

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

ЛИПАТОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ДИНАМИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО ИСПАРЕНИЯ В
УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук,
профессор В.В. Дильман

Москва, 2006 г.

Оглавление

	Стр.
Введение	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1. Физико-химические основы процессов испарения, конденсации и сублимации	8
1.2. Кинетика массопереноса в процессах испарения, конденсации и сублимации	16
1.2.1. Диффузионный режим	16
1.2.2. Конвективный режим	24
1.2.2.1. Экспериментальное исследование конвекции	26
1.2.2.2. Теоретическое исследование конвекции	30
1.3. Выводы из литературного обзора и задачи исследования	43
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	44
2.1. Диффузионный режим испарения	44
2.1.1. Оценка влияния понижения температуры жидкости за счёт скрытой теплоты парообразования на процесс испарения	44
2.1.1.1. Решение совместной задачи теплообмена и диффузии при испарении однокомпонентной жидкости	44
2.1.1.2. Тепловые балансы в экспериментах по испарению жидкостей	46
2.1.2. Влияние сопротивления массопереносу в жидкой фазе на процесс испарения бинарных жидкостей	51
2.1.3. Точное и приближённое выражения концентраций в газовой фазе для компонентов бинарной смеси, испаряющейся в замкнутое пространство. Сравнение формул.	55
2.2. Расчет критического времени смены диффузионного режима испарения на конвективный	59
2.3. Расчет коэффициента конвективной диффузии	72
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	75
3.1. Изучение динамики нестационарного испарения однокомпонентных и бинарных жидкостей в замкнутом пространстве	75
3.1.1. Описание экспериментальной установки и методики проведения опытов	75
3.1.2. Обработка экспериментальных данных	79
3.1.2.1. Определение динамики процесса и коэффициентов массопереноса	79

3.1.2.2.	Определение критического времени перехода от диффузионного к конвективному режиму процесса	90
3.1.2.3.	Допущения, сделанные при обработке экспериментальных данных	92
3.1.3.	Влияние геометрических размеров парогазового пространства на динамику испарения	92
3.1.4.	Влияние движущей силы процесса на динамику испарения	94
3.1.4.1.	Изменение движущей силы за счет изменения температуры процесса	94
3.1.4.2.	Изменение движущей силы за счет предварительного насыщения газового пространства парами	96
3.2.	Изучение динамики нестационарных процессов конденсации и сублимации в замкнутом пространстве	99
3.2.1.	Описание экспериментальных установок и методик проведения экспериментов	99
3.2.2.	Обработка экспериментальных данных	102
3.3.	Точность измерения основных параметров	106
ГЛАВА 4.	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	107
ГЛАВА 5.	ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	114
	ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ	120
	Обозначения	121
	Литература	126
	Приложения	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Массоперенос в системах жидкость – пар и твёрдое тело – пар широко распространен в природе и технике. Испарение и конденсация играют основополагающую роль в круговороте воды на земле и обеспечении жизнедеятельности растений и животных. Наряду с сублимацией эти процессы широко используются в промышленной практике для очистки веществ, сушки материалов, разделения смесей, нанесения покрытий, кондиционирования воздуха. Испарительное охлаждение воды осуществляется в оборотных системах водоснабжения промышленных предприятий. Для понимания природных явлений, совершенствования существующих и создания новых технологических процессов необходимо чёткое представление механизмов процессов переноса, которые лежат в их основе. Тем не менее, в литературе часто встречаются существенные неточности при описании процесса испарения. Например, считается, что, если жидкость и парогазовая смесь неподвижны, то удаление образовавшегося пара от поверхности жидкости в газовую среду происходит в основном в результате молекулярной диффузии [1,2]. При этом не принимается во внимание известный факт [3], что, если выделить некоторый объем газа и переместить его против направления силы тяжести, то в том случае, когда перемещенное количество вещества в новом месте будет обладать плотностью меньшей, чем окружающий газ, выделенный объем будет стремиться еще более удалиться от первоначального положения. Процесс молекулярной диффузии паров теряет устойчивость даже в неподвижных средах, если молекулярная масса испаряющегося (сублимирующегося) компонента меньше, чем у контактирующего с ним газа. При некотором критическом времени возникает конвекция, заметно увеличивающая скорость испарения. В зависимости от желаемых результатов, химико-технологические процессы, в том числе и с фазовыми переходами, целесообразно, а чаще всего единственно возможно, вести либо

в диффузионном, либо в конвективном режиме. При этом возникает необходимость определения условий их гидродинамической устойчивости, а также скорости массопереноса в том или ином режиме. Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных тепловой конвекции, они ограничиваются, в основном, исследованиями устойчивости и структуры стационарных конвективных течений. Аналогичные данные для массопереноса ограничены, а исследованию развития нестационарных конвективных режимов посвящено малое количество работ. В настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо теоретические зависимости, позволяющие определять пределы устойчивости диффузионного переноса в процессах испарения, конденсации и сублимации чистых веществ, а тем более смесей, а также динамику нестационарного массопереноса в режиме концентрационной естественной конвекции. Имеющиеся соотношения носят в лучшем случае полуэмпирический характер.

Плотностная конвекция является весьма важным механизмом интенсификации молекулярного массопереноса. Задача определения величин критического времени перехода от диффузионного к конвективному режиму и определения конвективных коэффициентов переноса актуальна для процессов испарения, сублимации и конденсации, широко используемых в химической технологии.

Цель работы – экспериментальное и теоретическое изучение динамики нестационарного процесса испарения чистых жидкостей и бинарных растворов.

Постановка задачи исследования

1. Установить взаимосвязь величин молекулярных масс компонентов парогазовой смеси и механизма массопереноса в опытах при испарении однокомпонентных и бинарных систем в широком диапазоне изменения физико-химических свойств веществ.
2. Экспериментально определить критические времена бифуркации диффузионного режима (перехода к конвективному режиму). Исследовать

зависимость коэффициентов конвективной диффузии и критических времен от составов исследуемых смесей и движущей силы процесса.

3. Найти корреляции для расчета времени бифуркации диффузионного режима и расчета коэффициентов конвективной диффузии в закритической области при испарении однокомпонентных и бинарных растворов в режиме естественной конвекции.

Научная новизна

Разработаны методики экспериментального изучения нестационарных процессов испарения, конденсации и сублимации. Показано, что диффузионный механизм испарения при достижении критического времени теряет устойчивость, если молекулярная масса испаряющейся жидкости меньше, чем у контактирующего с ней газа. Обнаружено ранее не отмечавшееся синергетическое взаимодействие компонентов газовой смеси при испарении бинарной жидкости, когда молекулярная масса принимающего газа имеет промежуточное значение между молекулярными массами компонентов испаряющейся жидкости. Теоретически определены и экспериментально подтверждены критические времена, соответствующие смене диффузионного режима массопереноса в газовой фазе на конвективный. Экспериментально определены коэффициенты конвективной диффузии, и с точностью до постоянного коэффициента, одинакового для всех исследуемых систем, предложена полуэмпирическая формула, которая позволяет рассчитывать их величину в зависимости от физико-химических параметров процесса испарения.

Практическое значение

Полученные в диссертации формулы для расчета критического времени перехода к конвективному режиму нестационарного испарения и величин коэффициентов конвективной диффузии могут быть использованы для анализа процессов межфазного перехода с целью их интенсификации.

На защиту выносятся

1. Экспериментальная методика, позволяющая определять коэффициенты

массопереноса и критическое время бифуркации диффузионного режима нестационарного испарения в замкнутом пространстве в целом покоящейся среды.

2. Экспериментальные данные по динамике нестационарного испарения в замкнутое пространство.

3. Методика расчета критического времени перехода диффузионного режима массопереноса в газовой фазе к конвективному в процессах нестационарного испарения, которая может быть модифицирована также и для процессов конденсации и сублимации.

4. Методика расчета эффективных коэффициентов диффузии в конвективном режиме процесса испарения.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В большинстве массообменных процессов участвуют две или более фазы, в которых концентрации целевого компонента при равновесии различаются. При взаимодействии двух фаз, в соответствии со вторым началом термодинамики, их состояние изменяется в направлении достижения равновесия, которое характеризуется равенством температур и давлений фаз, и достигается при равенстве химических потенциалов каждого компонента в сосуществующих фазах.

При небольших скоростях массопереноса в контактирующих фазах часто используют допущение о равновесии на межфазовой границе, либо учитывают возникающее на ней сопротивление, см, например, [4]. Так или иначе, при расчёте скоростей массообмена необходимо знать равновесные составы фаз.

1.1. Физико-химические основы процессов испарения, конденсации и сублимации

Для практических расчетов, когда это возможно, надежнее использовать экспериментальные данные по парожидкостному равновесию, приводимые в справочной литературе. Ссылки на наиболее интересные источники приведены в [5, 6]. Термодинамическая теория фазовых равновесий разработана достаточно хорошо. В случае, если имеются только фрагментарные данные, используют методы, позволяющие интерполировать и экстраполировать их.

Рассмотрим жидкую смесь, которая при температуре T и давлении P находится в равновесии со смесью паров при тех же температуре и давлении. Для i -ого компонента смеси условие термодинамического равновесия задается условием

$$f_i^V = f_i^L, \quad (1.1)$$

где f – фугитивность, мм рт.ст.; индексы V – пар, L – жидкость.

Для связи f_i^V с температурой, давлением и мольной долей вводят коэффициент фугитивности Φ_i

$$\Phi_i = \frac{f_i^V}{Y_i P}, \quad (2.1)$$

где Y_i - мольная доля компонента i в газовой фазе, P – общее давление газовой фазы, мм рт.ст.

Коэффициент фугитивности может быть рассчитан на основе данных P - V - T - Y_i , описываемых уравнением состояния. Для смеси идеальных газов, а так же для газов при низком давлении $\Phi_i=1$. Для типичной смеси неполярных (слабополярных) веществ при температуре близкой к нормальной точке кипения наименее летучего компонента (или выше её), “низким” считается давление меньше нескольких атмосфер. Однако для смесей, содержащих сильно ассоциирующую карбоксильную кислоту, коэффициенты фугитивности в газовой фазе могут существенно отличаться от 1. Известно, что в бинарных смесях, содержащих чистые карбоновые кислоты или растворённые в углеводородах и воде, мономеры подвергаются частичной димеризации и даже полимеризации [7-11]. Причиной таких ассоциаций, имеющих место как в жидкой, так и в газовой фазе, является возникновение водородных связей. Если смесь содержит две карбоновые кислоты A и B , то ассоциация сопровождается образованием димеров типа A - A , B - B и A - B . Парожидкостные равновесия таких систем рассмотрены в [12].

В работе [13] приведены изобарные данные по парожидкостному равновесию для системы муравьиная кислота – вода, экспериментально определены теплоты смешения компонентов в газовой фазе, которые сравнивались с данными [14] по теплоте димеризации чистой муравьиной кислоты. Сравнение показало, что примерно 90% от теплоты смешения в газовой фазе соответствует теплоте димеризации муравьиной кислоты. Разница в теплотах максимальна в азеотропной точке, и объясняется авторами образованием ассоциатов молекул кислоты и воды. При этом считается, что образование других структур, в частности тримеров, маловероятно.

В статье [15] представлены изобарные экспериментальные данные по

парожидкостному равновесию водных растворов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот и приведён метод расчёта коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе с поправкой на ассоциацию в газовой фазе. При этом не учитывается ассоциация типа кислота – вода. Образование тримеров для муравьиной кислоты авторы [15] пренебрегали.

В нашей работе для описания динамики испарения смесей муравьиная кислота(1) – вода(2) использовались изотермические данные по парожидкостному равновесию, приведённые в [16], где для определения составов равновесных фаз использовали метод титрования [17]. Очевидно, что такие данные содержат информацию о соотношениях молекул муравьиной кислоты и воды в равновесных фазах и не учитывают явления ассоциации. Для корректировки этих данных по фазовому равновесию жидкость – пар в диссертации использованы соотношения, аналогичные [12]. Динамическое равновесие между мономерами и димерами муравьиной кислоты в газовой фазе описывается уравнениями

$$m + m \overset{K_d}{\rightleftharpoons} d \quad (3.1)$$

$$Y_1 = \frac{P_m + 2P_d}{P_m + 2P_d + P_2} \quad (4.1)$$

$$Y_m = \frac{P_m}{P} \quad (5.1)$$

$$Y_d = \frac{P_d}{P} \quad (6.1)$$

$$K_d = \frac{P_d}{P_m^2} \quad (7.1)$$

$$P = P_d + P_m + P_2, \quad (8.1)$$

где K_d – константа димеризации молекул муравьиной кислоты в газовой фазе, мм рт.ст.⁻¹; Y_1 – мольная доля молекул муравьиной кислоты в газовой фазе, моль(1)/(моль(1)+моль(2)); Y_m – мольная доля мономеров муравьиной кислоты в газовой фазе, моль(m)/(моль(m)+моль(d)+моль(2)); Y_d – мольная доля димеров муравьиной кислоты в газовой фазе,

моль(d)/(моль(m)+моль(d)+моль(2)); P_i – парциальное давление частиц i , мм рт.ст.

Образование тримеров молекул муравьиной кислоты, а также ассоциация молекул муравьиной кислоты и воды не учитывались так же, как и в работе [15].

Константа димеризации молекул муравьиной кислоты в газовой фазе была найдена по уравнению [15]

$$\lg K_d = \frac{3083}{T} - 10,743, \quad (9.1)$$

где T – температура, [K].

Несмотря на то, что уравнение (9.1) приведено для диапазона температур 50 – 150°C, результаты расчёта по нему K_d при 30°C хорошо согласуются с данными по средней молекулярной массе M_{m+d} паров муравьиной кислоты, полученными автором экспериментально (см. приложение 2), а также приведёнными в [18].

Величины Y_m и Y_d , найденные при совместном решении уравнений (4.1) – (9.1), позволяют определить мольную долю воды в газовой фазе

$$Y_2 = 1 - Y_m - Y_d. \quad (10.1)$$

Использование аппроксимаций равновесных данных Y_1 и P в зависимости от состава жидкой фазы, позволяет рассчитывать равновесные мольные плотности частиц муравьиной кислоты и молекул воды в газовой фазе

$$C_m^* = \frac{Y_m P}{RT} \quad (11.1)$$

$$C_d^* = \frac{Y_d P}{RT} \quad (12.1)$$

$$C_2^* = \frac{(1 - Y_m - Y_d)P}{RT}, \quad (13.1)$$

где

C_m^* , C_d^* – равновесные мольные плотности соответственно мономеров и димеров муравьиной кислоты в газовой фазе, моль/м³;

C_2^* – равновесная молярная плотность воды в газовой фазе, моль(2)/м³;

P^* – равновесное суммарное давление паров, Па.

Среднюю молекулярную массу частиц муравьиной кислоты в газовой фазе рассчитывали как

$$M_{m+d} = \frac{Y_m}{Y_m + Y_d} M_m + \frac{Y_d}{Y_m + Y_d} M_d, \quad (14.1)$$

где

M_m – молекулярная масса мономеров муравьиной кислоты, г/моль;

M_d – молекулярная масса димеров муравьиной кислоты, г/моль.

Как видно из результатов настоящей работы, пренебрежение явлением ассоциации в газовой фазе приводит к серьезным ошибкам при расчете критических времен бифуркации диффузионного режима испарения смесей муравьиная кислота – вода.

Фугитивность компонента i в жидкой фазе соотносится с составом этой фазы через коэффициент активности γ_i .

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{Y_i} = \frac{f_i^L}{Y_i f_i^0}, \quad (15.1)$$

где a_i – активность компонента i , f_i^0 – стандартная фугитивность компонента i , X_i – молярная доля компонента i в жидкой фазе.

Выбор давления и состава стандартного состояния обусловлен только соображениями удобства. Численные значения γ_i и a_i не имеют смысла если не определено значение f_i^0 . В большинстве случаев для растворов неэлектролитов f_i^0 принимают как фугитивность чистой жидкости i при температуре и давлении системы T и P соответственно. В таком случае $\gamma_i \rightarrow 1$ при $X_i \rightarrow 1$.

Фугитивность чистой жидкости при температуре T и давлении P определяется соотношением

$$f_i^L(T, P, X_i = 1) = P_v(T) \Phi_i^S \exp \int_{P_v}^P \frac{V_i^L(T, P)}{RT} dP, \quad (16.1)$$

где P_V – давление паров компонента i , индекс S – насыщение, V_L – мольный объём компонента i в жидкости.

Для типичных неассоциированных жидкостей при температуре, значительно ниже критической величина Φ_i^S близка к единице.

Условие (1.1) является строгим фундаментальным соотношением для равновесия пар – жидкость. Уравнения (2.1), (15.1) и (16.1) так же можно считать точными¹. Подстановка выражений (2.1), (15.1) и (16.1) в (1.1) даёт

$$Y_i P = \gamma_i X_i P_V F_i. \quad (17.1)$$

За редким исключением, поправка F_i всегда близка к единице, когда общее давление достаточно низкое.

Уравнение (17.1) при $F_i = 1$ представляет собой выражение закона Рауля с учётом неидеальности жидкой фазы. Входящая в уравнение (17.1) величина γ_i зависит от температуры, состава и давления. Однако, при условиях, далёких от критических, и только при невысоких значениях давления влияние величины γ_i незначительно.

Классическая термодинамика связывает влияние давления на коэффициенты активности с парциальным мольным объёмом, а влияние температуры – с парциальной мольной энтальпией. Наиболее полезным с практической точки зрения является уравнение Гиббса – Дюгема

$$X_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} \right)_{T,P} = X_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2} \right)_{T,P}. \quad (18.1)$$

Уравнение (18.1) можно проинтегрировать и получить термодинамически достоверные уравнения, которые связывают γ_1 , γ_2 с составом жидкой фазы. Эти уравнения включают в себя настраиваемые параметры, которые могут быть определены по ограниченному экспериментальным данным. Однако единой интегральной формы уравнения Гиббса – Дюгема не существует. Для того, чтобы получить конкретное соотношение между γ и X необходима

¹ При их выводе пренебрегли гравитацией, влиянием поверхностных сил, электрическими и магнитными силами а так же другими специальными условиями, которые редко встречаются в химической технологии.

модель, которая была бы совместима с уравнением Гиббса – Дюгема.

Используя концепцию об избыточных термодинамических функциях, можно связать величины γ_1 и γ_2 с избыточной энергией Гиббса G^E

$$G^E = RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (19.1)$$

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad (20.1)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}, \quad (21.1)$$

где n_1, n_2 – число молей компонентов 1 и 2, соответственно, в жидкости.

Уравнения (19.1), (20.1) и (21.1) указывают на тесную связь коэффициентов активности с избыточной энергией Гиббса. Существуют многочисленные модельные уравнения, связывающие g^E (в расчёте на 1 моль смеси) и состав [5]. В [6] рекомендуется использовать сравнительно простые модели, которые содержат два или, в крайнем случае, три настраиваемых параметра бинарного взаимодействия. Только в редких случаях, когда в распоряжении имеется большое количество высокоточных экспериментальных данных оправдано использование моделей с более чем тремя параметрами бинарного взаимодействия.

Учёт влияния температуры на γ_i является очень сложной задачей. Ее решение связано с определением величины s^E – мольной избыточной энтропии смешения, данные о которой часто отсутствуют. Для диапазона умеренных температур и фиксированного состава обычно используют эмпирическую зависимость

$$\ln \gamma_i = c + \frac{d}{T}, \quad (22.1)$$

где c и d – эмпирические параметры, зависящие от состава.

Основное влияние температуры на равновесие пар – жидкость оказывается через давления чистых компонентов, или более точно, через фугитивности чистых компонентов в жидком состоянии (уравнение (16.1)).

Для типичных смесей подъем температуры на 10°C приводит к возрастанию давлений паров чистых компонентов в $1,5 \div 2$ раза, а изменение коэффициентов активности составит при этом несколько процентов, т.е. величину, которая часто меньше погрешности экспериментов. Таким образом, если не происходит сильного изменения температуры, то при расчетах равновесия жидкость – пар, влиянием изменения температуры на величину g^E можно пренебречь.

Для определения мольных плотностей компонентов в приповерхностном слое парогазовой фазы автор пользовался справочными данными по равновесию жидкость – пар. Для ряда бинарных смесей равновесные данные при температуре эксперимента отсутствовали. В таких случаях, в соответствии со сказанным выше, делалась аппроксимация коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе от ее состава на основе справочных данных, которая затем использовалась для расчета равновесных составов фаз при температуре эксперимента.

В настоящей работе экспериментально исследовалась динамика сублимации только одного индивидуального вещества – нафталина в воздух, и давления насыщенных паров нафталина были взяты из справочника. Для расчета зависимости давления насыщенных паров над твердым веществом от температуры пользуются уравнением Клапейрона – Клазиуса:

$$P_i = A_{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right), \quad (23.1)$$

где A_{∞} – константа, R – газовая постоянная, ΔH_c – теплота сублимации.

1.2. Кинетика массопереноса в процессах испарения, конденсации и сублимации

Диффузионный и конвективный режимы массопереноса лежат в основе большинства технологических процессов, и процессов, протекающих в природе. Развитие техники и изучение природы невозможно без познания и использования на практике закономерностей массопереноса. В общем случае вещество переносится в результате хаотического движения молекул (молекулярная диффузия), макроскопического движения среды (конвективный перенос), а в турбулентных потоках - также в результате хаотического движения вихрей различных размеров. Известно, что конвективная диффузия описывается такими же феноменологическими соотношениями, что и молекулярная [19], но с заменой молекулярного коэффициента диффузии на конвективный. Однако, при таком подходе к вопросу конвективный коэффициент переноса становится, в отличие от коэффициента молекулярной диффузии, функцией некоторых определяющих макроскопических величин. В данной работе для процесса нестационарного испарения предложены методики теоретического расчета параметров бифуркации режимов массопереноса и коэффициентов конвективной диффузии на основе данных о процессе, проходящем в диффузионном режиме.

1.2.1. Диффузионный режим

Движущей силой молекулярной диффузии является разность химических потенциалов. Однако на практике движущую силу диффузии часто можно выразить через градиент концентраций, что значительно упрощает связь между скоростью процесса и составом потоков. В рамках данной работы такое представление движущей силы не приводит, как и во многих задачах явлений переноса, к сколько-нибудь заметным погрешностям [20 - 24]. Законы диффузии наиболее просто формулируются для бинарной смеси. Аналогично законам Ньютона и Фурье, связывающим потоки

импульса и энергии с градиентом скорости и температуры соответственно, существует связь между мольным потоком вещества и градиентом его концентрации для двухкомпонентной системы $A-B$

$$\vec{N}_A = -D_{AB} \nabla C_A + C_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B), \quad (24.1)$$

где D_{AB} – бинарный коэффициент молекулярной диффузии в газовой фазе, $\text{м}^2/\text{с}$; \vec{N}_A и \vec{N}_B – векторы мольных потоков компонентов A и B относительно неподвижных координат, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; C_A – мольная плотность компонента A в смеси, $\text{моль}/\text{м}^3$. В выражении (24.1) второй член в правой части представляет собой поток, возникающий в результате конвективного движения всей массы среды. Пространственно-временное распределение концентрации компонента A в неподвижной бинарной смеси с постоянным коэффициентом молекулярной диффузии имеет вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \Delta C_A. \quad (25.1)$$

Уравнения (24.1) и (25.1) представляют собой соответственно первый и второй законы Фика. Они справедливы при отсутствии значительных градиентов температуры и давления, при условии, что длина и время свободного пробега молекул малы по сравнению с характерными масштабами длины и времени задачи. Коэффициент молекулярной диффузии D_{AB} является коэффициентом пропорциональности между потоком компонента и градиентом его концентрации. Из теории флуктуаций следует, что при ряде весьма общих ограничений в стохастических процессах переноса вещества среднее смещение за большой промежуток времени (по сравнению со временем свободного пробега) равно нулю, а его средний квадрат $\overline{L^2}$ растёт пропорционально времени. Коэффициент диффузии при этом, в первом приближении, может рассматриваться как коэффициент пропорциональности в соотношении $\overline{L^2} \sim t$. При этом среднеквадратичное смещение в заданном направлении равно $2Dt$, а в заданной плоскости $4Dt$ [21, 25]. Такое свойство смещения позволяет оценить характерные времена выравнивания концентраций за счёт диффузии в области заданных размеров

или оценки размеров области распространения диффундирующего вещества за заданное время.

Сведения о коэффициентах диффузии можно найти в различных источниках [20, 26-30], в том числе и в справочниках. В расчётах массопереноса рекомендуется [20] использовать экспериментально определенные значения D , так как они, как правило (но не всегда), более надежны. Обзор экспериментальных методов определения коэффициентов диффузии в газах и жидкостях приведён в [22, 31]. Простой новый метод экспериментального определения коэффициентов диффузии летучих веществ в воздухе, основанный на стационарном испарении, описан в [32].

При сравнении результатов расчёта бинарных коэффициентов диффузии в газовой фазе по нескольким наиболее известным методам с 80 экспериментальными значениями, был сделан вывод [20], что лучшим является теоретический метод Чепмена и Энскога

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} T^{\frac{3}{2}} \frac{[(M_A + M_B) / M_A M_B]^{\frac{1}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}. \quad (26.1)$$

Здесь D_{AB} – коэффициент диффузии, см²/с; T – температура, К; P – давление, атм; σ_{AB} – характеристическое расстояние, Å; Ω_D – интеграл столкновений для диффузии. Средняя ошибка при расчётах по нему составляет 8%.

По порядку величины коэффициент диффузии в газах равен произведению средней скорости теплового движения молекул на среднюю длину свободного пробега. При нормальных условиях его величина в газах порядка $(0,1 \dots 1) \cdot 10^{-4}$ м²/с. Зависимость коэффициента диффузии в газах от давления и температуры достаточно хорошо описывается формулой [33]

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \frac{P_0}{P}, \quad (27.1)$$

где D_0 – значение коэффициента диффузии при заданных T_0 и P_0 . Показатель m принимают равным 1,75 [34].

Основой для экспериментального определения бинарных коэффициен-

тов молекулярной диффузии в многокомпонентных газовых смесях является уравнение Стефана–Максвелла [35].

Теория жидкого состояния разработана лишь частично [34, 36] и строгих методов расчета коэффициентов диффузии в жидкостях не существует. Несколько эмпирических корреляций рассмотрено в [35]. В противоположность газам, в жидкостях коэффициент диффузии может сильно меняться с концентрацией, имея при этом экстремум, причём крайние значения, соответствующие бесконечно разбавленным растворам, могут различаться в несколько раз [21]. Экспериментально установлено, что в большинстве случаев, при повышении вязкости жидкости коэффициент диффузии приближенно уменьшается по закону $D = \text{const} / \nu$, где ν – кинематическая вязкость, и возрастает приблизительно пропорционально квадрату температуры [37]. Вопросы многокомпонентной диффузии в жидкостях наиболее подробно рассмотрены в [35].

Большое число диффузионных задач при отсутствии конвективного движения может быть решено по аналогии с задачами теплопроводности при схожих начальных и граничных условиях. В [38] приведены методы решения уравнения закона Фурье в случае постоянной теплопроводности для различных типов начальных и граничных условий.

В [20] наряду с точными автомодельными решениями задач нестационарного переноса импульса, энергии и массы приведены решения этих же задач в рамках приближения пограничного слоя, одним из положений которой является использование понятия о толщине пограничного слоя. По аналогии с теорией пограничного слоя, при определении распределения концентрации по высоте слоя нами использовано понятие о глубине проникновения паров в слой газа.

Рассмотрим типичные случаи испарения.

1. Стационарное испарение (сублимация) вещества A в трубку конечной длины, заполненную газом B (рис.1). Решение этой задачи приведено в [20] и было выполнено при следующих допущениях:

- межфазовая граница неподвижна и соответствует координате $Z=Z_1$;
- на поверхности раздела имеет место фазовое равновесие;
- система находится при постоянных температуре и давлении, а газы A и B идеальны;
- растворимость B в A незначительна, и ею можно пренебречь;

Над верхней частью трубки (при $Z = Z_2$) создается медленное движение потока газовой смеси с концентрацией Y_{A2} . Вследствие этого мольная доля компонента A на верху колонны поддерживается постоянной и равной Y_{A2} .

Для стационарного процесса при сделанных допущениях $N_B = 0$ и выражение первого закона Фика (24.1) можно записать в виде

$$N_A = \frac{-cD_{AB}}{1 - Y_A} \cdot \frac{dY_A}{Z}. \quad (28.1)$$

Уравнение неразрывности для компонента A в одномерном случае имеет вид

$$-\frac{dN_A}{dZ} = 0. \quad (29.1)$$

При подстановке N_A из (28.1) в (29.1) получим

$$\frac{d}{dZ} \left(\frac{cD_{AB}}{1 - Y_A} \cdot \frac{dY_A}{Z} \right) = 0. \quad (30.1)$$

Решая (30.1) путем интегрирования с граничными условиями

$$\begin{aligned} Z=Z_1, & \quad Y_A=Y_{A1}; \\ Z=Z_2, & \quad Y_A=Y_{A2}; \end{aligned} \quad (31.1)$$

можно найти выражения для профиля концентрации, приведенного на рис.1, и потока испаряющегося компонента

$$\left(\frac{1 - Y_A}{1 - Y_{A1}} \right) = \left(\frac{1 - Y_{A2}}{1 - Y_{A1}} \right)^{(Z-Z_1)/(Z_2-Z_1)} \quad (32.1)$$

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{Z_2 - Z_1} \ln \left(\frac{1 - Y_{A2}}{1 - Y_{A1}} \right)^{(Z-Z_1)/(Z_2-Z_1)}. \quad (33.1)$$

Полученные выше соотношения используются при экспериментальном определении коэффициентов диффузии в газе в соответствии со схемой на рис.1 с

допущением, что $Y_{A2}=0$ при пропускании принимающего газа над верхней частью цилиндра [39] и без его пропускания [32]. В [32] методом испарения из открытого сосуда ряда чистых жидкостей были экспериментально определены их коэффициенты диффузии в воздухе при комнатных темпера-

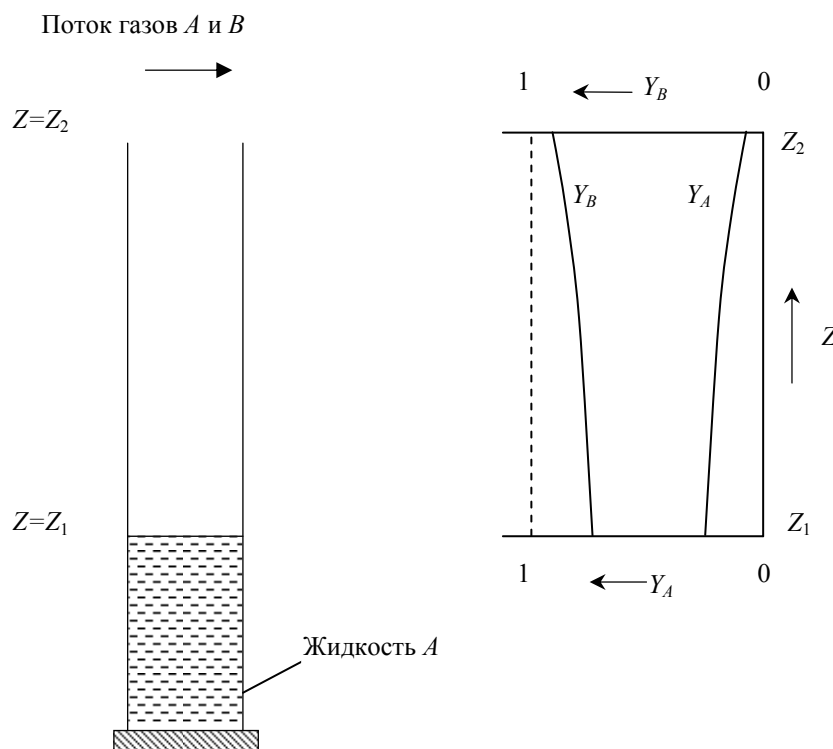


Рис.1. Стационарная диффузия вещества A через неподвижный газ B .
График показывает, как профиль концентрации B искажается за счет диффузии A .

турах. В работе показано, что удельный поток паров с единицы поверхности не зависит от диаметра трубки, а при изменении ее высоты описывается выражением (33.1) с допущением $Y_{A2}=0$ даже для таких легкокипящих веществ как ацетон, метанол и хлористый метилен.

Испарение бинарных жидкостей, содержащих летучий и нелетучий компоненты, в воздух рассмотрено в [39]. Было показано, что в случае, когда нелетучий компонент имеет меньшую плотность, при определении скорости испарения необходимо решать совместно диффузионные задачи для жидкой и газовой фаз. В этой работе был предложен метод экспериментального определения коэффициентов диффузии компонентов в жидкой фазе на основе данных по кинетике испарения.

2. Нестационарное испарение (сублимацию) вещества A в газ B в вертикальной полубесконечной трубке с учетом возникающего при этом конвективного потока рассмотрел Арнольд [40]. Им при использовании тех же допущений, что и в описанной выше задаче стационарного испарения, получено выражение

$$Q = cF \sqrt{4D_{AB}t} \quad (34.1)$$

Сравнивая (34.1) с аналогичным выражением, полученным на основе закона Фика без учета конвективного потока (второй член правой части выражения (24.1))

$$Q = cY_{A0} \sqrt{\frac{4D_{AB}t}{\pi}} \quad (35.1)$$

Арнольд показал, что при испарении летучих жидкостей возникают значительные отклонения от второго закона Фика, связанные с возникновением конвективного переноса испаряющегося компонента (стефановского потока), пренебречь которым можно лишь при небольших значениях Y_{A0} .

При обработке экспериментов этой работы автор не учитывал стефановский поток, в противоположность тому, как это сделано в [41], т.к. испарение проводилось в закрытых цилиндрах и конвективный поток не мог иметь места. Кроме того, в опытах соблюдалось условие $Y_{A0} \ll 1$.

3. Нестационарное испарение жидкости A в цилиндр конечной высоты H_g , заполненный газом B .

Если рассматривать, как и в приведенном выше случае, изотермические условия, то диффузия паров A в газе B описывается уравнением

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} \quad (36.1)$$

при условиях

$$\begin{aligned} t=0, \quad 0 \leq Z \leq H_g, \quad C_A=0; \\ t>0, \quad Z=0, \quad C_A=C_{A0}; \end{aligned} \quad (37.1)$$

$$Z=H_g, \quad \frac{\partial C_A}{\partial Z} = 0.$$

Задача (36.1), (37.1) имеет точное решение [38, 42]

$$c(\xi, \theta) = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n+1} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}(2n+1)^2 \theta\right] \cos\left[\frac{\pi}{2}(2n+1)(1-\xi)\right]. \quad (38.1)$$

С помощью (38.1) можно найти производную

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = -2 \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}(2n+1)^2 \theta\right] \quad (39.1)$$

и количество образовавшегося за время t пара

$$\frac{Q}{H_G C_{A^*}} = - \int_0^1 \left(\frac{\partial c}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} d\theta = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}(2n+1)^2 \theta\right]. \quad (40.1)$$

Выражения (39.1) и (40.1) использовались в настоящей работе для описания испарения однокомпонентных и бинарных смесей в инертные газы как в диффузионном, так и в конвективном режимах процесса.

Все приведенные выше выражения для профилей концентраций и потоков испаряющихся компонентов справедливы лишь в том случае, если давления насыщенных паров над зеркалом испарения незначительно изменяются со временем и малы по сравнению с атмосферным давлением. К изменению равновесных концентраций испаряющихся компонентов над поверхностью жидкости приводит снижение температуры за счет испарения компонентов, а так же возможное сопротивление массопереносу в жидкой фазе, наибольшее влияние которого будет иметь место в том случае, когда один из компонентов нелетуч. Для более точного решения задачи испарения необходимо совместно рассматривать диффузию в газовой и жидкой фазах, также тепловую задачу в жидкости. Для изучаемых в настоящей работе смесей и условий проведения опытов, как показали расчеты [43], жидкость вследствие термокапиллярной конвекции, перемешивается по высоте слоя. Балансовые оценки показали, что, в первом приближении, изменением средней температуры жидкости в наших экспериментах можно пренебречь.

1.2.2. Конвективный режим

Термин “конвекция” происходит от латинского слова "convectio", что означает "принесение, доставка". В многокомпонентных системах отдельные компоненты могут перемещаться с разными скоростями по отношению к неподвижным координатам. Конвективная массовая или мольная скорость вычисляется как средняя скорость центров масс всех компонентов системы [20]. Конвективное движение может быть как ламинарным, так и турбулентным. В связи с неоднородным составом среды помимо конвективного переноса вещества происходит диффузионный перенос. В ламинарном потоке этот перенос происходит по молекулярному механизму. При турбулентном движении появляется еще и диффузионный перенос по турбулентному механизму. Ламинарный и турбулентный диффузионный перенос как бы накладывается на конвективные движения, и его рассматривают относительно скорости центров масс потока. Хаотическое тепловое движение молекул и турбулентная диффузия осуществляют механическое перемешивание среды – конвективный массоперенос.

Молекулярные процессы тепло- и массопереноса в неподвижных жидкой и газовой фазах могут, в макроскопическом смысле, самопроизвольно потерять устойчивость и смениться на более интенсивные конвективные режимы переноса. Известны два механизма свободной конвекции. Гравитационная конвекция возникает спонтанно в слоях жидкости или газа с неустойчивыми концентрационными или температурными распределениями плотности. Капиллярная конвекция имеет место у межфазных границ подвижных сред вследствие зависимости поверхностного натяжения от температуры или концентрации, что приводит к появлению градиентов поверхностного натяжения. Эти два механизма контролируются соответственно критериями Релея и Марангони. Природа неустойчивости слоя жидкости со свободной границей зависит от толщины ее слоя. В тонком слое жидкости плотностная конвекция подавлена, но неустойчивость может вызываться термокапиллярным механизмом. В

толстом слое определяющую роль в возникновении конвекции играет подъемная сила или сила тяжести. В промежуточной области могут иметь место оба механизма.

Плотностную конвекцию, а значит и интенсивность процессов переноса контролирует критерий Архимеда

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \frac{\rho_m - \rho}{\rho_m}, \quad (41.1)$$

представляющий собой отношение сил, препятствующих и способствующих всплыванию или оседанию частиц различной плотности. Применительно к процессам тепло- и массопереноса критерий Архимеда трансформируется в температурный и концентрационный критерии Грасгофа

$$Gr_T = \frac{gl^3}{\nu^2} \beta_0 \Delta t \quad (42.1)$$

$$Gr_K = \frac{gl^3}{\nu^2} \frac{\Delta \rho}{\rho}, \quad (43.1)$$

где Δt , $\Delta \rho$ – соответственно разности температур и плотностей у поверхности и вдали от нее, ρ – плотность среды вдали от поверхности, β_0 – температурный коэффициент объемного расширения. В (43.1) плотность является функцией состава среды.

В большинстве своем в работах, направленных на экспериментальное и теоретическое изучение естественной конвекции исследуются стационарные распределения полей температур в слоях жидкости или газа с неустойчивыми температурными градиентами. Однако, во многих практически важных случаях большой интерес представляет начальный этап развития конвекции при нестационарных процессах тепло- и массопереноса, так как многие технические, технологические и природные процессы реализуются в существенно нестационарных условиях.

Нестационарный конвективный массоперенос в газовой фазе при испарении связан с потерей устойчивости диффузионного режима процесса

за точкой бифуркации ($t > \tau$). При $t > \tau$ возникают неоднородности плотности в объеме среды, выражающиеся в появлении легких “глобул”, всплывающих с большой скоростью по сравнению со скоростью перемещения диффузионного фронта паров в молекулярном режиме. “Глобулы”, всплывая, приводят к конвективному перемешиванию газа. Его обратное движение неизбежно возникает вследствие соблюдения закона сохранения вещества. В данной работе показано, что результаты исследования нестационарной тепловой конвекции не всегда можно интерпретировать к задачам нестационарного массопереноса, где вследствие различных скоростей диффузии компонентов в слоях могут возникать немонотонные распределения плотности без изменения граничных условий.

При изучении конвекции актуальной задачей является определение условий ее возникновения, структуры конвективных течений, а также динамики конвективного переноса тепла, импульса и массы в зависимости от физико-химических и гидродинамических параметров.

1.2.2.1. Экспериментальное исследование конвекции

Возникновение свободной конвекции определяют либо по резкому увеличению скорости тепло- массопереноса по сравнению с диффузионным механизмом, либо визуально. Скорости процессов переноса, в зависимости от условий эксперимента, можно определять из тепловых (материальных) балансов, по изменению давления, объема или других параметров системы. Метод визуализации тепловых конвективных течений основан на температурной зависимости коэффициента преломления света (см. например, [44]). Применяют также визуализацию течений специальными добавками (например, дымом, если эксперимент проводится с газами, или алюминиевыми чешуйками, взвешенными в жидкости [45]). Следует отметить, что взвешенные частицы могут сильно изменить механические свойства жидкости, что иногда приводит к зависимости структуры

конвективных ячеек от их концентрации [46]. Для исследования структуры течений используется также лазерная доплеровская анемометрия (например, в [47]), оптическая интерферометрия [48] и другие методы. Эксперименты дают возможность выяснить структуры конвективных течений и определить закон теплопередачи.

Систематическое исследование свободной конвекции началось на рубеже 19 и 20 столетий с работ Бенара [49], который, создавая отрицательный градиент температуры, наблюдал в тонком горизонтальном слое расплавленного спермацета со свободной верхней поверхностью устойчивые структуры, напоминающие пчелиные соты. В своем объяснении возникновения шестиугольных ячеистых структур Бенар анализировал роль вязкости жидкости и поверхностного натяжения.

Стационарные ячейки Бенара в отличие от равновесных структур, образуются и сохраняются благодаря обмену энергией и веществом с внешней средой в неравновесных условиях. Структуры горизонтального слоя конвектирующей жидкости на сегодняшний день являются наиболее изученными. Более поздние эксперименты выявили различия в структурах течений в случаях свободной поверхности жидкости с преобладанием термокапиллярного механизма, и поверхностью, ограниченной твердой пластиной, где конвекция обусловлена гравитационными силами. Во втором случае при не слишком маленьких числах Прандтля в довольно широком диапазоне значений параметров установившееся течение имеет вид системы валов с двумерным полем скоростей [50, 51, 52]. Как показали эксперименты [53], с повышением температуры размер бенаровских ячеек сначала уменьшается, затем начинает расти. Был сделан вывод о том, что при достаточно больших перепадах температур термогравитационный механизм преобладает. В [54] отмечено, что в жидкостях с сильной зависимостью вязкости от температуры шестиугольники возникали и в условиях закрытого слоя. Эксперименты [55] показывают, что температурная зависимость физических свойств жидкости проявляет себя сильнее при увеличении ΔT и

уменьшении слоя. В [56] проводились эксперименты с линейным во времени изменением температуры границ слоя, таким, что число Релея оставалось постоянным. Наблюдались различные направления циркуляции в шестиугольных ячейках в зависимости от знака изменения температуры.

Валиковая конвекция наблюдается лишь в определенном диапазоне чисел Релея, который зависит от числа Прандтля. За верхней границей этого диапазона валы неустойчивы, и развиваются третичные течения. В [57] рассмотрены некоторые типы неустойчивостей, приводящих к характерным картинам течений, в которых существенно присутствие третичных течений.

В толстых слоях жидкости и газа возникают сложные вертикальные структуры. При этом масштабы конвективных движений могут меняться в широких пределах, в зависимости от стратификации слоя. Так, в работах [58, 59, 60] изучали конвективные движения в слоях, где неустойчивая зона соседствует с зонами устойчивой стратификации. Неоднородные распределения плотности создавались с помощью светового облучения слоя. Используются также жидкости с параболической зависимостью плотности от температуры. Наблюдалось явление “запирания” конвекции в ограниченном интервале высот и частичного проникновения в прилегающие устойчивые области, где возникают вынужденные движения в форме противоячеек.

Конвекция в вертикальных каналах изучалась в [61]. Эксперименты

показали, что при ламинарном стационарном конвективном движении линии тока практически параллельны оси канала, профиль скоростей диаметрально антисимметричен, а осевой градиент температуры постоянен. Конвекция в наклонных каналах была предметом экспериментальных исследований в [62, 63, 64]. Установлено, что независящий от потока тепла осевой градиент температуры в круглом канале растет с углом наклона канала к вертикали. Наклон канала существенно повышает устойчивость конвективного потока. Обнаружено сильное влияние потерь тепла через стенки на конвекцию в наклонном канале, заполненном воздухом [65, 66]. Экспериментальные

исследования конвекции в щели, горизонтальном канале и прямоугольной области осуществлялись оптическим методом решетки. Этот метод основан на искривлении световых лучей в неоднородной по показателю преломления прозрачной среде и является разновидностью метода Теплера. Различные аспекты метода решетки рассмотрены в [67, 68, 69, 70].

Экспериментальное исследование надкритических конвективных движений в шаровой и кубической полостях проводилось в [71, 72, 73, 74]. В соответствии с теорией вблизи порога имеет место корневая зависимость теплового потока от надкритичности. Момент бифуркации определялся по излому кривых температура – время. Найден основной уровень спектра конвективной неустойчивости для шара и два нижних уровня для кубической полости.

Стационарные свободноконвективные режимы массопереноса наблюдались в [75] при экспериментальном изучении взаимной диффузии газов в кювете высотой 78 мм, сечением 55×10,5 мм. Эксперименты проводились с системой (гелий + фреон-12) – аргон, где соотношения компонентов в смеси гелия с фреоном-12 менялись во всем концентрационном интервале. В экспериментах всегда соблюдалось условие, чтобы плотность смеси (чистого газа) сверху кюветы была ниже плотности чистого газа (смеси) снизу кюветы. Авторы объясняют возникновение естественной конвекции образованием стратифицированных по плотности областей за счет разности в проникающих способностях компонентов.

Экспериментальному изучению конвекции в газовой фазе при испарении воды в вертикальных каналах посвящены работы [76, 77]. В [78] методом дифракционного интерферометра изучалось испарение воды и этилового спирта с поверхности вертикального цилиндра в неподвижном воздухе. Получена зависимость расхода испаряющейся жидкости от температуры поверхности.

В [79] экспериментально исследовался процесс стационарной конденсации водяного пара из неподвижной парогазовой смеси при

равномерном подводе пара к поверхности конденсации и различной ориентации поверхности конденсации. Эксперименты проводили в вертикальных цилиндрических аппаратах с внутренними диаметрами 100 мм и высотами парогазового пространства 11, 40, 80, 140 и 240 мм. Опыты по конденсации на нижней поверхности горизонтального диска (направление потока пара снизу вверх) показали, что в совмещенном испарителе-конденсаторе при работе на паровоздушной смеси свободная конвекция развивалась при числах Ar больших 2500 ($Ar = \frac{gl^3}{\nu^2} \frac{\rho_k - \rho_u}{\rho_u}$). При числах Архимеда $Ar \approx 10^5$ скорость конвективного массопереноса превышала диффузионную примерно в 3 раза, а при $Ar \approx 10^8$ уже в 15 раз.

Исследованию нестационарной конвекции посвящено значительно меньшее число работ. В [80, 81, 82] экспериментально изучалась эволюция нестационарной тепловой конвекции в воде над горизонтальной поверхностью при $Ra > 10^9$. Наблюдалось появление термиков с четко выраженной пространственной и временной периодичностью.

Из гидродинамических явлений на конвекцию Релея – Бенара более всего похоже течение Тейлора – Куэтта между двумя коаксиальными цилиндрами, вращающимися с разной угловой скоростью. Как отмечается в литературе, тороидальные вихри Тейлора, которые возникают из-за неустойчивости неоднородно вращающейся жидкости и конвективные валы, образующиеся вследствие неустойчивости неоднородно нагретой жидкости ведут себя очень похоже. Большое число экспериментальных и теоретических работ посвященных исследованиям закономерностей роста кристаллов из расплава по методу Чохральского, где в формировании конвективных движений конкурируют механизмы Тейлора, Релея – Бенара и Марангони, проанализировано в обзоре [83]. Найдены критические числа возникновения конвективных движений, а так же управляющие воздействия, определяющие их устойчивость.

1.2.2.2. Теоретическое исследование конвекции

Первое теоретическое исследование задачи возникновения конвекции в горизонтальном слое жидкости было выполнено Рэлеем (Lord Rayleigh) в 1916 году для двух свободных границ [84]. К настоящему времени исследованию устойчивости равновесия плоскопараллельного горизонтального слоя жидкости при наличии вертикального градиента температуры посвящено большое число работ [85, 86]. Проведены многочисленные исследования конвективной устойчивости в полостях разных форм. Изучается влияние на конвективную устойчивость различных физических факторов. В большинстве работ определяются условия, при которых наступает потеря равновесия и отыскиваются стационарные критические движения. Даже в относительно простом случае устойчивости в вертикальном канале точное решение задачи удастся получить лишь в случае канала кругового сечения и плоского канала. Задачи устойчивости в каналах более сложных сечений и, в особенности, в полостях другой формы, требуют, как правило, приближенного рассмотрения.

При теоретическом описании конвективного массопереноса используют уравнения

Навье – Стокса

$$\frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + (\vec{U} \nabla) \vec{U} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \nu \Delta \vec{U} + G \vec{g}, \quad (44.1)$$

конвективной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\vec{U}, \nabla) C = D \nabla^2 C, \quad (45.1)$$

неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \vec{U}), \quad (46.1)$$

где мгновенные величины концентрации, скорости и давления в каждой точке представляют как сумму усредненных по времени и пульсационных значений:

$$C = C^{(0)} + C', \quad \vec{U} = \vec{U}^{(0)} + \vec{U}', \quad P = P^{(0)} + P'. \quad (47.1)$$

После подстановки выражений (47.1) в систему уравнений (44.1), (45.1), (46.1) и последующей их линеаризации, [20] для несжимаемой жидкости получают уравнение для пульсаций скорости и давления:

$$\frac{\partial \vec{U}'}{\partial t} + (\vec{U}^{(0)} \nabla) \vec{U}' + (\vec{U}' \nabla) \vec{U}^{(0)} = -\frac{\nabla P'}{\rho} + \nu \Delta \vec{U}' + G \vec{g}, \quad (48.1)$$

а так же систему уравнений, определяющих стационарные составляющие

$$\frac{\partial C^{(0)}}{\partial t} + (\vec{U}^{(0)} \cdot \nabla) C^{(0)} + \text{div}(\vec{U}' C') = D \Delta C^{(0)} \quad (49.1)$$

$$(\nabla \cdot \vec{U}^{(0)}) = 0. \quad (50.1)$$

В случае тепловой задачи выражение (49.1) заменяется уравнением конвективной теплопроводности. В приближении Буссинеска [87] принимают линейную зависимость плотности жидкости от температуры

$$\rho - \rho_0 = -\rho_0 \beta_0 (T - T_0), \quad (51.1)$$

где ρ_0 – значение плотности при фиксированной температуре. Кроме того, для не слишком быстро протекающих процессов плотность ρ , кинематическую вязкость ν , температуропроводность a и объемный коэффициент теплового расширения β_0 можно считать постоянными повсюду в уравнениях, за одним исключением: вариацию плотности необходимо сохранить только в члене с гравитационным ускорением g , который отражает движущую силу конвекции. При этом оказывается, что в большинстве случаев можно пренебречь тепловыделением из-за вязкой диссипации.

Определение устойчивости тепло-массообменных процессов с использованием приведенных выше уравнений представляет сложную задачу. Методы ее решения разработаны для стационарных задач с простой геометрией. Так, в [87] обсуждаются задачи для плоского горизонтального слоя и вертикальных каналов. В частности, критическое число Релея для

горизонтального слоя жидкости, ограниченного твердыми поверхностями с направленным вниз линейным градиентом температуры равно

$$Ra_{кр} = \frac{g\beta A_T h^4}{\nu\chi} = 1708, \quad (52.1)$$

где A_T – градиент температуры, К/м; β – температурный коэффициент объемного расширения, K^{-1} ; h – толщина слоя, м; χ – коэффициент температуропроводности, m^2/c .

Линейная теория позволяет определить границы устойчивости. Структура надкритических движений, возникающих в результате развития неустойчивости, является предметом нелинейной теории. Общая теория надкритических конвективных движений в замкнутых полостях была построена в работе [88]. Для изучения стационарных надкритических движений был применен метод малого параметра, использующий предположение о малой надкритичности. Предложенный в [88] метод дает возможность исследовать надкритические движения только вблизи порога неустойчивости. Исследование структуры движений при большой надкритичности может быть проведено численными и приближенными аналитическими методами.

Численные методы основаны на замене дифференциальных соотношений соответствующими приближенными конечно-разностными аппроксимациями [89], что позволяет для решения уравнений в частных производных использовать различные численные алгоритмы, содержащие только алгебраические и логические операции. Эти методы обладая большой универсальностью, имеют при этом и ряд недостатков: отсутствие приближенной аналитической формы решения, часто большие затраты компьютерного времени, а так же громоздкость получаемой информации, представляемой обычно в виде большого массива табличных данных. Для гарантированной уверенности в адекватности и точности результатов численного расчета искомому решению, в случае достаточно сложной задачи вычисления, следует проводить сразу по нескольким различным численным

схемам. Расхождение публикуемых в печати данных разных авторов, исследовавших одну и ту же задачу различными численными методами обычно не превышает $5\div 15\%$.

Приближенные аналитические методы очень удобны для получения качественно достоверных результатов в пределах погрешностей, часто допускаемых в инженерных задачах (до $15\div 20\%$). Нередко точность приближенных методов не уступает точности определения исходных констант, входящих в рассматриваемую задачу.

Традиционным и хорошо разработанным приближенным методом решения задач физико-химической гидродинамики и химической технологии является интегральный метод Галеркина [42]. Метод Галеркина позволяет решать не только задачи со стационарным распределением искомой величины (температуры, концентрации, скорости и т.д.) по пространству, но и нестационарные задачи с начальными условиями, а также может использоваться и для решения более сложных нелинейных задач. Этот метод использовался в данной работе для расчета критического времени потери устойчивости диффузионного режима испарения.

С помощью описанных методов определяются условия потери устойчивости слоев жидкости при стационарных и нестационарных распределениях температур и концентраций, а также устойчивость самих конвективных движений.

Конвекция жидкой или газовой смеси в поле силы тяжести, как и в случае чистой среды, обуславливается градиентом плотности. В общем случае градиент плотности создается неоднородностями температуры и концентрации.

Устойчивость стационарных конвективных движений является проблемой более сложной, чем проблема устойчивости равновесия, из-за сложного характера взаимодействия возмущений с основным потоком. Как и в случае устойчивости равновесия, задача состоит в отыскании тех

"нейтральных" условий (критических чисел Грассгофа, Релея или Рейнольдса), при которых появляются возмущения, растущие со временем.

Численные исследования вторичных стационарных движений, возникающих в вертикальном слое на смену основному плоскопараллельному движению, проведены в [90]. Определены нелинейные гидродинамические и тепловые характеристики вторичного конвективного движения. В частности, определено, что в точке неустойчивости вместе с основным движением испытывает кризис и поперечный тепловой поток через слой. Наблюдение кризиса теплового потока было положено в основу экспериментального определения границы устойчивости в работе [91].

Теоретическому изучению влияния нестационарной свободной конвекции на теплопередачу в длинном горизонтальном слое воздуха в предположении двумерности полей скорости и температуры посвящена работа [92]. Для определения начала влияния конвекции использован экстремум зависимости среднего числа Нуссельта от времени. Исследованы режимы развития конвекции вплоть до стационарного режима для $Ra = 5 \cdot 10^3 \div 10^6$ и отношениями ширины слоя к его высоте (аспектными отношениями) равными 5 и 10. Начальный режим нестационарной конвекции характеризуется наличием развитых термиков сложной конфигурации почти по всему объему пространства. По мере приближения к стационарному режиму (его определяли по выравниванию чисел Нуссельта на нижней и верхней границах слоя) термики трансформируются в валы. Получена зависимость безразмерного времени начала влияния конвекции на теплопередачу от числа Релея. Результаты расчетов безразмерного времени для аспектных отношений 5 и 10 дали примерно одинаковые результаты, из чего был сделан вывод об их применимости к случаю бесконечно длинного слоя.

В [93] исследована численно динамика конвективной неустойчивости в газовой фазе при испарении воды в аргон. Найдена линейная зависимость

корня квадратного из критического времени от длины волны начального возмущения концентрации у межфазной поверхности. При фиксированных длине волны и высоте газового пространства определены время бифуркации диффузионного режима и динамика конвективного испарения, согласующиеся с найденными в [43].

При исследовании естественной конвекции важно иметь представление о влиянии линейных размеров аппарата (резервуара) на скорость тепло- и массопереноса. В работе Тейлора [94] приведено условие для определения критического радиуса вертикального цилиндра

$$R_{кр} = \left(68 \frac{\nu D}{g \frac{dG}{dZ}} \right)^{1/4}, \quad (53.1)$$

превышение которого приводит к плотностной конвекции. Если $R < R_{кр}$, конвективное движение не наблюдается.

В статье [95] выполнено численное моделирование процесса стационарного испарения воды в воздух из цилиндрических сосудов при следующем наборе параметров: внутренний радиус изменяли от 5 до 30 мм, температуру границы раздела фаз – от 20 до 65°C, при этом температурное число Грасгофа Gr_T изменялось в пределах 200 ÷ 115000, а концентрационное Gr_k от 75 до 50000. В работе отмечено, что при суммарных числах Грасгофа $Gr = Gr_T + Gr_k$ выше критического ($Gr_{кр}=1000$) происходит нарушение устойчивости газовой фазы и возникновение конвективного перемешивания, что находится в соответствии с работой [94]. Однако ни при каких Gr от 300 до 165000 скорость конвективного испарения не превышала диффузионную более чем на 2%. На основании этого в [95] сделан общий вывод об отсутствии интенсификации процессов испарения за счет естественной конвекции. Такой вывод противоречит экспериментальным данным вышеупомянутой работы [79].

В [79] показано, что известные эмпирические уравнения для тепло-

обмена при свободной конвекции [96, 97] хорошо описывают скорость конвективного массообмена при средних давлениях, но дают ошибку при низких давлениях. На основе обобщения экспериментальных данных в системе критериев для совместно протекающих процессов тепло- и массообмена, предложенной М.Д. Берманом [98] были получены уравнения, описывающие экспериментальные данные при различных паросодержаниях, давлениях и высотах парогазового пространства.

$$Sh = 0,44 \cdot \Pi_g^{-0,3} \cdot \varepsilon_n^{0,5} \cdot Ar_0^{0,3}, \quad \varepsilon_n \leq 0,5 \quad (54.1)$$

$$Sh \cdot \varepsilon_{z.p.} = 0,09 \cdot \Pi_g^{-0,55} \cdot Ar_0^{0,25} \cdot k_{Vi}^{0,5}, \quad \varepsilon_n \geq 0,5, \quad (55.1)$$

где $Sh = \frac{\beta l}{D_p}$, $\Pi_g = \frac{P_{n0} - P_{нк}}{P}$, $\varepsilon_n = \frac{P_n}{P}$, $\varepsilon_{z.p.} = \frac{P_{z.к.}}{P}$, $Ar_0 = \frac{gl^3}{\nu_0^2} \frac{\rho_k - \rho_0}{\rho_0}$,

$k_{Vi}^{0,5} = \frac{j l}{\rho_0 \nu_0}$; β – коэффициент массоотдачи; D_p – коэффициент диффузии

пара, отнесенный к градиенту парциального давления, м/с; j – интенсивность массопереноса, кг/м²·с; индексы: n – пар, z – газ, i – поверхность испарения, k – поверхность конденсации, o – объем.

Авторы [79] рекомендуют формулы (54.1) и (55.1) так же для расчета процесса стационарного испарения воды в неподвижную парогазовую среду.

Чрезвычайно сложное в математическом отношении теоретическое исследование потери устойчивости ламинарного режима обтекания вязкой жидкостью полубесконечной пластинки выполнено Орром и Зоммерфельдом [99]. Задачи, приводящие к необходимости рассматривать турбулентные режимы течения, осложняются тем, что турбулентные коэффициенты переноса в общем случае не являются функциями только физико-химических свойств компонентов системы. Эти коэффициенты зависят и от пространственных координат, времени и характера турбулентного движения. Определение связи этих коэффициентов с характеристиками турбулентного

потока составляет содержание различных полуэмпирических моделей турбулентности [4].

Эмпирические критериальные зависимости конвективного тепло- и массопереноса

Интенсивность переноса тепла и массы при вынужденной конвекции зависит от физических свойств среды и геометрических факторов. В подавляющем большинстве случаев такие зависимости строгим теоретическим путем установить не удастся. Обычно пользуются полуэмпирическими и эмпирическими соотношениями, базирующимися, как правило, на понятии о пограничных слоях.

Общий подход к конструированию таких соотношений можно представить следующим образом. Около межфазной поверхности возникает гидродинамический пограничный слой, толщина которого определяется значением критерия Re . Интенсивность процессов тепло- и массоотдачи определяется соответственно толщинами теплового и диффузионного пограничных слоев. Связь между тепловым и диффузионным слоями с одной стороны и гидродинамическим пограничным слоем с другой, определяется значениями чисел Прандтля Pr и Шмидта Sc .

Таким образом, критериальные уравнения, отражающие интенсивность переноса тепла (Nu) и массы (Sh) могут быть представлены соответственно, в формах:

$$Nu = f(Re, Pr \dots) \quad (56.1)$$

$$Sh = f(Re, Sc \dots). \quad (57.1)$$

В работе [100] при анализе экспериментальных данных по конденсации в условиях вынужденной конвекции из движущейся трубам и кольцевым каналам насыщенной парогазовой смеси был сделан вывод о необходимости

учета естественной конвекции при $Ar = \frac{gd_s^3}{\nu^2} \frac{\rho_\infty - \rho_s}{\rho_s} > 10^3$ введением критерия

Ar в эти формулы.

Теоретические соотношения, связывающие указанные критерии удается получить для весьма ограниченного числа простых случаев. Эмпирические корреляции, представляющие интерес для химической технологии, приведены в литературе по ПАХТ и массопередаче, например, в [21, 22, 23, 24, 101, 102].

В работе [103] для описания экспериментальных данных по интенсивному испарению были предложены эмпирические соотношения вида

$$Sh(1 - w_s) = f(Re, Sc_s, B, \rho_s / \rho_\infty) \quad (58.1)$$

$$Sh(1 - w_s) = f(Re, Sc_s, B, \phi_s), \quad (59.1)$$

где

$$B = (w_s - w_\infty) / (1 - w_s), \quad Re = U_\infty L / \nu_\infty, \quad Sc_s = \nu_s / D_s, \quad \phi_s = \mu_s \rho_s / \mu_\infty \rho_\infty.$$

Соотношения (58.1) и (59.1) учитывают изменения свойств среды вследствие разности концентраций на поверхности и в ядре потока.

В работе [104] отмечено, что известные модели, дающие приближенную аналогию тепло- и массопереноса применимы в случаях, когда температура жидкой фазы близка к температуре мокрого термометра; испарение идет за счет теплоты, подводимой из жидкой фазы и является сравнительно малоинтенсивным. Был введен критерий Дьяконова Dk , и с помощью комплекса $\frac{Dk}{Le^n}$, который выражает меру взаимосвязанности процессов тепло- и массоотдачи, зависящую от факта фазового перехода и теплового состояния жидкой фазы, был обобщен ряд экспериментальных

данных по интенсивности массоотдачи при испарении и сублимации в газовый поток.

Скорость переноса при естественной конвекции определяется теми же факторами, как при вынужденной конвекции, но, в отличие от последней, скорость движения среды при расчетах заранее не известна, так что Re , обуславливающий толщину погранслоя δ_u а, следовательно, и δ_T и δ_D заранее найти нельзя.

Из изложенных ранее предпосылок следует, что величина критерия Gr определяет толщину пограничного слоя δ_u около поверхности при естественной конвекции, а с помощью критериев Pr и Sc осуществляется переход к толщинам тепловых и диффузионных пограничных слоев δ_T и δ_D .

Несмотря на то, что в литературе попытки теоретического описания естественной конвекции предпринимаются давно [105, 106, 107], в химической технологии пока считаются более надежными [108] эмпирические соотношения типа

$$Nu = c_0 (Gr \cdot Pr)^n \quad (60.1)$$

$$Sh = c_0 (Gr \cdot Sc)^n, \quad (61.1)$$

где c_0 и n – эмпирические коэффициенты.

При отсутствии эмпирических уравнений величину коэффициента массопереноса β ($Sh = \frac{\beta l}{D}, \beta = \frac{D}{\delta_D}$) можно оценить, базируясь на аналогии конвективного тепло- и массопереноса, поскольку теплообмен изучен для значительно более широкого круга технологических ситуаций, нежели массообмен.

Достоверность найденного таким образом коэффициента массоотдачи β определяется диапазоном условий, в котором рассматриваемая аналогия соблюдается. Границы сохранения аналогий между процессами переноса

импульса, тепла и массы являются отдельной сложной и важной проблемой. Очевидно, что аналогия в процессах переноса сохраняется до тех пор, пока остаются близкими механизмы переноса сравниваемых субстанций.

Приближенные модели массопередачи

В большинстве важных для химической технологии процессах массопередачи необходимо учитывать как молекулярную, так и конвективную диффузию, а также учитывать вклад в массоперенос градиентов температуры. Общая задача описания гидродинамических и тепло- массообменных процессов сводится к решению связанных между собой уравнений неразрывности, теплопроводности, диффузии, а в реакционных процессах и кинетики химических реакций. Строить теоретический анализ столь сложных химико-технологических процессов не представляется возможным. Имеющиеся решения относятся лишь к частным случаям.

На основе накопленного экспериментального материала был установлен существенный факт, что при турбулентном массопереносе основное сопротивление массообмену сосредоточено в тонком слое, примыкающем к границе раздела фаз. Этот факт привел к появлению моделей массопередачи, в основе которых лежат молекулярные механизмы переноса в тонких слоях. Среди приближенных моделей массопередачи наиболее распространены: пленочная модель, модель диффузионного пограничного слоя, модель проникания и обновления поверхности [22].

Основным недостатком приближенных моделей массопередачи является наличие в расчетных соотношениях параметров, которые практически не поддаются теоретическому определению.

Среди таких параметров – толщина пленки, скорость обновления элементов поверхности, время контакта фаз и т.д. Для определения этих величин пользуются экспериментальными данными, что при смене

гидродинамической обстановки может привести к серьезным ошибкам в расчетах.

Наиболее интересной с точки зрения описания нестационарных процессов массопереноса является модель обновления поверхности. Нами была предпринята попытка описать с помощью данной модели динамику конвективного испарения однокомпонентных жидкостей в инертный газ в замкнутом сосуде. Для этого было использовано выражение

$$Q = C^* \left(1 - \exp \left[- \frac{t \sqrt{\frac{4D}{\pi\tau}}}{H_g} \right] \right) H_g. \quad (62.1)$$

Соотношение, аналогичное (62.1) приведено в [22] для абсорбции при допущении, что растворенное вещество равномерно распределено в жидкой фазе.

Проведенные нами расчеты по (62.1) дают сильно завышенные величины Q по сравнению с экспериментом. Это можно объяснить падением движущей силы процесса конвективного переноса вследствие насыщения газового пространства легкими парами. Падение движущей силы со временем должно быть учтено введением в (62.1) вместо постоянного критического времени τ функции $\tau = f(t)$. Но эта функция сама связана с искомой величиной Q , что чрезвычайно усложняет задачу построения надежной корреляции, основывающейся на соотношении (62.1).

1.3. Выводы из литературного обзора и задачи исследования

На основе анализа литературы по кинетике массопереноса в газовой фазе можно сделать следующие выводы:

1. Несмотря на наличие в литературе большого количества экспериментальных данных по кинетике стационарного свободноконвективного теплопереноса, аналогичные данные для массопереноса ограничены, а исследованию развития нестационарных конвективных режимов посвящено малое количество работ. Недостаточное внимание уделено выявлению влияния соотношений молекулярных масс компонентов фазы на интенсивность процессов. Отсутствуют экспериментальные данные по критическим временам, соответствующим смене диффузионного режима на конвективный.

2. Большинство теоретических работ посвящено численным исследованиям устойчивости стационарного молекулярного теплопереноса, а также устойчивости конвективных структур. Для модельных задач численными методами определены критические времена и интенсивности процессов нестационарного конвективного теплопереноса, тогда как аналогичные результаты для случая многокомпонентного нестационарного массопереноса в литературе отсутствуют.

В соответствии с выводами из литературного обзора сформулированы основные задачи исследования, которые приведены во введении к данной работе.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Диффузионный режим испарения

2.1.1. Оценка влияния понижения температуры жидкости за счет скрытой теплоты парообразования на процесс испарения

2.1.1.1. Решение совместной задачи теплообмена и диффузии при испарении однокомпонентной жидкости

В части 1.2. рассмотрен случай нестационарного испарения однокомпонентной жидкости A в инертный газ B в вертикальном цилиндре ограниченного объема в изотермическом приближении. Для оценки возможности использования такого приближения для целей настоящей работы, необходимо решить совместно диффузионную задачу (36.1), (37.1) в газовой фазе и тепловую задачу в жидкости.

Совместим начало координат задачи (36.1), (37.1) со свободной поверхностью жидкости.

Концентрация насыщенных паров C_A зависит от температуры свободной поверхности T_S . В одномерном приближении ее величина находится из решения уравнения теплопроводности жидкости

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi_L \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2}. \quad (1.2)$$

Ввиду малого значения коэффициента теплопроводности газа по сравнению с его значением у жидкости, притоком тепла к жидкости со стороны газа, где $Z=H_L$, можно пренебречь. Проведенные нами ниже оценки показывают, что возникающая при этом ошибка в расчетах температуры T_S находится в пределах погрешности эксперимента, что позволило записать краевые условия задачи в виде

$$\begin{aligned} t = 0, \quad 0 \leq Z \leq H_L, \quad T = T_0; \\ t > 0, \quad Z = 0, \quad \partial T / \partial X = 0; \quad Z = H_L, \quad \lambda_L \partial T / \partial Z - \Delta H D_G \partial C_A / \partial Z = 0. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Задача (36.1), (37.1), (1.2), (2.2) представляют собой сложную сопряженную систему уравнений молекулярного переноса вещества и тепла, не имеющую точного аналитического решения. Нами была использована

приближенная процедура, позволяющая разделить указанную систему связанных между собой уравнений на два самостоятельных уравнения.

В первом приближении при решении дифференциальных уравнений (36.1), (37.1) принимали, что $C_A(T) = C_A(T_0) = \text{const}$ и находили зависимость $C_A(Z, t)$. Зная величину производной $(\frac{\partial C_A}{\partial Z})_{Z=H_L}$, можно решить тепловую задачу (1.2), (2.2) и найти приближенное значение, как температуры, так и ее градиента по высоте слоя жидкости. Оценка гидродинамической устойчивости процесса теплопроводности в жидкой фазе, как будет показано ниже, приводит к выводу, что в условиях опытов в жидкости осуществляется термокапиллярная конвекция. Это дало основания считать жидкость перемешанной, а температуру ее поверхности близкой к средней по высоте слоя жидкости температуре $T_S \approx \langle T \rangle$.

Второе приближение задачи искали из условия сопряжения ее тепловой и диффузионной составляющих. Температура $\langle T \rangle$ и равновесная концентрация $C_{A^*}(\langle T \rangle)$ находятся в соответствии, как с тепловым балансом, так и с зависимостью парциальной упругости пара от температуры [30]. Это позволяет найти C_{A^*} . Затем во втором приближении и величину C_A (а при необходимости и в последующих приближениях).

Точные выражения (39.1) и (40.1) для градиента безразмерной концентрации компонента A в газовой фазе при $Z = 0$ и количества образовавшегося за время t пара соответственно, неудобны для использования из-за медленной сходимости бесконечных рядов при малых временах. Найденные нами приближенные значения производной (39.1) с ошибкой, не превышающей 1%, и количества образовавшегося пара (40.1) с ошибкой, не превышающей 5% в указанных ниже значениях аргумента имеют вид

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = -\frac{1,76}{\pi\sqrt{\theta}}, \quad 3 \cdot 10^{-6} \leq \theta \leq 0,2, \quad (3.2)$$

$$\frac{Q}{H_G C_{A^*}} = 2\sqrt{\frac{\theta}{\pi}}, \quad \theta \leq 0,5. \quad (4.2)$$

Используя уравнения теплового баланса (2.2) и формулу (3.2), находим условие на свободной поверхности

$$\frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{b}{\sqrt{t}}, \quad b = \frac{0,56 \Delta H C_{A^*} \sqrt{D_G}}{\lambda_L}, \quad Z = H_L. \quad (5.2)$$

Уравнение теплопроводности (1.2) решали при условии (5.2) с использованием указанной выше процедуры последовательных приближений, согласно которой физико-химические величины в параметре b формулы (5.2) в первом приближении определяются при температуре T_0 , а затем при температурах последующих приближений. Таким образом, на каждом шаге вычислений выполнялось условие $b = \text{const}$, что позволяет найти [38] аналитические выражения каждого из приближений.

В результате были определены приближенные значения средней температуры слоя жидкости

$$\langle T \rangle = T_0 - \frac{1}{2} \frac{LC_i^* D_{i3}}{\lambda \sqrt{Le}} \quad (6.2)$$

и перепад температуры по высоте слоя

$$T_W - T_S = T \sum_{n=0}^{\infty} [\text{erfc}(nm) + \text{erfc}[(n+1)m] - 2\text{erfc}(\frac{2n+1}{2}m)], \quad m = \frac{4\lambda T_L \sqrt{Le}}{\pi LC_i^* D_{i3}} \quad (7.2)$$

Зная перепад температуры (7.2), можно вычислить число Марангони [87] и оценить допущение о перемешивании жидкости. Расчеты показали, что при условиях наших экспериментов по испарению однокомпонентных жидкостей величина числа Марангони превышает критическое значение, найденное Пирсоном [87], что говорит в пользу принятого допущения.

2.1.1.2. Тепловые балансы в экспериментах по испарению жидкостей

Так как испаряющуюся жидкость в условиях наших экспериментов можно считать перемешанной по высоте слоя, то парциальные давления насыщенных паров ее компонентов являются функциями средней по высоте слоя температуры жидкости $\langle T \rangle$. Величина $\langle T \rangle$ является функцией общего

количества жидкости Q , испарившегося к данному моменту времени, и, как будет показано ниже, пренебрежимо мало меняется вследствие подвода тепла извне. Оценим ошибку в экспериментальном определении коэффициента конвективной диффузии, если, как было принято нами, пренебречь понижением температуры жидкости входе эксперимента.

В расчетах конвективного режима испарения наиболее простым и точным способом учета влияния снижения средней температуры жидкости является составление тепловых балансовых соотношений с использованием опытных данных по испарению для каждой экспериментальной точки.

Рассмотрим конвективное испарение бинарной жидкости при допущении, что перенос обоих компонентов в газовой фазе описывается общим коэффициентом конвективной диффузии D_E . При малых временах процесса количество испарившейся за время t жидкости с единицы площади поверхности можно рассчитать по формуле (ее вывод представлен ниже)

$$Q = 2(C_1^* + C_2^*) \sqrt{\frac{D_E t}{\pi}}. \quad (8.2)$$

Средняя по высоте слоя температура $\langle T \rangle$ жидкости оказывает влияние на мольные плотности насыщенных паров C_1^* и C_2^*

$$C_1^* = \frac{\exp(A_1 + \frac{B_1}{T_{cp} + C_1}) \gamma_1 X_1}{R \langle T \rangle}. \quad (9.2)$$

$$C_2^* = \frac{\exp(A_2 + \frac{B_2}{T_{cp} + C_2}) \gamma_2 (1 - X_1)}{R \langle T \rangle}, \quad (10.2)$$

где

$A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2$ – коэффициенты уравнения Антуана вида $\ln P = A + B/(C + T)$, P – мм.рт.ст., T – К.

Величина $\langle T \rangle$ определяется из теплового баланса

$$S(Q_1 L_1 + Q_2 L_2) = (T_0 - \langle T \rangle) c_{p,ж} V_{ж} \rho_{ж}, \quad (11.2)$$

где

$$c_{p_{ж}} = \frac{X_1 M_1 c_{p_1} + (1 - X_1) M_2 c_{p_2}}{X_1 M_1 + (1 - X_1) M_2}$$

$$\rho_{ж} = \frac{\rho_1 \rho_2 (X_1 M_1 + (1 - X_1) M_2)}{X_1 M_1 \rho_2 + (1 - X_1) M_2 \rho_1}.$$

Запишем уравнения, связывающие величины Q_1 и Q_2

$$Q_1 + Q_2 = Q \quad (12.2)$$

$$Q_1 / Q_2 = \frac{C_1^*}{C_2^*}. \quad (13.2)$$

Решая совместно уравнения (8.2) – (13.2) для каждой пары экспериментальных значений Q и t определяем величину D_E , а затем и среднее её значение для линейного участка кривой в координатах $Q - t^{1/2}$. Величины C_1^* , C_2^* , $\langle T \rangle$ определяются для всех экспериментальных точек вплоть до насыщения.

На основании полученных данных по C_1^* , C_2^* и D_E для каждого экспериментального значения t (при аппроксимации C_1^* , C_2^* по времени – для любых t) можно рассчитать поток испаряющейся жидкости

$$Q = H_g (C_1^* + C_2^*) \left[1 - \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \frac{\pi^2}{4} (2n+1)^2 \frac{D_E t}{H_g^2} \right) \right]. \quad (14.2)$$

Аналогичный расчёт может быть проведён и для однокомпонентных жидкостей, испаряющихся как в конвективном, так и в диффузионном режиме. Оценки показали, что пренебрежение снижением средней температуры жидкости за счёт скрытых теплот испарения компонентов при определении экспериментального значения коэффициента конвективной диффузии приводит к ошибке не более чем в 5% в сторону его занижения.

Отметим, что описанный подход является грубым, так как не учитывает плавное понижение температуры за период t от T_0 до $\langle T \rangle$, и D_E определяется при $\langle T \rangle$. Таким образом, ошибка при экспериментальном определении величины D_E без учета понижения средней температуры жидкости за счет испарения будет еще меньше, чем указана выше.

На температуру жидкости в процессе её испарения основное влияние оказывает скрытая теплота парообразования. Но помимо этого необходимо оценить вклад в процесс подвода тепла к жидкости со стороны окружающей среды.

Подвод тепла к жидкости осуществляется от воздуха в термостате через дно и стенки ячейки, а так же от инертного газа через свободную поверхность жидкости в ячейке. В качестве примера приведем расчёт для случая испарения чистой воды в аргон при 30°C (См. приложение 5, № 7).

При рассмотрении теплового баланса паров и жидкости было найдено, что за время всего эксперимента ($t = 1250$ с) средняя температура жидкости вследствие испарения упала на величину $\Delta T = 1,3^\circ\text{C}$. Для оценки максимального подвода тепла к жидкости примем, что на протяжении всего опыта $T_{жс} = T_0 - \Delta T = 28,7^\circ\text{C}$.

1. Теплоперенос к жидкости через стенки ячейки от воздуха.

Запишем уравнение теплового баланса для жидкости

$$Q_{\delta} t = c_{p, жс} m_{жс} (T' - T_{жс}), \quad (15.2)$$

где

Q_{δ} – количество теплоты переданное от воздуха к жидкости через стенки и дно за время t , Вт;

$T' - T_{жс}$ – прирост температуры жидкости вследствие притока тепла через стенки и дно ячейки, °C.

Поток тепла от воздуха можно представить как

$$Q_{\delta} = \frac{F \Delta T}{\frac{1}{\alpha_{T1}} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_{T2}}}, \quad (16.2)$$

где $\alpha_{T1,2}$ – коэффициенты теплоотдачи к стеклу от воздуха и воды соответственно, Вт/м²·К;

Подставив (16.2) в (15.2), получим

$$(T' - T_{жс}) = \frac{F \Delta T t}{(\frac{1}{\alpha_{T1}} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_{T2}}) c_{p, жс} m_{жс}}, \quad (17.2)$$

$$F = 0,01089 \text{ м}^2;$$

$$\Delta T = 1,3^\circ\text{C};$$

$$t = 1250 \text{ с};$$

$$\alpha_{T1} = 0,015 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К (см. приложение 3);}$$

$$\alpha_{T2} = 250 \div 900 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К, [109]. Для расчёта берём среднее } \alpha_{T2} = 575 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К};$$

$$\lambda = 0,698 \div 0,814 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К, [109]. Для расчёта берём среднее } \lambda = 0,76 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К};$$

$$\delta_{cm} = 0,002 \text{ м}^2;$$

$$c_{pж} = 1 \text{ ккал/кг} \cdot \text{К} = 4190 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К, [109];}$$

$$m_{ж} = 0,03 \text{ кг};$$

$$T'' - T_{ж} = \frac{0,01089 \cdot 1,3 \cdot 1250}{\left(\frac{1}{0,015} + \frac{0,002}{0,76} + \frac{1}{575}\right) \cdot 4190 \cdot 0,03} = 0,002^\circ\text{C}.$$

2. Теплоперенос к жидкости от инертного газа.

Для оценки максимального повышения температуры жидкости за счёт подвода тепла от инертного газа определим количество теплоты, которое газ потенциально может отдать при охлаждении его до температуры жидкости. Оно складывается из двух составляющих

$$c_{pж} m_{ж} (T'' - T_{ж}) = c_{p3} n_3 \Delta T + KF \Delta T t, \quad (18.2)$$

откуда

$$(T'' - T_{ж}) = \frac{\Delta T (c_{p3} n_3 + KFt)}{c_{pж} m_{ж}}. \quad (19.2)$$

Здесь

c_{p3} – удельная теплоёмкость инертного газа, Дж/моль·К;

$T'' - T_{ж}$ – прирост температуры жидкости вследствие притока тепла от инертного газа, °С.

В уравнении (19.2) учтён тепловой поток к инертному газу от воздуха термостата с максимальной движущей силой в течение всего эксперимента. Коэффициент теплопередачи K от воздуха к инертному газу через поверхность ячейки определялся экспериментально (см. Приложение 3).

$$K = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К (берём максимальный);}$$

$$F = 0,091 \text{ м}^2;$$

$$\Delta T = 1,3^\circ \text{С};$$

$$t = 1250 \text{ с};$$

$$m_{ж} = 0,03 \text{ кг};$$

$$c_{рж} = 1 \text{ ккал/кг} \cdot \text{К} = 4190 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К};$$

$$n_3 = 0,102 \text{ моль (см. Приложение 3);}$$

$$c_{pi} = A + BT + CT^2 + DT^3, \text{ где } c_{pi} - \text{кал/моль} \cdot \text{К}, T - \text{К}.$$

$$\text{Для аргона } A = 4,69; B = -0,767 \cdot 10^{-5}; C = 1,234 \cdot 10^{-8}; D = 0, [6];$$

$$c_{pi} = 4,968 \text{ кал/моль} \cdot \text{К (При } T = 303,2 \text{ К);}$$

$$(T'' - T_{ж}) = \frac{1,3 \cdot (4,968 \cdot 0,102 + 3 \cdot 10^{-3} \cdot 4,19 \cdot 0,091 \cdot 1250)}{1000 \cdot 0,03} = 0,1^\circ \text{С}.$$

Полученные результаты говорят в пользу сделанного допущения о пренебрежении притоком тепла к жидкости со стороны окружающей среды.

2.1.2. Влияние сопротивления массопереносу в жидкой фазе на процесс испарения бинарных жидкостей

В отличие от чистых жидкостей, при испарении бинарных смесей в жидкой фазе возникают, помимо температурных, концентрационные градиенты плотности и поверхностного натяжения, которые в ряде случаев имеют направления, способствующие гидродинамической стабилизации слоя жидкости. Но так как для жидкостей число Льюиса велико $Le \approx 10^5$, можно ожидать, что концентрационные градиенты в испаряющейся жидкости оказывают незначительное влияние на гидродинамическую обстановку этого процесса.

В [110] нами рассматривается испарение гидродинамически устойчи-

вого слоя бинарной жидкости с целью оценки влияния на процесс испарения диффузии в жидкой фазе. Для упрощения математических выкладок считаем газ и жидкость полубесконечными средами. В самом деле, по порядку величины масштаб приповерхностной области, влияющей на нестационарный процесс межфазового переноса массы, можно оценить как толщину слоя у границы раздела фаз, в котором проявляется влияние диффузии $L \approx \sqrt{Dt}$ (для жидкой фазы порядок величины коэффициента молекулярной диффузии $D^{(1)} \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), t – время наблюдения за процессом (в наших опытах около 400 сек). Отсюда следует, что $L = 0,5 \text{ мм}$. Это приблизительно в 6 раз меньше начальной высоты слоя жидкости в проведенных опытах.

В рассматриваемом нами процессе мольные доли компонентов подчиняются условиям

$$Y_1 \ll Y_3, \quad Y_2 \ll Y_3, \quad 0 \leq X_1 \leq 1, \quad (20.2)$$

а начальные условия задачи имеют вид

$$t = 0, \quad Y_1 = 0, \quad Y_2 = 0, \quad Y_3 = 1, \quad X_1 = X_{1(0)}. \quad (21.2)$$

Запишем условия на межфазной границе и на бесконечности

$$Z = 0, \quad Y_1 = k_1 X_1, \quad Y_2 = k_2 (1 - X_1), \quad \frac{\partial Y_3}{\partial Z} = 0 \quad (22.2)$$

$$Z = \infty, \quad Y_1 = 0, \quad Y_2 = 0, \quad Y_3 = 1, \quad X_1 = X_{1(0)}, \quad X_2 = 1 - X_{1(0)}, \quad (23.2)$$

где $X_{1(0)}$ – исходная мольная доля компонента (1) в жидкости.

Условия (20.2) для компонентов в газовой фазе позволяют рассматривать независимую молекулярную диффузию паров с помощью двух коэффициентов [20] $D_{13}^{(2)}, D_{23}^{(2)}$. В бинарном растворе диффузию описывают с помощью одного коэффициента: $D^{(1)} = D_{12}^{(1)} = D_{21}^{(1)}$.

Мольные потоки веществ в жидкой фазе относительно неподвижных координат записываются в виде

$$N_i^{(1)} = X_1(N_1^{(1)} + N_2^{(1)}) - c^{(1)} D^{(1)} \frac{\partial X_i}{\partial Z}, \quad (24.2)$$

где $c^{(1)} = \frac{\rho^{(1)}}{M^{(1)}}$ – мольная плотность жидкой фазы.

Испарение приводит к снижению уровня жидкости (в проведенных опытах приблизительно на 0,5% от первоначальной величины). Очевидно, что при строгом подходе к вопросу необходимо учитывать это снижение. Однако, как показывает сравнение расчетов с опытами, допущение о неподвижной границе при столь незначительном снижении уровня жидкости не приводит к сколько-нибудь заметным ошибкам. На межфазной границе должно удовлетворяться равенство

$$N_i^{(2)} = N_i^{(1)}, \quad Z = 0. \quad (25.2)$$

Для того, что бы оценить величину концентрации на поверхности запишем на основе (24.2) и (25.2) уравнение межфазового переноса компонента 1 в приближенном виде $N_1^{(2)} \approx X_1(N_1^{(1)} + N_2^{(1)}) - c^{(1)}D^{(1)}\frac{\Delta X_1}{L}$, где

$L = \sqrt{D^{(1)}t}$, а $\Delta X_1 = X_{1(s)} - X_{1(0)}$. Если предположить $\Delta X_1 \approx 0$, что должно быть подтверждено оценками, то сумма мольных потоков компонентов в жидкой фазе $N_1^{(1)} + N_2^{(1)}$, обусловленная испарением жидкости, определяется

$$\text{как} \quad N_1^{(1)} + N_2^{(1)} \approx c^{(2)}\sqrt{\frac{1}{t}}\left[k_1X_{1(s)}\sqrt{D_{13}^{(2)}} + k_2(1 - X_{1(s)})\sqrt{D_{23}^{(2)}}\right], \quad \text{а}$$

$$N_i^{(2)} \approx c^{(2)}k_iX_{i(s)}\sqrt{\frac{D_{i3}^{(2)}}{t}},$$

где $c^{(2)} = \frac{1}{a}$ – мольная плотность газовой фазы, моль/м³; $a = 0,0224\frac{T \cdot 760}{273 \cdot P}$, м³/моль.

Определяя из полученных формул величину ΔX_1 находим

$$\Delta X_1 = \frac{X_{1(s)}\{c^{(2)}[k_1X_{1(s)}\sqrt{D_{13}^{(2)}} + k_2(1 - X_{1(s)})\sqrt{D_{23}^{(2)}}]\} - c^{(2)}k_1X_{1(s)}\sqrt{D_{23}^{(2)}}}{c^{(1)}\sqrt{D^{(1)}}}.$$

Подставляя в это выражение оценку параметров величин в правой части

равенства $\frac{c^{(2)}}{c^{(1)}} \approx 10^{-3}$, $\sqrt{\frac{D_{13}^{(2)}}{D^{(1)}}} \approx \sqrt{\frac{D_{23}^{(2)}}{D^{(1)}}} \approx 10^2$, получим для всего диапазона

составов исследуемых смесей $10^{-10} < \Delta C_i^{(1)} < 10^{-7}$. Полученный результат говорит о том, что даже если допустить, что в условиях наших экспериментов слой бинарной жидкости при испарении остается устойчивым, диффузия в жидкой фазе не будет заметно влиять на скорость испарения, и позволяет принять граничные условия в виде

$$Z = 0, \quad t \geq 0, \quad X_1 = X_{1(0)}, \quad X_2 = 1 - X_{1(0)}. \quad (26.2)$$

Диффузия компонента i в неподвижном газе 3 описывается уравнениями

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = D_{i3}^{(2)} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2}, \quad i = 1, 2. \quad (27.2)$$

Решая уравнения (27.2) при сформулированных выше начальных и граничных условиях можно найти количество испарившейся жидкости с единицы межфазной поверхности

$$Q = c^{(2)} \int_0^t (q_1 + q_2) dt = 2c^{(2)} \sqrt{\frac{t}{\pi}} [k_1 X_{1(0)} \sqrt{D_{13}^{(2)}} + k_2 (1 - X_{1(0)}) \sqrt{D_{23}^{(2)}}]. \quad (28.2)$$

В частном случае, когда один из компонентов бинарного раствора нелетуч, например $k_2 = 0$, необходимо решать уравнение (27.2) совместно с уравнением диффузии в жидкой фазе

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = D^{(1)} \frac{\partial^2 X_1}{\partial Z^2}, \quad (29.2)$$

что позволяет при сформулированных выше условиях найти

$$Q_1 = 2c^{(2)} \sqrt{\frac{t}{\pi}} \frac{k_1 X_{1(0)}}{1 + k_1 \sqrt{\frac{D_{13}^{(2)}}{D^{(1)}}}} \sqrt{D_{13}^{(2)}}. \quad (30.2)$$

Сравнивая формулу (30.2) с формулой (28.2) при $k_2 = 0$ видим, что в последней проявляется диффузионное торможение в жидкой фазе. В предельном случае $Q_1 \rightarrow 0$ при $D^{(1)} \rightarrow 0$. Таким образом, испарение компонента 1 из раствора с двумя летучими компонентами происходит более интенсивно, чем когда один из компонентов не летуч.

2.1.3. Точное и приближённое выражения концентраций в газовой фазе для компонентов бинарной смеси, испаряющейся в замкнутое пространство. Сравнение формул

Точное уравнение (38.1), ввиду его громоздкости, затрудняет исследование устойчивости диффузионного режима переноса паров в газовом пространстве. Поскольку переход от диффузионного режима испарения к конвективному происходит при временах, существенно меньших, чем время насыщения ячейки парами, зависимость $c(\zeta, \theta)$ вблизи критического времени удастся представить в виде простых формул.

Введем над свободной поверхностью жидкости безразмерную высоту h_d , отсчитываемую по нормали к свободной поверхности, в пределах которой сосредоточен практически весь пар. Определим функцию

$$c = c(z) \text{ при } 0 \leq z \leq 1, \quad c=0 \text{ при } 1 \leq z; \quad z = \frac{\xi}{h_d} = \frac{Z}{H}, \quad (31.2)$$

удовлетворяющую условиям

$$z = 0, \quad c = 1; \quad z = 1, \quad c = 0, \quad \frac{dc}{dz} = 0. \quad (32.2)$$

Функция $c = c(z)$ в виде полинома, содержащая два произвольных коэффициента и удовлетворяющая граничным условиям (32.2), имеет вид

$$c = (1 - z)^2 (1 + a_1 z + a_2 z^2). \quad (33.2)$$

Эта функция является приближенным решением задачи (36.1), (37.1). Ее подстановка в уравнение (36.1) приводит к появлению отличного от нуля остатка

$$W(\xi, \theta) = z h_d \frac{dc}{dz} \frac{dh_d}{d\theta} + \frac{d^2 c}{dz^2}. \quad (34.2)$$

Вычислим частные производные

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = -\frac{z}{h_d} \frac{dc}{dz} \frac{dh_d}{d\theta}, \quad \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} = \frac{1}{h_d^2} \frac{d^2 c}{dz^2}. \quad (35.2)$$

Определим коэффициенты a_1 и a_2 , принимая в качестве точек коллокации [42] условия:

$$W|_{z=0} = 0, \quad W|_{z=1} = 0.$$

Это приводит к двум алгебраическим уравнениям для определения коэффициентов и позволяет найти формулу

$$c(z) = (1-z)^2(1-z^2). \quad (36.2)$$

Подставим теперь (36.2) в (34.2), полагая, как и выше, $W|_{z=0} = 0$, что приводит к дифференциальному уравнению с граничным условием

$$h_d \frac{d h_d}{d \theta} = 6, \quad h_d(0) = 0, \quad (37.2)$$

решение которого дает

$$h_d(\theta) = 3,46\sqrt{\theta}. \quad (38.2)$$

Учитывая, что $z \leq 1$, получим ограничение, накладываемое на время

$$t_M \leq 0,063 \frac{H_g^2}{D}. \quad (39.2)$$

Количество образовавшегося за время t пара можно найти с помощью уравнений (36.2) и (40.1)

$$Q = 1,16 C_{A*} \sqrt{D_G t}. \quad (40.2)$$

Простые приближенные формулы (40.2) и (4.2) по сравнению с точным громоздким уравнением (40.1) при $t \leq t_M$ дают на 3 % более высокие значения Q .

При малых временах хорошая аппроксимация уравнения (38.1), может быть найдена также и с помощью полубесконечной модели процесса нестационарной диффузии. Ее решение можно получить, полагая в (37.1) $H_g \rightarrow \infty$, что приводит к формуле (4.2), но с другим ограничением $\theta < \infty$.

На рис.2, а также в табл.1 проведено сравнение распределений безразмерных концентраций в газовой фазе, рассчитанных по формулам (38.1) и (36.2) на примере испарения чистой воды. Как видим, расхождение в расчете по (38.1) и (36.2) может быть достаточно велико, что требует осторожности при использовании (36.2). Однако, выражение (38.2) очень удобно для определения глубины проникновения фронта диффузии испаря-

$Z, \text{ м}$	$c_{\text{точн}}$	$c_{\text{прибл}}$
0,01	0,83117	0,82698
0,02	0,66981	0,66110
0,03	0,52243	0,50821
0,04	0,39377	0,37280
0,05	0,28642	0,25797
0,06	0,20082	0,16543
0,07	0,13559	0,09551
0,08	0,08808	0,04715
0,09	0,05501	0,01791
0,10	0,03301	0,00398
0,11	0,01902	0,00014
0,14	0,01508	0,00000

Таблица 1. Расчетные распределения безразмерной концентрации воды по высоте газового пространства ячейки при нестационарном испарении ее в аргон в диффузионном режиме; $c_{\text{точн}}$ – (38.1), $c_{\text{прибл}}$ – (36.2), $H_g = 0,257 \text{ м}$; $D_{23} = 0,22 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; $t = 50 \text{ с}$; $N = 100$.

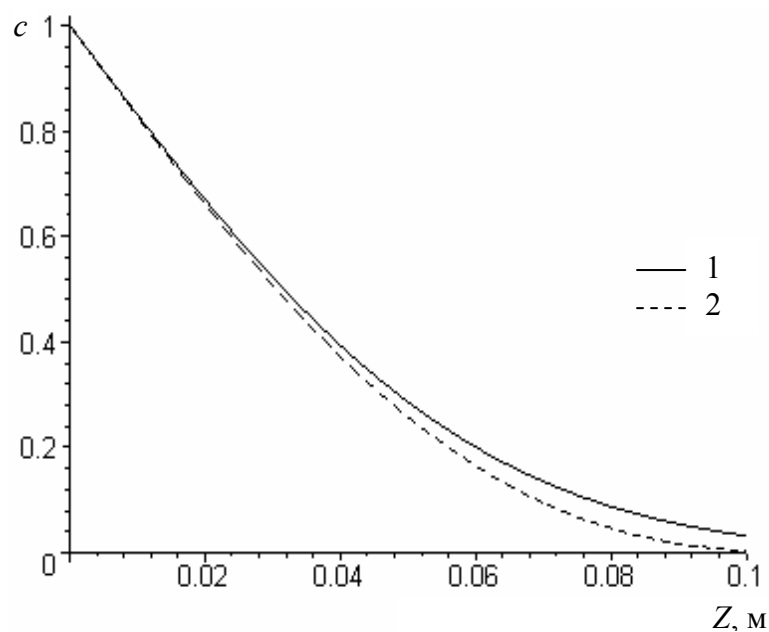


Рис.2. Распределения безразмерной концентрации по высоте при нестационарном испарении воды в аргон в диффузионном режиме: 1 – расчет по точной формуле (48.1), 2 – расчет по приближенной формуле (36.2); $H_g = 0,257 \text{ м}$, $D_{23} = 0,000022 \text{ м}^2/\text{с}$, $t = 50 \text{ с}$, $N = 100$.

ющихся компонентов, где, как видно из табл.1, величина C составляет примерно 1,5% от C^* .

2.2. Расчет критического времени смены диффузионного режима испарения на конвективный

В диссертации экспериментально установлено, что при нестационарном испарении бинарных растворов, в которых хотя бы один из компонентов имеет молекулярную массу меньше, чем у контактирующего с жидкостью газа, диффузионный режим процесса может в момент $t = \tau$ (критическое время) смениться на конвективный, о чем свидетельствовало резкое увеличение скорости испарения [111, 112]. Неустойчивость молекулярного режима диффузии в газовой фазе развивается вследствие действия сил плавучести, которые возникают, если более лёгкие парогазовые слои располагаются под относительно тяжелым слоем газа.

На примере испарения бинарной смеси бутанол(1) – вода(2) в аргон(3) (см. рис.3, рис.11, рис.14), где молекулярная масса аргона имеет промежуточное значение между молекулярными массами бутанола и воды, рассмотрим разработанную в рамках диссертации методику теоретического определения критического времени [113].

При испарении водных растворов бутанола в аргон газовая смесь при обогащении молекулами бутанола становится тяжелее, а при обогащении молекулами воды – легче. Это происходит в связи с различием молекулярных масс компонентов: бутанола – $M_1 = 74$ г/моль; воды – $M_2 = 18$ г/моль; аргона – $M_3 = 46$ г/моль.

Введём в рассмотрение плотности газообразных индивидуальных компонентов кг(i)/м³(i), ($i=1, 2, 3$): бутанола ρ_1 , воды ρ_2 , аргона ρ_3 .

Плотность парогазовой смеси равна

$$\rho_{см} = S_1\rho_1 + S_2\rho_2 + S_3\rho_3, \quad (41.2)$$

где S_1 , S_2 и S_3 – объёмные доли компонентов.

$$S_1 + S_2 + S_3 = 1 \quad (42.2)$$

Используя (42.2), запишем

$$\rho_{см} = \rho_3 + (\rho_1 - \rho_3)S_1 + (\rho_2 - \rho_3)S_2 \quad (43.2)$$

$$\frac{\rho_{см}}{\rho_3} = 1 + \left(\frac{\rho_1}{\rho_3} - 1\right)S_1 + \left(\frac{\rho_2}{\rho_3} - 1\right)S_2.$$

С учетом выражений $G = \frac{\rho_{см}}{\rho_3}$, $S_i = aC_i$, $\frac{\rho_i}{\rho_3} = \frac{M_i}{M_3}$, получим формулу для

безразмерной плотности трёхкомпонентной газовой смеси

$$G = 1 + a \left[\left(\frac{M_1}{M_3} - 1\right)C_1 + \left(\frac{M_2}{M_3} - 1\right)C_2 \right]. \quad (44.2)$$

Множитель, стоящий перед квадратной скобкой учитывает отклонение давления и температуры от нормальных условий и приводит уравнение к безразмерному виду.

При нестационарном испарении водных растворов бутанола аргон насыщается парами обоих компонентов. Поскольку испарение жидкости производится в замкнутом объеме, происходит повышение давления в сосуде. В силу того, что парциальные давления насыщенных паров компонентов жидкости малы по сравнению с атмосферным давлением, давление в сосуде изменяется незначительно.

Выравнивание давления по высоте происходит практически мгновенно.

Время выравнивания давления можно оценить как $\Delta t_1 \approx \frac{H_g}{U_{3g}}$, где H_g –

свободного пространства от межфазной поверхности до крышки сосуда, U_{3g} – скорость звука. В диффузионном режиме испарения время достижения

парами воды крышки сосуда $\Delta t_2 \approx \frac{H^2}{D_{23}}$. Подставляя в приведенные

соотношения значения: $H_g = 0,257$ м, $U_{3g} = 300$ м/с, $D_{23} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ м²/с, получим

$\Delta t_2 \approx 3 \cdot 10^3$ с $\gg \Delta t_1 \approx 10^{-3}$ с. Можно полагать, что повышение давления по отношению к процессу диффузионного насыщения сосуда происходит столь быстро, что смена диффузионного режима испарения на конвективный происходит при постоянном по высоте слое давления.

Относительную плотность парогазовой фазы как функцию координаты

и времени при нестационарном испарении бинарной смеси в замкнутое пространство можно получить из (44.2) с учетом (38.1) в следующем виде

$$G = 1 + aC_1^* \left(\frac{M_1}{M_3} - 1 \right) \left(1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n+1} \exp \left[\frac{-\frac{\pi^2}{4} (2n+1)^2 D_{13} t}{H_g^2} \right] \cos \left[\frac{\pi}{2} (2n+1) \left(1 - \frac{Z}{H_g} \right) \right] \right) + aC_2^* \left(\frac{M_2}{M_3} - 1 \right) \left(1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n+1} \exp \left[\frac{-\frac{\pi^2}{4} (2n+1)^2 D_{23} t}{H_g^2} \right] \cos \left[\frac{\pi}{2} (2n+1) \left(1 - \frac{Z}{H_g} \right) \right] \right). \quad (45.2)$$

На трехмерных $G - Z - t$ диаграммах рис.3а и рис.3б видно, как неустойчивый слой с $G < 1$ нарастает от зеркала испарения ($Z = 0$) вглубь газовой фазы. Верхняя граница этого слоя совпадает с глубиной проникновения легкого компонента в принимающий газ, которая в соответствии с (38.2) определяется приближенным выражением

$$H_2 = 3,46 \sqrt{D_{23} t}. \quad (46.2)$$

На рис.4 показана связь безразмерной высоты $z = \frac{Z}{H_2}$ с относительной плотностью парогазовой смеси при испарении водных растворов бутанола в аргон. Величины $G(z, t)$ на рис.3а, рис.3б и рис.4 определяли по уравнению (45.2). Из этих рисунков видно, что значение G на свободной поверхности ($z=0$) и его изменение по высоте существенно зависят от состава испаряющейся смеси. Так при умеренных концентрациях бутанола X_1 зависимость 1 на рис.4 монотонна и $G(z, t) < 1$ на всём протяжении глубины проникновения паров в аргон ($0 \leq z \leq 1$). При концентрациях $X_1 \approx 0,90$ мол. д. зависимость 2 проходит через минимум плотности G , но при любых z соблюдается условие $G(z, t) < 1$.

Благодаря наличию минимума на кривой $G - z$, вызванного разницей коэффициентов диффузии и молекулярных масс испаряющихся компонентов, даже когда величина относительной плотности насыщенных паров над зеркалом испарения больше единицы, в газовой фазе может иметь место неустойчивый слой при $z_1 < z < 1$, где $G < 1$ (см. кривую 3 на рис.4).

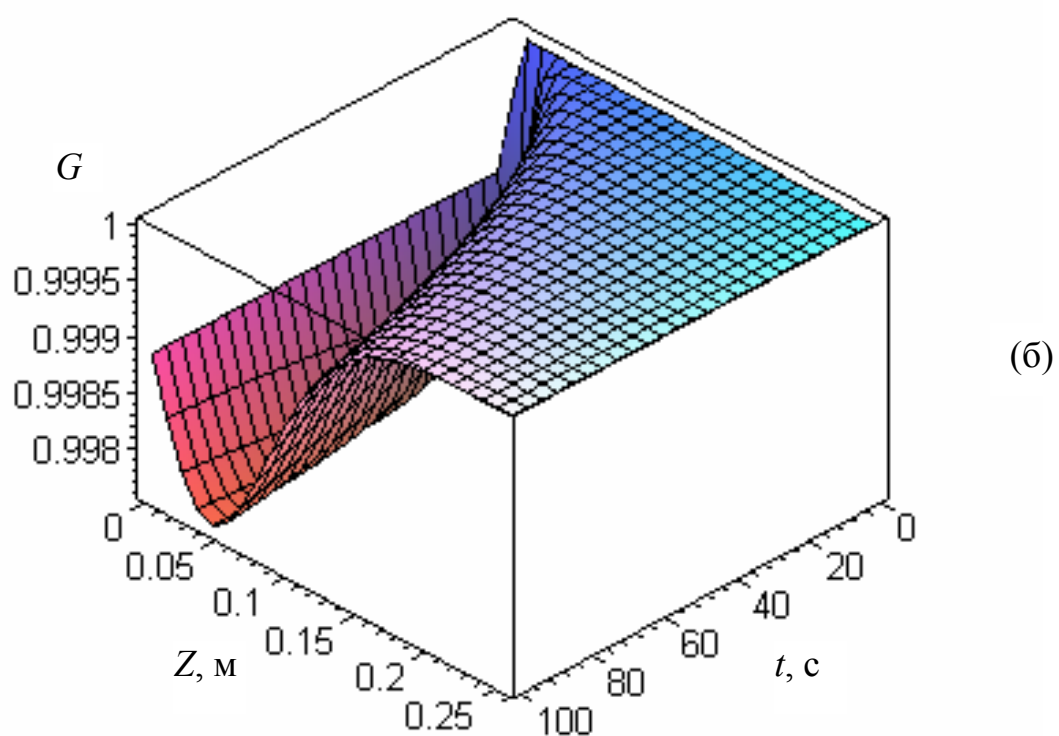
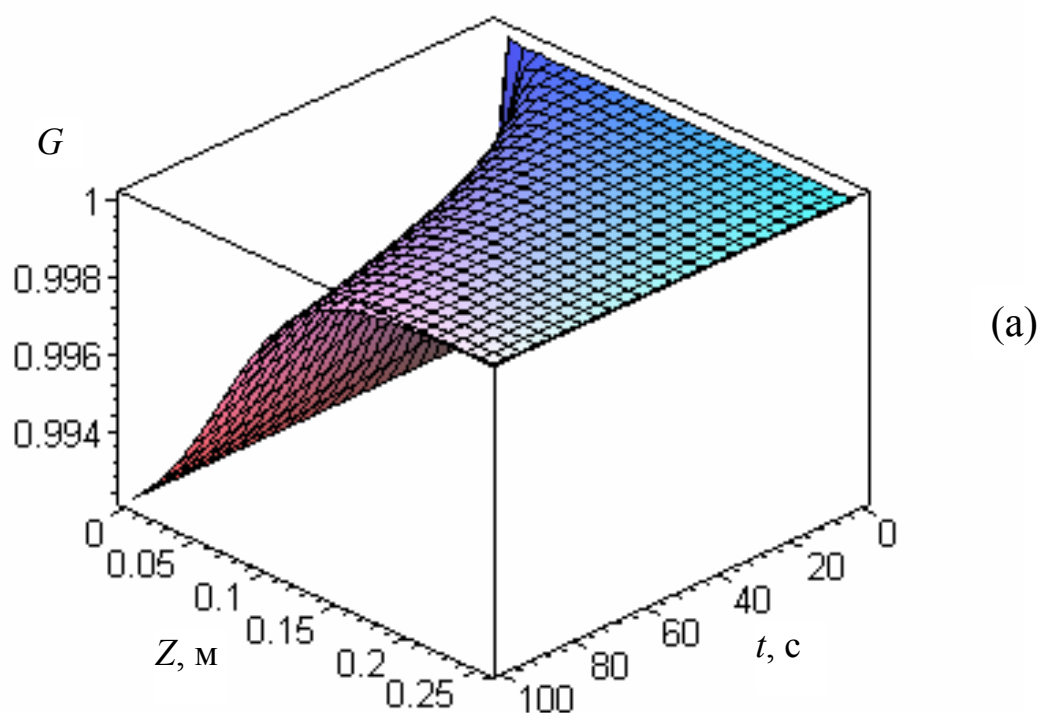


Рис.3. Пространственно-временные распределения относительной плотности парогазовой фазы при испарении смесей бутанол(1) – вода(2) в аргон(3) ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $H_g = 0,257$), рассчитанные по (45.2) при $N = 100$: **(а)** - $X_1 = 0,75$ мол. д, **(б)** - $X_1 = 0,90$ мол. д.

При определении кривой нейтральной устойчивости диффузионного режима использовали линеаризованное уравнение Навье – Стокса, записанное для несжимаемой парогазовой смеси в приближении Буссинеска

$$\frac{\partial \vec{U}}{\partial t} = -\frac{\nabla P}{\rho_3} + \nu_3 \nabla^2 \vec{U} + G \vec{g}. \quad (47.2)$$

Заметим, что условие несжимаемости применительно к возникающим при испарении жидкости движениям смеси газов, применяется вследствие того, что конвективные движения происходят при числах Маха $\ll 1$. Поскольку в диффузионном режиме испарения парогазовая смесь неподвижна, то в конвективном режиме ($t \geq \tau$) вектор \vec{U} является, по принятой терминологии, возмущением скорости, которое может считаться малой величиной.

Уравнение конвективной диффузии в возмущённом режиме получается из (25.1) при добавлении к его левой части конвективного члена $U \frac{\partial C_i}{\partial Z}$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + U \frac{\partial C_i}{\partial Z} = D_{i3} \nabla^2 C_i. \quad (48.2)$$

Подставляя $C_i = C_i^{(0)} + C'_i$ в уравнение (48.2) и вычитая (25.1), находим в линейном приближении уравнение для возмущенных концентраций

$$\frac{\partial C'_i}{\partial t} + U \frac{\partial C'_i}{\partial Z} = D_{i3} \nabla^2 C'_i. \quad (49.2)$$

Систему уравнений (47.2) – (49.2) удобно привести к безразмерному виду с

помощью масштабов длины – H_2 , времени – $\frac{H_2^2}{\nu}$, скорости – $\frac{D_{23}}{H_2}$,

давления – $\frac{\rho \nu D_{23}}{H_2^2}$ и концентрации C_i^* .

Полагая, что бифуркация в момент $t = \tau$ происходит достаточно быстро, принятую в качестве линейного масштаба глубину проникновения H_2 можно считать в окрестности $t = \tau$ величиной постоянной. Такое допущение может считаться вполне обоснованным, если переход от диффузионного к конвективному режиму испарения происходит мгновенно. Проведенные

эксперименты согласуются с теорией, использующей сделанные допущения.

При определении кривой нейтральной устойчивости производные по времени в уравнениях (47.2) – (49.2) могут быть опущены [87]. Чтобы избавиться от давления и привести систему уравнений к виду, удобному для вычислений, над векторным уравнением (47.2) была два раза выполнена операция ротации. При этом безразмерная система уравнений нейтральной устойчивости принимает вид

$$\Delta(\Delta u) + \Delta_2(A_1 c_1 + A_2 c_2) = 0$$

$$\Delta c_1 + \frac{b_1}{D_m} u = 0 \quad (50.2)$$

$$\Delta c_2 + b_2 u = 0,$$

где u, c_1, c_2 – безразмерные возмущённые переменные скорости и концентраций (верхний индекс при концентрациях опущен);

$A_1 = aC_1^* \left(1 - \frac{M_1}{M_3}\right) Ra$, $A_2 = aC_2^* \left(1 - \frac{M_2}{M_3}\right) Ra$ – безразмерные коэффициенты.

Модули градиентов концентраций

$$b_1 = \left| \frac{\partial c_1^{(0)}}{\partial z} \right|, \quad b_2 = \left| \frac{\partial c_2^{(0)}}{\partial z} \right| \quad (51.2)$$

определяются дифференцированием (38.1)

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = 2 \frac{H_2}{H_g} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp \left[\frac{-\pi^2 (2n+1)^2}{4H_g^2} D_{i3} \right] \sin \left[\frac{\pi}{2} (2n+1) \left(1 - \frac{H_2}{H_g} z\right) \right] \quad (52.2)$$

В момент бифуркации коэффициенты b_i рассматриваются как постоянные величины.

Допущение о постоянстве коэффициентов системы уравнений (50.2) позволяет искать решение в виде

$$\begin{aligned} u(X, Y, Z) &= w(Z) \exp[i(\alpha_X X + \alpha_Y Y)] \\ c_1(X, Y, Z) &= \beta_1(Z) \exp[i(\alpha_X X + \alpha_Y Y)] \\ c_2(X, Y, Z) &= \beta_2(Z) \exp[i(\alpha_X X + \alpha_Y Y)]. \end{aligned} \quad (53.2)$$

Подставляя (53.2) в (50.2) приходим к системе трёх обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, которая после исключения переменных β_1 и β_2 сводится к одному уравнению

$$\frac{d^6 w}{dz^6} - 3\alpha^2 \frac{d^4 w}{dz^4} + 3\alpha^4 \frac{d^2 w}{dz^2} - \alpha^2(\alpha^4 + Ra)w = 0, \quad (54.2)$$

где $\alpha^2 = \alpha_x^2 + \alpha_y^2$, а

$$Ra = a \left\{ \left(1 - \frac{M_1}{M_3} \right) \frac{C_1^*}{D_m} \left| \frac{dc_1}{dz} \right| + \left(1 - \frac{M_2}{M_3} \right) C_2^* \left| \frac{dc_2}{dz} \right| \right\} \frac{gH_c^3}{\nu D_{23}} \quad (55.2)$$

модифицированное число Релея. В уравнении (55.2) $D_m = D_{13} / D_{23}$ – отношение коэффициентов диффузии испаряющихся компонентов. Протяженность неустойчивого слоя парогазовой смеси ($G < 1$), порождаемого диффузией легкого компонента испаряющейся жидкости, может быть определена на основе выражения (38.2) для глубины проникновения этого компонента в газовую фазу

$$H_c = 3,46 \sqrt{D_{23} \tau} (1 - z_1), \quad (56.2)$$

где $z_1 = Z_1 / (3,46 \sqrt{D_{23} t})$ – безразмерная координата нижней границы неустойчивого слоя.

При выводе уравнения (54.2) учитывали принятую систему координат, что определило знак перед числом Ra .

Бифуркация диффузионного режима может иметь место только при условии

$$(M_3 - M_1) + (M_3 - M_2) D_m \frac{C_2^*}{C_1^*} \left| \frac{dc_2}{dz} \right| \left/ \left| \frac{dc_1}{dz} \right| \right. > 0. \quad (57.2)$$

Это условие является необходимым для перехода к конвективному режиму испарения. (При отрицательном знаке (57.2) силы плавучести не возникают).

При $M_1 > M_3$ и $M_2 > M_3$ система всегда устойчива. Условие $M_1 < M_3$ и $M_2 < M_3$ создает наиболее благоприятные условия для бифуркации диффузионного режима.

Достаточные условия для перехода к конвективному режиму испарения определяются физико-химическими параметрами и градиентами концентраций, входящими в неравенство (57.2), что требует определения критического числа Релея Ra_c .

Сформулируем граничные условия к уравнению (54.2). Областью определения функции $w(z)$ является интервал $0 \leq z \leq 1$. При $z = 0$ (граница раздела фаз) ввиду того, что динамические вязкости жидкости и газа различаются по порядку величины, создаются условия, близкие к тем, которые существуют на границе между жидкостью и твердой поверхностью. При $z = 1$ (на фронте проникновения паров воды в аргон) концентрация паров испаряющейся жидкости равна нулю. Область фронта проникновения в первом приближении можно считать свободной, не испытывающей динамических напряжений.

Высказанные соображения позволили использовать при решении (54.2) граничные условия, сформулированные Релеем при рассмотрении задач со свободной и твердой поверхностью контакта фаз:

$$\begin{aligned} z = 0, \quad w = \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{\partial^4 w}{\partial z^4} - 2\alpha^2 \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = 0 \\ z = 1, \quad w = \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = \frac{\partial^4 w}{\partial z^4} = 0 \end{aligned} \quad (58.2)$$

Полином модуля скорости, удовлетворяющий (58.2), имеет вид

$$w = 27z^2 - 39z^3 + 18z^5 - 6z^6 - \alpha^2(2z^3 - 4,5z^4 + 3,3z^5 - 0,8z^6). \quad (59.2)$$

Решение уравнения (54.2) при условиях (58.2) находим, используя метод Галёркина [42]. Следует отметить, что в рассматриваемом случае метод Галёркина используется в простейшем, нулевом приближении, когда пробная функция для полинома модуля скорости определяется только из приведенных выше граничных условий.

В интегральном уравнении

$$\int_0^1 L(w) \Psi(z) dz = 0, \quad (60.2)$$

определяющем критическое время τ , $\Psi(z)$ – взвешивающая функция, которая учитывает роль величины аргумента z при бифуркации молекулярного режима испарения.

В [43] дано сравнение величин критических чисел Релея, найденных по методу Галёркина в нулевом приближении, с точными решениями. В стационарных задачах (постоянные температурные градиенты) при выборе взвешивающей функции в виде $\Psi(z) = w(z)$, расхождение не превышало 5%, что допустимо при погрешностях выполненных в диссертации экспериментов.

В нестационарной задаче концентрационные градиенты зависят от координаты z и времени t . Принимая в качестве взвешивающей функции

$$\Psi(z) = c_2(z) = (1 - z)^2(1 - z^2), \quad (61.2)$$

мы тем самым учитываем роль аргумента z в бифуркации нестационарного диффузионного процесса.

Подставляя функции (54.2), (59.2) и (61.2) в (60.2) и производя вычисления, находим зависимость $Ra(\alpha)$, которая имеет характерный вид для задач такого рода (см. рис.5). Минимальное расчетное число $Ra_c \approx 2122$ и соответствующее ему расчетное волновое число $\alpha \approx 2,25$.

Критическое время бифуркации диффузионного режима испарения находим из уравнения

$$a \frac{g}{\nu D_{23}} \left\{ \left(1 - \frac{M_1}{M_3} \right) \frac{C_1^*}{D_m} \left| \frac{dc_1}{dz} \right| + \left(1 - \frac{M_2}{M_3} \right) C_2^* \left| \frac{dc_2}{dz} \right| \right\} H_c^3 = Ra_c = 2122, \quad (62.2)$$

в котором концентрационные производные и глубина проникновения являются известными функциями времени.

Как уже указывалось, необходимым условием потери устойчивости является расположение легких слоев парогазовой смеси под тяжелыми слоями. Типичные кривые изменения относительной плотности G по высоте слоя при испарении водных растворов бутанола показаны на рис. 4. Кривые 1 и 2 удовлетворяют этому требованию по всей высоте слоя $0 \leq z \leq 1$, кривая же

3 – только на интервале $z_1 \leq z \leq 1$.

Сечение $z = z_2$, в котором определяются концентрационные производные при определении времени бифуркации, задается условием

$$\frac{\partial G}{\partial z}(z - z_1)^3 = \max, \quad (63.2)$$

что следует из (62.2).

Условием существования экстремума (63.2) является

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial G}{\partial z}(z_2 - z_1)^3 \right) = 0. \quad (64.2)$$

Если экстремум отсутствует, то $z_2=1$, т.е. совпадает с глубиной проникновения легких компонентов в слой газа, где величина $\frac{\partial G}{\partial z}(z_2 - z_1)^3$ принимает максимальное значение.

Нижнюю границу неустойчивой области в общем случае определяли из равенства

$$G|_{z=z_1} = 1. \quad (65.2)$$

Заметим, что $z_1 = 0$ для распределений $G(z, t)$ вида 1 и 2 на рис.4.

Величину критического времени τ из уравнения (62.2) находили путём подбора таким образом, чтобы выполнялись сформулированные выше условия (63.2)–(65.2).

В связи с необходимостью использования формул, содержащих ряды, возникает вопрос о точности вычисления для принятого значения числа членов ряда N . Проясним этот вопрос на примере расчёта градиента плотности парогазовой смеси по высоте ячейки для случая испарения смеси муравьиная кислота – вода в аргон при экспериментально полученном $t_{cr}=50$ сек. О влиянии N на точность расчётов величины $\frac{dG}{dZ}$ можно судить по таблице 2. Серым цветом выделена область больших ошибок, возникающих при малых N . Из таблицы 2 видно, что нижним пределом для числа членов ряда является $N = 15$. Расчет градиентов плотности парогазовой фазы при

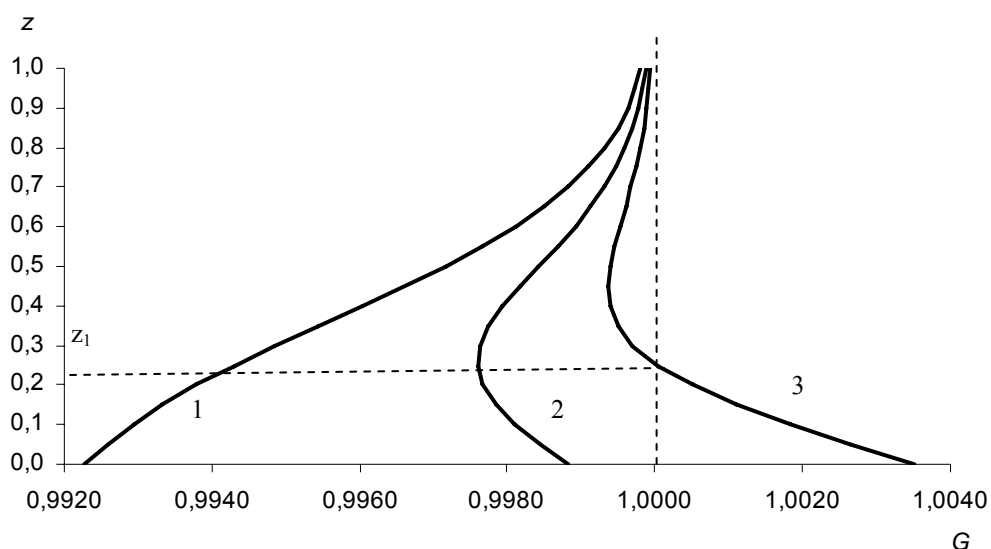


Рис.4. Распределение относительной плотности парогазовой смеси G по относительной высоте парогазового слоя z при различных значениях параметров, определяющих диффузионный режим испарения водного раствора бутанола в аргон (расчет по (45.2)): 1 – ($X_1 = 0,75$ мол. д., $C_1^* = 0,38$ моль/м³, $C_2^* = 1,30$ моль/м³, $t = 2,0$ с); 2 – ($X_1 = 0,90$ мол. д., $C_1^* = 0,43$ моль/м³, $C_2^* = 0,77$ моль/м³, $t = 3,4$ с); 3 – ($X_1 = 0,95$ мол. д., $C_1^* = 0,45$ моль/м³, $C_2^* = 0,37$ моль/м³, $t = 13,0$ с).

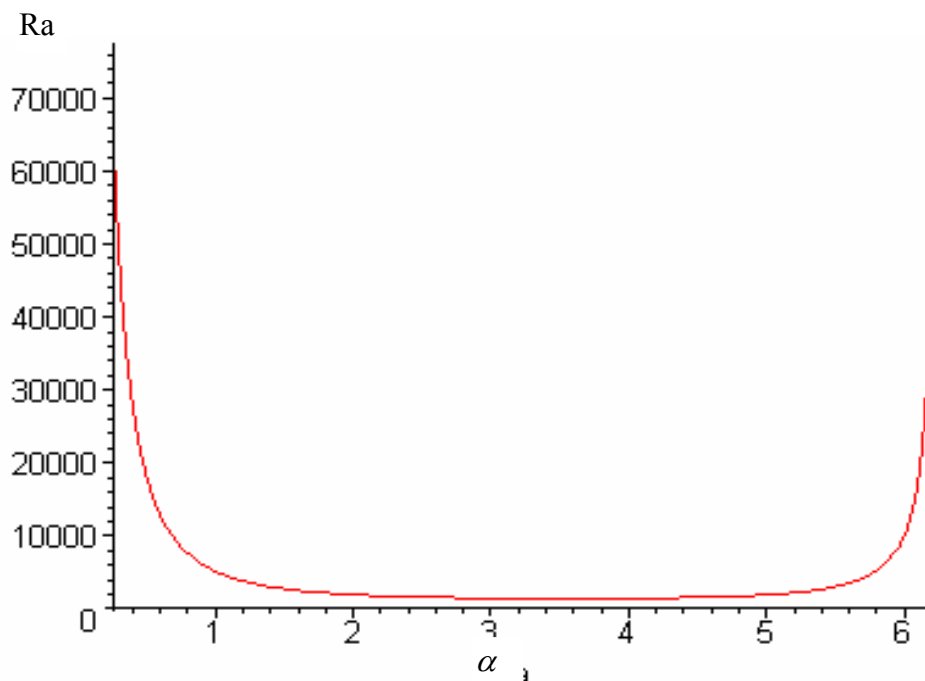


Рис.5. Зависимость числа Релея Ra от волнового числа α .

испарении исследуемых жидкостей вели при $N=20$.

Описанная выше процедура была применена для расчета критического времени бифуркации диффузионного режима испарения как бинарных, так и однокомпонентных жидкостей. Результаты расчетов τ приведены в приложении 4, а так же на рис.15, рис.16, рис.18 и рис.20.

При $t > \tau$ происходит бифуркация медленного диффузионного режима испарения. Возникает интенсивный конвективный режим, в котором коэффициентами переноса служат уже не молекулярные коэффициенты диффузии компонентов D_{13} , D_{23} , а конвективный коэффициент D_E , общий для паров обоих компонентов.

Таблица 2. Расчет распределений величины $\frac{dG}{dZ}$ по высоте паро-газового пространства при различных числах членов ряда (45.2) для случая испарения смеси муравьиная кислота(1) – вода(2) в аргон(3), $X_1=0,60$ мол. д., $t = \tau = 50$ сек. Серым цветом отмечена область больших ошибок.

Z	N					
	2	5	10	15	20	5000
0	0,156	0,185	0,187	0,187	0,187	0,187
0,01	0,154	0,179	0,181	0,181	0,181	0,181
0,02	0,146	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162
0,03	0,134	0,137	0,135	0,135	0,135	0,135
0,04	0,118	0,108	0,106	0,106	0,106	0,106
0,05	0,100	0,0793	0,0784	0,0784	0,0784	0,0784
0,06	0,0798	0,0547	0,0552	0,0552	0,0552	0,0552
0,07	0,0596	0,0359	0,0374	0,0374	0,0374	0,0374
0,08	0,0404	0,0230	0,0244	0,0244	0,0244	0,0244
0,09	0,0232	0,0150	0,0155	0,0155	0,0155	0,0155
0,10	0,00872	0,0102	0,00959	0,00959	0,00959	0,00959
0,11	-0,000233	0,00702	0,00576	0,00575	0,00575	0,00575
0,12	-0,00976	0,00450	0,00334	0,00334	0,00334	0,00334
0,13	-0,0136	0,00228	0,00187	0,00187	0,00187	0,00187
0,14	-0,0143	0,000488	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
0,15	-0,0122	-0,000568	0,000518	0,000518	0,000518	0,000518
0,16	-0,00828	-0,000762	0,000256	0,000255	0,000255	0,000255
0,17	-0,00327	-0,000273	0,000120	0,000121	0,000121	0,000121
0,18	0,00197	0,000465	0,0000532	0,0000544	0,0000544	0,0000544
0,19	0,00665	0,000975	0,0000236	0,0000235	0,0000235	0,0000235
0,20	0,0102	0,000954	0,0000108	$0,967 \cdot 10^{-5}$	$0,967 \cdot 10^{-5}$	$0,967 \cdot 10^{-5}$
0,21	0,0121	0,000433	$0,409 \cdot 10^{-5}$	$0,381 \cdot 10^{-5}$	$0,381 \cdot 10^{-5}$	$0,381 \cdot 10^{-5}$
0,22	0,0122	-0,000309	$0,380 \cdot 10^{-6}$	$0,143 \cdot 10^{-5}$	$0,143 \cdot 10^{-5}$	$0,143 \cdot 10^{-5}$
0,23	0,0105	-0,000862	$-0,141 \cdot 10^{-6}$	$0,514 \cdot 10^{-6}$	$0,514 \cdot 10^{-6}$	$0,514 \cdot 10^{-6}$
0,24	0,00737	-0,000933	$0,979 \cdot 10^{-6}$	$0,174 \cdot 10^{-6}$	$0,174 \cdot 10^{-6}$	$0,174 \cdot 10^{-6}$
0,25	0,00321	-0,000491	$0,990 \cdot 10^{-6}$	$0,468 \cdot 10^{-7}$	$0,468 \cdot 10^{-7}$	$0,468 \cdot 10^{-7}$

2.3. Расчет коэффициента конвективной диффузии

При фазовых переходах жидкость – пар и твердое тело – пар, происходящих в нестационарных условиях, в области $t > \tau$ в парогазовой фазе возникает конвективный режим переноса вещества. В настоящее время с помощью численных методов можно получить математическое описание процесса в окрестности точки бифуркации. Однако численные методы дают решения в виде громоздких таблиц, неудобных для использования полученных результатов. В настоящей работе предпринята попытка найти зависимость коэффициента конвективной диффузии от определяющих переменных в виде приближенной аналитической формулы [114], при выводе которой использованы некоторые общие результаты теории флуктуаций.

Как уже указывалось выше, движущей силой перемешивания в конвективном режиме ($t > \tau$) являются силы плавучести, пропорциональные отношению $\frac{\Delta\rho}{\rho_{см}}$, где $\Delta\rho$ – разность плотностей среды и парогазовой фазы.

Эти силы приводят к возникновению макроскопического движения среды, при котором более легкие слои парогазовой среды всплывают вверх, вытесняя в замкнутом объеме тяжелые слои газа вниз. Такое движение приводит к конвективному перемешиванию среды. Можно предположить, что коэффициент переноса такого квазидномерного движения, напоминающего броуновское, в первом приближении следует интегралу Смолуховского, и выражается как

$$D = \lim_{t \rightarrow 0} \int \frac{(Z - Z_0)^2}{2t} \varphi(Z, Z - Z_0, t) dZ. \quad (66.2)$$

При временах меньших критического в диффузионном режиме испарения вероятность φ связана с тепловым движением молекул, а коэффициент переноса D представляет собой коэффициент молекулярной диффузии. Если при испарении, независимо от времени и координаты $G > 1$, процесс всегда протекает в диффузионном режиме.

В конвективном режиме перемешивание паров испаряющейся жидко-

сти инициируется не тепловым движением молекул, а силами плавучести. В этом случае

$$\phi(Z, Z-Z_0, \tau) \sim \sqrt{\frac{\Delta\rho}{\rho_{см}}} . \quad (67.2)$$

Принимая (67.2) можно записать:

$$\frac{D_E}{D_{23}} \sim \sqrt{\frac{\Delta\rho}{\rho_{см}}} = \sqrt{\frac{1}{G} - 1} . \quad (68.2)$$

Так как $G \approx 1$, то приближенно

$$\frac{D_E}{D_{23}} = \sqrt{B \cdot (1 - G)} . \quad (69.2)$$

Зная относительную плотность парогазовой смеси G (см. (45.2)), находим оценку относительного коэффициента переноса при нестационарном испарении бинарного раствора в замкнутый объем газа.

$$\frac{D_E}{D_{23}} = \sqrt{B \cdot a \left[\left(1 - \frac{M_2}{M_3} \right) C_2^* \int_0^1 c_2 dz + \left(1 - \frac{M_1}{M_3} \right) C_1^* \int_0^1 c_1 dz \right]_{t=\tau}} . \quad (70.2)$$

Выражение в квадратных скобках правой части (70.2) вычисляется в момент бифуркации диффузионного режима $t = \tau$. Интегрирование в (70.2) производится по всей глубине проникновения паров, что лучше соответствует экспериментам для всех исследуемых систем, чем интегрирование с пределами от z_1 до 1.

Относительная величина коэффициента конвективной диффузии D_E/D_{23} с точностью до постоянного безразмерного коэффициента B , определяется выражением (70.2). Величина этого коэффициента, равная $B=22535$ была найдена из опытов по испарению воды в аргон.

Формула (70.2) позволяет определять относительный коэффициент переноса при нестационарном испарении в закрытый объем однокомпонентных и бинарных жидкостей с любыми соотношениями молекулярных масс в конвективном режиме ($t > \tau$). Результаты расчетов приведены в приложении 4 и на рис.11, рис.12, рис.13, рис.19, рис.21.

Для случая испарения системы муравьиная кислота – вода в аргон расчет τ и D_E/D_{23} проведен с учетом ассоциации в газовой фазе.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Изучение динамики нестационарного испарения однокомпонентных и бинарных жидкостей в замкнутом пространстве.

3.1.1. Описание экспериментальной установки и методики проведения опытов.

Исследование нестационарного процесса испарения чистых жидкостей и бинарных жидких смесей в инертные газы проводили на установке, схематично изображенной на рис.6. Установка состояла из стеклянной массообменной ячейки 1 цилиндрической формы с внутренним диаметром d , высотой газового пространства H_g и манометра 2. Термостатирование ячейки проводили в воздушном термостате 3. Ввод жидкости в ячейку осуществлялся шприцем 4 через трубку A . Высота неподвижного слоя жидкости составляла $H_L = (2 \div 3) 10^{-3}$ м. Эксперименты проводились с использованием ячеек $d=0,015$ м, $H_g=0,385$ м; $d=0,036$ м, $H_g=0,160$ м; $d=0,112$ м, $H_g=0,257$ м; $d=0,106$ м, $H_g=0,770$ м; $d=0,106$ м, $H_g=1,210$ м. Большая часть опытов проведена на ячейке $d=0,112$ м, $H_g=0,257$ м.

Стеклянная цилиндрическая ячейка 1 устанавливалась с помощью штатива 5 в воздушный термостат 3, предварительно прогретый до температуры начала эксперимента T_0 . Затем ячейка 1 продувалась десятикратным объёмом инертного газа, который подавался в трубку A и выводился через трубку B . После продувки ячейка герметизировалась и термостатировалась в течение 30 минут. Наряду с этим проводилось термостатирование жидкой смеси при температуре T_0 с одновременным насыщением её инертным газом путём барботажа (со скоростью примерно 1 пузырёк в секунду). По окончании термостатирования ячейка соединялась шлангом 6 с U – образным манометром 2 через трубку B . Шприцем 4 быстро набирали 40 мл жидкой смеси, затем выдавливанием удаляли лишнюю жидкость, оставляя в шприце 30 мл, и набирали 5 мл воздуха (для удобства ввода жидкости в ячейку). Далее шприц подсоединяли к трубке A с помощью шланга небольшой длины и быстро вводили жидкость (≈ 2 сек до упора

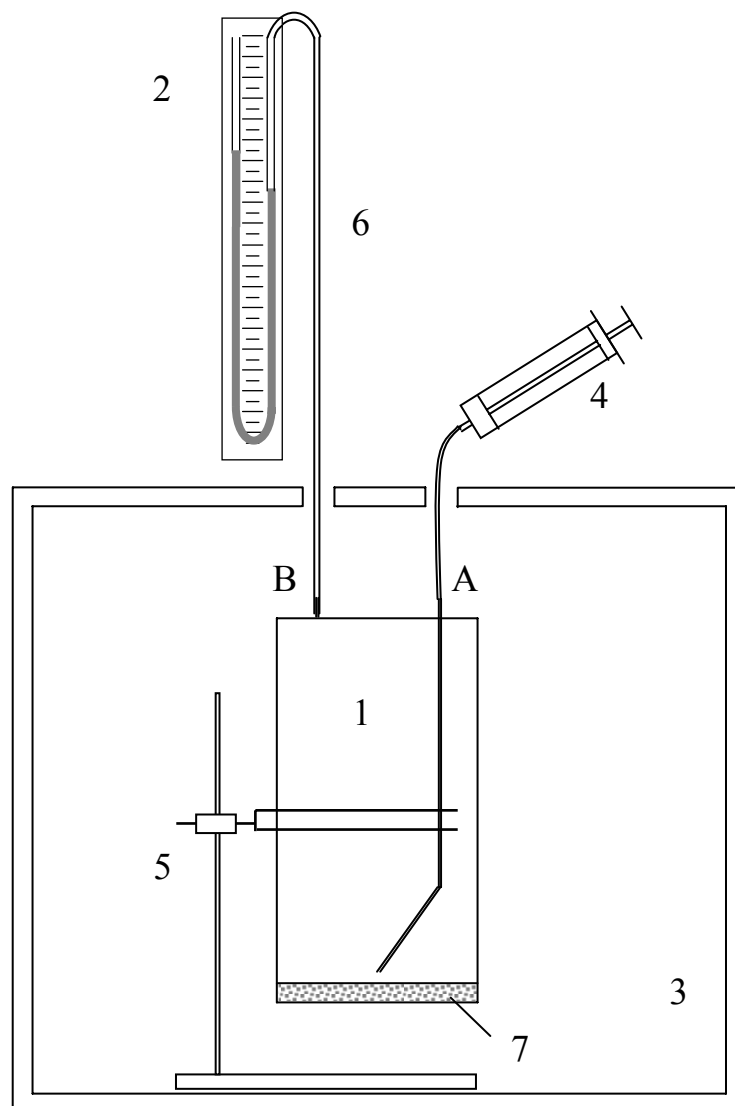


Рис.6. Схема экспериментальной установки для измерения скорости испарения жидкостей в нестационарных условиях: 1 – ячейка для испарения; 2 – жидкостной (в некоторых опытах образцовый механический) манометр; 3 – воздушный термостат; 4 – шприц; 5 – штатив; 6 – шланг; 7 – слой испаряемой жидкости.

поршня). Моментом начала эксперимента считали время, соответствующее вводу в ячейку половины содержимого шприца.

Динамику испарения жидкости в инертный газ фиксировали по изменению давления в ячейке с помощью U – образного манометра 2 (в качестве рабочей жидкости использовали перфтордекалин $\rho_m = 1,94 \text{ г/см}^3$). Количество испарившейся жидкости рассчитывали на основании закона Клапейрона – Менделеева. Оценка погрешности экспериментов показала, что относительная ошибка измерения количества образовавшегося пара не превышает 10%.

По описанной выше методике проведено экспериментальное изучение динамики испарения ряда однокомпонентных и бинарных жидкостей, испаряющихся как в диффузионных, так и в конвективных режимах. Для всех проведенных опытов первичные экспериментальные данные в виде $t - h$ зависимостей приведены в таблицах приложения 5.

Некоторые физико-химические свойства компонентов исследуемых систем приведены в таблице 3.

Таблица 3. Некоторые константы для компонентов исследуемых систем, $T=20^{\circ}\text{C}$ [6, 26, 27, 115, 116]

Характери- стика	Вода	Метанол	Этанол	Изопропанол	Бутанол	Муравьиная кислота	Метилформиат	Толуол	1,4 - Диоксан
$L \times 10^4$, Дж/моль	4,41	3,82	4,74	4,51	5,19	2,62	2,90	3,83	4,13
$\chi \times 10^7$, $\text{м}^2/\text{с}$	1,43	1,05	0,888	0,752	0,89	1,12	0,71	0,96	0,67
λ_l , Дж/(с·м·К)	0,606	0,204	0,168	0,153	0,168	0,193	0,147	0,149	0,138
$\mu \times 10^3$, Па·с	1,00	0,509	0,597	2,39	2,8	1,8	0,35	0,6	1,30
$\varepsilon \times 10^3$, Дж/(м ² ·К)	0,15	0,09	0,085	0,085	0,081	0,100	0,146	0,105	0,134
M , г/моль	18,02	32,04	46,07	60,09	74,12	46,03	60,05	92,14	88,12

3.1.2. Обработка экспериментальных данных

3.1.2.1. Определение динамики процесса и коэффициентов массопереноса

Первичная обработка экспериментальных данных состоит в определении количества испарившейся (или сконденсировавшейся) жидкости Q на единицу площади поверхности, соответствующего экспериментальной величине h .

Будем считать начальным моментом времени ($t = 0$) тот момент, когда весь объём жидкости введён в ячейку, а испарение ещё не началось (см. рис.7б). В этот момент газовое пространство над слоем жидкости состоит только из инертного газа и имеет объём

$$V_0 = V_{\text{я}} + h_0 s - V_{\text{жс}}, \quad (1.3)$$

где

V_0 – объём газового пространства в момент времени $t = 0$, м³;

$V_{\text{я}}$ – объём ячейки (с учётом объёма всех коммуникаций), м³;

$V_{\text{жс}}$ – объём введённой в ячейку жидкости, м³;

s – площадь внутреннего сечения манометрической трубки, м²;

h_0 – снижение уровня относительно нулевой отметки в правом столбце манометра, вызванное вводом жидкости в ячейку, м.

Давление в ячейке соответствует

$$P_0 = P_{\text{ат}} + 2\rho_{\text{м}} g h_0, \quad (2.3)$$

где

P_0 – давление газового пространства в момент времени $t = 0$, Па;

$P_{\text{ат}}$ – атмосферное давление, Па;

$\rho_{\text{м}}$ – плотность рабочей жидкости в манометре, кг/м³;

Запишем уравнение закона Клапейрона – Менделеева для случая $t = 0$

$$P_0 V_0 = n_i R T_0, \quad (3.3)$$

где

n_i – количество инертного газа в ячейке, моль;

T_0 – начальная температура эксперимента, К.

Рассмотрим теперь любой момент времени после начала испарения ($t > 0$, см. рис.7б). Объём газового пространства увеличился за счёт понижения уровня в правом столбце манометра

$$V = V_{я} + hs - V_{жс}, \quad (4.3)$$

где

V – объём газового пространства в любой момент времени после начала испарения ($t > 0$), м³;

h – снижение уровня относительно нулевой отметки в правом столбце манометра, вызванное вводом жидкости в ячейку и дальнейшим её испарением, м.

Давление в системе повысилось за счёт испарения n молей жидкости

$$P = P_{ам} + 2\rho_m gh, \quad (5.3)$$

где

P – давление газового пространства в любой момент времени после начала испарения ($t > 0$), Па.

Запишем уравнение, аналогичное (3.3) для $t > 0$

$$PV = (n_i + n)RT_0. \quad (6.3)$$

Вычтем теперь уравнение (3.3) из уравнения (6.3), подставив вместо величин V_0, P_0, V, P их выражения из формул (1.3), (2.3), (4.3), и (5.3) соответственно

$$(P_{ам} + 2\rho_m gh)(V_{я} + hs - V_{жс}) - (P_{ам} + 2\rho_m gh_0)(V_{я} + h_0s - V_{жс}) = nRT_0. \quad (7.3)$$

Количество испарившейся жидкости с единицы площади поверхности можно определить как

$$Q = n / S. \quad (8.3)$$

Выразив n из (7.3) и подставив в (8.3), получим

$$Q = \frac{(h - h_0)(P_{ам}s + 2\rho_m g(V_{я} - V_{жс} + s(h + h_0)))}{RTS}. \quad (9.3)$$

Для определения величины h_0 в формуле (9.3) рассмотрим ячейку до ввода жидкости ($t < 0$, рис.7а.) и в момент сразу после него, когда испарение ещё не началось ($t = 0$, рис.7б).

Запишем уравнение закона Клапейрона – Менделеева для случая $t < 0$

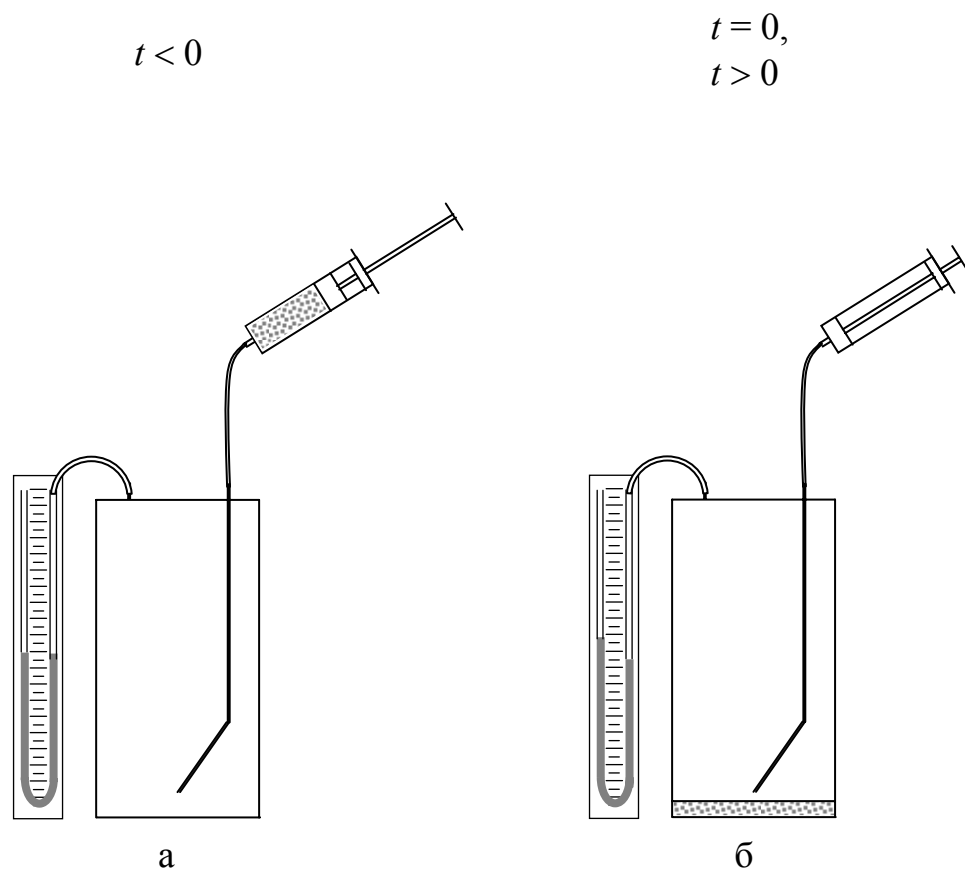


Рис.7. а – ячейка до ввода жидкости ($t < 0$); б – ячейка после ввода жидкости ($t = 0, t > 0$).

$$P_{am}V_{я} = n_iRT_0. \quad (10.3)$$

Приравняв левые части (3.3) и (10.3), с учётом (1.3) и (2.3), получим

$$P_{am}V_{я} = (P_{am} + 2\rho_{м}gh_0)(V_{я} + h_0s - V_{жс}). \quad (11.3)$$

Откуда, решая квадратное уравнение, находим

$$h_0 = \frac{-(P_{am}s + 2\rho_{м}g(V_{я} - V_{жс})) + \sqrt{(P_{am}s + 2\rho_{м}g(V_{я} - V_{жс}))^2 + 8\rho_{м}gsP_{am}V_{жс}}}{4\rho_{м}gs}. \quad (12.3)$$

В силу громоздкости выражения (12.3), оно не подставлялось в формулу (9.3). Величина h_0 вычислялась отдельно. Для условий

$$V_{я} = 2,540 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ (2540 см}^3\text{);}$$

$$V_{жс} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ (35 см}^3 \text{ соответствуют 30 см}^3 + 5 \text{ см}^3 \text{ воздуха);}$$

$$P_{am} = 99308,5 \text{ Па (745 мм рт. ст.)};$$

$$\rho_{м} = 1940 \text{ кг/м}^3 \text{ (перфтордекалин);}$$

$$g = 9,81 \text{ м/с}^2;$$

$$s = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ (соответствует диаметру 4 мм),}$$

выражение (12.3) дает значение $h_0 = 0,036 \text{ м}$.

Величина h_0 для всех экспериментов рассчитывалась при постоянном атмосферном давлении ($P_{am}=745 \text{ мм. рт. ст.}$), так как при изменении значения P_{am} на 3% от этого значения (максимальные колебания атмосферного давления) величина h_0 меняется на 1мм декалинового столба, что соответствует точности измерения давления.

Формула (12.3) не учитывает возрастания давления за счёт надевания шланга шприца на трубку ячейки перед вводом жидкости, что не приводит к заметным ошибкам при работе с ячейками большого размера ($d = 0,1122 \text{ м}$, $H_g = 0,257 \text{ м}$). Ошибка в определении h_0 не превышает 3%. Но это явление необходимо учитывать в экспериментах с небольшими ячейками ($d = 0,035 \text{ м}$, $H_g = 0,160 \text{ м}$). Учёт производится введением в уравнение (3.3) величины $PV_m/RT + n_i$ вместо n_i . Здесь V_m – объём трубки шприца.

Некоторые экспериментальные $Q - t^{1/2}$ зависимости для диффузионного режима процесса испарения жидкостей в инертные газы показаны на рис. 8 и рис.9. Рис.8 иллюстрирует зависимость $Q - t^{1/2}$ при испарении ряда чистых

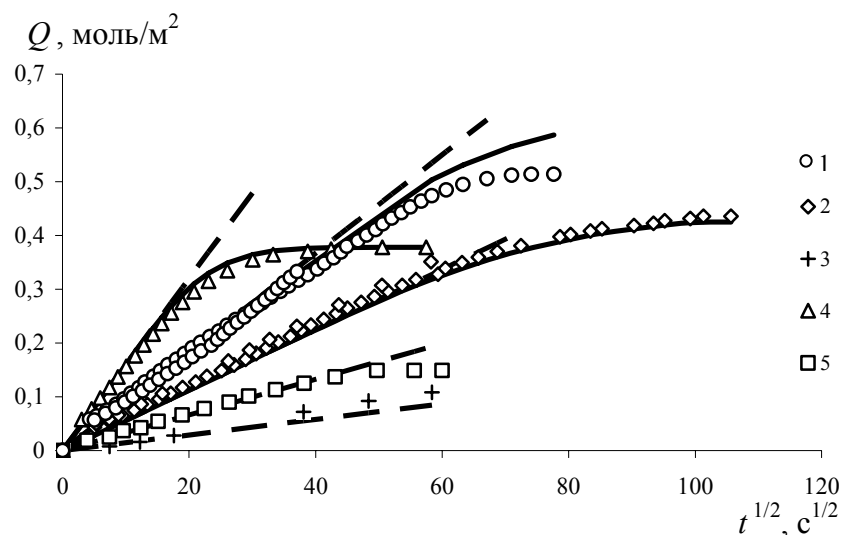


Рис.8. Испарение чистых жидкостей: 1 – этанол(1) в аргон(3) ($C^* = 0,63$ моль/м³, $D = 0,103$ см²/с, $M_1 = 46$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м); 2 – изопропанол(1) в аргон(3) ($C^* = 1,89$ моль/м³, $D = 0,081$ см²/с, $M_1 = 60$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м); 3 – бутанол(1) в аргон(3) ($C^* = 0,47$ моль/м³, $D = 0,075$ см²/с, $M_1 = 74$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м); 4 – вода(1) в гелий(3) ($C^* = 1,47$ моль/м³, $D = 0,932$ см²/с, $M_1 = 18$ г/моль, $M_3 = 4$ г/моль, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м); 5 – толуол (1) в аргон(3) ($C^* = 1,15$ моль/м³, $D = 0,065$ см²/с, $M_1 = 92$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль, $H_g = 0,385$ м, $d = 0,015$ м); точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчет по (40.1), пунктирные – по (40.2).

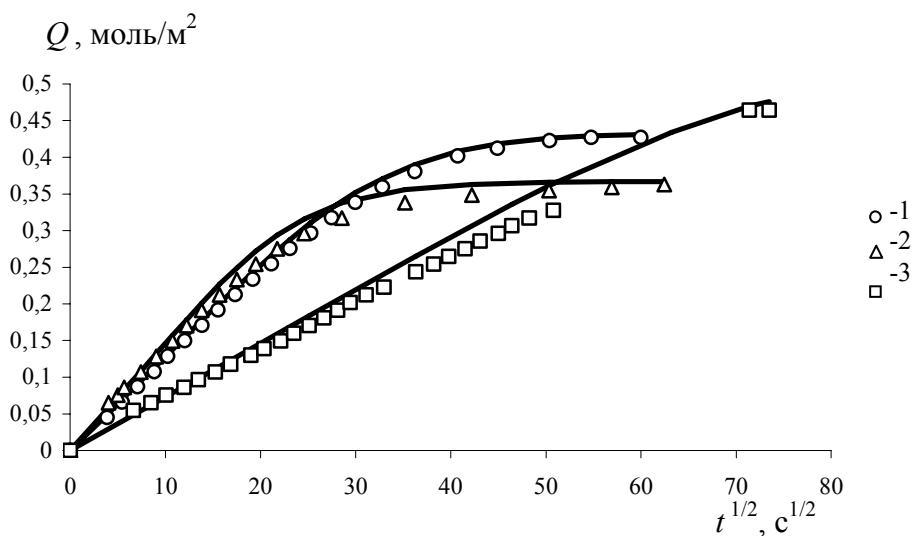


Рис.9. Испарение бинарных смесей: 1 – муравьиная кислота(1) – вода(2) в гелий(3) ($X_1 = 0,75$ мол. д., $C_1^* = 1,70$ моль/м³, $C_2^* = 0,21$ моль/м³, $D_{13} = 0,409$ см²/с, $D_{23} = 0,932$ см²/с, $M_1 = 46$ г/моль, $M_2 = 18$ г/моль, $M_3 = 4$ г/моль, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м); 2 – муравьиная кислота(1) – вода(2) в гелий(3) ($X_1 = 0,25$ мол. д., $C_1^* = 0,26$ моль/м³, $C_2^* = 1,17$ моль/м³, $D_{13} = 0,409$ см²/с, $D_{23} = 0,932$ см²/с, $M_1 = 46$ г/моль, $M_2 = 18$ г/моль, $M_3 = 4$ г/моль, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м); 3 – этанол(1) – изопропанол(2) в аргон(3) ($X_1 = 0,50$ мол. д., $C_1^* = 1,21$ моль/м³, $C_2^* = 0,91$ моль/м³, $D_{13} = 0,103$ см²/с, $D_{23} = 0,081$ см²/с, $M_1 = 46$ г/моль, $M_2 = 60$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м); точки – экспериментальные данные, линии – расчет по (40.1).

жидкостей. Из рис.9 видно, что выражения, полученные при испарении однокомпонентных жидкостей в рамках приближения независимой диффузии справедливы и для описания динамики испарения бинарных смесей. В этом случае суммарный поток паров в диффузионном режиме испарения складывается из потоков паров отдельных компонентов [20], определяемых формулами (40.1), (40.2). Наблюдается в целом удовлетворительное согласие экспериментальных данных с расчетом по уравнению (40.2) при небольших временах эксперимента, и расчетом по уравнениям (40.1) во всем диапазоне времен вплоть до насыщения. Наборы экспериментальных данных $Q - t^{1/2}$ для испарения однокомпонентных жидкостей в тяжелый инертный газ ($M_3 > M_2$) и бинарных жидкостей в инертный газ с промежуточной молекулярной массой ($M_1 > M_3 > M_2$) приведены на рис.10, рис.11, рис.12 и рис.14.

Скорость процессов испарения, в зависимости от механизма, характеризуются молекулярными, либо конвективными коэффициентами диффузии в газовой фазе. По углу наклона линейного участка экспериментальной $Q - t^{1/2}$ зависимости с помощью выражения (40.2) могут быть определены бинарные коэффициенты молекулярной диффузии в газе при испарении однокомпонентных жидкостей, а так же коэффициенты конвективной диффузии для испарения как однокомпонентных, так и бинарных смесей. На основании табл.4, где сопоставлены определенные нами значения коэффициентов молекулярной диффузии со справочными и

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные значения молекулярных коэффициентов диффузии компонентов некоторых исследуемых систем в газовой фазе (расчет по (26.1))

Система	T, °C	Экспериментальное значение D_{AB} , см ² /с	Расчетное значение D_{AB} , см ² /с	Отклонение (в %) экспериментального значения от расчетного
Вода - гелий	24	0,838	0,859	-2,5
Изопропанол - аргон	20	0,083	0,081	1,9
Толуол - аргон	20	0,073	0,066	9,2
Этанол - аргон	20	0,104	0,103	0,6
Этанол - гелий	30	0,474	0,483	-1,9

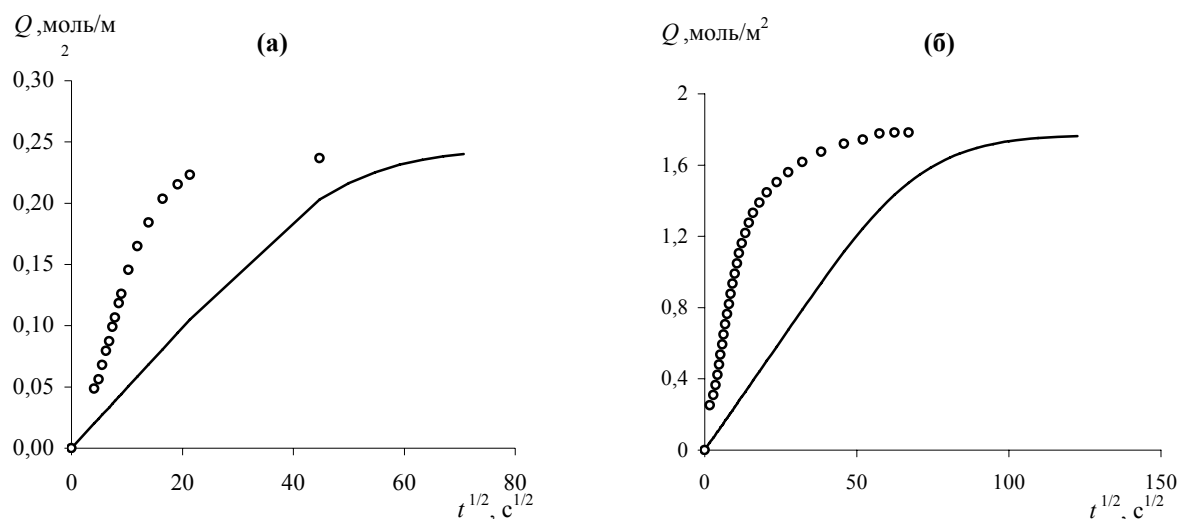


Рис.10. Испарение чистых жидкостей ($H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м): **(а)** – вода(2) в аргон(3) ($C^* = 0,95$ моль/м³, $D = 0,21$ см²/с, $M_2 = 18$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль); **(б)** – метанол(2) в аргон(3) ($C^* = 6,88$ моль/м³, $D = 0,10$ см²/с, $M_1 = 32$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль). Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по (40.1) с коэффициентом молекулярной диффузии D .

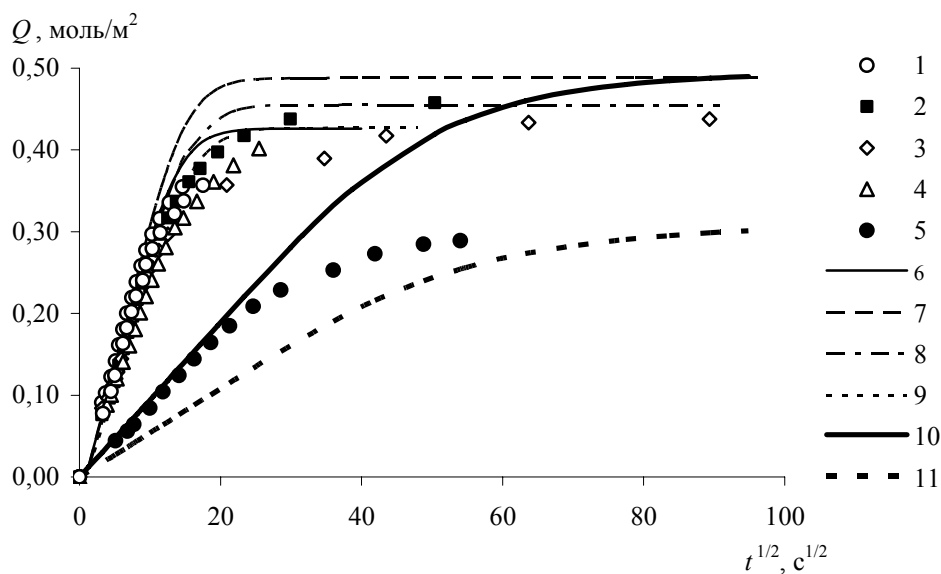


Рис.11. Испарение смесей бутанол(1) – вода(2) в аргон(3) ($M_1 = 74$ г/моль, $M_2 = 18$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль) при $T=30^\circ\text{C}$, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м, $D_{13} = 0,075$ см²/с, $D_{23} = 0,226$ см²/с. Экспериментальные точки: 1 - $X_1 = 0,00$ мол. д. (вода), $C_1^* = 0,00$ моль/м³, $C_2^* = 1,68$ моль/м³; 2 - $X_1 = 0,60$ мол. д., $C_1^* = 0,35$ моль/м³, $C_2^* = 1,58$ моль/м³; 3 - $X_1 = 0,70$ мол. д., $C_1^* = 0,36$ моль/м³, $C_2^* = 1,43$ моль/м³; 4 - $X_1 = 0,75$ мол. д., $C_1^* = 0,38$ моль/м³, $C_2^* = 1,30$ моль/м³; 5 - $X_1 = 0,90$ мол. д., $C_1^* = 0,43$ моль/м³, $C_2^* = 0,68$ моль/м³. Тонкие линии - расчет по (40.1) с D_E определенным из (70.2): 6 - $X_1 = 0,00$ мол. д. (вода), 7 - $X_1 = 0,60$ мол. д., 8 - $X_1 = 0,70$ мол. д., 9 - $X_1 = 0,75$ мол. д. Толстые линии - расчет по (40.1) с D : 10 - $X_1 = 0,60$ мол. д., 11 - $X_1 = 0,90$ мол. д.

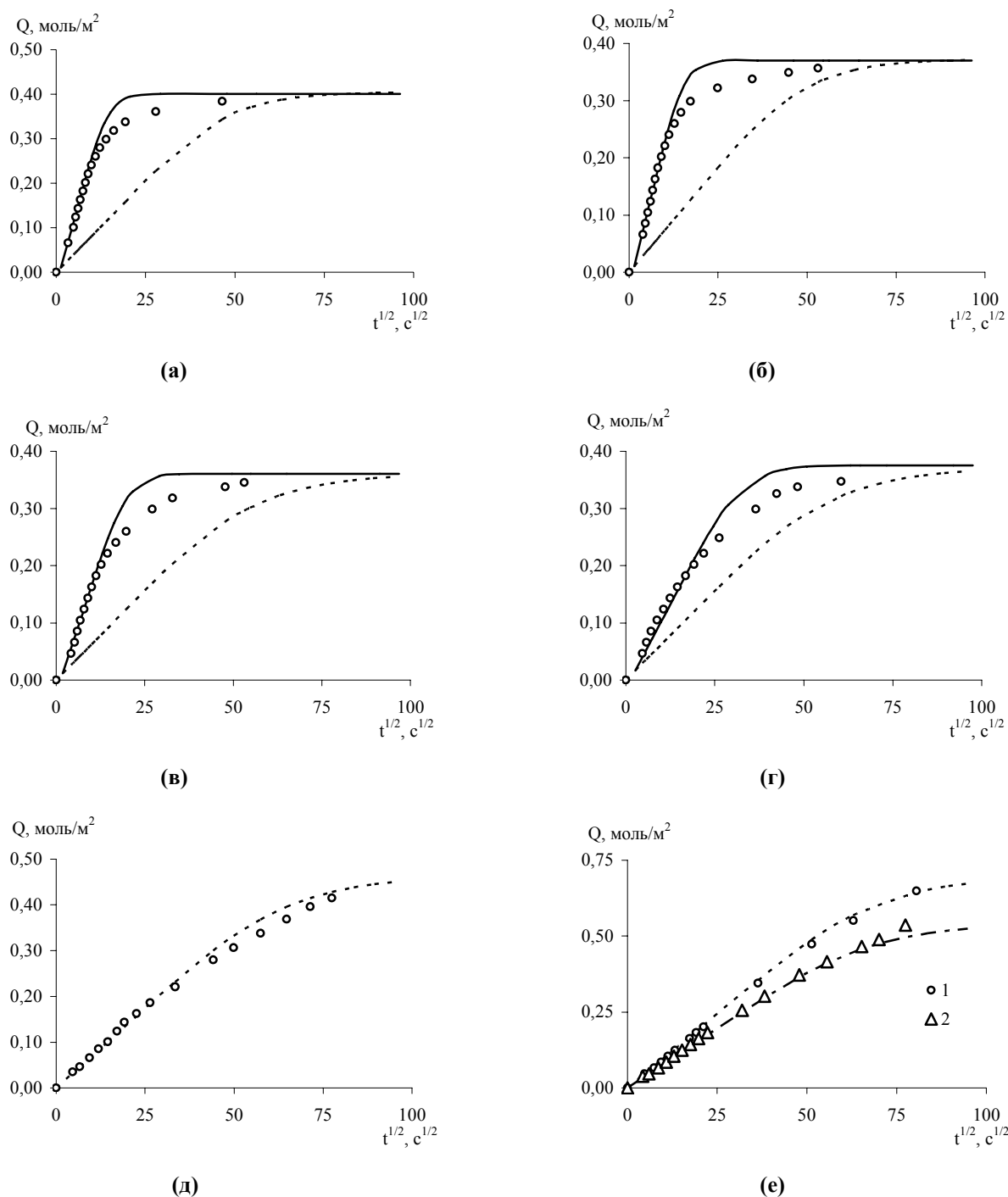
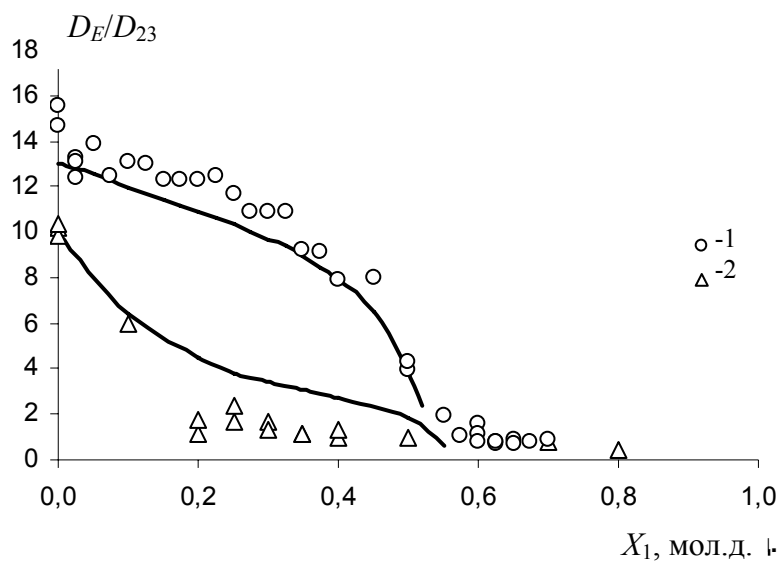
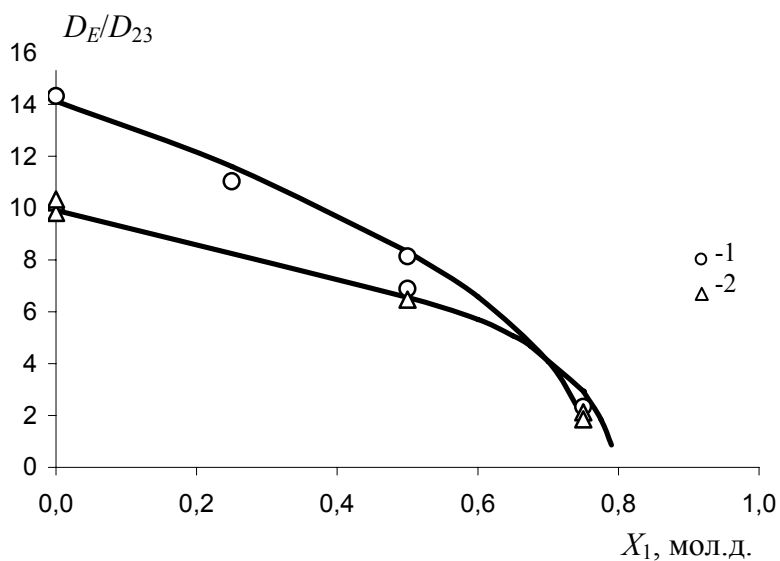


Рис.12. Испарение смесей муравьиная кислота(1) – вода(2) в аргон(3) ($M_1 = 46$ г/моль, $M_2 = 18$ г/моль, $M_3 = 40$ г/моль) при $T = 30^\circ\text{C}$, $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м, $D_{13} = 0,102$ см²/с, $D_{23} = 0,226$ см²/с. (а) - $X_1 = 0,10$ мол. д., $C_1^* = 0,09$ моль/м³, $C_2^* = 1,48$ моль/м³; (б) - $X_1 = 0,20$ мол. д., $C_1^* = 0,21$ моль/м³, $C_2^* = 1,24$ моль/м³; (в) - $X_1 = 0,45$ мол. д., $C_1^* = 0,69$ моль/м³, $C_2^* = 0,71$ моль/м³; (г) - $X_1 = 0,50$ мол. д., $C_1^* = 0,82$ моль/м³, $C_2^* = 0,62$ моль/м³; (д) - $X_1 = 0,70$ мол. д., $C_1^* = 1,49$ моль/м³, $C_2^* = 0,30$ моль/м³; (е)-1- $X_1 = 0,80$ мол. д., $C_1^* = 1,92$ моль/м³, $C_2^* = 0,17$ моль/м³; (е)-2- $X_1 = 0,95$ мол. д., $C_1^* = 2,66$ моль/м³, $C_2^* = 0,03$ моль/м³. Сплошные линии - расчет по (40.1) с D_E , определенным из(70.2) с учетом ассоциации в газовой фазе, пунктирные линии - расчет по (40.1) с D .

расчетными величинами, а так же рис.8 и рис.9, можно сделать вывод о достаточной точности экспериментального определения D_E описанным выше методом. Сравнение экспериментальных значений коэффициентов конвективной диффузии для испарения однокомпонентных и бинарных смесей различных составов с расчетом по (70.2) приведено в приложении 4, а также на рис.13., рис.19., рис.21.

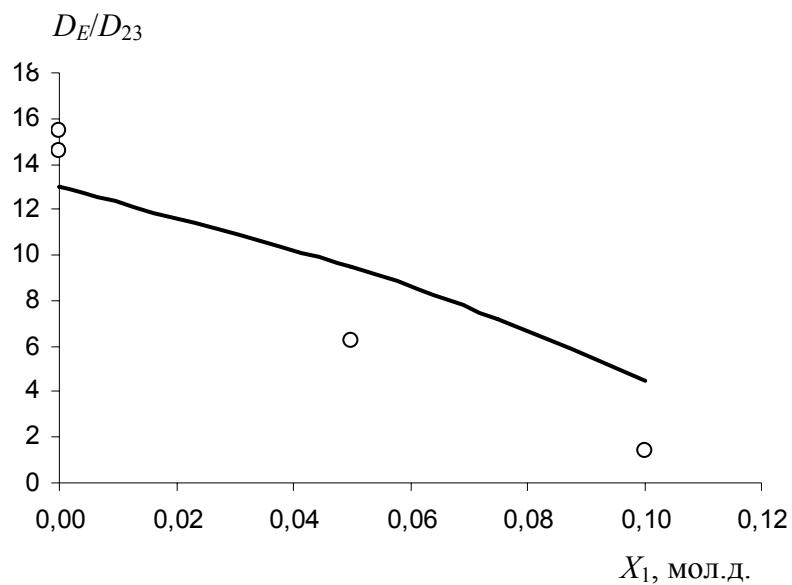


(a)

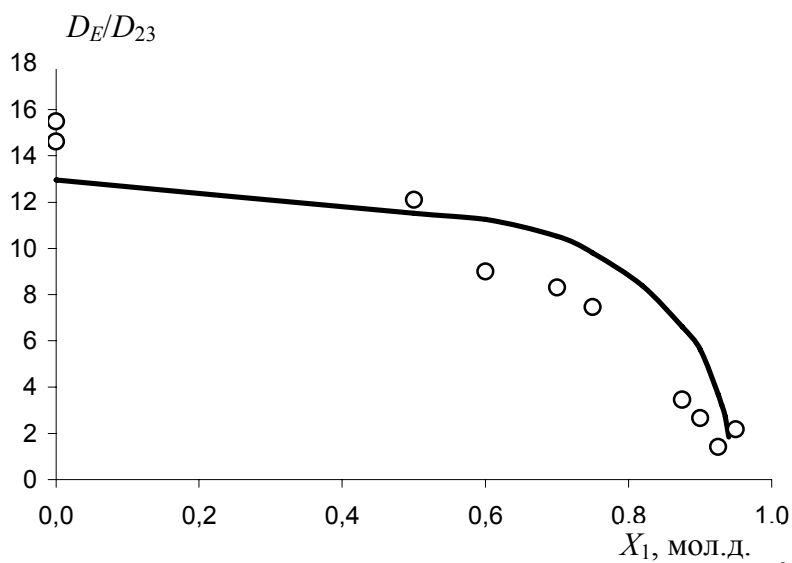


(б)

Рис.13а,б. Зависимость отношения конвективного коэффициента диффузии в газовой фазе к молекулярному от состава испаряющихся в аргон (3) смесей: **(а)** 1- муравьиная кислота(1) – вода(2) ($T_0 = 30^\circ\text{C}$, $\tau = 1,5 \div 180,0$ с); 2 – изопропанол(1) – вода(2) ($T_0 = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 1,5 \div 180,0$ с); **(б)** 1 - этанол (1) – метанол (2) ($T_0 = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 1,7 \div 12,0$ с); 2 - этанол(1) - вода(2) ($T_0 = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 2,3 \div 10,5$ с). Линия – расчёт по (70.2) с $B = 22535$; точки – экспериментальные данные; D_E – коэффициент конвективной диффузии, D_{23} – коэффициент молекулярной диффузии легкого компонента (2) в газе (3), диапазоны τ – расчетные).



(В)



(Г)

Рис.13в,г. Зависимость отношения конвективного коэффициента диффузии в газовой фазе к молекулярному от состава испаряющихся в аргон (3) смесей: **(в)** диоксан(1) – вода(2) ($T_0 = 30^\circ\text{C}$, $\tau = 1,5 \div 4,0$ с), **(г)** бутанол (1) – вода (2) ($T_0 = 30^\circ\text{C}$, $\tau = 1,5 \div 13,0$ с). Линия – расчёт по (70.2) с $B = 22535$; точки – экспериментальные данные; D_E – коэффициент конвективной диффузии, D_{23} – коэффициент молекулярной диффузии легкого компонента (2) в газе (3), диапазоны τ – расчетные).

3.1.2.2. Определение критического времени перехода от диффузионного к конвективному режиму процесса

При рассмотрении всех экспериментальных зависимостей $Q - t^{1/2}$ для конвективного испарения однокомпонентных и бинарных жидкостей видно, что смена режимов происходит не сразу, а через некоторое критическое время τ . Для бинарных смесей наблюдается зависимость τ от состава испаряющейся жидкости, которая наиболее выражена, если один из компонентов жидкости имеет молекулярную массу больше, чем у принимающего газа.

Рассмотрим для примера испарение водных растворов бутанола в аргон в диапазоне составов $0,5 \leq X_1 \leq 1$ где X_1 – мольная доля бутанола. При $X_1 > 0,98$ мол. д. испарение раствора проходило в диффузионном режиме и количество образовавшихся паров Q хорошо удовлетворяло расчётному. Последнее вычисляли по формулам, выведенным для нестационарного процесса молекулярной диффузии, используя бинарные коэффициенты молекулярной диффузии в трёхкомпонентной смеси и правило аддитивности [20]. При $X_1 \leq 0,98$ мол. д. обнаружены существенные отклонения в величинах Q , подсчитанных по диффузионной модели. Из рис.14а видно, что по прошествии некоторого времени τ от начала испарения происходит бифуркация диффузионного режима. При $t > \tau$ опытные точки заметно отклоняются от пунктирной линии. Линия 2 соответствует расчёту, описывающему процесс молекулярной диффузии. Время перехода к конвективному режиму испарения ($t = \tau$) определяли по пересечению линейной аппроксимации экспериментальных точек с расчётной прямой в координатах $Q - t^{0,5}$ (см. рис.14б). Экспериментальные данные по τ для испарения смесей бутанол(1) – вода(2), муравьиная кислота(1) – вода(2) а также чистой воды в аргон(3) приведены в приложении 4, на рис.15, рис.16, рис.17а, рис.18, рис.20.

Система муравьиная кислота(1) – вода(2) отличается от всех исследу-

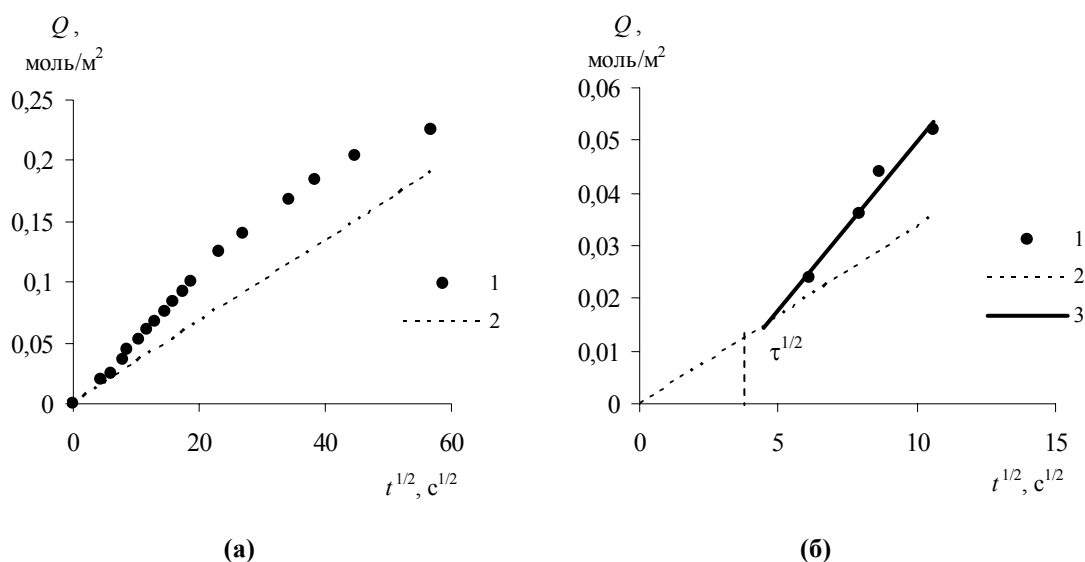


Рис.14. Испарение смеси бутанол(1) – вода(2) в аргон(3) ($X_1 = 0,95$ мол. д., $C_1^* = 0,45$ моль/м³, $C_2^* = 0,37$ моль/м³): (а) – зависимость скорости испарения от времени процесса в степени $1/2$; (б) – определение критического времени τ по начальному участку кривой испарения; 1 – экспериментальные точки, 2 – расчёт по диффузионному уравнению (40.2), 3 – линейная аппроксимация экспериментальных точек.

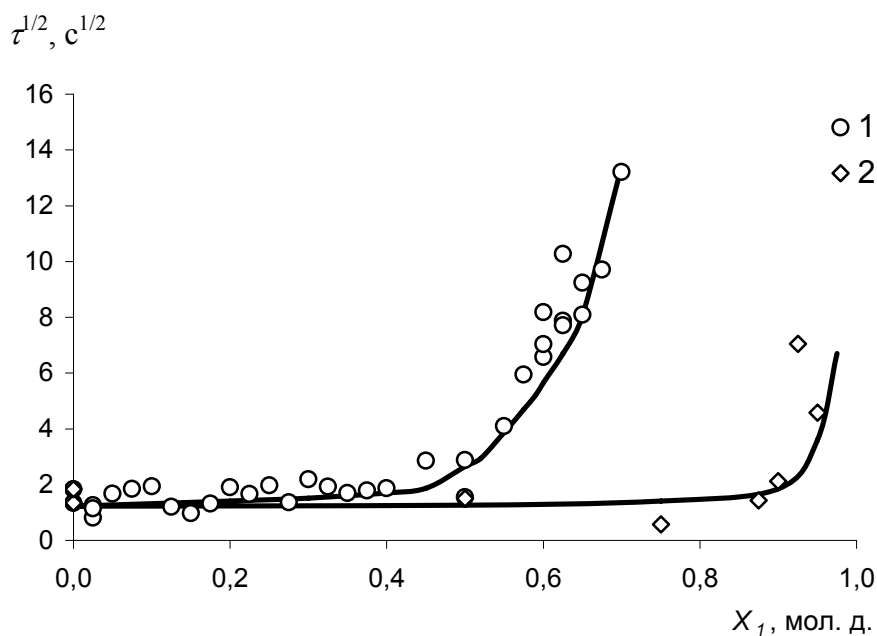


Рис.15. Зависимости критического времени смены режима испарения: 1 – смеси муравьиная кислота(1) – вода(2) в аргон(3) от содержания муравьиной кислоты ($T = 30^\circ\text{C}$, $H_g = 0,257$ м), 2 – смеси бутанол(1) – вода(2) в аргон(3) от содержания бутанола ($T = 30^\circ\text{C}$, $H_g = 0,257$ м); точки – экспериментальные данные, линии – расчёт.

емых систем тем, что молекулы муравьиной кислоты способны давать ассоциаты в газовой фазе. Этот вопрос обсуждался в обзоре литературы. Как видно из рис.16, не учет ассоциации при экспериментальном определении критического времени τ не дает больших ошибок, но при расчете τ , а также D_E , этот фактор учитывать необходимо.

3.1.2.3. Допущения, сделанные при обработке экспериментальных данных

- Время начала испарения в экспериментах отсчитывали от момента ввода в ячейку половины объема жидкости;
- При определении значений D , D_E и τ начальный участок экспериментальной зависимости $Q - t^{1/2}$ считали линейным;
- Изменением температуры жидкости в процессе испарения пренебрегали;
- Жидкую фазу считали полностью перемешанной;
- Принимали условие равновесия на границе раздела фаз;
- Считали, что смена режимов массопереноса происходит мгновенно;
- Свободную границу жидкости при испарении считали неподвижной.

3.1.3. Влияние геометрических размеров газового пространства на динамику конвективного испарения

С целью оценки влияния высоты газового пространства на интенсивность конвективного испарения были проведены эксперименты по нестационарному испарению воды в аргон в ячейках $d=0,112$ м, $H_g=0,257$ м; $d=0,106$ м, $H_g=0,770$ и $1,210$ м, а так же ячейке $d=0,036$ м, $H_g=0,160$ м.

Полученные данные свидетельствуют об увеличении скорости испарения при увеличении высоты ячейки (см. табл. 5). Этот предварительный результат находится в соответствии с эмпирическими выражениями (54.1) и (55.1) для стационарных процессов испарения и конденсации в режиме естественной конвекции, приведенными в работе [79] для более узкого интервала высот газового пространства.

Таблица 5. Зависимость экспериментальной величины D_E при испарении воды в аргон от высоты ячейки при $T = 24^\circ\text{C}$

$d, \text{ м}$	$H_g, \text{ м}$	$D_E, \text{ м}^2/\text{с}$
0,036	0,160	0,00021
0,112	0,257	0,00026
0,106	0,770	0,00051
0,106	1,210	0,00107

Влияние радиуса ячейки на скорость конвективного испарения может быть оценено с помощью формулы Тейлора [94]

$$R_{кр} = \left(68 \frac{\nu D}{g \frac{dG}{dZ}} \right)^{1/4}. \quad (53.1)$$

Величину $\frac{dG}{dZ}$ определяли при $t = \tau$, и в том же сечении, в котором находили концентрационные производные при определении времени бифуркации по (62.2). Экспериментально установлено, что при $R/R_{кр} \approx 1$ имеет место сильное влияние боковых стенок на критическое время и коэффициент конвективной диффузии, а при $R/R_{кр} \approx 5$ оно ослабевает. Чтобы минимизировать это влияние, большинство экспериментов по испарению были проведены в ячейке $d=0,112$ м ($R/R_{кр} \approx 6,7$ для случая испарения воды в аргон при $T = 30^\circ\text{C}$). Как можно видеть из рис.17, при снижении величины $R/R_{кр}$ с 6,7 до 2,1 (для ячеек $d = 0,112$ м и $d = 0,036$ м соответственно) величина τ увеличивается с 3,3 сек. до 4,9 сек., а величина D_E/D_{23} , наоборот, падает с 15 до 10. Вопрос о влиянии радиуса ячейки на конвективное испарение, в особенности в диапазоне $R/R_{кр} < 1$, требует дальнейшего исследования.

3.1.4. Влияние движущей силы процесса на динамику испарения

Движущей силой нестационарного массопереноса при испарении явля-

ется разность концентраций переносимого компонента у зеркала испарения и в объеме принимающего газа в момент начала процесса. Таким образом, движущая сила может быть изменена путем изменения давления насыщенных паров у поверхности жидкости, которое определяется температурой, или путем предварительного насыщения принимающего газа испаряемым компонентом.

3.1.4.1. Изменение движущей силы за счет изменения температуры процесса.

Мольная плотность C^* насыщенных паров повышается с увеличением температуры. С целью выяснения влияния температуры на критическое время и кинетику испарения в свободноконвективном режиме были проведены эксперименты по нестационарному испарению воды в сухой аргон при температурах 10°C, 20°C, 30°C в ячейке $d = 0,112$ м, $H_g = 0,257$ м, и при температурах 13°C, 20°C, 22°C, 24°C, 30°C в ячейке $d = 0,036$ м, $H_g = 0,160$ м. Значения плотностей насыщенных паров воды при экспериментальных температурах приведены в таблице 6.

Таблица 6. Значения мольных плотностей насыщенных паров воды при температурах эксперимента

$T, ^\circ\text{C}$	10	13	20	22	24	30
$C^*, \text{ моль/м}^3$	0,52	0,62	0,95	1,07	1,20	1,68

На рис.17а показаны экспериментальные данные по критическим временам при исследуемых температурах процесса испарения. Видно, что для обеих ячеек величина $\tau^{1/2}$ в исследуемом температурном диапазоне уменьшается с увеличением температуры примерно по линейному закону, но для ячейки с меньшими габаритными размерами зависимость выражена сильнее. Экспериментальная зависимость коэффициента конвективной диффузии от температуры имеет прямо пропорциональный характер для ячейки $d = 0,112$ м, $H_g = 0,257$ м, тогда как для ячейки $d = 0,036$ м, $H_g = 0,160$ м зависимость D_E

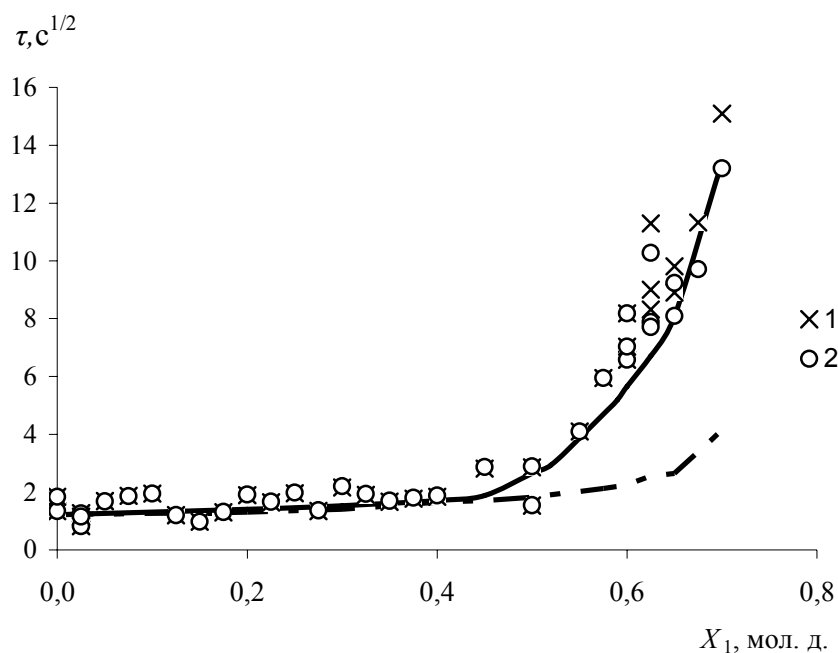


Рис.16. Сопоставление экспериментальных и расчетных величин для зависимости критическое время – состав жидкости при испарении смеси муравьиная кислота – вода в аргон, определенных с учетом ассоциации молекул муравьиной кислоты в газовой фазе, и без учета ассоциации. Точки – экспериментальные данные: 1 – с учетом ассоциации, 2 – без учета ассоциации. Линии – расчет по (62.2): сплошная линия – с учетом ассоциации, пунктирная линия – без учета ассоциации.

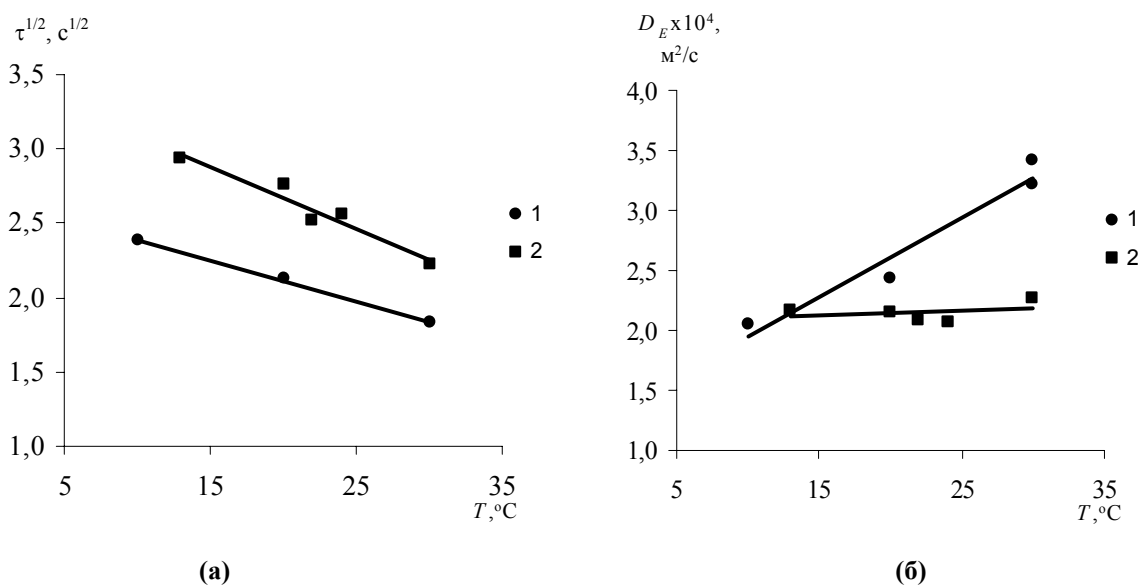


Рис.17. Параметры конвективного режима испарения воды в аргон: **(а)** – зависимость критического времени от температуры; **(б)** – зависимость коэффициента конвективной диффузии от температуры. Точки – экспериментальные данные: 1 – ячейка $H_g = 0,257$ м, $d = 0,112$ м, 2 – ячейка $H_g = 0,160$ м, $d = 0,036$ м; линии – линейные аппроксимации.

от T не наблюдается (см. рис. 17б).

3.1.4.2. Изменение движущей силы за счет предварительного насыщения газового пространства парами.

В реальных процессах испарения при постоянной температуре движущая сила часто не бывает максимальной, т.е. испарение происходит в газ, уже содержащий испаряющийся компонент. Проведенные нами эксперименты по испарению воды в аргон с относительной влажностью φ_3 от 0 до 70 % показали, что влажность аргона слабо влияет на критическое время бифуркации диффузионного режима (как это видно из рис.18). При этом (как показано на рис.19) коэффициент конвективной диффузии довольно сильно падает с увеличением влажности газа. Аналогичные экспериментальные данные для случая испарения смеси муравьиная кислота(1) – вода(2) в аргон(3) при $X_1=0,40$ мол. д. с относительной влажностью φ_3 в диапазоне от 0 до 62 % приведены на рис.20 и рис.21. Видно, что параметры τ и D_E в случае испарения бинарной смеси при условии $M_1 > M_3 > M_2$ сильно зависят от наличия в принимающем газе паров легкого компонента. Хорошее соответствие расчетных линий и экспериментальных точек на рисунках показывает неплохую предсказательную способность полученных теоретических соотношений (62.2) и (70.2).

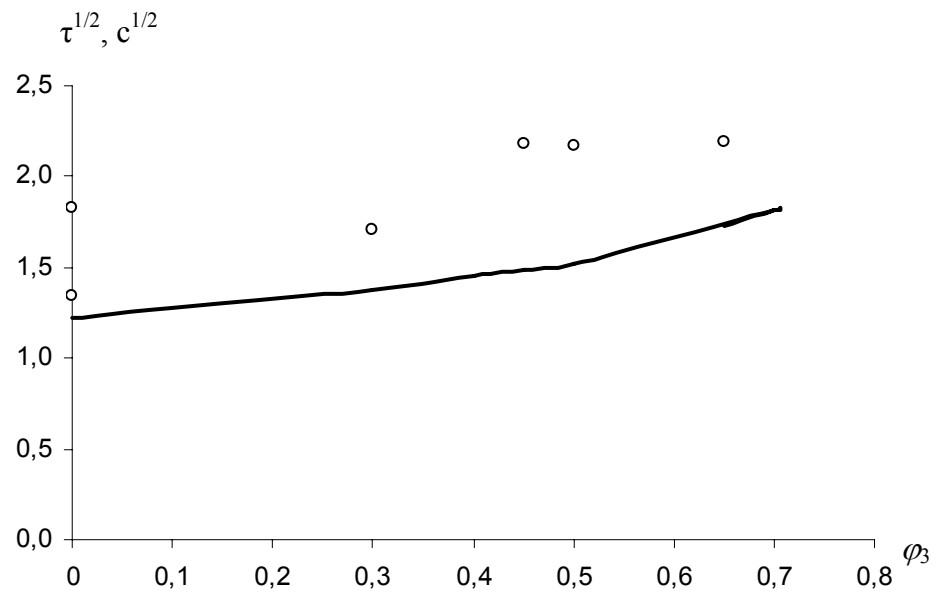


Рис.18. Зависимость критического времени бифуркации диффузионного режима испарения воды в аргон от относительной влажности аргона. Точки – эксперимент, линия – расчет по (62.2).

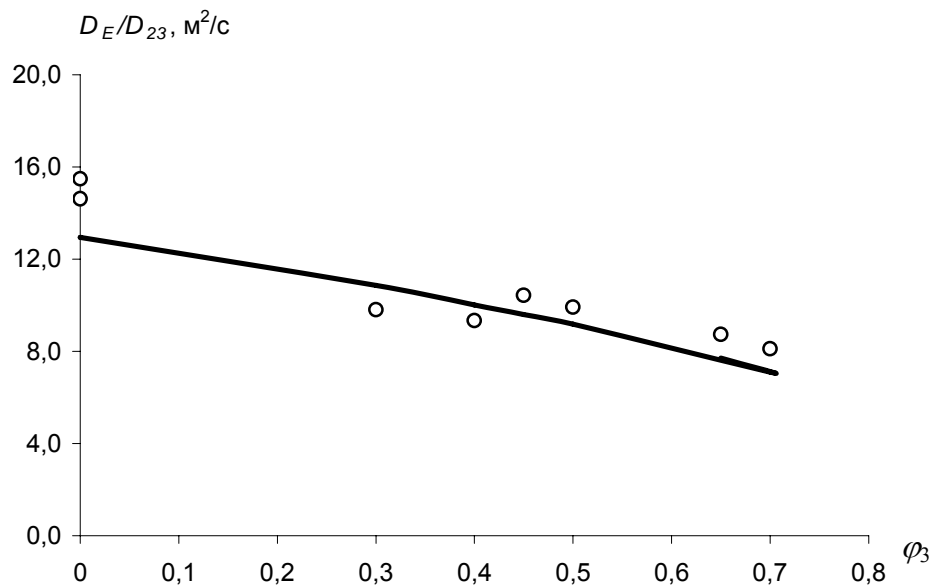


Рис.19. Зависимость относительного коэффициента конвективной диффузии при испарении воды в аргон от относительной влажности аргона. Точки – эксперимент, линия – расчет по (70.2).

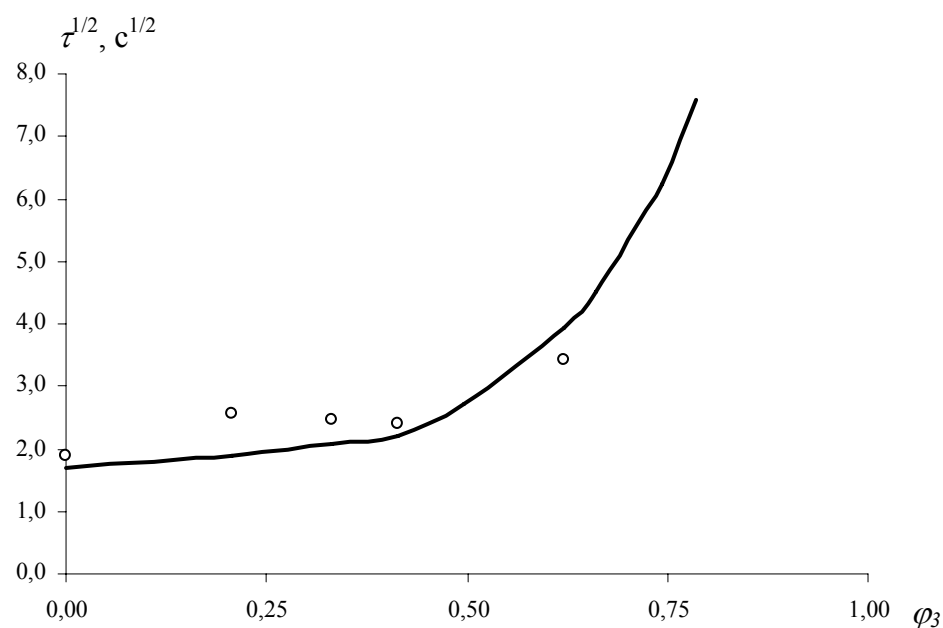


Рис.20. Зависимость критического времени бифуркации диффузионного режима испарения смеси муравьиная кислота(1) – вода(2) в аргон(3) при $X_1 = 0,4$ мол. д. от относительной влажности аргона φ_3 . Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по (62.2).

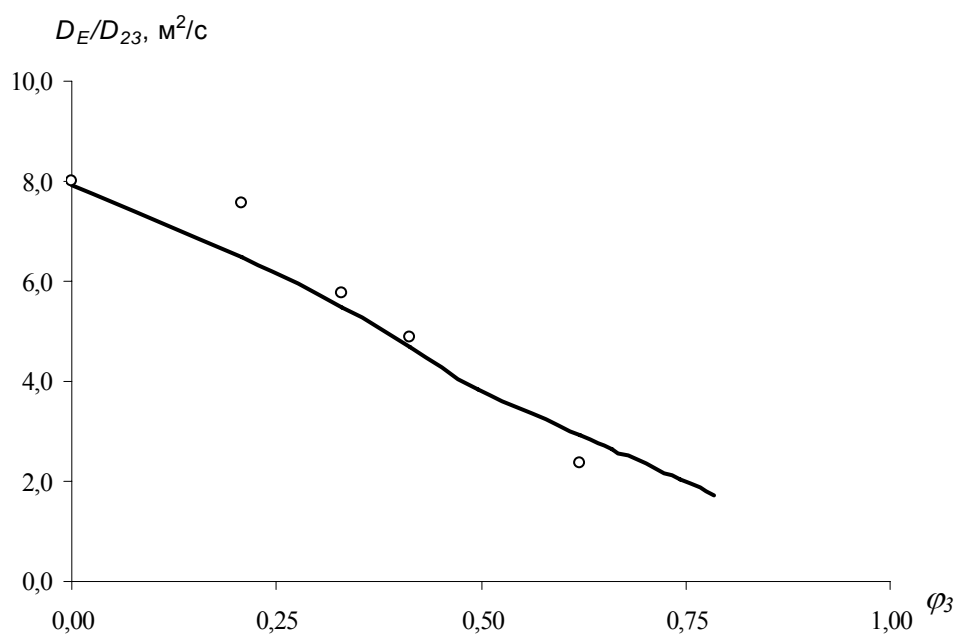


Рис.21. Зависимость относительного коэффициента конвективной диффузии для испарения смеси муравьиная кислота(1) – вода(2) в аргон(3) при $X_1 = 0,4$ мол. д. от относительной влажности аргона φ_3 . Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по (70.2).

3.2. Изучение динамики нестационарных процессов конденсации и сублимации в замкнутом пространстве

Наряду с основным массивом экспериментов по нестационарному испарению, в рамках работы были проведены единичные исследования динамики сходных с испарением процессов конденсации и сублимации, интенсификация которых также может иметь место при возникновении неустойчивых градиентов плотности в газовой фазе. Эти исследования расширяют диапазон экспериментальных условий и, вместе с тем, демонстрируют сходство механизмов массопереноса во всех трех процессах.

3.2.1. Описание экспериментальных установок и методик проведения экспериментов

Конденсация

Исследование нестационарного процесса конденсации паров этанола ($M_1 = 46$ г/моль) в среде гелия ($M_3 = 4$ г/моль) проводили на установке, схема которой показана на рис.22. Установка состояла из цилиндрической ячейки 1 внутренним диаметром $d=0,112$ м, высотой $H_g=0,257$ м и U – образного манометра 2. Термостатирование ячейки проводили в воздушном термостате 3. Ввод этанола в ячейку осуществлялся микрошприцем 4 через мембрану трубки А. Дно ячейки охлаждали за счёт его контакта с жидким хладагентом ($\text{NaCl} + \text{вода}$ и лед).

Стеклянная цилиндрическая ячейка 1 устанавливалась с помощью штатива 5 в воздушный термостат 3, предварительно прогретый до температуры начала эксперимента T_0 . Затем ячейка 1 продувалась десятикратным объёмом инертного газа, который подавался в трубку А и выводился через трубку В. По окончании продувки ячейка герметизировалась (соединялась шлангом 6 с U – образным манометром 2 через трубку В, а трубка А герметизировалась мембраной) и термостатировалась при температуре T_0 до прекращения нарастания давления инертного газа вследствие его нагрева. Затем с помощью микро-

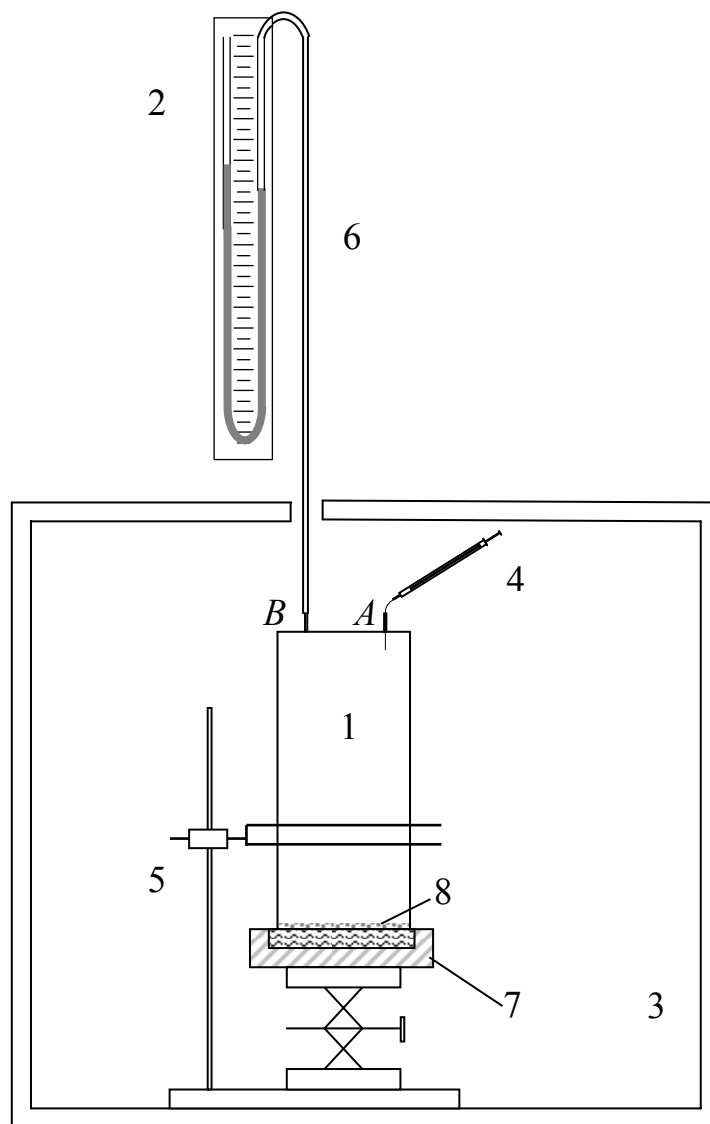


Рис.22. Схема экспериментальной установки для измерения скорости конденсации жидкостей в нестационарных условиях: 1 – ячейка для конденсации; 2 – жидкостной манометр; 3 – воздушный термостат; 4 – шприц ; 5 – штатив; 6 – шланг; 7 – резервуар с хладагентом; 8 – конденсат.

шприца в ячейку вводили жидкость в количестве, необходимом для насыщения газового пространства её парами, и проводили термостатирование в течение времени, необходимого для прекращения нарастания давления до значения, соответствующего давлению насыщенных паров введенного вещества при температуре T_0 . Время процесса конденсации отсчитывали с момента контакта дна массообменной ячейки с жидким хладагентом.

Динамику конденсации фиксировали по изменению давления в ячейке U – образным манометром 2 (в качестве манометрической жидкости использовали перфтордекалин $\rho_m = 1,94 \text{ г/см}^3$). Количество сконденсировавшегося пара рассчитывали на основании закона Клапейрона – Менделеева. Оценка погрешности экспериментов показала, что относительная ошибка измерения количества сконденсировавшегося пара не превышает 10%. Экспериментальные данные по конденсации приведены в приложении 6.

Сублимация

Экспериментальные исследования динамики нестационарной сублимации на примере испарения нафталина ($M = 128 \text{ г/моль}$) в воздух ($M = 29 \text{ г/моль}$) проводились на установке, схематично показанной на рис.24. Пробирка 1 диаметром $d = 23 \text{ мм}$ и высотой $H_g = 165 \text{ мм}$ со слитком нафталина 2 на дне, закреплённая на штативе 3, помещается в воздушный термостат 4. Внутренний объем пробирки имеет сообщение с объемом термостата через трубку 5 (диаметром 4 мм и длиной 1 м), снабженную краном 6, а так же с пузырьковым расходомером 7 (с ценой деления 0,02 мл) через трубку 8 (4 мм и длиной 0,5м) с трехходовым краном 9. Перед началом эксперимента система термостатируется при T_0 в течение 1 часа, и затем продувается в течении 5 минут воздухом из термостата. Продувка осуществляется путем создания слабого вакуума на выходе С крана 9 (кран 9 находится в положении A-C), а кран 6 - в положении открыто). Затем кран 9 переводится в положение A-B, а кран 6 закрывается. Этот момент считается

началом эксперимента, в ходе которого фиксируется зависимость изменения объёма газа в системе от времени при постоянном давлении. Экспериментальные данные сублимации нафталина в воздух приведены в приложении 6, а также на рис.25.

3.2.2. Обработка экспериментальных данных

Конденсация

Будем считать начальным моментом времени ($t = 0$) тот момент, когда давление в ячейке

$$P_0 = P_{am} + P_t - P_1^0, \quad (13.3)$$

где

P_t – увеличение давления в системе за счет повышения температуры инертного газа до T_0 , Па;

P_1^0 – давление насыщенных паров компонента (1), Па.

При этом объем системы ($t = 0$)

$$V_0 = V_{я} + h_n s,$$

где

h_n – снижение уровня относительно нулевой отметки в правом столбце манометра, соответствующее $\Delta P = P_t + P_1^0$, м;

Для ($t = 0$) можно записать

$$(P_{am} + P_t + P_1^0)(V_{я} + h_n s) = n_0 RT_0. \quad (14.3)$$

При $t > 0$ начинается конденсация

$$(P_{am} + P_t + P_1)(V_{я} + h s) = n RT_0, \quad (15.3)$$

где

P_1 – давление паров компонента (1), Па;

h – снижение уровня относительно нулевой отметки в правом столбце манометра, соответствующее $\Delta P = P_t + P_1$, Па.

Вычтем (15.3) из (14.3), и учитывая, что $P_1^0 - P = \rho_m g(h_n - h)$, получим выражение для определения количества сконденсировавшегося пара на еди-

ницу поверхности конденсации (дна ячейки)

$$Q = \frac{s \rho_m (h_n - h)}{S R T_0}. \quad (16.3)$$

Сопоставление экспериментальных данных по динамике испарения и конденсации этанола в среде гелия показано на рис.23.

Экспериментальное определение критических времен и коэффициентов конвективной диффузии в процессе конденсации проводили по методике, аналогичной описанной в части 3.1.2.

Сублимация

Количество испарившегося нафталина определяли из выражения:

$$Q = \frac{\Delta V P}{R T S}, \quad (17.3)$$

где:

Q – количество испарившегося нафталина к данному моменту времени, моль/м²;

ΔV – изменение объёма системы, м³;

P – атмосферное давление, Па;

T – температура поверхности испарения, К;

S – поверхность испарения, м²;

Эксперименты проводились с испарением нафталина снизу вверх и сверху вниз (рис.25) при $T = 50^\circ\text{C}$. Теоретическая линия на рис.25 построена в соответствии с диффузионной моделью процесса испарения в открытое пространство по формуле:

$$Q = 2C^* \sqrt{\frac{D t}{\pi}}. \quad (18.3)$$

Из сравнения данных на рис.25 видно, что в случае испарения сверху вниз через промежуток времени $\tau \approx 60$ с. диффузионный механизм процесса ($D = 6,6 \cdot 10^{-6}$ м/с²) сменяется конвективным с $D_E \approx 8 \cdot 10^{-5}$ м/с².

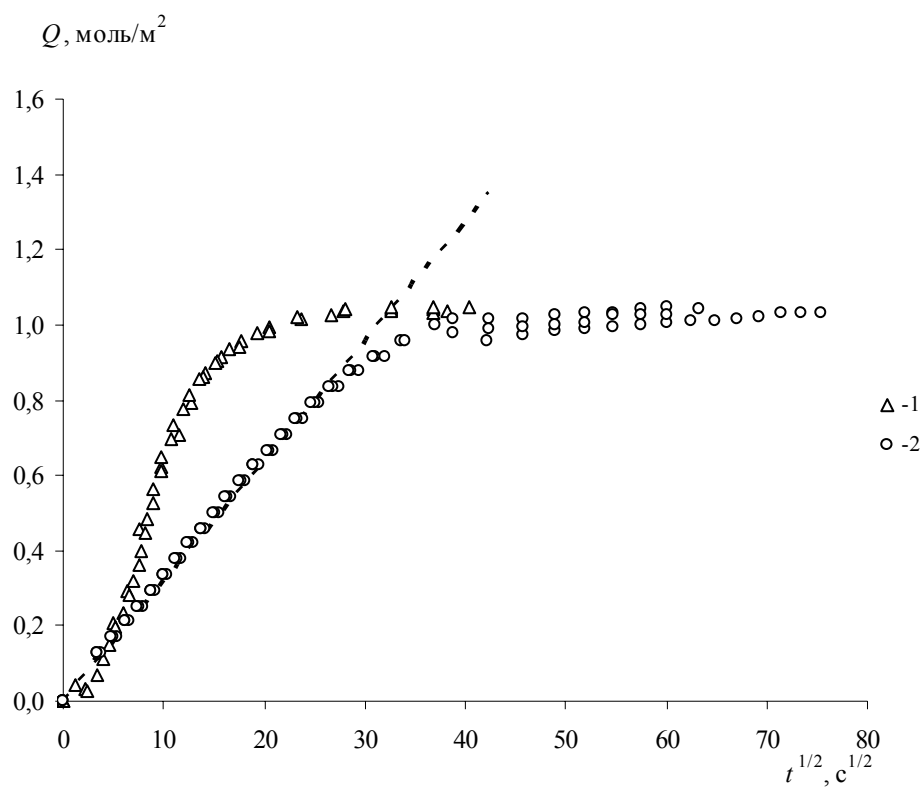


Рис.23. Динамика нестационарных фазовых переходов в системе этанол(1) – гелий(3) ($M_1 = 46$ г/моль, $M_3 = 4$ г/моль) в ячейке $H_g = 0,257$ м, $d = 0,1122$ м. 1 – конденсация ($T = -12^\circ\text{C}$, $C_1^* = 0,30$ моль/м³), 2 – испарение ($T = 30^\circ\text{C}$, $C_1^* = 4,17$ моль/м³). Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по (40.2) с коэффициентом диффузии $D_{13} = 0,458$ см²/с.

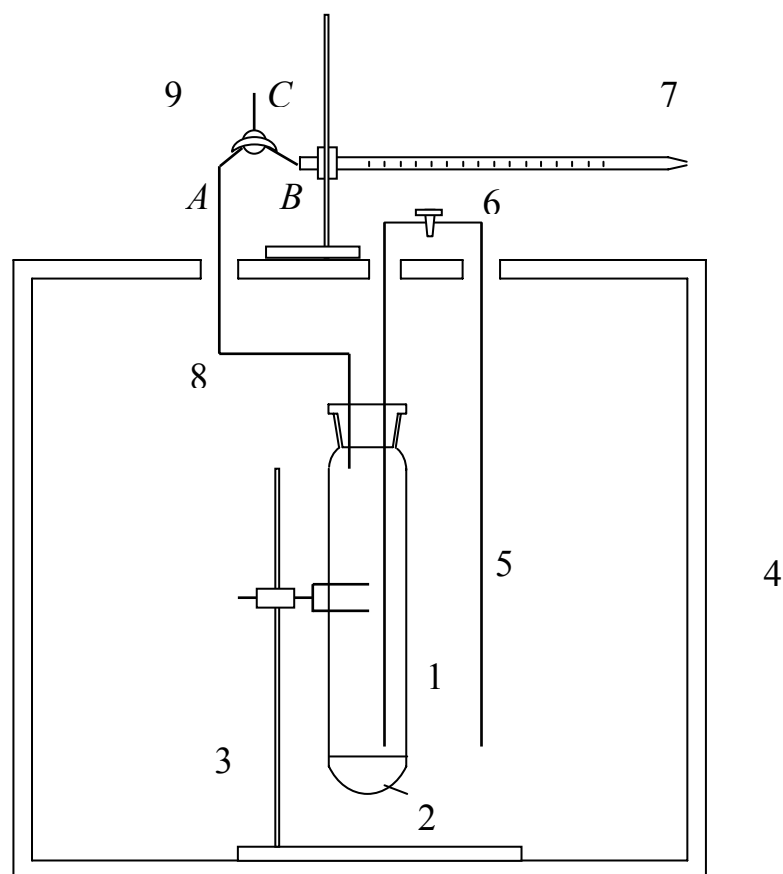


Рис.24. Схема экспериментальной установки для изучения динамики сублимации. 1 – пробирка; 2 – слиток сублимирующего вещества; 3 – штатив; 4 – воздушный термостат; 5, 8 – соединительные трубки; 6, 9 – краны; 7 – пузырьковый расходомер.

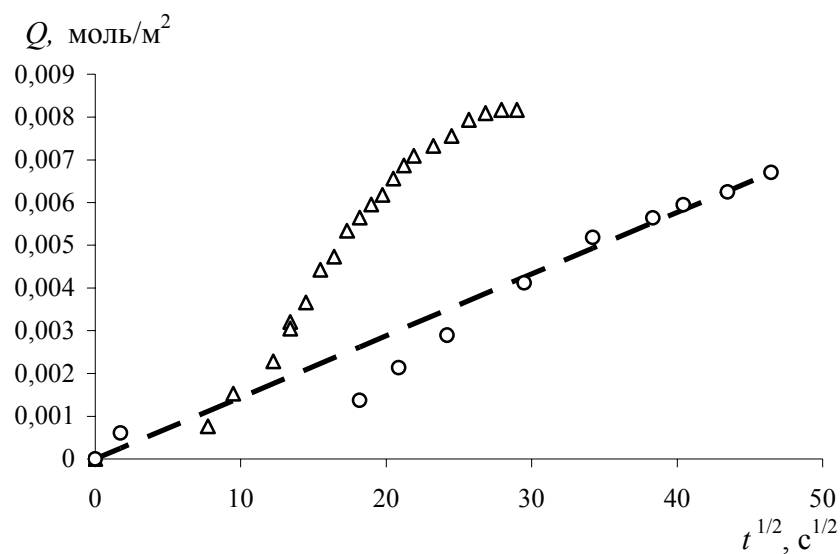


Рис.25. Сублимация нафталина в воздух ($C_1^* = 0,0497$ моль/м³, $D_g = 0,066$ см²/с) 1 – в направлении снизу вверх, 2 – в направлении сверху вниз ($C_1^* = 0,0497$ моль/м³, $D_g = 0,066$ см²/с, $D_E = 0,8$ см²/с). Точки – опытные данные, линия – результаты расчёта по (40.2).

3.3. Точность измерения основных параметров

Точность манометров:

U-образного – 1 мм. столба жидкости (перфтордекалина);

Механического – 1 мм. рт. ст;

Секундомера – 0,1 с;

Поддержания температуры в воздушном термостате – 0,1°C;

Измерения объёма при сублимации – 0,02 мл;

Приготовления растворов – 0,001 мол. д.

В наших экспериментах измеряемые параметры (давление, объем) увеличиваются со временем, поэтому относительная погрешность при их определении, как и при измерении самого времени, падает по ходу эксперимента. В экспериментах по испарению максимальная погрешность показаний манометра при определении суммарного давления насыщенных паров компонентов составляла 1,5 %, погрешность пузырькового расходомера при определении максимального сублимированного объема нафталина 10%. Максимальная погрешность секундомера при определении минимального критического времени составляла 10%.

Следует отметить, что погрешность при определении критического времени очень велика для испаряемых смесей, обогащенных легким компонентом. Она связана с условностью отсчета начального момента процесса, так как его отсчитывали с момента ввода половины объема жидкости в ячейку. Так, например, время полного ввода жидкости в ячейку составляло примерно 2 с, тогда как среднее экспериментальное критическое время для испарения воды в аргон равно 2,4 с. При увеличении содержания в жидкости тяжелого компонента точность определения критического времени увеличивалась.

Погрешность определения D_E не превышала 2%. Она оценивалась с помощью тестовых опытов по определению коэффициентов молекулярной диффузии, при сравнении их со справочными значениями.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Экспериментальная часть настоящей работы является основополагающей, так как полученные в работе выражения для расчета критических времен и коэффициентов конвективной диффузии так или иначе основываются на эксперименте. Основным объемом экспериментальных результатов работы представляют данные по динамике испарения однокомпонентных и бинарных жидкостей в свободноконвективном режиме. Эти данные были получены с помощью простой экспериментальной методики, и при их обработке использовался ряд допущений (см. п.3.1.2.3.), наименее строгим из которых было пренебрежение изменением температуры свободной поверхности в процессе испарения. Правомерность такого допущения показана в п. 2.1.1. При совместном приближенном решении тепловой задачи в жидкой и диффузионной задачи в газовой фазе для испарения чистых жидкостей, используемых в наших экспериментах, был сделан вывод о перемешивании жидкости за счет термокапиллярной конвекции. Оценка понижения средней температуры слоя жидкости при испарении воды в аргон (см. п.2.1.1.2.) показала, что пренебрежение этим явлением может привести к максимальной ошибке в определении коэффициента конвективной диффузии в 5% в сторону его занижения. Также было определено, что максимально возможный поток тепла к жидкости от инертного газа и через стенки ячейки может повысить ее среднюю температуру лишь на 0,1 °С.

Поверхностное натяжение помимо температурной имеет зависимость от состава жидкости и поэтому в слое бинарной жидкости может возникнуть стабилизирующий концентрационный слой. На основании того, что для жидкости число Льюиса велико ($Le \approx 10^5$), в п. 2.1.2 был сделан вывод о незначительном влиянии диффузии в жидкой фазе на гидродинамическую обстановку в ней по сравнению с влиянием теплопроводности. При рассмотрении гидродинамически устойчивого слоя бинарной жидкости также сделан вывод об отсутствии влияния сопротивления в жидкой фазе на

нестационарное испарение.

Для тестирования экспериментальной методики были проведены опыты по нестационарному испарению однокомпонентных и бинарных жидкостей в диффузионном режиме (см. рис.8, рис.9). Видно, что экспериментальные данные хорошо соответствуют теории. То же самое можно сказать и о экспериментальных коэффициентах молекулярной диффузии, значения которых сравниваются с расчетными в таблице 4.

Приведенные выше результаты позволили считать давления насыщенных паров испаряющихся компонентов постоянными во времени и с уверенностью использовать экспериментальную методику для определения параметров конвективного режима испарения.

Большую роль при обработке экспериментальных данных и при расчетах сыграли приближенные формулы (38.2) и (40.2) для глубины проникновения паров и количества испарившегося компонента с единицы поверхности соответственно, полученные в п. 2.1.3. Как видно из рис.8., формула (40.2) наряду с точным выражением (40.1) хорошо описывает испарение чистых жидкостей в диффузионном режиме на начальном линейном участке в координатах $Q - t^{1/2}$. Сходный вид экспериментальных кривых для диффузионного и конвективного режимов процесса (см. рис.8. – рис.12.) послужил основанием для использования выражений (40.2) и (40.1) соответственно для экспериментального определения коэффициента конвективной диффузии и описания конвективного испарения чистых и бинарных смесей, с заменой молекулярного коэффициента диффузии конвективным, общим для испаряющихся компонентов смеси. Выражение (40.2) использовалось также при экспериментальном определении критических времен.

Следует отметить, что точность экспериментального определения критических времен бифуркации диффузионного режима испарения бинарных смесей при низких концентрациях тяжелого компонента была очень низкой. Так, например, время полного ввода жидкости в ячейку

составляло примерно 2 с. (временем начала испарения считали момент введения половины объема жидкости), тогда как среднее экспериментальное критическое время для испарения воды в аргон 2,4 с. При увеличении содержания тяжелого компонента точность увеличивалась.

Экспериментальные данные по конденсации и сублимации были получены только на двух системах. Из рис.23. и рис.25. видно, что переход к интенсивному конвективному режиму процесса, как и в случае испарения, происходит по прошествии критического времени, необходимого для формирования неустойчивого слоя парогазовой фазы. Эксперименты по сублимации особенно важны, так как в них изменялось только направление процесса, все же другие условия оставались постоянными. Поэтому интенсификацию массопереноса при сублимации нафталина сверху вниз нельзя объяснить никакими другими причинами, кроме возникновения естественной конвекции.

Из проведенных экспериментов можно сделать вывод о значительной степени влияния соотношений молекулярных масс компонентов парогазовой фазы и направления градиента ее плотности на интенсивность процессов испарения, конденсации и сублимации. Переход к интенсивному конвективному режиму процесса во всех экспериментах происходил через некоторое критическое время. Скорость массопереноса в конвективном режиме во всех проведенных экспериментах хорошо описывается выражениями для диффузионного режима процесса с заменой бинарных коэффициентов молекулярной диффузии на коэффициент конвективной диффузии.

Как уже говорилось выше, полученные в работе выражения для расчета критических времен и коэффициентов конвективной диффузии не являются точными, и получены с привлечением экспериментальных данных. Так в выражении

$$a \frac{g}{\nu D_{23}} \left\{ \left(1 - \frac{M_1}{M_3} \right) \frac{C_1^*}{D_m} \left| \frac{dc_1}{dz} \right| + \left(1 - \frac{M_2}{M_3} \right) C_2^* \left| \frac{dc_2}{dz} \right| \right\} H_c^3 = Ra_c = 2122, \quad (62.2)$$

полученном в п. 2.2., условием для неустойчивого слоя парогазовой фазы считалось $G < 1$. Несмотря на то, что при таком условии в нижней части неустойчивого слоя может иметь место участок с устойчивым градиентом плотности (см. рис.4), экспериментальные данные по критическим временам для всех исследуемых систем описываются выражением (62.2) при таком условии наилучшим образом (см. приложение 4, а также рис.15, рис.18, рис.20).

В работе обнаружено, что при нестационарном испарении бинарной смеси в инертный газ, значение молекулярной массы которого имеет промежуточное положение между молекулярными массами компонентов, в приповерхностном слое парогазовой фазы может возникнуть слой с устойчивой стратификацией (см. рис.4). Пренебрежение наличием этого слоя приводит к расхождению результатов расчета по (62.2) и экспериментальных данных на качественном уровне. Такое распределение плотности по высоте возникает вследствие разности коэффициентов диффузии компонентов и не может иметь место в тепловых задачах с постоянными во времени граничными условиями. Это говорит о том, что результаты, полученные при анализе устойчивости теплового слоя, не могут, в общем случае, быть распространены на многокомпонентный массоперенос.

При расчете коэффициентов конвективной диффузии с использованием выражения

$$\frac{D_E}{D_{23}} = \sqrt{B \cdot a \left[\left(1 - \frac{M_2}{M_3} \right) C_2^* \int_0^1 c_2 dz + \left(1 - \frac{M_1}{M_3} \right) C_1^* \int_0^1 c_1 dz \right]_{t=\tau}}, \quad (70.2)$$

полученного в п.2.3. напротив, наилучшее согласование с экспериментом достигается при интегрировании по всему слою проникновения паров. Вероятно, имеет место явление, сходное с упомянутой в литературном обзоре проникающей конвекцией. Устойчивые приповерхностные слои приводятся в движение возникающими в неустойчивом слое конвективными потоками и вносят свой вклад в общий массоперенос, замедляя его.

Для описания всех экспериментальных данных выражением (70.2)

использовался один эмпирический коэффициент $B=22535$, который был найден из опытов по испарению воды в аргон.

Приведенные в работе соображения по определению D_E являются приближенными, но полученные на их основе уравнения неплохо описывают динамику нестационарного испарения нескольких исследованных систем (рис.11, рис.12, рис.13).

Среди исследуемых бинарных смесей в системе муравьиная кислота – вода имеет место ассоциация молекул муравьиной кислоты в газовой фазе, которая учитывалась при расчетах по (62.2) и (70.2). Как видно из рис.16, пренебрежение этим явлением может привести к серьезным ошибкам в расчете.

Проведена экспериментальная оценка влияния высоты газового пространства на процесс нестационарного конвективного испарения. Полученные данные свидетельствуют об увеличении скорости испарения при увеличении высоты ячейки, что находится в соответствии с приведенными в литературе эмпирическими выражениями для более узкого интервала высот газового пространства. Объяснение выявленной зависимости, а также определение ее количественной стороны, требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

В работе показано, что влияние радиуса ячейки на параметры конвективного испарения может быть оценено с помощью формулы Тейлора [94]

$$R_{кр} = \left(68 \frac{\nu D}{g \frac{dG}{dZ}} \right)^{1/4}. \quad (53.1)$$

Для нестационарных процессов величина $R_{кр}$ условна, так как в выражение (53.1) входит градиент плотности парогазовой фазы, который меняется как по высоте, так и по времени.

Наши эксперименты показали, что если R превосходит $R_{кр}$ примерно в

пять раз, то дальнейшее его увеличение практически не влияет на скорость конвективного испарения. И, наоборот, при $R/R_{кр} \approx 1$ имеет место сильное влияние боковых стенок на критическое время и коэффициент конвективной диффузии. Вопрос о влиянии радиуса ячейки на конвективное испарение, в особенности в диапазоне $R/R_{кр} < 1$, требует дальнейшего исследования.

Таким образом, при использовании выражений (62.2) и (70.2) для расчета величин τ и D_E соответственно, нужно учитывать равенство (53.1).

Ряд экспериментов был посвящен выявлению влияния движущей силы конвективного испарения на критическое время и коэффициент конвективной диффузии при изменении температуры процесса и предварительном насыщении принимающего газа парами компонента с меньшей молекулярной массой (рис.17 – рис.21).

При температурном изменении движущей силы эксперименты проводились на системе вода – аргон на двух ячейках с разными геометрическими размерами ($d=0,036$ м, $H_g=0,160$ м; $d=0,112$ м, $H_g=0,257$ м). Как можно видеть из рис.17а., при сходных обратно пропорциональных зависимостях квадрата критического времени от температуры процесса, переход к конвективному режиму в ячейке с меньшим диаметром происходит заметно позже. Интересна заслуживает тот факт, что для большой ячейки имеет место прямо пропорциональная зависимость коэффициента конвективной диффузии от температуры, тогда как для малой ячейки она отсутствует вообще. Различия в результатах, полученных для ячеек с различными линейными размерами, можно объяснить влиянием боковых стенок на развитие конвективных движений, которое можно оценить с помощью величины $R/R_{кр}$ (она находится в диапазонах $1,6 \div 2,1$ и $4,7 \div 6,7$, для малой и большой ячеек соответственно).

Влияние снижения движущей силы за счет предварительного насыщения газовой фазы легким компонентом изучалось на системах вода – аргон и муравьиная кислота – вода – аргон. Для обеих систем получены сходные данные (рис.18 – рис.21): с увеличением влажности аргона

критические времена возрастают, а коэффициенты конвективной диффузии падают. Из сравнения рисунков видно, что при наличии тяжелого компонента в жидкости исследуемые параметры гораздо чувствительнее к присутствию в газе паров легкого компонента. Можно отметить хорошее соответствие расчетных линий и экспериментальных точек.

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретические соотношения, полученные в данной работе могут найти практическое применение при расчетах процессов нанесения покрытий на поверхности, разделения веществ сублимацией, а также барботажных процессов.

Известно, что нанесение светочувствительных и магнитных слоев на поверхность носителя происходит путем нестационарного осаждения (адсорбции). Одним из важнейших условий качества носителей изображения и звука является постоянство характеристик чувствительного слоя по всей площади поверхности. Это достигается только при проведении процесса нанесения по диффузионному механизму, исключающему флуктуации концентраций, присущие конвективному режиму. Выражение (62.2) позволяет предсказывать возможность появления плотностной конвекции, которая приведет к нежелательным последствиям, и рассчитать критическое время смены режимов процесса. Используя (62.2) можно подобрать такой состав газовой фазы, а также условия процесса, чтобы нанесение проходило за время, меньшее чем τ .

Разделение веществ сублимацией основано на разнице давлений насыщенных паров компонентов, а также их коэффициентов диффузии в газовой фазе. В случае, если коэффициенты диффузии компонентов близки, а давления насыщенных паров различны, процесс целесообразно проводить в конвективном режиме. Так, например, в [117] описан способ разделения металлов в последовательных процессах сублимации и десублимации их хелатных комплексов. На основе результатов данной работы могут быть выбраны оптимальные условия проведения процесса в интенсивном свободноконвективном режиме. Важность выбора направления процесса показана в работе на примере сублимации нафталина (рис.25).

Во многих процессах химической технологии и природе имеет место барботаж газа через слой жидкости, где в большинстве случаев межфазный

массоперенос лимитируется в газовой фазе. Соотношения для скорости массопереноса как при всплытии одиночных пузырьков, так и в случае массового барботажа носят эмпирический характер [118, 119]. Наиболее общие уравнения, рекомендованные [120] для расчета коэффициентов массоотдачи в газовой фазе в процессах абсорбции и ректификации имеют расхождения с экспериментальными данными $\pm 20\%$ и более. В [121] приведена ссылка на работу Портера, который при анализе многочисленных экспериментальных данных по барботажу определил диапазон разброса отношения эффективного коэффициента диффузии в газовой фазе к молекулярному $D_{эф}/D = 2 \div 6$, что объяснил циркуляционными движениями в пузыре. При расчете диффузии компонента из жидкости в пузыри газа учитывают [122] циркуляцию газа в пузырях, вызванную воздействием обтекающей их жидкости, которая приводит к увеличению коэффициента массопереноса максимум в 2 раза.

Так как локальные возмущения способны переноситься в результате циркуляции по всему контуру [123], то можно предположить, что неустойчивость, возникшая в результате градиента плотности в верхней или нижней частях газового пространства пузыря может переноситься вдоль всей его поверхности. Таким образом, в рамках данного подхода, интенсификация массоопереноса при испарении в пузырь не зависит от знака градиента плотности газа вдоль радиуса пузыря, а определяется только значением этого градиента.

Выражение (70.2) позволяет рассчитывать коэффициент конвективной диффузии компонента в газовой фазе в режиме естественной конвекции вызванной концентрационным градиентом плотности. На практике часто массоперенос сопровождается теплопереносом. При этом в дополнение к концентрационному в газовой фазе создается температурный градиент плотности. В силу того, что для газов $Le = \frac{\chi}{D} \approx 1$, масштаб концентрационного и температурного слоев практически одинаков. Поэтому можно считать,

что температурный и концентрационный градиенты плотности имеют примерно одинаковый вклад в развитие конвективных движений. Тогда для случая совместного тепло- и массопереноса выражение (70.2) преобразуется к виду

$$\frac{D_E}{D_{23}} = \sqrt{a \cdot B \left[\left(1 + \frac{T^* - T^\infty}{T^\infty} \cdot \frac{M_3}{M_3 - M_2} \cdot \frac{Le}{w_2^*} \right) \left(1 - \frac{M_2}{M_3} \right) C_2^* \int_0^1 c_2 dz + \left(1 - \frac{M_1}{M_3} \right) C_1^* \int_0^1 c_1 dz \right]_{t=\tau}} \quad (1.5),$$

где T^* , T^∞ – температура газа у поверхности жидкости и на удалении от нее соответственно; Le – число Льюиса; w_2^* – мольная доля легкого компонента у поверхности жидкости.

Рассмотрим испарительное охлаждение воды, поступающей на концевые холодильники компрессоров воздухоразделяющих установок. Охлаждение проводят в тарельчатых или насадочных колоннах, где осуществляется противоток воды и азота, отходящего из установки воздухоразделения. В работе [124] было экспериментально определено, что в процессе испарительного охлаждения воды потоком азота в тарельчатых колоннах средний КПД тарелки как в лабораторном, так и в промышленном абсорбере с 15 и 20 ситчатыми провальными тарелками равен 0,5. Это значение КПД рекомендовано для расчета промышленных скрубберов методом “от тарелки к тарелке”. Тепловой баланс показывает, что насыщение азота парами воды на выходе из колонны было 100%. Некоторое количество верхних тарелок аппарата практически не работало из-за малой движущей силы массопереноса. Избыточное число тарелок в аппарате привело к снижению среднего КПД тарелки, определенного опытным путем. Такой расчет можно считать грубой оценкой необходимого числа тарелок с большим запасом. Определим этот запас с использованием выражения (1.5).

Проведем расчет скруббера [124] диаметром $d_{ск} = 0,239$ м для испарительного охлаждения потока воды $G_W = 160$ кг/ч с температурой $T_w = 40^\circ\text{C}$ до температуры T_l потоком азота $G_A = 160$ кг/ч с температурой $T_A = 5^\circ\text{C}$. Оценки среднего радиуса пузырька и его времени пребывания в барботажном

слое, при использовании зависимостей приведенных в [121], дают значения $r = 0,003$ м, и $t = 0,07$ с при высоте барботажного слоя $h = 0,068$ м и его газосодержании $\varphi = 0,80$. Влиянием на испарение струй жидкости, стекающих из отверстий вышележащей тарелки, а так же поверхности слоя жидкости на тарелке пренебрегаем. В [120] отмечается, что вклад струй в массоперенос обычно не превышает 10%, а отношение свободной поверхности слоя жидкости на тарелке к поверхности пузырей в слое в нашем случае составляет около 2%.

Для i - ой тарелки можно записать уравнение теплового баланса

$$G_W C_W (T_{i+1} - T_i) - G_A C_A (T_i - T_{i-1}) = 0,0224 \cdot \frac{(T_i + T_{i+1}) \cdot 760}{2 \cdot 273,2 \cdot P} \frac{G_A}{M_A} Q_{Vi} \cdot \Delta H_{ucn}, \quad (2.5)$$

где

$$C_W = f\left(\frac{T_i + T_{i+1}}{2}\right) \quad (3.5)$$

$$C_A = f\left(\frac{T_i + T_{i-1}}{2}\right) \quad (4.5)$$

$$\Delta H_{ucn} = f(T_i) \quad (5.5)$$

$$Q_{Vi} = \left(C_i^* - \sum_{m=0}^{i-1} Q_{Vm} \right) \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\pi^2 k^2 \frac{4D_E h}{d_n^2 w_n} \right) \right) \quad (6.5)$$

$$C_i^* = f(T_i) \quad (7.5)$$

$$D_E = f\left(\frac{T_i - T_{i-1}}{T_{i-1}}, C_i^* - \sum_{m=0}^{i-1} Q_{Vm}, \dots \right), \quad (8.5)$$

В уравнениях G_A , G_W – массовые расходы азота и воды соответственно, кг/ч; C_A , C_W – удельные теплоемкости азота и воды соответственно, Дж/кг·К; T_W – температура воды, поступающей на охлаждение, К; T_A – температура азота на входе в аппарат, К; T_i – температура воды i - той тарелке скруббера, К; M_A – молекулярная масса азота, кг/моль; ΔH_{ucn} – теплота испарения воды, Дж/моль; Q_{Vi} – количество воды, испаряющейся в барботажном слое i - той

тарелки, приходящееся на единицу объема газовой фазы слоя за время всплытия пузырька, моль/м³.

Уравнение (6.5) записано на основе выражения для степени диффузионного насыщения всплывающего в жидкости пузырька газа [125]. В (5.5) молекулярный коэффициент диффузии заменен на конвективный и учтено изменение движущей силы за счет насыщения газа на нижележащих тарелках. Величины D_E на каждой из тарелок будут определяться из (1.5) в соответствии с (8.5).

Таким образом, для N тарелок будем иметь N уравнений (2.5), со своим набором уравнений (3.5) – (8.5) с N неизвестными температурами жидкости на каждой тарелке (величина $T_{n+1} = T_W$ задается).

Решение приведенной выше системы с использованием выражения (6.5) связано с большими вычислительными трудностями. Расчет по (6.5) с D_E , рассчитанным по (1.5) при минимальной температуре в колонне T_A даже без учета тепловой конвекции показывает, что за время прохождения пузыря через слой жидкости на тарелке $t = 0,07$ с происходит его полное насыщение парами воды, тогда как расчет с молекулярным коэффициентом диффузии дает насыщение только на 85%.

Вследствие полного насыщения азота уходящего с тарелки парами можно заменить при расчетах уравнение (6.5) на

$$Q_{Vi} = (C_i^* - C_{i-1}^*) \quad (9.5)$$

Решая системы из N наборов уравнений (2.5) – (5.5), (7.5), (9.5) получаем набор T_i для тарелок $i = 1 \dots N$.

Описанный выше расчет позволяет определить необходимое количество тарелок скруббера для охлаждения в нем воды до заданной температуры.

Расчетные значения температуры охлажденной воды T_1 на выходе из скруббера при соответствующем числе тарелок в аппарате приведены в таблице:

N	3	5	10	15	20
$T_1, ^\circ\text{C}$	15,9	13,5	10,9	10,2	9,9
$\frac{T_w - T_1}{T_w - T_{1(N=20)}} \cdot 100\%$	80	88	97	99	100

Подобный подход может быть применен также к расчету процессов абсорбции.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

1. На основе экспериментального изучения динамики нестационарных процессов испарения и конденсации однокомпонентных и бинарных смесей в замкнутом пространстве в среде инертных газов выявлено сильное влияние соотношения молекулярных масс компонентов парогазовой смеси на скорость массопереноса. При экспериментальном изучении нестационарной сублимации была установлена значительная зависимость скорости процесса от его направления. При сублимации нафталина в направлении сверху вниз скорость процесса увеличилась по сравнению с диффузионной в 3,5 раза.
2. Установлено, что динамика всех изученных процессов в конвективном режиме описывается соотношениями для диффузионного режима, с заменой в них молекулярных коэффициентов диффузии на эффективные коэффициенты.
3. В опытах найдены критические времена бифуркации диффузионных режимов процессов, а также эффективные коэффициенты конвективной диффузии для широкого диапазона составов исследуемых систем и их физико-химических параметров. При достаточно больших положительных градиентах плотности коэффициенты конвективной диффузии могут на порядок и более превышать соответствующие молекулярные коэффициенты.
4. Экспериментально исследовано влияние движущей силы процесса на критическое время и коэффициент конвективной диффузии при нестационарном испарении.
5. Разработаны методы теоретического определения критических параметров бифуркации режима нестационарного испарения в замкнутом пространстве, и коэффициентов массопереноса в закритической области. Расчеты по предложенным методикам хорошо согласуются с экспериментальными данными.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_1, A_2 – известные коэффициенты (50.2);

$a = 0,0224 \frac{760T}{273P}$ – мольный объем газа с учетом отклонений от нормальных условий, м³/моль;

$B = 22535$ – безразмерный коэффициент (68.2) ;

b_i – модуль градиента безразмерной концентрации c_i по безразмерной координате z ;

C_i – мольная плотность компонента i в газовой фазе в общем случае и в невозмущенном режиме диффузии, моль/м³;

C_i^* – мольная плотность насыщенных паров компонента i в газовой фазе, моль/м³;

$c'_i = \frac{C'_i}{C_i^*}$ – безразмерная концентрация в возмущенном режиме;

$c_i = \frac{C_i}{C_i^*}$ – безразмерная концентрация;

$c_{pж}$ – удельная теплоёмкость жидкости, Дж/кг·К;

c_{pi} – удельная теплоёмкость жидкого компонента i , Дж/кг·К;

$c^{(1)}$ – мольная плотность жидкой фазы, моль/м³;

$c^{(2)}$ – мольная плотность газовой фазы, моль/м³;

d – внутренний диаметр ячейки, м;

D_E – коэффициент конвективной диффузии компонентов в газовой фазе, м²/с;

D_{i3} – коэффициент молекулярной диффузии компонента i в газе 3, м²/с;

G – плотность газовой смеси, отнесённая к плотности принимающего газа;

g – ускорение силы тяжести, м/с²;

H_c – критическая высота неустойчивого слоя парогазовой фазы, м;

H_g – высота газового пространства ячейки, отсчитываемая от свободной поверхности жидкости, м;

H – глубина проникания паров в газовое пространство, м;

h – текущее снижение уровня относительно нулевой отметки в правом столбце манометра, соответствующее времени t , м;

$h_d = \frac{H}{H_g}$ – безразмерная глубина проникания паров в газовое пространство;

h_0 – снижение уровня относительно нулевой отметки в правом столбце манометра, вызванное вводом жидкости в ячейку, м;

$k_i = \frac{Y_i}{X_i}$ – коэффициент распределения компонента i между газовой и жидкой фазами;

L_i – теплота испарения компонента i , Дж /моль;

M_i – молекулярная масса i -ого компонента парогазовой смеси, г/моль;

$m_{жс}$ – масса жидкости, кг;

n_i – число молей инертного газа в ячейке, м/с²;

P – давление газового пространства в любой момент времени после начала испарения ($t > 0$), Па;

P_0 – давление газового пространства в момент времени $t = 0$, Па;

P_{am} – атмосферное давление, Па;

P_t – увеличение давления в системе за счет повышения температуры инертного газа до T_0 , Па;

P^* – равновесное суммарное давление паров, Па;

P_i – парциальное давление i -ого компонента смеси, мм. рт. ст.;

P_1^0 – давление насыщенных паров над чистым компонентом (1), Па;

Q – количество испарившейся жидкости (сконденсировавшегося пара) на единицу площади межфазной поверхности к моменту времени t , моль/м²;

Q_i – количество испарившегося с единицы площади поверхности компонента i к моменту времени t , моль/м²;

N – мольный поток, моль/(м²·с);

R – радиус цилиндра, м;

$R_{кр}$ – критический радиус цилиндра, м;

S – площадь поверхности жидкости, м^2 ;
 S_i – объёмная доля компонента i в газовой фазе;
 s – площадь внутреннего сечения манометрической трубки, м^2 ;
 T – температура, К;
 T_S – температура свободной поверхности жидкости, К;
 T_0 – температура термостата, К;
 $\langle T \rangle$ – средняя температура жидкости по высоте слоя, К;
 t – продолжительность эксперимента, с;
 t_n – время полного насыщения газового пространства ячейки, с;
 \vec{U} – вектор скорости, м/с;
 U – компонента скорости в направлении оси Z , м/с;
 $u = H_2 U / D_{23}$ – безразмерная величина амплитуды компоненты скорости в направлении оси Z ;
 V_0 – объем газового пространства в момент времени $t = 0$, м^3 ;
 V – объем газового пространства в любой момент времени после начала испарения ($t > 0$), м^3 ;
 $V_{\text{я}}$ – объем ячейки (с учетом объема всех коммуникаций), м^3 ;
 $V_{\text{жс}}$ – объем введенной в ячейку жидкости, м^3 ;
 X_i – мольная доля компонента i в жидкой фазе;
 Y_i – мольная доля компонента i в газовой фазе;
 X, Y, Z – декартовы координаты (оси X и Y находятся в горизонтальной плоскости свободной поверхности жидкости, а ось Z направлена вертикально вверх), м;
 Z_0 – значение координаты Z , характеризующее исходное состояние неравновесной системы, м;
 $z = Z / H_2$ – безразмерная координата;
 w – пробная функция;
 $w(Z)$ – амплитуда возмущений безразмерной скорости в направлении по нормали к свободной поверхности жидкости;

α – безразмерное волновое число;
 α_T – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К);
 β_0 – температурный коэффициент объемного расширения, К⁻¹;
 $\beta_1(Z), \beta_2(Z)$ – амплитуды возмущений безразмерных концентраций в направлении по нормали к свободной поверхности жидкости;
 $\varepsilon = -\partial\sigma/\partial T$ – температурный градиент поверхностного натяжения, Дж/(м²·К);
 χ – коэффициент температуропроводности, м²/с;
 γ_i – коэффициент активности компонента i в жидкой фазе;
 Δ, Δ_2 – безразмерные пространственный и плоский лапласианы;
 λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·с;
 μ – коэффициент динамическая вязкости, Па·с;
 ν_3 – коэффициент кинематической вязкости газа, м²/с;
 $\theta = Dt/H_g^2$ – безразмерное время;
 ρ_m – плотность рабочей жидкости в манометре, кг/м³;
 $\rho_{см}$ – плотность парогазовой смеси, кг/м³;
 $\rho_{жс}$ – плотность жидкости, кг/м³;
 $\rho_{жи}$ – плотность жидкого компонента i , кг/м³;
 ρ_3 – плотность газа, кг/м³;
 τ – критическое время, при котором газовая фаза теряет гидродинамическую устойчивость, с;
 $\Delta\rho$ – разность плотностей газа и парогазовой смеси, кг/м³;
 φ – вероятность перехода из одного состояния неравновесной системы в другое.
 φ_3 – относительная влажность принимающего газа (по отношению к C_2^*);
 $\xi = Z/H_g$ – безразмерная координата;
 $\Psi(z)$ – взвешивающая функция, учитывающая роль величины аргумента z в переходе к конвективному режиму переноса паров;
 Ar – число Архимеда;

$$Ra = \frac{H_c^3 g}{D_{23} \nu} - \text{число Релея};$$

Ra_c – критическое число Релея;

Le – число Льюиса;

$$\nabla = \vec{i}_x \frac{\partial}{\partial X} + \vec{i}_y \frac{\partial}{\partial Y} + \vec{i}_z \frac{\partial}{\partial Z} - \text{оператор набла, 1/м};$$

Нижние индексы

m – мономер;

d – димер;

i – номер компонента;

g – газ;

l – жидкость;

1 – номер компонента, молекулярная масса которого больше молекулярной массы инертного газа;

2 – номер компонента, молекулярная масса которого меньше молекулярной массы инертного газа;

3 – инертный газ.

Литература

1. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. М.: Наука, 1969.
2. Ландау Л.Д., Китайгородский А.И. Молекулы. М.: Наука, 1978.
3. Прандтль Л., Титъенс О. Гидро-и аэромеханика. Т.1. М.; Гос. техн.-теорет. изд-во, 1932.
4. Баранов Д.А., Вязьмин А.В., Гухман А.А. Основы теории процессов химической технологии. В 5 т. Т.1. М.: Логос, 2000.
5. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. Ч2. М.: Мир, 1989.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
7. Allen G. and Caldin E.F. // Quart Revs. 1953. V.7. P.255.
8. Friedman E. // J. chem. Phys. 1954. V.21. P.1784.
9. Taylor M.D. and Bruton J. // J. am. Chem. Soc. 1952. V.74. P.4151.
10. Pohl H.A., Hobbs M.E. and Gross M. // J. chem. Phys. 1941. V.9. P.408.
11. Mac Dougal F.H. // J. am. Chem. Soc. 1941. V.63. P.3420.
12. Tamir A. Wisniak J. Vapor-Liquid Equilibria in Associating Solutions // Chem. Ing. Sci. 1975. V. 30. P. 335-342.
13. Plevess A.C., Pei D.C. and Code R.K. Some Thermodynamic Properties of The System Formic Acid – Water // The Canadian journal of Chemical Engineering. June, 1959. V.37. № 3. P.121-125.
14. Waring W. // Chem. Revs. 1952. V. 51. P. 171.
15. Ito Tetsuo and Yoshida Fumitake // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. P. 315.
16. Коган В.Б., Фридман В.М. Равновесие между жидкостью и паром. Л.: Наука, 1965.

17. Удовенко В.В., Александрова Л.П. Давление пара трехкомпонентных систем // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 6. С. 1367-1372.
18. Агуйло А., Хорленко Т. Муравьиная кислота // Нефть газ и нефтехимия за рубежом. 1980. № 11. С. 104-113.
19. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1988.
20. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974.
21. Шервуд Т., Пизфорд Р., Уилки Ч. Массопередача: Пер. с англ./ Под ред. В.А. Малюсова. М.: Химия, 1982. 696 с.
22. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1962.
23. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
24. Циборовский Я. Процессы химической технологии: Пер. с польск./ Под ред. П.Г. Романкова. Л.: Госхимиздат, 1958. 932 с.
25. Чандрассекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Ил., 1947.
26. Бретинайдер С. Свойства газов и жидкостей. М. – Л.: Химия, 1966.
27. Варгафтик Н.Б. Справочник по физическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз. 1963.
28. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов. М.: Наука, 1972.
29. Гельперин Н.И., Айништейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожижения. М.: Химия, 1967.
30. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М.: Гостоптехиздат, 1964.
31. Berezhnoi A.N., Semenov A.V. Binary Diffusion Coefficients of Liquid vapors in Gases. Begell Houses Inc. New York. 1997.
32. Kwon K.C., Ibrahim T.H., Park YoonKook, Simmons C.M. Pseudo-binary molecular diffusion of vapors into air // Advances in Environmental Research

2004. V. 8 . P. 667-678.

33. *Франк - Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.

34. *Johnson P.A., Babb A.L.* Chem. Revs. 1956. V. 56. P. 387.

35. *Taylor R., Krishna R.* Multicomponent mass transfer. John Wiley & Sons inc. New York, 1993.

36. *Tyrell H.J.V.* Diffusion and Heat Flow in Liquids. London, 1961.

37. *Саттерфилд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976.

38. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.

39. *Richardson J.F.* The evaporation of two-component liquid mixtures // Chemical Engineering Science 1959. V. 10 . P. 234-242.

40. *Arnold J.H.* Studies in diffusion: III Unsteady-state vaporization and absorbtion // Trans. A. I. Ch. E. 1944. V. 40. P. 361-378.

41. *Boyadjiev Chr., Boyadjiev B.* On the non-stationary evaporation kinetics. I. Mathematical model and experimental data // Int. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46. P. 1679-1685.

42. *Дильман В.В., Полянин А.Д.* Методы модельных уравнений и аналогий. М.: Химия. 1988.

43. *Дильман В.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н., Найденов В.И.* Динамика испарения // Теорет. основы хим. технологии. 2000, Т. 34, № 3, С. 227.

44. *Heutmaker M.S., Gollub J.P.* Wave-vector field of convective flow patterns, Phys. Rev. A35 (1). 242-260 (1987).

45. *John C. Berg, Andreas Acrivos, Michel Boudart.* Evaporative convection. Advances in Chemical Engineering Academic Press. New York – London. 1966. V.6.

46. *Newell A. C., Passot T., Lega J.* Order parameter equations for patterns. Ann.

Rev. Fluid Mech. 25, 399 – 453 (1993).

47. *Gollub J.P., McCarriar A.R., Steinman J.F.* Convective pattern evolution and secondary instabilities, J. Fluid Mech. 125, 259–281 (1982).

48. *Martinet B., Haldenwang G., Labrosse G., Payan J.-C., Payan R.* Rayleigh-Benard instability, experimental study of the wavenumber selection, In Cellular Structures in Instabilities, eds. J. E. Wesfreid, S. Zaleski (Springer, Berlin, 1984), pp. 3342.

49. *Bénard H.* Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquid transportant de la chaleur par convection en régime permanent, Ann. Chim. Phys., ser. 7, 23, 62–144 (1901).

50. *Krishnamurti R.* On the transition to turbulent convection. Part 1. The transition from two- to three-dimensional flow, J. Fluid Mech. 42 (2), 295–307 (1970).

51. *Willis G.E., Deardorf J. W., Somerville R.C.J.* Roll-diameter dependence in Rayleigh convection and its effect upon the heat flux, J. Fluid Mech. 54 (2), 351–367 (1972).

52. *Бердников В.С., Курдяшкин А.Г.* О пространственной форме ячеистой конвекции, Изв. АН СССР, Физ. атмосф. и океана 15 (8), 812 – 819 (1979).

53. *Koschmieder E.L., Switzer D.W.* The wavelength of supercritical surface-tension-driven Bénard convection. J. Fluid Mech. 240, 533–548 (1992).

54. *Hoard C., Robertson C., Acrivos A.* Experiments on the cellular structure in Bénard convection. Int. J. Heat Mass Transfer. 13 (5), 849–856 (1970).

55. *Somerscales E.F.C., Dougherty T. S.* Observed flow patterns at the initiation of convection in a horizontal liquid layer heated from below. J. Fluid Mech. 42 (4), 755–768 (1970).

56. *Krishnamurti R.* Finite amplitude convection with changing mean temperature: Part 1. Theory, J. Fluid Mech. 33 (3), 445–455 (1968).

57. *Гетлинг А.В.* Конвекция Рэлея – Бенара. Структуры и динамика. М.:

Эдиториал УРСС, 1999. 248с.

58. *Whitehead J.A., Chen M.M.* Thermal instability and convection of a thin fluid layer bounded by a stably stratified region, J. Fluid Mech. 40 (3), 549–576 (1970).

59. *Veronis G.* Penetrative convection. Astrophys. J. 137 (2), 641 – 663 (1963).

60. *Townsend A. A.* Natural convection in water over an ice surface. Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 9 (385), 248 – 259 (1964).

61. *Остроумов Г.А.* Естественная конвективная теплопередача в замкнутых вертикальных трубах. Изв. ЕНИ ЛГУ, 1947, 12, № 4.

62. *Тетюев В.А.* Экспериментальное исследование зависимости критической мощности от угла наклона при тепловой конвекции в цилиндрической трубе. Уч. зап. Пермского ун-та. 1955, 9, № 4.

63. *Тетюев В.А.* Экспериментальное исследование свободной тепловой конвекции в жидкости, заполняющей наклонный цилиндр. Уч. зап. Пермского ун-та. 1958, 15, № 4.

64. *Остроумов Г.А.* Свободная конвекция в условиях внутренней задачи. ГИТТЛ. М.–Л., 1952.

65. *Козлова А.Н.* Распределение температуры в наклонной трубе, заполненной воздухом, при наличии в нем свободной конвекции. ЖТФ. 1959, 29, №3.

66. *Козлова А.Н.* Обнаружение свободной тепловой конвекции в воздухе для случая наклонного цилиндра круглого сечения. Уч. зап. Пермского ун-та. 1955, 9, № 4.

67. *Остроумов Г.А.* Оптический количественный метод наблюдения тепловых и диффузионных явлений в условиях плоской задачи и малых деформаций почти плоских поверхностей (метод решетки). ДАН СССР. 1950, 81, №5.

68. *Остроумов Г.А.* Оптический метод решетки в применении к измерениям коэффициента диффузии. ЖТФ. 1954, 24, № 10.

69. *Остроумов Г.А.* К вопросу о чувствительности оптического метода решетки. ЖТФ. 1954, 24, № 11.
70. *Вертгейм Б.А., Остроумов Г.А.* К вопросу о выявлении оптических неоднородностей. ПММ. 1955, 19, вып. 1.
71. *Овчинников А.П., Шайдулов Г.Ф.* Конвективная устойчивость однородной жидкости в шаровой полости. Уч. зап. Пермского ун-та, 1968, сб. "Гидродинамика", вып. 1.
72. *Шайдулов Г.Ф.* Тепловая неустойчивость жидкости в горизонтальном цилиндре. ИФЖ. 1961, 4, № 11.
73. *Овчинников А.П.* Конвективная устойчивость жидкости в кубической полости. ПМТФ, 1967, № 3.
74. *Овчинников А.П.* Конвективные возмущения жидкости в кубической полости. Уч. зап. Пермского ун-та. 1968, сб. "Гидродинамика", вып. 1.
75. *Жаврин Ю.И., Косов В.Н., Красиков С.А.* Исследование неустойчивого диффузионного процесса в изотермических трехкомпонентных газовых смесях // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 5 – 9.
76. *Шеин В.Б.* Об учете конвективных процессов испарения воды из вертикальных цилиндрических полостей. ИФЖ. 1962, 5, № 1.
77. *Шеин В.Б.* Конвективные явления при испарении воды из вертикальных труб. Уч. зап. Пермского ун-та. 1955, 9, № 4.
78. *Петухова В.Г.* Испарение жидкости с поверхности горизонтального цилиндра. Уч. зап. Пермского ун-та. 1968, сб. "Гидродинамика", вып. 1.
79. *Бобе Л.С., Раков В.В.* Исследование тепло- и массообмена при конденсации водяного пара из неподвижной паровоздушной смеси // Всесоюзный научно – исследовательский институт химического машиностроения. Труды. Исследование и проектирование машин и аппаратов химической технологии. Под ред. Самсонова Н. М.. Москва, 1970.

80. *Sparrow E.M., Husar R.B., Goldstein R.J.* Observations and other characteristics of thermals // *J. Fluid Mech.* 41 (4), 793–800 (1970).
81. *Бунэ А.В., Гинсбург А.И., Полежаев В.И., Федоров К.Н.* Численное и лабораторное моделирование развития конвекции в охлаждающемся с поверхности слое воды // *Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана.* 1985. Т. 21. № 9. С. 956 – 963.
82. *Полежаев В.И., Бунэ А.В., Вerezуб Н.А. и др.* Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнений Навье – Стокса. М.: Наука, 1987. 271 с.
83. *Никитин Н.В., Никитин С.А., Полежаев В.И.* Конвективные неустойчивости в гидродинамической модели роста кристаллов методом Чохральского. *Успехи механики.* №4 октябрь - декабрь. 2003.
84. *Lord Rayleigh.* On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side, *Phil. Mag., ser. 6,* 32 (192), 529-546 (1916).
85. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Ученые записки Пермского университета. 1968, сб. Гидродинамика, вып. 1.
86. *Бирих Р.В., Рудаков Р.Н., Шварцблат Д.Л.* Ученые записки Пермского университета. 1968, сб. Гидродинамика, вып. 1.
87. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972.
88. *Сорокин В.С.* О стационарных движениях жидкости, подогреваемой снизу. *ПММ,* 1954, 18, вып. 2.
89. *Берковский Б.М., Полевилов В.К.* Вычислительный эксперимент в конвекции (Университетское, Минск, 1988).
90. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М., Тарунин Е.Л.* Вторичные стационарные конвективные движения в плоском вертикальном слое жидкости. *Изв. АН СССР. МЖГ,* 1968, № 5.

91. *Сорокин М.П.* Экспериментальное исследование устойчивости конвективного движения жидкости в длинной вертикальной щели. ИФК, 1961. 4, №2.
92. *Полежаев В.И., Яремчук В.П.* Численное моделирование двумерной нестационарной конвекции в горизонтальной слое конечной длины, подогреваемом снизу // Механика жидкости и газа. 2001. № 4. с.34-45.
93. *Демьянов А.Ю., Иванов Е.Н.* Сб. тр. МНК ММТТ-19. Т.1. Воронеж: ВГТА, 2006.
94. *Taylor G.I.* Diffusion and Mass Transport in Tubes // Proc. Phys. Soc. 1954. LXVII. 12-B. p. 857.
95. *Вяткин Г.П., Коренченко А.Е., Измайлов Ю.Г.* Испарение жидкостей в условиях свободной конвекции // Докл. РАН 1998. Т. 363. №1. С. 56.
96. *Михеев М.А.* Основы теплопередачи, Госэнергоиздат, 1956.
97. *Гребер Г., Эрк С., Григуль У.* Основы учения о теплообмене. М.: 1958.
98. *Берман Л.Д.* О критериях подобия для совместно протекающих процессов тепло- и массообмена в гетерогенных системах, ЖТФ, 1958, т. XXVIII, вып. II, стр 2617 – 2629.
99. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1969.
100. *Бобе Л.С., Раков В.В.* Исследование тепло- и массообмена при конденсации пара из движущейся насыщенной парогазовой смеси // Всесоюзный научно – исследовательский институт химического машиностроения. Труды. Исследование и проектирование машин и аппаратов химической технологии. Под ред. Самсонова Н. М., Москва 1970.
101. *Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
102. *Дытнерский Ю.М.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. 768 с.
103. *Asano K., Fujita S.* Mass transfer for a wide range of driving force Evaporation of pure liquids. Che. Ing. Sci., 1971, Vol. 26. pp. 1187 – 1194.

104. *Шпаковский Р.П., Пастухова Г.В.* Массопередача при испарении в газовый поток // Теорет. основы хим. технологии. 1998. Т.32. № 3. С. 256 - 263.
105. *Исаченко В.П., Осипова В.А., Сухомел А.С.* Теплопередача. М.: Энергия, 1969. 440с.
106. *Кутателадзе С.С.* Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416с.
107. *Маньковский О.Н., Толчинский А.Р., Александров М.В.* Теплообменная аппаратура химических производств. Л.: Химия, 1976. 368 с.
108. *Айништейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. и др.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. М.: Химия, 1999. 888с.
109. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия. 1981.
110. *Дильман В.В., Лотхов В.А., Каминский В.А., Липатов Д.А.* Испарение бинарных растворов при неустойчивости Рэлея в газовой фазе // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. №12. С. 2284.
111. *Лотхов В.А., Дильман В.В., Василевский Д.И., Липатов Д.А.* Самоорганизация в процессе нестационарного испарения бинарных растворов в инертные газы. Докл. РАН 2003. Т. 389. №1. С. 1–3.
112. *Лотхов В.А., Дильман В.В., Василевский Д.И., Липатов Д.А.* Динамика нестационарного испарения бинарных растворов в закрытых системах // Теор. основы хим. технол. 2003. Т. 37. №2. С. 147–152.
113. *Дильман В.В., Липатов Д.А., Лотхов В.А., Каминский В. А.* Возникновение неустойчивости при нестационарном испарении бинарных растворов в инертный газ // Теор. основы хим. технол. 2005. Т. 39. № 6. С. 600–606.
114. *Дильман В.В., Липатов Д.А., Лотхов В.А., Каминский В.А.* Коэффициент конвективной диффузии в газовой фазе при испарении бинарных жидкостей // Теор. основы хим. технол. 2006. Т. 40. № 1. С. 3–6.

115. Райтер И.М., Процюк Т.Б. Этиловый спирт. Москва, изд. "Пищевая промышленность", 1976г.
116. Перри Дж. Справочник инженера химика. Т. 1. Л.: Химия, 1969.
117. Исаев А.Ф., Маргулис В.Б., Петрухин О.М. О разделении металлов сублимацией хелатов // Координационная химия 1975. Т. 1. №3. С. 384.
118. Касаткин А.Г., Плановский А.Н., Чехов О.С. Расчет тарельчатых ректификационных и абсорбционных аппаратов. М.: Стандартгиз, 1961.
119. Tray Efficiencies in distillation Collumns, Final Report from the University of Delaware, AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, A.I.Ch.RESEARCH COMMITTEE, 1958.
120. Соломаха Г.П. Массоотдача при групповом барботаже. Дис.... докт. техн. наук. М.: МИХМ, 1969.
121. Рамм В.Н. Абсорбция газов. М.: Химия, 1948.
122. Гупало Ю.П., Полянин А.Д., Рязанцев Ю.С. Массообмен реагирующих частиц с потоком. М.: Наука, 1985.
123. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика. М.: ОГИЗ, 1948.
124. Аксельрод Л.С., Дильман В.В., Наринский Г.Б., Мигалинская Л.Н. Скрубберное водоиспарительное охлаждение воздуха // Кислород 1958. №6. С. 15.
125. Броунштейн Б.И., Железняк А.С. Физико-химические основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1966.

Приложения

Приложение 1. Примечание о работах, выполненных в соавторстве

Все опубликованные работы, отражающие основные научные результаты, содержащиеся в диссертации, выполнены в соавторстве с д.т.н., проф. В.В. Дильманом и к.х.н., в.н.с. В.А. Лотховым. Соавтором трех работ был также д.ф.-м.н., проф. В.А. Каминский, а двух работ – Д.И. Василевский. Научные гипотезы и положения, составляющие предмет совместных статей, формировались в процессе обсуждений и дискуссий.

В результате совместного обсуждения направления работы родилась идея изучить влияние молекулярных масс компонентов системы на скорость испарения. Автором совместно с В.А. Лотховым создана экспериментальная установка и проведены оценочные эксперименты по изучению динамики нестационарного испарения жидкостей в замкнутом пространстве, в ходе которых при участии В.В. Дильмана была отработана экспериментальная методика. Основным результатом было обнаружение возникновения естественной конвекции при испарении жидкости с молекулярной массой, меньшей чем у газа, и синергетического взаимодействия компонентов парогазовой фазы [111, 112].

Основной вклад автора в работу связан с изучением зависимости динамики испарения бинарных жидкостей от концентрации, движущей силы процесса и геометрических размеров ячейки. Автором проведена оценка влияния изменения температуры слоя жидкости вследствие ее испарения на динамику процесса. Анализ сопротивления массопереносу в жидкой фазе при испарении устойчивого слоя бинарной жидкости проведен В.В. Дильманом совместно с автором и В.А. Каминским [110].

Представленные в диссертации экспериментальные данные по испарению, сублимации и конденсации, за исключением некоторых единичных опытов, проведенных совместно с В.А. Лотховым и Д.И. Василевским, получены и обработаны лично автором. Часть данных по критическим временам и коэффициентам конвективной диффузии в зависимости от состава испаряемых смесей приведены в публикациях [113, 114].

Автором лично был предложен метод определения высоты неустойчивого слоя парогазовой фазы, сечения для нахождения производных концентраций по высоте [114], а также разработана методика расчета конвективных коэффициентов диффузии [114]. Все расчеты по полученным в диссертации выражениям для определения критических времен и коэффициентов конвективной диффузии в зависимости от физико-химических свойств компонентов, составов испаряющихся смесей и условий процесса проведены автором с использованием программы Maple 7.

Приложение 2. Экспериментальное определение средней молекулярной массы частиц муравьиной кислоты в газовой фазе.

Определение проводили путем полного испарения муравьиной кислоты известной массы в замкнутом объеме в ячейке, показанной на Рис.6. Измеряли избыточное давление в ячейке, вызванное полным испарением жидкости, и пользуясь уравнением закона Клапейрона – Менделеева, находили величину M_{m+d} . Методика тестировалась водой (см. табл., опыт №4).

№	вещество	m , г.	P , мм. рт. ст.	V , м ³ .	T , °C	M_{m+d} , кг/моль
1	муравьиная кислота	0,0693	5,99	$2,54 \cdot 10^{-3}$	30	0,086
2	муравьиная кислота	0,3059	27,53	$2,54 \cdot 10^{-3}$	30	0,083
3	муравьиная кислота	0,1575	14,84	$2,54 \cdot 10^{-3}$	30	0,079
4	вода	0,0573	22,54	$2,54 \cdot 10^{-3}$	30	0,019

Приложение 3. Экспериментальное определение коэффициента теплопередачи от воздуха воздушного термостата к газу в ячейке.

Ячейка продувалась 10 - кратным объёмом аргона при температуре в лаборатории T_0 . Затем она герметизировалась, помещалась в прогретый до температуры эксперимента T_0 воздушный термостат и соединялась с манометром. В ходе эксперимента наблюдали изменение давления в ячейке вследствие нагрева аргона. Для определения средней температуры в ячейке в зависимости от показаний манометра рассмотрим ячейку при $t = 0$ и $t > 0$.

При $t=0$ ячейка герметизирована, соединена с манометром, но нагрев ещё не начат. Запишем уравнение закона Клапейрона – Менделеева для этого состояния

$$P_{am}V_y = n_iRT_l \quad (1)$$

Аналогично, при $t > 0$

$$(P_{am} + 2\rho_m gh)(V_y + sh) = n_iRT_i \quad (2)$$

где

T_l – температура в лаборатории, К;

T_i – текущая температура инертного газа в ячейке, К;

h – снижение уровня относительно нулевой отметки в правом столбце манометра, вызванное вводом жидкости в ячейку и дальнейшим её испарением, м;

Из уравнения (1)

$$n_i = \frac{P_{am}V_y}{RT_l} \quad (3)$$

Подставив n_i из (3) во (2) получим

$$T_i = \frac{T_0(P_{am} + 2\rho_m gh)(V_y + sh)}{P_{am}V_y} \quad (4)$$

Таким образом, для каждой экспериментальной точки ($h - t$) по формуле (4) можно определить температуру аргона в ячейке. Для любых двух экспериментальных точек $i-1$ и i мы можем определить среднюю по времени температуру аргона для периода времени $t_i - t_{i-1}$

$$T_{cp} = \frac{T_i + T_{i-1}}{2} \quad (5)$$

Для этого интервала времени средняя (по времени) движущая сила процесса теплопередачи от воздуха к аргону через стеклянную стенку будет

$$\Delta T = T_0 - \frac{T_i + T_{i-1}}{2} \quad (6)$$

где

T_{cp} – средняя температура инертного газа в ячейке, К;

ΔT – движущая сила процесса теплопередачи, К;

$i, i-1$ – индексы, обозначающие номер экспериментальной точки от начала опыта;

Запишем уравнение теплопередачи от воздуха к аргону

$$Q = KF\Delta T \quad (7)$$

где

Q – тепловой поток, Вт;

K – коэффициент теплопередачи, Вт/м²·К;

F – поверхность теплообмена, м².

Средний поток тепла, подводимый к аргону в промежутке времени от t_{i-1} до t_i можно определить по приросту температуры в ячейке

$$Q = \frac{c_p n_i (T_i - T_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \quad (8)$$

Приравняв правые части уравнений (7) и (8), с учётом (3) получим

$$K = \frac{c_p P_{am} V_{я} (T_i - T_{i-1})}{RT_{я} F (T_{\theta} - \frac{T_i + T_{i-1}}{2})(t_i - t_{i-1})} \quad (9)$$

t , с	$t^{1/2}$, с ^{1/2}	h , см	T_i , К	$T_i - T_{i-1}$, К	$T_{\theta} - T_i$, К	K , Вт/м ² К
0	0,0	0	297,7	0,0	7,5	0,0000
120	11,0	0,6	298,4	0,7	6,8	0,0029
300	17,3	1,5	299,4	1,0	5,8	0,0033
780	27,9	2,7	300,8	1,4	4,4	0,0020
1260	35,5	3,3	301,5	0,7	3,7	0,0013
1980	44,5	3,6	301,9	0,3	3,3	0,0005
2760	52,5	3,8	302,1	0,2	3,1	0,0003
3660	60,5	3,9	302,2	0,1	3,0	0,0002
5280	72,7	4,0	302,4	0,1	2,8	0,0001

Таблица. Экспериментальные данные для определения коэффициента теплопередачи от воздуха воздушного термостата к газу в ячейке.

По данным эксперимента для различных значений величины ΔT по формуле (9) были получены значения K в диапазоне $8,8 \cdot 10^{-5} \div 2,9 \cdot 10^{-3}$ (см. таблицу). Такую большую разницу в K можно объяснить тем, что при высоких значениях $\Delta T \approx 7^\circ\text{C}$ теплоперенос в основном осуществляется свободной конвекцией, но при $\Delta T \approx 1 \div 3^\circ\text{C}$ её вклад заметно уменьшается.

На основе проведенного эксперимента можно также оценить порядок величины α_1 .

В нашем случае

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (10)$$

где

$\alpha_{T1,2}$ – коэффициенты теплоотдачи к стеклу от воздуха и аргона соответственно, Вт/м²·К;

δ_{cm} – толщина стенки ячейки, м;

λ – коэффициент теплопроводности материала стенки, Вт/м·К;

Примем, что $\alpha_{T1} = \alpha_{T2}$, тогда

$$K = \frac{1}{\frac{2}{\alpha_1} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda}} \quad (11)$$

Откуда

$$\alpha_1 = \frac{2}{\frac{1}{K} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda}} \quad (12)$$

В нашем случае

$$\delta_{cm} = 0,002 \text{ м};$$

Для стекла $\lambda = 0,698 \div 0,814$ Вт/м·К, [109]. Для расчёта берём среднее $\lambda = 0,76$ Вт/м·К;

Коэффициент теплопередачи берём из эксперимента максимальный $K = 3 \cdot 10^{-3}$ Вт/м²·К. Тогда

$$\alpha_1 = \frac{2}{\frac{1}{0,003} + \frac{0,002}{0,76}} = 0,015 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}}.$$

Приложение 4. Экспериментальные и расчётные критические параметры, соответствующие смене режима нестационарного испарения бинарных жидкостей в инертный газ при различных составах испаряемых смесей.

Система: Муравьиная кислота(1) – вода(2) в аргон(3) (с учетом ассоциации в г.ф.)*								
Условия: $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H_g=0,257\text{ м}$; $d=0,1112\text{ м}$.								
X_1 , мол.д	C_1^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	C_2^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	Экспериментальные		Расчётные			
			$\sqrt{\tau}$, $\text{с}^{0,5}$	D_E/D_{23}	$\sqrt{\tau}$, $\text{с}^{0,5}$	H_c , м	H_2 , м	D_E/D_{23}
0,000	0,00	1,68	1,3	15,49	1,2	0,018	0,018	13,0
0,000	0,00	1,68	1,8	14,61	1,2	0,018	0,018	13,0
0,025	0,02	1,66	1,3	13,3	1,2	0,020	0,020	12,8
0,025	0,02	1,66	0,8	12,4	1,2	0,020	0,020	12,8
0,025	0,02	1,66	1,2	13,1	1,2	0,020	0,020	12,8
0,050	0,04	1,60	1,7	13,9	1,2	0,020	0,020	12,6
0,075	0,07	1,54	1,9	12,5	1,2	0,020	0,020	12,3
0,100	0,09	1,48	1,9	13,1	1,3	0,021	0,021	12,0
0,125	0,12	1,42	1,2	13,0	1,3	0,021	0,021	11,7
0,150	0,15	1,36	1,0	12,3	1,3	0,022	0,022	11,4
0,175	0,18	1,30	1,3	12,3	1,3	0,022	0,022	11,1
0,200	0,21	1,24	1,9	12,3	1,4	0,023	0,023	10,9
0,225	0,24	1,18	1,7	12,5	1,4	0,023	0,023	10,6
0,250	0,28	1,13	2,0	11,7	1,4	0,024	0,024	10,3
0,275	0,32	1,07	1,4	10,9	1,5	0,024	0,024	10,0
0,300	0,36	1,02	2,2	10,9	1,5	0,025	0,025	9,70
0,325	0,41	0,96	1,9	10,9	1,5	0,025	0,025	9,40
0,350	0,46	0,91	1,7	9,20	1,6	0,025	0,025	8,96
0,375	0,51	0,86	1,8	9,11	1,6	0,026	0,026	8,43
0,400	0,57	0,81	1,9	7,93	1,7	0,028	0,028	7,90
0,450	0,69	0,71	2,9	7,99	1,9	0,030	0,030	3,84
0,500	0,82	0,62	1,5	3,99	2,6	0,043	0,043	3,84
0,500	0,82	0,62	2,9	4,31	2,6	0,037	0,043	3,84
0,520	0,88	0,58	-	-	2,9	0,048	0,048	2,38
0,550	0,97	0,53	4,1	1,89	3,9	0,042	0,063	-
0,575	1,05	0,49	6,0	1,07	4,7	0,046	0,076	-
0,590	1,09	0,46	-	-	5,2	0,048	0,084	-
0,600	1,13	0,45	6,6	1,56	5,7	0,050	0,092	-
0,600	1,13	0,45	7,0	1,14	5,7	0,092	0,092	-
0,600	1,13	0,45	8,2	0,81	5,7	0,092	0,092	-
0,625	1,21	0,41	10,3	0,76	6,7	0,037	0,109	-
0,625	1,21	0,41	7,9	0,70	6,8	0,110	0,110	-
0,625	1,21	0,41	7,7	0,83	6,9	0,111	0,111	-
0,650	1,30	0,37	9,2	0,84	8,1	0,058	0,131	-
0,650	1,30	0,37	8,1	0,74	8,1	0,132	0,132	-
0,675	1,40	0,33	9,7	0,76	10,6	0,172	0,172	-
0,700	1,49	0,30	13,2	0,92	13,4	0,075	0,218	-

* – Здесь C_1^* , C_2^* - справочные величины. Все расчетные данные приведены с учетом ассоциации молекул муравьиной кислоты в газовой фазе при использовании выражений (11.1 – 14.1).

Система: Бтанол(1) – вода(2) в аргон(3)								
Условия: $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H_g=0,257\text{ м}$; $d=0,1112\text{ м}$.								
X_1 , мол.д	C_1^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	C_2^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	Экспериментальные		Расчётные			
			$\sqrt{\tau}$, $\text{с}^{0,5}$	D_E/D_{23}	$\sqrt{t_{cr}}$, $\text{с}^{0,5}$	H_c , м	H_2 , м	D_E/D_{23}
0,000	0,00	1,68	1,3	15,49	1,2	0,018	0,018	13,0
0,000	0,00	1,68	1,8	14,61	1,2	0,018	0,018	13,0
0,500	0,33	1,63	1,5	12,10	1,3	0,018	0,018	11,5
0,600	0,35	1,58	1,6	9,00	1,3	0,019	0,019	11,3
0,700	0,36	1,43	0,9	8,30	1,4	0,019	0,019	10,5
0,750	0,38	1,30	0,6	7,47	1,4	0,019	0,019	9,80
0,875	0,42	0,81	1,4	3,45	1,8	0,022	0,022	6,60
0,900	0,43	0,77	2,1	2,66	1,8	0,022	0,022	5,61
0,925	0,44	0,53	7,1	1,41	2,8	0,027	0,027	3,68
0,930	0,44	0,50	-	-	2,8	0,023	0,027	3,24
0,935	0,44	0,47	-	-	2,9	0,023	0,028	2,73
0,940	0,44	0,43	-	-	3,1	0,023	0,029	1,84
0,950	0,45	0,40	4,6	2,17	3,6	0,023	0,031	-
0,975	0,46	0,19	-	-	6,7	0,025	0,042	-

Система: Этанол(1) – вода(2) в аргон(3)								
Условия: $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H_g=0,257\text{ м}$; $d=0,1112\text{ м}$.								
X_1 , мол.д	C_1^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	C_2^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	Экспериментальные		Расчётные			
			$\sqrt{t_{cr}}$, $\text{с}^{0,5}$	D_E/D_{23}	$\sqrt{t_{cr}}$, $\text{с}^{0,5}$	H_c , м	H_2 , м	D_E/D_{23}
0,000	0,00	0,95	-	10,22	1,5	0,024	0,024	9,92
0,000	0,00	0,95	-	9,82	1,5	0,024	0,024	9,92
0,000	0,00	0,95	-	10,34	1,5	0,024	0,024	9,92
0,500	1,55	0,71	-	6,47	1,9	0,024	0,030	6,55
0,600	1,66	0,63	-	-	2,1	0,033	0,033	5,70
0,650	1,74	0,58	-	-	2,2	0,035	0,035	5,07
0,675	1,78	0,55	-	-	2,4	0,038	0,038	4,68
0,750	1,92	0,45	-	2,13	3,2	0,045	0,051	2,94
0,750	1,92	0,45	-	1,86	3,2	0,045	0,051	2,94
0,775	1,97	0,41	-	-	3,8	0,048	0,060	1,86
0,790	2,00	0,39	-	-	4,1	0,050	0,066	0,87

Система: Этанол(1) – метанол(2) в аргон(3)								
Условия: $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H_g=0,257\text{ м}$; $d=0,1112\text{ м}$.								
X_1 , мол.д	C_1^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	C_2^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	Экспериментальные		Расчётные			
			$\sqrt{\tau}$, $\text{с}^{0,5}$	D_E/D_{23}	$\sqrt{\tau}$, $\text{с}^{0,5}$	H_c , м	H_2 , м	D_E/D_{23}
0,000	0,00	5,34	-	14,32	1,3	0,016	0,016	14,13
0,250	0,60	4,00	-	11,03	1,5	0,018	0,018	11,60
0,500	1,21	2,67	-	8,13	1,9	0,023	0,023	8,32
0,500	1,21	2,67	-	6,89	1,9	0,023	0,023	8,32
0,600	1,45	2,14	-	-	2,3	0,028	0,028	6,57
0,700	1,69	1,60	-	-	3,5	0,042	0,042	4,08
0,750	1,81	1,33	-	2,34	уст.	-	-	1,93

Система: 1,4-диоксан(1) – вода(2) в аргон(3)								
Условия: $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H_g=0,257\text{ м}$; $d=0,1112\text{ м}$.								
X_1 , мол.д	C_1^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	C_2^* , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	Экспериментальные		Расчётные			
			$\sqrt{\tau}$, $\text{с}^{0,5}$	D_E/D_{23}	$\sqrt{\tau}$, $\text{с}^{0,5}$	H_c , м	H_2 , м	D_E/D_{23}
0,000	0,00	1,68	1,3	15,49	1,2	0,018	0,018	13,0
0,000	0,00	1,68	1,8	14,61	1,2	0,018	0,018	13,0
0,050	0,56	1,61	-	6,26	1,4	0,023	0,023	9,46
0,075	0,79	1,53	-	-	1,6	0,024	0,026	7,21
0,100	0,99	1,47	-	1,37	2,0	0,027	0,032	4,46

Приложение 5. Экспериментальные данные по нестационарному испарению.

Однокомпонентные жидкости

вода в аргон

1. $T=24^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,77\text{м}$, $d=0,106\text{м}$;
2. $T=24^{\circ}\text{C}$, $H_g=1,210\text{м}$, $d=0,106\text{м}$;
- 3, 4, 5, 6. $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
- 7, 8. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
9. $T=10^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
10. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
11. $T=24^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
12. $T=22^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
13. $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
14. $T=13^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
15. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,30$;
16. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,40$;
17. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,45$;
18. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,50$;
19. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,65$;
20. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,70$;

вода в гелий

21. $T=24^{\circ}\text{C}$, $H_g=1,45\text{м}$, $d=0,106\text{м}$;
22. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,13$;

изопропанол в аргон

23. $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
24. $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

метанол в аргон

25. $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
26. $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

метанол в кислород

27. $T=25^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

толуол в аргон

28. $T=20^{\circ}\text{C}$, $d=15\text{ мм}$, $H_g=0,385\text{м}$;

муравьиная кислота в гелий

29. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

муравьиная кислота в аргон

30. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

метилформиат в азот

31. $T=25^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

этанол в аргон

32. $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
33. $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

этанол в гелий

34. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
35. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
36. $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

1		2		3		4		5		6		7	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm*	t, c	h, cm*	t, c	h, cm*	t, c	h, cm
0	2,5	0	2,5	0	3,6	0	7,0	0	7,0	0	7,0	0	3,6
28	3,5	29	3,5	17	4,3	15	6,4	12	8,10	10	8,4	10	6,0
51	3,8	46	3,8	24	4,5	20	6,5	22	8,5	16	8,5	14	6,3
68	4,0	64	4,0	31	4,8	30	7,0	31	9	25	9,0	20	6,8
86	4,2	91	4,3	39	5,1	38	7,5	43	9,5	32	9,5	26	7,3
119	4,5	119	4,6	46	5,3	43	8,0	53	10,0	40	10,0	31	7,8
149	4,7	138	4,8	55	5,6	53	8,5	63	10,5	48	10,5	38	8,3
195	5,0	159	5,0	62	5,8	62	9,0	74	11,0	59	11,0	45	8,8
231	5,2	184	5,3	73	6,1	75	9,5	86	11,5	71	11,5	55	9,3
286	5,5	226	5,6	81	6,3	88	10,0	103	12,0	86	12,0	65	9,8
365	5,8	257	5,8	106	6,8	103	10,5	121	12,5	110	12,5	76	10,3
436	6,0	304	6,3	142	7,3	115	11,0	143	13,0	133	13,0	89	10,8
491	6,2	370	6,8	194	7,8	137	11,5	173	13,5	156	13,5	106	11,3
640	6,5	454	7,3	270	8,3	159	12,0	209	14,0	193	14,0	129	11,8
1013	6,8	559	7,8	368	8,6	192	12,5	260	14,5	265	14,5	162	12,3
-	-	727	8,5	457	8,8	238	13,0	361	15,0	313	15,0	213	12,8
-	-	828	8,8	2002	9,2	295	13,5	680	15,5	600	15,3	-	-
-	-	955	9,1	-	-	425	14,0	1200	15,6	1020	15,4	-	-
-	-	1047	9,3	-	-	690	14,4	1890	15,7	1230	15,4	-	-
-	-	1253	9,6	-	-	800	14,5	2220	15,7	1660	15,4	-	-
-	-	1431	9,8	-	-	1200	14,7	-	-	-	-	-	-
-	-	1700	10,0	-	-	1710	14,7	-	-	-	-	-	-
-	-	2228	10,3	-	-	2070	14,8	-	-	-	-	-	-
-	-	3240	10,6	-	-	2850	14,9	-	-	-	-	-	-
-	-	3780	10,7	-	-	3120	14,9	-	-	-	-	-	-
-	-	5280	11,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	7440	11,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	8640	11,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

8		9		10		11		12		13		14	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	4,4	0	4,4	0	4,4	0	4,4	0	4,4
11	5,6	18	3,70	3,4	5,0	7	4,8	7	4,7	9	4,7	7,6	4,5
20	6,3	31	3,9	7,5	5,3	12	5,1	14	5,2	15	5,0	14,4	4,7
25	6,8	42	4,1	12,6	5,8	18	5,5	21	5,6	25	5,5	19,1	4,8
38	7,8	62	4,4	17,3	6,3	23	5,8	34	6,15	35	6,0	25,4	5,0
45	8,3	83	4,6	23,5	6,8	29	6,2	42	6,6	52	6,5	36	5,2
54	8,8	102	4,8	29	7,3	34	6,5	48	6,8	87	7,0	43,2	5,3
64	9,3	112	4,9	36	7,8	42	6,8	56	7,0	157	7,5	58	5,5
80	9,8	155	5,2	43	8,3	49	7,0	-	-	-	-	84	5,7
89	10,3	192	5,4	54	8,8	60	7,3	-	-	-	-	106	5,8
107	10,8	279	5,7	67	9,3	91	7,8	-	-	-	-	290	6,4
131	11,3	353	5,9	75	9,8	-	-	-	-	-	-	-	-
181	11,9	506	6,1	117	10,3	-	-	-	-	-	-	-	-
219	12,3	1842	6,2	175	10,8	-	-	-	-	-	-	-	-
307	12,8	-	-	354	11,3	-	-	-	-	-	-	-	-
610	13,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1249	13,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

15		16		17		18		19		20		21	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	2,5
17	5,2	15	5,3	22	4,9	19	4,6	21	4,4	25	4,4	166	3,5
29	5,7	34	6,0	35	5,4	32	5,1	32	4,6	54	4,9	288	3,7
41	6,2	53	6,7	51	5,9	49	5,6	60	5,1	102	5,4	521	4,0
54	6,7	63	7,0	70	6,4	71	6,1	74	5,3	177	5,9	1186	4,7
68	7,2	84	7,5	92	6,9	96	6,6	102	5,6	346	6,4	1541	5,0
85	7,7	100	7,8	128	7,4	138	7,2	159	6,1	1275	6,8	1908	5,3
106	8,2	114	8,1	175	8,0	180	7,6	291	6,6	2400	6,9	2586	5,8
131	8,7	141	8,5	221	8,4	264	8,1	600	6,9	3600	6,9	2980	6,0
165	9,2	189	9,0	313	8,9	425	8,6	980	7,0	-	-	3746	6,5
217	9,7	265	9,5	526	9,3	600	8,8	1800	7,0	-	-	4093	6,7
274	10,2	435	10,0	785	9,5	1650	9,0	-	-	-	-	4859	7,0
360	10,7	1035	10,4	1620	9,8	3000	9,2	-	-	-	-	7000	7,9
620	11,2	-	-	-	-	3606	9,3	-	-	-	-	-	-
1090	11,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3660	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5160	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

22		23		24		25		26		27		28	
t, c	h, cm*	t, c	h, cm*	t, c	h, cm	t, c	h, cm*	t, c	h, cm	t, c	h, cm*	t, c	h, cm*
0	7,0	0	7,0	0	3,6	0	7,0	0	4,4	0	7,0	0	-
9	9,0	25	6,0	28	4,9	28	19,2	20	11,7	13	11,0	15	3,6
21	10,0	55	6,5	54	5,1	36	22,0	29	13,2	20	16,5	55	3,7
35	11,0	89	7,0	78	5,3	45	24,7	36	14,7	30	19,2	92	3,9
55	12,0	128	7,5	154	5,8	55	27,5	45	16,2	46	24,7	153	4,0
76	13,0	179	8,0	249	6,3	68	30,2	56	17,7	58	27,5	229	4,2
101	14,0	232	8,5	685	7,8	85	33,0	65	18,7	73	30,2	357	4,4
131	15,0	292	9,0	870	8,3	103	35,7	76	19,7	90	33,0	503	4,6
165	16,0	360	9,5	1070	8,8	125	38,4	95	20,7	124	38,4	694	4,8
204	17,0	442	10,0	1371	9,4	159	41,9	110	21,7	150	41,2	864	5,0
245	18,0	522	10,5	1905	10,4	184	42,6	124	22,2	176	44,0	1135	5,2
296	19,0	631	11,0	2545	11,3	210	43,9	159	23,2	260	52,2	1457	5,4
359	20,0	734	11,5	3390	12,4	264	46,7	223	24,2	300	54,9	1858	5,6
433	21,0	837	12,0	-	-	300	48,1	349	25,2	335	56,3	2470	5,8
533	22,0	935	12,5	-	-	353	49,4	625	26,2	366	57,7	3090	5,8
677	23,0	1037	13,0	-	-	420	50,8	850	26,7	390	59,0	3600	5,8
900	24,0	1160	13,5	-	-	491	52,2	-	-	450	60,4	-	-
1107	24,5	1298	14,0	-	-	660	53,6	-	-	490	61,8	-	-
1500	24,8	1425	14,5	-	-	900	54,9	-	-	570	63,2	-	-
1800	25,0	1543	15,0	-	-	1350	56,3	-	-	660	64,5	-	-
2550	25,2	1703	15,5	-	-	1800	57,7	-	-	795	65,9	-	-
3300	25,2	1873	16,0	-	-	2700	58,5	-	-	990	67,3	-	-
-	-	2030	16,5	-	-	3600	59,3	-	-	1140	68,7	-	-
-	-	2230	17,0	-	-	4950	60,4	-	-	1500	69,2	-	-
-	-	2430	17,5	-	-	6300	60,4	-	-	1890	70,6	-	-
-	-	2640	18,0	-	-	-	-	-	-	2340	71,4	-	-
-	-	2880	18,5	-	-	-	-	-	-	2790	71,9	-	-
-	-	3120	19,0	-	-	-	-	-	-	3390	72,8	-	-

-	-	3520	19,5	-	-	-	-	-	-	4500	73,6	-	-
-	-	3660	20,0	-	-	-	-	-	-	5490	73,9	-	-
-	-	3990	20,5	-	-	-	-	-	-	6000	74,1	-	-
-	-	4320	21,0	-	-	-	-	-	-	7200	74,1	-	-
-	-	4720	21,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5250	22,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	6180	22,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	6450	23,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	6960	23,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	7270	23,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	8160	23,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	8730	24,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	9060	24,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	9840	24,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	10260	24,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	11160	24,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

29		30		31		32		33		34		35	
t, c	h, cm*	t, c	h, cm	t, c	n**	t, c	h, cm*	t, c	h, cm*	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	7,0	0	3,6	0	3	0	7,0	0	7,0	0	3,6	0	3,6
9	9,0	30	4,7	23	18	25	5,4	18	8,7	15	6,0	12	6,0
21	10,0	52	5,0	37	21	46	6,0	29	9,0	28	7,0	24	7,0
33	11,0	80	5,3	48	23	71	6,5	49	9,5	43	8,0	39	8,0
50	12,0	112	5,6	60	25	97	7,0	72	10,0	62	9,0	56	9,0
68	13,0	160	6,0	78	27	124	7,5	94	10,5	83	10,0	77	10,0
92	14,0	234	6,5	98	29	159	8,0	117	11,0	108	11,0	100	11,0
114	15,0	318	7,0	117	31	192	8,5	146	11,5	136	12,0	127	12,0
144	16,0	405	7,5	139	33	231	9,0	170	12,0	167	13,0	157	13,0
175	17,0	502	8,0	165	35	275	9,5	207	12,5	202	14,0	190	14,0
210	18,0	611	8,5	190	37	322	10,0	240	13,0	238	15,0	227	15,0
250	19,0	740	9,0	222	39	372	10,5	276	13,5	280	16,0	267	16,0
292	20,0	872	9,5	257	41	422	11,0	324	14,0	326	17,0	312	17,0
340	21,0	1025	10,0	295	43	479	11,5	372	14,5	378	18,0	360	18,0
390	22,0	1170	10,5	333	45	554	12,0	420	15,0	435	19,0	418	19,0
453	23,0	1355	11,0	355	46	600	12,5	475	15,5	495	20,0	479	20,0
517	24,0	1530	11,5	371	47	647	13,0	542	16,0	568	21,0	546	21,0
590	25,0	1765	12,0	390	48	702	13,5	609	16,5	651	22,0	626	22,0
673	26,0	1975	12,5	417	49	762	14,0	674	17,0	750	23,0	720	23,0
773	27,0	2225	13,0	440	50	825	14,5	746	17,5	870	24,0	822	24,0
880	28,0	2490	13,5	464	51	887	15,0	830	18,0	1022	25,0	963	25,0
1003	29,0	2810	14,0	488	52	951	15,5	913	18,5	1178	26,0	1130	26,0
1182	30,0	3120	14,5	513	53	1025	16,0	995	19,0	2100	26,3	1373	27,0
1342	31,0	3490	15,0	538	54	1093	16,5	1085	19,5	2400	26,6	1500	27,3
1620	32,0	3930	15,5	562	55	1153	17,0	1185	20,0	2700	26,7	1800	27,4
1821	32,5	4515	16,0	589	56	1220	17,5	1278	20,5	3000	26,8	2100	27,4
2148	33,0	5910	17,0	618	57	1297	18,0	1389	21,0	3300	27,0	2400	27,6
2460	33,2	7050	17,5	643	58	1374	18,5	1502	21,5	3600	27,1	2700	27,7
3091	33,3	8310	17,8	673	59	1441	19,0	1621	22,0	3900	27,2	3000	27,8
3900	33,3	-	-	702	60	1509	19,5	1712	22,5	4200	27,3	3300	28,0
-	-	-	-	735	61	1579	20,0	1838	23,0	4500	27,4	3600	28,1
-	-	-	-	764	62	1640	20,5	1940	23,5	4800	27,5	4000	28,0
-	-	-	-	793	63	1710	21,0	2020	24,0	5100	27,7	-	-
-	-	-	-	824	64	1780	21,5	2180	24,5	5400	27,7	-	-
-	-	-	-	857	65	1857	22,0	2313	25,0	5700	27,7	-	-
-	-	-	-	901	66	1938	22,5	2450	25,5	-	-	-	-
-	-	-	-	938	67	2020	23,0	2560	26,0	-	-	-	-
-	-	-	-	973	68	2113	23,5	2708	26,5	-	-	-	-

-	-	-	-	1010	69	2185	24,0	2868	27,0	-	-	-	-
-	-	-	-	1050	70	2275	24,5	3023	27,5	-	-	-	-
-	-	-	-	1087	71	2352	25,0	3216	28,0	-	-	-	-
-	-	-	-	1125	72	2446	25,5	3409	28,5	-	-	-	-
-	-	-	-	1160	73	2528	26,0	3680	29,0	-	-	-	-
-	-	-	-	1200	74	2645	26,5	4004	29,5	-	-	-	-
-	-	-	-	1243	75	2723	27,0	4500	30,0	-	-	-	-
-	-	-	-	1294	76	2824	27,5	5040	30,3	-	-	-	-
-	-	-	-	1332	77	2978	28,0	5490	30,4	-	-	-	-
-	-	-	-	1374	78	3196	28,5	6030	30,4	-	-	-	-
-	-	-	-	1410	79	3511	29,0	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1454	80	4200	29,2	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1498	81	4740	29,3	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1540	82	5400	29,3	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1586	83	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1630	84	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1683	85	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1730	86	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1780	87	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1834	88	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1884	89	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1939	90	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1990	91	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2074	92	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2136	93	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2194	94	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2257	95	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2335	96	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2397	97	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2462	98	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2527	99	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2604	101	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2668	102	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2748	103	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2816	104	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2890	105	-	-	-	-	-	-	-	-

36	t, c	0	11	23	38	54	75	98	125	154	186	224	262	305	354	410	470	534
	h, см	3	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21

36	t, c	612	701	812	947	1160	1500	1800	2100	2400	2700	3000	3300	3600
	h, см	22	23	24	25	26	26,5	26,7	26,8	27,0	27,1	27,6	27,6	27,6

Бинарные жидкости

1,4-диоксан – вода в аргон

37. $X_1=0,025$ мол.д., $T=20^\circ\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

38. $X_1=0,050$ мол.д., $T=20^\circ\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

39. $X_1=0,075$ мол.д., $T=20^\circ\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

40. $X_1=0,050$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

41. $X_1=0,010$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

бутанол – вода в аргон

42. $X_1=0,75$ мол.д., $T=20^\circ\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

43. $X_1=0,80$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
44. $X_1=0,85$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
45. $X_1=0,90$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
46. $X_1=0,50$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
47. $X_1=0,60$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
48. $X_1=0,70$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
49. $X_1=0,75$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
50. $X_1=0,875$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
51. $X_1=0,900$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
52. $X_1=0,925$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
53. $X_1=0,950$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

изопропанол – вода в аргон

54. $X_1=0,10$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
55. $X_1=0,15$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
56. $X_1=0,20$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
57. $X_1=0,10$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
58. $X_1=0,20$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
59. $X_1=0,20$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
60. $X_1=0,25$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
61. $X_1=0,25$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
62. $X_1=0,30$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
63. $X_1=0,30$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
64. $X_1=0,35$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
65. $X_1=0,35$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
66. $X_1=0,40$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
67. $X_1=0,40$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
68. $X_1=0,50$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
69. $X_1=0,50$ мол.д., $T=50^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
70. $X_1=0,50$ мол.д., $T=64^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
71. $X_1=0,70$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
72. $X_1=0,80$ мол.д., $T=30^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

изопропанол – метанол в аргон

73. $X_1=0,50$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

метанол – вода в аргон

74. $X_1=0,05$ мол.д., $T=25^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
75. $X_1=0,10$ мол.д., $T=25^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
76. $X_1=0,25$ мол.д., $T=25^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
77. $X_1=0,75$ мол.д., $T=25^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

метанол – этанол в аргон

78. $X_1=0,25$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
79. $X_1=0,50$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
80. $X_1=0,60$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
81. $X_1=0,65$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;
82. $X_1=0,25$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
83. $X_1=0,50$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;
84. $X_1=0,50$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

муравьиная кислота – вода в гелий

85. $X_1=0,25$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

86. $X_1=0,75$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

муравьиная кислота – вода в аргон

87. $X_1=0,025$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

88. $X_1=0,025$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

89. $X_1=0,025$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

90. $X_1=0,050$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

91. $X_1=0,075$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

92. $X_1=0,100$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

93. $X_1=0,125$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

94. $X_1=0,150$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

95. $X_1=0,175$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

96. $X_1=0,200$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

97. $X_1=0,225$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

98. $X_1=0,250$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

99. $X_1=0,275$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

100. $X_1=0,300$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

101. $X_1=0,325$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

102. $X_1=0,350$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

103. $X_1=0,375$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

104. $X_1=0,400$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

105. $X_1=0,450$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

106. $X_1=0,500$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

107. $X_1=0,500$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

108. $X_1=0,550$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

109. $X_1=0,575$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

110. $X_1=0,600$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

111. $X_1=0,600$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

112. $X_1=0,600$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

113. $X_1=0,625$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

114. $X_1=0,625$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

115. $X_1=0,625$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

116. $X_1=0,650$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

117. $X_1=0,650$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

118. $X_1=0,675$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

119. $X_1=0,700$ мол.д., $T=30^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

120. $X_1=0,400$ мол.д., $T=24^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,21$;

121. $X_1=0,400$ мол.д., $T=24^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,33$;

122. $X_1=0,400$ мол.д., $T=24^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,41$;

123. $X_1=0,400$ мол.д., $T=24^\circ\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$, $\varphi_3=0,62$;

этанол – вода в аргон

124. $X_1=0,25$ мол.д., $T=20^\circ\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

125. $X_1=0,50$ мол.д., $T=20^\circ\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

126. $X_1=0,55$ мол.д., $T=20^\circ\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

127. $X_1=0,60$ мол.д., $T=20^\circ\text{C}$, $H_g=0,160\text{м}$, $d=0,036\text{м}$;

128. $X_I=0,50$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

129. $X_I=0,75$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

130. $X_I=0,75$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

этанол – изопропанол в аргон

131. $X_I=0,50$ мол.д., $T=20^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257\text{м}$, $d=0,1122\text{м}$;

* - см. водного столба.

** - манометр механический ($h=2,667*n$, см водяного столба).

37		38		39		40		41		42		43	
t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см
0	4,4	0	4,4	0	4,4	0	3,6	0	3,6	0	4,4	0	4,4
8	4,6	7	4,6	5	4,5	16	5,7	19	5,4	14	4,7	11	4,5
18	4,9	15	4,8	21	4,9	23	6,2	27	5,7	23	5,0	23	4,8
26	5,2	28	5,1	31	5,1	30	6,7	40	6,2	36	5,4	36	5,1
33	5,4	42	5,3	42	5,3	38	7,2	57	6,3	53	5,7	56	5,4
46	5,7	55	5,5	56	5,5	47	7,7	76	7,2	70	5,9	94	5,7
57	5,9	83	5,8	76	5,7	57	8,2	100	7,7	90	6,2	145	5,9
71	6,1	106	6,0	99	5,9	68	8,7	125	8,2	121	6,4	-	-
87	6,4	146	6,4	145	6,3	79	9,2	153	8,7	172	6,6	-	-
109	6,6	187	6,6	171	6,5	93	9,7	200	9,4	-	-	-	-
193	6,9	214	6,8	236	6,8	111	10,2	266	10,2	-	-	-	-
-	-	-	-	298	7,1	132	10,7	313	10,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	158	11,2	370	11,2	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	193	11,7	435	11,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	234	12,2	502	12,2	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	285	12,7	822	13,9	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	356	13,2	1042	14,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	437	13,7	1375	15,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	549	14,2	1840	16,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	751	14,9	2213	17,2	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	992	15,2	2530	17,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1477	16,2	2905	18,1	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1912	16,7	3420	18,6	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2857	17,5	4031	19,1	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4880	20,0	-	-	-	-

44		45		46		47		48		49		50	
t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см	t , с	h , см
0	4,4	0	4,4	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6
7	4,3	18	4,5	8	5,8	10	5,5	10	5,7	15	5,8	21	4,8
17	4,5	42	4,7	16	6,3	18	6,0	16	6,0	20	6,1	33	5,1
27	4,8	113	5,0	27	7,3	24	6,5	22	6,4	28	6,6	41	5,3
46	5,1	215	5,3	33	7,8	31	7,0	26	6,6	38	7,1	50	5,5
67	5,3	300	5,5	40	8,3	39	7,5	29	6,8	50	7,6	101	6,4
98	5,5	-	-	47	8,8	47	8,0	35	7,2	62	8,1	116	6,6
176	5,8	-	-	55	9,3	57	8,5	41	7,5	74	8,6	141	6,8
273	6,0	-	-	64	9,8	67	9,0	50	8,0	89	9,1	170	7,1
-	-	-	-	76	10,3	78	9,5	60	8,5	105	9,6	194	7,3
-	-	-	-	87	10,8	94	10,0	73	9,0	124	10,1	239	7,6
-	-	-	-	106	11,3	109	10,5	88	9,5	150	10,6	345	8,1
-	-	-	-	124	11,8	131	11,0	104	10,0	182	11,2	463	8,6
-	-	-	-	147	12,3	156	11,5	126	10,5	217	11,5	533	8,8

-	-	-	-	176	12,8	189	12,0	156	11,0	277	12,0	840	9,5
-	-	-	-	216	13,3	240	12,6	199	11,5	361	12,6	998	9,8
-	-	-	-	273	13,8	293	13,0	437	12,5	477	13,1	-	-
-	-	-	-	367	14,3	384	13,5	1204	13,3	647	13,6	-	-
-	-	-	-	560	14,8	545	14,0	1893	14,0	953	14,1	-	-
-	-	-	-	-	-	893	14,5	4055	14,4	1410	14,6	-	-
-	-	-	-	-	-	2536	15,0	7980	14,5	2160	15,1	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3720	15,7	-	-

51		52		53		54		55		56		57	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	4,4	0	4,4	0	4,4	0	3,6
26	4,7	23	4,0	21	4,1	7	5,0	7	5,0	24	5,5	12	5,5
46	5,0	37	4,2	38	4,2	13	5,3	14	5,3	46	6,0	27	6,5
59	5,2	58	4,4	63	4,5	18	5,5	20	5,5	68	6,5	49	7,5
99	5,7	72	4,6	75	4,7	33	6,0	36	6,0	101	7,0	82	8,5
140	6,2	105	4,8	113	4,9	51	6,5	57	6,5	142	7,5	136	9,5
199	6,7	125	5,0	136	5,1	74	7,0	85	7,0	200	8,0	175	10,0
264	7,2	161	5,2	172	5,3	102	7,5	116	7,5	261	8,5	242	10,5
346	7,7	-	-	211	5,5	145	8,0	166	8,0	-	-	337	11,0
453	8,2	-	-	251	5,7	197	8,5	219	8,5	-	-	495	11,5
605	8,8	-	-	308	5,9	276	9,0	297	9,0	-	-	795	12,1
813	9,3	-	-	348	6,1	-	-	-	-	-	-	1130	12,5
1295	9,9	-	-	544	6,7	-	-	-	-	-	-	2350	13,3
1757	10,4	-	-	735	7,1	-	-	-	-	-	-	3600	13,5
2380	10,7	-	-	1167	7,8	-	-	-	-	-	-	-	-
2915	10,8	-	-	1485	8,2	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1990	8,7	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	3234	9,2	-	-	-	-	-	-	-	-

58		59		60		61		62		63		64	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6
25	5,0	23	5,0	10	6,1	24	5,8	14	4,8	25	5,3	15	5,9
49	5,5	35	5,3	29	6,8	36	6,3	25	5,2	44	5,8	30	6,3
75	6,0	55	5,8	45	7,3	52	6,8	30	5,5	69	6,3	49	6,8
112	6,5	77	6,3	68	7,8	73	7,3	52	6,0	98	6,8	79	7,3
154	7,0	110	6,8	97	8,3	98	7,8	78	6,5	135	7,3	121	7,8
212	7,5	147	7,3	137	8,8	124	8,3	109	7,0	180	7,8	167	8,3
266	8,0	202	7,8	191	9,3	165	8,8	144	7,5	237	8,3	224	8,8
385	8,5	263	8,3	266	9,9	210	9,3	190	8,0	304	8,8	288	9,3
494	9,0	345	8,8	847	11,9	660	11,2	248	8,5	397	9,3	364	9,8
643	9,5	577	9,8	1105	12,3	915	11,8	316	9,0	489	9,8	465	10,3
907	10,2	747	10,3	2100	13,3	1620	12,7	410	9,5	1040	11,4	715	11,3
1325	11,0	1255	11,3	-	-	-	-	518	10,0	1590	12,3	1117	12,4
1960	11,9	1569	11,8	-	-	-	-	675	10,5	2150	12,9	1830	13,5
2405	12,3	1830	12,0	-	-	-	-	1001	11,3	3060	13,6	2340	13,9
3360	13,2	-	-	-	-	-	-	1363	11,9	-	-	-	-
4260	13,5	-	-	-	-	-	-	1845	12,5	-	-	-	-
5760	13,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6720	14,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

65		66		67		68		69		70		71	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	n	t, c	n	t, c	h, cm
0	3,6	0	4,6	0	3,6	0	3,6	0	3	0	3	0	3,6
20	5,5	16	5,4	10	5,3	23	5,8	25	12	23	15	29	5,5
32	5,8	32	5,8	25	5,8	42	6,3	35	13	34	17	45	5,8
52	6,3	57	6,3	45	6,3	73	6,8	45	14	40	18	77	6,3
81	6,8	88	6,8	66	6,8	123	7,5	60	15	53	20	127	6,8
112	7,3	126	7,3	95	7,3	147	7,8	80	16	66	22	166	7,3
150	7,8	167	7,8	136	7,8	201	8,3	100	17	85	24	223	7,8
201	8,3	215	8,3	182	8,3	266	8,8	127	18	106	26	307	8,3
263	8,8	264	8,8	377	10,0	340	9,3	153	19	128	28	390	8,8
339	9,3	320	9,3	550	10,8	582	10,3	183	20	153	30	497	9,3
785	11,0	376	9,8	863	11,7	740	10,8	213	21	180	32	776	10,3
1209	12,0	443	10,3	1230	12,5	980	11,4	245	22	220	34	1370	11,8
2250	13,4	510	10,8	1418	12,8	1165	11,8	296	23	258	36	1795	12,6
-	-	590	11,3	1890	13,5	1485	12,3	345	24	302	38	3135	14,4
-	-	765	12,3	-	-	1893	12,9	394	25	358	40	4200	15,3
-	-	1085	13,8	-	-	-	-	455	26	419	42	-	-
-	-	1390	14,8	-	-	-	-	508	27	480	44	-	-
-	-	1990	15,9	-	-	-	-	588	28	545	46	-	-
-	-	3060	16,8	-	-	-	-	666	29	614	48	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	747	30	689	50	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	835	31	766	52	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	945	32	844	54	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1062	33	925	56	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1187	34	1002	58	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1299	35	1084	60	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1415	36	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1523	37	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1643	38	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1781	39	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1890	40	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	2027	41	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	2205	42	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	2353	43	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	2562	44	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	2700	45	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3096	46	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3600	47	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4200	47	-	-	-	-

72		73		74		75		76		77		78	
t, c	h, cm	t, c	h, cm*	t, c	h, cm*	t, c	h, cm*	t, c	n**	t, c	n**	t, c	h, cm
0	3,6	0	7,0	0	7,0	0	7,0	0	3	0	3	0	4,4
24	5,1	19	12,4	6	10,0	8	11,0	10	5	9	7	8	7,2
37	5,3	33	13,7	15	11,0	15	12,0	18	6	14	8	12	8,2
80	5,8	47	15,1	22	12,0	20	13,0	28	7	19	9	17	9,2
131	6,3	63	16,5	30	13,0	25	14,0	37	8	26	10	21	10,2
200	6,8	78	17,8	39	14,0	33	15,0	52	9	32	11	26	11,2
370	7,8	93	19,2	49	15,0	40	16,0	68	10	40	12	32	12,2
515	8,4	120	20,6	59	16,0	48	17,0	88	11	48	13	39	13,2
648	8,9	143	22,0	73	17,0	55	18,0	117	12	56	14	46	14,2
845	9,5	182	23,3	88	18,0	66	19,0	158	13	65	15	54	15,2
1170	10,3	212	24,7	106	19,0	76	20,0	202	14	79	16	64	16,2
1370	10,8	250	26,1	129	20,0	90	21,0	300	14,8	92	17	77	17,2

1645	11,3	314	27,5	170	21,0	110	22,0	480	15,5	110	18	94	18,2
2500	12,6	411	28,8	197	21,5	128	23,0	600	15,9	129	19	117	19,2
3120	13,3	509	30,2	229	22,0	155	24,0	900	16,2	156	20	-	-
-	-	590	31,6	261	22,5	193	25,0	1200	16,4	193	21	-	-
-	-	780	33,0	306	23,0	243	26,0	1500	16,6	218	21,5	-	-
-	-	1020	34,3	401	23,5	347	27,0	1800	16,7	244	22	-	-
-	-	1530	37,1	612	24,0	594	28,0	2100	16,8	278	22,5	-	-
-	-	1830	39,0	986	24,5	900	28,5	2400	16,9	333	23	-	-
-	-	2160	39,5	1613	25,0	1200	28,8	2700	16,9	388	23,5	-	-
-	-	2745	40,9	2443	25,5	1500	29,1	3000	16,9	467	24	-	-
-	-	3060	41,2	3000	25,8	1800	29,5	-	-	608	24,5	-	-
-	-	3630	42,0	3600	25,9	2100	29,8	-	-	708	25	-	-
-	-	4650	42,0	4200	26,1	2400	30,1	-	-	914	25,5	-	-
-	-	-	-	4800	26,1	2700	30,3	-	-	1182	26	-	-
-	-	-	-	-	-	3000	30,5	-	-	1449	26,5	-	-
-	-	-	-	-	-	3300	30,5	-	-	2075	27	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2700	27,1	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3300	27,1	-	-

79		80		81		82		83		84		85	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm*	t, c	n**	t, c	h, cm*
0	4,4	0	4,4	0	4,4	0	5,2	0	7,0	0	3	0	7,0
11	6,2	4	5,1	4	5,1	11	10,5	20	12,4	4	5	16	9,0
14	6,7	11	5,6	11	5,6	17	11,5	30	13,7	20	6	25	9,5
17	7,2	17	6,1	17	6,1	23	12,5	44	16,5	36	7	32	10,0
24	8,2	23	6,6	23	6,6	29	13,5	60	19,2	58	8	55	11,0
32	9,2	29	7,1	29	7,1	33	14,0	75	20,6	77	9	82	12,0
41	10,2	36	7,6	36	7,6	41	15,0	85	22,0	105	10	116	13,0
54	11,2	46	8,1	46	8,1	45	15,5	108	24,7	140	11	150	14,0
69	12,2	54	8,6	54	8,6	50	16,0	134	27,5	184	12	191	15,0
87	13,2	64	9,1	64	9,1	59	17,0	158	28,8	231	13	247	16,0
112	14,2	92	10,1	92	10,1	71	18,0	175	30,2	294	14	306	17,0
150	15,2	136	11,1	136	11,1	83	19,0	198	31,6	418	15	380	18,0
183	16,2	196	12,1	196	12,1	97	20,0	219	33,0	646	16	473	19,0
228	17,2	-	-	-	-	115	21,0	240	34,3	1133	17	605	20,0
-	-	-	-	-	-	137	22,0	283	35,7	2346	18	817	21,0
-	-	-	-	-	-	164	23,0	339	37,1	3000	18,3	1237	22,0
-	-	-	-	-	-	196	24,0	381	38,5	3600	18,7	1782	22,5
-	-	-	-	-	-	262	25,5	463	39,8	4200	18,9	2533	22,8
-	-	-	-	-	-	290	26,0	576	41,2	4800	19	3240	23,0
-	-	-	-	-	-	409	27,5	900	42,6	5400	19	3900	23,2
-	-	-	-	-	-	551	28,5	1260	44,0	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	855	29,5	1565	44,5	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1418	30,5	1950	45,0	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2710	31,7	2700	45,9	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	3600	31,9	3365	46,4	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	4560	32,1	3720	46,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4410	46,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4890	46,7	-	-	-	-

86		87		88		89		90		91		92	
t, c	h, cm*	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	7,0	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6
15	8,0	5	5,5	7	5,6	6	5,5	8	5,3	12	5,3	11	5,3
30	9,0	10	5,8	9	5,8	12	5,8	14	5,8	23	6,3	24	6,2
50	10,0	15	6,3	20	6,8	16	6,3	26	6,8	32	7,0	30	6,8
78	11,0	21	6,8	26	7,3	22	6,8	39	7,8	46	7,8	38	7,3
105	12,0	28	7,3	40	8,3	27	7,3	46	8,3	55	8,3	46	7,8
145	13,0	34	7,8	49	8,8	34	7,8	54	8,8	66	8,8	57	8,3
192	14,0	42	8,3	58	9,3	42	8,3	64	9,3	79	9,3	67	8,8
242	15,0	52	8,8	69	9,8	50	8,8	76	9,8	95	9,8	81	9,3
300	16,0	62	9,3	85	10,3	60	9,3	92	10,3	118	10,3	98	9,8
368	17,0	75	9,8	103	10,8	72	9,8	113	10,8	147	10,8	121	10,3
447	18,0	92	10,3	128	11,3	86	10,3	141	11,3	196	11,3	150	10,8
534	19,0	113	10,8	163	11,8	106	10,8	182	11,8	267	11,8	195	11,3
639	20,0	140	11,3	218	12,3	132	11,3	253	12,3	605	12,5	260	11,8
755	21,0	176	11,8	317	12,8	173	11,8	470	13,0	-	-	377	12,3
899	22,0	233	12,3	637	13,3	240	12,3	830	13,3	-	-	780	12,9
1077	23,0	326	12,8	-	-	366	12,8	-	-	-	-	2160	13,5
1312	24,0	533	13,3	-	-	1000	13,4	-	-	-	-	-	-
1659	25,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2018	25,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2539	26,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3000	26,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3600	26,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

93		94		95		96		97		98		99	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6
7	5,3	7	5,3	10	5,3	15	5,3	10	4,8	10	4,8	10	5,0
14	5,8	13	5,8	17	5,8	21	5,8	14	5,3	17	5,3	21	5,8
20	6,3	19	6,3	23	6,3	28	6,3	19	5,8	24	5,8	28	6,3
25	6,8	25	6,8	30	6,8	36	6,8	26	6,3	30	6,3	37	6,8
33	7,3	32	7,3	38	7,3	44	7,3	33	6,8	40	6,8	46	7,3
41	7,8	39	7,8	48	7,8	54	7,8	41	7,3	48	7,3	57	7,8
50	8,3	48	8,3	58	8,3	65	8,3	51	7,8	60	7,8	71	8,3
60	8,8	59	8,8	70	8,8	82	8,8	64	8,3	71	8,3	88	8,8
72	9,3	72	9,3	84	9,3	101	9,3	78	8,8	87	8,8	108	9,3
86	9,8	88	9,8	105	9,8	126	9,8	94	9,3	105	9,3	134	9,8
104	10,3	107	10,3	129	10,3	163	10,3	117	9,8	131	9,8	160	10,3
127	10,8	136	10,8	210	11,3	212	10,8	147	10,3	170	10,3	226	10,8
161	11,3	174	11,3	296	11,8	299	11,3	193	10,8	223	10,8	327	11,3
209	11,8	232	11,8	610	12,5	620	11,9	294	11,3	322	11,3	540	11,8
296	12,3	343	12,3	990	12,7	1200	12,3	418	11,8	540	11,8	1950	12,5
482	12,8	660	12,8	-	-	2010	12,6	1200	12,4	1730	12,4	-	-
1155	13,4	1380	13,1	-	-	2820	12,8	-	-	2700	12,7	-	-

100		101		102		103		104		105		106	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6
13	4,8	17	5,3	12	4,9	13	5,0	13	4,8	18	4,8	15	4,8

20	5,3	24	5,8	18	5,3	19	5,3	20	5,3	27	5,3	29	5,3
25	5,8	32	6,3	26	5,8	26	5,8	30	5,8	36	5,8	42	5,8
33	6,3	41	6,8	35	6,3	34	6,3	40	6,3	47	6,3	60	6,3
43	6,8	52	7,3	45	6,8	44	6,8	53	6,8	62	6,8	94	6,8
54	7,3	64	7,8	57	7,2	58	7,3	68	7,3	80	7,3	134	7,3
69	7,8	79	8,3	72	7,8	73	7,8	87	7,8	101	7,8	188	7,8
87	8,3	97	8,8	89	8,2	93	8,3	110	8,3	127	8,3	360	8,8
107	8,8	120	9,3	117	8,9	115	8,8	138	8,8	162	8,8	870	10,0
134	9,3	150	9,8	138	9,3	147	9,3	176	9,3	210	9,3	2430	11,5
172	9,8	196	10,3	175	9,8	190	9,8	230	9,8	284	9,8	-	-
238	10,3	255	10,8	226	10,3	255	10,3	323	10,3	393	10,3	-	-
330	10,8	380	11,3	306	10,8	353	10,8	457	10,8	740	11,3	-	-
495	11,2	765	11,9	450	11,3	620	11,4	892	11,3	1077	11,8	-	-
900	11,6	-	-	960	11,9	-	-	1800	11,8	2280	12,3	-	-
1590	11,8	-	-	1470	12,1	-	-	-	-	2820	12,5	-	-

107		108		109		110		111		112		113	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6
22	4,8	20	4,4	26	4,6	22	4,3	35	4,5	27	4,5	15	4,2
34	5,3	35	4,7	44	4,8	40	4,6	49	4,8	72	5,0	51	4,6
51	5,8	55	5,2	70	5,1	65	5,1	82	5,3	122	5,5	67	4,8
77	6,3	110	6,0	84	5,3	98	5,6	125	5,8	187	6,0	92	5,1
113	6,8	165	6,7	104	5,5	142	6,1	185	6,3	265	6,5	120	5,4
156	7,3	218	7,2	141	5,8	195	6,6	253	6,8	360	7,0	137	5,6
211	7,8	284	7,7	203	6,3	281	7,1	441	7,8	593	8,0	166	5,8
282	8,3	365	8,2	292	6,8	365	7,6	645	8,8	860	8,8	228	6,3
368	8,8	460	8,7	452	7,6	432	8,1	912	9,8	1085	9,6	275	6,6
481	9,3	535	9,2	502	7,8	552	8,6	1185	10,4	1485	10,2	308	6,8
690	10,0	730	9,7	745	8,7	685	9,1	-	-	1860	10,7	403	7,2
1336	11,3	1128	10,8	1191	9,8	1060	10,1	-	-	2838	11,7	500	7,8
1800	12,0	1668	11,7	1527	10,5	1860	11,6	-	-	4710	12,8	640	8,4
2330	12,3	2340	12,6	2148	11,3	3030	13,0	-	-	5190	12,9	715	8,8
3660	12,6	4500	13,9	2970	12,0	4380	13,8	-	-	-	-	1230	10,1
-	-	-	-	4290	12,8	-	-	-	-	-	-	1655	10,9
-	-	-	-	5602	13,3	-	-	-	-	-	-	2230	11,8
-	-	-	-	6340	13,5	-	-	-	-	-	-	2680	12,3
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3300	13,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4380	13,8

114		115		116		117		118		119		120	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	3,6
30	4,5	29	4,5	27	4,3	21	4,5	27	4,5	22	4,5	19	4,8
69	5,0	54	4,8	61	4,8	47	4,7	50	4,8	44	4,8	25	5,0
122	5,5	120	5,5	101	5,3	49	4,9	68	5,0	88	5,3	31	5,2
189	6,0	159	5,9	151	5,8	67	5,0	94	5,3	142	5,8	38	5,5
267	6,5	231	6,3	215	6,3	119	5,5	114	5,5	210	6,2	45	5,8
365	7,0	321	6,8	295	6,8	179	6,0	179	6,0	293	6,8	51	6,0
481	7,5	689	8,3	385	7,3	273	6,6	250	6,5	367	7,3	62	6,3
1212	9,5	878	8,8	505	7,8	351	7,0	458	7,6	510	7,8	71	6,5
1620	10,3	1191	9,5	855	9,0	467	7,5	840	8,9	700	8,4	88	6,8
2190	10,9	1605	10,1	1180	9,8	597	8,0	1440	10,3	1120	9,3	98	7,0

2910	11,6	2150	10,7	2640	12,4	795	8,7	2115	11,4	1950	10,8	110	7,2
3600	12,0	2680	11,2	3780	13,2	1369	10,0	2982	12,4	2490	11,5	133	7,5
4260	12,3	3460	11,8	5100	14,0	1585	10,4	4170	13,3	3300	12,3	160	7,8
-	-	4310	12,2	-	-	2024	11,0	6060	14,2	4200	13,1	182	8
-	-	5340	12,5	-	-	3135	12,1	6960	14,6	5100	13,8	219	8,3
-	-	6120	12,7	-	-	4700	12,7	7500	14,8	6000	14,3	321	8,8
-	-	-	-	-	-	6810	13,1	-	-	-	-	457	9,3
-	-	-	-	-	-	7920	13,3	-	-	-	-	877	10,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1151	10,2
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2067	10,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3117	10,8

121		122		123		124	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	t, c	t, c	h, cm
0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	4,4
20	4,6	19	4,5	33	4,3	5	5,0
29	4,9	34	4,8	53	4,5	10	5,5
40	5,2	43	5,0	66	4,6	17	6,0
46	5,4	54	5,3	85	4,8	25	6,5
59	5,7	64	5,5	110	5,0	35	7,0
69	5,9	80	5,8	160	5,3	46	7,5
101	6,5	95	6,0	204	5,5	62	8,0
129	6,9	119	6,2	275	5,8	77	8,5
159	7,2	177	6,7	360	6,1	107	9,0
183	7,4	229	7,0	614	6,7	166	9,5
226	7,7	360	7,5	1080	7,3	-	-
259	7,9	483	7,8	1382	7,5	-	-
295	8,1	587	8,0	1727	7,8	-	-
361	8,4	1600	8,8	2053	8	-	-
547	9,0	4000	9,4	3575	8,3	-	-
737	9,4	6000	9,5	4788	8,4	-	-
1016	9,8	-	-	-	-	-	-
1472	10,2	-	-	-	-	-	-
2383	10,4	-	-	-	-	-	-
3232	10,4	-	-	-	-	-	-

125		126		127		128		129		130		131	
t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm	t, c	h, cm*
0	4,4	0	4,4	0	4,4	0	3,6	0	3,6	0	3,6	0	7,0
5	5,0	6	5,0	7	5,0	15	6,8	26	6,3	15	6,3	44	8,5
11	5,5	14	5,5	17	5,5	23	7,3	39	6,8	28	6,8	72	9,0
18	6,0	24	6,0	33	6,0	29	7,8	53	7,3	41	7,3	102	9,5
25	6,5	36	6,5	51	6,5	36	8,3	72	7,8	56	7,8	143	10,0
35	7,0	53	7,0	78	7,0	44	8,8	95	8,3	75	8,3	182	10,5
48	7,5	77	7,5	119	7,6	52	9,3	120	8,8	102	8,8	233	11,0
75	8,0	113	8,0	158	8,0	62	9,8	182	9,8	130	9,3	284	11,5
118	8,5	152	8,5	206	8,5	73	10,3	224	10,3	163	9,8	360	12,1
170	9,0	204	9,0	271	9,0	86	10,8	264	10,8	199	10,3	415	12,5
-	-	-	-	336	9,5	100	11,3	383	11,9	244	10,8	489	13,0
-	-	-	-	-	-	116	11,8	530	12,8	306	11,3	553	13,5
-	-	-	-	-	-	163	12,8	780	13,8	368	11,8	632	14,0
-	-	-	-	-	-	196	13,3	984	14,6	455	12,3	711	14,5

-	-	-	-	-	-	246	13,8	-	-	573	12,8	792	15,0
-	-	-	-	-	-	308	14,3	-	-	676	13,3	867	15,5
-	-	-	-	-	-	379	14,8	-	-	989	14,3	969	16,0
-	-	-	-	-	-	483	15,3	-	-	1170	14,8	1087	16,5
-	-	-	-	-	-	873	16,3	-	-	1345	15,3	1320	17,5
-	-	-	-	-	-	1200	16,8	-	-	2705	17,3	1461	18,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1584	18,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1723	19,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1857	19,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2027	20,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2156	20,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2330	21,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2580	21,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5100	28,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5400	28,0

Приложение 6. Экспериментальные данные по сублимации и конденсации.

Сублимация нафталина в воздух:

1		2	
t	V , мл.	t	V , мл.
0	0	0	0
3	0,008	60	0,010
330	0,018	90	0,020
435	0,028	150	0,030
585	0,038	180	0,042
870	0,054	180	0,040
1170	0,068	210	0,048
1470	0,074	240	0,058
1635	0,078	270	0,062
1890	0,082	300	0,070
2160	0,088	330	0,074
-	-	360	0,078
-	-	390	0,081
-	-	420	0,086
-	-	450	0,090
-	-	480	0,093
-	-	540	0,096
-	-	600	0,099
-	-	660	0,104
-	-	720	0,106
-	-	780	0,107
-	-	840	0,107

1 $T=50^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,165$ м,
 $d=0,023$ м (снизу вверх);
 2 $T=50^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,165$ м,
 $d=0,023$ м (сверху вниз).

Конденсация этанола из гелия:

1		2		3	
t	h , см	t	h , см	t	h , см
0	27,7	0	28,0	0	27,6
18	27,0	10	27,0	20	27,0
35	25,0	32	25,0	30	26,0
52	23,0	48	23,0	42	24,0
72	21,0	70	21,0	63	22,0
90	19,0	92	17,0	81	20,0
103	17,0	140	13,0	95	18,0
118	15,0	181	11,0	106	16,0
137	13,0	215	9,0	121	14,0
160	11,0	260	7,0	140	12,0
197	9,0	313	6,0	170	10,0
255	7,0	389	5,0	212	8,0
303	6,0	510	4,0	244	7,0
380	5,0	660	3,5	290	6,0
505	4,0	891	3,0	346	5,0
822	3,0	1200	2,9	452	4,0
1200	2,7	1500	2,9	641	3,0
1500	2,8	1620	3,0	900	2,5
				1200	2,3
				1500	2,3
				1800	2,3

1, 2, 3 $T=30^{\circ}\text{C}$, $T_{\kappa}=-12^{\circ}\text{C}$, $H_g=0,257$ м, $d=0,1122$ м;

Приложение 7. Данные по фазовому равновесию для исследуемых систем

1, 4 - диоксан – вода $T=25^{\circ}\text{C}$ [16]

X_1 , мол.д.	Y_1 , мол.д.	P , мм.рт.ст.	γ_1	γ_2
0,95	0,846	42,7	1,03	5,56
0,90	0,759	45,2	1,03	4,56
0,76	0,691	47,5	1,14	2,57
0,55	0,65	47,7	1,53	1,56
0,28	0,596	45,5	2,62	1,07
0,23	0,56	43,9	2,9	1,05
0,11	0,44	37,5	4,06	0,99
0,04	0,23	30,3	4,67	1,01

бутанол – вода $T=25^{\circ}\text{C}$ [16]

X_1 , мол.д.	Y_1 , мол.д.	P , мм.рт.ст.	γ_1	γ_2
1	1	6,96	1	-
0,85	0,3118	19,18	1,01	3,7
0,7	0,21	25,57	1,1	2,83
0,4876	0,1747	27,87	1,44	1,89
0,0188	0,1747	27,87	37,2	0,99
0,01	0,1126	26,37	42,7	1

муравьиная кислота – вода $T=30^{\circ}\text{C}$ [16]
(без учета ассоциации в газовой фазе)

X_1 , мол.д.	Y_1 , мол.д.	P , мм.рт.ст.
1,0000	1,0000	54,5
0,9256	0,9787	49,7
0,6400	0,8129	30,5
0,4904	0,5279	26,9
0,3900	0,3941	26,1
0,3228	0,2759	26,5
0,2639	0,2033	27
0,1950	0,1357	28
0,1135	0,0946	29,4
0,0545	0,0208	30,5
0,0000	0,0000	31,9

муравьиная кислота – вода $T=30^{\circ}\text{C}$
(расчет с учетом ассоциации муравьиной кислоты в газовой фазе)

X_1 , мол.д.	$Y(m)$, мол.д.	$Y(d)$, мол.д.	$Y(2)$, мол.д.	P , мм.рт.ст.
0,000	0,00	0,00	1,00	31,86
0,025	0,01	0,00	0,99	31,27
0,050	0,02	0,00	0,97	30,70
0,075	0,03	0,01	0,96	30,15
0,100	0,04	0,01	0,95	29,63
0,125	0,05	0,02	0,93	29,13
0,150	0,06	0,03	0,92	28,67
0,175	0,07	0,03	0,90	28,24
0,200	0,07	0,04	0,89	27,85
0,225	0,08	0,05	0,87	27,50
0,250	0,09	0,06	0,85	27,18
0,275	0,10	0,07	0,83	26,91
0,300	0,11	0,08	0,81	26,67
0,325	0,12	0,10	0,79	26,48
0,350	0,13	0,11	0,76	26,34
0,375	0,14	0,13	0,73	26,26
0,400	0,15	0,15	0,70	26,23
0,425	0,16	0,17	0,67	26,28
0,450	0,17	0,20	0,63	26,39
0,500	0,19	0,26	0,55	26,88
0,520	0,20	0,28	0,52	27,18
0,550	0,21	0,33	0,46	27,76
0,575	0,22	0,37	0,41	28,37
0,580	0,22	0,37	0,40	28,50
0,590	0,23	0,39	0,38	28,79
0,600	0,23	0,41	0,36	29,10
0,625	0,24	0,45	0,31	29,97
0,630	0,24	0,46	0,30	30,16
0,640	0,24	0,48	0,28	30,55
0,650	0,24	0,49	0,26	30,97
0,675	0,25	0,54	0,21	32,11
0,700	0,25	0,58	0,17	33,39
0,750	0,26	0,65	0,09	36,38
0,800	0,26	0,70	0,04	39,86
0,850	0,25	0,72	0,03	43,71
0,900	0,24	0,73	0,03	47,70
0,950	0,23	0,73	0,04	51,47
1,000	0,23	0,77	0,00	54,52

этанол – метанол $T=20^{\circ}\text{C}$ [16] (система идеальная)

X_1 , мол.д.	Y_1 , мол.д.	P , мм.рт.ст.
0,00	0,00	97,56
0,10	0,05	92,22
0,20	0,10	86,88
0,30	0,16	81,54
0,40	0,23	76,20
0,50	0,31	70,86
0,60	0,40	65,52
0,70	0,51	60,18
0,80	0,64	54,84
0,90	0,80	49,50
1,00	1,00	44,17

этанол – изопропанол $T=20^{\circ}\text{C}$ [16] (система идеальная)

X_1 , мол.д.	Y_1 , мол.д.	P , мм.рт.ст.
0,10	0,13	34,34
0,20	0,25	35,43
0,30	0,36	36,52
0,40	0,47	37,61
0,50	0,57	38,70
0,60	0,67	39,80
0,70	0,76	40,89
0,80	0,84	41,98
0,90	0,92	43,07
1,00	1,00	44,17

метанол – вода $T=25^{\circ}\text{C}$ [16]

X_1 , мол.д.	Y_1 , мол.д.	P , мм.рт.ст.
0,00	0,00	23,7
0,0873	0,4187	37,5
0,1900	0,6187	53,0
0,3417	0,7350	69,8
0,4943	0,7934	82,3
0,6919	0,8822	98,5
0,8492	0,9384	112,0
1,00	1,00	124,0

этанол – вода $T=20^{\circ}\text{C}$ [115]

X_1 , мол.д.	P_1 , мол.д.	P_2 , мм.рт.ст.
0,00	0	17,5
0,04	6,7	16,8
0,09	12,6	15,9
0,14	17,1	15,1
0,21	20,7	14,7
0,28	23,5	14,5
0,37	25,6	14,1
0,48	28	13,1
0,61	31,2	11,3
0,78	35,8	7,5
0,95	42,3	1,9
1,00	43,6	0

изопропанол – вода $T=20^{\circ}\text{C}$

Расчет по уравнению Ван – Лаара 2-го порядка для бинарных систем [116]

X_1 , мол.д.	Y_1 , мол.д.	P , мм.рт.ст.	γ_1	γ_2
0,10	0,49	31,19	4,55	1,03
0,15	0,54	34,06	3,70	1,06
0,20	0,57	35,66	3,06	1,10
0,21	0,57	35,88	2,96	1,11
0,23	0,58	36,17	2,81	1,13
0,25	0,59	36,54	2,58	1,15
0,30	0,60	37,03	2,22	1,22
0,35	0,60	37,31	1,94	1,31
0,40	0,61	37,50	1,72	1,40
0,50	0,62	37,80	1,41	1,65
0,55	0,63	37,94	1,31	1,79
0,60	0,64	38,05	1,22	1,96
0,70	0,68	38,08	1,11	2,36
0,80	0,74	37,55	1,04	2,83
0,90	0,84	36,07	1,01	3,38
1,00	1,00	33,24	1,00	3,98