Нефтегазовое дело

УДК 66.021.3

СОЗДАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТА ПЕЛЬТЬЕ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

В.Г.АФАНАСЕНКО, Ю.Л.ЮНУСОВА

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан

Интенсификация технологических процессов нефтегазовой отрасли является актуальной задачей для промышленного производства. Повышение эффективности процессов приводит к снижению материалоемкости аппаратов и себестоимости их изготовления, улучшению качества получаемого продукта, упрощает транспортировку и монтаж оборудования. Для достижения этих целей разрабатывается новое высокоэффективное оборудование на основе применения различных физико-химических явлений, их комбинаций, новых технологических подходов. Одними из наиболее эффективных способов решения подобных задач являются импульсные воздействия на обрабатываемые вещества, при которых искусственно создаются неоднородности движущей силы проводимого процесса. Сложностью задачи интенсификации процессов, протекающих при непосредственном контакте фаз, является необходимость воздействовать на обрабатываемую систему локально – в области расположения межфазной границы, так как именно в ней происходит переход вещества из одной фазы в другую.

Объект научных изысканий статьи – массообменный процесс, имеющий самое широкое распространение в нефтегазовой технологии. В качестве модельного процесса выбран процесс испарения жидкости, на котором основано разделение смесей путем ректификации – главном процессе нефтегазоперерабатывающей промышленности. Неоднородность движущей силы массообменного процесса в серии проводимых экспериментов создавалась с помощью термоэлектрического преобразователя, принцип которого основан на эффекте Пельтье. Такие преобразователи позволяют создать больший градиент температур и, соответственно, большую температурную неоднородность в исследуемой системе по сравнению с традиционными электронагревателями сопротивления при тех же затратах энергии.

В статье рассмотрено влияние расположения температурных неоднородностей на эффективность массообменных процессов, а именно процесса испарения. При экспериментальных исследованиях интенсивность испарения оценивалась путем измерения массовой скорости испарения жидкости. Отмечено, что создание градиента температур на свободной поверхности жидкой фазы с помощью элемента Пельтье с удельной мощностью $1,8 \text{ кВт/м}^2$ приводит к двукратной интенсификации процесса испарения.

Ключевые слова: нефтегазовая отрасль; массообменные процессы; граница раздела фаз; градиент температур; элемент Пельтье

Как цитировать эту статью: Афанасенко В.Г. Создание температурных неоднородностей с применением элемента Пельтье для интенсификации массообменных процессов нефтегазовой отрасли / В.Г.Афанасенко, Ю.Л.Юнусова // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 10-15. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.10

Введение. Массообменные процессы сопровождаются переходом веществ из одной фазы в другую. Скорость массопередачи при заданной температуре зависит от интенсивности молекулярной диффузии, т.е. способности самопроизвольного проникновения одного вещества в другое за счет беспорядочного движения молекул [2, 3, 10].

Движущая сила процесса массопередачи определяется разностью концентраций фаз между рабочими и равновесными концентрациями распределяемого компонента в первой и второй фазах соответственно. Количество массы, передаваемое из одной фазы в другую, зависит также от площади поверхности раздела фаз и времени взаимодействия [18, 19, 27].

Поверхность раздела фаз различных сред представляет интерес для исследователей из-за недостаточной изученности. Силы взаимодействия между частицами поверхностного слоя и частицами внутренних слоев каждой фазы неодинаковы из-за различной природы или агрегатного состояния этих фаз. Возникающая несимметричность силовых полей вблизи границы раздела фаз приводит к проявлению ряда поверхностных явлений, которые могут иметь чисто физический характер или сопровождаться химическими превращениями [11].

Чем больше поверхность раздела между фазами (или поверхность единицы объема системы), тем больше ее избыточная свободная энергия, сконцентрированная на поверхности раздела фаз. Следовательно, все гетерогенные системы обладают большим запасом или избытком свободной энергии, сконцентрированным на поверхности дисперсной фазы, чем обычные массивные тела. Условием устойчивого равновесия системы является минимум свободной энергии.

Системы с большим запасом свободной энергии неравновесны, термодинамически неустойчивы, в них будут самопроизвольно протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением запаса свободной энергии, которая всегда стремится к минимальному значению [15]. Можно утверждать, что для эффективной интенсификации массообменных процессов необходимо достигнуть локального избытка энергии в системе, а именно на поверхности раздела фаз.

Основным фактором, влияющим на величину удельной поверхностной энергии, препятствующей межфазным переходам, является поверхностное натяжение, обусловленное нескомпенсированным полем молекулярных сил на межфазной поверхности. С повышением температуры или давления поверхностное натяжение жидкости уменьшается за счет ослабления межмолекулярных сил [8]. Необходимо отметить, что величина свободной поверхностной энергии зависит от физико-химических свойств жидкости, а именно от ее поверхностного натяжения, следовательно, наряду с увеличением внутренней энергии фаз гетерогенных систем, необходимо также рассматривать пути снижения поверхностного натяжения, как способа интенсификации межфазных переходов.

Рассмотрев подробнее механизмы превращений, протекающие на границах раздела различных фаз, можно сделать вывод о том, что использование нестационарных по профилю температур режимов межфазного обмена, обеспечивающих достижение высоких мгновенных значений коэффициентов тепло- и массопередачи из-за сообщения избыточной энергии в гетерогенную систему, является одним из перспективных способов интенсификации массообменных процессов [6, 12, 13, 16, 22].

Нестационарные воздействия используются для повышения эффективности обменных процессов и при дискретно-импульсном вводе и трансформации энергии (ДИВЭ), главная идея которого состоит в том, чтобы предварительно стационарно введенную и произвольным образом распределенную в рабочем объеме энергию аккумулировать (концентрировать) в локально разобобщенных дискретных точках системы и в дальнейшем импульсно реализовать для достижения необходимых физических эффектов [7].

В проведенном эксперименте в качестве инструмента для достижения эффекта нестационарности по профилю температур использовались термоэлектрические преобразователи, позволяющие вводить дополнительную тепловую энергию в рассматриваемые бинарные системы «жидкость – газ (воздух)». Инструмент выбран на основе анализа ранее проведенных экспериментов: в работе [14] приводится описание контактного устройства, представляющего собой регулярную сетчатую насадку со встроенными теплообменными модулями и без них, характеризующегося высокой производительностью по газу и жидкости; в работе [9] обосновывается целесообразность использования термической ректификации, которая сопровождается подводом тепла на контактные ступени, либо его отводом теплообменными устройствами для воздействия на процессы испарения и конденсации в системе.

Описание стенда и методики проведения экспериментальных исследований. В качестве модельного массообменного процесса выбран процесс испарения. Для создания градиента температур в проведенном эксперименте были использованы термоэлектрические преобразователи, принцип действия которых базируется на эффекте Пельтье, который заключается в передаче тепла от одного материала другому при прохождении электрического тока через соединение двух разнородных проводников. Количество передаваемой тепловой энергии зависит от вида контактирующих веществ, направления и силы протекающего электрического тока [5, 17, 20, 21, 23-26, 28, 29].

Для проведения исследований использовались: термоэлектрический элемент Пельтье SP1848 27145 SA (размеры 40×40×4 мм); генератор постоянного электрического тока с напряжением 5 В; термометр контактный двухканальный ТК-5.11 со сменным погружаемым зондом ЗПГ 500; весы аналитические GR 202; тепловизор Ti55 IR Flexcam.

В качестве пробных образцов жидкой фазы выбраны следующие жидкости с разными температурами кипения: ацетон ($t_{\text{кип}} = 56,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), этиловый спирт ($t_{\text{кип}} = 78,3\text{ }^{\circ}\text{C}$), вода ($t_{\text{кип}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), бутанол-1 ($t_{\text{кип}} = 117,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) [1, 4].

Перенос тепла в сплошных жидкостях или газах осуществляется главным образом с помощью процесса конвективного перемешивания. Возникновение конвекции в веществе происходит самопроизвольно и интенсифицируется при увеличении градиента температур между отдельными областями системы. При воздействии внешних сил возникает вынужденная конвекция, кото-

Таблица 1

Результаты экспериментальных исследований

Среда	Положение термоэлемента (нижнее/верхнее)		
	Начальная масса, г	Скорость нагрева, К/с · 10 ³	Скорость изменения массы, г/с · 10 ³
Ацетон	165,42/160,81	40,67/30,17	6,88/9,90
Этанол	166,13/187,9	41,50/21,17	3,40/7,40
Вода	196,91/195,10	22,67/19,00	1,15/2,26
Бутанол-1	186,11/188,29	28,44/18,11	1,32/2,93

Эксперимент проводился в следующем порядке:

- измерение температуры жидкости, °С;
- измерение массы жидкостей, мг;
- установка термоэлемента Пельтье в заданном положении;
- подведение постоянного электрического тока к термоэлементу и проведение эксперимента в стационарном режиме (без внешнего перемешивания сред) в течение заданного времени;
- измерение температуры жидкости, °С;
- измерение массы жидкостей, мг.

Результаты экспериментальных исследований и их анализ. Эксперимент для каждого варианта положения термоэлектрического преобразователя и каждого вида жидкости повторялся в схожих условиях пять раз. Время нахождения элемента Пельтье в этаноле и ацетоне составляло 10 мин, в дистиллированной воде – 25 мин, в бутаноле-1 – 30 мин. Время проведения эксперимента для воды и бутанола-1 увеличено для повышения точности определяемой скорости нагрева и изменения массы на начальном этапе. В табл.1 приведены средние значения результатов экспериментальных исследований тепломассообменного процесса с использованием элемента Пельтье.

При проведении эксперимента электрическая энергия с помощью термоэлектрического преобразователя трансформировалась в тепловую и передавалась испытуемой жидкости. При этом часть энергии затрачивалась на теплообменный, а часть на массообменный процесс. Потерями энергии пренебрегали.

Энергия, расходуемая на проведение теплообменного процесса, увеличивает среднюю температуру испытуемой системы и определяется по формуле

$$Q_{\text{то}} = C_{\text{ср}} m_{\text{ср}} \Delta T,$$

где $C_{\text{ср}}$ – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); $m_{\text{ср}}$ – средняя начальная масса по пяти испытаниям для каждой группы веществ, кг; ΔK – разность температур до и после испытания, К.

Энергия, расходуемая на проведение массообменного процесса, приводит к уменьшению суммарной массы жидкости за счет испарения и определяется по формуле

$$Q_{\text{мо}} = L \Delta m,$$

где L – удельная теплота парообразования, кДж/кг; Δm – разность массы до и после испытания, кг.

Для оценки эффективности целевого процесса – массообмена введем условную величину – коэффициент полезного использования затрачиваемой энергии:

$$K = \frac{Q_{\text{мо}}}{Q_{\text{мо}} + Q_{\text{то}}} \cdot 100\%.$$

В табл.2 представлены результаты обработки экспериментальных данных по распределению тепловой энергии на теплообменный и массообменный процесс.

Сравнительная характеристика коэффициента полезного использования энергии при различном расположении термоэлемента относительно границы раздела фаз показала, что создание градиента температур в объеме жидкой фазы (нижнее положение элемента Пельтье) менее эффективно, чем на границе раздела фаз (верхнее положение элемента Пельтье). Это объясняется

рая в эксперименте создавалась путем использования термоэлектрических преобразователей на основе эффекта Пельтье.

Были проведены два типа экспериментов при средней комнатной температуре 20,4 °С, отличающиеся локализацией термоэлемента относительно границы раздела фаз «жидкость – газ». В первом случае указанный элемент помещали в объеме жидкой фазы, во втором его устанавливали на границе раздела фаз.

необходимостью активных молекул преодолеть некоторое расстояние до границы раздела фаз, в связи с чем теряется часть энергии, необходимой для испарения. При нижнем положении термоэлектрического преобразователя коэффициент полезного использования энергии равномерно снижается с повышением температуры кипения жидкой фазы. Это связано с тем, что в данном положении элемент Пельтье работает как обычный термоэлектрический нагреватель, увеличивая суммарную энтальпию системы.

Таблица 2

Распределение энергии между теплообменным и массообменным процессами

Среда	Положение термоэлемента (нижнее/верхнее)		
	Мощность, затрачиваемая на теплообмен, Дж/с	Мощность, затрачиваемая на массообмен, Дж/с	Коэффициент полезного использования энергии, %
Ацетон	4,851/1,205	3,480/1,733	19,7/33,1
Этанол	5,678/0,952	2,850/2,072	14,0/41,8
Вода	5,963/0,834	4,978/1,634	13,1/24,9
Бутанол-1	7,558/0,469	4,871/1,041	5,9/17,7

Установка термоэлектрического преобразователя на границу раздела фаз «жидкость – воздух» (верхнее положение элемента) приводит к интенсификации массообменных процессов, но величина влияния существенно зависит от большего числа факторов, что выражается в скачкообразном распределении коэффициента полезного использования затрачиваемой энергии. Таким образом, при создании температурных неоднородностей на границе раздела фаз, кроме температуры кипения, на скорость массообменных процессов оказывают влияние и другие физико-химические свойства жидкостей, при углубленных исследованиях большее внимание необходимо уделить свойствам поверхностного слоя.

Данные выводы подтверждаются тепловизионной съемкой сосуда с образцом жидкой фазы во время эксперимента. При нижнем положении элемента нагретая жидкость от термоэлектрического преобразователя теряет часть своей энергии при движении к границе раздела фаз и равномерно распределяется по всей свободной поверхности (рис.1, а). При верхнем положении термоэлемента участки температурных неоднородностей образуются непосредственно на межфазной границе, которая за счет этого получает локальные зоны с существенно более высокой движущей силой и, соответственно, с увеличенной скоростью массообменного процесса (рис.1, б).

Рекомендации по практическому применению результатов исследования. Оценка влияния градиента температур на интенсивность массообменных процессов затруднена тем, что пе-

Рис.1. Тепловизионная съемка эксперимента при нижнем (а) и верхнем (б) положении элемента Пельтье

Рис.2. Температурный профиль свободной поверхности жидкой фазы: а – постоянный; б – переменный

передача тепла между двумя телами с одинаковой температурой невозможна без компенсации. Кроме того, коэффициент полезного действия термоэлектрического преобразователя существенно зависит от эффективности отвода тепла от рабочих поверхностей элемента.

Рассмотрим идеализированный мысленный эксперимент, при котором часть внутренней энергии без сопротивления и потерь передается другому произвольному объему жидкости, т.е. суммарная энтальпия системы в начальный момент времени остается неизменной (рис.2). В этом случае, согласно результатам проведенных исследований, интенсивность процесса испарения будет меняться только при приближении указанных объемов к поверхности раздела фаз (рис.2, б) и оставаться неизменной при образовании температурных неоднородностей внутри объема жидкости (рис.2, а).

Таким образом, при изготовлении массообменных аппаратов, в которых происходит переход вещества или его компонента из жидкой фазы в газообразную, для повышения эффективности необходимо от системы с постоянной температурой границы раздела фаз (рис.2, а) переходить к системам с температурными неоднородностями на свободной поверхности жидкости (рис.2, б).

Заключение. Исследование массообменного процесса перехода вещества из одной фазы в другую показало, что создание температурных неоднородностей на межфазной границе приводит к повышению интенсивности испарения в 1,6-3 раза по сравнению с температурными изменениями в объеме одной из взаимодействующих сред. Интенсификация массообменных процессов происходит за счет появления локальных зон с высокими коэффициентами массопередачи при создании градиента температур межфазной поверхности, что нужно учитывать при совершенствовании традиционных конструкций контактных устройств массообменных аппаратов, а также при разработке нового высокоэффективного оборудования.

Благодарность. Исследования проведены в Уфимском государственном нефтяном техническом университете в рамках реализации инициативного научного проекта фундаментального характера по государственному заданию образовательным учреждениям высшего образования на 2017-2019 гг. (№9.7294.2017/8.9 от 31.01.2017) при содействии Межвузовского центра коллективного пользования «Региональный научно-производственный комплекс «Недра».

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасенко В.Г. Разработка методики оценки эффективности массообменных процессов / В.Г.Афанасенко, Ю.Л.Юнусова // Молодежный научный вестник. 2017. № 2 (14). С. 109-113.
2. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. СПб: Недра, 2006. 868 с.
3. Бикчентаева А.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2004. 89 с.
4. Брусенцева Л.Ю. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений / Л.Ю.Брусенцева, А.А.Кудряшова. Самара: ООО «Инсома-пресс», 2011. 68 с.
5. Городецкий А.Ф. Основы физики полупроводников и полупроводниковых приборов / А.Ф.Городецкий, А.Ф.Кравченко, Е.М.Самойлов. Новосибирск: Наука, 1966. 350 с.
6. Дмитриев А.В. Разработка новых видов контактных устройств для интенсификации тепломассообмена и повышения энергосбережения / А.В.Дмитриев, И.Н.Мадышев // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 8. С. 110-111.
7. Драганов Б.Х. Основы концепции дискретно-импульсного ввода энергии / Б.Х.Драганов, Ю.А.Борхаленко // Труды Кубанского государственного аграрного университета. 2013. № 42. С. 147-151.
8. Журкин О.П. Практикум по поверхностным явлениям и дисперсным системам / О.П.Журкин, Н.Т.Чанышев, И.П.Журкина. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. 114 с.
9. Земцов Д.А. Разработка колонн термической ректификации в технологиях переработки растительного сырья: Автореф. дис.... канд. техн. наук / Сибирский государственный университет науки и технологий. Красноярск, 2017. 20 с.
10. Касаткин А.Г. Процессы и аппараты химической технологии. М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. 753 с.
11. Поверхность и поверхностные явления / И.Р.Кузеев, Е.А.Наумкин, Ю.Н.Савичева, С.В.Попова. Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2008. 144 с.
12. Промтов М.А. Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества. М.: «Издательство Машиностроение-1», 2004. 136 с.

13. Систер В.Г. Принципы повышения эффективности тепломассообменных процессов / В.Г.Систер, Ю.В.Мартынов. Калуга: Изд-во Н.Ф. Бочкаревой, 1998. 508 с.
14. Степыкин А.В. Гидродинамика и массообмен в регулярной насадке со встроенными теплообменными модулями: Автореф. дис.... канд. техн. наук / Тамбовский государственный технический университет. Тамбов, 2016. 16 с.
15. Сыркин А.М. Поверхностные явления и дисперсные системы в нефтепромысловом деле / А.М.Сыркин, Э.М.Мовсумзаде. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2005. 138 с.
16. Томилина Т.А. Основные методы интенсификации массообменных процессов / Т.А.Томилина, Ю.Л.Юнусова, А.В.Ишбулатов // Сборник материалов X Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники – 2017». Т. 2 / УГНТУ. Уфа, 2017. С. 58-59.
17. Astrain D. Computational model for refrigerators based on Peltier effect application / D.Astrain, J.G.Vián, J.Albizua // Applied Thermal Engineering. 2005. № 25. P. 3149-3162. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.04.003>
18. Contact mass exchanger to increase output of active tower units / A.V.Dmitriev, O.S.Makusheva, K.V.Dmitrieva, A.N.Nikolaev // Chemical and Petroleum Engineering. 2011. Vol. 47. № 5-6. P. 319-323.
19. Dmitriev A.V. Determination of the mass-transfer coefficient in liquid phase in a stream-bubble contact device / A.V.Dmitriev, O.S.Dmitrieva, I.N.Madyshev // Thermal Engineering. 2016. Vol. 63. № 9. P. 674-677.
20. Erduran S. Cool Argument: Engineering Students' Written Arguments about Thermodynamics in the Context of the Peltier / S.Erduran, R.Villamanan // Effect in Refrigeration. Educación Química. 2009. № 20. P. 119-125. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30018-1](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30018-1).
21. Harrson S. Santana. Evaporation of excess alcohol in biodiesel in a microchannel heat exchanger with Peltier module / Harrson S. Santana, Geovanni B. Sanchez, Osvaldir P. // Chemical Engineering Research and Design. 2017. № 124. P. 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.022>.
22. History of development and current state of hydrodynamic rotary mixers / E.A.Nikolaev, S.P.Ivanov, E.V.Boev, V.G.Afanasenkov, N.S.Shulaev // Chemical and Petroleum Engineering. 2010. Vol. 46. № 7. P. 451-455.
23. Jung D.H. Peltier AC calorimeter / D.H.Jung, I.K.Moon, Y.H.Jeong // Thermochimica Acta. 2002. № 391. P. 7-12. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00159-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00159-4).
24. Liao M. A three-dimensional model for thermoelectric generator and the influence of Peltier effect on the performance and heat transfer / M.Liao, Z.He, C.Jiang // Applied Thermal Engineering. 2018. № 133. P. 493-500. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.01.080>.
25. Monfared B. Simulation of solid-state magnetocaloric refrigeration systems with Peltier elements as thermal diodes // International Journal of Refrigeration. 2017. № 74. P. 324-332. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.11.007>.
26. Metzger T. Modelling and cooling behaviour of Peltier cascades / T.Metzger, R.P Huebener // Cryogenics. 1999. № 39. P. 235-239. [https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(99\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(99)00019-3)
27. Nikolaev E.A. Experimental investigations of fuel blending process in rotary blenders / E.A.Nikolaev, V.G.Afanasenkov, E.V.Boev // Chemical and Petroleum Engineering. 2014. Vol. 50. № 3-4. P. 162-168.
28. Vries W. Application of Peltier thermal diodes in a magnetocaloric heat pump / W.Vries, H.Theo van der Meer // Applied Thermal Engineering. 2017. № 111. P. 377-386. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.103>
29. Wen S. Operator-based robust nonlinear control and fault detection for a Peltier actuated thermal process / S.Wen, Mingcong, M.Deng // Mathematical and Computer Modelling. 2013. № 57. P. 16-29. <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2011.06.021>

Авторы: В.Г.Афанасенко, канд. техн. наук, доцент, afanasenko.v.g@yandex.ru (Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан), Ю.Л.Юнусова, аспирант, pedra.ugntu@gmail.com (Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан).

Статья поступила в редакцию 8.04.2018.

Статья принята к публикации 17.01.2019.