

УДК 541.183+621.577

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СЛОЯХ АДсорбЕНТОВ. 1. ПРОСТОЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СЛОЯ КОМПЗИТНОГО АДсорбЕНТА ВОДЫ (CaCl_2 , ИМПРЕГНИРОВАННЫЙ В ПОРЫ СИЛИКАГЕЛЬНОЙ МАТРИЦЫ)

Л.И. Хейфец, Д.М. Предтеченская, Ю.В. Павлов, Б.Н. Окунев

*(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail:
heifets@tech.chem.msu.ru)*

В работе с использованием простого экспериментального метода проведено изучение теплопроводности слоев увлажненных водо-селективных композитных адсорбентов (хлорид кальция, импрегнированный в поры силикагельной матрицы). Сравнение известных из литературы результатов, полученных классическим методом «горячей проволоки», и результатов, полученных предлагаемым методом, показывает удовлетворительное совпадение значений теплопроводности.

Регенерация адсорбентов – одна из определяющих стадий адсорбционных процессов. В случае водо-селективных адсорбентов регенерацию проводят методом подвода тепла к увлажненному слою адсорбента. Одной из важных характеристик, определяющих эффективность стадии регенерации, является зависимость коэффициента теплопроводности слоя композитного адсорбента от количества адсорбата. Существуют достаточно сложные экспериментальные методики определения теплопроводности слоя при разном содержании адсорбата [1–3]. В настоящей работе предлагается простая методика измерения теплопроводности слоя и способ обработки полученных данных с учетом переконденсации адсорбтива.

Теоретическая часть

В адсорбционных системах с газовой фазой, состоящей из инертного и адсорбирующегося компонента, возможно возникновение нестационарного конвективного течения, обусловленное распределенными по объему системы источниками и стоками массы адсорбтива, а также градиентом температуры. Скорость возникшей конвекции является функцией внутренних параметров системы. В процессах конденсации аналогичное явление называют Стефановским потоком [4]. Подобная задача была исследована в работе [5] на примере конденсации хлора на холодной стенке в присутствии инертного компонента (водорода). Было показано, что даже небольшое начальное содержание инертной примеси препятствует переносу активного компонента в области его малых концентраций.

Рассмотрим теплоперенос через слой композитного адсорбента, расположенный между двумя поверхностями, имеющими разную температуру. В дальнейшем для простоты будем рассматривать приближение адсорбционного равновесия. Введем безразмерный параметр β , равный отношению парциального давления инертного компонента p_m к общему давлению в системе, равному сумме давлений инертного компонента и пара ($p = p_w + p_m$)

$$\beta = p_m / (p_w + p_m) \quad (1)$$

В отсутствие инертного компонента ($\beta \approx 0$) при малых временах преобладает перенос теплоты за счет переконденсации пара по газовой фазе из более горячей зоны слоя в более холодную. Задача сводится к единственному уравнению с эффективным коэффициентом теплопроводности слоя ($k_{\text{тен}}$), зависящим от свойств адсорбента, и распределенными источниками и стоками (вклад теплового эффекта от испарения или конденсации)

$$\partial T / \partial t = \text{div}(k_{\text{тен}} \text{grad} T) + (\Delta H / c_v) (\partial a / \partial t). \quad (2)$$

Здесь a – влагосодержание адсорбента, ΔH – тепловой эффект адсорбции, c_v – теплоемкость адсорбента. При больших временах, когда градиент температуры в слое уменьшается, вкладом от переконденсации можно пренебречь и преобладающим становится теплоперенос по слою адсорбента.

При избытке инертного компонента ($\beta \approx 1$) вследствие торможения переноса пара вкладом переконденсации в теплоперенос можно пренебречь практически при всех временах. Задача сводится к классической задаче о теплопроводности слоя с эф-

фактивным коэффициентом теплопроводности ($k_{эф}$), зависящим от свойств адсорбента и газа

$$\partial T/\partial t = \text{div}(k_{эф} \text{ grad} T). \quad (3)$$

Величины $k_{теп}$ и $k_{эф}$ можно оценить исходя из различных схем представления композитного материала тепловыми сопротивлениями (схема Лыкова–Бьестрема [6, 7], схема Zehner–Bauer’a [1]).

Экспериментальная методика

Для измерения теплопроводности слоя в нестационарном режиме используется сферическая ячейка объемом примерно 140 см³. В нее через специальную горловину М помещается около 100 г (в пересчете на сухой) исследуемого адсорбента. В центре ячейки расположена термопара t_1 . Другая термопара t_2 закреплена на внешней поверхности ячейки и предназначена для контроля температуры жидкости вблизи внешней поверхности. Предусмотрена возможность подсоединения ячейки к вакуумному насосу V . На рис. 1 приведена общая схема экспериментальной установки для измерения эффективной теплопроводности слоя композитного сорбента.

Ячейку, заполненную адсорбентом с известным влагосодержанием, помещали в термостат с предварительно установленной температурой (рис. 2). Термостат снабжен дополнительным перемешивающим устройством m для ликвидации сопротивления теплопередаче от термостатирующей жидкости к внешней поверхности. Температуру жидкости в термостате поддерживали постоянной в течение всего эксперимента и контролировали термопарой t_3 . Температуру вблизи внешней поверхности контролировали специальной термопарой t_2 , установленной на поверхности. Их разность в процессе эксперимента была пренебрежимо мала.

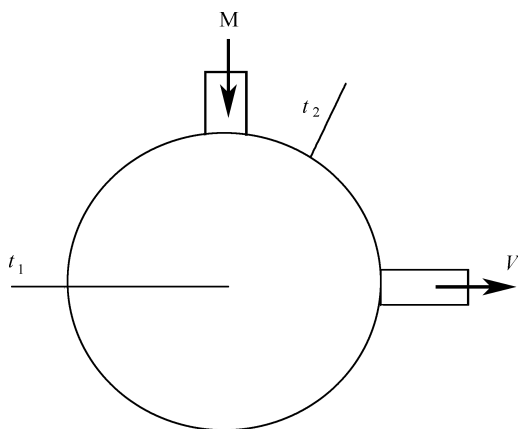


Рис. 1. Схематичное изображение экспериментальной ячейки для измерения эффективной теплопроводности слоя сорбента: М – загрузка адсорбента, V – отвод к вакуум-насосу, t_1 , t_2 – термопары

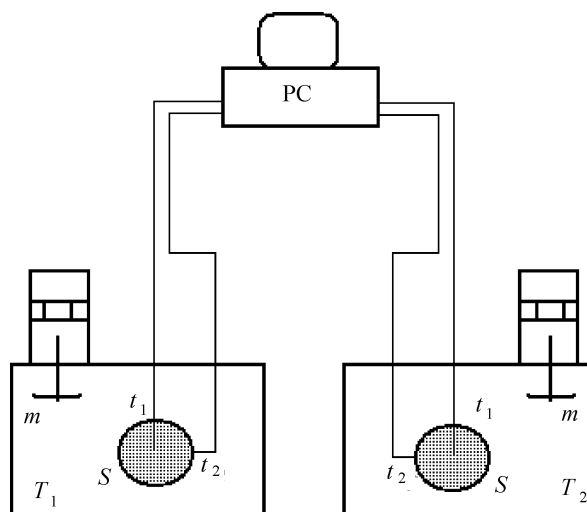


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: S – экспериментальная ячейка, T_j – термостат с температурой T_j , $T_1 > T_2$, t_i – термопары, m – дополнительное перемешивающее устройство, PC – персональный компьютер для сбора, хранения и обработки данных

Адсорбент выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких суток в эксикаторе, заполненном раствором серной кислоты заданной плотности. Влагосодержание адсорбента определяли весовым методом. Затем адсорбент переносили в измерительную ячейку. Для обеспечения равномерности распределения адсорбированной воды в слое адсорбента изолированную измерительную ячейку с адсорбентом несколько раз медленно нагревали и охлаждали в интервале температур 25–75°C. В экспериментах с вакуумированным слоем ячейку после загрузки в нее адсорбента с заданной влажностью помещали в сосуд Дюара с жидким азотом. После замораживания слоя ячейку подключали к вакуумному насосу, а после вакуумирования размораживали. Были проведены две серии экспериментов: в присутствии инертного компонента (воздух) и с предварительно вакуумированной ячейкой.

С момента погружения ячейки в «горячий» термостат включали запись показаний центральной термопары и термопары, контролирующей температуру вблизи поверхности ячейки. После выхода на стационарный режим, когда температура центральной термопары и термопары, контролирующей поверхность, практически одинакова, ячейку переносили в «холодный» термостат, где была установлена более низкая температура. Здесь проводили эксперимент по охлаждению слоя. На рис. 3 приведены типичные кривые изменения температуры в центре слоя при нагреве и охлаждении измерительной ячейки в присутствии инертного компонента в газовой фазе. На рис. 4 приведены типичные графики нагрева и охлаждения в центре

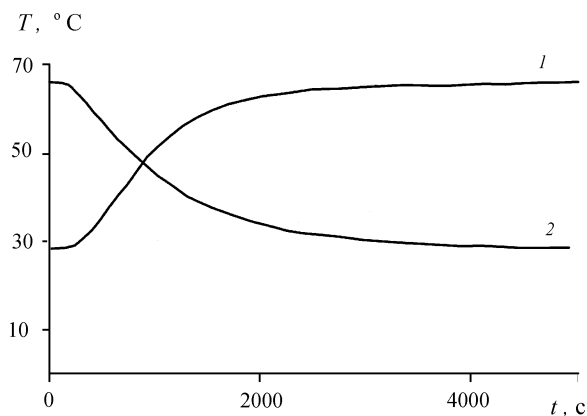


Рис. 3. Типичное изменение во времени температуры центра сферического слоя адсорбента при нагреве и охлаждении в присутствии инертного компонента (содержание воды в слое 3,61 моля воды/моль соли)

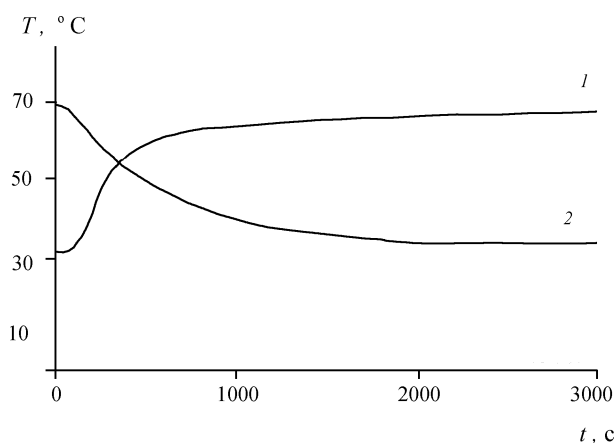


Рис. 4. Типичное изменение во времени температуры центра предварительно вакуумированного сферического слоя адсорбента при нагреве и охлаждении (содержание воды в слое 3,15 моля воды/моль соли)

сферического слоя в предварительно вакуумированной ячейке.

Результаты измерений

Адсорбция воды на композитном водо-селективном адсорбенте в широком интервале экспериментальных данных может быть представлена характеристической функцией в координатах Поляни $N = f(RT \ln[P_w/P_s(T)])$ [8, 9]. Здесь N – адсорбция воды, моль воды/моль соли, $P_s(T)$ – равновесное давление пара над плоской поверхностью воды, $P_w(T)$ – текущее давление пара в слое адсорбента. Характеристическая функция отличается сильной нелинейностью, поэтому в численных расчетах мы использовали кусочно-гладкие аналитические аппроксимации. При вычислении теплоемкости адсорбента исходили из предположения об аддитивности вкладов составляющих адсорбент материалов – силикагельной матрицы и кристаллогидрата хлорида кальция. Теплоемкость (c_v) композитного адсорбента

можно представить линейной комбинацией теплоемкостей составляющих компонентов – теплоемкости матрицы (c_v^s) и теплоемкости кристаллогидрата хлорида кальция (c_v^{ch})

$$c_v = (1 - \gamma) c_v^s + \gamma \cdot c_v^{ch}.$$

При вычислениях мы также использовали характеристики испытуемого сорбента: насыпной вес ($\rho = 700 \text{ кг/м}^3$) слоя, массовая доля безводного хлорида кальция в сорбенте ($\gamma = 0,33$).

При математической обработке экспериментальных данных уравнения теплопроводности (2) и (3) необходимо дополнить начальными и граничными условиями, отражающими условия эксперимента – нагрев или охлаждение.

Начальное условие: $t = 0, T = T_0, a = a_0$.

Граничное условие в центре сферического слоя: $r = 0; \partial T/\partial r = 0$.

Граничное условие на внешней поверхности сферы: $r = L; Q = \lambda_m[(T_{\text{внеш}} - T(L))/\delta_s]$.

Здесь Q – поток теплоты через внешнюю поверхность в слой, λ_m – теплопроводность оболочки сферы, δ_s – толщина оболочки сферы. Предварительные эксперименты на ячейке, заполненной сухим адсорбентом, позволили оценить характерное время прогрева ячейки, которое оказалось равным ~50 с. Характерное время прогрева ячейки, заполненной влажным адсорбентом, составляет величину ~ 10^3 с. Это позволяет пренебречь влиянием времени прогрева стенки ячейки и считать, что на границе слоя адсорбента температура равна температуре окружающей жидкости.

Обработку экспериментальных данных с целью определения величины коэффициента эффективной теплопроводности слоя сорбента в зависимости от влагосодержания соли N проводили, минимизируя сумму квадратов отклонений теоретических и экспериментальных значений температуры. В экспериментах с предварительно вакуумированной ячейкой ($\beta = 0$) теоретические значения определяли, основываясь на численном решении уравнения нестационарной теплопроводности (2) с распределенными источниками и неизвестным эффективным коэффициентом теплопроводности ($k_{\text{теп}}$). Для обработки брали начальный участок кривой (до 500–700 с). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 1.

В экспериментах с избытком инертного компонента ($\beta = 1$) теоретические значения определяли, основываясь на уравнении нестационарной теплопроводности (3) с эффективным коэффициентом теплопроводности ($k_{\text{эф}}$), решение которого может быть представлено в виде ряда [10, с. 197–203]. Полученные данные приведены в табл. 2. Заметим, что данные, приведенные в табл. 1, превышают данные,

Т а б л и ц а 1

N , моль воды/моль соли	$k_{\text{теп}}$, Ватт/мК
0,923	0,12
2,07	0,13
3,15	0,18
3,61	0,19

Т а б л и ц а 2

N , моль воды/моль соли	$k_{\text{теп}}$, Ватт/мК
0,98	0,13
1,09	0,12
1,67	0,11
3,48	0,12

приведенные в табл. 2, что можно объяснить влиянием переcondенсации воды. В присутствии большого количества инертного компонента этот эффект становится незначительным.

Сравним приведенные результаты с результатами, полученными методом «горячей проволоки» на спрессованных из композитного сорбента таблетках. Авторы работы [2] измеряли теплопроводность слоя

Работа выполнена в рамках проекта и при финансовой поддержке гранта ИНТАС № 03-51-6260.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Critoph R.E., Tutner L. // Int. J. Heat Mass Transfer. 1995. **38**. P. 1577.
2. Freni A., Tokarev M.M., Okunev A.G. et al. // Appl. Therm. Eng. 2002. **22**. P. 1631.
3. Wencai Lin, Farooq S., Chi Tien // Chem. Eng. Sci. 1999. **54**. P. 4031.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1967.
5. Воротилин В.П., Хейфец Л.И. // Химическая промышленность. 1987. № 8. С. 502.
6. Luikov A.V., Shashkov A.G., Vasiliev L.L., Fraiman Yu.E. // Int. J. Heat Mass Transfer. 1968. **11**. P. 117.
6. Bjurström H., Karawacki E., Carlsson B. // Int. J. Heat Mass Transfer. 1984. **27**. P. 2025.
7. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. // React.Kinet.Cat.Lett. 1996. **59**. P. 325.
8. Аристов Ю.И. // Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 2003.
9. Тихонов А.Н., Самарский А.А. / Уравнения математической физики. М., 1972.

Поступила в редакцию 18.07.05

MODELING OF THE DYNAMIC EFFECTS IN THE ADSORBENT BEDS. 1. SIMPLE METHOD OF ESTIMATION OF THERMAL CONDUCTIVITY OF THE COMPOSITE ADSORBENT BED (CaCl₂ IMPREGNATED INTO PORES OF SILICAGEL LATTICE)

L.I. Heifets, D.M. Predtechenskaya, Yu.V. Pavlov, B.N. Okunev

(Division of Chemical Technology and New Materials)

Authors investigated heat conductivity of moisturized water-selective adsorbent bed (calcium chloride, impregnated into pores of silicagel lattice) with use of simple experimental technique. Comparison of the data taken from classic technique (hot wire method) and suggested method shows good coincidence of heat conductivities.