

Ю. А. Борисов, А. В. Чернышев, В. Л. Друца

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОЧИХ ПРОЦЕССОВ  
ВАКУУМНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ  
РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ**

*Рассмотрены вопросы исследования рабочих процессов в установке вакуумного концентрирования химических и молекулярно-биологических образцов. Описана разработанная на основе результатов исследований математическая модель процесса испарения из пробирок и приведено сравнение ее числового решения с экспериментальными данными.*

**E-mail: boricovy@gmail.com**

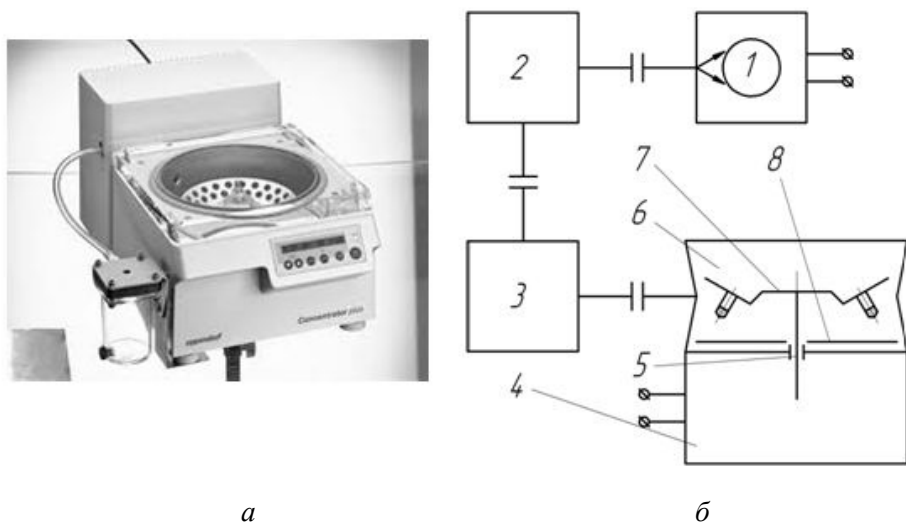
**Ключевые слова:** концентрирование, испарение, микрообъемы вещества, математическая модель.

В настоящее время в науке и технике актуальным является концентрирование химических, биологических и молекулярно-биологических образцов анализируемых веществ. В большинстве современных лабораторных методик и производственных технологий в основном используются следующие методы концентрирования: экстракционные, сорбционные, мембранные, электрохимические, дистилляционные, флотация.

В данной работе рассматривается один из дистилляционных методов концентрирования – испарение. В лабораторной практике наиболее часто применяют установки, основанные на принципе испарения, – центрифужные вакуумные испарители. Схема и общий вид подобной установки представлены на рис. 1. Для повышения скорости испарения буферного вещества из пробирок их располагают в камере, которую затем вакуумируют. Понижение давления над пробирками способствует уменьшению парциального давления воздуха в ней, поскольку парциальное давление пара в состоянии насыщения зависит только от температуры. Это приводит к увеличению концентрации паров буферной жидкости на межфазной границе. В процессе работы установки пары удаляют из камеры вакуумным насосом. Конструкция данных установок имеет ряд существенных недостатков.

При работе с микрообъемами анализируемых веществ существует вероятность их потерь вследствие выброса раствора при образовании большого количества пузырей пара у основания пробирки и быстрого выхода их из жидкости в надпробирочное пространство.

Наличие разрежения и неравномерный прогрев реакционной смеси увеличивают вероятность ее потери. Для предотвращения подобного явления в данных установках пробирки устанавливают в ротор центрифуги, размещенной в вакуумной камере. При вращении ротора с пробирками пробы удерживаются в них центробежными силами. Однако данное решение усложняет конструкцию испарителя.



**Рис. 1. Общий вид (а) и схема (б) центрифужного вакуумного испарителя:**

1 – вакуумный насос; 2 – ловушка; 3 – сборник конденсата; 4 – двигатель; 5 – вакуумный ввод вращения; 6 – вакуумная камера; 7 – ротор с пробирками; 8 – нагреватели

Для предотвращения замерзания образца в процессе испарения необходимо обеспечить подогрев пробирки в вакууме и при вращении ротора. В противном случае процесс испарения перейдет в сублимацию, что заметно снизит скорость парообразования, а при использовании некоторых методик является недопустимым. Передача теплоты к пробиркам при высоком вакууме возможна только излучением, для чего необходимо расположить в вакуумной камере нагреватели.

В подобных установках для откачки камеры применяют механические вакуумные насосы. Многие узлы таких насосов могут быстро выходить из строя при взаимодействии с парами испаряемых жидкостей. Для защиты вакуумной системы в откачную магистраль помещают механические и криогенные ловушки, а также фильтрующие устройства.

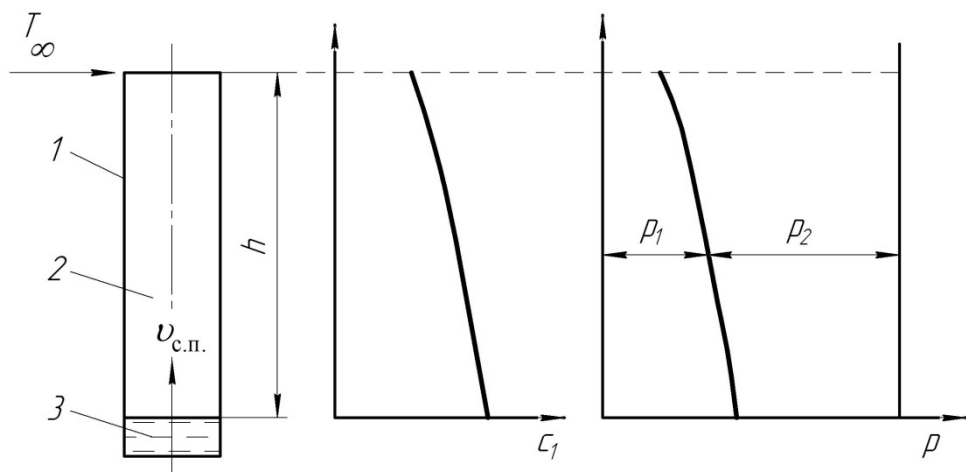
Многие элементы существующих концентрационных установок достаточно дорогостоящи, что ограничивает область их применения. Возможен также срыв эксперимента по причинам субъективного характера, результатом чего является потеря исследуемых дорогостоящих образцов.

Цель данной работы – разработка конкурентоспособной испарительной установки, рассчитанной на малое число пробирок для концентрирования реакционных смесей без отмеченных выше недостатков.

В данной работе приведены результаты исследования рабочих процессов, протекающих в испарительной пневмовакuumной установке, рассмотрены способы интенсификации массоотдачи. Описана математическая модель рабочих процессов испарительной установки, позволяющая оценить скорость испарения при заданных параметрах.

В разрабатываемой установке для интенсификации процесса испарения предлагается удалять пары буферной жидкости потоком воздуха. Для предотвращения замерзания исходного материала пробирки помещают в твердотельный термостат, который позволяет задавать и поддерживать постоянную температуру раствора в диапазоне  $0 \dots 100$  °С. Более полное описание разработанной схемы испарительной установки приведено в работе [1].

Как известно, процесс испарения является эндотермическим: из исходного материала поглощается теплота парообразования. В данной работе рассмотрен массоперенос на примере системы вода – воздух. Воздух практически не растворяется в воде, поэтому межфазную границу можно считать полупроницаемой. Это приводит к движению паровоздушной смеси перпендикулярно поверхности раздела фаз. Общий случай изменения концентрации  $c_1$  и парциального давления  $p_1$  пара при испарении жидкости из пробирки высотой  $h$  иллюстрирует рис. 2. Диффузионный поток воздуха, вызванный наличием градиента концентраций по высоте пробирки,



**Рис. 2. Изменение концентрации  $c_1$  пара и парциальных давлений пара  $p_1$  и воздуха  $p_2$  при испарении жидкости из пробирки:**

1 – пробирка; 2 – воздух внутри пробирки; 3 – исходный материал;  $h$  – расстояние от свободной поверхности жидкости до среза пробирки

направлен вниз к поверхности жидкости. Так как межфазная граница непроницаема для воздуха, этот поток должен компенсироваться потоком паровоздушной смеси, движущимся со скоростью  $v_{c,п}$  и направленным в противоположную сторону (поток Стефана).

Процесс испарения при данной схеме можно представить как диффузию пара с поверхности жидкости через неподвижный слой воздуха в поток воздуха. Если разбить пробирку на большое число бесконечно малых слоев и для каждого из них составить уравнение баланса массы, можно получить дифференциальное уравнение, решение которого дает распределение пара в пробирке [2].

Массоотдача – это процесс конвективного массообмена между движущейся средой и межфазной границей. Коэффициент массоотдачи  $\beta$ , равный отношению плотности диффузионного потока массы  $j_{1c}$  данного компонента на границе раздела фаз к разности концентраций  $\Delta c_1$  в потоке среды и на поверхности раздела, характеризует интенсивность этого процесса:

$$\beta = \frac{j_{1c}}{\Delta c_1}. \quad (1)$$

Для однородного пара разность концентраций в формуле (1) можно заменить разностью парциальных давлений  $\Delta p$ :

$$\beta = \frac{j_{1c}}{\Delta p}. \quad (2)$$

Применение закона Фика позволяет определить плотность диффузионного потока массы:

$$j_{1c} = -\rho D \left( \frac{\partial c_1}{\partial n} \right)_c, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность смеси;  $D$  – коэффициент диффузии.

В данной задаче для определения коэффициента массоотдачи использована аналогия процессов переноса массы, энергии и импульса. Поскольку система продувается потоком сухого воздуха, то концентрация пара в нем пренебрежимо мала, что характерно для массообмена малой интенсивности.

Диффузионное число Нуссельта

$$\text{Nu}_D = \frac{\beta l_0}{\rho D}, \quad (4)$$

где  $l_0$  – характерный размер.

В исследуемой системе происходит вынужденная конвекция, что позволяет не учитывать влияние свободной конвекции, следовательно, число Нуссельта можно выразить через числа Рейнольдса и Прандтля:

$$\text{Nu}_D = f(\text{Re}, \text{Pr}_D). \quad (5)$$

Используя уравнения (2) и (3) для определения диффузионного потока массы пара, можно найти зависимость распределения концентрации пара по высоте расчетной ячейки от скорости потока воздуха.

Для того чтобы определить степень влияния параметров потока воздуха и температуры раствора введем понятие плотности полного потока массы:

$$J = \rho v, \quad (6)$$

где  $v$  – проекция скорости потока смеси на ось пробирки.

Связь между плотностями диффузионного и полного потока массы  $i$ -го компонента можно записать в виде

$$j_i = J_i - \rho_i v = \rho_i (v_i - v). \quad (7)$$

Для полупроницаемой межфазной границы

$$J_{1c} = \frac{j_{1c}}{1 - c_{1c}}, \quad (8)$$

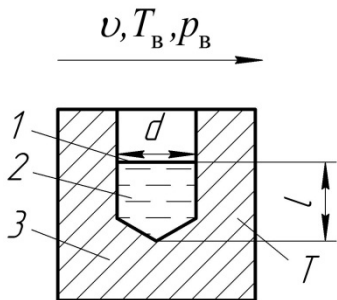
где индекс «1» соответствует параметрам пара, а индекс «с» – параметрам на межфазной границе.

Из анализа уравнений (2), (4), (5) и (8) следует, что при неизменной геометрии расчетной ячейки основными параметрами, влияющими на скорость испарения буферной жидкости, являются статическое давление над пробиркой, скорость потока воздуха и температура жидкости.

Также значительно влияние исходной концентрации пара в потоке воздуха над срезом пробирки и химический состав жидкости, однако это влияние в данной работе не рассматривается. Подробно характер влияния приведенных параметров на скорость испарения изучен при создании математической модели рабочих процессов, протекающих в испарительной установке.

Для определения скорости испарения буферной жидкости в зависимости от параметров испарительной пневмовакuumной установки разработана математическая модель процесса испарения из пробирок. В качестве расчетной схемы выбрана одна пробирка, над срезом которой протекает поток сухого воздуха со скоростью  $v$ , температу-

рой  $T_b$  и давлением  $p_b$  (рис. 3). С помощью термостата поддерживается постоянная температура раствора  $T$ . Пробирка диаметром  $d$  заполнена жидкостью до уровня высотой  $l$ , где располагается межфазная граница. Расстояние от межфазной границы до среза пробирки равно  $h$ .



**Рис. 3. Схема модели испарения жидкости из пробирки:**

1 – межфазная граница; 2 – испаряемый раствор; 3 – ячейка термостата (пробирка условно не показана);  $v, T_b, p_b$  – скорость, температура и давление потока воздуха соответственно;  $d$  – диаметр пробирки;  $T$  – температура термостата

Парциальное давление паров испарившейся жидкости вблизи межфазной границы в соответствии с законом Дальтона

$$p = p_{1c} + p_{2c}, \quad (9)$$

где  $p$  – давление смеси пара и воздуха;  $p_{1c}$  – парциальное давление пара вблизи поверхности раздела фаз;  $p_{2c}$  – парциальное давление воздуха вблизи поверхности раздела фаз.

Для определения диффузионного потока массы пара, движущегося от поверхности раздела фаз за счет градиента концентраций в пробирке, используется закон Фика (3), в соответствии с которым плотность смеси определяется как сумма плотностей входящих в нее компонентов:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2. \quad (10)$$

Количество теплоты, отводимой при испарении от межфазной границы, определяется по закону Ньютона – Рихмана:

$$q_c'' = \alpha(t_c - t_\infty), \quad (11)$$

где  $q_c''$  – удельный тепловой поток от межфазной границы в паровоздушную среду в единицу времени;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $t_c$  – температура границы раздела фаз;  $t_\infty$  – температура на расстоянии  $h$  от границы раздела фаз.

Полный поток массы пара из жидкой фазы определяется по формуле Стефана:

$$J_1 = \frac{pM_1D}{RTh} \ln \left( \frac{1 - \frac{p}{p_{1\infty}}}{1 - \frac{p}{p_{1c}}} \right), \quad (12)$$

где  $J_1$  – полный поток массы;  $M_1$  – молярная масса пара;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура смеси;  $h$  – расстояние от межфазной границы до среза пробирки;  $p_{1\infty}$  – давление паров на расстоянии  $h$  от границы раздела фаз.

Как отмечалось выше, для учета влияния скорости потока, протекающего над пробиркой, использована аналогия переноса массы, теплоты и количества движения, на основании которой введено диффузионное число Нуссельта:

$$\text{Nu}_D = \frac{\beta l_0}{\rho D} = f(\text{Re}_x; \text{Pr}_D), \quad (13)$$

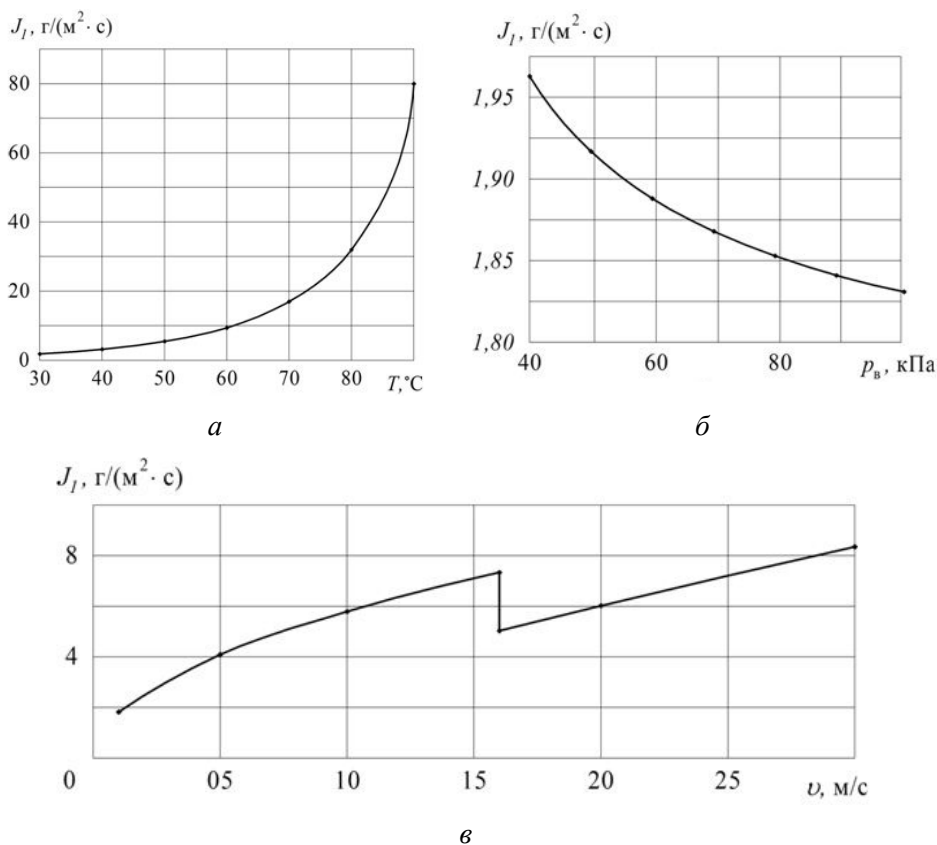
где  $\beta$  – коэффициент массоотдачи;  $\text{Re}_x$  – число Рейнольдса;  $\text{Pr}_D$  – диффузионное число Прандтля.

При преобразовании исходных зависимостей с учетом принятых допущений получена зависимость полного потока массы испаряющейся жидкости от температуры раствора, скорости и давления потока воздуха:

$$J_1 = f(v, p_b, T). \quad (14)$$

На основе приведенных выше допущений и исходных зависимостей разработана математическая модель расчета процесса испарения буферной жидкости из пробирок. Математическая модель позволяет рассчитать количественный вклад, вносимый каждым из параметров на изменение скорости испарения, а также определить полный поток массы при определенных условиях. Зависимости  $J_1 = f(v)$ ,  $J_1 = f(p_b)$  и  $J_1 = f(T)$  представлены на рис. 4. С помощью разработанной мате-

матической модели можно также определить тепловую мощность, необходимую для поддержания постоянной температуры смеси в пробирках, необходимую мощность термостатирующего устройства, скорость и время процесса испарения.



**Рис. 4.** Зависимость полного потока массы  $J_1$  пара от температуры  $T$  (а), давления  $p$  воздуха (б) и скорости потока  $v$  воздуха (в)

Оценивая полученные данные можно сделать вывод, что наибольшее влияние на скорость испарения оказывает температура. Однако повышенная температура зачастую может повредить образец. Скачок потока массы при изменении скорости потока воздуха над срезом пробирок вызван переходом от ламинарного режима течения к турбулентному режиму. Повышение скорости потока воздуха над пробирками позволяет существенно увеличить скорость испарения.

Проверку адекватности полученной математической модели осуществляли путем проведения серии экспериментов по испарению микроколичеств жидкости из пробирок. В ходе исследовательской работы изготовлен экспериментальный стенд с помощью технологии быстрого прототипирования [4], который позволил с достаточной степенью точности измерить скорость испарения раствора из пробирок.



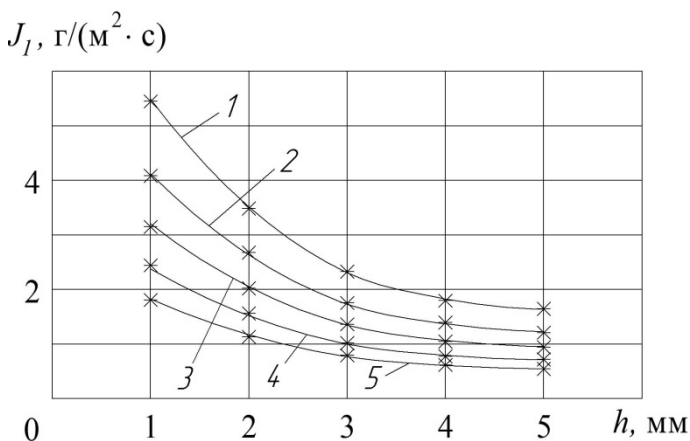
рок, и при этом соответствовал разработанной математической модели. Стенд представляет собой вакуумную камеру с размещенным в ней тепловым блоком твердотельного термостата. В тепловой блок термостата устанавливаются пробирки с раствором. Термостат поддерживает заданную постоянную температуру раствора. В вакуумной камере имеются фланцевые вводы для отвода и подвода воздуха, а также места закрепления датчиков давления. Для измерения скорости испарения раствора из пробирок в широком диапазоне изменения параметров потока используются следующие схемы установки:

– к одному из фланцев подключается вакуумный насос, а проходное сечение другого фланца уменьшают до такого размера, чтобы получить необходимый уровень вакуума в камере;

– к одному из фланцев подключается компрессор вместо вакуумного насоса, а другой не заглушается, тем самым обеспечивается высокоскоростной поток воздуха; данная схема позволит исключить попадание паров жидкости в механические части установки.

Эксперимент для проверки адекватности математической модели заключался в следующем: в ячейки термостатирующего устройства помещали одинаковые по массе пробирки, которые были предварительно взвешены на высокоточных весах. В каждую пробирку наливали определенное количество дистиллированной воды, после чего измеряли массу пробирки с водой, диаметр пробирки и расстояние  $h$  от границы раздела фаз до среза пробирки. С помощью термостата закрытые пробирки нагревались до температуры  $30^{\circ}\text{C}$ . После стабилизации температуры пробирки открывали и включали секундомер. Через равные промежутки времени измеряли массу пробирок и определяли скорость испарения воды в зависимости от ее уровня. Аналогичные эксперименты проводили при температуре  $35, 40, 45$  и  $50^{\circ}\text{C}$ . Зная диаметр  $d$  пробирки и скорость испарения воды, можно определить полный поток массы  $J_1$  для каждого из исследуемых случаев. Поскольку промежутки времени, через которые проводились измерения, малы (не более 1 мин), то значение  $h$  для каждой из пробирок можно считать неизменным. Результаты эксперимента приведены на рис. 5, где сплошные линии соответствуют результатам решения математической модели численными методами, а точки – результатам измерений. Отклонение экспериментальных данных от расчетных не превышает 10 %.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработана математическая модель рабочих процессов, протекающих в пневмовакuumной испарительной установке, которая позволяет рассчитать скорость и время испарения жидкости из пробирки. Выявлены основные зависимости изменения скорости испарения жидкости от основных параметров испарительной установки (температуры



**Рис. 5. Зависимость полного потока массы  $J_1$  пара от расстояния  $h$  между межфазной границей и срезом пробирки при различных температурах:**

1 – 50 °C; 2 – 45 °C; 3 – 40 °C; 4 – 35 °C; 5 – 30 °C

смеси, давления и скорости потока). Сделаны выводы о характере влияния температуры жидкости, скорости и давления потока на массовый поток испаряющейся из пробирки жидкости. Разработан и изготовлен экспериментальный стенд.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов Ю. А., Чернышев А. В. Разработка пневмовакuumной испарительной установки на основе газоструйного насоса с применением технологии 3D-моделирования и быстрого прототипирования / Сб. статей Молодежной научно-инженерной выставки «Политехника» – 2011. 21–24 ноября 2011 г. МГТУ им. Н.Э. Баумана. – М.: НТА «АПФН», 2011. – С. 43–46.
2. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. – М.: Химия, 1974. – 688 с.
3. Цветков Ф. Ф., Григорьев Б. А. Тепломассообмен: учеб. пособие для вузов. – М.: МЭИ, 2005. – 549 с.
4. Разработка вакуумного и пневмоэлектромеханического оборудования с применением технологии быстрого прототипирования / А.В. Чернышев, К.Е. Демихов, С.Р. Насибуллин и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. – 2011. – № 3. – С. 3–16.

Статья поступила в редакцию 14.09.2012