

Janusz DZIAK¹, Marlena JAKIELARZ², Wojciech LUDWIG¹

e-mail: janusz.dziak@pwr.edu.pl

¹ Zakład Inżynierii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław² EUROMETAL S.A. Grupa Eko-Świat, Bogumilów

Określenie współczynników wnikania masy w cieczy przy wykorzystaniu wyników destylacji lub badań wymiany ciepła w wyparce cienkowarstwowej

Wstęp

Wyparki cienkowarstwowe są stosowane do zateżniania roztworów substancji nielotnych w lotnym rozpuszczalniku oraz do destylacji roztworów substancji różniących się lotnością. Wyparki te charakteryzuje krótki czas przebywania cieczy na ogrzewanej powierzchni, duży stosunek objętości dostępnej dla oparów do objętości cieczy oraz możliwość zastosowania urządzeń rozprzeczających ciecz po ogrzewanej powierzchni. Wymienione cechy sprawiają, że wyparki cienkowarstwowe są przydatne do odparowywania cieczy wrażliwych termicznie, cieczy o dużej lepkości oraz cieczy pniących. W literaturze można znaleźć przykłady konkretnych zastosowań wyparek cienkowarstwowych w procesach przemysłowych [Mc Kenna, 1995; Sangrame i in., 1999; Pacheco i Frioni, 2004].

Assad i Lampinen [2002] przedstawili model matematyczny splotu grawitacyjnego w wyparce cienkowarstwowej w warunkach istnienia naprężenia ścinającego na granicy faz ciecz-para, wynikającego z przeciwnego przepływu faz. Ludwig i in. [2008] zastosowali metody CFD do modelowania hydrodynamiki przepływu warstewki cieczy w wyparce cienkowarstwowej.

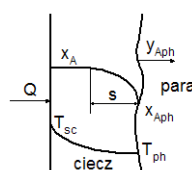
W praktyce projektowej wyparek cienkowarstwowych wyniki destylacji roztworów składników różniących się lotnością określa się korzystając z teorii Billeta [1974]. Późniejsze prace badawcze [Gröpp i Schlünder, 1986; Palen i in., 1994; Dziak, 1997] wykazały, że w określonych warunkach wyniki destylacji w wyparce cienkowarstwowej nie są zgodne z wynikami uzyskanymi wg teorii Billeta. Stężenie składnika lotniejszego w destylacie bywa niższe niż określone na podstawie teorii Billeta. Analiza wyników badań eksperymentalnych wykazała istnienie oporów ruchu masy w cieczy podczas jej odparowania. Gröpp i Schlünder [1986] przedstawili metody wyznaczania współczynnika wnikania masy w cieczy podczas destylacji cienkowarstwowej roztworu dwuskładnikowego. Jedną z przedstawionych metod opiera się na znajomości danych procesowych jak: natężenie przepływu surowca, stężenie składnika lotniejszego w surowcu oraz na wynikach destylacji obejmujących stężenia destylatu i cieczy wyczerpanej oraz natężenie przepływu cieczy wyczerpanej. Drugą metodą wykorzystuje wyniki badań wymiany ciepła podczas odparowania roztworów i cieczy jednoskładnikowych. Wartości współczynników wnikania masy najczęściej określa się pierwszą z opisanych metod tzn. korzystając z wyników destylacji roztworów, gdyż metoda ta jest prostsza i nie wymaga pomiaru temperatury ściany wyparki. Jednak znajomość temperatury ściany wyparki cienkowarstwowej w warunkach istnienia oporu podczas ruchu masy w odparowywanej cieczy jest istotna, gdyż znaczący jej wzrost przy odparowywaniu roztworów substancji wrażliwej termicznie może mieć istotne znaczenie dla zachowawczości procesu. Cienkowarstwowe odparowanie roztworu w warunkach istnienia oporu ruchu masy w cieczy powoduje wzrost temperatury ogrzewanej ścianki, w stosunku do jej temperatury przy braku oporu ruchu masy.

Celem niniejszej pracy było określenie warunków wymiany ciepła podczas cienkowarstwowego odparowywania cieczy jednoskładnikowych: izopropanolu i wody oraz określenie warunków wymiany ciepła i wyników destylacji cienkowarstwowej roztworu alkohol izopropylowy-woda w wyparce z rozcieńczonym filmem cieczy, a następnie porównanie obu opisanych wyżej metod wyznaczania współczynnika wnikania masy podczas cienkowarstwowego odparowania roztworu dwuskładnikowego.

Wyznaczanie współczynnika wnikania masy

Teoria Gröppa i Schlündera [1986] opisuje jednoczesny ruch ciepła i masy w procesie cienkowarstwowego odparowania roztworu dwuskładnikowego. Opis matematyczny uwzględnia opory wnikania masy

po stronie fazy ciekłej. Składnik lotniejszy roztworu ubywa szybciej na granicy faz ciecz-para, aniżeli składnik mniej lotny i dlatego w warunkach istnienia oporu dla ruchu masy w cieczy stężenie składnika lotniejszego na granicy faz jest mniejsze niż w głębi ciekłego filmu (Rys. 1). Powstająca w trakcie odparowania faza parowa jest bogatsza w składnik lotniejszy w stosunku do fazy ciekłej $y_{A,Ph} > x_{A,Ph}$.



Rys. 1 Rozkład temperatury i stężenia w filmie cieczy w trakcie odparowania układu dwuskładnikowego przy występowaniu oporów wnikania masy w fazie ciekłej

Gęstość strumienia składnika lotniejszego w fazie ciekłej n_A'' w kierunku granicy faz określa się jako

$$n_A'' = -\rho_L D_A \frac{\delta x_A}{\delta s} + n'' x_A \quad (1)$$

$$n'' = n_A'' + n_B'' \quad (2)$$

$$n_A'' = n'' y_{A,Ph} \quad (3)$$

Wykorzystanie powyższych równań prowadzi do równania

$$-\rho_L D_A \frac{\delta x_A}{\delta s} = n'' (y_{A,Ph} - x_A) \quad (4)$$

które po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu daje:

$$-\ln(y_{A,Ph} - x_{A,Ph}) + \ln(y_{A,Ph} - x_A) = -\frac{n'' \cdot s}{\rho_L D_A} \quad (5)$$

Współczynnik wnikania masy w cieczy β_L jest definiowany jako

$$\beta_L = \frac{D_A}{s} \quad (6)$$

Liniowa prędkość cieczy w kierunku granicy faz wynosi

$$v_L = \frac{n''}{\rho_L} = \frac{q}{\rho_L \cdot r} \quad (7)$$

Po podstawieniu do równania (5) zależności na β_L i v_L uzyskuje się

$$\beta_L = -\frac{v_L}{\ln\left(\frac{y_{A,Ph} - x_A}{y_{A,Ph} - x_{A,Ph}}\right)} \quad (8)$$

Danymi eksperymentalnymi destylacji cienkowarstwowej roztworu dwuskładnikowego są: stężenie destylatu $y_D = y_{A,Ph}$, średnie stężenie cieczy x_A , strumień destylatu n'' . Z danych można obliczyć wartość v_L z równ. (7). Stężenie $x_{A,Ph}$ w równ. (8) ustala się z danych równowagi ciecz-para przy znajomości stężenia $y_{A,Ph}$. Teraz można obliczyć wartość współczynnika wnikania masy β_L z równ. (8).

Wytworzenie gradientu stężenia pomiędzy granicą faz ciecz-para i rdzeniem cieczy, podczas cienkowarstwowego odparowania roztworu dwuskładnikowego, powoduje wzrost temperatury ścianki wyparki. Wzrost temperatury ścianki nie występuje w przypadku braku oporu dla ruchu masy w cieczy podczas jej odparowania. Taka sytuacja ma miejsce przy odparowaniu cieczy jednoskładnikowej. W przypadku badań eksperymentalnych ruchu ciepła przy cienkowarstwowym odparowaniu cieczy uzyskamy zatem inne wartości współczynnika wnikania ciepła α_r przy odparowaniu roztworu dwuskładnikowego (gdzie występują opory dla ruchu masy w cieczy) niż wartości współczynnika α_{id} w przypadku odparowania cieczy jednoskładnikowej, posiadającej właściwości fizyczne takie jak roztwór dwuskładnikowy. Przy tym

zachodzi nierówność $\alpha_{id} > \alpha_r$. Dysponując wartościami α_{id} i α_r można wyznaczyć temperaturę T_{ph} na granicy faz ciecz-para dla roztworu dwuskładnikowego odparowującego z cienkiej warstwy w warunkach istnienia oporu dla ruchu masy w cieczy, korzystając z zależności [Gröpp i Schlünder, 1986]:

$$T_{ph} = T_N + \frac{(\alpha_{id} - \alpha_r) \cdot q}{\alpha_{id} \cdot \alpha_r} \quad (9)$$

gdzie: T_N – temperatura wrzenia cieczy dwuskładnikowej o średnim składzie składnika lotniejszego x_A ; q [W/m^2] – ilość ciepła wymieniona podczas odparowania cieczy.

Dla ustalonej wartości temperatury T_{ph} można określić odpowiadające jej stężenia x_{Aph} , y_{Aph} na granicy faz. Korzystając powtórnie z równ. (8), ale wychodząc od badań ruchu ciepła dla cieczy jednoskładnikowej i roztworu można określić wartość współczynnika wnikania masy w cieczy.

Badania ruchu ciepła przy odparowaniu cieczy w wyparce z rozcieranym filmem

Badania eksperymentalne cienkowarstwowego odparowania cieczy wykonano w instalacji opisanej w pracy [Dziak i in., 2013].

Badania wrzenia cieczy jednoskładnikowych. Wyniki badań wrzenia cienkowarstwowego cieczy jednoskładnikowych alkoholu izopropylowego i wody opisano równ. (10). Ogólną postać korelacji przyjęto z literatury [Skoczylas, 2001]. Szczegółową postać korelacji uzyskano metodą najmniejszych kwadratów, przy wykorzystaniu 129 pomiarów wymiany ciepła, w tym: 70 pomiarów dla alkoholu izopropylowego i 59 pomiarów dla wody.

$$Nu_w = 22,844 Re_w^{0,1277} Pr^{-0,1762} K^{-1,4555} \left(\frac{Re_w^2}{We} \right)^{0,4386} \quad (10)$$

Średni błąd względny korelacji wynosi 11,23%.

Zakresy zmienności modułów bezwymiarowych dla których opracowano korelację są następujące:

$$Nu_w = 8,424 \div 53,66; \quad \frac{Re_w^2}{We} = 70496 \div 1678869;$$

$$K = 23,58 \div 283,6; \quad Pr = 1,784 \div 12,90; \quad Re_w = 1369 \div 15508$$

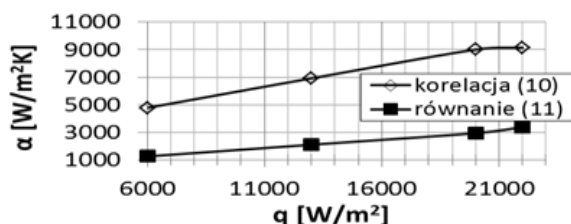
Badania wrzenia roztworu izopropanol-woda. Wykorzystując dane eksperymentalne 27 pomiarów oraz metodę Brandona [1959] wyznaczono według opracowanego arkusza kalkulacyjnego równanie:

$$\alpha_r = (6,678 \cdot 10^{-10} q^3 - 2,614 \cdot 10^{-5} q^2 + 0,4239 q - 539,72) \left(-13,60 m'^2 + 3,393 m' + 0,8344 \right) \left(-68190 x_A^3 + 16050 x_A^2 - 1257 x_A + 33,75 \right) \quad (11)$$

czyli zależność współczynnika wnikania ciepła α_r przy wrzeniu roztworu izopropanol-woda od obciążenia cieplnego q [W/m^2], intensywności zraszania wyparki m' [$kg/(ms)$] i stężenia izopropanolu w cieczy x_A [mol/mol].

Średni błąd względny współczynnika wnikania ciepła wyznaczonego z równ. (11) odniesiony do wartości współczynnika wnikania ciepła wyznaczonego doświadczalnie wynosi 9,25 %.

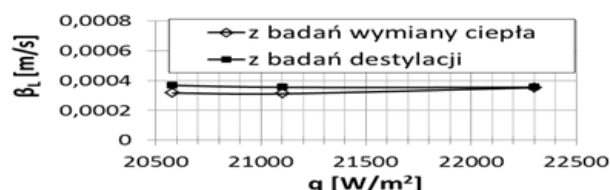
Porównanie wartości współczynników wnikania ciepła α_{id} i α_r . Na rys. 2 przedstawiono porównanie wartości α_{id} i α_r wyznaczonych dla układu izopropanol-woda. Wartości α_{id} wyliczono z korelacji (10), przyjmując właściwości fizyczne cieczy dwuskładnikowej i odpowiednie wartości obciążenia cieplnego q , intensywności zraszania wyparki m' oraz stężenia x_A . Wartość α_r dla warunków wrzenia roztworu izopropanol-woda obliczono z równ. (11).



Rys. 2. Porównanie wartości współczynników wnikania ciepła wyznaczonych z korelacji (10) oraz równ. (11) dla $x_A = 0,08$ i $m' = 0,13$

Współczynniki wnikania masy podczas wrzenia roztworów

Korzystając z rys. 2, obliczono wartości współczynników wnikania masy w cieczy β_L podczas wrzenia cieczy dwuskładnikowej. Uzyskano w ten sposób wartości współczynnika wnikania masy w cieczy z badań wymiany ciepła. Ponadto, dysponując danymi z badań destylacji roztworu alkohol izopropylowy-woda, ustalono wartości współczynnika wnikania masy w cieczy, korzystając z tych danych. Porównanie współczynników wnikania masy, otrzymanych obiema wyżej opisanymi metodami przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Porównanie wartości współczynników wnikania masy wyznaczonych z wyników destylacji z wartościami współczynników wnikania masy wyznaczonych z badań wymiany ciepła dla $x_A = 0,08$ i $m' = 0,13$

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dla układu izopropanol - woda współczynniki wnikania ciepła wyznaczone z opracowanej w pracy korelacji są większe od wyznaczonych doświadczalnie. Dzięki temu możliwe było wyznaczenie współczynników wnikania masy w cieczy, podczas odparowania roztworu dwuskładnikowego w wyparce cienkowarstwowej.

Metody wyznaczania wartości współczynników wnikania masy przy cienkowarstwowym wrzeniu roztworów: z wyników destylacji lub z badań wymiany ciepła są równocenne i mogą zostać wykorzystane przy projektowaniu i obliczeniach transportu ciepła i masy w wyparkach cienkowarstwowym.

LITERATURA

Assad M.E.H, Lampinen M. J., (2002). Mathematical modeling of falling liquid film evaporation process. *Int. J. Refrig.*, 25, 985-991. DOI: 10.1016/S0140-7007(01)00064-0

Billet R., (1974). Trennwirkung im Dünnschichtverdampfer mit extrem kurzer Produktverweilzeit. *Chemie Ing. Techn.*, 1, 9

Brandon, D.B., (1959). Developing mathematical models for computer control. *Inst. Soc. Amer. J.*, 6, 70-74

Dziak J., (1997). Wnikanie ciepła i masy przy wrzeniu układów dwuskładnikowych w pionowej wyparce cienkowarstwowej. Praca doktorska. Inst. Inż. Chem. i Urz. Ciepl., Pol. Wrocławska, Wrocław

Dziak J., Kapłon J., Królikowski L., (2013). Warunki wymiany ciepła podczas cienkowarstwowego odparowania roztworów wody w cieczy jonowej OMIM[Cl]. *Inż. Ap. Chem.*, 52(4), 304-305

Dziak J., Kapłon J., Królikowski L., Ludwig W., (2009). Liquid solutions evaporation accompanied with mass transfer resistance in liquid phase. *Comp. Aid. Chem. Eng.*, 26, 207-211. DOI: 10.1016/S1570-7946(09)70035-5

Gröpp U, Schlünder E.S., (1986). The influence of liquid-side mass transfer on heat and selectivity during surface and nucleate boiling of liquid mixtures in a falling film. *Chem. Eng. Proc.* 20(2), 103. DOI: 10.1016/0255-2701(86)85014-0

Ludwig W., Dziak J., Sawiński W., Królikowski L., Kapłon J., Tuta J., (2008). Modeling of hydrodynamics with gravitational liquid flow using CFD methods. *Chem. Proc. Eng.*, 29, 215-220

Mc Kenna T.F., (1995). Design model of a wiped film evaporator. Applications to the devolatilisation of polymer melts. *Chem. Eng. Sci.*, 50(3), 453-467. DOI: 10.1016/0009-2509(94)00257-R

Pacheco C.R.F., Frioni L.S.M., (2004). Experimental results for evaporation of sucrose solution using a climbing/falling film plate evaporator. *J. Food Eng.*, 64, 471-480. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2003.11.014

Palen J.W., Wang Q., Chen J.C., (1994). Falling film evaporation of binary mixtures. *AIChE J.*, 40(2), 207-214. DOI: 10.1002/aic.690400203

Sangrame G., Bhagavathi D., Thakare H., Ali S., Das H., 2000. Performance evaluation of a thin film scraped surface evaporator for concentration of tomato pulp. *J. Food Eng.*, 43, 205-211. DOI: 10.1016/S0260-8774(99)00150-8

Skoczylas A., (2001). *Hydrodynamika i wnikanie ciepła w wymiennikach cienkowarstwowym i woskoszczelinowym i skrobakowych*. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław