

Janusz DZIAK, Jacek KAPŁON, Lechosław KRÓLIKOWSKI

e-mail: janusz.dziak@pwr.wroc.pl

Zakład Inżynierii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Warunki wymiany ciepła podczas cienkowarstwowego odparowania roztworów wody w cieczy jonowej OMIM[Cl]

Wstęp

Proces odparowania ciekłych roztworów z cienkiej warstwy jest szczególnie przydatny w przypadku odparowania substancji wrażliwych termicznie. Duży stosunek powierzchni parowania do objętości odparowywanej cieczy, jak również objętości przestrzeni parowej w stosunku do objętości odparowywanej cieczy zapewniają korzystne warunki ruchowe procesu odparowania i możliwość uzyskiwania stosunkowo dużych stopni odparowania, przy stosunkowo niedużych gabarytach urządzeń.

Wyparki cienkowarstwowo z mechanicznym rozprowadzaniem cieczy po powierzchni grzejnej za pomocą łopatek zapewniają pełne pokrycie powierzchni grzejnej, a także korzystne warunki wymiany ciepła. Szybkie odparowywanie roztworów z cienkiej warstwy może jednak w określonych przypadkach prowadzić do niespodziewanego obniżenia zdolności rozdzielczej wyparki [Skoczylas i Dziak, 1990].

Ograniczenia po stronie ruchu masy w cieczy przy określonych, dużych obciążeniach cieplnych powierzchni grzejnej wyparki sprawiają, że stężenie na granicy faz ciec-para znacząco różni od tego w głębi cieczy. Jest to szczególnie widoczne w przypadku cieczy o stosunkowo dużej lepkości [Dziak, 2011].

Ciecze jonowe wzbudzają duże zainteresowanie zarówno ze strony naukowców jak i praktyków starających się znaleźć dla tych cieczy zastosowanie przemysłowe. Podejmowane są próby zastosowania cieczy jonowych w procesach absorpcji i ekstrakcji [Sawiński, 2004], co pociąga za sobą konieczność ich następnej regeneracji.

Wodne roztwory cieczy jonowej posiadają dużą lepkość, co powoduje określone problemy w odparowaniu tego typu roztworów w wyparkach konwencjonalnych, pracujących z użyciem dużych objętości cieczy zatrzymywanych w aparacie wyparnym (np. istotne przegrzewanie cieczy w warstwie przy powierzchni grzejnej).

Cienkowarstwowo odparowanie lotniejszych składników z roztworów stanowi propozycję oczyszczania cieczy jonowej z substancji w niej rozpuszczonych, a uzyskane dane eksperymentalne umożliwią projektowanie takiego procesu. Warunki wymiany ciepła i masy przy zatażeniu roztworów cieczy jonowych (praktycznie nielotnych) dotychczas nie były badane i brak jest danych projektowych na temat możliwości ich regeneracji.

W badaniach odparowania zastosowano wyparkę cienkowarstwową z rozcieranym filmem cieczy, a jako ciecz jonową OMIM[Cl] (1-metyl-3-oktyl- chlorek imidazolu).

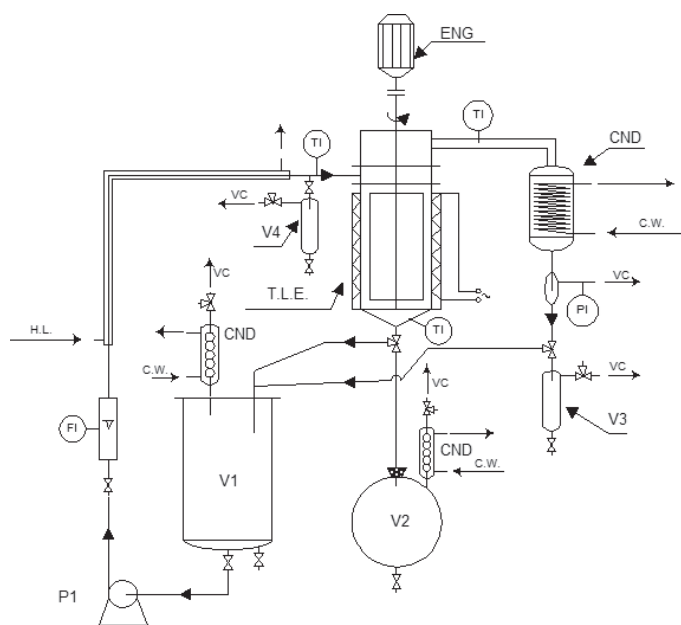
Ze względu na brak danych literaturowych wykonano pomiary niektórych właściwości cieczy jonowej i jej wodnych roztworów, inne ustalono na podstawie danych literaturowych [Ghatee i Zolghadr, 2008; Valderrama i in., 2008; NIST, 2013].

Opis badań doświadczalnych

Instalacja badawcza

Destylacje roztworów woda – ciecz jonowa OMIM[Cl] przeprowadzono w instalacji przedstawionej na rys. 1. Główną częścią składową instalacji była wyparka cienkowarstwowka, wyposażona w mieszadło z wahlwie zamocowanymi łopatkami. Podstawowe wymiary wyparki: wysokość ogrzewanej części wyparki $h = 0,266$ m, średnica wyparki $d = 0,06$ m, powierzchnia wymiany ciepła aparatu $F = 0,05$ m². Więcej szczegółów, dotyczących wyparki można znaleźć w pracy [Dziak, 2011].

Badaną ciecz umieszczano w zbiorniku surowca V1, włączano pompę cyrkulacyjną P1 i rozpoczynano dozowanie cieczy do wyparki TLE.



Rys. 1. Schemat instalacji do badań ruchu ciepła i masy podczas destylacji roztworów w wyparce cienkowarstwowkowej z rozcieranym filmem cieczy: CND – kondensator, C.W. – woda chłodząca, H.L. – ciecz grzejna, P1 – pompa, V1 – zbiornik surowca, V2 – zbiornik cieczy wyczerpanej, V3 – zbiornik destylatu, V4 – odbieralnik próbek surowca, VC – odprowadzenie do próżni, T.L.E. – wyparka cienkowarstwowka, FI – pomiar natężenia przepływu cieczy, PI – wskaźnik ciśnienia, TI – pomiar temperatury

Włączano ogrzewanie wyparki. W trakcie ustalania się warunków procesowych ciecz wypływająca z wyparki kierowana była z powrotem do zbiornika V1. Opary wytwarzane w wyparce wykraplało w skraplaczu CND. Na drodze przepływu cieczy, przed wyparką umieszczono wymiennik ciepła typu rura w rurze, służący do ustalenia temperatury cieczy dopływającej do wyparki. Wymiennik ciepła rura w rurze ogrzewany był cieczą z termostatu.

Procedura pomiarowa

W trakcie badań kontrolowano temperatury na wlocie i wylocie z wyparki, temperatury ścianki wyparki (6 punktów pomiarowych, umieszczonych równomiernie przy powierzchni odparowania wyparki), temperaturę oparów z wyparki, natężenie przepływu cieczy zasilającej wyparkę. Po ustaleniu się warunków procesu (stałe natężenie przepływu cieczy, stałe wartości temperatur) rozpoczynano pomiar: ciecz wyczerpaną z wyparki kierowano do odbieralnika V2, destylat do odbieralnika V3, włączano stoper. W momencie zakończenia pomiaru odcinano dopływ cieczy do odbieralników i wyłączano stoper. Otrzymane ciecze ważono.

Lepkość cieczy jonowej i jej wodnych roztworów

Lepkość odparowywanej cieczy jest najistotniejszą właściwością dla prowadzenia odparowania z cienkiej warstwy cieczy w aparacie przepływowym. Właściwość ta ulega silnej zmianie wraz ze zmianą temperatury i stężenia cieczy. Na podstawie badań własnych oraz danych literaturowych [NIST, 2013] (22 punkty) wykonano estymację parametrów równania Andrade'a dla cieczy jonowej OMIM[Cl] w zakresie temperatur 283–363 K:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (1)$$

gdzie: η – lepkość [$N \cdot s/m^2$], T – temperatura [K]

Otrzymano następujące wartości parametrów:

$A = -578,014$; $B = 34698,1$; $C = 81,5451$.

Średni błąd względny wartości obliczonych z równ. (1) w stosunku do danych doświadczalnych wynosi 7,47 %.

Do obliczeń lepkości roztworu zastosowano równanie *Andrade'a*:

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (k_{ij} x_i x_j + m_{ij} x_i^2 x_j^2) \quad (2)$$

gdzie:

η_m – lepkość roztworu [Pa·s],

η_i – lepkość i -tego składnika roztworu [Pa·s],

x_i – stężenie i -tego składnika [mol/mol]

Na podstawie badań własnych (44 punkty w bardzo szerokim zakresie zmienności: $\eta = 4,14 \cdot 10^{-4} \div 20,88$ Pa·s, $x_{H_2O} = 0 \div 1$, $t = 25 \div 70^\circ C$) wykonano estymację parametrów k_{ij} oraz m_{ij} w równ. (2) otrzymując następujące wartości: $k_{11} = 16,1944$; $k_{12} = k_{21} = 0,281107$; $k_{22} = 2,57875$; $m_{11} = -15,9711$; $m_{12} = m_{21} = -16,1750$; $m_{22} = -2,67233$.

Średni błąd względny wartości obliczonych z równ.(2) w stosunku do danych doświadczalnych wynosi 19,2%

Odparowanie roztworów wody w cieczy jonowej w wyparce cienkowarstewkowej

Warunki wymiany ciepła występujące w trakcie cienkowarstewkowego odparowania cieczy charakteryzuje wielkość współczynnika wnikania ciepła α [W/m^2K]. Wielkość tę obliczano z równania *Newtona*:

$$\alpha = \frac{Q}{F(t_{c.sr.} - t_{s.c.sr.})} \quad (3)$$

gdzie:

Q – strumień wymienionego ciepła w czasie destylacji [W],

F – powierzchnia wymiany ciepła [m^2],

$t_{s.c.sr.}$ – średnia temperatura ścianki wyparki [K],

$t_{c.sr.}$ – średnia temperatura odparowywanej cieczy [K].

Ilość wymienionego ciepła obliczono z zależności:

$$Q = m_D r \quad (4)$$

gdzie:

m_D – masowe natężenie przepływu destylatu [kg/s],

r – ciepło parowania wody [J/kg]

Wyniki przeprowadzonych badań

Wykonano 36 pomiarów destylacji wodnych roztworów cieczy jonowej OMIM[Cl] pod ciśnieniem zewnętrznym 50 mmHg (6664 Pa). W trakcie badań zmieniano następujące parametry: intensywność zraszania powierzchni grzejnej, obciążenie cieplne powierzchni grzejnej, początkowe stężenie wody w roztworze oraz liczbę obrotów rotora wyparki (Tab. 1).

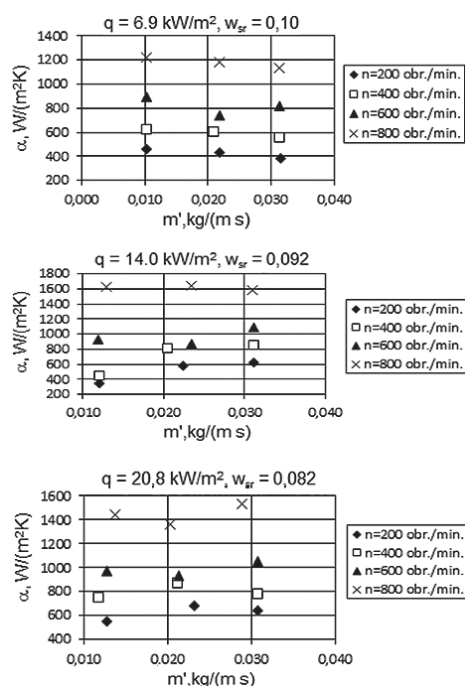
Tab. 1. Zakresy zmienności parametrów podczas badań prowadzonych w wyparce cienkowarstewkowej

m'_s , [kg/(m·s)]	q , [kW/m ²]	w_{sr} , [kg/kg]	n , [obr./min.]	P , [Pa]	η , [mPa·s]
0,0105÷0,0317	5,9÷22,4	0,08÷0,1	200, 400, 600, 800	6664	58÷73

Zależności współczynników wnikania ciepła od średniej wartości intensywności zraszania powierzchni grzejnej wyparki m' (liczonej jako średnia arytmetyczna z intensywności zraszania na wlocie i na wylocie z wyparki, odpowiednio m'_s i m'_w), liczby obrotów rotora wyparki n , oraz różnych wartości obciążenia cieplnego powierzchni grzejnej wyparki q i średniego ułamka masowego wody w roztworze w_{sr} przedstawiono na rys. 2.

Wnioski

W wyniku badań stwierdzono wyraźny wzrost wartości współczynników wnikania ciepła, ze wzrostem liczby obrotów mieszadła wyparki. Zachowanie takie cechuje odparowanie, w warunkach nasycenia, cieczy o dużej lepkości. W przypadku cieczy o małej lepkości (jak np. woda) efekt ten jest zazwyczaj znikomy, szczególnie przy obciążeniach cieplnych powierzchni grzejnej wyparki powyżej $q = 10$ kW/m².



Rys. 2. Zależność współczynnika wnikania ciepła od intensywności zraszania powierzchni grzejnej wyparki (m'), obrotów mieszadła (n), dla różnych wartości obciążenia cieplnego powierzchni grzejnej wyparki (q) i średniego stężenia wody w roztworze (w_{sr}). Układ woda – 1-metyl-3-oktyl – chlorek imidazolu. $P = 50$ mm Hg

Uzyskane w badaniach wartości współczynników wnikania ciepła mieszczą się w granicach $\alpha = 400 \div 700$ W/m²K dla obrotów $n = 200$ obr./min. oraz $\alpha = 1100 \div 1700$ W/m²K dla obrotów $n = 800$ obr./min., w zależności od wartości obciążenia cieplnego powierzchni grzejnej wyparki.

Stwierdzono nieznaczny wpływ intensywności zraszania powierzchni grzejnej wyparki na uzyskiwane wartości współczynników wnikania ciepła. Jest to charakterystyczne dla wyparek cienkowarstewkowych wyposażonych w wahlwie zamocowane łopatki rozcierające ciecz po powierzchni grzejnej aparatu.

Określono spadek wartości współczynników wnikania ciepła, przy wzroście obciążenia cieplnego powierzchni grzejnej wyparki od 14 do 20,8 kW/m², dla porównywalnych warunków intensywności zraszania powierzchni grzejnej wyparki i obrotów mieszadła $n = 800$ obr./min. oraz stabilizację wartości współczynników wnikania ciepła dla innych obrotów mieszadła stosowanych w badaniach. Spadek wartości współczynnika wnikania ciepła ze wzrostem obrotów mieszadła występuje wtedy, gdy film cieczy zostaje zrywany z powierzchni grzejnej wyparki, czemu sprzyja wzrost temperatury warstwy przyściennej cieczy, obniżający jej lepkość.

Na obecnym etapie badań trudno jest ocenić ewentualny wpływ zjawiska oporu ruchu masy w cieczy na intensywność wnikania ciepła przy odparowywaniu roztworów wody w cieczy jonowej OMIM[Cl] w wyparce cienkowarstewkowej z rozcieranym filmem cieczy.

LITERATURA

Skoczylas A., Dziak J., 1990. Separation efficiency of thin-layer evaporators. *Comp. Chem. Eng.*, **14**, nr 9, 1001-1007. DOI: 10.1016/0098-1354(90)87056-U

Dziak J., 2011. *Mass and heat transfer during thin-film evaporation of liquid solutions* [w:] *Advanced Topics in Mass Transfer* (Conf. Proc.), 611-625, INTECH. DOI: 10.5772/14970

Sawiński W., 2004. Niskotemperaturowe cieczy jonowe. *Inż. Chem. Proc.*, **25**, nr 1, 169-181

Ghatee M.H.; Zolghadr A.R., 2008. Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid vapor equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, **263**, nr 2, 168-175. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.10.004

Valderrama J.O., Sanga W.W., Lazzus J.A., 2008. Critical properties, normal boiling temperature and acentric factor of another 200 ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1318-1330. DOI: 10.1021/ie071055d

NIST, 2013. National Institute of Standards and Technology, *Ionic Liquids Data Base – (ILThermo), NIST Standard Reference Database #147*