

УДК 536.423.4

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС ПРИ АБСОРБЦИИ ПАРА НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ РАСТВОРА

В. Е. Накоряков, Н. С. Буфетов, Н. И. Григорьева, Р. А. Дехтярь

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

На основе простых моделей неизотермической абсорбции для случаев малых и больших времен проанализировано влияние тепловыделения и теплоотвода на интенсивность абсорбции пара неподвижным слоем раствора. Рассматриваются модели с учетом и без учета перемещения межфазной границы. Представлены результаты экспериментального исследования абсорбции водяного пара неподвижным слоем водного раствора LiBr. Приведены зависимости от времени температуры на разных уровнях слоя и массы абсорбируемого вещества, а также профили температуры и концентрации в различные моменты времени. Проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

Ключевые слова: абсорбция, тепломассоперенос, диффузия, раствор, концентрация, температура.

Введение. Абсорбция пара растворами солей, сопровождающаяся выделением значительного количества тепла, широко используется в тепловых насосах и абсорбционных холодильных машинах. Чаще всего процесс абсорбции осуществляется на пленках раствора, стекающих по поверхностям, через которые отводится выделившееся при абсорбции тепло. Поэтому большинство работ посвящено исследованию именно пленочной абсорбции. Так, в [1–4] на основе простых моделей неизотермической пленочной абсорбции получены точные аналитические решения, в том числе автомодельные [2, 4], в [5–9] приведены результаты численных решений. Экспериментальные исследования пленочной абсорбции, а также сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными представлены в работах [10, 11].

Современные требования, предъявляемые при создании высокоэффективных аппаратов, обуславливают необходимость поиска новых способов интенсификации процессов переноса в абсорберах. Одним из них является введение в раствор поверхностно-активных добавок, в результате чего возникает мелкомасштабная поверхностная конвекция и как следствие интенсифицируется перенос теплоты и массы. Однако в экспериментах по исследованию влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на интенсивность пленочной абсорбции трудно определить вклады в тепломассоперенос основного течения и конвекции из-за градиента поверхностного натяжения. В этом случае представляет интерес исследование абсорбции пара неподвижным слоем раствора, когда исключается вынужденное течение [12]. При этом теоретические и экспериментальные данные по локальным характеристикам тепломассопереноса при абсорбции в отсутствие ПАВ могут служить эталоном при сравнении с результатами, полученными при наличии в растворе ПАВ. В [12] такое сравнение проведено только для одной интегральной характеристики (изменения массы

абсорбируемого вещества во времени). Исследование абсорбции пара неподвижным слоем раствора представляет интерес также потому, что в этом случае можно учесть вклад каждого фактора, влияющего на тепломассоперенос: тепловыделения, перемещения межфазной границы, отвода тепла через стенку, а также присутствия в растворе ПАВ. При учете всех факторов, за исключением влияния ПАВ, при некоторых дополнительных предположениях можно получить простые аналитические решения [13, 14], удобные для анализа и сравнения с экспериментальными данными. Кроме того, в случае абсорбции неподвижным слоем жидкости в эксперименте можно создать условия, наиболее близкие к предположениям теоретических моделей.

Модель неизотермической абсорбции. Задача о тепломассопереносе в бинарном растворе рассматривается в рамках следующих предположений, которые, в частности, справедливы для систем, используемых в абсорбционных тепловых насосах и холодильных машинах. В течение всего процесса абсорбции плотность раствора, а также параметры, характеризующие теплофизические свойства, и коэффициенты переноса остаются постоянными. Давление пара в процессе абсорбции не меняется. Теплота абсорбции выделяется на границе раздела фаз и расходуется только на нагрев жидкой фазы (раствора). Температура донной поверхности T_w поддерживается постоянной и в общем случае может отличаться от начальной температуры раствора T_0 . Раствор состоит из двух компонентов, один из которых абсорбируется из газовой среды, находящейся в контакте с раствором, а второй не расходуется и не добавляется в раствор. Таким образом, межфазная граница непроницаема для второго компонента раствора и перемещается со скоростью $V(t)$.

На границе раздела фаз имеет место равновесие двухфазной системы пар — раствор, которое при постоянном давлении в случае бинарного раствора описывается зависимостью концентрации абсорбируемого вещества от температуры $C = f(T)$. Для небольших диапазонов концентрации и температуры эту зависимость можно аппроксимировать линейной функцией $C_i = k_1 - k_2 T_i$, в которой коэффициенты k_1 и k_2 зависят от давления.

Выделение тепла при абсорбции приводит к изменению со временем равновесной температуры на границе раздела фаз и как следствие к изменению концентрации в соответствии с условием равновесия. Таким образом, точка с координатами (C_i, T_i) перемещается по линии равновесия. В каждый момент времени, включая начальный, положение этой точки заранее неизвестно.

В соответствии с перечисленными выше предположениями тепломассоперенос в слое раствора описывается уравнениями сохранения энергии и массы, которые удобно представить в системе координат, связанной с движущейся границей:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Начальные условия:

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad C = C_0,$$

условия на межфазной границе:

$$x = 0: \quad C_i = f(T_i), \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = r_a m_a, \quad (1)$$

граничные условия на донной поверхности:

$$x = \delta(t): \quad T = T_w, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0.$$

Здесь $V(t) = -(D/(1-C_i))\partial C/\partial x (x=0)$ — скорость перемещения границы, определяемая условием непроницаемости межфазной поверхности для второго компонента раствора $m_b = (1-C_i)\rho V - \rho D \partial(1-C)/\partial x = 0$; m_a — плотность потока массы абсорбируемого вещества:

$$m_a = C_i \rho V - \rho D \frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{\rho D}{1-C_i} \frac{\partial C}{\partial x},$$

t — время; δ — толщина слоя; a — температуропроводность; D — коэффициент диффузии; λ — теплопроводность; ρ — плотность раствора; r_a — теплота абсорбции.

Решение для малых времен. В [13, 14] рассматривается процесс абсорбции в интервале времени, когда теплоотвод через дно слоя не влияет на изменение температуры вблизи межфазной границы, т. е. когда тепловой пограничный слой, формирующийся от границы раздела фаз, еще не сомкнулся с тепловым пограничным слоем вблизи твердой стенки (дна слоя). Кроме того, рассматриваются системы, для которых число Льюиса $Le = D/a$ много меньше единицы, т. е. толщина диффузионного пограничного слоя мала (много меньше толщины теплового слоя). Таким образом, рассматриваются или малые времена, или достаточно толстые слои раствора. В этом случае систему уравнений и граничные условия можно записать в безразмерной форме с использованием автомодельной переменной $\xi = x/(2\sqrt{at})$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\theta}{d\xi^2} + 2\left(\xi + \frac{\sqrt{LeDt}}{1 - C_i} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}\right) \frac{d\theta}{d\xi} = 0, \quad Le \frac{d^2\gamma}{d\xi^2} + 2\left(\xi + \frac{\sqrt{LeDt}}{1 - C_i} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}\right) \frac{d\gamma}{d\xi} = 0, \\ \xi \rightarrow \infty: \quad \theta = 0, \quad \gamma = 0; \\ \xi = 0: \quad \gamma_i = F(\theta_i); \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{d\theta}{d\xi} = KLe \frac{C_e - C_0}{1 - \gamma_i(C_e - C_0) - C_0} \frac{d\gamma}{d\xi}. \quad (3)$$

Здесь $\theta = (T - T_0)/(T_e - T_0)$; $K = r_a/[C_p(T_e - T_0)]$; $Le = D/a$; $\gamma = (C - C_0)/(C_e - C_0)$; C_e — равновесная концентрация, соответствующая начальной температуре ($C_e = f(T_0)$); T_e — равновесная температура, соответствующая начальной концентрации ($C_0 = f(T_e)$); C_p — удельная теплоемкость.

Поля температур и концентраций принимают вид

$$\theta = \frac{\theta_i[1 - \operatorname{erf}(\xi + B)]}{1 - \operatorname{erf}(B)}, \quad \gamma = \frac{\gamma_i[1 - \operatorname{erf}((\xi + B)/\sqrt{Le})]}{1 - \operatorname{erf}(B/\sqrt{Le})}, \quad (4)$$

где $B = (\sqrt{LeDt}/(1 - C_i)) \partial C/\partial x|_{x=0}$. Константы γ_i, θ_i, B , не зависящие от t , определяются системой уравнений (2)–(4).

Если условие равновесия аппроксимировать линейной функцией $C_i = k_1 - k_2 T_i$ с угловым коэффициентом $k_2 = (C_e - C_0)/(T_e - T_0)$, то соотношение (2) примет вид $\theta_i + \gamma_i = 1$, а константу B можно найти из уравнения

$$B = -\frac{\sqrt{Le}(C_e - C_0)\gamma_i \exp(-B^2/Le)}{\sqrt{\pi}[1 - \gamma_i(C_e - C_0) - C_0][1 - \operatorname{erf}(B/\sqrt{Le})]},$$

в котором безразмерная концентрация на межфазной границе также выражается через константу B :

$$\gamma_i = 1 + KB(1 - \operatorname{erf}(B))\sqrt{\pi} \exp(B^2).$$

Таким образом, величина B легко определяется итерациями.

Плотность потока массы на поверхности слоя вычисляется по формуле

$$m_a = \frac{\rho\sqrt{D}(C_e - C_0)}{\sqrt{\pi t}} \frac{\gamma_i}{1 - \gamma_i(C_e - C_0) - C_0} \frac{\exp(-B^2/Le)}{1 - \operatorname{erf}(B/\sqrt{Le})}. \quad (5)$$

Сравнение (5) с аналогичной формулой для изотермической абсорбции [14] показывает, что тепловыделение и перемещение межфазной границы учитываются двумя последними множителями.

Абсорбция с теплоотводом в случае больших времен. Если температура донной границы слоя T_w поддерживается постоянной (меньшей или равной температуре исходного раствора T_0), то со временем влияние холодной стенки распространяется вплоть до межфазной поверхности и профиль температуры становится близким к линейному. Такая задача без учета перемещения межфазной границы рассматривалась в [14]. В настоящей работе не учитывается перемещение межфазной границы в уравнении диффузии и сохраняется конвективная составляющая потока массы в граничном условии (1). В этом случае

$$\theta = \theta_i - (\theta_0 + \theta_i)\eta, \quad \eta = \frac{x}{\delta}, \quad \theta_0 = \frac{T_0 - T_w}{T_e - T_0}, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \text{Le} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \eta^2}, \quad \tau = \frac{at}{\delta^2}. \quad (6)$$

Здесь время отсчитывается с момента τ_0 , когда профиль температуры можно считать линейным.

На межфазной границе неизвестные значения температуры и концентрации связаны условием равновесия и баланса тепла:

$$\eta = 0, \quad \gamma = \gamma_i(\tau), \quad \theta = \theta_i(\tau), \quad \theta_i + \gamma_i = 1, \\ \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{K \text{Le} (C_e - C_0)}{1 - \gamma_i (C_e - C_0) - C_0} \frac{\partial \gamma}{\partial \eta}.$$

Если предположить, что γ_i медленно убывает со временем и в начальный момент времени равно γ_{i0} (безразмерной концентрации на межфазной поверхности при малых временах), то для оценок можно воспользоваться решением, полученным в [14] в отсутствие перемещения межфазной границы. Тогда

$$\gamma_i = 1 + \theta_0 - (1 - \gamma_{i0} + \theta_0) \exp(p\tau)(1 - \text{erf}(\sqrt{p\tau})), \quad \theta_i = 1 - \gamma_i, \quad (7)$$

где $p = [1 - \gamma_{i0}(C_e - C_0) - C_0]^2 / [K^2 \text{Le} (C_e - C_0)^2]$, причем на каждом последующем шаге по времени в качестве γ_{i0} можно использовать значение γ_i , вычисленное на предыдущем шаге.

Для плотности потока массы через поверхность слоя также получается простая формула

$$m_a = - \frac{\rho D}{1 - C_i} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\rho D}{\delta K \text{Le}} (1 - \gamma_{i0} + \theta_0) \exp(p\tau)(1 - \text{erf}(\sqrt{p\tau})).$$

Приведенные выше аналитические зависимости для малых и больших времен могут использоваться для оценки влияния тепловыделения и теплоотвода на интенсивность абсорбции, при анализе экспериментальных результатов, а также для тестирования численных расчетов и сопоставления с экспериментальными данными, полученными в более сложных условиях (например, в присутствии в растворе ПАВ).

Экспериментальная установка. Экспериментальные исследования проводились на установке, состоящей из абсорбера и генератора пара, соединенных трубопроводом с быстродействующим клапаном. Схема установки приведена на рис. 1.

В качестве абсорбента использовался водный раствор бромистого лития (LiBr), а в качестве поглощаемого газа — водяной пар. Эта система обычно используется в абсорбционных тепловых насосах и холодильных машинах. Теплофизические и другие ее свойства достаточно хорошо исследованы и описаны в [15].

Абсорбер представлял собой цилиндрический сосуд диаметром 165 мм и высотой 87 мм, выполненный из нержавеющей стали, с боковым смотровым окном для визуального контроля и измерений уровня слоя. Толщина боковых стенок абсорбера 1,5 мм, толщина дна 6 мм. Пять термопар в защитных кожухах в виде трубок-капилляров диаметром

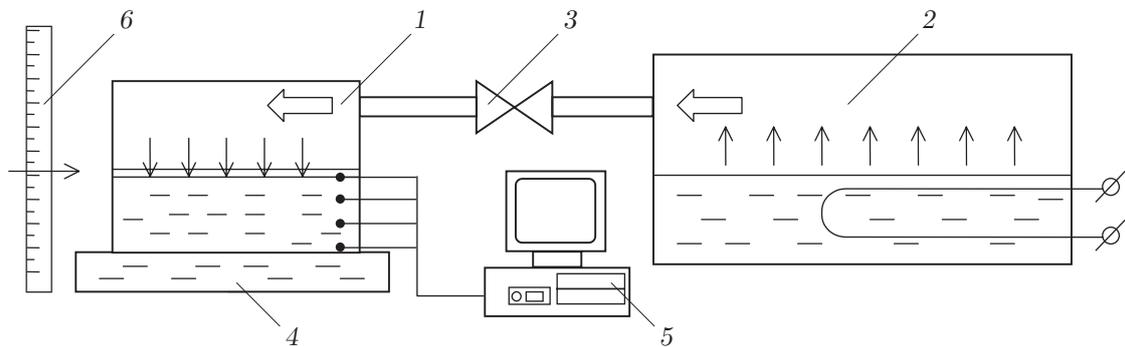


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — абсорбер, 2 — парогенератор, 3 — клапан, 4 — водяной термостат, 5 — компьютер, 6 — катетометр

1 мм вводились через боковые стенки по радиусу в слой абсорбента и располагались в горизонтальной плоскости со смещением относительно друг друга 36° с шагом по высоте 5 мм. Длина горизонтальной части термопар внутри сосуда составляла 65 мм. Нижний капилляр располагался около дна, касаясь его, верхний — на высоте 20 мм.

Термопары изготавливались из медной и константановой проволоки диаметром 0,16 и 0,1 мм соответственно. Градуировка каждой термопары позволяла измерять температуру с погрешностью не более $0,1^\circ\text{C}$. При ступенчатом изменении температуры показания термопар достигали постоянных значений за время не более 3 с.

Тепловой поток в дно абсорбера определялся по показаниям дифференциальных термопар, спаи которых находились на расстоянии 0,5 и 5 мм от донной поверхности. Для получения распределения концентрации раствора в слое отбор проб проводился с разных уровней слоя. Пробоотборниками служили трубки диаметром 2 мм с заглушенными торцами и просверленными на боковой поверхности отверстиями диаметром 0,8 мм. Трубки располагались так, чтобы отбор раствора осуществлялся с заданного уровня, а пробозаборные отверстия были направлены вверх. Такое расположение обеспечивало наименьшее перемешивание нижних слоев при послойном сливе раствора.

Генератором пара служил сосуд объемом около 20 л, на дне которого были размещены нагреватели для выпаривания воды из раствора LiBr. За счет компьютерного управления источником питания давление в системе поддерживалось постоянным с точностью до ± 5 Па (что контролировалось датчиком давления типа “Метран”). Это позволяло использовать генератор пара в качестве баростата.

Методика эксперимента. В абсорбер заливался концентрированный раствор LiBr массой $(0,855 \pm 0,025)$ кг, так чтобы защитный кожух верхней термопары был покрыт слоем толщиной $0,2 \div 0,5$ мм. До начала эксперимента абсорбер накрывался специальным колпаком из полиэтиленовой пленки и все пространство под ним термостатировалось. Для этого использовался электронагреватель с вентилятором и датчиком температуры, управление которыми осуществлялось с помощью компьютера. Длительное термостатирование (в течение не менее 12 ч) обеспечивало постоянную температуру в слое и отсутствие конвективных потоков в жидкости перед началом эксперимента. Дно термостатировалось потоком охлаждающей воды, поступающей из водяного термостата (рис. 1).

Для удаления неабсорбируемых примесей, скапливающихся в результате десорбции с металлических, резиновых и других поверхностей абсорбера и генератора, в течение всего эксперимента проводилось вакуумирование через капиллярную трубку диаметром $d = 1$ мм.

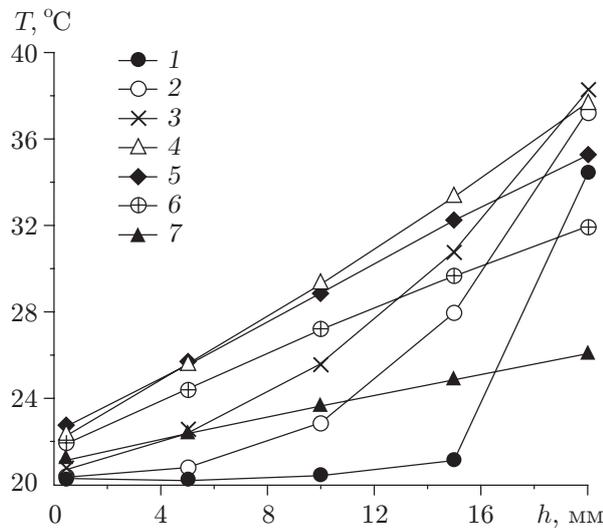


Рис. 2

Рис. 2. Профили температуры в различные моменты времени:

1 — $t = 27$ с; 2 — $t = 202$ с; 3 — $t = 409$ с; 4 — $t = 1490$ с; 5 — $t = 4020$ с; 6 — $t = 9910$ с;
7 — $t = 56265$ с

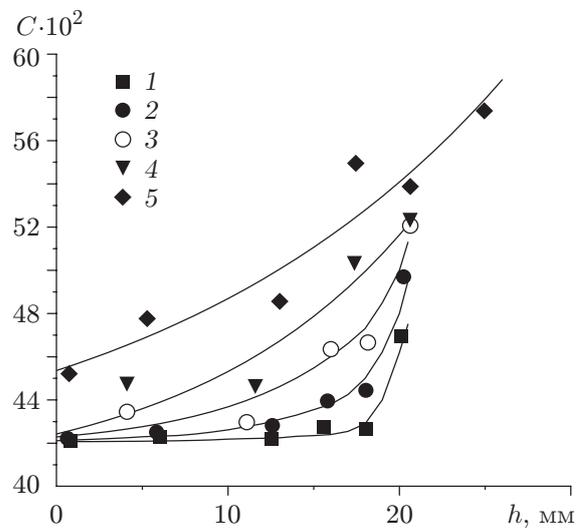


Рис. 3

Рис. 3. Профили концентрации в различные моменты времени:

1 — $t = 980$ с; 2 — $t = 3670$ с; 3 — $t = 7465$ с; 4 — $t = 18230$ с; 5 — $t = 56250$ с

После открытия клапана на трубопроводе, соединяющем абсорбер и генератор, водяной пар поступал в абсорбер. Обычно через 0,8 с происходило выравнивание давлений.

В ходе эксперимента проверялся баланс теплоты с учетом теплоты, выделяющейся при абсорбции, нагрева раствора и теплоты, отведенной через дно. В течение 7 ч баланс выполняется достаточно точно, но в дальнейшем уменьшение перепада температуры на дне до значений, сопоставимых с погрешностью измерений, и неучет отвода тепла через боковую стенку приводят к нарушению баланса.

В эксперименте измерялись распределение температуры по толщине слоя, перепад температуры в днище абсорбера, а также давление в абсорбере. Информация вводилась в компьютер (рис. 1). Уровень слоя измерялся катетометром с погрешностью 0,01 мм.

Эксперимент заканчивался путем закрытия клапана, затем прекращалась откачка газа, и в абсорбер впускался атмосферный воздух. Далее проводился послойный слив раствора и определялись средняя плотность и температура каждой пробы и всего раствора. При этом использовалась зависимость концентрации от плотности и температуры [15].

Для получения данных об изменении профиля концентрации во времени проведено 10 экспериментов, различавшихся только продолжительностью (от 15 мин до 15,5 ч).

Результаты экспериментов. Теплофизические свойства раствора и условия эксперимента характеризуются следующими данными: $a = 1,3 \cdot 10^{-7}$ м²/с, $D = 1,27 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $C_p = 1980$ Дж/(кг · °С), $\mu = 6,94 \cdot 10^{-3}$ кг/(м · с), $\lambda = 0,415$ Вт/(м · °С), $\rho = 1680$ кг/м³, $r_a = 2,725 \cdot 10^6$ Дж/кг, $P = 1970$ Па, $T_0 = 20,4$ °С, $C_0 = 0,42$.

На рис. 2 показаны экспериментально измеренные профили температуры в различные моменты времени. Видно, что при $t < 800$ с температура вблизи свободной поверхности слоя мало меняется со временем, что соответствует теоретическим выводам, согласно которым при малых временах равновесная температура на межфазной границе, а следовательно, и концентрация остаются постоянными. Точное значение температуры поверхности не измерялось, так как верхняя термopара располагалась на расстоянии 20 мм от дна,

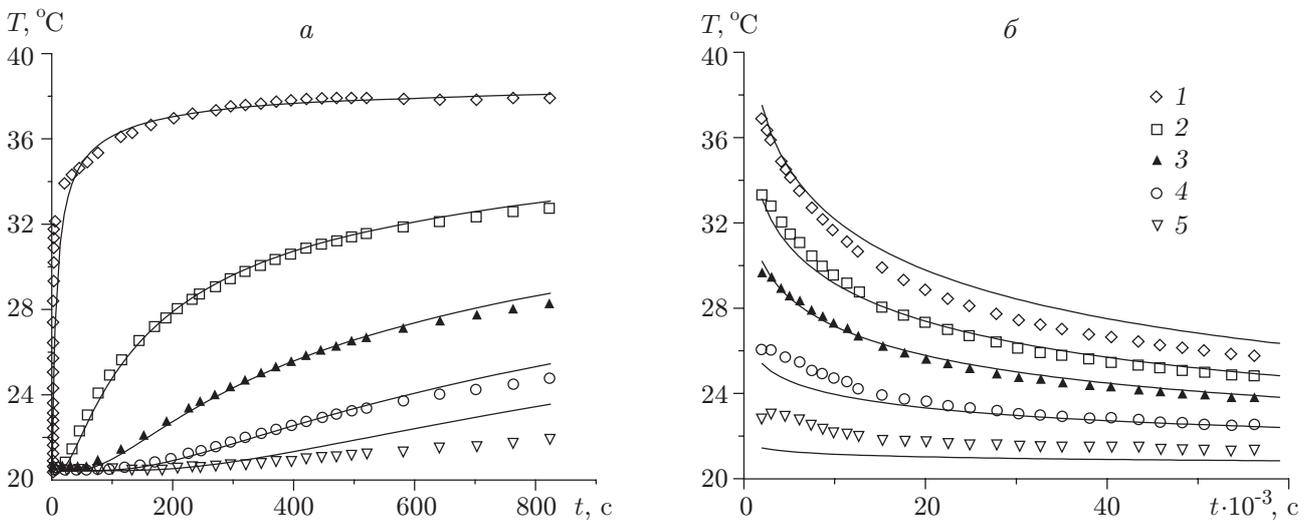


Рис. 4. Зависимость температуры от времени на разных расстояниях от дна при малых (а) и больших (б) временах:
 1 — $h = 20$ мм; 2 — $h = 15$ мм; 3 — $h = 10$ мм; 4 — $h = 5$ мм; 5 — $h = 0,5$ мм; точки — экспериментальные данные, линии — результаты расчетов

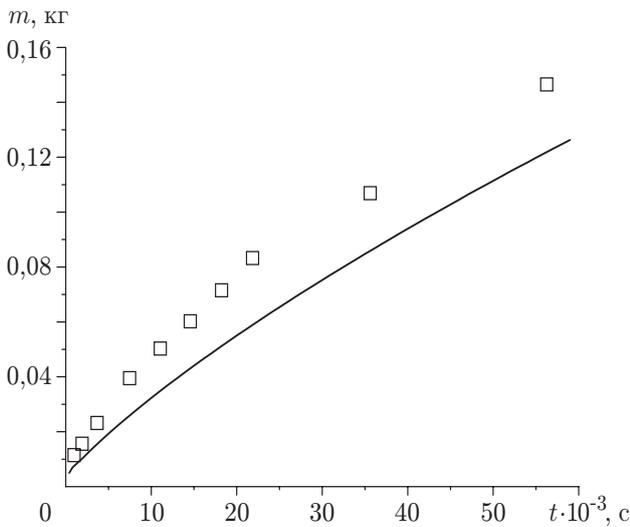


Рис. 5. Зависимость массы абсорбируемого вещества от времени:
 точки — экспериментальные данные, линии — результаты расчетов

в то время как высота слоя со временем увеличивалась. При больших временах профиль температуры становится линейным, а температура поверхности падает.

Измеренные профили концентрации представлены на рис. 3. На рис. 4 приведены зависимости температуры от времени на различных уровнях слоя жидкости в сравнении с решениями, полученными для малых и больших времен (см. формулы (4), (6), (7)). При малых значениях t для описания состояния равновесия на межфазной границе использовалась квадратичная зависимость концентрации от температуры. Сравнение показывает, что при малых t достигается наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных результатов.

Изменение массы абсорбируемого вещества со временем показано на рис. 5. Расчетные значения на $15 \div 20$ % меньше измеренных, что можно объяснить как несовершенством модели (особенно при больших значениях t) и недостаточной точностью измерений, так и возможным несоответствием условий проведения эксперимента и предположений, положенных в основу моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Накоряков В. Е., Григорьева Н. И.** Точное решение задачи о совместном тепломассопереносе при пленочной абсорбции // Инж.-физ. журн. 1977. Т. 33, № 5. С. 893–896.
2. **Накоряков В. Е., Григорьева Н. И.** Расчет тепломассообмена при неизотермической абсорбции на начальном участке стекающей пленки // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14, № 4. С. 483–488.
3. **Grossman G.** Simultaneous heat and mass transfer in film absorption under laminar flow // Intern. J. Heat Mass Transfer. 1983. V. 26, N 3. P. 357–371.
4. **Накоряков В. Е., Григорьева Н. И.** Тепломассообмен при пленочной абсорбции с изменением объема жидкой фазы // Теорет. основы хим. технологии. 1995. Т. 29, № 3. С. 242–248.
5. **Le Goff H., Ramadane A., Le Goff P.** Modelisation des transferts couples de matiere et de chaleur dans l'absorption gaz-liquide en film ruisselant laminaire // Intern. J. Heat Mass Transfer. 1985. V. 28, N 11. P. 2005–2017.
6. **Van der Wekken B. J. C., Wassenaar R. H., Segal A.** Finite element method solution of simultaneous two-dimensional heat and mass transfer in laminar film flow // Wärme- und Stoffübertrag. 1988. N 22. S. 347–354.
7. **Conlisk A. T.** Analytical solutions for the heat and mass transfer in a falling film absorber // Chem. Engng Sci. 1995. V. 50, N 4. P. 651–660.
8. **Brauner N., Maron D. M., Meyerson H.** Coupled heat condensation and mass absorption with comparable concentrations of absorbate and absorbent // Intern. J. Heat Mass Transfer. 1989. V. 32, N 10. P. 1897–1906.
9. **Yang R., Wood B. D.** A numerical modeling of an absorption process on a liquid falling film // Solar Energy. 1992. V. 48, N 3. P. 195–198.
10. **Накоряков В. Е., Бурдуков А. П., Буфетов Н. С. и др.** Экспериментальное исследование неизотермической абсорбции стекающей пленкой жидкости // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14, № 5. С. 755–758.
11. **Cosenza F., Vliet G. C.** Absorption in falling water/LiBr films on horizontal tubes // Amer. Soc. Heat. Refrigerat. Air-Condition. Engrs Trans. 1990. V. 96, pt 1.
12. **Daiguji H., Hihara E., Saito T.** Mechanism of absorption enhancement by surfactant // Intern. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40, N 8. P. 1743–1752.
13. **Chang S. H., Toor H. L.** Gas absorption accompanied by a large heat effect and volume change of the liquid phase // AIChE J. 1964. V. 10, N 3. P. 398–402.
14. **Nakoryakov V. E., Grigorieva N. I.** Vapor absorption stagnant layer of solution // J. Engng Thermophys. 2002. V. 11, N 1. P. 115–127.
15. **Lover H.** Thermodynamischen und physikalische Eigenschaften der wassrigen Lithiumbromid Lösung; Diss. Karlsruhe, 1960.

Поступила в редакцию 18/IX 2002 г.