

УДК 536.422.4:661.97.001.5

В. Н. Щелкунов, Н. З. Руденко, Ю. В. Шостак, В. И. Долганин

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ПОВЕРХНОСТНОЙ ДЕСУБЛИМАЦИИ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА
ИЗ БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Приведены результаты экспериментального исследования временной эволюции основных характеристик процесса поверхностной десублимации двуокиси углерода из газовых смесей N_2-CO_2 и $He-CO_2$.

При выборе способа очистки газов от двуокиси углерода предпочтение в ряде случаев отдается способу, основанному на вымораживании CO_2 на теплообменных поверхностях. К преимуществам данного способа следует отнести высокую степень очистки газов, большую производительность, стабильность работы и экономичность установок.

Процесс поверхностной десублимации CO_2 , сопровождающийся изменением плотности и теплопроводности твердой фазы, относится к сложному случаю тепло- и массообмена с подвижной границей. В связи с этим знание основных закономерностей десублимации и свойств твердой фазы является необходимым условием для создания оптимальных конструкций вымораживающих устройств. Анализ имеющихся в литературе сведений по рассматриваемой проблеме свидетельствует о явном недостатке подобной информации. Известна только одна работа, в которой приведены данные о плотности и теплопроводности твердой фазы CO_2 на ранней стадии ее образования [1]. Остальные литературные данные носят частный характер, так как посвящены изучению специфики работы конкретных элементов технологических систем — регенераторов и рекуператоров воздухоразделительных установок.

В настоящей работе содержатся результаты исследования процесса

десублимации CO_2 при взаимодействии потока газовых смесей $\text{N}_2\text{—CO}_2$ и He—CO_2 с продольно расположенной криогенной пластиной. В ходе экспериментов изучался характер изменения во времени толщины, плотности и теплопроводности слоя криосадка CO_2 , температуры его поверхности, плотностей конвективного теплового и массового потоков.

Опыты проводились на криогенной газодинамической установке высокого давления [2]. Исследуемой моделью являлась медная полированная пластина размерами $56 \times 56 \times 4,5$ мм. Методика проведения экспериментов подробно описана в работе [3].

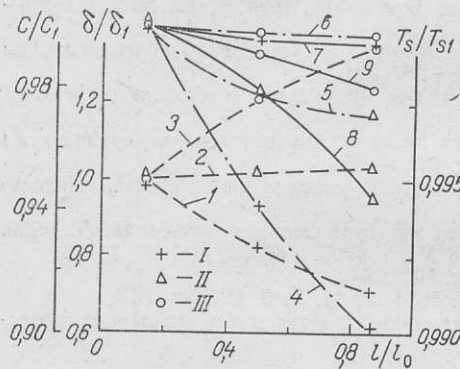


Рис. 1. Распределение вдоль пластины в различные моменты времени τ относительных значений толщины твердой фазы, температуры ее поверхности и концентрации CO_2 (измеренной на удалении $\sim 0,5$ мм от поверхности криосадка) при $T_\infty = 193$ К, $v_\infty = 3$ м/с, $T_n = 145$ К, $P_\infty = 0,1$ МПа, $P_{\text{CO}_2} = 4,35$ кПа, смесь $\text{N}_2\text{—CO}_2$: 1—3 — изменение толщины; 4—6 — изменение концентрации CO_2 ; 7—9 — изменение температуры поверхности; I, II, III — при $\tau = 1, 3$ и 6 ч соответственно

Как показали визуальные наблюдения и фотосъемка, во всех исследуемых режимах процесс поверхностной десублимации CO_2 обладает рядом общих особенностей. В начальный момент времени $\tau < 2$ мин на поверхности пластины образуются одиночные произвольно ориентированные в пространстве кристаллы размером $0,1\text{—}0,5$ мм. Часть кристаллов уносится с поверхности пластины потоком газа. В последующие моменты времени вокруг имеющихся кристаллов образуются кристаллические группы и происходит заполнение всей поверхности пластины. Форма и размеры кристаллов зависят от условий эксперимента. Повышение концентрации или скорости диффузии CO_2 в смеси, снижение температуры пластины или тепловой нагрузки приводят к образованию более крупных кристаллов. Наиболее распространенные формы кристаллов: куб, пластина, призма, звезда, дендрит.

В процессе образования твердой фазы CO_2 изменение ее толщины вдоль пластины происходит достаточно сложным образом (рис. 1). В первые 1—2 ч, несмотря на практическую изотермичность поверхности твердой фазы (кривая 7), слой криосадка нарастает с большей скоростью в передней части пластины (кривая 1). Эта неравномерность толщины связана с обеднением пограничного слоя двуокисью углерода при движении смеси вдоль пластины (кривая 4), так как диффузионный перенос с внешней его границы не успевает компенсировать убыль высадившихся молекул CO_2 . Следует отметить, что в опытах со смесью He—CO_2 , где значение коэффициентов взаимной диффузии в 4 раза выше, чем в смеси $\text{N}_2\text{—CO}_2$ [4], неравномерность толщины слоя была значительно меньше. Со временем по мере изменения температуры поверхности слоя вдоль пластины (кривые 8, 9) происходит перераспределение потока массы CO_2 (кривые 5, 6) и соответственно изменение скорости роста толщины твердой фазы. Толщина слоя постепенно выравнивается (кривая 2), а при $\tau > 4$ ч более высокая скорость роста слоя криосадка наблюдается в хвостовой части пластины (кривая 3).

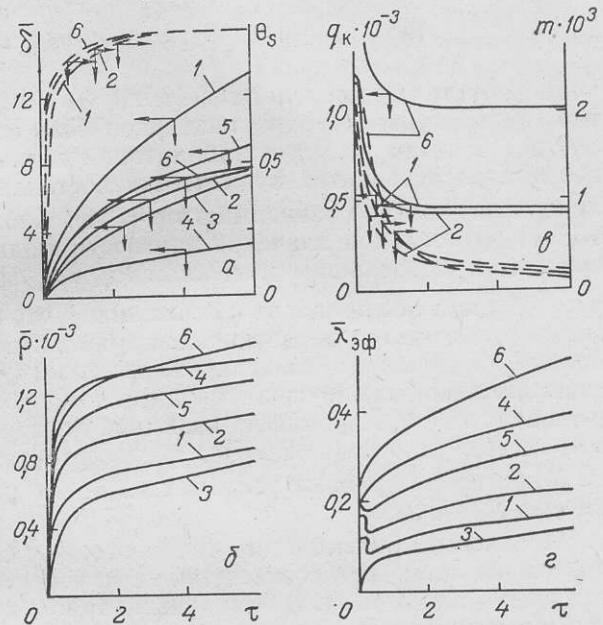
С учетом неравномерности толщины слоя вдоль пластины, составлявшей в наших опытах 1—3 мм, сравнение результатов экспериментов проводили по ее средним значениям, рассчитанным на основании измерений величин δ в трех сечениях пластины с координатами $l = 8; 28; 48$ мм.

На рис. 2 приведены экспериментальные кривые, отражающие изменение во времени основных характеристик процесса тепло- и массообмена.

Отметим, что далее в тексте под терминами толщина, плотность, температура поверхности криоосадка подразумеваются их средние значения.

Из рис. 2, а видно, что толщина слоя твердой фазы увеличивается в течение всего процесса десублимации. Наибольшее влияние на скорость роста толщины слоя оказывают температура пластины и давление смеси. Замена рабочей среды с азотной на гелиевую не приводит к существенным изменениям толщины. Закон изменения толщины слоя во времени близок к параболическому, что согласуется с результатами,

Рис. 2. Изменение во времени средней толщины твердой фазы и безразмерной температуры ее поверхности (а), средней плотности слоя (б), плотностей конвективного теплового и массового потоков (в), коэффициента эффективной теплопроводности слоя (г) для различных условий опытов: 1—6 — по таблице. δ , мм; $\bar{\rho}$, кг·м⁻³; q_k , Вт·м⁻²; m , кг·м⁻²·с⁻¹; $\bar{\lambda}_{эф}$, Вт·м⁻¹·К⁻¹; τ , ч



полученными при вымораживании влаги [5]. При этом, как следует из рассмотрения кривых $\delta=f(\tau)$ и $\Theta_s=f(\tau)$, наибольшая скорость роста толщины слоя имеет место в начальном периоде десублимации $\tau < 30$ мин, характеризующемся большим переохлаждением поверхности слоя. По мере повышения температуры поверхности твердой фазы скорость роста толщины замедляется. Установлено, что температура поверхности слоя увеличивается до значений, близких к равновесной температуре фазового перехода CO_2 , и в дальнейшем происходит ее слабый рост, т. е. практически стабилизируется. При этом, как показывают локальные измерения температуры T_s , наблюдаются ее периодические колебания с амплитудой 0,2—0,5 К.

Кривые $\Theta_s=f(\tau)$ хорошо описываются зависимостями типа

$$\Theta_s = 1 - \exp(-k\sqrt{\tau}),$$

где k — эмпирический коэффициент, зависящий от соотношения определяющих параметров и лежащий в рассматриваемых опытах в интервале 1,5—3. Установлено, что наибольшее влияние на величину коэффициента k оказывает скорость газового потока, увеличение которой приводит к одновременной интенсификации как переноса тепла к поверхности слоя, так и переноса массы. Так, при $v_\infty > 3$ м/с $k > 2$, а при $v_\infty < 3$ м/с $k < 2$.

Как следует из рис. 2, б, плотность криоосадка с течением времени повышается. Твердая фаза уплотняется за счет внутренней диффузии — эффекта перекристаллизации молекул CO_2 из «теплых» участков слоя в более «холодные» под действием внутреннего перепада парциального давления CO_2 , вызываемого температурным градиентом в слое. Согласно приведенным зависимостям $\bar{\rho}=f(\tau)$ и $\Theta_s=f(\tau)$, изменение значений $\bar{\rho}$

Условия проведения опытов

Номер опыта	T_{∞} , К	T_{II} , К	v_{∞} , м/с	P_{∞} , МПа	P_{CO_2} , кПа	Смесь
1	193	118	3	0,1	4,35	$N_2 - CO_2$
2	193	145	3	0,1	4,35	$N_2 - CO_2$
3	193	145	0,5	0,1	4,35	$N_2 - CO_2$
4	193	145	3	0,5	4,35	$N_2 - CO_2$
5	199	151	3	0,1	8,76	$N_2 - CO_2$
6	193	145	3	0,1	4,35	He — CO_2

коррелируется с изменением значений Θ_s . Так, в начальный период с ростом температуры поверхности твердой фазы ее плотность интенсивно возрастает, а затем по мере стабилизации температуры Θ_s скорость уплотнения слоя становится практически постоянной, о чем свидетельствует линейный характер зависимости $\bar{\rho} = f(\tau)$. Анализ опытных данных показывает, что большие значения плотности в одинаковые моменты времени соответствуют большим значениям P_{∞} , T_{∞} , v_{∞} , P_{CO_2} . Уменьшение температуры пластины приводит к снижению $\bar{\rho}$, что связано с увеличением размеров и количества образующихся кристаллов, а также с меньшей плотностью их упаковки. На величине плотности слоя сказываются также свойства неконденсирующегося в данном процессе газа, в первую очередь значение коэффициента взаимной диффузии. Так, в опытах с гелиевой смесью уплотнение твердой фазы происходит интенсивнее, а величина $\bar{\rho}$ при прочих равных условиях в 1,4—1,6 раза выше, чем в опытах со смесью $N_2 - CO_2$.

Плотности конвективного теплового q_k и массового m потоков изменяются во времени в соответствии с изменением температуры поверхности слоя (рис. 2, а, в). В начальный период, когда наблюдается ее быстрый рост значения q_k и m интенсивно падают, уменьшаясь в течение первых двух часов соответственно в 1,5—2,5 и 6—8 раз. Затем по мере стабилизации значения Θ_s скорость изменения перечисленных характеристик становится практически постоянной.

Расчитанные на основе полученных нами экспериментальных данных значения коэффициента эффективной теплопроводности слоя криоосадка лежат в интервале 0,04—0,55 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Характер изменения $\lambda_{эф}$ во времени для разных начальных условий представлен на рис. 2, г. Очевидно, что большие значения $\lambda_{эф}$ соответствуют большим значениям плотности слоя. Рост теплопроводности во времени вызван изменением структуры криоосадка в процессе его уплотнения, так как при этом возрастает количество контактов между кристаллами. Визуальные наблюдения показывают, что в период интенсивного роста слоя структура твердой фазы представляет собой нагромождение отдельных кристаллов с большим количеством газовых пор между ними и является неоднородной по толщине слоя — с ростом температуры поверхности слоя форма и размеры кристаллов изменяются. Со временем по мере уплотнения слоя газовые промежутки заполняются, пористость его уменьшается. Кристаллы, срастаясь между собой, образуют вначале слой с рыхлой структурой, который постепенно превращается в прозрачный сухой лед. Следует отметить, что данные изменения структуры слоя происходят вдоль пластины с неодинаковой скоростью. Так, образование прозрачного сухого льда начинается на передней кромке слоя, распространяясь постепенно к хвостовой. Скачкообразные повышения коэффициента $\lambda_{эф}$ (кривые 1, 2, 5) связаны с изменением механизма переноса тепла на ранней стадии процесса десублимации ($\tau < 10$ мин), когда слой представляет собой пористую структуру. Как было установлено авторами работы [6], значительные изменения значений $\lambda_{эф}$ в данный период обусловле-

ны турбулентностью газового потока ввиду большой шероховатости поверхности твердой фазы.

Подводя итог анализу временной эволюции основных характеристик поверхностной десублимации CO_2 , отметим возможность разделения процесса тепло- и массообмена на два периода. Первый период характеризуется существенными изменениями значений всех приведенных характеристик и является сугубо нестационарным. Во время этого периода толщина, плотность и температура поверхности слоя быстро возрастают, а плотности теплового и массового потоков падают. Второй можно определить как квазистационарный, характеризующийся малоизменяемыми во времени температурой поверхности слоя, плотностями теплового и массового потоков к поверхности твердой фазы, в то время как толщина, плотность и теплопроводность слоя криосадка продолжают увеличиваться по закону, близкому к линейному.

Обозначения

$T_\infty, P_\infty, v_\infty$ — температура, давление и скорость набегающего газового потока; τ — время; P_{CO_2} — парциальное давление CO_2 ; T_n — температура пластины; T_k — равновесная температура фазового перехода CO_2 ; l_0 — длина пластины; l — расстояние от начала пластины; δ, T_s, C — локальные значения толщины слоя твердой фазы, температуры его поверхности и концентрации CO_2 в пограничном слое; $\bar{\delta}, \bar{\rho}, \bar{\lambda}_{\text{эф}}, \bar{T}_s$ — средние значения толщины, плотности, коэффициента эффективной теплопроводности и температуры поверхности слоя криосадка; q_k, m — плотности конвективного теплового и массового потоков; $\Theta_s = (T_s - T_n) / (T_k - T_n)$ — безразмерная температура поверхности твердой фазы. Индекс 1 относится к первому сечению пластины при $l = 8$ мм.

Nomenclature

$T_\infty, P_\infty, v_\infty$, temperature, pressure and velocity of oncoming gas flow; τ , time; P_{CO_2} , CO_2 partial pressure; T_n , plate temperature; T_k , equilibrium temperature of CO_2 phase transition; l_0 , plate length; l , distance from plate end; δ, T_s, C , local thicknesses of solid phase layer, its surface temperatures and CO_2 concentrations in boundary layer; $\bar{\delta}, \bar{\rho}, \bar{\lambda}_{\text{эф}}, \bar{T}_s$, mean thickness, density, effective thermal conductivity and temperature of cryoprecipitate layer surface; q_k, m , densities of convective heat and mass flows; $\Theta_s = (T_s - T_n) / (T_k - T_n)$, dimensionless temperature of solid phase surface. Index 1 relates to the first plate section at $l = 8$ mm.

Figure Captions

Fig. 1. Distribution of relative thicknesses of solid phase, its surface temperatures and CO_2 concentrations (measured approx. 0.5 mm off the cryoprecipitate surface) in various time moments τ at $T_\infty = 193$ K, $v_\infty = 3$ m/s, $T_n = 145$ K, $P_\infty = 0.1$ MPa, $P_{\text{CO}_2} = 4.35$ kPa; N_2 - CO_2 mixture: 1-3, thickness variations, 4-6, CO_2 concentration variations, 7-9, surface temperature variations; I, II, III, at $\tau = 1, 3$ and 6 h, respectively.

Fig. 2. Time variations of solid phase mean thickness and dimensionless temperature of its surface (a), mean thickness of layer (b), densities of convective heat and mass flows (c), effective thermal conductivity of layer (d) for different experimental conditions: 1-6, acc. to the table. $\bar{\delta}$, mm; $\bar{\rho}$, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; q_k , Wm^{-2} ; m , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $\bar{\lambda}_{\text{эф}}$, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; τ , h.

Summary

Carbon dioxide desublimation during the interaction of N_2 - CO_2 and He - CO_2 binary gas mixture flows with a longitudinally arranged cryogenic plate is studied experimentally. The time evolution of the main characteristics of CO_2 surface desublimation is analysed.

Литература

1. Титов В. Б. // Холодильная техника. 1976. № 10. С. 22—27.
2. Щелкунов В. Н., Руденко Н. З. // Криогенные системы: разработки и исследования. Киев, 1984. С. 109—114.
3. Щелкунов В. Н., Руденко Н. З., Шостак Ю. В. и др. Методика проведения