

УДК 66.071.7:532.5.001.5

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ НА ВРЕМЯ ВЫХОДА ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ ГАЗА ЖИДКОСТЬЮ В КОНВЕКТИВНЫЙ РЕЖИМ

Т.А. Поройко, Е.Ф. Скурыгин

Ярославский государственный технический университет

В статье приводятся результаты теоретического анализа развития поверхностной конвекции в процессе абсорбции газа, первоначально неподвижным слоем жидкости. Конвективная неустойчивость вызвана температурной зависимостью поверхностного натяжения, основное сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе. Линейный анализ показал сильную зависимость критического времени перехода процесса абсорбции в конвективный режим, от вязкости жидкости. На основе упрощенной нелинейной модели получены приближенные оценки критического времени в зависимости от физических характеристик процесса. Задача рассматривается в двумерной постановке. Концентрация абсорбируемого вещества представлена в виде суммы трех Фурье-компонент по координате вдоль межфазной границы. Уравнения для температуры и скорости жидкости линеаризованы. Нелинейность учитывалась только в уравнении для концентрации. Приведено сравнение с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: термокапиллярная конвекция, эффект Марангони, критическое время.

Введение

Эффект термокапиллярной неустойчивости, известный также как эффект Марангони, интересен способностью оказывать сильное влияние на скорость межфазного массообмена на границе газ-жидкость [1]. Последнее находит практическое применение в различных процессах, предполагающих контакт жидкой и газообразной фаз: в процессах очистки газов от примесей, сбора органических загрязнений с поверхности жидкости [2,3].

Процесс абсорбции газа жидкостью протекает в диффузионном режиме до наступления критического времени, после чего происходит переход в конвективный режим, характеризующийся уси-

лением межфазного массопереноса [4]. Известные теоретические оценки скорости массопереноса в условиях поверхностной конвекции [5] справедливы в узком диапазоне параметров. Задача состоит в оценке критического времени, в зависимости от физических характеристик процесса.

Постановка задачи

Изучается переходный процесс абсорбции газа слоем изначально неподвижной жидкости бесконечной толщины. Основное сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе. Возникновение неустойчивости обусловлено температурной зависимостью поверхностного натяжения.

Система описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla c - D \Delta c &= 0, & \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T - \chi \Delta T &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \omega + (\mathbf{v} \nabla) \omega - \nu \Delta \omega &= 0, & \omega &= -\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z}, \\ \nabla \mathbf{v} &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где c - концентрация абсорбируемого вещества в жидкости, T - температура, $\mathbf{v} = (v_x, v_z)$ вектор скорости жидко-

сти, D - коэффициент диффузии, χ - температуропроводность, ν - кинематическая вязкость жидкости, t время. Задача

решается в двумерной постановке. Координата x направлена вдоль межфазной границы, координата z направлена по нормали к поверхности вглубь слоя жид-

$$c = c_*, \quad \Delta H D \frac{\partial c}{\partial z} = \lambda \frac{\partial T}{\partial z}, \quad v_z = 0, \quad \rho v \frac{\partial v_x}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{при } z = 0.$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} \rightarrow 0, \quad T \rightarrow T_\infty, \quad v_x \rightarrow 0, \quad v_z \rightarrow 0 \quad \text{при } z \rightarrow \infty. \quad (2)$$

где c^* – равновесная концентрация на межфазной границе, ΔH удельная теплота абсорбции, $\lambda = \rho \chi c_p$ – теплопроводность жидкости, ρ – плотность, c_p – теп-

кости, $z = 0$ соответствует межфазной границе. Граничные условия заданы в следующем виде:

лоемкость, ε – температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Начальные условия зададим в следующем виде:

$$\begin{aligned} c(x, z, t) &= c_\infty + f_c(x, z), & T(x, z, t) &= T_\infty + f_T(x, z), \\ v_x(x, z, t) &= f_{vx}(x, z), & v_z(x, z, t) &= f_{vz}(x, z) \quad \text{при } t = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где функции f_c, f_T, f_{vx}, f_{vz} представляют собой начальные значения для возмущений концентрации, температуры и вектора скорости жидкости.

невозмущенного решения, с индексом (0), соответствующего диффузии в неподвижной жидкости, и малого возмущения, с индексом (1), синусоидально изменяющегося вдоль координаты x :

Линейный анализ

Представим значения концентрации абсорбируемого вещества, температуры и скорости жидкости в виде суммы

$$\begin{aligned} c(\mathbf{r}, t) &= c^{(0)}(z, t) + c^{(1)}(z, t) \cos kx, & T(\mathbf{r}, t) &= T^{(0)}(z, t) + T^{(1)}(z, t) \cos kx; \\ v_z(\mathbf{r}, t) &= v^{(1)}(z, t) \cos kx, \end{aligned} \quad (4)$$

где \mathbf{r} – радиус вектор, а k – волновое число.

Краевая задача для невозмущенных решений имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c^{(0)} &= 0, & \left(\frac{\partial}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) T^{(0)} &= 0, \\ c^{(0)} &= 0, & T^{(0)} &= T_\infty \quad \text{при } t = 0 \\ c^{(0)} &= c_*, & T^{(0)} &= T_\infty \quad \text{при } z = 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} c^{(0)} &\rightarrow 0, & \frac{\partial}{\partial z} T^{(0)} &\rightarrow 0 \quad \text{при } z \rightarrow +\infty \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнения для малых возмущений представим как:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} - D\Delta \right) c^{(1)} &= -v^{(1)} \frac{\partial c^{(0)}}{\partial z}, & \left(\frac{\partial}{\partial t} - \chi\Delta \right) T^{(1)} &= -v^{(1)} \frac{\partial T^{(0)}}{\partial z}, & \left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\Delta \right) \Delta v^{(1)} &= 0, \\ \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial z^2} - k^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Им соответствуют следующие граничные условия:

$$\begin{aligned} c^{(1)} = 0, \quad \rho c_p \chi \frac{\partial T^{(1)}}{\partial z} = \Delta H D \frac{\partial c^{(1)}}{\partial z}, \quad v^{(1)} = 0, \quad \rho v \frac{\partial^2 v^{(1)}}{\partial z^2} = k^2 \varepsilon T^{(1)} \text{ при } z = 0, \\ \frac{\partial c^{(1)}}{\partial z} \rightarrow 0, \quad v^{(1)} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial v^{(1)}}{\partial z} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial T^{(1)}}{\partial z} \rightarrow 0 \text{ при } z \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (7)$$

Для решения линеаризованных нестационарных задач широко применяется метод «замораживания» времени невозмущенного решения [6]. В этом случае малые возмущения изменяются пропорционально $\exp(pt)$. При этом, решения с $\text{Re } p > 0$ соответствуют возрастающим, с $\text{Re } p < 0$ затухающим, а с $\text{Re } p = 0$ – нейтральным или колебательным возмуще-

ниям. Метод дает заниженную оценку критического времени [7], но значения, полученные этим методом, имеют ясный физический смысл. Нейтральные возмущения соответствуют стационарной точке амплитуд возмущений. Уравнения для возмущений в стационарной точке имеют следующий вид :

$$\begin{aligned} (p - D\Delta)c_{st}^{(1)}(z) &= -v_{st}^{(1)}(z) \frac{\partial c^{(0)}(t_0, z)}{\partial z}, \\ (p - \chi\Delta)T_{st}^{(1)}(z) &= -v_{st}^{(1)}(z) \frac{\partial T^{(0)}(t_0, z)}{\partial z}, \\ (p - \nu\Delta)\Delta v_{st}^{(1)}(z) &= 0, \quad \text{Re } p = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где время $t_0(k)$, при котором система уравнений (8) имеет нетривиальное решение, соответствует прекращению затухания и началу совместного роста возмущений с волновым числом k . Опре-

делим t_{st} как минимальное по волновым числам значение $t_0(k)$. Время t_{st} и соответствующее волновое число k_{st} можно представить в безразмерном виде:

$$t_{st} = \tau_{st}(Le)t_*, \quad k_{st} = K_{st}(Le)z_*^{-1}, \quad t_* = \frac{1}{D} \left(\frac{\lambda\mu}{\varepsilon\Delta H(c_* - c_\infty)} \right)^2, \quad z_* = \frac{\lambda\mu}{\varepsilon\Delta H(c_* - c_\infty)} \sqrt{\frac{\chi}{D}} \quad (9)$$

где $Le = \chi/D$ число Льюиса, t_* и z_* - характерные масштабы времени и длины.

Для высоких значений числа Льюиса $Le \geq 50$ эти величины с ошибкой

не более 5% описываются следующей асимптотической аппроксимацией:

$$\tau_{st} = \pi(1 + 3\pi^{1/3}Le^{-1/3} + 12Le^{-2/3}), \quad K_{st} = (2^{-1}\pi^{-2/3}Le^{1/6} - 0.7Le^{-1/6} + 0.9Le^{-1/2}) \quad (10)$$

В случае абсорбции диоксида углерода водой при нормальных условиях время стационарной точки 0.15 с. Экспериментальное известное время перехода в конвективный режим 100 с [4]. В работе [9] проведен анализ задержки перехода процесса абсорбции в конвективный режим. Рассматриваются малые возмущения концентрации абсорбируемого вещества, температуры и скорости жидкости, проходящие через стационарную точку. Расчеты выполнены для $\text{Pr}=7$, $Le=79$. На временах $t < t_{st}$ интенсивность возмуще-

ний температуры и концентрации изменяются слабо, но среднеквадратичное значение возмущения скорости уменьшается более чем в 100 раз. Начальная интенсивность скорости восстанавливается только на временах порядка 2,000 t_* , что превышает время t_{st} примерно в 250 раз. Время t_{st} соответствует выраженному минимуму скорости и не может считаться точкой перехода в конвективный режим. Переход возможен только на временах значительно больших, когда возмущения достигают необходимой величины.

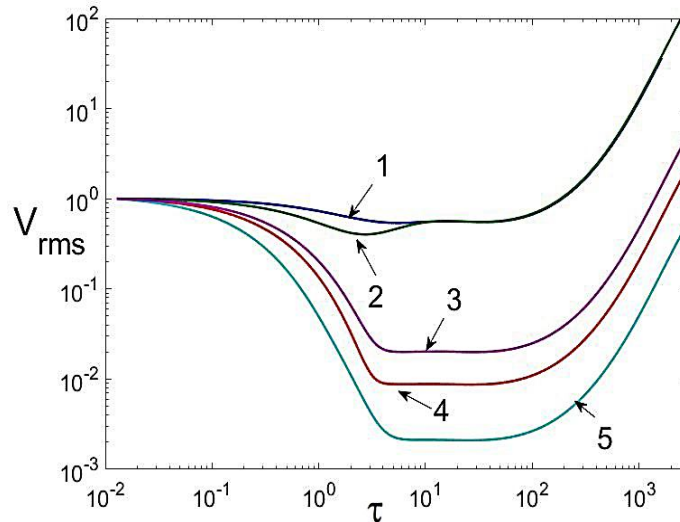


Рис. 1. Интенсивность нормальных возмущений скорости V_{rms} как функция времени $\tau=t/t_*$, 1 – $Pr=2$, 2 – $Pr=4$, 3 – $Pr=5$, 4 – $Pr=7$, 5 – $Pr=13$.

На рис.1 представлены результаты расчетов среднеквадратичной интенсивности возмущений нормальной скорости, нормированной на ее начальное значение. Расчеты выполнены для $Le=79$ и различных значений числа Прандтля. Как видим, время восстановления возмущений скорости растет с ростом Pr , что объясняет сильную зависимость критического времени от числа Прандтля.

$$\begin{aligned} c(z, x, t) &= c_0(z, t) + c_1(z, t)\cos(kx) + c_2(z, t)\cos(2kx) \\ T(z, x, t) &= T_0(z, t) + T_1(z, t)\cos(kx) + T_2(z, t)\cos(2kx) \\ v_z(z, x, t) &= v_1(z, t)\cos(kx) + v_2(z, t)\cos(2kx) \end{aligned}$$

$$v_x(z, x, t) = v_{x1}(z, t)\sin(kx) + v_{x2}(z, t)\sin(2kx), \quad v_{x1} = \frac{-1}{k} \frac{\partial v_1}{\partial z}, \quad v_{x2} = \frac{-1}{2k} \frac{\partial v_2}{\partial z}; \tag{11}$$

Волновое число $k=0.5k_{st}$, что обеспечивает скорейшее возрастание второй фурье-компоненты возмущений скорости и концентрации. Для возмущений скорости и температуры решаются линеаризованные уравнения, нелинейность учитывается

Нелинейный анализ

Для количественной оценки критического времени воспользуемся упрощенной нелинейной моделью [10]. Представим значения концентрации, температуры и скорости в виде суммы трех членов ряда Фурье по координате, направленной вдоль межфазной границы:

вается только в уравнениях для концентрации.

Для нулевых фурье-компонент концентрации и температуры начальные условия задаются как для невозмущенных величин:

$$c_0(z, t) = 0, \quad T_0(z, t) = T_\infty \quad \text{при } t = 0 \tag{12}$$

Для ненулевых фурье-компонент концентрации начальные условия задаются как возмущения разной интенсив-

ности и разных пространственных масштабов:

$$c_n(z, t) = \begin{cases} \alpha_n c_n & \text{for } z < Z_n z_* \\ 0 & \text{for } z > Z_n z_* \end{cases} \quad \text{при } t = 0, \quad n = 1, 2 \tag{13}$$

где α_n - интенсивность возмущения, Z_n - пространственная протяжен-

ность в направлении, нормальном к поверхности.

Возмущения скорости и температуры в начальный момент равны нулю.

Критическое время перехода процесса в конвективный режим определяется как время, когда возмущения можно наблюдать экспериментально [11]. Определим критическое время t_{cr} как время,

$$t_{cr} = t^* \tau_{cr}(Pr, Le, P), \quad (14)$$

где $P=(\alpha_1, Z_1, \alpha_2, Z_2)$ – набор параметров, характеризующий начальную интенсивность возмущения.

На рисунке 2 представлены результаты расчета критического времени как функции числа Льюиса Le для $Pr = 7$ и различной начальной интенсивности возмущений концентрации.

когда количество абсорбированного вещества в условиях поверхностной конвекции превосходит соответствующую величину в неподвижной жидкости на 1 %. Последнее можно представить в следующем безразмерном виде:

Данные нормированы на значение критического времени для $Le=80$. На рисунке 3 показана зависимость критического времени от числа Прандтля Pr для $Le=80$ для тех же начальных интенсивностей. Данные нормированы на значение критического времени для $Pr=7$.

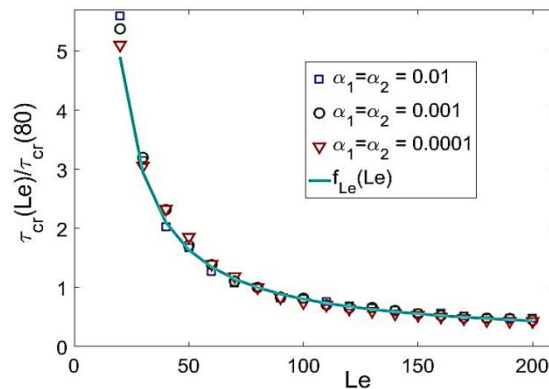


Рис.2. Безразмерное критическое время τ_{cr} в зависимости от числа Льюиса Le . $Z_1=Z_2=10/Le^{1/2}$.

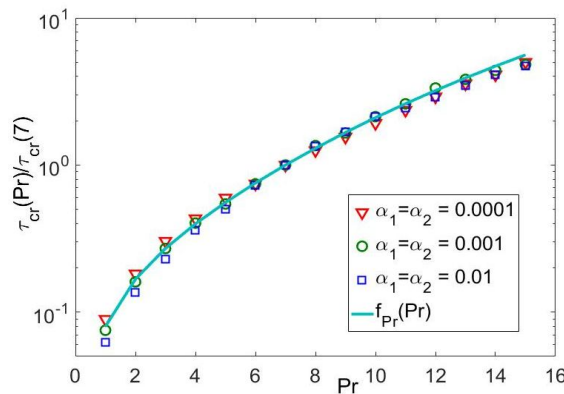


Рис.3. Безразмерное критическое время τ_{cr} в зависимости от числа Прандтля Pr . $Z_1=Z_2=10/Le^{1/2}$.

Полученные численные значения аппроксимируются следующими зависимостями:

$$f_{Le}(Le) = 0.1 + 0.8 \left(\frac{80}{Le} \right) + 0.1 \left(\frac{80}{Le} \right)^2, \quad (15)$$

$$f_{Pr}(Pr) = 0.55 \left(\frac{Pr}{7} \right) + 0.45 \left(\frac{Pr}{7} \right)^3. \quad (16)$$

Вычисления критического времени, выполненные в диапазоне $2 < Pr < 12$,

$20 < Le < 200$ для тех же начальных интенсивностей показали, что функция

$$f(Le, Pr) = \frac{\tau_{cr}(Le, Pr, P)}{\tau_{cr}(80, 7, P)} \quad (17)$$

слабо зависит от начальных интенсивностей возмущений. Ее график представлен на рис. 4.

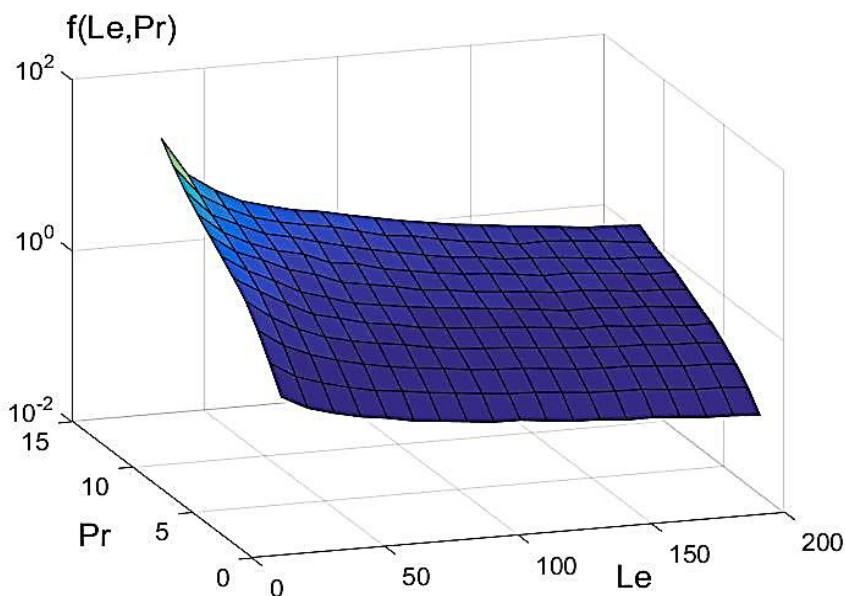


Рис. 4. Функция критического времени от чисел Прандтля и Льюиса

Для ее вычисления получена следующая приближенная формула:

$$f(Pr, Le) = f_{Le}(Le) * f_{Pr}(Pr) [1 + \alpha(x-1) + \beta(y-1) + \gamma(x-1)(y-1)],$$

$$\alpha = 0.05, \quad \beta = 0.17, \quad \gamma = 0.29; \quad x = \frac{80}{Le} \quad y = \frac{Pr}{7}. \quad (18)$$

Сравнение с известными экспериментальными данными

В таблице 1 приводится сравнение известных экспериментальных значений критического времени для абсорбции диоксида углерода с результатами расчета по упрощенной нелинейной модели.

Для случая абсорбции диоксида углерода водой при температуре 24.5 °С принято экспериментальное значение критического времени 100 секунд. Для других растворителей критическое время вычислялось по формуле (18).

Таблица 1

Сравнение теоретических оценок и известных экспериментальных данных

растворитель	Экспериментальные данные t_{cr} , с	Оценка по нелинейной модели t_{cr} , с
Вода, 24.5 0С	100 [0,0,0]	100
Вода, 18 0С	120 [0]	115
Толуол, 25 0С	10.75 [0]	6.9
Метанол, 25 0С	9.13 [0]	2.4

Теоретические оценки критического времени согласуются с известными экспериментальными данными по абсорбции диоксида углерода водой и толуолом. Заниженная оценка критического времени по абсорбции метанолом обусловлена неучтенным эффектом плотностной конвекции.

Выводы

Развитие возмущений в переходном процессе абсорбции определяется двумя резко различающимися пространственными масштабами. Первое – время стационарной точки возмущений, когда возмущения перестают затухать и начинают совместно расти. Второе – время перехода процесса в конвективный режим. Сильное различие в масштабах обусловлено высокой вязкостью жидкости по сравнению с диффузией и температуропроводностью. Вычисления, сделанные при помощи упрощенной нелинейной модели, позволяют приближенно оценить критическое время. Для более точных вычислений следует учитывать большее число членов ряда Фурье в разложении концентрации по координате вдоль межфазной границы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scriven L.E., Sternling C.V. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the Marangoni effect // *AIChE Journal*, 5. 1959. S. 514-523.
2. Nepomnyashchy A., Velarde M.G., Colinet P., *Interfacial Phenomena and Convection*. Chapman&Hall/CRC, New York, USA, 2002.
3. Molder E., Tenno T., Mashirin A. The effect of surfactants on oxygenmass-transfer through the air-water interface // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9.2002. S. 39–42.
4. Plevan R.E., Quin J.A. The effect of monomolecular films on the rate of gas absorption into a quiescent liquid // *AIChE Journal*, 12.1966. S. 894-902.
5. Дильман В.В. О различии в скоростях абсорбции и десорбции газов / В.В. Дильман, Н.Н. Кулов, В.А.Лотхов, В.А.Каминский, В.И. Найденов // *Теоретические основы химической технологии*. Т.32. №4. 1998. С. 377-387.
6. Lick W. The instability of a fluid layer with time-dependant heating// *J. Fluid Mech.* 21.1965. S.565-576.
7. Homsy G.M. Global stability of time-dependent flows: impulsively heated or cooled fluid layers // *J.Fluid Mech.* 60. 1973. S. 129-139.
8. Поройко Т.А., Скурыгин Е.Ф. Влияние толщины слоя жидкости на неустойчивость процесса абсорбции // *Теоретические основы химической технологии*, Т.47.№6. 2013. С.618-622.
9. Poroyko T.A., Skurygin E.F. On the Marangoni Instability in Gas Absorption// *Journal of Physics: Conference Series*. 495. 012033. 2014. S.1-9.
10. Skurygin E.F., Poroyko T.A. A simplified nonlinear model of the Marangoni Instability in Gas Absorption // *Journal of Physics: Conference Series*. 710. 012036. 2016. S.1-7.
11. Trouette B. Transient Rayleigh-Bernard – Marangoni solutal convection /B. Trouette E.Chenier.E, F.Doumenc, C.Declarte., B.Guerrier // *Physics of Fluids, American Institute of Physics (AIP)*.24.074108.2012. S.1-36.
12. Tan K. K., Thorpe R.B. Gas Diffusion into Viscous and Non-Newtonian Liquids// *Chemical Engineering Science*. 47(13). 1992. S. 3565-3572.
13. Sun Z. F. Absorption and Desorption of Carbon Dioxide into and from Organic Solvents: Effects of Rayleigh and Marangoni Instability/ Z.F. Sun, K.T. Yu, S.Y.Wang, Y.Z. Miao // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41.2002. S.1905-1913.

Статья публикуется при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках реализации проекта №18-03-20102-г.

Рукопись поступила в редакцию 22.10.2018

INFLUENCE OF PHYSICAL PARAMETERS OF SYSTEM FOR THE TIME OF THE EXIT OF PROCESS OF ABSORPTION GAZA OF THE LIQUID IN THE CONVECTIVE MODE*T. Poroyko, E. Skurygin*

In article results of the theoretical analysis of development superficial convection in the course of gas absorption by originally motionless layer of a liquid are spent. Convective instability is caused by the temperature dependence of surface tension, the main resistance of mass transfer is concentrated in the liquid phase. Linear analysis showed a strong dependence of the critical time of transition of absorption process to convective regime on the viscosity of the liquid. On the basis of a simplified non-linear model, approximate estimations of the critical time dependence on the physical characteristics of the process are made. The problem is considered in a two-dimensional formulation. Concentration of absorbed substance is presented in the form of the sum three Fure-component on coordinate along interphase border. Equations for temperature and velocity of the liquid are linearized. Nonlinearity was taken into account only in the equation for concentration. Comparison with known experimental data is resulted.

Key words: thermocapillary convection, Marangony effect, critical time.

References

1. Scriven L.E., Sternling C.V. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the Marangoni effect. *AIChE Journal*, 5. 1959. S. 514-523.
2. Nepomnyashchy A., Velarde M.G., Colinet.P, *Interfacial Phenomena and Convection*. Chapman&Hall/CRC, New York, USA, 2002.
3. Molder E., Tenno T., Mashirin A. The effect of surfactants on oxygenmass-transfer through the air-water interface. *Environ. Sci. Pollut.Res*, 9,2002. S. 39–42.
4. Plevan R.E., Quin J.A. The effect of monomolecular films on the rate of gas absorption into a quiescent liquid. *AIChE Journal*, 12.1966. S. 894-902.
5. Dil'man V.V. O razlichii v skorostyah absorbcii i desorbicii gazov / V.V. Dil'man, N.N. Kulov , V.A.Lothov, V.A.Kaminskij, V.I. Najdenov. *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii*. T.32. №4. 1998. S. 377-387.
6. Lick W. The instability of a fluid layer with time-dependant heating. *J. Fluid Mech.* 21.1965. S.565-576.
7. Homsy G.M. Global stability of time-dependent flows: impulsively heated or cooled fluid layers. *J.Fluid Mech.* 60. 1973. S. 129-139.
8. Poroyko T.A., Skurygin E.F. Vliyanie tolshchiny sloya zhidkosti na neustojchivost' processa absorbcii. *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii*, T.47. №6. 2013. S.618-622.
9. Poroyko T.A., Skurygin E.F. On the Marangoni Instability in Gas Absorption. *Journal of Physics: Conference Series*. 495. 012033. 2014. S.1-9.
10. Skurygin E.F., Poroyko T.A. A simplified nonlinear model of the Marangoni Instability in Gas Absorption. *Journal of Physics: Conference Series*. 710. 012036. 2016. S.1-7.
11. Trouette B. Transient Rayleigh-Bernard – Marangoni solutal convection /B. Trouette E. Chenier, F. Doumenc, C. Declarte., B. Guerrier. *Physics of Fluids, American Institute of Physics (AIP)*.24.074108.2012. S.1-36.
12. Tan K. K., Thorpe R.B. Gas Diffusion into Viscous and Non-Newtonian Liquids. *Chemical Engineering Science*. 47(13). 1992. S. 3565-3572.
13. Sun Z. F. Absorption and Desorption of Carbon Dioxide into and from Organic Solvents: Effects of Rayleigh and Marangoni Instability/ Z.F. Sun , K.T. Yu , S.Y.Wang , Y.Z. Miao. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41.2002. S.1905-1913.