

УДК 536.423.4

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ПАВ НА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКУЮ АБСОРБЦИЮ

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

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

Представлены результаты экспериментального исследования абсорбции водяного пара неподвижным слоем водного раствора LiBr с добавлением октанола в качестве поверхностно-активного вещества. Приведены зависимости от времени температуры на разных уровнях слоя и массы абсорбируемого вещества, а также профили температуры и концентрации в различные моменты времени. При сравнении полученных результатов с данными экспериментов без применения поверхностно-активных добавок отмечено интенсифицирующее воздействие октанола на процесс абсорбции и увеличение температуры поверхностного слоя в начальный период процесса абсорбции.

**Ключевые слова:** абсорбция, тепломассоперенос, диффузия, раствор, поверхностно-активное вещество.

**Введение.** Интенсификация тепломассопереноса в современных технологических процессах, использующих явление абсорбции, является важной задачей при разработке тепломассообменной аппаратуры для получения продуктов химического производства, а также выработки холода или тепла при помощи абсорбционных тепловых насосов. Кроме конструктивных способов интенсификации существуют способы, связанные с добавками веществ, не влияющих на конечный продукт. Так, в энергетике в последнее время обещает быть перспективным применение поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ, ускоряющих абсорбцию, используются различные соединения, в том числе высокомолекулярные спирты. В настоящее время для системы водный раствор бромистого лития (LiBr) — вода максимально интенсифицирующим ПАВом считается *n*-октанол. При изучении его воздействия авторы работ [1, 2] наблюдали образование конвекции Марангони (при абсорбции водяных паров водным раствором LiBr), причиной возникновения которой, по их мнению, были островки (микрокапли) ПАВ на поверхности абсорбента. Изучение массопереноса, выполненное в [3] измерением изменения массы абсорбируемого вещества в результате абсорбции, констатирует интенсифицирующее воздействие ПАВ в ограниченный начальный период процесса. Наблюдения за поверхностью раствора с помощью инфракрасной камеры [4] фиксируют появление и развитие температурной неоднородности в виде ячеек уже в первые 10 секунд.

Во всех этих работах делается попытка понять механизм возникновения конвекции Марангони при абсорбции, однако полученных в них данных недостаточно для более полного описания процесса абсорбции, сопровождающегося значительным выделением тепла

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-02-16393), Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант № 523.2003.1) и в рамках Интеграционного проекта № 133 (2003 г.) СО РАН.

на границе раздела фаз. Модели совместного теплопереноса, предложенные в [5, 6], не учитывают механизма, приводящего к возникновению конвективных потоков. Сравнение этих моделей с данными комплексного экспериментального исследования абсорбции паров воды водным раствором LiBr без добавления ПАВа [7, 8] дает отличие только при больших временах абсорбции (не более 20 %). По переносу теплоты наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных по моделям результатов (температурные профили восстанавливаются с точностью до десятых долей градуса).

**$P-T-\xi$ -зависимость.** Для этих моделей требуется точная информация о равновесных значениях концентрации, температуры и давления. Поэтому возникает необходимость исследовать влияние малых добавок ПАВ на  $P-T-\xi$ -зависимость.

Такие исследования были проведены относительным статическим методом [9]. Главной частью экспериментальной установки служили два пьезометра, помещенные в термостат. В один из пьезометров заливался раствор бромистого лития, в другой — тот же раствор, но с добавлением ПАВ.

Пьезометры представляли собой стеклянные цилиндрические колбы объемом около 80 см<sup>3</sup>, которые соединялись с разными плечами дифференциального датчика давления. Для контроля за температурой растворов в них вводились термодпары, помещенные в капиллярные трубки диаметром 1,3 мм, изготовленные из нержавеющей стали для защиты от неблагоприятного воздействия раствора LiBr на материал термодпары. Индивидуальная градуировка термодпар позволяла измерять температуру с погрешностью  $\pm 0,1$  °С. Вся система вакуумировалась насосом.

Для измерения разности давлений пара над раствором бромистого лития использовался низкопределный датчик разности давлений “Сапфир 22-МТ” (модель 2420) с основной допустимой погрешностью, не превышающей 0,5 % предела измерений (2,5 кПа), т. е.  $\pm 12$  Па. Показания термодпар и датчика давления регистрировались персональным компьютером в комплекте с платой 12-разрядного аналого-цифрового преобразователя.

Температура воды в термостате, управляемом с помощью персонального компьютера, поддерживалась в заданном диапазоне, как показал эксперимент, с погрешностью  $\pm 0,05$  °С. Температура воды в термостате измерялась ртутным термометром с ценой деления 0,1 °С.

В эксперименте исследовалось влияние добавок октанола от 0,01 до 0,1 % от массы абсорбента на давление паров над 60 %-м водным раствором бромистого лития в диапазоне температур от 20 до 50 °С. При этом оказалось, что только при концентрации 0,1 % и температуре  $T = 50$  °С наблюдается незначительное, на уровне погрешности методики, превышение давления паров над поверхностью раствора с ПАВом.

**Экспериментальные результаты.** Экспериментальное исследование абсорбции паров воды в присутствии ПАВа проводилось на установке и по методике, подробно изложенной в [8]. Октанол в количестве 0,01 % от массы абсорбента вводился в виде водного раствора в раствор LiBr высокой концентрации ( $\xi > 60$  %) с дальнейшим доведением  $\xi$  до значения  $(58,0 \pm 0,1)$  %.

Всего было проведено 8 серий опытов, различающихся только продолжительностью (от 30 минут до 15 часов). Толщина слоя абсорбента во всех опытах составляла  $h_0 = (20,0 \pm 0,1)$  мм; начальная температура раствора  $T_0$  и температура дна  $T_w$  абсорбера всегда были 20,4 °С, давление абсорбции  $P = (1970 \pm 10)$  Па, массовая концентрация LiBr в растворе  $\xi = 58$  %. При этих параметрах теплофизические свойства раствора согласно [10] имеют следующие значения:

коэффициент температуропроводности $a$ , м <sup>2</sup> /с	— $1,3 \cdot 10^{-7}$
коэффициент кинематической вязкости $\nu$ , м <sup>2</sup> /с	— $4,12 \cdot 10^{-6}$
коэффициент диффузии $D$ , м <sup>2</sup> /с	— $1,27 \cdot 10^{-9}$

коэффициент теплопроводности $\lambda$ , Вт/(м·°С)	— 0,415
удельная теплоемкость $c_p$ , Дж/(кг·°С)	— 1980
плотность $\rho$ , кг/м	— 1680
коэффициент динамической вязкости $\mu$ , кг/(м·с)	— $6,94 \cdot 10^{-3}$
теплота абсорбции $r_a$ , Дж/кг	— $2,72 \cdot 10^6$

Состояние равновесия на межфазной границе с хорошей точностью описывается полиномом второго порядка и при давлении 1970 Па имеет следующий вид:

$$T_s = 180,5 - 414,66C_s + 267,6C_s^2. \quad (1)$$

В результате проведенного цикла исследований получены профили температуры и концентрации в слое LiBr. На рис. 1 приведены характерные профили температуры в различные моменты времени. Из рисунка следует, что в начальный период процесса абсорбции профиль имеет сильно вогнутый вид, а с течением времени он выполаживается и через 1000 секунд становится линейным (рис. 1,а). Далее профиль остается линейным на протяжении всего эксперимента с уменьшающейся температурой вблизи поверхности (рис. 1,б). Температура около дна практически постоянна.

Профили концентрации раствора приведены на рис. 2. Распределение концентрации в слое LiBr также изменяется от более вогнутого к менее вогнутому профилю. Концентрация вблизи дна первые 14 000 секунд остается неизменной, а затем начинает расти. Это связано с проращанием диффузионного слоя до дна.

Изменение температуры во времени на различных расстояниях от дна показано на рис. 3. Для наглядности воздействия ПАВ на тепломассоперенос здесь же представлены аналогичные данные (штриховые линии), полученные ранее в экспериментах [8] без добавления ПАВ. На рисунке приведены также данные (сплошные линии) по тепловизионному измерению температуры поверхности  $T_s$  абсорбента без добавления октанола. Видно, что в начальный момент температура в приповерхностном слое в присутствии ПАВа растет значительно быстрее, чем в случае его отсутствия и достигает значений, превышающих

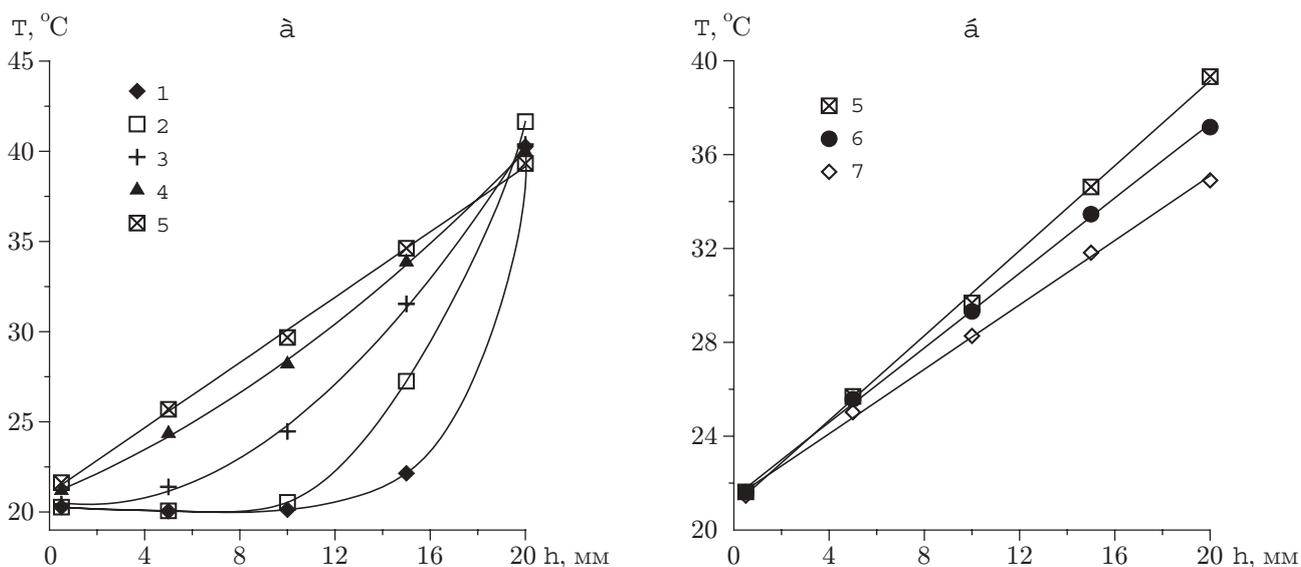


Рис. 1. Профили температуры в различные моменты времени:

а — изменяющийся во времени от сильновогнутого до линейного; б — линейный; 1 —  $t = 21,4$  с; 2 —  $t = 60,4$  с; 3 —  $t = 204$  с; 4 —  $t = 515$  с; 5 —  $t = 1019$  с; 6 —  $t = 2020$  с; 7 —  $t = 3715$  с

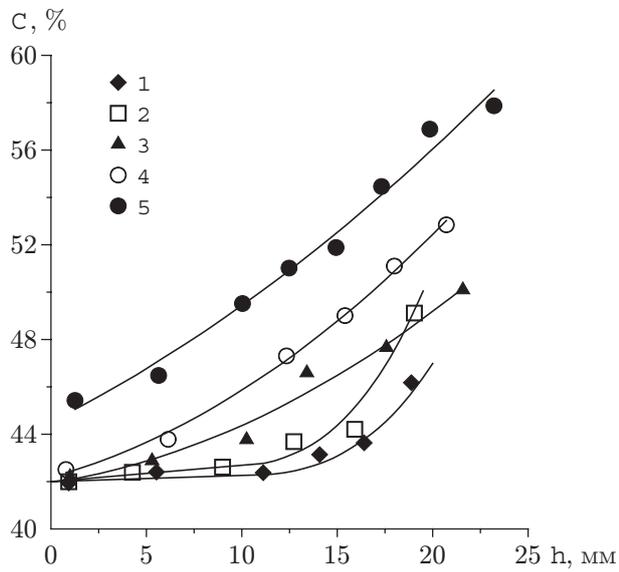


Рис. 2. Профили концентрации в различные моменты времени:  
 1 —  $t = 1800$  с; 2 —  $t = 3700$  с; 3 —  $t = 7200$  с; 4 —  $t = 14400$  с; 5 —  $t = 54300$  с

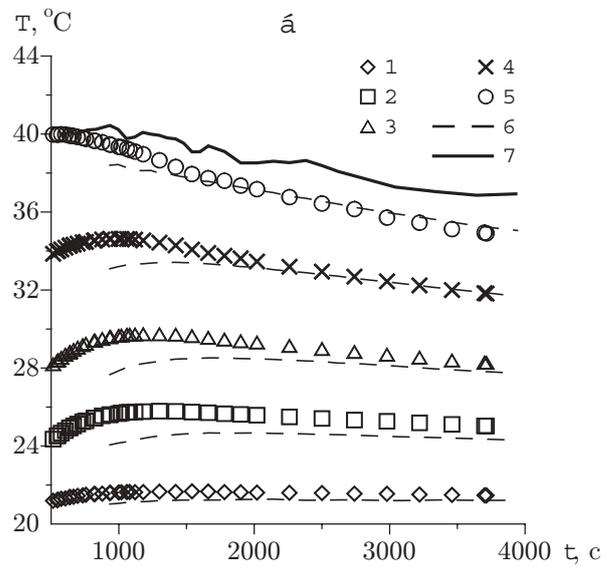
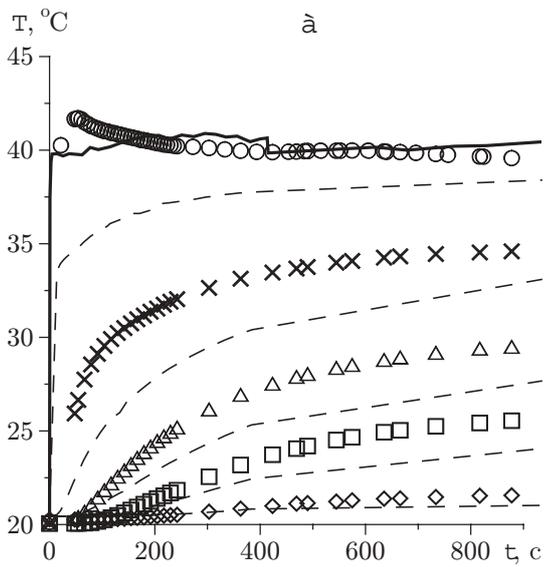


Рис. 3. Зависимость температуры от времени на разных расстояниях от дна при малых (а) и больших (б) временах:  
 1 —  $h = 0,5$  мм; 2 —  $h = 5$  мм; 3 —  $h = 10$  мм; 4 —  $h = 15$  мм; 5 —  $h = 20$  мм; 6 — данные эксперимента без применения ПАВа; 7 — температура поверхности; точки — данные эксперимента с применением ПАВа

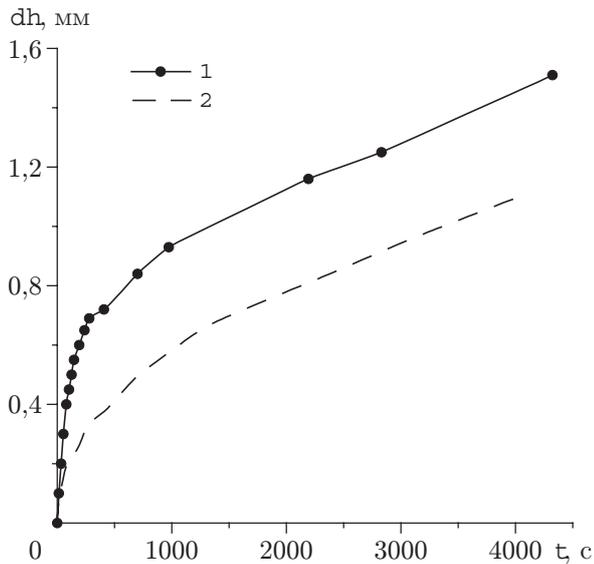


Рис. 4

Рис. 4. Изменение толщины слоя абсорбента во времени:

1 — данные эксперимента с добавкой в раствор ПАВа; 2 — данные эксперимента без добавки ПАВа

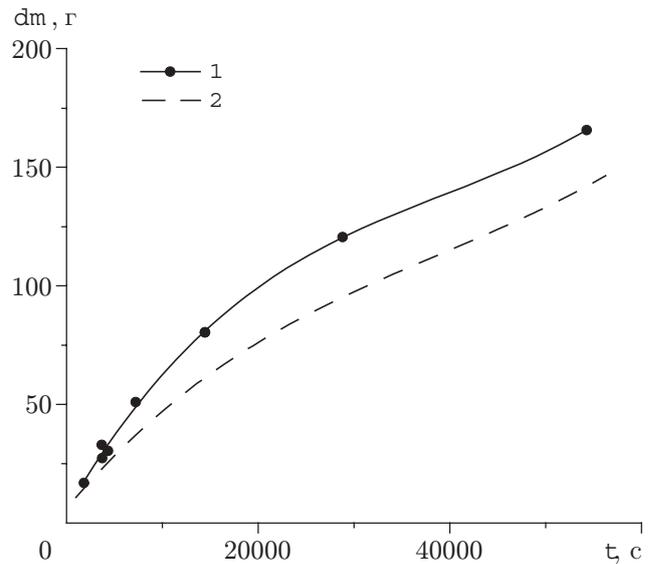


Рис. 5

Рис. 5. Изменение массы абсорбируемого вещества во времени:

1 — данные эксперимента с применением ПАВа; 2 — данные эксперимента без применения ПАВа

даже температуру поверхности раствора без ПАВа более чем на 1 °С. Максимальные значения достигаются по истечении примерно 60 секунд от начала процесса. Постоянные визуальные наблюдения за состоянием слоя регистрируют в этот период возникновение конвективных потоков в приповерхностном слое. Более быстрый рост температуры наблюдается и на других уровнях. В течение последующих 200 секунд происходит некоторое снижение приповерхностной температуры, после чего она остается постоянной во временном промежутке от 250 до 700 секунд и совпадает с температурой поверхности раствора без ПАВа. Как следует из рис. 3, к этому времени тепловой слой прорастает до дна, и верхние слои начинают испытывать влияние отвода тепла через донную часть абсорбера. С этого момента начинается снижение температуры поверхности и всего раствора, а профили температур для растворов как с ПАВом, так и без него начинают практически совпадать. Такое поведение температуры вполне объясняется на качественном уровне развитием в начальный период конвекции в поверхностном слое и последующим ее постепенным затуханием. Это явление наблюдалось авторами работ [2–4], а также визуально при проведении настоящих исследований.

Температура и концентрация на поверхности раствора в начальный период абсорбции в случае  $v = 0$  в соответствии с [5, 6] определяется из решения системы уравнений

$$T_0 - T_s = \frac{r_a}{c_p} \sqrt{\frac{D}{a}} (C_0 - C_s), \quad T_s = f(C_s),$$

где  $T_s$  определяется по соотношению (1). Как видно, на значения  $T_s$  и  $C_s$  оказывает влияние только соотношение  $Le = D/a$ .

При учете скорости роста толщины слоя ( $v \neq 0$ ) определение значений концентрации и температуры на поверхности усложняется, однако и в этом случае их значения зависят

только от числа Льюиса. Так, в случае отсутствия конвективных потоков температура на поверхности в начальный момент равна 40 °С. Возникновение конвективных потоков приводит к сближению эффективных значений  $a$  и  $D$ , т. е. число Льюиса увеличивается и при развитой конвекции  $Le$  стремится к 1. Таким образом, максимальная температура поверхности раствора при данных исходных параметрах может достигать 48 °С.

Измерения толщины слоя раствора LiBr проводились постоянно в течение всего эксперимента. На рис. 4 приведена типичная кривая (линия 1) прироста толщины слоя, полученная в эксперименте с поверхностно-активной добавкой в сравнении с аналогичной кривой для абсорбента без ПАВа. Здесь совершенно отчетливо виден более быстрый рост толщины слоя в начальные 200 секунд для раствора с ПАВом, затем скорости выравниваются и кривые располагаются на одинаковом расстоянии друг от друга.

Суммарное изменение массы абсорбируемого вещества определялось по окончании каждого опыта. Эти результаты представлены на рис. 5, из которого также следует более быстрое увеличение массы слоя в случае с добавкой в раствор LiBr ПАВа.

Таким образом, в результате проведенного комплексного исследования процесса абсорбции водяного пара неподвижным слоем водного раствора бромистого лития с добавлениями в качестве ПАВа октанола в количестве 0,01 % от массы получены данные, свидетельствующие об интенсифицирующем воздействии октанола на процесс абсорбции и увеличении температуры поверхностного слоя раствора в ограниченный начальный период времени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Kashiwagi T., Kurosaki Y., Shishido H.** Enhancement of vapor absorption into a solution using Marangoni effect // Trans. JSME. 1985. V. B51. P. 1002–1009.
2. **Hozawa M., Inoue M., Sato J., et al.** Marangoni convection during steam absorption into aqueous LiBr solution with surfactant // J. Chem. Engng Japan. 1991. V. 24, N 2. P. 209–214.
3. **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.
4. **Fujita I., Hihara E.** Surface tension-driven instability of thin liquid film of LiBr aqueous solution absorbing water vapor // Proc. of the Intern. sorption heat pump conf., Munich, Germany, March 24–26, 1999. Garching: ZAE Bayern, 1999. P. 367–373.
5. **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.
6. **Nakoryakov V. E., Grigorieva N. I.** Vapor absorption stagnant layer of solution // J. Engng Thermophys. 2002. V. 11, N 1. P. 115–127.
7. **Буфетов Н. С., Дехтярь Р. А.** Нестационарный совместный тепломассоперенос при изотермической абсорбции // Тр. третьей Рос. нац. конф. по теплообмену, Москва, 21–25 окт., 2002. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2002. Т. 3. С. 177–180.
8. **Накоряков В. Е., Буфетов Н. С., Григорьева Н. И., Дехтярь Р. А.** Тепломассоперенос при абсорбции пара неподвижным слоем раствора // ПМТФ. 2003. Т. 44, № 2. С. 101–108.
9. **Кириллин В. А., Шейндлин А. Е.** Исследование термодинамических свойств веществ. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963.
10. **Löfer H.** Thermodynamischen und physikalische Eigenschaften der wässrigen Lithiumbromid. Lösung: Dissertation. . . Karlsruhe, 1960.

*Поступила в редакцию 22/VI 2003 г.,  
в окончательном варианте — 15/IX 2003 г.*