового пространства ячейки, м;  $k = D_E/D_M$  – отношение эффективного коэффициента переноса к коэффициенту молекулярной диффузии паров вещества в газе. Результаты расчета при использовании понятия эффективного (получаемого из эксперимента) коэффициента переноса находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными и описывают кривую нестационарного процесса переноса на всем протяжении изменения концентраций вплоть до насыщения.

Из рис.1 видно, что испарение происходит в устойчивом молекулярном режиме с коэффициентом диффузии  $D_M=0,0832$  см<sup>2</sup>/с. Конденсация паров в присутствии инертного газа происходит иначе: в первые несколько секунд процесс идет по диффузионному механизму, который в результате плотностной неоднородности, нарушающей устойчивость слоя, сменяется на интенсивный конвективный режим движения паров, скорость процесса возрастает в 6 раз (эффективный коэффициент переноса  $D_E=0,50$  см<sup>2</sup>/с).

Рассмотрим вторую систему, характеризующуюся противоположным соотношением молекулярных масс компонентов. При испарении воды(А) в аргон(В), когда  $M_A < M_B$  (Рис.2), наблюдаем конвективный режим переноса вещества, характеризующийся коэффициентом массопереноса  $D_E=4,32$  см<sup>2</sup>/с, что превышает справочный коэффициент молекулярной диффузии в 16 раз ( $D_M=0,27$  см<sup>2</sup>/с).

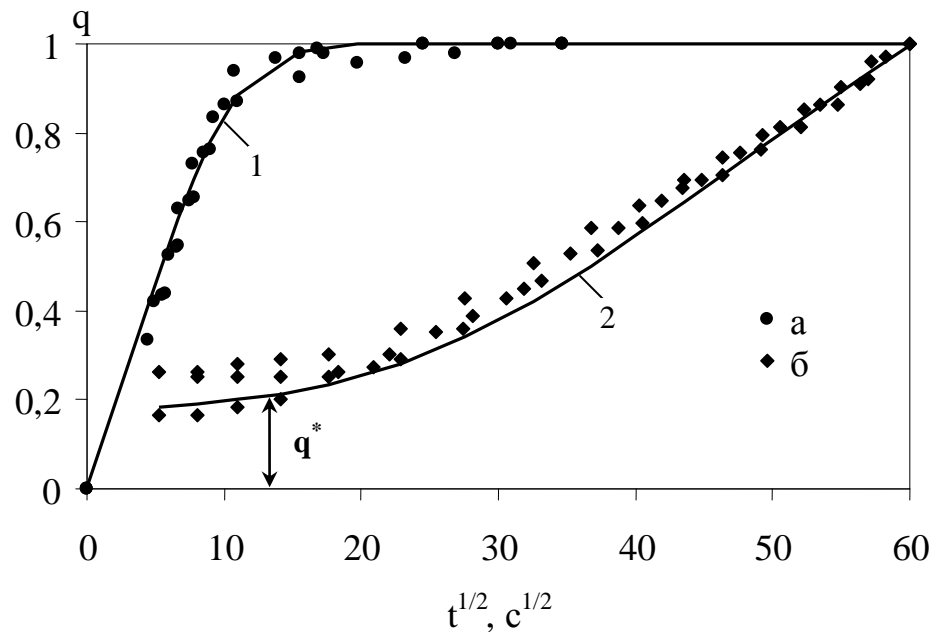


Рис. 2. Кинетика испарения и конденсации в системе вода-аргон при  $T=30^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении. Точками представлены экспериментальные данные: а – испарение жидкости; б – конденсация паров жидкости. Линии показывают теоретический расчет: 1 – испарение жидкости; 2 – конденсация паров жидкости.

Исследование нестационарного процесса конденсации паров чистых веществ из инертного газа проводили на двух разных установках. В одном случае опыт вели при постоянстве объема системы, но с изменяющимся давлением, либо при постоянстве давления, но изменяющемся объеме. Ошибки определения количества испарившегося или сконденсировавшегося вещества с единицы поверхности с момента начала опыта ( $Q$ , моль/ $\text{m}^2$ ) лежат в пределах 5%, а погрешность определения коэффициента молекулярной диффузии  $D_M$  составляет примерно 12 %.

Показательно то, что процесс испарение–конденсация в координатах  $q - \sqrt{t}$  приводит к гистерезису как при соотношении  $M_A > M_B$ , так и в условиях  $M_A < M_B$ , так как сопровождается на ветвях испарение-конденсация физически различными механизмами переноса вещества. При изменении соотношения  $M_A$  и  $M_B$  режимы переноса меняются на противоположные.

В пределах погрешности эксперимента явление гистерезиса может быть описано с помощью второго закона Фика. В режиме, контролируемом молекулярной диффузией на стадии испарения, были использованы молекулярные коэффициенты диффузии. В конвективном режиме нестационарных процессов испарения и конденсации – коэффициенты эффективной диффузии, не зависящие от времени. Природа этих

коэффициентов различна: при испарении она объясняется гидродинамической потерей устойчивости слоя (при  $M_A > M_B$ ), а на стадии конденсации – либо в чисто молекулярном (при  $M_A < M_B$ ), либо в смешанном режиме, когда конденсация происходит по чисто диффузионному режиму совместно с конвективным.

Таким образом, в работе впервые показана существенная разница скоростей однородных процессов испарения и конденсации (явление гистерезиса), протекающих в одной и той же парогазовой системе, например, гелий–вода, воздух–тетрахлорид метана. Формула Стефана не может быть использована при одном и том же коэффициенте переноса для расчета потоков пара в рассматриваемых процессах, как это предлагается в литературе.

Представленный материал раскрыт в публикациях:

1. Каширская О.А., Лотхов В.А, Дильман В.В. Явление гистерезиса в процессе испарения–конденсации в присутствии инертных газов // Докл. Акад. наук, 2010. Т.432. №.4. С.496–498.
2. Каширская О.А., Лотхов В.А, Дильман В.В. О различии в скоростях испарения и конденсации в присутствии инертного газа // Теор. осн. хим. технол.2010. Т.44.№5. С.521–527.
3. O. Kashirskaya, V. Lotkhov, V. Dil`man Features of evaporation and condensation in the inert gas atmosphere processes by example of the ethyl acetate – air system // Summaries 3 of the 19th Int. Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE-7. Prague. 2010. P.901-903.