

## Тема 3 (2 час, лекция 1)

### Лекция 12

#### **Конвективный тепло- и массообмен.**

Основные положения теории массообмена. Концентрационная термо- и бародиффузия. Закон Фика. Коэффициент диффузии. Факторы, влияющие на коэффициент диффузии. Конвективный массообмен как совокупность молярного и молекулярного переноса вещества. Плотность потока массы в процессе конвективного массообмена. Диффузионный пограничный слой. Система дифференциальных уравнений диффузионного пограничного слоя. Граничные условия на поверхности раздела фаз. Коэффициент массоотдачи. Применение методов подобия и размерностей к процессам массообмена. Диффузионное число Нуссельта, диффузионное число Прандтля. Аналогия процессов тепло- и массообмена.

**Технологические процессы, скорость протекания которых определяется скоростью переноса вещества (массы), называются массообменными:**

- ❖ абсорбция,
- ❖ адсорбция,
- ❖ ионный обмен,
- ❖ перегонка и ректификация,
- ❖ растворение и кристаллизация,
- ❖ сушка,
- ❖ экстрагирование и экстракция,
- ❖ мембранные процессы.

Очень часто рассматриваются неоднородные (гетерогенные) системы с тремя фазами агрегатного состояния – в них основа структуры – твердая фаза;

Поры материала заполняет:

- вода;
- воздух, пары воды и газы.

При тепловой обработки фазы в количественном отношении все время меняются.

**Коллоидные тела** – эластичные после удаления из них влаги (желатин);

**Капиллярно-пористые тела** – хрупкие после удаления из них влаги (песок, древесный уголь);

**Капиллярно-пористые коллоидные тела** – характерны процессы набухания и усадки.

**Главной движущей силой массобменных процессов является разность концентраций.**

**Переход вещества из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия называется массопередачей.**

**Достижение равновесия системы подчиняется принципу Ле-Шателье:**

- реакция системы против внешнего воздействия направлена на уменьшение этого воздействия.

Для равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов действуют только температура и давление (термомеханическая система), число степеней свободы  $\psi$  равно числу компонентов  $n$  минус число фаз  $r$ , плюс два:

$$\text{Правило фаз Гиббса} \quad \psi = n - r + 2$$

**Основной закон массопередачи** - скорость процесса равна движущей силе, деленной на сопротивление:

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = \frac{\Delta C}{R}$$

$$k_m = \frac{1}{R} - \text{коэффициент массопередачи}$$

$$M = k_m \cdot \Delta C \cdot F$$



# Основные законы массопередачи

надлежит различать два случая:

- перенос из потока жидкости в поток жидкости;
- перенос из твердого тела в поток жидкости или в обратном направлении.

**Все это подчиняется**

- законам молекулярной диффузии,
- закону массоотдачи,
- закону массопроводности.

## Молекулярная диффузия

*(Концентрационная диффузия)*

**Первый закон Фика**

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = -D \text{grad}(C)$$

**Второй закон Фика** (дифференциальное уравнение молекулярной диффузии)

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \nabla^2 (C)$$

**Коэффициент диффузии** — количественная характеристика скорости диффузии, равная количеству вещества (в массовых единицах), проходящего в единицу времени через участок единичной площади (например, 1 м<sup>2</sup>) при градиенте концентрации, равном единице :соответствующем изменению [кмоль/м<sup>3</sup>] на 1 [кмоль/(м<sup>3</sup>·м)].

Для двух компонентов часто обозначают  $D_{12}$ , при этом согласно принципам Онсагера  $D_{12} = D_{21}$ .

Коэффициент диффузии определяется свойствами среды и типом диффундирующих частиц/

Газ:

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1+n} \frac{p_0}{p}$$

Водяной пар - воздуха  
(влажный воздух)

$$D = \frac{2.28 \cdot 10^{-5}}{p} \left( \frac{T}{273} \right)^{1.8}, [p] = \text{бар}$$

газ	$D_0 \cdot 10^4,$ $\text{м}^2/\text{с}$	n	Область, где есть эксп. данные, К
Азот - азот (самодиффузия)	0.178	0.90	77 - 353
Азот - водород	0.689	0.72	137 - 1083
Азот - гелий	0.621	0.73	293 - 3000
Аргон - Аргон (самодиффузия)	0.157	0.94	77 - 353
Аргон - водород	0.715	0.89	273 - 418
Аргон - гелий	0.638	0.75	250 - 3000
Водород - вода	0.734	0.82	290 - 370
Водород - оксид углерода	0.575	0.76	250- 1083
Водород - кислород	0.661	0.89	142- 1000
Вода - воздух	0.216	0.80	273 - 1493
Вода - диоксид углерода	0.146	0.84	298 - 434
Вода - кислород	0.240	0.73	298- 1000
Воздух - бензол	0.0783	0.89	273 - 617
Воздух - гексан	0.0646	0.60	273 - 573
Воздух - гептан	0.594	0.60	373 - 573
Воздух - диоксид углерода	0.142	0.70	273 - 1530
Воздух - декан	0.0461	0.60	454 - 537
Воздух - нонан	0.0490	0.60	425 - 525
Воздух - октан	0.0544	0.60	298 - 528
Воздух - толуол	0.0709	0.90	273- 332
Воздух - этанол	0.105	0.77	273-340
Гелий - гелий (самодиффузия)	1.62	0.71	14 - 296
Гелий - диоксид углерода	0.494	0.80	250 - 404
Диоксид углерода - кислород	0.138	0.80	273 - 1000
Кислород - кислород (самодиффузия)	0.186	0.92	77 - 353
Кислород - оксид углерода	0.188	0.68	273- 1000
Метан - метан (самодиффузия)	0.200	0.69	90-353

# Коэффициент диффузии водных растворов:

$$D = const \frac{T}{\mu_{(\text{вязк.}) \text{ растворителя при } T}}$$

$$D = D_{293} \frac{T}{293} \frac{\mu_{(\text{вязк.}) \text{ растворителя при } 293}}{\mu_{(\text{вязк.}) \text{ растворителя при } T}}$$

Растворимое вещество	<i>t</i> , °С	Конц. р-ра, кмоль/м <sup>3</sup>	<i>D</i> ·10 <sup>9</sup> , м <sup>2</sup> /с	Растворимое вещество	<i>t</i> , °С	Конц. р-ра, кмоль/м <sup>3</sup>	<i>D</i> ·10 <sup>9</sup> , м <sup>2</sup> /с
Аммиак	12	1.0	1.64	Медный купорос	17	0.10	0.45
-//-	4	3.55	1.23	-//-	-//-	0.50	0.34
Глицерин	10	0.125	0.63	-//-	-//-	0.95	0.27
-//-	-//-	0,875	0.40	Натрий хлористый	15	0.02	1.09
-//-	-//-	1.75	0.35	-//-	-//-	0.1	1.09
Калий хлористый	25	0.02	1.95	-//-	-//-	0.9	1.12
-//-	18,5	1.0	1.61	-//-	-//-	3.9	1.18
-//-	-//-	2.0	1.73	Сахар тростниковый	18,5	0.30	0.36
Кальций хлористый	9	0.29	0.79	-//-	-//-	0.97	0.28
-//-	-//-	0.37	1.09	-//-	-//-	1.97	0.50
-//-	-//-	1.5	0.84	Серебро азотнокислое	12	0.02	1.19
Кислота азотная	19,5	0.10	2.4	-//-	-//-	0.10	1.13
-//-	-//-	0.90	2.62	-//-	-//-	0.90	1.02
-//-	-//-	3.90	2.85	-//-	-//-	3.9	0.61
Кислота серная	18	0.35	1.53	Спирт этиловый	11	0.05	0.84
-//-	-//-	2.85	1.85	-//-	-//-	0.25	0.8
-//-	-//-	4.85	2.20	-//-	-//-	3.75	0.52
Кислота соляная	19,2	0.10	2.56				
-//-	-//-	0.90	3.04				
-//-	-//-	3.20	4.5				



Зависимость коэффициента диффузии от температуры для твердых тел в простейшем случае выражается законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_\mu T}\right)$$

Диффундирующее вещество	Диффузионная среда	$D_0 \cdot 10^4$ , м <sup>2</sup> /с	$\frac{E_a}{R_\mu}$ , К
Углерод	$\alpha$ -железо	$2 \cdot 10^{-2}$	10050
-//-	$\gamma$ -железо	$1.9 \cdot 10^{-3}$	14150
Медь	Железо	3,0	30500
-//-	Никель	$1.01 \cdot 10^{-3}$	17750
-//-	Серебро	$5.9 \cdot 10^{-5}$	12400
Железо	Медь	$1.6 \cdot 10^6$	46510
Водород Н <sub>2</sub>	$\alpha$ -железо	$2.2 \cdot 10^{-3}$	1450
Азот N <sub>2</sub>	-//-	$6.6 \cdot 10^{-3}$	9300
Золото	Золото	9.2	31450
Серебро	Серебро	0.9	23000
Свинец	Свинец	6.6	14000
$\gamma$ -железо	$\gamma$ -железо	0.7	340

$$\rho = \sum_i \rho_i;$$

$$\vec{w} = \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \vec{w}_i = \frac{1}{\rho} \sum_i \vec{J}_i = \frac{\vec{J}}{\rho};$$

$$\vec{j}_i = \vec{J}_i - \rho_i \vec{w};$$

$$\sum_i \vec{j}_i = 0;$$

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho};$$

$$\sum_i c_i = 1;$$

Для бинарной смеси

$$\vec{j}_i = -\rho D \left[ \text{grad}(c_i) + \frac{k_{T \ ij}}{T} \text{grad}(T) + \frac{k_{p \ ij}}{p} \text{grad}(p) \right]$$

Эффект Соре (термодиффузия).

Эффект Дюфо (диффузионный термоэффект) - разность температур из-за диффузии.

Бародиффузия возникает за счет градиента полного давления.

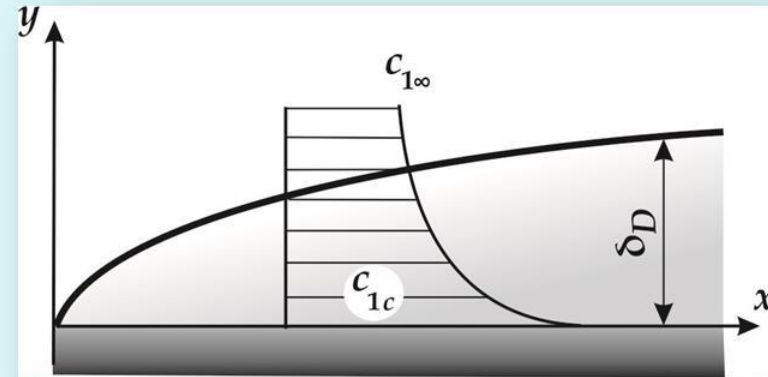
Все эффекты благодаря взаимному влиянию градиентов..., которые создают градиенты других величин.



**Конвективная диффузия.** Перенос вещества в движущейся среде обусловлен двумя различными механизмами. Наличие разности концентраций в жидкости (газе) вызывает молекулярную диффузию; кроме того, частицы вещества, растворенного в жидкости, увлекаются последней при ее движении и переносятся вместе с ней. Совокупность обоих процессов называют конвективной диффузией. Для математического описания конвективной диффузии в ламинарном потоке несжимаемой жидкости используют уравнение:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} + (\vec{w} \cdot \nabla) c_A = -\nabla \cdot \vec{j}_A$$

Этим уравнением с соответствующими условиями единственности дополняется система из уравнений энергии, движения и неразрывности, в которых вводятся соответствующие слагаемые, учитывающие перенос массы диффузией (импульс, энергия).



Граничное условие:

$$j_A = \beta_C (c_{Ac} - c_{A\infty}) = -D_{AB} \nabla c_A$$



# Закон массоотдачи А.Н. Щукарева



Щукарёв Александр Николаевич [1864—1936], советский физико-химик. Окончил Московский университет (1889). Работал там же (1891—1909). Профессор Харьковского технологического (ныне политехнический) института (с 1911). Основные работы посвящены химической кинетике и химической термодинамике, учению о растворах, термохимии и электрохимии. Исследовал критические явления в газообразно-жидких системах и в растворах. Усовершенствовал логарифмическую линейку. Сконструировал изотермический калориметр для исследования медленных тепловых процессов.

При изучении кинетики растворения твердых тел: **количества вещества, переносимого из одной фазы в другую, пропорционально разности концентраций у поверхности раздела фаз и в ядре потока воспринимающей фазы, площади поверхности фазового контакта и времени**

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = \beta(c_r - c_f)$$

$c_r$  и  $c_f$  – концентрации вещества у поверхности раздела и в ядре потока воспринимающей фазы;

$\beta$  – коэффициент массоотдачи, имеющий размерность м/с

Для установившихся процессов

$$M = \beta(c_r - c_f)F$$

## Закон массопроводности

Массопередача в система с твердой фазой - особо сложный процесс с учетом массопередачи от поверхности раздела фаз в поток жидкости, перемещение вещества в твердой фазе.

«адсорбция, сушка и выщелачивание (извлечение вещества растворителем из пор твердого тела)»

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = -K_M \text{grad}(c)$$

Коэффициент массопроводности или коэффициент «стесненной» диффузии, который можно определить по формуле Кади и Вильямса

$$K_M = D_{\text{ст}} = \frac{D}{\left[1 + m \frac{r}{R}\right]},$$

где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии,

$r$  – размер диффундирующих молекул;

$R$  – поперечный размер пор твердого тела;

$m$  – числовой коэффициент.



## Стефанов поток

Поток массы по направлению нормали к поверхности раздела фаз, обусловленный разностью давлений в газовой смеси с неоднородным распределением концентраций ее компонентов, которая возникает в результате непроницаемости поверхности раздела для части компонентов смеси.

Австрийский ученый  
И. Стефан 1882 г.

Стефанов поток:  
«1»-испаряется,  
«2» -просто диффундирует

$$j = \beta_p (p_{1c} - p_{1\infty})$$

$$j = \beta_p (p_{1c} - p_{1\infty})$$

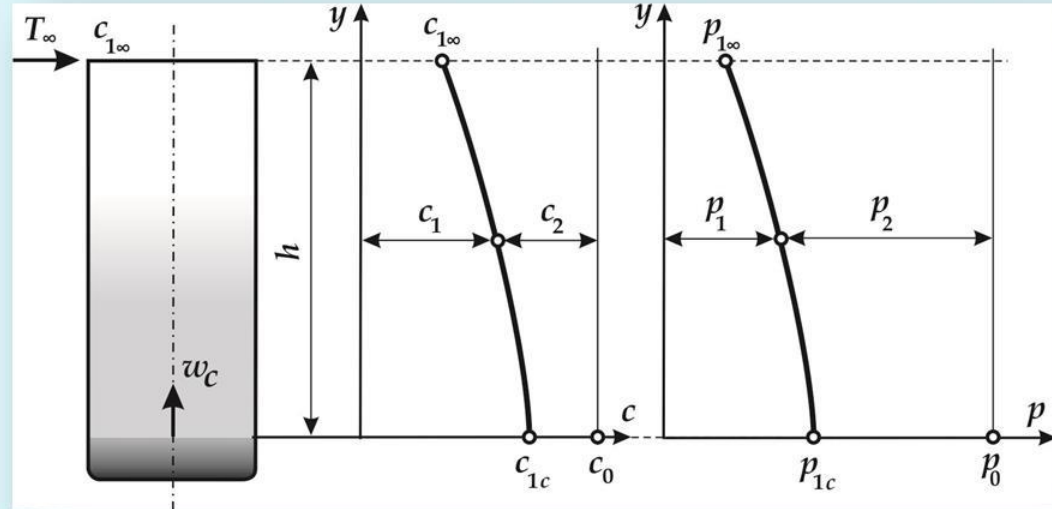


Э. Дальтон (1788 г.)

$$p = p_1 + p_2$$

Происходит компенсация потока паров  $j_1$  потоком воздуха  $j_2$  :

$$w_c = -\frac{j_2}{\rho_2} = \frac{j_1}{\rho_2} = \frac{D}{p_2} \frac{dp_1}{dy}$$



**Тройная аналогия процессов**

$$\tau = v \frac{\partial(\rho w_x)}{\partial y} \quad q = -a \frac{\partial(\rho c_p t)}{\partial y} \quad j_i = -D \frac{\partial(\rho_i)}{\partial y}$$

Анализ методами теории подобия уравнения конвективной диффузии позволяет получить

Критерий **Нуссельта** диффузионный (число **Шервуда**):  $Nu_D = \frac{\beta \cdot L}{D} = Sh$

Критерий **Фурье** диффузионный:  $Fo_D = \frac{D \cdot \tau}{L^2}$

Критерий **Прандтля** диффузионный (число **Шмидта**):  $Pr_D = \frac{v}{D} = Sc$

Соотношение между процессами теплопроводности и диффузии - число **Льюиса**:  $Le = \frac{Pr_D}{Pr} = \frac{Sc}{Pr}$

В честь Уоррена К. Льюиса (1882—1975), первого декана химико-технологического факультета MIT. MIT - Массачусетский технологический институт (Massachusetts Institute of Technology) — университет и исследовательский центр в Кембридже (входит в состав Бостона), штат Массачусетс, США. Также известен как Массачусетский институт технологий (МИТ) и Массачусетский технологический университет. Одно из самых престижных технических учебных заведений США и мира.

Критерий **Грасгофа** диффузионный:  $Gr_D = \frac{g \cdot L^3}{v^2} \frac{|\rho_{1c} - \rho_{1\infty}|}{\rho} = \frac{g \cdot L^3}{v^2} \frac{|\Delta\rho|}{\rho}$

$$Nu_D = Sh = f(Re, Gr, Pr_D, Fo_D, \dots)$$

$$Sh = const Re^n Sc^m$$

1. Граничные условия полей температур и концентраций подобны (в частности неизменные значения граничных температур и концентраций);
2. Поперечный поток имеет столь малую интенсивность, что не искажает гидродинамическую картину течения смеси

$$C \text{ везде по полю} \leq 0.1 :$$

проницаемость поверхности

$$b = \frac{|j|}{0.5 \cdot c_{f0} \cdot \rho_{\infty} \cdot w_{\infty}^2} \leq 0.1 ;$$

$$c_{f0} = \frac{\tau_c}{\rho w_{\infty}^2 / 2} \text{ -- коэффициент трения}$$

3. Температурные перепады настолько малы, что изменение физических свойств с температурой несущественно.

При выполнении условий уравнения совпадают:

$$Nu = f(Re, Gr, Pr, Fo, \dots)$$

$$Nu_D = Sh = f(Re, Gr, Pr_D, Fo_D, \dots)$$



Простейшим примером конвективной диффузии может служить решение уравнения для случая массоотдачи от пластины к продольному потоку несжимаемой жидкости. При ламинарном пограничном слое теоретическое решение легко преобразовать к виду

$$\delta_D \sim \frac{\delta}{Sc^{1/3}} \quad \frac{\delta_D}{x} = \frac{4.64}{\sqrt{Re} \sqrt[3]{Sc}} \quad Sh_x = 0.332 Re_x^{1/2} Sc^{1/3}$$

При турбулентном пограничном слое

$$Sh_{жx} = 0.0296 Re_{жx}^{0.8} Sc_{ж}^{0.43}$$

### Аналогия тепло- и массообменных процессов

В смесях газов  $Pr$  и  $Pr_D (Sc)$  близки отсюда при одном и том же значении критерия  $Re$

$$Nu \approx Sh \quad \frac{\alpha L}{\lambda} = \frac{\beta L}{D} \Rightarrow \beta = \frac{\alpha D}{\lambda}$$

Соотношение Льюиса:  $D \approx a = \frac{\lambda}{c_p \rho} \Rightarrow \beta = \frac{\alpha}{c_p \rho}$

Тройная аналогия: 
$$\frac{t - t_\infty}{t_c - t_\infty} = \frac{c_A - c_{A\infty}}{c_{Ac} - c_{A\infty}} = -\frac{w_x - w_\infty}{w_\infty}$$

После  
дифференцирования  
и граничных условий

$$\tau_c = \nu \frac{\partial(\rho w_x)}{\partial y}$$

$$q_c = -a \frac{\partial(\rho c_p t)}{\partial y}$$

$$j_{ci} = -D \frac{\partial(\rho_i)}{\partial y}$$

$$\frac{q_c}{\lambda(t_c - t_\infty)} = \frac{j_{ci}}{\rho D(c_{ic} - c_{i\infty})} = \frac{\tau_c}{\mu w_\infty}$$

$$St = \frac{\alpha}{\rho c_p w_\infty} = \frac{q_c}{\rho c_p w_\infty (t_c - t_\infty)}$$

$$St_D = \frac{\beta}{\rho w_\infty} = \frac{j_{ic}}{\rho w_\infty (c_{ic} - c_{i\infty})}$$

$$c_{f0} = \frac{\tau_c}{\rho w_\infty^2 / 2} \text{ — коэффициент трения}$$

Для  $Le = \frac{Pr_D}{Pr} = \frac{Sc}{Pr} \approx 1$



$$St = St_D = \frac{c_{f0}}{2}$$