

文章编号:0253-4339(2014)02-0001-05

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2014.02.001

大压差下静止氨水表面吸收特性研究

董曼 夏再忠 王如竹 杜帅

(上海交通大学 制冷与低温工程研究所 上海 200240)

摘要 基于对大压差下静止氨水溶液表面吸收氨蒸气过程中热质传递现象的分析,建立了该吸收过程传热传质相互耦合的数学物理模型。在氨蒸气压力不变的情况下,推导出氨水溶液温度场、浓度场以及表征相界面传质的无量纲准则数的理论表达式,结果证明:相界面处氨浓度、温度均为定值,该值只取决于吸收的初始条件。在引入氨水相平衡方程的前提下,拟合出了传质准则数与初始压差、氨水溶液初始参数的半经验关联式,获得了一定初始条件下时均传质量随时间的变化曲线。曲线显示:在吸收开始时,时均传质量最大,随着吸收时间的增加,时均传质量迅速下降。

关键词 氨水吸收;传热传质;数学模型;传质关联式

中图分类号:TK124;TB61⁺¹

文献标识码:A

Characteristic Research of Ammonia Vapor Absorption into the Surface of Stagnant Ammonia-water under Big Pressure Difference

Dong Man Xia Zaizhong Wang Ruzhu Du Shuai

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

Abstract In this paper, heat and mass transfer during the process of ammonia vapor absorbed into the surface of stagnant ammonia-water solution under the condition of large pressure difference was studied. Physical and mathematical models of the absorption process with coupled heat and mass transfer were established. The temperature field, concentration field and the dimensionless number which represents the mass transfer at the interface were developed with constant ammonia vapor pressure. The results indicate that the concentration and temperature at the interface are fixed values which only depend on the initial conditions. By introducing the ammonia-water gas-liquid phase equilibrium equation, the semi-empirical correlation containing criterion number, initial pressure differential and initial parameters of ammonia-water solution was developed. The variation curve between time-averaged mass transfer and the absorption time was obtained. The curve shows that the time-averaged mass transfer is the largest at the beginning of the absorption and drops rapidly as the absorption time increasing.

Keywords ammonia-water absorption; heat and mass transfer; mathematical model; mass transfer correlation

在小型氨水吸收式制冷系统中,由于工质的循环量很小,所需的溶液泵要求为小流量高扬程,通常选用液压隔膜泵,但是其电效率只有 20% 左右,而且体积大,使得小型氨水系统耗电量和体积增大,初投资提高。对于小型氨水吸收系统,可以采用呼吸泵技术,其原理是利用系统内的高压氨气,借助于“呼吸”手段,实现小流量和高扬程的液体泵送。由于用来驱动呼吸泵的是高压氨气,其未参与蒸发制冷,造成了制冷损失,这部分氨气消耗量的多少决定了呼吸泵的性能优劣。其中,由于呼吸泵中氨水溶液吸收而消耗的氨气量,目前尚无成熟的理论支持,需要对其吸收

特性进行研究,问题可归结为大压差下静止氨水溶液表面吸收氨蒸气的传热传质问题。

国内外学者对氨水吸收传热传质的研究多集中在降膜吸收和鼓泡吸收。国内的徐振中等^[1]对垂直管内氨水降膜吸收进行了模拟和实验研究,集中研究吸收过程中的传质特性,得到稀溶液进口过冷能够促进吸收传质的结论。许峰等^[2]基于氨水吸收式 GAX 循环,建立了垂直管内降膜吸收传热传质数学模型,研究表明喷淋密度对液膜主流的平均温度和浓度影响较显著。赵锐等^[3]通过可视化实验研究了喷嘴口径对单个气泡氨水吸收过程的传热传质效果的影响,

得出了最大气泡体积和气泡最大高度关于进口流速和喷嘴口径的关联式。罗玉林等^[4]详细描述了垂直风冷翅片管中的氨水鼓泡吸收传热传质过程,建立了热质传递的微分数学模型,得到了温度和摩尔分数的局部值及其在吸收高度方向上的变化趋势。盛伟等^[5]设计和建立了纳米流体氨水鼓泡吸收强化的实验系统,对实验中的倒吸现象进行了分析。国外方面,Kang 等^[6]通过实验研究了板式换热器中氨水降膜吸收的传热传质特性,研究了气体及液体流动特性、进口过冷度、进口气液浓度差对传热传质性能的影响,总结出传热与传质的实验关联式。Kang 等^[7]还研究了鼓泡吸收传质过程,将喷嘴口径、溶液浓度和气体流速作为主要影响参数,得到了氨水鼓泡吸收传质系数的实验关联式。Kim 等^[8-9]通过实验研究了小流量下逆流氨水鼓泡吸收传热传质性能,通过可视化技术观察了流态的变化以及完成吸收所需的吸收长度。Chen 等^[10]建立了氨水降膜吸收器中传热传质过程的数学模型,模拟结果显示,传热系数与传质系数均受到进口溶液过冷与膜厚的影响。

在静止容器中氨水溶液表面吸收氨蒸气方面的研究比较少见。Mahmoud 等^[11]通过实验研究了静止池中氨水溶液表面吸收过热氨蒸气的现象,拟合出氨吸收量与氨水溶液初始浓度及吸收时间的实验关联式。Mahmoud 等通过实验进行研究,主要关注吸收量随初始氨水溶液浓度的变化关系,实验在设定的小压差情况下实施,本文则主要关注氨水溶液与氨蒸气在大压差情况下的吸收特性。

1 吸收过程物理模型

氨水溶液处于静止绝热容器中,容器内存在气液两相,下部为氨水溶液,上部为与氨水溶液平衡的气相氨水混合物,称为氨蒸气,由气液相界面分割开来。设此气液相平衡态体系温度为 T_0 (°C),压力为 p_0 (Pa),氨水溶液中氨的质量浓度为 C_0 (kg/m^3)。

现将压力为高压 p_k 的氨气充入容器中,使得容器中氨蒸气压力从 p_0 突然升高至 p_k ,容器中平衡被打破。此时氨水溶液呈过冷状态,气相中氨的蒸气分压力远高于溶液温度和浓度所对应的氨蒸气分压,形成浓度梯度,导致氨组分从气相向液相转移,即所谓吸收过程。氨蒸气向液相转移需通过气液相界面,氨水溶液吸收氨蒸气过程是限制在相界面上进行的。气液相界面吸收氨蒸气产生大量吸收热,这部分热量绝大部分由相界面向液相内部传递,使得液相溶液温度升高。

溶液温度和浓度变化影响到其所对应的蒸气分

压,改变相间传质推动力,从而影响到传热传质;同时,温度和浓度变化使得溶液本身的传热传质能力改变,最终影响传热传质。吸收过程的热量和质量传递同时进行,互相耦合,互相影响,是一个复杂的过程。

为了得到既反映实际吸收过程,且便于分析与计算的物理模型,作如下假设:

1) 忽略气液相界面处气相侧的传质阻力,液相侧与气相瞬间平衡,满足氨水气液相平衡方程;

2) 忽略向气相的传热,氨蒸气在界面处被吸收时产生的吸收热向下传入液相内部;

3) 氨水溶液热物性参数取初始温度浓度条件下的定值,氨水密度及氨的单位吸收热均取定值。

模型简化为半无限大一维非稳态传热传质问题,如图 1 所示:

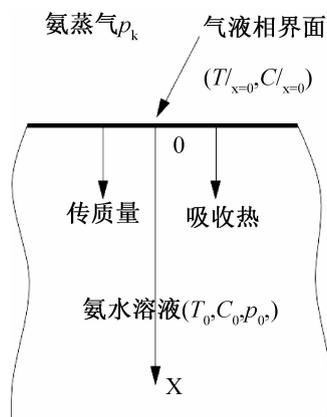


图 1 吸收过程物理模型图

Fig. 1 Physical model of absorption process

2 数学模型及其求解

2.1 控制方程

根据物理模型,可以得到描述吸收过程的控制微分方程和相应的定解条件。坐标系如图 1 所示,取与气液相界面垂直向下方向为 x 正方向,坐标原点位于气液相界面处。

控制方程为:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} (\tau > 0, 0 < x < +\infty) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} (\tau > 0, 0 < x < +\infty) \quad (2)$$

式中: T 为氨水溶液温度,°C; C 为氨水溶液中氨的质量浓度, kg/m^3 ; a 为氨水溶液导热系数, m^2/s ; D 为氨在氨水溶液中的扩散系数, m^2/s ; τ 为吸收时间, s 。

2.2 边界条件

在气液相界面处,忽略向气相的传热,传入液相

的热量即为氨被吸收时产生的吸收热,传热量与传质量之间可建立如下热质耦合关系式:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} /_{x=0} = -D \frac{\partial C}{\partial x} /_{x=0} r \quad (3)$$

式中: λ 为氨水溶液导热系数, $W/(m \cdot K)$; r 为氨的单位吸收热, J/kg 。

根据局域平衡假设,气液相界面处应满足气液相平衡方程:

$$F(p_k, T /_{x=0}, C /_{x=0}) = 0 \quad (4)$$

式中: p_k 为气相绝对压力, Pa ; $T /_{x=0}$ 为气液相界面温度, $^{\circ}C$; $C /_{x=0}$ 为气液相界面处氨的质量浓度, kg/m^3 , $F(p, T, C) = 0$ 为氨水气液相平衡方程, 其中 p 为体系压力, T 为体系温度, C 为液相中氨的质量浓度。

2.3 初始条件

氨水溶液初始状态为:

$$T /_{\tau=0} = T_0, C /_{\tau=0} = C_0 \quad (5)$$

式中: T_0 为氨水溶液初始温度, $^{\circ}C$; C_0 为氨水溶液初始氨的质量浓度, kg/m^3 。

2.4 无量纲化

T^* 为无量纲温度, C^* 为无量纲氨的质量浓度, τ^* 为无量纲时间, x^* 为无量纲长度。采用下列无量纲形式:

$$T^* = \frac{T - T_0}{r / c_p}, C^* = \frac{C - C_0}{\rho \sqrt{Le}}$$

$$\tau^* = \frac{\tau}{\Gamma}, x^* = \frac{x}{\sqrt{D\Gamma}} \quad (6)$$

式中: r 为氨的单位吸收热, J/kg ; c_p 为氨水溶液的比定压热容, $J/(kg \cdot K)$; ρ 为氨水溶液密度, kg/m^3 ; Le 为路易斯数, $Le = \frac{\alpha}{D}$; Γ 为时间常数, s 。

无量纲化后的控制方程组为:

$$\frac{\partial T^*}{\partial \tau^*} = Le \frac{\partial^2 T^*}{\partial x^{*2}} \quad (\tau^* > 0, 0 < x^* < +\infty) \quad (7)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial \tau^*} = \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} \quad (\tau^* > 0, 0 < x^* < +\infty) \quad (8)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial x^*} /_{x^*=0} = \sqrt{Le} \frac{\partial T^*}{\partial x^*} /_{x^*=0} \quad (9)$$

$$F(p_k, \frac{r}{c_p} T^* /_{x^*=0} + T_0, \rho \sqrt{Le} C^* /_{x^*=0} + C_0) = 0 \quad (10)$$

$$T^* /_{\tau^*=0} = 0, C^* /_{\tau^*=0} = 0 \quad (11)$$

设满足控制方程的解为:

$$C^*(x^*, \tau^*) = f(x^*, \tau^*),$$

$$T^*(x^*, \tau^*) = f\left(\frac{x^*}{\sqrt{Le}}, \tau^*\right) \quad (12)$$

其中 $f(x^*, \tau^*)$ 满足:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau^*} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^{*2}} \quad (\tau^* > 0, 0 < x^* < +\infty) \quad (13)$$

$$f /_{\tau^*=0} = 0 \quad (14)$$

$$F(p_k, \frac{r}{c_p} f /_{x^*=0} + T_0, \rho \sqrt{Le} f /_{x^*=0} + C_0) = 0 \quad (15)$$

上述式(13)~(15)方程组,若氨蒸气压力随时间而变,即 p_k 是变值时,则方程需用数值方法进行求解;当氨蒸气压力为定值,则可直接求得解析解。于是,无量纲浓度场 C^* 和无量纲温度场 T^* 的求解转化为求解 $f(x^*, \tau^*)$ 。

3 表面传质关联式

在氨水吸收式制冷系统中,高压氨气压力一定,即 p_k 始终为系统高压,则研究问题可简化为半无限大定边界温度浓度条件下的一维非稳态传热传质问题,能够直接求得方程式(13)~(15)的解析解^[12]:

$$f(x^*, \tau^*) = f /_{x^*=0} \operatorname{erfc}\left(\frac{x^*}{2\sqrt{\tau^*}}\right) \quad (16)$$

式中: $f /_{x^*=0}$ 为初始条件 p_k 、 T_0 、 C_0 的函数,由下式气液相平衡方程确定:

$$F(p_k, \frac{r}{c_p} f /_{x^*=0} + T_0, \rho \sqrt{Le} f /_{x^*=0} + C_0) = 0 \quad (17)$$

则易知氨水溶液浓度场和温度场为:

$$C(x, \tau) = \rho \sqrt{Le} f /_{x^*=0} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) + C_0 \quad (18)$$

$$T(x, \tau) = \frac{r}{c_p} f /_{x^*=0} \operatorname{erfc}\left(\frac{x/\sqrt{Le}}{2\sqrt{D\tau}}\right) + T_0 \quad (19)$$

式(18)、(19)中, $f /_{x^*=0}$ 由式(17)确定。

定义瞬时表面传质系数 h_m :

$$h_m(\tau) = -\frac{D}{\rho \sqrt{Le}} \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} /_{x=0} \quad (20)$$

式中: $h_m(\tau)$ 为 τ 时刻瞬时表面传质系数, m/s 。

定义瞬时表面传质准则数 SH :

$$SH(\tau) = \frac{h_m(\tau) \cdot \sqrt{\tau}}{\sqrt{D}} \quad (21)$$

式中: $SH(\tau)$ 为 τ 时刻瞬时表面传质准则数。

将式(18)、式(20)代入式(21),得到表征氨水溶液表面传质的关联式:

$$SH(\tau) = \frac{(C /_{x=0} - C_0)}{\rho \sqrt{Le} \sqrt{\pi}} \quad (22)$$

式中:气液相界面浓度 $C/x_{=0}$ 由氨水气液相平衡方程确定:

$$F(p_k, \frac{r(C/x_{=0} - C_0)}{c_p \rho \sqrt{Le}} + T_0, C/x_{=0}) = 0 \quad (23)$$

分析式(22)、(23)可知,当吸收初始条件(氨气压力 p_k 、氨水溶液初始温度 T_0 和浓度 C_0)一定时,气液相界面处氨浓度 $C/x_{=0}$ 为定值,瞬时表面传质准则数 SH 为定值,与时间无关。

式(21)表明:一定的吸收初始条件下,瞬时表面传质系数 $h_m(\tau)$ 与时间的二分之一次方的乘积为定值,该值只取决于吸收初始条件。随着吸收时间的增加,瞬时表面传质系数降低,式(21)是此关系的定量表示。

上述所有推导不仅适用于氨水吸收过程,还适用于相同传热传质条件下的其他吸收过程。

4 分析与讨论

4.1 瞬时表面传质准则数随初始压差的变化

通过模型计算结果研究氨气压力一定时瞬时传质准则数 SH 随无量纲初始压差的变化关系。取高压氨气的质量分数为 99.8%。由定物性假设:在整个吸收过程中,氨水溶液热物性参数、密度及单位吸收热均取初始状态下的值。上述所有参数及氨水气液相平衡方程的计算均依据参考文献^[13]。

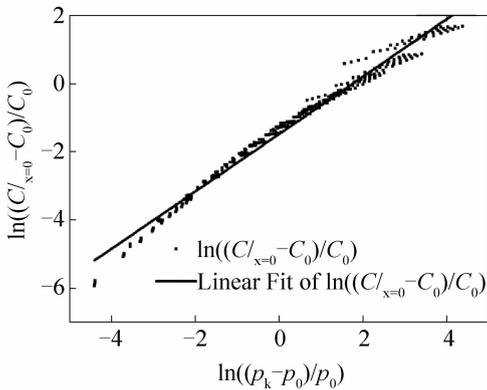


图 2 无量纲界面浓度随无量纲初始压差变化

Fig. 2 Dimensionless interface concentration under different dimensionless initial pressure difference

图 2 显示了无量纲界面浓度随无量纲初始压差的变化,在对数坐标下其变化曲线接近线性。随着初始压差的增加,界面浓度增加,即传质加强,这是由于初始压差增加导致传质推动力增大,所以传质增强。

经线性回归,得到式(22)、(23)确定的理论关联式的半经验拟合形式:

$$SH = \frac{0.226 C_0}{\rho \sqrt{Le} \cdot \pi} \left(\frac{p_k - p_0}{p_0} \right)^{0.841} \quad (24)$$

其系数和幂的标准误差分别为 0.011、0.005。适用范围为:氨水溶液初始温度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_0 \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$, 氨水溶液初始氨的质量分数 $0 < W_0 < 1$, 氨气压力 $p_0 < p_k < p_b$, 其中, p_b 为 T_0 温度下质量分数为 99.8% 的氨气的饱和压力。

4.2 时均传质量随吸收时间的变化

由式(20)~(22)易知瞬时表面传质量为:

$$m(\tau) = h_m(\tau) \cdot \rho \sqrt{Le} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi \tau}} (C/x_{=0} - C_0) \quad (25)$$

式中: $m(\tau)$ 为 τ 时刻瞬时表面传质量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

表面传质量的时均值为:

$$M(\Gamma) = \frac{\int_0^\Gamma m(\tau) d\tau}{\Gamma} = \frac{2\sqrt{D}}{\sqrt{\pi \Gamma}} (C/x_{=0} - C_0) \quad (26)$$

式中: $M(\Gamma)$ 为 Γ 时间内平均表面传质量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。上式表明: Γ 时间内的时均表面传质量是 Γ 时刻瞬时表面传质量的两倍。

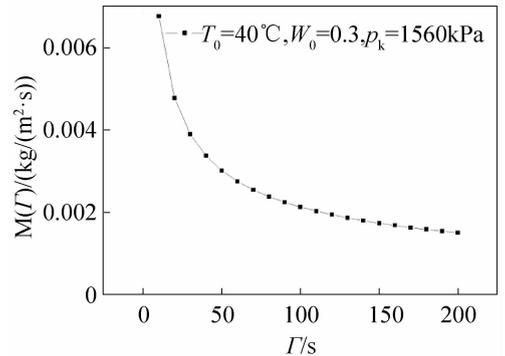


图 3 时均传质量随吸收时间变化

Fig. 3 Variation of the time-averaged mass transfer under different absorption time

图 3 显示了 $T_0 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $W_0 = 0.3$ 、 $p_k = 1560 \text{ kPa}$ 初始条件下时均传质量随吸收时间的变化。分析图 3 可知,在吸收开始时,时均传质量值最大,随着吸收时间的增加,时均传质量迅速下降。这是因为在吸收开始时系统不平衡度最大,传质推动力最大,所以传质很强,因此开始阶段时均传质量较大;根据模型假设,忽略气液相界面处气相侧的传质阻力,液相侧与气相瞬间平衡,因此极短的时间内溶液表面便形成与高压气相趋于相平衡状态的高温层,使得气液相间传质推动力迅速降低,吸收开始后传质迅速减弱。

5 结论

1) 研究了大压差下静止氨水溶液表面对氨的非定常吸收特性,建立了该吸收过程传热传质相互耦合的物理模型及无量纲数学模型。当氨气压力为定值时,模型简化为第一类边界条件下的半无限大一维非稳态传热传质问题,可直接求得解析解。

2) 由解析解进一步得到表征相界面传质的无量纲准则数的理论表达式,表达式证明:当氨气压力不变时,对于给定初始温度浓度条件的氨水溶液,气液相面处的浓度及温度均为定值,瞬时表面传质系数与吸收时间的二分之一次方的乘积为定值。

3) 在引入氨水相平衡方程的前提下,根据模型计算结果分析了无量纲界面浓度随无量纲初始压差的变化关系,结果表明:其在对数坐标下的变化曲线接近线性。拟合出了准则数与初始压差、氨水溶液初始参数的半经验关联式。

4) 根据半经验关联式获得了一定初始吸收条件下时均传质量随时间的变化曲线。在吸收开始时,时均传质量最大,随着吸收时间的增加,时均传质量迅速下降。

参考文献

[1] 徐振中,夏再忠,林芑,等. 垂直管氨水降膜吸收传质研究[J]. 制冷学报, 2012,33(1):1-5. (Xu Zhenzhong, Xia Zaizhong, Lin Peng. Mass transfer study of ammonia-water falling-film absorption in vertical tube[J]. Journal of Refrigeration, 2012,33(1):1-5.)

[2] 许峰,郑丹星,田涛. GAX 循环中垂直管内降膜吸收的数值模拟[J]. 北京化工大学学报, 2008, 35(4): 1-5. (Xu Feng, Zheng Danxing, Tian Tao. Numerical simulation of falling film absorption in vertical tubes in a generator absorber heat-exchanger (GAX) cycle[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2008, 35(4): 1-5.)

[3] 赵锐,程文龙,江守利. 氨水鼓泡吸收的试验研究—流量和喷嘴口径的影响[J]. 流体机械, 2006, 34(3): 58-61. (Zhao Rui, Cheng Wenlong, Jiang Shouli. Experimental study of ammonia bubble absorption—effect of flow rate and orifice diameter[J]. Fluid Machinery, 2006, 34(3): 58-61.)

[4] 罗玉林,徐士鸣. 垂直风冷翅片管中氨水鼓泡吸收特性[J]. 化工学报, 2010, 61(2): 289-295. (Luo Yulin, Xu Shiming. Ammonia-water bubble absorption in air-cooled vertical finned tube[J]. CIESC Journal, 2010, 61(2): 289-295.)

[5] 盛伟,武卫东,张华,等. 氨水鼓泡吸收强化实验中的倒吸现象及存在机理分析[J]. 上海理工大学学报, 2008, 30(5): 425-428. (Sheng Wei, Wu Weidong, Zhang Hua, et al. Possible mechanism analysis on reverse absorption phenomena in enhanced experiment of ammonia bubble absorption[J]. J. University of Shanghai for Science and Technology, 2008, 30(5): 425-428.)

[6] Kang Y T, Akisawa A, Kashiwagi T. Experimental correlation of combined heat and mass transfer for NH₃-H₂O falling film absorption[J]. International Journal of Refrigeration, 1999, 22(4): 250-262.

[7] Kang Y T, T Nagano, Kashiwagi T. Mass transfer correlation of NH₃-H₂O bubble absorption[J]. International Journal of Refrigeration, 2002, 25(7): 878-886.

[8] Kim H Y, Saha B B, Koyama S. Development of a slug flow absorber working with ammonia-water mixture: part I - flow characterization and experimental investigation[J]. International Journal of Refrigeration, 2003, 26(5): 508-515.

[9] Kim H Y, Saha B B, Koyama S. Development of a slug flow absorber working with ammonia-water mixture: part II - data reduction model for local heat and mass transfer characterization[J]. International Journal of Refrigeration, 2003, 26(6): 698-706.

[10] Chen W, Christensen R N. Inlet subcooling effect on heat and mass transfer characteristics in a laminar film flow[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000, 43(2): 167-177.

[11] Mahmoud I, Ishida K, Monde M. Analysis of ammonia vapor absorption into ammonia water mixtures: mass diffusion flux[J]. Heat Mass Transfer, 2005, 41(10): 875-889.

[12] J R 威尔特, C E 威克斯, R E 威尔逊. 动量、热量和质量传递原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[13] Conde M. Thermodynamic properties of {NH₃ + H₂O} mixtures for the industrial design of absorption refrigeration equipment[M]. M Conde Engineering, 2006.

通信作者简介

夏再忠,男(1971 -),博士,副教授,上海交通大学制冷与低温工程研究所, (021) 34206296, E-mail: xzz@sjtu.edu.cn. 研究方向: 传热传质强化和低品位热能的吸收吸附制冷等。

About the corresponding author

Xia Zaizhong (1971 -), male, Ph. D./associate professor. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, (021)34206296, E-mail: xzz@sjtu.edu.cn. Research fields: Enhanced heat and mass transfer, Low grade waste heat driven absorption refrigeration.