

УДК 665.3

Особенности теплообмена при кипении мисцеллы растительного масла в гравитационно стекающих пленках

Канд. хим. наук С. М. ВОЛКОВ¹, д-р техн. наук А. В. ФЕДОРОВ^{1,2},
А. А. ФЕДОРОВ², д-р техн. наук А. Х.-Х. НУГМАНОВ³,
канд. техн. наук Н. Н. РОМАНОВ⁴

¹Всероссийский научно-исследовательский институт жиров

²Университет ИТМО

³Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К. А. Тимирязева

⁴Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

E-mail: afedorov@itmo.ru

На основе теоретических и экспериментальных исследований обосновывается преимущество ведения процесса дистилляции мисцеллы растительного масла в гравитационно-стекающих пленках. Проанализированы различные подходы по оценке особенностей теплообмена для различных гравитационно стекающих кипящих жидкостей, поскольку работ по кипению мисцеллы в пленках крайне мало. Опираясь на работы предшественников, обоснована возможность использования результатов экспериментальных исследований по теплообмену, полученных для большого объема, при расчетах процессов при кипении в стекающих пленках на внешней поверхности труб. На основе полученных экспериментальных данных для кипения мисцеллы в большом объеме предложены формулы для расчета коэффициента теплоотдачи при кипении в стекающих пленках мисцеллы для концентраций 20–95% масс., в диапазоне перегревов стенки относительно кипящей жидкости 10–40 °С. Показано, что значения коэффициента теплоотдачи могут достигать достаточно большой величины 1000–1200 Вт/(м²·К), а среднее значение — 400–600 Вт/(м²·К), что значительно выше, чем при иных способах ведения процесса кипения мисцеллы при дистилляции.

Ключевые слова: растительное масло, мисцелла подсолнечного масла, гравитационно-стекающая пленка, коэффициент теплоотдачи, перегрев.

Информация о статье:

Поступила в редакцию 28.09.2023, одобрена после рецензирования 10.10.2023, принята к печати 16.10.2023

DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-4-91-99

Язык статьи — русский

Для цитирования:

Волков С. М., Федоров А. В., Федоров А. А., Нугманов А. Х.-Х., Романов Н. Н. Особенности теплообмена при кипении мисцеллы растительного масла в гравитационно стекающих пленках. // Вестник Международной академии холода. 2023. № 4. С. 91–99. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-4-91-99

Heat and mass transfer during boiling of vegetable oil miscella in gravity flowing-down films

Ph. D. S. M. VOLKOV¹, D. Sc. A. V. FEDOROV^{1,2}, A. A. FEDOROV²,

D. Sc. A. H.-H. NUGMANOV³, Ph. D. N. N. ROMANOV⁴

¹All-Russian research Institute of fats

²ITMO University

³Russian State Agrarian University — Moscow Timiryazev Agricultural Academy

⁴St. Petersburg of State Fire Service of Emercom University

E-mail: afedorov@itmo.ru

Based on theoretical and experimental studies, the advantages of conducting the distillation process of vegetable oil miscella in gravity flowing-down film is substantiated. As there is practically no research on the boiling of the miscella in films, various approaches have been analyzed to assess the features of heat and mass transfer for various liquids boiling in gravity flowing-down film. Based on the available research, we substantiated the possibility of using the results of experimental studies on heat exchange obtained for a large volume in the calculations of boiling processes in gravity flowing-down film on the outer surface of pipes. Formulas are proposed for calculating the heat transfer coefficient during boiling of

vegetable oil miscella in in gravity flowing-down film for concentrations of 20–95% (w/w), in the range of overheating of the heat exchange surface relative to a boiling liquid of 10–40 °C, based on the experimental data obtained for boiling vegetable oil miscella in a large volume. It has been shown that heat transfer coefficient can reach a fairly large value of 1000–1200 W/(m²·K), and the average value is 400–600 W/(m²·K), which is significantly higher than with other methods of conducting the process of miscella boiling during distillation.

Keywords: vegetable oil, sunflower oil miscella, gravity flowing-down film, heat transfer coefficient, overheating.

Article info:

Received 28/09/2023, approved after reviewing 10/10/2023, accepted 16/10/2023

DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-4-91-99

Article in Russian

For citation:

Volkov S. M., Fedorov A. V., Fedorov A. A., Nugmanov A. H.-H., Romanov N. N. Heat and mass transfer during boiling of vegetable oil miscella in gravity flowing-down films. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2023. No 4. p. 91–99. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-4-91-99

Введение

Промышленное получение растительных масел из масляного сырья — это достаточно сложный и энергоемкий процесс, состоящий из множества этапов. При экстракционном способе производства получается раствор растительного масла в органическом растворителе — мисцелла, а процесс удаления растворителя из этого раствора — это дистилляция мисцеллы. Наиболее энергонагруженная позиция — это так называемая предварительная дистилляция, где удаляется практически весь растворитель, от значений массовой концентрации мисцеллы 20–25% масс до 95–98% масс. Процесс дистилляции ведут непрерывно с помощью кипения мисцеллы в несколько стадий в аппаратах рекуперативного типа. В качестве теплоносителя, обеспечивающего заданные температурные режимы, используется глухой пар как «свежий» водяной пар, так и вторичные паровые ресурсы.

В дистилляторах может обрабатываться и восходящий, и нисходящий поток кипящей мисцеллы. И тот и другой способ ведения процесса имеет свои преимущества и недостатки. Среди специалистов нет единого мнения по какому именно пути пойдет развитие передовых технологий. Из всех известных применяемых методов ведения предварительной дистилляции кипение в пленках является наиболее прогрессивным. В первую очередь пленки обеспечивают равномерный прогрев жидкости и умеренный уровень рабочих температур. Для производства растительных масел это особенно важно из-за термолабильности продукта. С позиции гидродинамики и теплообмена формирование устойчивых пленочных течений жидкости задача сложная и определяется множеством факторов, как правило, взаимосвязанных. Основные это — векторы направления движения фаз, физические свойства жидкой и газовой фаз, геометрия течения, условия линий раздела фаз, касательные напряжения на межфазных поверхностях, градиенты температуры. Пленки обеспечивают минимальное тепловое сопротивление, наибольшую площадь контакта фаз при относительно невысоких скоростях движения и расходах, а это все определяет максимальную интенсивность теплообмена в сравнении с другими способами организации процессов.

Как уже отмечалось, теплообмен при кипении в пленках очень эффективен. Так, например, многолетние

исследования, проведенные авторами [1] показывают, что при кипении в пленках для чистых жидкостей можно достигнуть значений удельной плотности теплового потока свыше 400 Вт/см². Поэтому применение пленочных способов ведения процесса имеет большие перспективы в различных сферах. Таким образом можно обеспечить минимальное время контакта жидкости с горячей поверхностью стенки испарителя при интенсивном подводе тепловой энергии.

Проведенные нашей научной группой исследования восходящего движения мисцеллы в обогреваемых трубах [2] показали, что пленочный режим течения двухфазного потока практически не формируется. Было экспериментально установлено, что коэффициенты теплоотдачи при этом не превышают 300 Вт/(м²·К), а в основном — активном или рабочем участке канала это диапазон 100–250 Вт/(м²·К). Причем большую часть канала занимает не дисперсно-кольцевой режим с образованием пленки на стенке, а так называемый снарядный и пробковый, а в некоторых случаях срывающийся в «рваный», хаотичный режим движения двухфазного потока.

Нисходящие потоки в дистилляции мисцеллы давно используются ведущими мировыми производителями оборудования, такими как Desmet Ballestra, Andreotti Impianti, HLS, Europa-Crown Limited, HUM, Troika. В отечественных дистилляторах, ДДП-60 и дистилляционная колонна производства АТОММАШ, гравитационные пленки неоднократно применялись в качестве технических решений, разработанных во ВНИИЖиров под руководством В. В. Ключкина [3] и были успешно апробированы на реальных производствах. Но, к сожалению, информации по исследованию процесса теплоотдачи от поверхности нагрева в пленках мисцеллы практически нет. Таким образом, в качестве объекта исследования был выбран процесс дистилляции мисцеллы в гравитационно стекающих пленках, как наиболее предпочтительный для реализации дистилляторов мисцеллы.

В качестве метода исследования выбрано сочетание теоретических и экспериментальных проработок. Сложность практических опытов заключается в том, что нужно совместить измерения теплофизических свойств слюев жидкости и тепловых потоков в нескольких координатах. Приходится принимать в модели результаты отдельных исследований, осознавая некоторое несоответствие

реальному процессу. Именно такой путь, к примеру, выбрали авторы [4], но при этом ими были получены положительные результаты.

Теоретическая часть

При кипении мисцеллы, в стекающих пленках есть несколько режимов течения, которые имеют сложную гидродинамику, но границы перехода весьма условны и зависят от множества параметров. Для мисцелл характерно еще одно важное условие — один из компонентов раствора нелетучий, по крайней мере в диапазоне режимных параметров промышленной дистилляции. По мере стекания кипящей пленки мисцеллы вдоль греющей поверхности изменяется ее концентрация. У поверхности растущих пузырей требуется повышение температуры мисцеллы относительно температуры насыщения паров растворителя при данной локальной концентрации, имеет место некая температурная депрессия. Это приводит к снижению перегрева мисцеллы у греющей поверхности и уменьшению скорости роста пузырей и как следствие снижение интенсивности теплоотдачи в целом. К тому же происходит наложение элементов турбулентного обмена и диффузионных процессов. Причем, скорее всего термодиффузия вносит наименьший вклад. Работы, проводимые под руководством Сулова В. А. на протяжении ряда лет, посвящённые исследованию выпаривания черного щелока в целлюлозно-бумажной промышленности, позволили серьезно продвинуться в области моделирования процессов кипения растворов в пленках [5]. В работе [6] со ссылкой на первоисточники предложена для расчета средних значений теплоотдачи пользоваться формулой:

$$Nu_{м.ж} = (0,165Re_{пл}^{0,16} - 0,4)Pr_{ж}^{0,34} \left(\frac{Pr_{ж}}{Pr_{г}} \right)^{0,25} E, \quad (1)$$

где $Nu_{м.ж} = \frac{\alpha}{\lambda} \left(\frac{v^2}{g} \right)^{1/3}$ — модифицированное число Нуссельта; $E=0,8-1,0$ — поправочный коэффициент.

Уравнение принимается для диапазона $Re > 2200Pr^{0,3}$. Далее в публикации [7] представлены результаты практических исследований с учетом изменения гидродинамических параметров в стекающей пленке кипящего раствора. Авторы отмечают возможность использования данных по большому объему, например, при плотностях тепловых потоков меньше 4000 Вт/м^2 . А при полностью развитом пузырьковом кипении интенсивность теплоотдачи зависит в большей степени от числа Рейнольдса и в меньшей степени от плотности теплового потока. Такие утверждения совпадают с нашими гипотезами о механизме теплообмена в мисцеллах.

Еще одной особенностью, которую отмечал в своих работах И. И. Гогонин, является то, что при кипении в стекающих пленках происходит сочетание нескольких параллельно происходящих тепловых и гидродинамических процессов. В своей работе [8] он с анализом и ссылкой на первоисточники отметил, что в пленках средний коэффициент теплоотдачи практически не зависит от удельного массового расхода или как его еще принято называть плотности орошения. В кипении, в связи с этим, приняты два критерия Рейнольдса:

$$Re = (U \text{ определяющий размер}) / (\text{кинематическая вязкость});$$

$$Re^* = (q \text{ капиллярная постоянная}) / (\text{плотность жидкости, кинематическая вязкость}).$$

На рис. 1 показана характерная картина кипящей пленки жидкости, где: 1 — жидкость; 2 — поток пара; 3 — капли жидкости; в паровой фазе; 4 — паровой пузырь. Процесс кипения в пленке происходит следующим образом. Пузыри появляются на греющей поверхности и почти сразу, не закончив свое полное формирование, отрываются и попадают в перегретый слой жидкости, как это показано на рис. 1. Увеличение пузыря не зависит напрямую от влияния стенки — он как бы движется по слою жидкости. На пузырь воздействует несколько разнонаправленных векторов, которые определяют взаимодействие сил архимедовой, поверхностного натяжения и тяжести с основными силами движения пленки жидкости вдоль поверхности. Отрывной диаметр пузыря как правило значительно больше толщины пленки жидкости. На самом деле отрыва пузыря не происходит, а происходит «вскрытие», «схлопывание» пузырей. При этом жидкость разбрызгивается и точно учесть степень ее уноса проблематично.

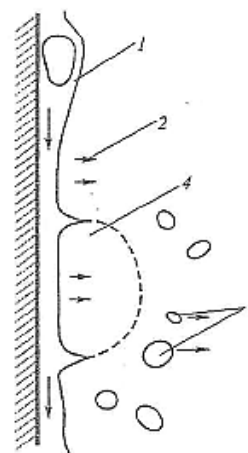


Рис. 1. Структура двухфазной кипящей стекающей пленки [9]
Fig. 1. Structure of a two-phase boiling flowing film [9]

На внешней поверхности стекающей пленки движущей силой в процессе массообмена принимается разность концентраций. Механизм таков, что имеются пограничные слои вблизи поверхности раздела фаз, в которых наиболее ярко проявляются пограничные пульсации и резкое изменение концентраций. Вне пограничного слоя концентрации изменяются меньше. Такое представление процессов тепломассопереноса успешно применяется при моделировании [10, 11] тепломассообменных процессов в пленках. Вполне логично, что скорость массоотдачи ограничена молекулярным переносом — молекулярной диффузией и толщиной пограничного диффузионного слоя. Массоотдача зависит от молекулярной диффузии и толщины пограничного диффузионного слоя, которая в свою очередь определяется гидродинамическими характеристиками и физическими свойствами фаз. Пленочные режимы кипения обеспечивают эффективный

процесс тепломассообмена за счет развитой поверхности контакта фаз. Для вязких жидкостей применение кипения в пленках оправдано еще и тем, что у них при обработке в слое внутренний тепломассоперенос затруднен. Все сказанное вызывает трудности в математическом моделировании процессов в пленках. Требуется большое количество приближений и допущений из-за отсутствия универсальных фундаментальных соотношений и расчетных формул.

Кроме того, турбулентные изменения и перестроения пленок, например, возникновение ручейковых или ривулетных течений, образование волн и разрывов существенно усложняет задачу. Поэтому большинство работ в этой области опирается на экспериментальные исследования, а предлагаемые формулы носят эмпирический и полуэмпирический характер. Есть локальные и интегральные тепловые и гидродинамические характеристики, которые в свою очередь можно разделить на макро- и микроуровень. По мере развития исследовательской техники, методик измерения и обработки данных глубина микроуровня увеличивается. Чаще всего в области исследований процессов и аппаратов пищевых производств достаточно интегральных характеристик, построенных на учете различий локальных характеристик.

В гидродинамике стекающих пленок приняты некоторые особые термины и определения, которые используются, в большинстве отечественных и зарубежных работ. Линейная массовая скорость орошения, под которой понимается масса жидкости, проходящая в единицу времени через единицу периметра поверхности, по которой стекает пленка:

$$\Gamma = \frac{G_{вж} \rho_{ж}}{\Pi}, \quad (2)$$

где $G_{вж}$ — объемный расход жидкости, м³/с; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости, кг/м³; Π — смоченный периметр или ширина пленки, м.

Критерий Рейнольдса для пленки может быть выражен в форме:

$$\text{Re}_{пл} = \frac{4\Gamma}{\mu_{ж}}, \quad (3)$$

где $\mu_{ж}$ — динамическая вязкость жидкости, Па·с.

В разных источниках указываются примерно одинаковые границы существования ламинарных и турбулентных режимов течения. Так в работе [12] предложено следующее: для Re меньше 30 имеет место ламинарное; больше 1200 турбулентное; в промежуточном интервале переходное течение. Для турбулентного течения предложены формулы:

$$\delta = 3 \sqrt[3]{\frac{3\mu_{ж}\Gamma}{g\rho_{ж}^2} \left(\frac{\text{Re}_{пл}}{1200}\right)^{0,2}}, \quad (4)$$

$$w_{ср} = 3 \sqrt[3]{\frac{g\Gamma^2}{3\mu_{ж}\rho_{ж}} \left(\frac{\text{Re}_{пл}}{1200}\right)^{-0,2}}, \quad (5)$$

где g — ускорение свободного падения, м/с².

Среди множества эмпирических формул для турбулентного режима можно выделить публикации [13], в которой предлагается достаточно простая формула:

$$\delta = 0,172 \left[\frac{\left(\frac{\mu_{ж}}{\rho_{ж}}\right)^2}{g} \right]^{1/3} \text{Re}_{пл}^{2/3}. \quad (6)$$

Автор [14] со ссылкой на первоисточники предложил свои эмпирические формулы расчета максимальной и средней скорости движения пленки жидкости. Максимальная скорость жидкости в пленке на ее поверхности может быть определена по формуле:

$$w_{\max} = \frac{\rho_{ж} g \delta^2}{4\mu_{ж}}. \quad (7)$$

Объемный расход жидкости выражается соотношением вида:

$$G_V = \frac{\rho_{ж} g \delta^3 \Pi}{6\mu_{ж}}. \quad (8)$$

Средняя по сечению скорость движения пленки:

$$w_{ср} = \frac{G_V}{\delta \cdot \Pi} = \frac{\rho_{ж} g \delta^2}{6\mu_{ж}} = \frac{2}{3} w_{\max}. \quad (9)$$

В работе [11] приводится соотношение для расчета коэффициента теплоотдачи от греющей стенки к стекающей пленке жидкости. В области значений числа Рейнольдса $\text{Re}_{пл} > 1200$ и чисел Прандтля $4 < \text{Pr} < 300$, уравнение для расчета теплообмена имеет вид:

$$\frac{\alpha}{\lambda} \left(\frac{v_{ж}^2}{g} \right)^{1/3} = 0,047^{1/3} \text{Re}_{пл}^{0,23} \text{Pr}^{1/3}, \quad (10)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); $v_{ж}$ — кинематическая вязкость жидкости, м²/с.

В монографии [15] приводятся аналогичные соотношения для расчета теплоотдачи при турбулентном режиме стекания пленки жидкости. В книге [16] авторы приводят довольно часто встречающиеся по форме соотношения для турбулентного стекания пленки, в котором при $\text{Re}_{пл} > 2000$:

$$\text{Nu} = 0,01 (\text{Ga} \cdot \text{Pr} \cdot \text{Re}_{пл})^{1,3}, \quad (11)$$

где Ga — число Галилея.

Работ по исследованию кипения мисцеллы в стекающих пленках практически нет. Наиболее близкой к мисцелле средой можно назвать нефте-водяную эмульсию, которую изучали авторы [17] при создании своей технологии флотации. Со ссылкой на первоисточники они с успехом использовали модифицированную ими формулу для расчетов. Критерий Нуссельта выразили через критерий Рейнольдса:

$$\text{Nu} = 1,1 \cdot \text{Re}_{пл}^{-1,3}. \quad (12)$$

Авторы [18] отмечали, что в турбулентной пленке есть ламинарный подслой в непосредственной близости к стенке. Там же отмечено, что для ламинарного течения задача теплообмена была решена еще 1923 г. Нуссельтом, а вот для турбулентной пленки пока есть только эмпирические соотношения. В частности, как отмечается авторами [19, 20] в свое время было предложено соотношение для расчета теплоотдачи:

$$Nu = 1,1 \cdot Re_{пл}^{-1,3} (1 + 0,02 Re_{пл}^{0,2} + 0,0009 Re_{пл}^{0,85} Pr^{0,65}). \quad (13)$$

Еще раньше авторы опубликовали работу [20], в которой предложили зависимости для турбулентного потока:

$$Nu = 0,1 \cdot Re_{пл}^{0,83} Pr^{0,5}. \quad (14)$$

Большой труд был опубликован авторами [21] сравнительно недавно. В этой работе сделан подробный обзор проблемы расчета теплоотдачи стекающих пленках. Отмечено, со ссылкой на первоисточники, что работ по кипению в пленках гораздо меньше, чем по кипению в большом объеме. Высокие значения коэффициента теплоотдачи в пленках может быть объяснена ее малым термическим сопротивлением по сравнению с термическим сопротивлением теплового пограничного слоя в свободной конвекции. Теплоотдача в пленках усиливается еще и из-за уноса брызг. Авторы также отметили, что более широкое использование пленочных структур течения содержится отсутствием достоверных зависимостей расчета теплообмена.

Среди многих работ в области исследования теплоотдачи при кипении пленок выделяются наиболее интересные результаты, представленные в [22, 23], которые многократно цитировали и сейчас используют другие исследователи. Автором работы была предложена эмпирическая формула:

$$Nu^* = 0,01 \cdot Re_*^{0,8} Pr^{1/3} b \cdot K^{0,4} \left(\frac{\lambda_{ж} c_{pж} \rho_{ж}}{\lambda_{ст} c_{pст} \rho_{ст}} \right)^{-0,2} k, \quad (15)$$

где $\lambda_{ж}$ — теплопроводность жидкости, Вт/(м·К); $c_{pж}$ — теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К); $\rho_{ж}$ — плотность жидкости, кг/м³; $\lambda_{ст}$ — теплопроводность материала стенки, Вт/(м·К); $c_{pст}$ — теплоемкость материала стенки, Дж/(кг·К); $\rho_{ст}$ — плотность материала стенки, кг/м³; b, k, K — эмпирические безразмерные коэффициенты.

В приведенной выше формуле требуются дополнительные расшифровки, которые приведены в [22, 23]. Критерии Нуссельта и Рейнольдса представляются в форме:

$$Nu^* = \frac{\alpha l_{\sigma}}{\lambda}, \quad (16)$$

$$Re_* = \frac{q \cdot l_{\sigma}}{r_{ж} \rho_{ж} v}, \quad (17)$$

где q — удельный тепловой поток, Вт/м²; $r_{ж}$ — скрытая теплота парообразования, Дж/кг; l_{σ} — капиллярная постоянная, м, которая выражается следующим образом:

$$l_{\sigma} = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho_{ж} - \rho_{п})}}, \quad (18)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, Дж/м².

Из зарубежных работ можно выделить публикации по исследованию теплообмена в вязких жидкостях. В работе [24] выполнен анализ по применению известных соотношений других авторов для так называемого черного (сульфатного) щелока в целлюлозно-бумажной промышленности и отмечено, что теплоотдача в кипящих пленках существенно зависит от вязкости жидкости

и в меньшей степени от теплоемкости и теплопроводности, а также предлагается формула:

$$Nu = 0,57 \left(\frac{Re_{пл}}{4} \right)^{-0,08}. \quad (19)$$

Для турбулентного течения выражается достаточно сложной формулой с множеством дополнительных эмпирических коэффициентов.

В [25] для жидкостей приведено соотношение, рекомендованное для оценочных расчетов, которое применялось при расчетах вязких жидкостей:

$$Nu = \sqrt{\left(0,9 \cdot Re_{пл}^{1/3} \right)^2 + \left(0,011 Re_{пл}^{0,2} Pr^{0,65} \right)^2}. \quad (20)$$

Для моделирования теплопередачи растворов необходимо лучшее понимание и описание гидродинамики совместно с подробными измерениями его физических свойств.

В работе [26] со ссылками на первоисточники приводится целая таблица формул для расчета теплоотдачи в пленках на примере исследования черного щелока. Самыми близкими к мицеллам растительного масла по основным физическим свойствам, а соответственно возможно и по механизму теплопереноса оказались растворы глицирина в воде.

Для $Re < 1600$ и $Pr < 210$ предлагается формула:

$$Nu = 0,00319 \cdot Re_{пл}^{0,2} Pr^{0,244}. \quad (21)$$

Для $1600 < Re < 3200$:

$$Nu = 0,00154 \cdot Re_{пл}^{0,62} Pr^{0,244}. \quad (22)$$

Для $3200 < Re$:

$$Nu = 0,0061 \cdot Re_{пл}^{0,42} Pr^{0,244}. \quad (23)$$

В этой же работе была получена новая корреляция для прогнозирования коэффициентов теплопередачи стекающей пленки жидкости по поверхности вертикальной трубы с Re в диапазоне от 2000 до 8500 и Pr равным 3,92; 4,23; 4,76; 5,18:

$$\alpha = 0,0281 \cdot Re_{пл}^{0,0119} Pr^{1,2169}. \quad (24)$$

В расчетных формулах используются теплофизические и реологические свойства растительных масел и мицелл, которые требуют дополнительного экспериментального уточнения в диапазоне режимных параметров, а также необходимо проведение исследований по особенностям теплоотдачи и гидродинамики изучаемых процессов. Поэтому представленные формулы могут использоваться в качестве контрольных расчетных соотношений.

Экспериментальная часть

1. Методы и объекты исследования

При постановке задачи эксперимента по исследованию теплоотдачи при кипении мицеллы рассматривались следующие подходы: либо моделировать процесс полностью и создавать полноразмерный макет теплообменных труб несколько метров в высоту; либо изучать фрагмент трубы, создавая искусственно предысторию потока на ней. И в том и другом случае встал бы трудно решаемый вопрос измерения локальных тепловых по-

токов от греющей стенки, а это сложно реализуемо на практике и относительно дорого. Поэтому был выбран альтернативный путь, а именно, изучение кипения мисцеллы в большом объеме с помощью альфа-калориметра, который при сравнении с приведенными выше подходами многократно проще с точки зрения реализации. Подробно установка и методика обработки данных изложена в публикации [27]. Аналогичными методами исследования занимаются специалисты под руководством В. В. Ягова [28] и оценочное сравнение с этой методикой дало удовлетворительные результаты.

Что касается корректности использования данных по кипению, полученных для большого объема для рассматриваемых процессов, то такая возможность обосновывалась в работах многих ведущих специалистов по кипению жидкостей при определенных условиях, к примеру В ставшей классической монографии Михеева М. А [29] показано, что при развитом пузырьковом кипении при вынужденном движении жидкости можно пользоваться формулами для расчета кипения в большом объеме. Это же утверждение подтверждено в книге Кутателадзе С. С. [30], а именно: «при достаточно большой плотности теплового потока интенсивность теплоотдачи практически перестает зависеть от скорости организованного движения жидкости, поскольку конвективный перенос в пристенной области определяется практически целиком развивающимся в ней процессом парообразования. В этом случае законы теплоотдачи в движущейся кипящей жидкости не отличаются от законов, установленных для кипения при свободной конвекции». Там же приведено, что, к примеру, для 20 % водного раствора NH_4NO_3 плотность теплового потока была установлена от 1,5–2,5 кВт/м² и выше. При кипении стекающей мисцеллы в пленке плотность теплового потока находится в диапазоне 23–75 кВт/м². В современных работах это тоже подтверждается. По мнению автора монографии Гогонина И. И. [31] «Широкое использование тонкопленочных аппаратов в технике во многом тормозится отсутствием хорошо проверенных расчетных методик по определению коэффициентов теплоотдачи

при испарении и кипении пленках». Автор там же обобщением данных многих ведущих исследователей в области кипения движущихся пленок доказал, что отношение коэффициента теплоотдачи в пленках к коэффициенту теплоотдачи в большом объеме стремится к единице при числах Рейнольдса больше 500–800. В конкретно рассматриваемом случае в стекающей пленке кипящей мисцеллы числа Рейнольдса находятся в диапазоне 900–2100. Так как в дистилляторе подача мисцеллы в стекающие пленки производится практически при температуре кипения то идет активное вскипание — развитое пузырьковое кипение с высокой плотностью теплового потока по всей длине и для легкокипящих жидкостей это характерно. Поэтому, опираясь на результаты анализа и мнения ведущих специалистов, вполне можно использовать данные по теплоотдаче при кипении мисцелл в большом объеме для условий кипения мисцеллы при вынужденном (гравитационном) движении в пленках.

На упомянутой выше экспериментальной установке получены новые данные для процесса теплоотдачи от поверхности нагрева к мисцелле при ее кипении. Мисцелла для проведения экспериментов подготавливалась для экспериментов из подсолнечного масла и гексана. Жирнокислотный состав подсолнечного масла линолевого типа, которое использовалось при проведении экспериментов представлен в табл. 1.

Массовая концентрация мисцеллы изменялась в диапазоне 20–95 % масс. Перегрев поверхности теплообмена (поверхности шара) при проведении экспериментов составлял от 5 до 45 °С относительно начальной температуры мисцеллы. Температура мисцеллы перед погружением в нее шара была близкой к температуре ее кипения для каждой заданной концентрации, но не превышала 120 °С.

2. Результаты экспериментальных исследований

На рис. 2 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости коэффициента теплоотдачи от перегрева поверхности теплообмена для мисцеллы подсолнечного масла. Анализируя полученные графически зависимости, можно сделать вывод, что коэффициент теплоотдачи существенно зависит от массовой концентрации масла в мисцелле и перегрева поверхности теплообмена. Коэффициент теплоотдачи при кипении мисцеллы уменьшается при снижении теплового напора, причем для малых концентраций мисцеллы он снижается в 3–4 раза, а для больших концентраций снижается в 1,5–2,5 раза. Также можно отметить, что коэффициент теплоотдачи существенно зависит и от концентрации мисцеллы: при больших тепловых напорах он изменяется примерно 4 раза, а при малых тепловых напорах — примерно в 1,5 раза. Коэффициент теплоотдачи при кипении мисцеллы 1100–1200 Вт/(м²·К) при массовых концентрациях 20–30% масс. масла в мисцелле, для концентраций около 50 % масс. коэффициент теплоотдачи не ниже 500–600 Вт/(м²·К), при перегревах стенки 30–40 К.

Дальнейшая обработка экспериментальных данных дала возможность получить математические зависимости для расчета коэффициента теплоотдачи мисцеллы под-

Таблица 1
Физико-химический показатель качества нерафинированного подсолнечного масла — жирнокислотный состав

Table 1
Physico-chemical indicator of the quality of unrefined sunflower oil — fatty acid composition

Название жирной кислоты	Условное обозначение	Подсолнечное масло линолевого типа, %
пальмитиновая	C16:0	6,1
пальмитолеиновая	C16:1	0,1
стеариновая	C18:0	3,0
олеиновая	C18:1	28,4
линолевая	C18:2	61,2
линоленовая	C18:3	0,1
арахиновая	C20:0	0,3
гондоиновая	C20:1	0,2
бегеновая	C22:0	0,6

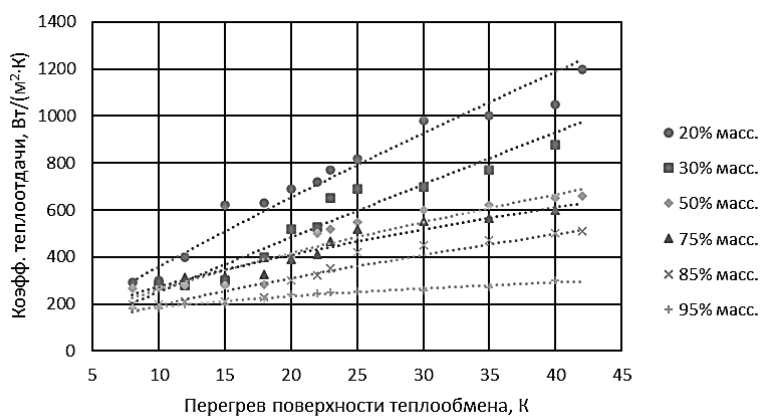


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи от перегрева поверхности теплообмена для мисцеллы подсолнечного масла
 Fig. 2. Dependency of the heat transfer coefficient on overheating of the heat exchange surface for sunflower oil miscella

Формулы для расчета коэффициента теплоотдачи мисцеллы подсолнечного масла

Таблица 2

Equations for calculating the heat transfer coefficient of sunflower oil miscella

Концентрация, % масс.	Формула*
20	$\alpha = 49,019^{0,86}; R^2 = 0,93$
30	$\alpha = 28,459^{0,94}; R^2 = 0,93$
50	$\alpha = 55,379^{0,67}; R^2 = 0,90$
75	$\alpha = 71,869^{0,58}; R^2 = 0,92$
85	$\alpha = 40,319^{0,68}; R^2 = 0,93$
95	$\alpha = 82,589^{0,34}; R^2 = 0,96$

* здесь ϑ — перегрев поверхности теплообмена относительно температуры жидкости в объеме, К;
 R^2 — величина достоверности аппроксимации

солнечного масла для концентраций мисцеллы соответствующих реальному технологическому процессу, которые представлены в табл. 2.

Заключение

Для обоснования способов управления технологическим процессом дистилляции мисцеллы необходимо знание влияния основных режимных параметров на интенсивность отгонки растворителя. На основе теоретических и экспериментальных исследований можно сделать вывод, что процесс кипения в гравитационно стекающей пленке мисцеллы по наружной поверхности обогреваемых труб имеет хорошие перспективы реализации в технологическом оборудовании для дистилляции. Предложены эмпирические формулы для расчета коэффициента теплоотдачи в зависимости от концентрации масла и перегрева поверхности относительно температуры жидкости.

Литература

References

- Zaitsev D. An experimental study of high heat flux removal by shear-driven liquid films / D. Zaitsev, E. Tkachenko, O Kabov // EPJ Web of Conferences. 2017. Vol. 159. Article 00054. DOI: 10.1051/epjconf/20171590005
- Федоров А. А., Кораблев В. А., Федоров А. В., Ковальский И. С., Волков С. М., Андреева А. Метод нагреваемой нити для измерения теплопроводности вязких жидкостей. // Вестник Международной академии холода. 2022. № 3. С. 66–73. DOI: 10.17586/1606-4313-2022-21-3-66-73
- Ключкин В. В. Принципы интенсификации тепло-и массообмена при дистилляции растворов масел в углеводородных растворителях / В. В. Ключкин, А. Ф. Залетнев, В. Ф. Жарко, А. В Федоров // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. 1995. № 4. С. 39–42.
- Ильченко Л. И. Особые свойства жидкостей в пленках и их влияние на рост паровых пузырей / Ильченко Л. И., Чайка В. Д. // Четвертая российская национальная конф. по теплообмену. М.: МЭИ. 2006. Т. 4. С. 133–136.
- Суслов В. А. Зависимость локальных коэффициентов теплоотдачи при кипении от параметров и структур двухфазных пенообразующих водных растворов // Теплоэнергетика. 2005. №. 8. С. 68–71.
- Zaitsev D. An experimental study of high heat flux removal by shear-driven liquid films / D. Zaitsev, E. Tkachenko, O Kabov. EPJ Web of Conferences. 2017. Vol. 159. Article 00054. doi: 10.1051/epjconf/20171590005
- Fedorov A. A., Korablev V. A., Fedorov A. V., Kovalsky I. S., Volkov S. M., Andreeva A. The use of transient hot wire method to determine thermal conductivity of viscous liquids. Journal of International Academy of Refrigeration. 2022. No 3. p. 66–73. DOI: 10.17586/1606-4313-2022-21-3-66-73. (in Russian)
- Klyuchkin V. V. Principles of intensification of heat and mass transfer during distillation of oil solutions in hydrocarbon solvents / V. V. Klyuchkin, A. F. Zaletnev, V. F. Zharko, A. V. Fedorov. Reports of the Russian Academy of Agricultural Sciences. 1995. No. 4. pp. 39–42. (in Russian)
- Ilchenko L. I. Special properties of liquids in films and their influence on the growth of steam bubbles / Ilchenko L. I., Chaika V. D. Fourth Russian National Conference on heat exchange. Moscow: MEI. 2006. Vol. 4. pp. 133–136. (in Russian)
- Suslov V. A. Dependence of local heat transfer coefficients at boiling on parameters and structures of two-phase foaming aqueous solutions. Thermal power engineering. 2005. No. 8. pp. 68–71. (in Russian)

6. Суслов В. А. Теплообмен при фазовых превращениях: учеб. пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2019. 114 с.
7. Суслов В. А. Выпаривание гравитационно стекающей пленки сульфатного шелока в вертикальных трубах выпарных аппаратов / В. А. Суслов, Г. В. Рижинашвили, В. Ю. Бойков // Энергетика и автоматизация в современном обществе: Материалы V Международной научно-практической конференции обучающихся и преподавателей, Санкт-Петербург, 20 мая 2022 г. СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. С. 159–165.
8. Гогонин И. И. Теплообмен при кипении жидкости в пленке, движущейся под действием силы тяжести. // Инженерно-физический журнал. 2010. Т. 83. № 4. С. 821–826.
9. Fujita T., Ueda T. Heat transfer to falling liquid films and film breakdown I (subcooled liquid films). // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1978. Vol. 21. no. 2. P. 97–108.
10. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. в 2 кн. / М.: Химия, 1981. 812 с.
11. Соколов В. Н., Доманский И. В. Газожидкостные реакторы. Л.: Машиностроение, 1976. 216 с.
12. Иवानяков С. В. Гидродинамика аппаратов со свободно стекающей пленкой жидкости: учеб.-метод. пособ. / С. В. Иवानяков, С. Б. Коньгин, Д. А. Крючков. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2007. 24 с.
13. Zaitsev D. An experimental study of high heat flux removal by shear-driven liquid films / D. Zaitsev, E. Tkachenko, O Kabov // EPJ Web of Conferences. 2017. Vol. 159. Article 00054. DOI: 10.1051/epjconf/201715900054
14. Баштовой В. Г., Рекс А. Г. Специальные течения жидкостей и газов. Минск: БНТУ, 2020. 44 с.
15. Фролов В. А. Процессы и аппараты химической технологии. СПб: Химиздат, 2003. 608 с.
16. Романков П. Г., Фролов В. Ф., Флисюк О. М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. СПб: Химиздат, 2009. 544 с.
17. Ткач Н. С. Теплообмен при кипении стекающей пленки нефтесодержащих эмульсий котельных / Н. С. Ткач, А. А. Ескин, Г. А. Захаров, К. В. Цыганкова // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2014. № 4–3. С. 126–135.
18. Лабунцов Д. А., Ягов В. В. Механика двухфазных систем: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. Москва: МЭИ, 2007. 383 с.
19. Гимбутис Г. Теплообмен при гравитационном течении пленки жидкости. Под ред. А. Жукаускаса. Вильнюс: Мокслас, 1988. 231 с.
20. Нигматулин Б. И. К обобщению опытных данных по теплоотдаче при течении жидких пленок вдоль твердых поверхностей / Б. И. Нигматулин, М. З. Горюнова, Ю. В. Васильев // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. № 5. С. 991–1001.
21. Павленко А. Н. Теплообмен и кризисные явления в стекающих пленках жидкости при испарении и кипении / А. Н. Павленко, Н. И. Печеркин, О. А. Володин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2016. 196 с.
22. Гогонин И. И. Зависимость теплообмена при кипении от свойств и геометрических параметров теплоотдающей стенки. // Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44. № 6. С. 918–925.
23. Гогонин И. И. Теплообмен при кипении жидкости в пленке, движущейся под действием силы тяжести. // Инженерно-физический журнал. 2010. Т. 83. № 4. С. 821–826.
24. Karlsson E. Heat transfer for falling film evaporation of black liquor up to very high Prandtl numbers / E. Karlsson, M. Gourdon,
6. Suslov V. A. Heat and mass transfer during phase transformations: textbook. stipend. St. Petersburg: HSE SPb GUP TD, 2019. 114 p. (in Russian)
7. Suslov V. A. Evaporation of gravitationally flowing film of sulfate liquor in vertical pipes of evaporating apparatus / V. A. Suslov, G. V. Rizhinashvili, V. Yu. Boikov. *Power engineering and automation in modern society: Materials of the V International scientific and Practical Conference of students and teachers*, St. Petersburg, May 20, 2022 St. Petersburg.: St. Petersburg-St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, 2022. pp. 159–165. (in Russian)
8. Gogonin I. I. Heat transfer during boiling of a liquid in a film moving under the influence of gravity. *Engineering and Physics Journal*. 2010. Vol. 83. No. 4. pp. 821–826. (in Russian)
9. Fujita T., Ueda T. Heat transfer to falling liquid films and film breakdown I (subcooled liquid films). *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1978. Vol. 21. no. 2. P. 97–108.
10. Gelperin N. I. Basic processes and devices of chemical technology. in 2 books / Moscow: Chemistry, 1981. 812 p. (in Russian)
11. Sokolov V. N., Domansky I. V. Gas-liquid reactors. Leningrad: Mashinostroenie, 1976. 216 p. (in Russian)
12. Ivanyakov S. V. Hydrodynamics of devices with a freely flowing liquid film: textbook method. manual / S. V. Ivankov, S. B. Konygin, D. A. Kryuchkov. Samara: Samara State Technical University. un-t, 2007. 24 p. (in Russian)
13. Zaitsev D. An experimental study of high heat flux removal by shear-driven liquid films / D. Zaitsev, E. Tkachenko, O Kabov. *EPJ Web of Conferences*. 2017. Vol. 159. Article 00054. DOI: 10.1051/epjconf/201715900054
14. Bashtovoy V. G., Rex A. G. Special flows of liquids and gases. Минск: BNTU, 2020. 44 p. (in Russian)
15. Frolov V. A. Processes and devices of chemical technology. Saint Petersburg: Himizdat, 2003. 608 p. (in Russian)
16. Romankov P. G., Frolov V. F., Flisyuk O. M. Methods of calculation of processes and devices of chemical technology. Saint Petersburg: Himizdat, 2009. 544 p. (in Russian)
17. Tkach N. S. Heat exchange during boiling of the flowing film of oil-containing emulsions of boiler houses / N. S. Tkach, A. A. Eskin, G. A. Zakharov, K. V. Tsygankova. *Mining information and analytical bulletin*. 2014. No. 4–3. pp. 126–135. (in Russian)
18. Labuntsov D. A., Yagov V. V. Mechanics of two-phase systems: a textbook. 2nd ed., reprint. and add. Moscow: MEI, 2007. 383 p. (in Russian)
19. Gimbutis G. Heat transfer during the gravitational flow of a liquid film. Edited by A. Zhukauskas. Vilnius: Mokslas, 1988. 231 p. (in Russian)
20. Nigmatulin B. I. To generalize experimental data on heat transfer during the flow of liquid films along solid surfaces / B. I. Nigmatulin, M. Z. Goryunova, Yu. V. Vasiliev. *Thermophysics of high temperatures*. 1981. Vol. 19. No. 5. pp. 991–1001. (in Russian)
21. Pavlenko A. N. Heat exchange and crisis phenomena in flowing liquid films during evaporation and boiling / A. N. Pavlenko, N. I. Pecherkin, O. A. Volodin. Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2016. 196 p. (in Russian)
22. Gogonin I. I. Dependence of heat transfer during boiling on the properties and geometric parameters of the heat-emitting wall. *Thermophysics of high temperatures*. 2006. Vol. 44. No. 6. pp. 918–925. (in Russian)
23. Gogonin I. I. Heat transfer during boiling of a liquid in a film moving under the action of gravity. *Engineering and Physics Journal*. 2010. Vol. 83. No. 4. pp. 821–826. (in Russian)
24. Karlsson E. Heat transfer for falling film evaporation of black liquor up to very high Prandtl numbers / E. Karlsson, M. Gour-

- L. Olausson, L. Vamling // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2013. vol. 65. p. 907–918.
25. Åkesjö A. Hydrodynamics and heat transfer in vertical falling films with smooth and modified heat-transfer surfaces — an experimental and numerical investigation: thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Gothenburg (Sweden), 2018. 89 p.
 26. Yue Y. Experimental research on falling film flow and heat transfer characteristics outside the vertical tube / Y. Yue, J. Yang, L. Xiaoqiong, S. Yanchang, Y. Zhang, Z. Zhang // *Applied Thermal Engineering*. 2021. Vol. 199. Article 117592. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117592
 27. Федоров А. В., Баранов И. В., Волков С. М., Тагиев Ш. К., Ефимов А. В., Романов Н. Н., Федоров А. А., Симонова М. А. Экспериментальные исследования интенсивности теплообмена в вязких многокомпонентных многофазных средах // *Вестник Международной академии холода*. 2020. № 4. С. 91–99. DOI: 10.17586/1606-4313-2020-19-4-91-99
 28. Лексин М. А. Экспериментальное исследование теплоотдачи в условиях интенсивного охлаждения металлического шара / М. А. Лексин, В. В. Ягов, А. Н. Варава // *Вестник Московского энергетического института*. 2009. № 2. С. 28–34.
 29. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи. 2-е изд., доп. М.: Энергия, 1977. 343 с.
 30. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. 5-е изд., доп. М.: Атомиздат, 1979. 415 с.
 31. Гогонин И. И. Теплообмен при пузырьковом кипении. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения Российской акад. наук, 2018. 225 с.
- don, L. Olausson, L. Vamling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2013. vol. 65. p. 907–918.
25. Åkesjö A. Hydrodynamics and heat transfer in vertical falling films with smooth and modified heat-transfer surfaces — an experimental and numerical investigation: thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Gothenburg (Sweden), 2018. 89 p.
 26. Yue Y. Experimental research on falling film flow and heat transfer characteristics outside the vertical tube / Y. Yue, J. Yang, L. Xiaoqiong, S. Yanchang, Y. Zhang, Z. Zhang. *Applied Thermal Engineering*. 2021. Vol. 199. Article 117592. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2021.117592
 27. Fedorov A. V., Baranov I. V., Volkov S. M., Tagiev Sh. K., Efimov A. V., Romanov N. N., Fedorov A. A., Simonova M. A. Experimental studies on the intensity of heat transfer in organic viscous media. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2020. No 4. p. 91–99. DOI: 10.17586/1606-4313-2020-19-4-91-99. (in Russian)
 28. Leksin M. A. Experimental study of heat transfer in conditions of intensive cooling of a metal ball / M. A. Leksin, V. V. Yagov, A. N. Varava. *Bulletin of the Moscow Power Engineering Institute*. 2009. No. 2. pp. 28–34. (in Russian)
 29. Mikheev M. A., Mikheeva I. M. Fundamentals of heat transfer. 2nd ed., add. M.: Energiya, 1977. 343 p. (in Russian)
 30. Kutateladze S. S. Fundamentals of the theory of heat transfer. 5th ed., add. M.: Atomizdat, 1979. 415 p. (in Russian)
 31. Gogonin I. I. Heat transfer at bubble boiling. Novosibirsk: Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2018. 225 p. (in Russian)

Сведения об авторах

Волков Сергей Михайлович

К. х. н., старший научный сотрудник ВНИИЖиров, 191119, Санкт-Петербург, ул. Черныховского, 10, volkovsm@vniig.org, ORCID ID 0000-0002-6814-6140

Федоров Александр Валентинович

Д. т. н., доцент факультета биотехнологий Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, ВНИИЖиров, 191119, Санкт-Петербург, ул. Черныховского, 10, afedorov@itmo.ru, ORCID ID 0000-0003-0030-3848

Федоров Алексей Александрович

Аспирант факультета биотехнологий Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, aafedorov@itmo.ru, ORCID ID 0000-0003-3860-7708

Нугманов Альберт Хамед-Харисович

Д. т. н., профессор кафедры технологии хранения и переработки плодоовощной и растениеводческой продукции, Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К. А. Тимирязева, 127434, Москва, ул. Тимирязевская, 49, nugmanov@rgau-msha.ru. ORCID 0000-0002-4093-9982

Романов Николай Николаевич

К. т. н., доцент Санкт-Петербургского университета государственной противопожарной службы МЧС России, 191245, Санкт-Петербург, Московский пр. 149, nik57nik@mail.ru, ORCID ID 0000-0001-8254-9424

Information about authors

Volkov Sergey M.

Ph. D., Senior researcher of All-Russian Research Institute of Fats, Russia, 191002, St. Petersburg, Chernyakhovsky St. 10, volkovsm@vniig.org, ORCID ID 0000-0002-6814-6140

Fedorov Alexander V.

D. Sc., Associate Professor of the Faculty of Biotechnology of ITMO University, Russia, 191002, St. Petersburg, Lomonosova St. 9, All-Russian Research Institute of Fats, Russia, St. Petersburg, afedorov@itmo.ru, ORCID ID 0000-0003-0030-3848

Fedorov Aleksey A.

Postgraduate student of the Faculty of Biotechnology of ITMO University, Russia, 191002, St. Petersburg, Lomonosova St. 9, alex2829735@yandex.ru, ORCID ID 0000-0003-3860-7708

Nugmanov Albert H.-H.

D. Sc., Professor of the Department of Technology of storage and processing of fruit and vegetable and plant products, Russian State Agrarian University — Moscow Timiryazev Agricultural Academy, 49 Timiryazevskaya str., Moscow, 127434, Russia, albert909@yandex.ru. ORCID 0000-0002-4093-9982

Romanov Nikolay N.

Ph. D., Associate Professor of the Saint-Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, Russia, 191245, St. Petersburg, Moskovsky Pr. 149, nik57nik@mail.ru, ORCID ID 0000-0001-8254-9424

