

УДК 536.423.4

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ КОНВЕКЦИИ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ АБСОРБЦИИ

В.Е. Накоряков¹, Н.С. Буфетов^{1,2}, Р.А. Дехтярь¹

¹*Институт теплофизики Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

В обзоре [1] представлены данные многочисленных исследований о влиянии различных микродобавок на физико-химические свойства рабочих сред. Это может приводить к изменению гидродинамических, эрозионно-коррозионных, тепломассообменных и других процессов. В ряду наиболее эффективных микродобавок находятся поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В энергетике абсорбционные процессы наиболее широко используются в тепловых насосах и холодильных машинах. Интенсификация абсорбционных процессов с помощью ПАВ является наиболее оптимальным способом повышения производительности абсорбционной аппаратуры. Широко распространенными рабочими парами являются водный раствор бромистого лития ($\text{LiBr}+\text{H}_2\text{O}$) в качестве абсорбента и пары воды (H_2O) в качестве абсорбтива или рабочего тела. В качестве ПАВ для этого абсорбента часто используются тяжелые спирты. Одним из наиболее эффективных ПАВ в этом ряду является нормальный октиловый спирт (*n*-октанол или 1-октанол).

Исследования механизма, интенсифицирующего влияния ПАВ при абсорбции на стекающих пленках, каплях и струях, т.е. на тех объектах, которые реально используются в практике, чрезвычайно сложны. Поэтому выявление основных механизмов влияния ПАВ на интенсивность паровой абсорбции проводилось на упрощенном объекте: первоначально неподвижном слое абсорбента.

В работах [2, 3] показано, что значительная интенсификация поглощения паров воды раствором LiBr происходит в начальный период. Со временем процесс замедлялся до скорости абсорбции без *n*-октанола.

Цель исследования заключалась в изучении характерных закономерностей изменения температуры поверхности абсорбента в процессе абсорбции и в выявлении взаимосвязей между возникающим движением в слое раствора и количеством внесенного в раствор ПАВ.

Экспериментальная установка

Исследования были выполнены на установке (рис. 1), состоящей из абсорбера 1, в который помещалась кювета 2, заполненная абсорбентом. Абсорбер имел прозрачные дно 3, верхнюю крышку и боковые смотровые окна как в видимом, так и в инфракрасном спектре. Это позволяло проводить измерения распределения температуры поверхности с помощью тепловизора 7 и вести наблюдения за абсорбентом с использованием горизонтальной или вертикальной подсветки 4. Генератор водяного пара 9 соединялся с абсорбером 1 паропроводом с клапаном 5, отсекающим их друг от друга. Давление паров воды в генераторе, а во время эксперимента – в абсорбере, поддерживалось постоянным за счет регулируемого с помощью компьютера 8 подвода энергии.

Для того чтобы уменьшить влияние теплоемкости стенок кюветы, которые понижают температуру раствора LiBr вблизи них во время абсорбции, создавая температурные неоднородности, в большинстве опытов использовалась кювета с тонкими, толщиной 20 мкм, и прозрачными стенками из лавсана.

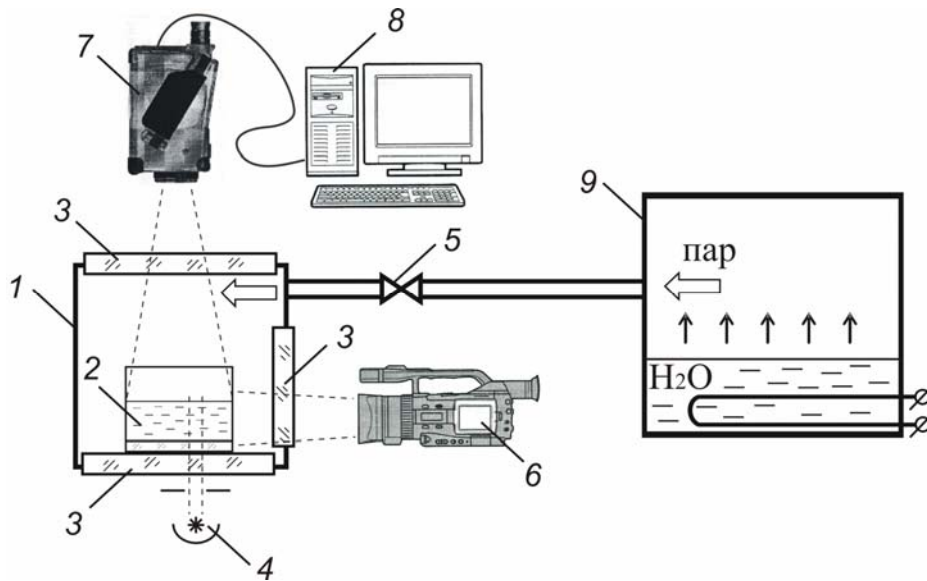


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – абсорбер, 2 – кювета, 3 – смотровые и инфракрасные окна, 4 – световой нож, 5 – клапан, 6, 7 – инфракрасная камера и видеокамера, 8 – персональный компьютер, 9 – генератор пара.

Перед началом каждого эксперимента производилось удаление неабсорбируемых газовых примесей и длительное термостатирование раствора. Процесс абсорбции начинался с открытия клапана 5 и подачи пара из генератора 9 в абсорбер 1. Подъем давления до заданного уровня происходил за время менее 1 с.

Исследования были проведены с четырьмя растворами:

- 1 - 58%-й раствор бромистого лития;
- 2 - 58%-й раствор бромистого лития + 25 ppm *n*-октанола;
- 3 - 58%-й раствор бромистого лития + 50 ppm *n*-октанола;
- 4 - 58%-й раствор бромистого лития + 75 ppm *n*-октанола;

при давлении паров воды $2,02 \pm 0,02$ кПа

Экспериментальные результаты

При визуальных наблюдениях за состоянием абсорбента в опытах со всеми растворами отмечалось возникновение движения жидкости в приповерхностном слое, которое фиксировалось видеокамерой 6 (рис. 1).

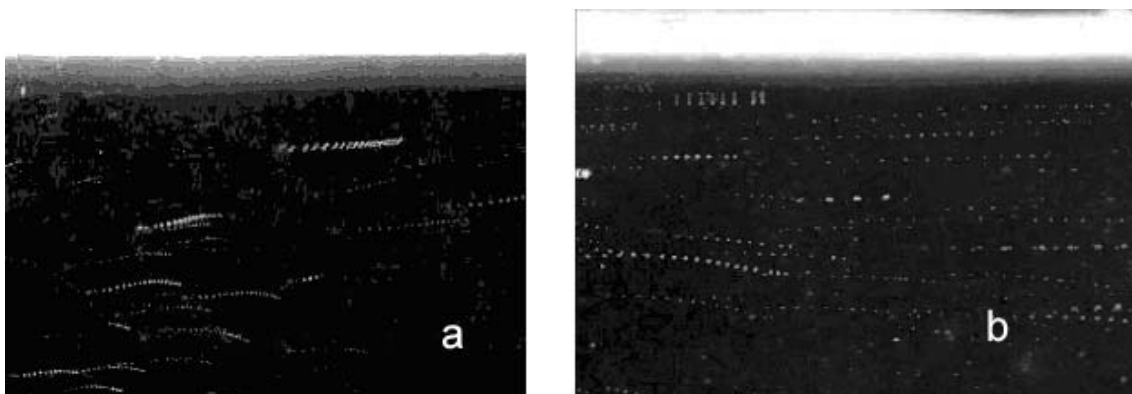


Рис. 2. Треки частиц в слое жидкости растворов 1. Время: 2,5 – 12 с через 1 с;
а – $T_0 = 24.5^\circ\text{C}$; б – $T_0 = 20.0^\circ\text{C}$.

В растворе 1 в начальный период абсорбции в центральной области кюветы преобладали горизонтальные составляющие скорости течения, средние значения которых составляли 0.2-0.4

мм/с (рис. 2). С течением времени значения скорости течения снижались до полного прекращения движения жидкости, несмотря на продолжающуюся абсорбцию. Продолжение абсорбции фиксировалось по перемещению границы раздела фаз.

В растворах 3 и 4 в начальный период наблюдались вихреобразные траектории меток во всей кювете, средние значения скорости течения составляли миллиметры в секунду, а в отдельных случаях – десятки миллиметров в секунду (рис. 3). Все это происходило в поверхностном слое толщиной около 6-7 мм, при этом толщина слоя залитого раствора была не менее 20 мм. Если рассматривать развитие этого конвективного движения во времени, то следует отметить, что значения скорости движения жидкости в начальный период постепенно увеличивались и, достигая наибольшего значения, оставались на этом уровне какое-то время, а затем начинали постепенно снижаться.

Несмотря на схожий характер движения, растворы 3 и 4 различались между собой абсолютными значениями средней скорости: раствор 4 имел более высокие значения скорости течений, чем раствор 3.

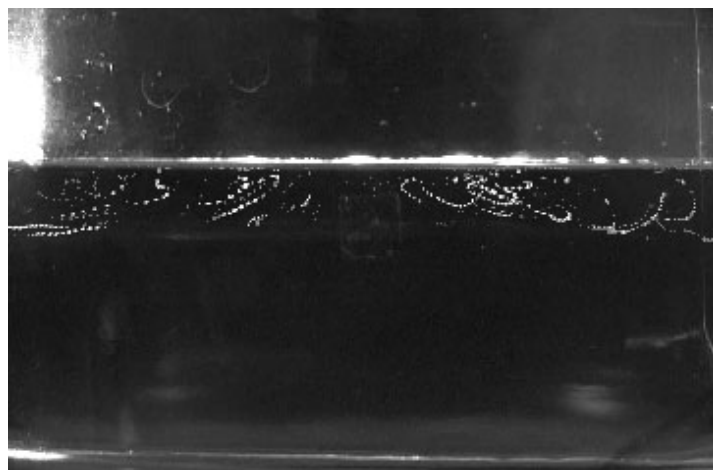


Рис. 3. Визуализация движения жидкости в растворах 3 и 4.

Следует отметить, что раствор 2 характеризовался нестабильностью возникающих течений. При проведении многочисленных опытов наблюдались режимы, схожие по характеру как с раствором 1, так и с растворами 3 и 4, т.е. при одних и тех же начальных условиях при абсорбции вихревые течения могли не возникать, но могли возникнуть сразу вместе с началом повышения давления в абсорбере. Наблюдались случаи возникновения вихреобразного движения даже через несколько минут после начала абсорбции, а также образование локальных вихрей, «дрейфующих» вдоль стенок кюветы.

Инфракрасная камера позволяла проводить измерения температуры поверхности абсорбента в течение всего эксперимента. На рис. 4 приведены графики изменения средней температуры поверхности абсорбирующего раствора LiBr для различных добавок нормального октилового спирта. Из рисунка видно, что характерным поведением температурных кривых в присутствии ПАВ являлось замедление роста и даже в отдельных случаях снижение средней температуры уже на первых секундах абсорбции, которое могло продолжаться до 10 с. Это связано с возникновением конвективного вихреобразного движения в приповерхностной зоне. Связь эта подтверждается при сопоставлении видеосъемок в видимом и в ИК спектрах. Во всех случаях основное движение сконцентрировано около стенок кюветы, хотя конвекция присутствовала и в центральной зоне кюветы. Интенсивный выход нижних более холодных слоев на поверхность (рис. 5а) только усиливал эту конвекцию, о чем свидетельствовало временное понижение средней температуры поверхности жидкости (рис. 4, кривые 2, 3 и 4).

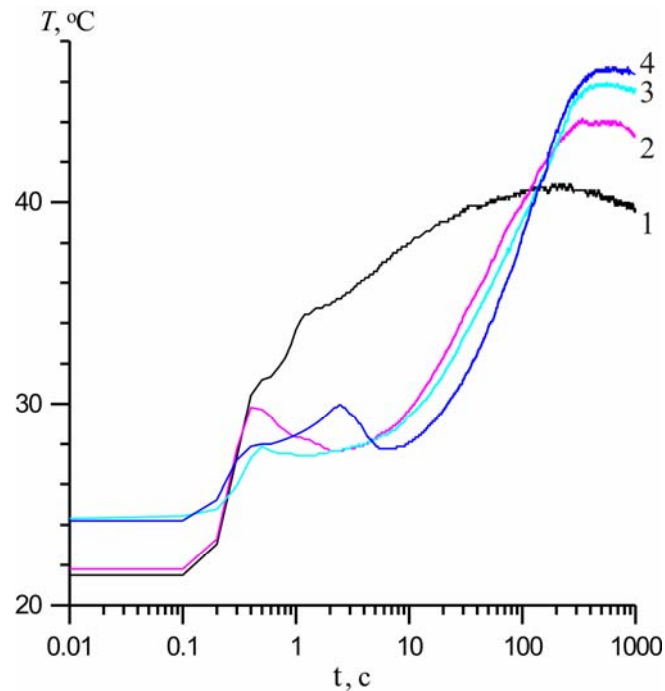


Рис. 4. Изменение средней температуры поверхности абсорбента с различными добавками *n*-октанола: 1 – без ПАВ; 2 – 25 ppm; 3 – 50 ppm; 4 – 75 ppm.

Непосредственно на поверхности жидкости, в месте соприкосновения ее с тонкой стенкой кюветы постоянно наблюдалось завышение температуры по сравнению с прилегающей к стенке зоной конвекции (рис. 5а).

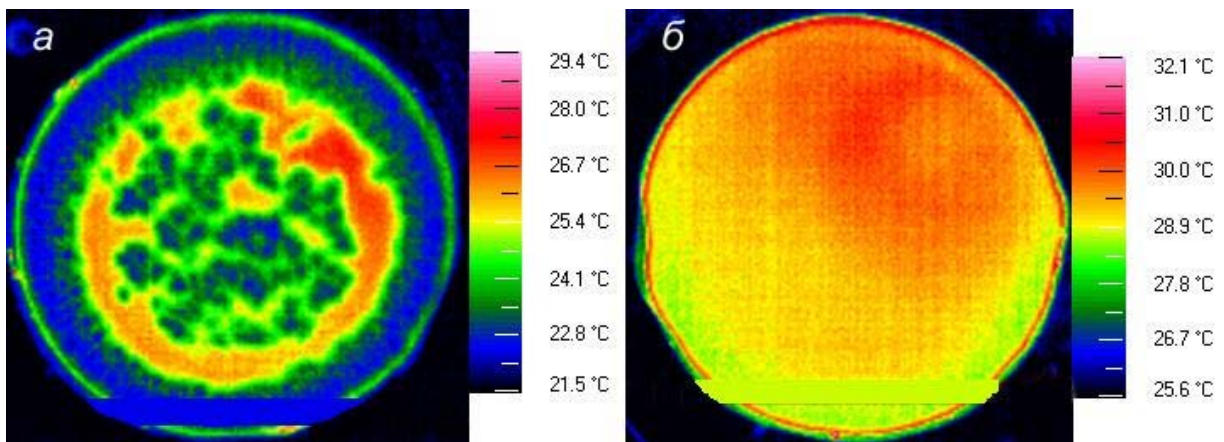


Рис.5. Теплограмма поверхности абсорбента через 3 с после начала абсорбции: а – 50 ppm *n*-октанола, б – без *n*-октанола.

При абсорбции без ПАВ (раствор 1) или в случае добавки 25ppm (раствор 2), но без возникновения вихреобразного движения, на тонких стенках кюветы наблюдались повышение температуры и значительные температурные неоднородности на поверхности, в основном вблизи стенок кюветы (рис. 5б). В начальный период – до 1 с – в центральной области кюветы возникала зона с пониженной температурой, о чем свидетельствует заметное уменьшение роста средней температуры поверхности (рис. 4, кривая 1).

Постоянное повышение температуры, как было выявлено экспериментально, происходило на мениске, который образовывался при смачивании стенок кюветы абсорбентом.

На кювете с толстыми стенками за счет отвода тепла мениск имел более низкую температуру, что также приводило к конвекции.

Обсуждение результатов

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов необходимы данные о распределении коэффициента поверхностного натяжения по поверхности жидкости. Так как экспериментально получены только температурные поля, то возникает необходимость установления связи коэффициента поверхностного натяжения со всеми параметрами раствора через температуру.

Поверхностное натяжение для трехкомпонентного раствора обычно выражается как функция трех его параметров: это температура T и концентрации 2-х из 3-х его компонентов $\xi - LiBr$ и $C_{ПАВ} - n$ -октанола

$$\sigma = \sigma(T, \xi, C_{ПАВ}).$$

Тогда тангенциальные силы, возникающие на поверхности в результате неоднородности коэффициента поверхностного натяжения выражаются как

$$\vec{F} = grad_s \sigma,$$

или

$$\vec{F} = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\xi, C_{ПАВ}} \cdot grad_s T + \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \right|_{T, C_{ПАВ}} \cdot grad_s \xi + \left. \frac{\partial \sigma}{\partial C_{ПАВ}} \right|_{T, \xi} \cdot grad_s C_{ПАВ} \quad (1)$$

Здесь оператором $grad_s$ обозначен градиент соответствующих параметров на межфазной поверхности.

Если поверхность принимает значения равновесного состояния или близкие к нему, то связь между этими параметрами устанавливается функциями, связывающими их с давлением абсорбции:

$$P = P(T, \xi, C_{ПАВ})$$

и парциальными давлениями компонентов в газовой фазе (соль LiBr является нелетучим компонентом).

$$P = P_{H_2O} + P_{ПАВ},$$

P_{H_2O} и $P_{ПАВ}$ также являются функциями T , ξ и $C_{ПАВ}$.

Такие данные для n -октанола в настоящее время отсутствуют. Обычно при интерпретации экспериментальных результатов используется предположение о том, что малые добавки ПАВ не влияют на равновесное давление паров водного раствора бромистого лития [2]. Такое предположение может основываться на известном соотношении изменения давления паров над раствором при малой концентрации полностью растворенного компонента [4]:

$$\Delta P = P_0(C_n - C_{ж}),$$

здесь P_0 – равновесное давление паров над жидкостью без добавки; ΔP – изменение давления в результате растворения добавки; C_n и $C_{ж}$ – мольная доля растворенной добавки в паровой и в жидкой фазах соответственно. В случае отсутствия паров этой добавки – нелетучести ПАВ – в газовой фазе равновесное давление над жидкостью должно понизиться на эту же часть от первоначального значения. Так при массовой концентрации растворенного n -октанола 100 ppm мольная доля будет составлять порядка 10^{-5} . Т.е. понижение давления для 58% водного раствора LiBr при температуре 21°C в этом случае составляло бы $2.2 \cdot 10^{-3}$ Па – совершенно незначительная величина (при температуре 50°C – составляло бы $13.9 \cdot 10^{-3}$ Па). Так как n -октанола является слабо летучим компонентом, то вопрос о его концентрациях в газовой фазе остается пока неопределенным.

Для того чтобы проверить реальное влияние малой добавки n -октанола (в пределах растворимости) на равновесное давление паров, были проведены тестовые исследования, в которых сравнивались равновесные давления раствора LiBr с n -октанолом и без него.

Эти исследования были проведены относительным статическим методом на установке (рис. 6), состоящей из дифференциального датчика давления 1, двух пьезометров 2 с раствором бромистого лития 3, термопар 4, термостата 5 и вакуумного насоса 6. Главной частью установки служили два пьезометра 2, которые представляли собой стеклянные цилиндрические колбы объемом около 80 см^3 . Пьезометры были подсоединены к разным камерам дифференциального датчика давления 1. Заправка растворов осуществлялась в предварительно вакууммированные пьезометры через шлюзы так, чтобы доступ атмосферного воздуха при заправке исключался. В один из пьезометров заливался раствор бромистого лития 3, в другой – тот же раствор, но с добавлением ПАВ в количестве 75 ppm от массы раствора (в пределах растворимости). Объем заправляемых растворов составлял около 50 см^3 . Контроль температуры растворов осуществлялся термопарами 4, помещенными в капиллярные трубки диаметром 1.3 мм из нержавеющей стали для защиты от воздействия раствора LiBr на термопару. Индивидуальная тарировка термопар позволяла измерять температуру с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Пьезометры помещались в термостат 5.

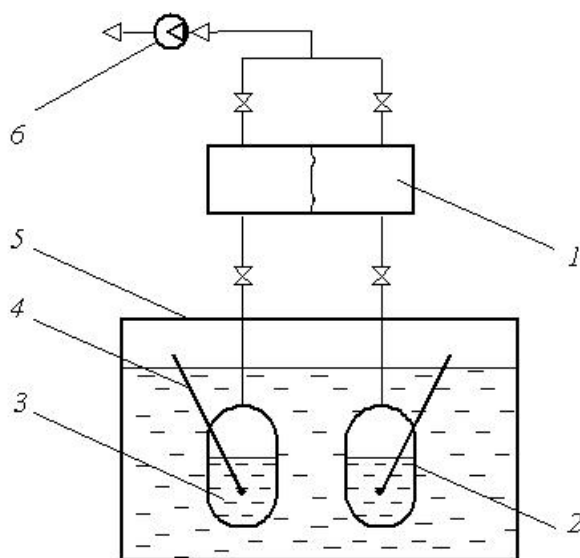


Рис. 6. Схема установки для определения отклонения ΔP :

1 – дифференциальный датчик давления, 2 – пьезометры, 3 – исследуемые растворы,
4 – термопары, 5 – водяной термостат, 6 – вакуумный насос.

Для измерения разности давлений пара над раствором бромистого лития применялся низкопределный датчик разности давлений 1 «Сапфир-22-МТ» модель 2420, с основной допустимой погрешностью измерений, не превышающей 0.5 % от предела измерений (2.5 кПа), т.е. $\pm 12 \text{ Па}$. Показания термопар и датчика давления регистрировались персональным компьютером в комплекте с платой 12-разрядного АЦП.

В результате тестовых исследований были получены следующие результаты: разность давлений в состоянии равновесия со своими парами для раствора 58% при температуре 21°C не превышала -4 Па , а при $T=50^\circ\text{C}$ – $\Delta P_{\text{max}} = +8 \text{ Па}$, что находится в пределах погрешности измерений датчика давления. Для раствора 40% эти отклонения составляли 0 Па при $T=22^\circ\text{C}$ и 28 Па при $T=42^\circ\text{C}$.

Поэтому для сравнительных расчетов процесса абсорбции при малых и полностью растворимых добавках *n*-октанола использование имеющихся равновесных значений P - T - ξ зависимости для водного раствора LiBr без добавок ПАВ вполне допустимо.

$$P'' = P''(T, \xi, C_{\text{ПАВ}}) = P''(T, \xi).$$

Ввиду того что при оценке равновесного давления паров над раствором можно использовать зависимость раствора без ПАВ, то для поверхности, находящейся в равновесии со своими парами, выражение для концентрации ξ можно представить как $\xi = \xi(T, P)$. При постоянном

значении P , которое в каждый момент времени во всех точках над раствором одинаково $\zeta = \zeta(T)$.

Тогда в выражении (1) $grad_s \xi = \frac{\partial \xi}{\partial T} \cdot grad_s T$.

Так как процессы диффузии в жидкости достаточно медленные, можно предположить, что при сорбции воды поверхностью в поверхностном слое выполняется соотношение $\xi_0/C_{0ПАВ} = \xi/C_{ПАВ} = const$, где ξ_0 и $C_{0ПАВ}$ – исходные концентрации LiBr и ПАВ. Тогда выражение для $grad_s C_{ПАВ}$ можно записать как

$$grad_s C_{ПАВ} = \frac{C_{0ПАВ}}{\xi_0} \frac{\partial \xi}{\partial T} \cdot grad_s T.$$

После всех этих допущений выражение для сил поверхностного натяжения будут выглядеть следующим образом:

$$\vec{F} = \left[\frac{\partial \sigma}{\partial T} \Big|_{\xi, C_{ПАВ}} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \Big|_{T, C_{ПАВ}} + \frac{C_{0ПАВ}}{\xi_0} \frac{\partial \sigma}{\partial C_{ПАВ}} \Big|_{T, \xi} \right) \frac{\partial \xi}{\partial T} \right] grad_s T \quad (2)$$

Наиболее подробный анализ зависимостей σ от T , ξ и $C_{ПАВ}$, относящихся к поверхностному натяжению тройной системы $H_2O-LiBr-CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, выполнен в работе [5]. По приведенным в [5] экспериментальным данным и теоретическому анализу зависимость σ от

концентрации ПАВ имеет отрицательный наклон: $\frac{\partial \sigma}{\partial C_{ПАВ}} \Big|_{T, \xi} < 0$. Но на основании имеющихся

экспериментальных данных, по мнению авторов [5], нельзя построить сколько-нибудь пригодную для количественного представления зависимость.

Также невозможно построить количественную температурную зависимость для σ , но есть основания [6] и возможность теоретически определить ее тенденцию. В работе [5] сделан вывод

о том, что она положительная $\frac{\partial \sigma}{\partial T} \Big|_{\xi, C_{ПАВ}} > 0$ в области температур до точки перегиба, в которой

температурная зависимость меняет знак на отрицательный. Значение температуры в точке перегиба зависимости σ от T для n -октанола в литературе отсутствует.

По данным [7] $\frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \Big|_{T, C_{ПАВ}} < 0$.

$\frac{\partial \xi}{\partial T} \Big|_P > 0$ – это неравенство констатирует тот факт, что с ростом температуры содержание воды в растворе уменьшается.

Отсюда следует, что выражение в квадратных скобках (2) есть сумма двух слагаемых с разными знаками, абсолютные величины которых оценить в настоящее время не представляется возможным.

В случае чистого раствора LiBr выражение (2) принимает вид

$$\vec{F} = \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\xi} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \right)_T \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) \right] grad_s T,$$

где слагаемые в квадратных скобках имеют следующие величины:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{\xi} \approx -2 \cdot 10^{-4} \text{ Н/м град} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\xi}\right)_T \left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right) \approx +3 \cdot 10^{-4} \text{ Н/м град},$$

т.е. силы поверхностного натяжения направлены от холодных к более теплым участкам поверхности.

В присутствии ПАВ, даже при наличии всех данных для $\sigma(T, \xi, C_{\text{ПАВ}})$, невозможно дать надежного прогноза направления действия сил поверхностного натяжения, так как обычно подобные характеристики получают при исследовании систем в условиях, близких к равновесному состоянию. Межфазная поверхность жидкости, содержащей ПАВ, восстанавливает равновесное состояние достаточно продолжительное время. Это связано с тем, что концентрация ПАВ на поверхности в равновесии намного превышает ее в объеме и диффузия тяжелых и крупных молекул – достаточно медленный процесс.

Для выяснения направления действия сил поверхностного натяжения был проведен тестовый эксперимент по созданию искусственного перепада температур на поверхности жидкости во время абсорбции.

Тестовый эксперимент

На дне кюветы размещался семигранный брусок из нержавеющей стали, верхняя горизонтальная поверхность которого шириной 10 мм граничила с одной стороны с вертикальной гранью высотой 12 мм, а с другой – с гранью, расположенной относительно горизонтальной под углом 30°. В основании брусок был шириной 26 мм и длиной 45 мм. Такое расположение граней способствовало созданию различных температурных градиентов на поверхности жидкости над бруском, создавая тем самым различные по величине силы поверхностного натяжения после выхода теплового слоя на поверхность. Глубина абсорбента над верхней гранью бруска составляла 1–2 мм.

Во всех экспериментах наблюдалось интенсивное перемешивание жидкости около бруска; возникали как вертикальные, так и горизонтальные вихри. В вертикальных вихрях жидкость двигалась вверх вдоль вертикальной грани бруска. В горизонтальных вихрях наблюдалось разнонаправленное движение жидкости над верхней гранью бруска: как стекание, так и натекание.

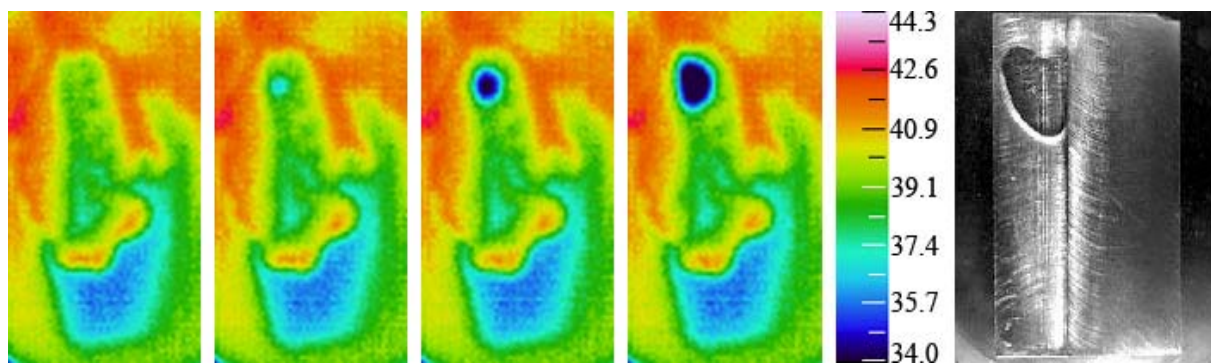


Рис. 7. Фотография и ИК-кинограмма образования разрыва слоя абсорбента 1.5 мм над бруском.

При уменьшении начальной толщины слоя до 1.5 мм над бруском в процессе абсорбции могли происходить разрывы жидкости. На рис. 7 приведены фотография и ИК-кинограмма образования таких разрывов, полученная с помощью тепловизора. Кадры кинограммы представлены через 0.1 с. На рисунке хорошо видно образование «сухого» пятна над бруском. Это является экспериментальным подтверждением того, что тангенциальные силы поверхностного натяжения направлены от более холодных участков к более теплым, которые и приводят к разрыву пленки над горизонтальной гранью.

Следует отметить, что в аналогичных тестовых экспериментах с раствором без добавок устанавливается течение жидкости с горизонтальной поверхности бруска в сторону вертикальной грани, т.е. по направлению больших градиентов температуры. Разрывов тонкого слоя жидкости над бруском не наблюдалось ни в одном из экспериментов. Отсутствие разрывов свидетельствует о том, что добавка *n*-октанола значительно усиливает действие сил поверхностного натяжения.

Выводы

В результате исследований было показано, что стенки сосудов, в которых находится абсорбент, независимо от их теплоемкости, изотермичности или адиабатичности вносят основные возмущения на начальном периоде абсорбции.

Экспериментально показано, что градиенты поверхностного натяжения направлены от более холодных участков к более теплым.

Литература

- [1] Филиппов Г.А., Салтанов Г.А., Кукушкин А.Н.: Гидродинамика и тепломассообмен в присутствии поверхностно-активных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1988. 182 с.
- [2] Daiguji H., Hihara E., Saito T. Mechanism of absorption enhancement by surfactant. Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. Vol. 40, No. 8. pp. 1743–1752.
- [3] Накоряков В.Е., Буфетов Н.С., Дехтярь Р.А. Экспериментальное исследование влияния малых добавок ПАВ на неизотермическую абсорбцию. ПМТФ. 2003. т. 44, № 2. с. 111–118.
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
- [5] Shishkin A.V., Basin A.S. Surface tension of H₂O-LiBr-CH₃(CH₂)₆CH₂OH solution. J of Engineering Thermophysic. 2005. Vol. 13, No. 1. pp. 49–62.
- [6] Yao W., Bjurström H., Setterwall F. Surface tension of solutions with heat transfer additives. J. Chem. and Eng. Data. 1991. Vol. 36, No. 1. pp. 96–98.
- [7] Hozawa M., Inoue M., Sato J. et al. Marangoni convection during steam absorption into aqueous LiBr solution with surfactant. J. Chem. Eng. Jap. 1991. Vol. 24, No. 2. pp. 209–214.