ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том I *1967* *№ 1*

УДК 532.3266.021.3

О МАССООБМЕНЕ В ПЛЕНКЕ ЖИДКОСТИ ПРИ ВОЛНООБРАЗОВАНИИ

Л. П. ХОЛПАНОВ, В. Я. ШКАДОВ, В. А. МАЛЮСОВ, Н. М. ЖАВОРОНКОВ

На электронно-вычислительной машине решено уравнение конвективной диффузии, являющееся теоретической основой процесса массообмена при волнообразовании. Рассмотрены два механизма массообмена: полное перемешивание жидкости по длине волны и непрерывный рост диффузионного потока по длине трубки. Для обоих случаев получены теоретические выражения. Результаты сопоставления теории с опытом дают возможность утверждать, что при пленочном массообмене имеет место частичное перемешивание жидкости.

Массообмен в тонкой пленке жидкости изучался в ряде работ [1—7]. Представляет интерес теоретическое исследование волнового течения тонких слоев пленок, проведенное в работе [8]. Как следует из этой работы, при волновом течении жидкости в седловине волн скорость некоторых слоев принимает отрицательное значение. На основании этого было сделано предположение, что в седловинах волн существуют вихри, периодически повторяющиеся по длине трубки [9]. Естественно, что эти вихри приводят к перемешиванию жидкости. Тогда плотность диффузионного потока будет меняться как по длине волны, так и по длине трубки.

Если предположить, что в седловинах волн имеет место полное перемешивание раствора, то механизм переноса вещества при волновом режиме можно представить в виде следующей модели. От некоторой точки в седловине волны с концентрацией c_p на межфазной поверхности начинает развиваться диффузионный слой. Под диффузионным слоем будем понимать то расстояние от поверхности раздела фаз, на котором концентрация распределяемого вещества отличается на 1% от концентрации в ядре потока. По толщине пленки концентрация распределяемого вещества на некотором начальном участке, равном длине волны, меняется от c_p на межфазной границе до нуля, на границе диффузионного слоя δ. В конце этого участка вследствие существования вихрей происходит полное перемешивание жидкости. В результате этого концентрация распределяемого вещества выравнивается по толщине пленки и становится равной c^1. Таким образом, концентрация на границе диффузионного слоя меняется от 0 при $x = 0$ до c^1 при $x = \lambda$, где λ — длина волны. На последующем участке, также равном длине волны, опять происходит рост диффузионного слоя, но с той разницей, что концентрация на его границе становится равной c^1. Поэтому на втором участке необходимо решать задачу с граничными условиями $c = c_p$ на поверхности раздела и $c = c^1$ на границе диффузионного слоя. Решение, полученное с этими граничными условиями, качественно не изменится от решения, найденного на первом участке. Однако количество вещества, перешедшего из газа в жидкость на втором участке, будет несколько меньше, чем на первом, за счет уменьшения движущей силы процесса, т. е. $\Delta c = c_p - 0 > c_p - c^1$.

Количество вещества Q, перешедшего из газовой фазы в жидкую на длине волны, равнс

$$Q = \beta_ж \Delta c \pi d \int_0^\lambda ds, \tag{1}$$

где $\beta_ж$ — коэффициент массоотдачи, d — диаметр трубки, ds — элемент поверхности. С другой стороны, это количество вещества будет

$$Q = \pi d \int_0^\lambda j_\lambda \, ds, \tag{2}$$

где j_λ — плотность диффузионного потока на длине волны. Откуда

$$\beta_ж = \frac{\int_0^\lambda j_\lambda \, ds}{\Delta c \int_0^\lambda ds}. \tag{3}$$

Таким образом, в случае полного перемешивания в седловинах волн задача сводится к определению величины диффузионного слоя на расстоянии вдоль поверхности массообмена, равном первой длине волны. Эту величину определим из решения уравнения конвективной диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \tag{4}$$

с граничными условиями

$$c = c_p \text{ при } y = y_{гр} = a_0[1 + \alpha \sin n(x - \omega t)], \tag{5}$$

$$c = 0 \text{ при } y \to 0 \text{ (вдали от поверхности раздела)}. \tag{6}$$

В уравнении (4) v_x, v_y являются функциями x, y, t. При параболическом распределении скорости в пленке значение v_x равно [9]

$$v_x = 3\bar{v}\left(\frac{y}{a} - \frac{y^2}{2a^2}\right), \tag{7}$$

где

$$\bar{v} = \omega + \frac{v_0 - \omega}{1 + \alpha \sin n(x - \omega t)}, \qquad a = a_0[1 + \alpha \sin n(x - \omega t)],$$

a_0 — средняя толщина пленки, $\omega = v_0 z$ — фазовая скорость, $n = 2\pi/\lambda$ — волновое число, v_0 — средняя скорость жидкости. Если известна компонента скорости v_x, то значение v_y определяется из условия неразрывности

$$v_y = -\int_0^y \frac{dv_x}{dx} dy. \tag{8}$$

При решении уравнения (4) значение составляющих скорости v_x и v_y возьмем на поверхности раздела, т. е. при $y = y_{гр}$. Это оправдано тем, что процесс переноса осуществляется в диффузионном слое, непосредственно примыкающем к поверхности раздела. Подставляя значения v_x и v_y при $y = y_{гр}$ в уравнение (4), получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{3}{2} v_0 \left[z + \frac{1 - z}{1 + \alpha \sin n(x - \omega t)}\right] \frac{\partial c}{\partial x} + \alpha n a_0 v_0 \cos n(x - \omega t) \times$$
$$\times \left[0{,}5z + 1{,}5 \frac{1 - z}{1 + \alpha \sin n(x - \omega t)}\right] \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{9}$$

Переходя к новым переменным $\eta = y - y_{\text{гр}}$, $\xi = n(x - \omega t)$, $x = x_1$, приведем уравнение (9) к виду

$$(1 + \alpha \sin \xi) \varkappa \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} - \frac{\partial c}{\partial \xi}(d + e \sin \xi) - \frac{\partial c}{\partial x_1}(g + h \sin \xi) = 0, \qquad (10)$$

где

$$\varkappa = D / v_0 n,\ e = 0{,}5 z\alpha,\ d = 1{,}5 - z,\ g = 1{,}5 / n,\ h = 1{,}5 z\alpha / n.$$

Будем искать решение уравнения (10) в виде ряда Фурье

$$c = c_0(\eta, x) + c_{10}(\eta, x) \sin \xi + c_{11}(\eta, x) \cos \xi + c_{20}(\eta, x) \sin 2\xi + \\ + c_{21}(\eta, x) \cos 2\xi + \ldots \qquad (11)$$

Для коэффициентов ряда Фурье с низшей гармоникой получим систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} &\varkappa \ddot{c}_0 + \frac{\varkappa\alpha}{2}\ddot{c}_{11} + \frac{e}{2}c_{11} - g\frac{\partial c_0}{\partial x} - \frac{1}{2}h\frac{\partial c_{10}}{\partial x} = 0,\\ &\varkappa\alpha\ddot{c}_0 + \varkappa\ddot{c}_{10} + dc_{11} - h\frac{\partial c_0}{\partial x} - g\frac{\partial c_{10}}{\partial x} = 0,\\ &\varkappa\ddot{c}_{11} - dc_{10} - g\frac{\partial c_{11}}{\partial x} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Решим эту систему методом интегральных соотношений [10]. В этом случае коэффициенты ряда Фурье ищем в виде полиномов

$$c_0 = c_{01} + c_{02}\frac{\eta}{\delta} + c_{03}\frac{\eta^2}{\delta^2} + c_{04}\frac{\eta^3}{\delta^3},$$

$$c_{10} = c_{101} + c_{102}\frac{\eta}{\delta} + c_{103}\frac{\eta^2}{\delta^2} + c_{104}\frac{\eta^3}{\delta^3},$$

$$c_{11} = c_{111} + c_{112}\frac{\eta}{\delta} + c_{113}\frac{\eta^2}{\delta^2} + c_{114}\frac{\eta^3}{\delta^3},$$

в которых коэффициенты c_{ij} и δ являются функциями x. Граничные условия (5) и (6) в новых переменных запишутся

$$\left.\begin{aligned} &\text{при } \eta = 0 \quad c_0 = c_p \text{ и } c_{10} = c_{11} = 0,\\ &\text{при } \eta = -\delta \quad c_0 = 0 \quad \text{и } c_{10} = c_{11} = 0 \end{aligned}\right\}. \qquad (13)$$

Для гладкости функций c_{ij} потребуем, чтобы $\eta = -\delta$,

$$\partial c_i / \partial \eta = \partial^2 c_i / \partial \eta^2 = 0, \text{ где } i = 0, 10, 11.$$

Проинтегрируем каждое уравнение системы (12) по η от 0 до $-\delta$. После несложных преобразований получим систему нелинейных дифференциальных уравнений относительно $\Delta = \delta^2(x)$:

$$\left.\begin{aligned} &-3\varkappa - \bar{c}_{102}\frac{\varkappa\alpha}{\Delta} + \frac{e}{24}\bar{c}_{112}\Delta + \frac{g}{8}\frac{d\Delta}{dx} - \frac{h}{24}\left(\Delta\frac{d\bar{c}_{102}}{dx} + \frac{\bar{c}_{102}}{2}\frac{d\Delta}{dx}\right) = 0,\\ &-3\varkappa\alpha - \varkappa\bar{c}_{102} + \frac{d}{12}\bar{c}_{112}\Delta + \frac{h}{8}\frac{d\Delta}{dx} - \frac{g}{12}\left(\Delta\frac{d\bar{c}_{102}}{dx} + \frac{\bar{c}_{102}}{2}\frac{d\Delta}{dx}\right) = 0,\\ &-\varkappa\bar{c}_{112} - \frac{d\bar{c}_{102}\Delta}{12} - \frac{g}{12}\left(\Delta\frac{d\bar{c}_{112}}{dx} + \frac{\bar{c}_{112}}{2}\frac{d\Delta}{dx}\right) = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

где $\bar{c}_{102} = c_{102} / c_1$, $\bar{c}_{112} = c_{112} / c_1$. Запишем нелинейную систему уравнений (14) в виде, более удобном для численного интегрирования при помощи электронной цифровой машины:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d\Delta}{dx}=F,\\
&\frac{d\bar{c}_{112}}{dx}=-\frac{F}{2\Delta}\bar{c}_{112}+\frac{12}{g\Delta}f_3,\\
&\frac{d\bar{c}_{102}}{dx}=-\frac{F}{\Delta}\left(3\frac{g}{h}+\frac{1}{2}\bar{c}_{102}\right)-\frac{24}{h-\Delta}f_1,
\end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

где

$$F=8(f_2h-2f_1g)\,/\,(h^2-2g^2),$$

$$f_1=3\varkappa+\bar{c}_{102}\frac{\varkappa\alpha}{2}-\frac{e}{24}\Delta\bar{c}_{112},$$

$$f_2=3\varkappa d+\varkappa\bar{c}_{102}-\frac{d}{12}\bar{c}_{112}\Delta,$$

$$f_3=\varkappa\bar{c}_{112}+\frac{d\Delta}{12}\bar{c}_{102}.$$

Начальное условие для $x=0$, $\Delta=0$, а для $\bar{c}_{112}$, $\bar{c}_{102}$ начальные условия находили на основании системы (15) с учетом (13) и того, что при $x=0$ $\Delta=0$. Поскольку для системы уравнений (15) имеется неопределенность при $\Delta=0$, решение начинали со значения $x\neq0$. Для этого функция Δ, c_{102}, c_{112} разлагали в ряды, причем коэффициенты рядов находили обычным способом. Полученное таким образом решение системы для сравнительно больших амплитуд волн $\alpha<\sqrt{2}\,/\,z$, где $z=1{,}5\div2{,}4$, представлено на рис. 1. На этом рисунке по оси ординат отложена функция $c(x)=\Delta\,/\,\varkappa$, а по оси абсцисс — $t=x\,/\,\lambda$. Сплошными линиями показаны результаты решения на электронной вычислительной машине. Следует, однако, сказать, что область перемешивания (в седловинах волн) по данным [9] составляет не менее 30% длины волны. Поэтому естественно, что величина диффузионного потока в этой области должна быть постоянной. С некоторым приближением считаем, что в действительности величина $\Delta\,/\,\varkappa$ в области перемешивания будет изображаться пунктирными линиями. Таким образом, с учетом сказанного выше на длине волны функция $c(x)$ выходит на величину, не зависящую от x. Эту величину обозначим через $c=c_{\text{стац}}$. С уменьшением амплитуды волны $c_{\text{стац}}$ возрастает примерно по логарифмической зависимости

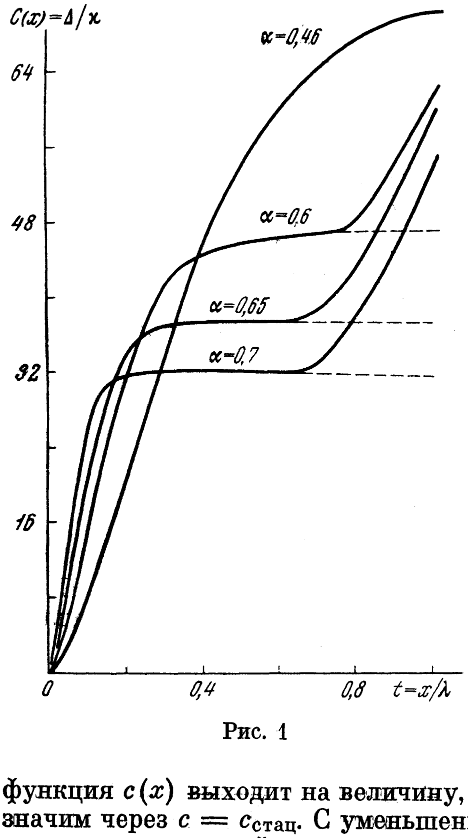

Рис. 1

$$\lg\alpha=-0{,}7\lg\frac{\Delta}{\varkappa}+0{,}91. \qquad (16)$$

Величина диффузионного слоя до $c=c_{\text{стац}}$ изменяется по закону, представленному на рис. 2.

Учитывая данные рис. 1 и 2, можно показать, что в пределах длины волны величина диффузионного слоя приближенно изменяется согласно следующему соотношению:

$$\delta(x) = \sqrt{\varkappa}\exp(1{,}5 - 0{,}7\ln\alpha)\left(1 - \exp(-a)\frac{x}{\lambda}\right)^{1/2}, \tag{17}$$

где

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{\alpha - 0{,}57}{0{,}01}\cdot 2{,}3, \qquad 0{,}6 \leqslant \alpha, \\ a &= \frac{\alpha - 0{,}27}{0{,}097}\cdot 2{,}3, \qquad 0{,}6 \geqslant \alpha. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Для определения величины плотности диффузионного потока на длине волны запишем

$$\frac{j_\lambda}{D} = \left(\frac{\partial c}{dn}\right)_{\eta=0} = \frac{\partial c}{\partial x}\cos(n\hat{}x) + \frac{\partial c}{\partial y}\cos(n\hat{}y) = \frac{\partial c}{\partial y}\cos\theta - \frac{\partial c}{\partial x}\sin\theta,$$

где $\theta = \operatorname{arctg} dy/dx$.

Переходя в выражении для диффузионного потока от переменных x, y к переменным x_1, η, ξ, получим

$$\frac{j_\lambda}{D} = \sin\theta\left(\frac{\partial c}{\partial x_1} - a_0\alpha n\cos\xi\frac{\partial c}{\partial\eta} + n\frac{\partial c}{\partial\xi}\right) - \frac{\partial c}{\partial\eta}\cos\theta. \tag{19}$$

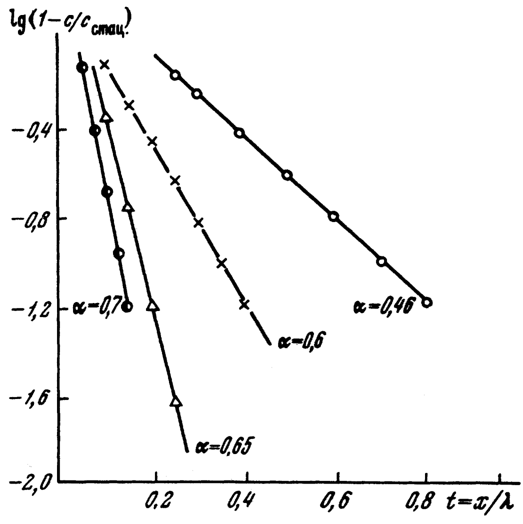

Рис. 2

Подставляя в формулу (19) вместо производных их значения после усреднения по периоду, получим соотношение

$$\frac{j_\lambda}{\Delta c} = \frac{3D}{\delta(x)}\left[1 - \left(\frac{a_0\alpha n}{2}\right)^2\right]\left[1 + \frac{3}{2}(a_0\alpha n)^2\right], \tag{20}$$

где $\delta(x)$ дано выражением (17), записанным с учетом (18). Для определения $\beta_ж$ подставим в формулу (3) значение $j_\lambda/\Delta c$ и, проинтегрировав по x от 0 до λ, получим

$$\beta_ж = 7{,}5\sqrt{\frac{Dv_0}{\lambda}}\left[1 + \frac{5}{4}(a_0\alpha n)^2\right] \times \exp(0{,}7\ln\alpha - 1{,}5)\left[1 + \frac{\ln(4 - \exp(-a))}{a}\right]. \tag{21}$$

Во всех случаях величина $\ln(4 - \exp(-a))/a$ составляет 1—2%, поэтому для простоты расчетов ее не учитывали.

Как отмечалось выше, формула (21) получена при условии существования полного перемешивания в седловинах волн.

Однако, если предположить, что перемешивание раствора отсутствует, а величина диффузионного слоя постепенно растет по всей длине трубки, то зависимость $c(x) = \Delta/\varkappa$ от числа волн $t = x/\lambda$, полученная при помощи

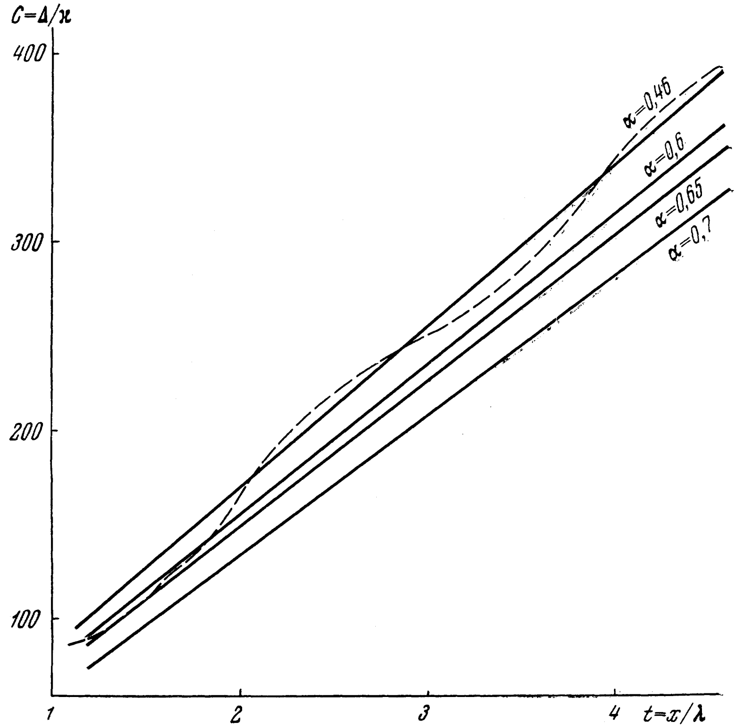

Рис. 3

электронной вычислительной машины, представляется рис. 3. Данная зависимость приближенно описывается формулой

$$c(x)=\frac{\Delta(x)}{\varkappa}=\frac{(1{,}6-\alpha^2)}{0{,}017}\frac{x}{\lambda}, \qquad (22)$$

откуда величина диффузионного слоя равна

$$\delta(x)=\sqrt{\frac{1{,}6-\alpha^2}{0{,}034\pi}}\sqrt{\frac{Dx}{v_0}}. \qquad (23)$$

В этом случае баланс вещества для всей длины трубки можно составить следующим образом:

$$\beta_{ж}\Delta c\pi d\int_0^l ds=\pi d\int_0^l j_l ds, \qquad (24)$$

откуда

$$\beta_{ж}=\frac{\int_0^l \frac{j_l\,ds}{\Delta c}}{\int_0^l ds}. \qquad (25)$$

Подставляя в эту формулу значение диффузионного потока (20) и учитывая выражение (23), получим

$$\beta_{ж}=\frac{1{,}96}{\sqrt{1{,}6-\alpha^2}}\left[1+\frac{5}{4}(a_0\alpha n)^2\right]\sqrt{\frac{Dv_0}{l}}. \qquad (26)$$

Абсорбция CO_2 водой в трубке при восходящем и нисходящем режимах [11]

Режимы	*Re*	$a_0 \cdot 10^{-2}$, *см*	$U_{газа}$, *м/сек*	λ (по Капице) *мм*	α	*d*, *см*	*l*, *м*	$\beta_ж$*	$\beta_ж$**	$\beta_ж$***
Восходящий	20	2,3	21,6	5	0,6	1,66	0,4	0,66	0,145	0,35
То же	50	2,77	21,6	3,8	0,6	1,66	0,4	1,12	0,21	0,68
»	86,8	3	24	2,5	0,6	1,05	0,4	1,60	0,306	0,95
Нисходящий	53	2	17	1,71	0,46	1,66	0,4	1,41	0,1	0,84
То же	95	2,4	17	1,22	0,46	1,66	0,4	2,42	0,139	1,04

* Рассчитано по формуле (21).
** Рассчитано по формуле (26).
*** Рассчитано по экспериментальным данным.

Результаты расчета по формулам (21) и (26) представлены в таблице. Легко заметить, что величины, полученные при расчете по формуле (21) для случая полного перемешивания, только в два раза превышают экспериментальные данные, в то время как расчет по формуле (26) для случая отсутствия перемешивания и непрерывного прорастания диффузионного слоя дает заниженные значения $\beta_ж$ по сравнению с экспериментом.

Поэтому можно предполагать, что в процессе течения пленки действительно имеет место частичное перемешивание жидкости в седловинах волн.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Hatta, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **35**, 559B (1932).
2. В. В. Вязовов, Ж. техн. физ., **10**, № 18, 1519 (1940).
3. В. В. Вязов, Ж. хим. пром., **17**, № 12, 14 (1940).
4. R. Higbie, Trans. Amer. Inst. Chem Engrs, **31**, 365 (1935).
5. D. W. Yan, Krevelen, P. J. Hoftijzer, Recueil trav. chim., 68, 221 (1949).
6. М. Е. Позин, Ж. прикл. химии, **20**, 3, 205 (1947); **21**, 1, 58 (1948).
7. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, М., 1959.
8. П. Л. Капица, Ж. эксперим. и теор. физ., **18**, 3 (1948).
9. S. Portalski, Chem. Engng Sci., 18, 787 (1963).
10. С. М. Тарг, Основные задачи теории ламинарных течений. Гостехиздат, М., 1951.
11. Б. И. Конобеев, В. А. Малюсов, Н. М. Жаворонков, Хим. пром., № 7, 475 (1961).

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступила в редакцию 20 августа 1966 г.