

УДК 66.081.2

ОБОСНОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА РАСЧЕТА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ АБСОРБЦИИ

Неумоина Н.Г., Белов А.В.

Камышинский технологический институт, филиал ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Камышин, Волгоградская область, e-mail: fpt@kti.ru

Предложен кинетический метод расчета многокомпонентной изотермической абсорбции. Основой для разработки метода послужила нелокальная версия термодинамики, предложенная Майковым В.П. В рамках разрабатываемого подхода установлен принцип дискретизации термодинамических параметров, который позволяет ввести в термодинамику время как существенный параметр и определить минимальный макроскопический масштаб для описания процессов переноса массы, тепла, импульса. Для системы «газ-жидкость» получено уравнение удельного мольного потока компонента через границу раздела фаз (уравнение массопередачи). При выводе этого уравнения применено приближение теории пограничного слоя. В пределах пограничного слоя перепад концентраций происходит по линейному закону. В коэффициентах массоотдачи, отвечающих за транспорт компонента в газовой и жидкой фазе, удалось выделить гидродинамическую и физическую составляющие. Гидродинамическая составляющая зависит от конкретной гидродинамической обстановки в зоне раздела фаз и фактически определяет толщину пограничного слоя. Физическая составляющая показывает, от каких теплофизических свойств контактирующих фаз газа и жидкости зависит коэффициент массоотдачи.

Ключевые слова: абсорбция, массопередача, массоотдача, коэффициент переноса

GROUND OF KINETIC METHOD OF CALCULATION TO MULTICOMPONENT ISOTHERMAL ABSORPTION

Neumoina N.G., Belov A.V.

A Kamyshin technological institute of the «Volgograd state technical university», Kamyshin, Volgograd area, e-mail: fpt@kti.ru

The kinetic method of calculation of multicomponent isothermal absorption is proposed. The method is based on the nonlocal version of thermodynamics developed by Maikov V.P. Within a framework of the developed approach, a principle of discretization of thermodynamics parameters is set. This principal allows to introduce time to thermodynamics as an essential parameter and to define a minimum macroscopic scale for description of transfer processes of mass, heat and impulse. For the «gas-liquid» system, an equation of specific molar stream of the component through the boundary of phases' separation (equation of the masstransfer) was derived. For the conclusion of this equation approaching of theory of frontier layer is applied. Within the limits of frontier layer the overfall of concentrations takes place on a linear law. In the coefficients of massreturn responsible for the transport of the component in gas and liquid phase, it was succeeded to hydrodynamic and physical constituents. Hydrodynamic constituent depends on a certain hydrodynamic situation on the border of division of phases and actually determines the thickness of frontier layer. Physical constituent shows: what thermophysical properties of contacting phases of gas and liquid the coefficient of massreturn depends on.

Keywords: absorption, masstransfer, massreturn, coefficient of transfer

В промышленности процесс абсорбции применяется для разделения и осушки углеводородных газов. Увеличение масштабов производства при возросшем в настоящее время внимании к вопросам экологии и качеству готовой продукции требует дальнейшей разработки научно обоснованных и надежных методов расчета абсорбционной аппаратуры. Наиболее полное описание процессов, происходящих при массопередаче в системах «газ-жидкость», возможно на основе кинетических методов расчета. Но применение этих методов затруднено в связи с необходимостью определения коэффициентов массоотдачи и массопередачи [1-3]. Предлагаемый метод расчета кинетики изотермической абсорбции для многокомпонентных систем основан на уравнении массопередачи, которое получено в рамках нелокальной версии термодинамики (НВТ) [4]. Использо-

вание этого подхода позволяет частично устранить основную трудность, присущую кинетическим методам расчета.

Описание кинетики массообменного процесса на основе НВТ стало возможным в связи с тем, что установленный В.П. Майковым принцип дискретизации термодинамических параметров [4] позволяет внести в термодинамику время как существенный параметр. Рассмотрим кратко основные закономерности дискретизации термодинамических параметров. Приводимые ниже теоретические выводы не опираются на какие-либо модельно-механизменные представления и сохраняют в значительной степени термодинамический характер.

Принцип квантования термодинамических параметров явился следствием того, что естественная граница точности измерения количества теплоты (среднее значение теплового шума kT где k – константа

Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – термодинамическая температура, К) была принята в качестве минимального значения количества теплоты. Записав второй закон термодинамики в конечных приращениях

$$\Delta S = \Delta Q / T, \quad (1)$$

где ΔQ – количество теплоты, Дж; ΔS – приращение энтропии, Дж/К; и приравняв $\Delta Q = kT$ получим минимальное приращение энтропии

$$\Delta S = k. \quad (2)$$

Здесь и далее минимальные приращения параметров будут обозначаться значком Δ .

Используя величину ΔQ как минимальную энергию в соотношении неопределенностей энергия-время квантовой физики, можно получить характерный масштаб времени

$$\Delta \tau = \hbar / (2 kT), \quad (3)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Величина $\Delta \tau$ определяет размеры пространства, в котором устанавливается локальное термодинамическое равновесие и формируется температура как термодинамический параметр (для нормальных условий $\Delta \tau$ имеет порядок 10^{-14} с). Объем этого пространства для однородной изотропной среды составит

$$V_M = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{\pi}{6} \left(\frac{\hbar c}{kT} \right)^3, \quad (4)$$

где $r = \Delta \tau c = \hbar c / (2 kT)$ – характерный радиус взаимодействия, здесь c – скорость света в данной среде, м/с.

Далее этот объект будем называть макроячейкой. Так как макроячейка задает размеры пространства, в котором устанавливается термодинамическое равновесие, то для неё применимы соотношения равновесной термодинамики. Поэтому состояние макроячейки может быть охарактеризовано с помощью температуры, энтропии, массы количества частиц и других термодинамических параметров. Но эти параметры можно рассчитать лишь с конечной долей определенности. Возникающая неопределенность носит объективный характер и связана с тем, что макроячейки постоянно обмениваются между собой элементарными порциями количества теплоты $\Delta Q = kT$.

Если макроячейка получает элементарную порцию количества теплоты ΔQ при $P = \text{const}$, то объем, температура и масса макроячейки изменятся на величину

$$\Delta V = kT / k_s; \quad (5)$$

$$\Delta T = \frac{6}{\pi} \frac{k^4 T^4}{c_p \rho \hbar^3 c^3}; \quad (6)$$

$$\Delta m = \Delta V \rho M, \quad (7)$$

где k_s – адиабатический модуль сжатия, н/м²; c_p – молярная изобарная теплоемкость, Дж/(кмоль К); ρ – молярная плотность, кмоль/м³; M – молярная масса, кг/кмоль.

Выбор условия $P = \text{const}$ вызван тем, что в состоянии динамического (флуктуационного) равновесия каждая отдельная макроячейка выступает лишь как область пространства, охваченная электромагнитным взаимодействием за время $\Delta \tau$, т.е. макроячейка не является объемом, который был бы физически фиксирован в определенных границах.

Изменение массы макроячейки – элементарная масса Δm содержит меньше одной частицы. Это значит, что элементарную массу можно рассматривать только как квазичастицу, которая в данном случае является акустическим фононом. Этот акустический фонон и отвечает за перенос массы, тепла и импульса в данной среде.

Так как минимальная скорость распространения акустического фонона (квазичастицы) равна скорости распространения звука в данной среде (это можно доказать), то можно ввести еще один характерный радиус взаимодействия – это радиус упругих взаимодействий между макроячейками

$$\Delta \ell = c_s \Delta \tau, \quad (8)$$

где c_s – скорость звука в данной среде, м/с.

Известно, что уравнения массообмена, с помощью которых вводятся коэффициенты массопереноса, не имеют фундаментальной теоретической основы. Аппарат НВТ позволяет сформулировать основания такой теории.

Определим удельный равновесный молярный поток i -го компонента следующим образом

$$J_{Mi}^* = \frac{\Delta V \rho_{CM}}{F \Delta \tau} y_i, \quad (9)$$

где ρ_{CM} – молярная плотность смеси, кмоль/м³; y_i – молярная доля компонента; F – поверхность, через которую проходит поток вещества, м².

Поверхность F определяется как отношение характерного для упругих взаимодействий объема ΔV к характерному линейному размеру $\Delta \ell$. Тогда выражение для удельного равновесного потока для i -го компонента запишется следующим образом

$$J_{Mi}^* = c_s \rho_{CM} y_i. \quad (10)$$

Если подставить значения скорости звука и плотности смеси для идеальгазовых условий, то получим следующее выражение:

$$J_{Mi}^* = \frac{P}{\sqrt{(c_p / c_v) RTM}}. \quad (11)$$

Сравнение этого выражения с удельным потоком частиц, полученным в рамках статистической физики [5, с. 110]

$$N = \frac{P}{\sqrt{2\pi RTM}}, \quad (12)$$

приводит к выводу о полной их идентичности с точностью до постоянного множителя порядка 2π , что подтверждает правильность выбора характерного линейного размера.

Перейдем непосредственно к описанию процесса переноса вещества из одной фазы в другую. В литературе по массообмену [1–3] принято считать, что при массоотдаче к турбулентному потоку или от него сопротивление переносу массы в значительной степени сосредоточено в тонком слое, прилегающем к границе раздела фаз. Примем эту гипотезу в качестве рабочей. Будем также считать, что для описания неравновесных процессов в приграничном слое можно применить линейное приближение. Тогда результирующая неравновесная плотность потока массы в линейном приближении для изотермических и изобарических условий составит

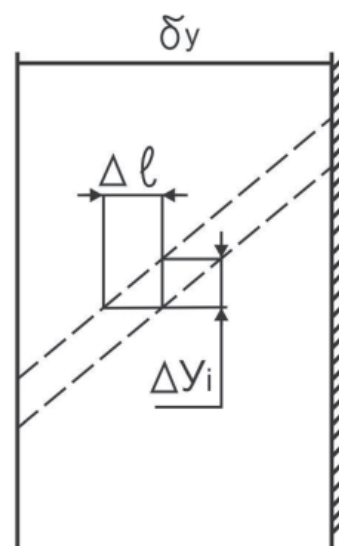
$$J_{Mi} = \Delta J_{Mi}^* = \frac{dJ_{Mi}^*}{dy} \Delta y_i. \quad (13)$$

Линейное приближение предполагает, что перепад концентраций Δy_i мал. Оценим величину этого перепада. Для этого в некотором приграничном объеме, охватывающем как газовую, так и жидкую фазы, выделим ламинарный газовый слой толщиной δ_y (рисунок). Пусть в этом слое имеет место

перепад концентраций $(y_i - y_i^*)$, (где y_i^* – равновесная концентрация на границе раздела фаз). С позиций НБТ нельзя считать, что концентрация i -го компонента изменяется непрерывно. В силу квантовых эффектов профиль концентраций размытый. Величину этой размытости проще всего оценить, предполагая линейный профиль концентраций в пределах малой толщины слоя δ_y

$$\Delta y_i = \frac{y_i - y_i^*}{\delta_y / \Delta \ell}, \quad (14)$$

где $n = \delta_y / \Delta \ell$ – число элементарных ступенек, каждой из которых соответствует перепад Δy_i .



Условия на межфазной границе

Подставляя выражение равновесного мольного потока (10) в (13) и учитывая (14), получим уравнение для неравновесного мольного потока

$$J_{Myi} = \left(c_{Sy} \rho_{CMY} \frac{\partial y_i}{\partial y_i} + \rho_{CMY} y_i \frac{\partial c_{Sy}}{\partial y_i} c_{Sy} y_i \frac{\partial \rho_{CMY}}{\partial y_i} \right) \frac{c_{Sy} \Delta \tau}{\delta_y} (y_i - y_i^*). \quad (15)$$

Представим мольный поток в виде произведения плотности потока $\phi_{yi} (y_i - y_i^*)$ на некоторую скорость переноса c_{Cy} , которую будем называть скоростью переноса субстанции

$$J_{Myi} = c_{Cy} \phi_{yi} (y_i - y_i^*); \quad (16)$$

$$c_{Cy} = c_{Sy}^2 \Delta \tau / \delta_y; \quad (17)$$

$$\phi_{yi} = \rho_{CMY} + \frac{\rho_{CMY} y_i}{c_{Sy}} \cdot \frac{\partial c_{Sy}}{\partial y_i} + y_i \frac{\partial \rho_{CMY}}{\partial y_i}. \quad (18)$$

Вместо скорости переноса субстанции c_{Cy} удобно ввести безразмерную характеристику процесса переноса массы – коэффициент переноса v_y , который определяется выражением

$$v_y = c_{Cy} / c_{Sy}. \quad (19)$$

Тогда величина неравновесного мольного потока со стороны газовой фазы окончательно запишется следующим образом:

$$J_{Myi} = v_y c_{Sy} \phi_{yi} (y_i - y_i^*). \quad (20)$$

На границе раздела фаз допускается существование термодинамического равновесия. Это условие определяется выражением

$$y_i^* = k_i x_i, \quad (21)$$

где k_i – константа фазового равновесия для i -го компонента.

Учитывая условие фазового равновесия (21) и записав выражение для удельного мольного потока в газовой фазе (20) и аналогичное ему выражение для жидкой фазы, получим уравнение для удельного мольного потока через границу раздела фаз

$$J_{Myi} = k_{Fi} (y_i - k_i x_i); \quad (22)$$

$$\frac{1}{k_{Fi}} = \frac{1}{\beta_{yi}} + \frac{k_i}{\beta_{xi}}; \quad (23)$$

$$\beta_{yi} = v_y c_{Sy} \phi_{yi}; \quad (24)$$

$$\beta_{xi} = v_x c_{Sx} \phi_{xi}, \quad (25)$$

где k_{Fi} – коэффициент массопередачи i -го компонента; β_{yi} , β_{xi} – коэффициенты массоотдачи i -го компонента соответственно в газовой и жидкой фазах. Величина ϕ_{yi} (ϕ_{xi}), входящая в уравнение для коэффициента массоотдачи, может быть рассчитана теоретически (см. уравнение (18)). Она зависит от физических свойств смеси газа или жидкости (скорости звука, плотности, молярной массы). Безразмерный коэффициент переноса субстанции v_y (v_x) характеризует гидродинамические условия, в которых протекает процесс массопередачи и теоретически в рамках поставленной задачи определен быть не может. В общем случае коэффициент переноса v_y меньше единицы. В пределе он может стать равным единице, и тогда $c_{Sy} = c_{Sy}^*$, $\delta_y = \Delta\ell$, то есть процесс переноса массы будет происходить с максимальной возможной скоростью, равной скорости звука в данной среде, а толщина пограничного ламинарного слоя δ_y будет равна характерному линейному размеру $\Delta\ell$.

При использовании уравнения массопередачи (22) для расчета массообменного процесса коэффициентами переноса v_y и v_x необходимо задаваться и корректировать их в зависимости от того, какое распределение концентраций по высоте аппарата необходимо получить.

Таким образом, в рамках нелокальной версии термодинамики удалось раскрыть смысл коэффициентов массоотдачи, выделить в них физическую и гидродинамическую составляющие. Это

позволит в дальнейшем по предложенной модели сформировать методику расчета массообменного аппарата, в котором протекает процесс однокомпонентной или многокомпонентной абсорбции. Как видно из предложенной модели, для каждого компонента будет своя плотность потока в газовой $\phi_{yi} (y_i - y_i^*)$ или жидкой $\phi_{xi} (x_i - x_i^*)$ фазе и один для всех компонентов коэффициент переноса v_y или v_x , который отвечает за гидродинамическую обстановку, существующую в данных условиях массопереноса. Алгоритм расчета по предложенной модели и результаты расчета однокомпонентной и многокомпонентной изотермической абсорбции будут изложены в следующем сообщении.

Список литературы

1. Александров И.А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. – Л.: Химия, 1974. – 320 с.
2. Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
3. Майков В.П. Расширенная версия классической термодинамики – физика дискретного пространства-времени. – М.: МГУИЭ. 1997 – 160 с., ил.
4. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. – М.: Энергия, 1974. – 504 с.
5. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. – М.: Химия, 1982. – 696 с.

References

1. Aleksandrov I.A. Mass transfer during rectification and absorption of multicomponent mixtures. Leningrad: Chemistry, 1974. 320 p.
2. Kafarov V.V. Bases of mass transfer. Moscow: Higher school, 1979. 439 p.
3. Maikov V.P. The extended version of classic thermodynamics is physics of discrete space-time. Moscow: MGUE. 1997. 160 p.
4. Traibus M. Thermostatistics and thermodynamics. Moscow: Energy, 1974. 504 p.
5. Sherwood T., Pigford R., Wilke Ch. Mass transfer, Moscow: Chemistry, 1982. 696 p.

Рецензенты:

Фокин В.М., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Энергоснабжение и теплотехника», ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет», г. Волгоград;

Семенов Б.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Промышленная теплотехника», ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина», г. Саратов.

Работа поступила в редакцию 10.09.2013.