

УДК 66.061

ТЕПЛОМАСООБМІН ПІДЧАС ВЗАЄМОДІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА З РІДКИМ РЕАГЕНТОМ

Гумницький Я. М., д. т. н., професор, Атаманюк В. М., д. т. н., проф., Симак Д. М.,
к. т. н., Данилюк О. М., аспірант
Національний університет "Львівська політехніка"

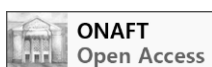
HEATMASS-TRANSFER DURING INTERACTION OF A SOLID WITH LIQUID REAGENTS

Gumnitsky Y. M., DSc., professor, Atamaniuk V. M., DSc., professor, Symak D. M., PhD,
Danyliuk O. M., graduate student
National University "Lviv Politechnika"

Copyright © 2017 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Анотація. Розглядається взаємодія твердого тіла з рідким реагентом, що супроводжується значним тепловим ефектом. Тепло хімічної взаємодії виділяється на поверхні розділу фаз і поширюється теплопровідністю у твердому тілі та конвективним теплообміном у рідині. Теоретично визначено температури поверхні твердого тіла, розподіл температур у рідині та твердому тілі, визначено характеристики потоків теплоти до твердої фази та до рідини. Встановлено аналогію між процесом масовіддачі та процесом тепловіддачі. В області значень концентрації нітратної кислоти визначено значення коефіцієнта масовіддачі для різних значень концентрацій. Проаналізовано вплив утворення бульбашок на пограничний дифузійний шар рідини. Досліджено, що зародження, ріст та відрив бульбашок газу від поверхні твердого тіла безпосередньо діє на пограничний дифузійний шар рідини, викликаючи його переміщення, а під час відриву бульбашок зумовлюючи його руйнування. Встановлено також, що відрив бульбашок від поверхні сприяє підведенню свіжого реагента з об'єму рідини замість рідини на поверхні частинки, концентрація якої наближається до нуля. Створено умови, за яких зростання концентрацій збільшує утворення бульбашок, що приводить до зростання коефіцієнта масовіддачі. Аналогічна картина спостерігалася під час кипіння рідини, коли збільшення пароутворення викликає зростання коефіцієнта тепловіддачі. Наведено математичну модель процесу тепло-масообміну під час цієї взаємодії. Основу моделі складає диференціальне рівняння теплопровідності з відповідними початковими та граничними умовами. З метою представлення результатів розрахунків у безрозмірній формі введено параметр, що має розмірність температури. Визначено розподіл температур у твердому тілі та на поверхні взаємодії. Температура поверхні впливає на фізико-хімічні властивості системи у зоні взаємодії. Встановлено зв'язок між коефіцієнтами масовіддачі та тепловіддачі, що базується на спільній гідродинаміці. Співставлено розрахункові значення температур та експериментальні результати, які підтверджують теоретично визначені температури у зоні взаємодії твердого тіла з рідким реагентом.

Abstract. We consider the interaction of a solid with a liquid reagent, accompanied by a significant thermal effect. Heat of chemical interaction is released at the interface and applies by heat conduction in a solid and by convective heat transfer fluid. Solid surface temperature, the temperature distribution in the liquid and solids, flow characteristics specified heat to the solid phase and the liquid is defined theoretically. An analogy between the mass transfer process and process heat is established. In the nitric acid concentration values of defined mass transfer coefficient for different values of concentration are defined. The influence of the formation of bubbles on the boundary layer diffusion liquid is analysed. Investigated that the birth, growth and lead bubbles of gas from a solid surface acts directly on the boundary diffusion layer liquid, causing its movement, and during separation bubbles causing its destruction. It was also established that lead bubbles from the surface contributes to summing fresh reagent with the volume of fluid instead of liquid on the surface of the particles whose concentration is close to zero. The conditions at which concentrations of growth increases the formation of bubbles, leading to a growth factor mass transfer are created. A similar pattern was observed in the boiling liquid, while increasing evaporation caused an increase in heat transfer coefficient. The mathematical model of heat and mass transfer during this interaction is presented. The basis of the model is a differential equation of thermal conductivity with appropriate initial and boundary conditions. In order to present the results of calculations in a dimensionless form was put option that has the dimension of temperature. The temperature distribution in a solid and on the surface of interaction was deter-

mined. The surface temperature affects the physical and chemical properties of the system in the area of interaction. The relationship based on a common hydrodynamics between the mass-transfer coefficient and heat-transfer coefficient was determined. Temperatures calculated values and are compared to experimental results that confirm the theoretical determined temperature zone of interaction of a solid body with liquid reagent.

Ключові слова: хімічна взаємодія, теплообмін, масообмін, температура поверхні.

Keywords: chemical interaction, heat-transfer, mass-transfer, temperature of the surface.

Вступ. Процеси тепло- та масообміну у системі тверде тіло – рідина широко використовуються у хімічних, харчових, гідрометалургійних, фармацевтичних та природоохоронних технологіях. До цих процесів належить розчинення, екстрагування з твердої фази, адсорбція, кристалізація, іонний обмін. Предметом розгляду є розчинення, яке, у свою чергу, поділяється на фізичне і хімічне, які можуть протікати у дифузійній, кінетичній чи змішаній області. Кожний процес розчинення супроводжується додатним або від'ємним тепловим ефектом. Теплота взаємодії виділяється на поверхні твердого тіла, де має максимальне значення. Відповідно усі фізико-хімічні параметри системи (густина, в'язкість, теплові та дифузійні параметри) значно відрізняються від ядра рідинного потоку. Тепло реакції з поверхні твердого тіла розповсюджується теплопровідністю у тверде тіло та конвекцією у рідинний розчин. Завдання полягає у теоретичному визначенні температури поверхні твердого тіла, розподілу температур у рідині та твердому тілі, визначенні потоків теплоти до твердої фази та до рідини. Робота відповідає науковому напрямі кафедр хімічної інженерії та екології і збалансованого природокористування.

Аналіз літературних джерел та формулювання проблеми. Процесу розчинення присвячено ряд публікацій як іноземних авторів [1], так і вітчизняних, у зв'язку з широким застосуванням методу. Теорія та практика цього процесу для ізотермічних умов достатньо добре опрацьована [2]. Ця теорія узгоджується із іншими масообмінними процесами, разом із цим володіючи рядом специфічних особливостей, наприклад, зникненням твердої фази у процесі розчинення, виділенням нерозчинних чи газоподібних продуктів, особливо під час хімічного розчинення [3]. Дифузійно контрольоване хімічне розчинення характеризується значними тепловими ефектами. Тепло виділяється на поверхні твердої фази і поширюється теплопровідністю у твердому тілі та конвекцією у рідинному середовищі. Створюються нестационарні процеси тепло- і масообміну. Врахування однакової гідродинаміки приводить до аналогій між цими двома процесами [4, 5]. Наявність інтенсивного перемішування [9] приводить до створення ефекту ізотропної турбулентності, яка носить локальний характер [6]. Даний метод рекомендований для теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі. Створення умов хімічного розчинення з виділенням газоподібних продуктів може бути здійснено методом вакуумування системи, коли умови на границі контакту фаз визначаються газовою або паровою фазами [7]. Теплові явища під час здійснення масообміну в системі рідина – тверде тіло визначаються законами теплових процесів, наведених у [8].

Теоретична частина. Процеси розчинення твердого тіла, що протікають у дифузійній області, визначаються в основному законами молекулярної та конвективної дифузії. У той же час кожна взаємодія супроводжується певним тепловим ефектом, причому його значення можуть приймати додатні або від'ємні значення. У випадку незначних теплових ефектів виділенням теплоти можна знехтувати, а температуру оцінювати за середнім значенням. Разом з цим, у багатьох випадках цим ефектом знехтувати неможливо. Відзначимо особливості такого тепло-масообміну:

- ✓ джерело тепла знаходиться на поверхні взаємодії;
- ✓ потужність джерела тепла визначається тепловим ефектом та коефіцієнтом масовіддачі;
- ✓ масообмін нерозривно зв'язаний з теплообміном;
- ✓ теплота відводиться теплопровідністю у тверде тіло та конвекцією у розчин;
- ✓ у зоні взаємодії підтримується найвища температура, що впливає на фізико-хімічні властивості.

У першому наближенні можна прийняти, що коефіцієнт масовіддачі β змінює своє значення у залежності від температури T згідно з лінійним законом

$$\beta = \beta_0(1 + \sigma T_n), \quad (1)$$

де β_0 – коефіцієнт масовіддачі за початкової температури; σ – коефіцієнт пропорційності.

Кількість тепла Q , що виділяється на одиниці поверхні за одиницю часу, дорівнює

$$Q = \beta_0(1 + \sigma T_n) C_R Q_R, \quad (2)$$

де C_R – концентрація; Q_R – тепловий ефект взаємодії.

Схему розподілу температур у твердому тілі та у рідинному середовищі зображено на рис.1. Враховуючи поверхневу взаємодію, найвища температура спостерігається на поверхні сферичного твердого тіла, значно змінюючи усі фізико-хімічні характеристики, які використовуються під час розрахункових визна-

чень коефіцієнтів тепловіддачі та масовіддачі, а також коефіцієнтів дифузії. На рис.1 позначено температури, пояснення яких наводяться у тексті.

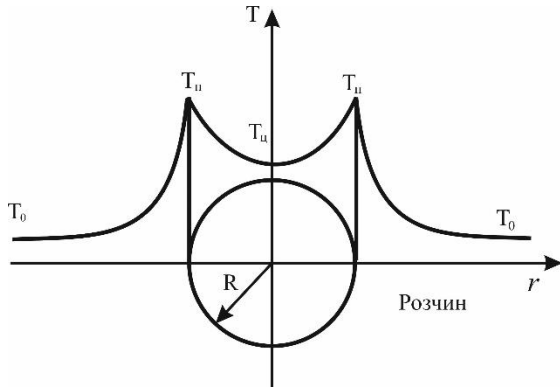


Рис. 1. Схема розподілу температур у твердому тілі та рідинному реагенті під час їх взаємодії, що супроводжується значним тепловим ефектом.

Поширення тепла у твердому тілі для тіл сферичної форми визначається диференціальним рівнянням теплопровідності [8]:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad \tau > 0; \quad 0 < r < R \quad (3)$$

У залежності (3) T – температура; r – плинний радіус; R – радіус твердої частинки; a – коефіцієнт теплопровідності.

Гранична умова визначається розподілом тепла, що виділяється на поверхні (2), яке розподіляється між розчином та твердою частинкою

$$\beta_0 (1 + \sigma T_n) C_R Q_R = \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_n + \alpha (T_n - T_1), \quad (4)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності твердого тіла; α – коефіцієнт тепловіддачі; T_n , T_1 – температура поверхні твердого тіла та температура рідинного середовища.

Початкові умови для даного випадку взаємодії будуть рівні

$$T(r, \tau = 0) = T_0; \quad T_1(\tau) = T_0. \quad (5)$$

Введемо безрозмірні параметри:

$$\varphi = \frac{r}{R} - \text{безрозмірний радіус}; \quad Fo = \frac{a \tau}{R^2} - \text{число Фур'є}; \quad Bi = \frac{\alpha R}{\lambda} - \text{число Біо};$$

$$T^* = \frac{\beta_0 C_R Q_R R}{\lambda} - \text{параметр, що має розмірність температури.}$$

Таким чином, задача формулюється у виді диференціального рівняння з граничними та початковими умовами, записана у безрозмірній формі

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial T}{\partial \varphi}, \\ Bi(T_n - T_0) + \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = T^* (1 + \sigma T_n), \\ T(\varphi, 0) = T_0; \quad T_1(Fo) = 0, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Задача (6) вирішувалась методом, оснований на перетворенні Лапласа. Рішення складається із нульового кореня та інших коренів характеристичного рівняння, яке для даного випадку, коли об'єм рідинної фази приймався великим, має вид

$$\operatorname{tg} \mu = - \frac{\mu}{Bi - T^* \sigma - 1}. \quad (7)$$

Розподіл температур у твердому тілі на основі рішення задачі (6) має вид

$$\frac{T - T_0}{T^* (1 + \sigma T_0)} = \frac{1}{Bi - T^* \sigma} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1 - Bi + T^* \sigma)}{[\mu_n^2 + (1 - Bi + T^* \sigma)(T^* \sigma - Bi)] \cos \mu_n} \frac{\sin \mu_n \varphi}{\mu_n \varphi} e^{-\mu_n^2 Fo}. \quad (8)$$

У випадку, коли коефіцієнт масовіддачі β змінюється незначно, рішення (8) спрощується і його можна записати наступним чином

$$\frac{T - T_0}{T^*} = \frac{1}{Bi} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(Bi - 1)}{[\mu_n^2 + Bi(Bi - 1)] \cos \mu_n} \frac{\sin \mu_n \varphi}{\mu_n \varphi} e^{-\mu_n^2 Fo}. \quad (9)$$

Рішення (9) дозволяє теоретично визначити температуру у центрі кулястої частинки, що дозволяє експериментально перевірити теоретичне рішення та допущення незначної зміни коефіцієнта масовіддачі у рідинній фазі. У центрі кулі значення $\varphi = 0$, а

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{\sin \mu_n \varphi}{\mu_n \varphi} = 1,$$

тому рішення для $T = T_u$ буде рівним

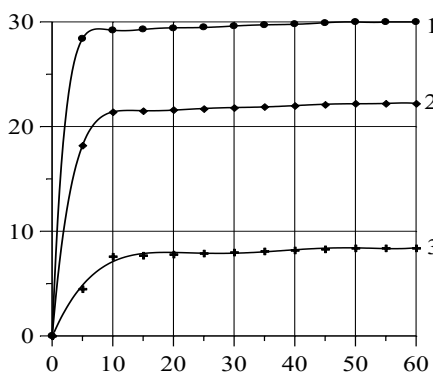
$$\frac{T_u - T_0}{T^*} = \frac{1}{Bi} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(Bi - 1)}{[\mu_n^2 + Bi(Bi - 1)] \cos \mu_n} e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (10)$$

Експериментальна частина. Суть експерименту полягала у тому, що хімічному розчиненню підлягала частинка магнію в нітратній кислоті. Дана реакція лімітується не хімічною кінетикою, а належить до контрольованих дифузійно. Тепловий ефект цієї взаємодії складає 19385 кДж/кгMg, або 3740 кДж/кгHNO₃. Встановлено аналогію між процесом масовіддачі та процесом тепловіддачі. В області значень концентрації нітратної кислоти 5 – 60 кг/м³ нами визначалось значення коефіцієнта масовіддачі β для різних значень концентрацій. До особливостей цього процесу належить віднести наявність газової фази, що виділяється під час протікання реакції. Зародження, ріст та відрив бульбашок газу від поверхні твердого тіла безпосередньо діє на пограничний дифузійний шар рідини, викликаючи його переміщення, а під час відриву бульбашок здійснюючи його руйнування.

Відрив бульбашок від поверхні сприяє підведенню свіжого реагента з об'єму рідини замість рідини на поверхні частинки, концентрація якої наближається до нуля. Створюється ситуація, за якої зростання концентрацій збільшує утворення бульбашок, що приводить до зростання коефіцієнта масовіддачі. Аналогічна картина спостерігається під час кипіння рідини, коли збільшення пароутворення викликає зростання коефіцієнта тепловіддачі.

Експерименти проводились на експериментальній установці у посуді, куди заливався розчин нітратної кислоти заданої концентрації і система термостатувалась до температури +20°C. Фіксувались температура поверхні частинки цифровим вольтметром і температура рідини скляним термометром. Великий об'єм розчину забезпечував незначне підвищення температури розчину. Коефіцієнт тепловіддачі визначався з рівняння тепловіддачі. Коефіцієнт масовіддачі визначався з рівняння масовіддачі. Втрата маси визначалась зважуванням частинки магнію через певні проміжки часу. Взаємозв'язок кінетичними коефіцієнтами масовіддачі β та тепловіддачі α встановлено на основі експериментів і відповідає

$$1 \cdot 10^{-4} < \beta < 4 \cdot 10^{-4} \text{ м/с} \\ \alpha = 750 + 1,7 \cdot 10^7 \beta. \quad (11)$$



1 – 141; 2 – 113,3; 3 – 55 кг/м³

Рис. 2. Співставлення розрахункових (суцільні лінії) та експериментальних значень температур центра кулі для концентрацій кислоти.

На рис. 2 наведено розрахункові (формула (10)) (суцільна лінія) та експериментальні заміри температури (точки) за допомогою термопар, встановленої у центрі частинки магнію для різних концентрацій нітратної кислоти.

Задовільне співпадіння розрахункових та експериментальних значень температур свідчить про можливість використання теоретичного розрахунку температури та застосування цих температур до визначення фізичних параметрів розчинення, що супроводжується значними тепловими ефектами.

Висновки.

1. Розглянуто дифузійно контрольований процес розчинення твердих тіл, який супроводжується значним тепловим ефектом у зоні взаємодії, що змінює фізико-хімічні параметри рідини у зоні взаємодії.
2. Розроблено математичну модель нестационарного процесу теплообміну з поверхневим джерелом тепла, що дозволяє визначити температури у твердому тілі та рідинному середовищі.

3. Наведено аналогію теплообміну та масообміну, яка визначається однаковою гідродинамічною обстановкою у зоні реакції.

4. Співставлені розрахункові значення температур та експериментальні результати підтверджують теоретично визначені температури у зоні взаємодії.

Література

1. The Effect of Co-solvent on the Solubility of a Sparingly Soluble Crystal of Benzoic Acid / Hudzaifah Y. H. et.al. // Procedia Engineering, 2016. Vol. 148. P. 1320-1325.
2. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия. 1977. 272 с.
3. Массоперенос в системе с твердым телом / С.В. Натареєв и др. // ТОХТ. 2015. Т. 49, №1. С. 74-78.
4. Маллик С., Гумницький Я.М. Теплоотдача при химическом кипении в условиях свободной конвекции // Инженерно-физический журнал. 1986. Т.50, № 4. С. 645-650.
5. Бабенко Ю.И., Иванов Е.В. Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы // ТОХТ. 2013. Т.47, №6. С. 624-629.
6. Analysis of dissolution kinetics based on the lokal isotropic turbulence theory / Symak D.M. et.al. // Chemistry & Chemical Technology. 2015. Vol. 9, № 4. P. 493-497.
7. Гумницький Я.М., Симак Д.М., Нагурський О.А. Розчинення твердих тіл у трифазній системі, утвореній вакуумуванням // Наук. пр. / Одес. нац. акад. харч. технологій. Одеса, В. 47, Т.1. 2015. С. 130-132.
8. Гумницький Я.М., Петрушка І.М. // Інженерна екологія. Ч. 2. В-тво. Львівської політехніки. 2016. 348 с.
9. Enhancing heat transfer in vortex generator-type multifunctional heat exchangers / Charbel H. et.al. // Applied Thermal Engineering. 2012. Vol. 38. P. 14-25.

References

1. Hudzaifah Y. H., M. Nizamuddin N. M., Shaarani, Ali W., Bawadi Abdullah, Md. Abdus Salam. (2016). The Effect of Co-solvent on the Solubility of a Sparingly Soluble Crystal of Benzoic Acid. Procedia Engineering, 1320–1325.
2. Axelrud G.A., Molchanov A.D. (1977). Dissolution of solids. Chemistry, 272.
3. Natareev S.V., Kokina N.R., Natareev O.S., Dubkova E.A. (2015). Mass transfer in a system with a solid. TOHT, 49(1), 74 – 78.
4. Mallik S., Gumnitsky Ya. M. (1986). Heat transfer during chemical boiling under conditions of free convection. Engineering and Physics Journal, 50(4), 645-650.
5. Babenko Yu. I., Ivanov E.V. (2013). Influence of non-stationary effects on the rate of dissolution of a single particle. TOHT, 47(6), 624 – 629.
6. Symak D.M., Atamaniuk V. M., Gumnitsky Ya. M. (2015). Analysis of dissolution kinetics based on the lokal isotropic turbulence theory. Chemistry & Chemical Technology, 9(4), 493–497.
7. Humnitsky Ja. M., Symak D.M., Nahursky O.A. (2015). Dissolution of solids in the three-phase system formed by vacuum. Proceedings. Odessa National Academy of Food Technologies, 47, 1, 130-132.
8. Humnitsky Ja. M., Petryshka I.M. (2016). Engineering ecology. Lviv Polytechnic National University, 2, 348.
9. Charbel H., Serge R., Daniel B., Jean-Luc H. T., Lemenand D. (2012). Hassan Peerhossaini Enhancing heat transfer in vortex generator-type multifunctional heat exchangers. Applied Thermal Engineering, 8, 14-25.

УДК 644.356

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНО-ДИFUЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У НЕРУХОМОМУ ШАРІ ДИСПЕРСНОГО МАТЕРІАЛУ В СТАТИЧНИХ ТА ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ

Сабадаш В. В., к. т. н., доцент Гумницький Я. М., д. т. н., професор
Національний університет «Львівська політехніка»

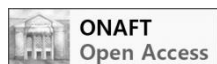
INVESTIGATION OF ADSORPTION-DIFFUSION PROCESSES IN FIXED BED OF DISPERSED MATERIAL IN STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS

V. V. Sabadash, J. M. Gumnitsky
Lviv National Polytechnic University

Copyright © 2017 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Аннотація. Представлено результати експериментальних досліджень динаміки сорбції та іонообмінного поглинання іонів купруму цеолітом у апараті колонного типу. Було проаналізовано існуючий теоретичний апарат для опису процесів адсорбції. Досліджено механізм процесу адсорбції і розроблено методи для ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям. Експериментально досліджено сорбційну ємність цеоліту щодо іонів купруму в динамічних умовах. Побудовано вихідні криві динаміки адсорбції