

УДК 620.3

К 110-летию академика В.В. Кафарова

## ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ ОХЛАЖДАЮЩИХ АГЕНТОВ В КОНДЕНСАТОРАХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. В. М. Хайрутдинова\*, В. А. Налетов, Л. В. Равичев, А. Ю. Налетов, М. Б. Глебов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: ms.vika.mi@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2024

После доработки 06.09.2024

Принята в печать 30.09.2024

Рассматривается возможность применения магнитных жидкостей в качестве охлаждающего агента в конденсаторах ректификационных колонн. Известно, что энергетические затраты на конденсацию паров и охлаждение продукта в конденсаторах ректификационных колонн могут составлять существенную часть общих затрат. Поэтому целый ряд исследований посвящен проблеме их снижения. Среди них использование теплового объединения, новых конструкций теплопередающей аппаратуры, разработка более эффективных охлаждающих агентов. К последним можно отнести специально разрабатываемые магнитные жидкости. В силу ряда уникальных тепло-физических свойств они находят самые разные технологические применения, и в том числе интенсификацию теплопередачи в ректификационных колоннах. Целью настоящей работы являлась оценка снижения энергетических затрат на конденсацию паров в конденсаторе ректификационной колонны при замене традиционных охлаждающих агентов (вода, рассолы и т.д.) на растворы магнитных жидкостей. Такая оценка проводится на примере колонн выделения ацетона и изопропилового спирта в производстве пероксида водорода. Рассматриваются следующие магнитные жидкости: водный раствор наночастиц оксида алюминия, водный раствор наночастиц оксида меди и водный раствор однослойных углеродных нанотрубок (**ОУНТ**). Объемное содержание частиц оксидов металлов варьировалось от 0 до 6%. Получены зависимости роста коэффициента теплопередачи от объемного содержания наночастиц оксидов металлов и частиц ОУНТ. Сравнение эффективности применения трех выбранных наножидкостей показало, что наибольшее увеличение коэффициента теплопередачи происходит при применении ОУНТ.

**Ключевые слова:** магнитные жидкости, ректификационная колонна, конденсатор, оксиды металлов, нанотрубки, теплопередача, теплопроводность

**DOI:** 10.31857/S0040357124060082 **EDN:** VHTMEH

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитные жидкости нашли применение в самых разных областях техники. Во многом это объясняется их уникальными свойствами: высокими теплопроводностью и магнитной восприимчивостью. В химической технологии это создало возможность интенсификации процессов теплообмена (нагрева, охлаждения), а также использования новой теплообменной аппаратуры [1]. Оказалось, что за счет применения внешнего магнитного поля можно значительно увеличить теплопроводность магнитных жидкостей. Кроме того, при применении внешнего магнитного поля существенно расширилась область применения тепловых труб. Традиционно магнитные

жидкости создаются с использованием оксидов металлов, вместе с тем интересные свойства проявляют растворы ОУНТ. Здесь проявляется анизотропия нанотрубок и, как следствие, сильное влияние внешнего магнитного поля. Надо сказать, к настоящему времени исследователями предложены разнообразные методы создания наножидкостей [2]. И важнейшим моментом здесь является их стабилизация. Рост объемного содержания дисперсных частиц влечет за собой их коагуляцию и разрушение структуры дисперсии. Поэтому в большинстве случаев в магнитную жидкость вводят стабилизирующие вещества (например, ПАВ), препятствующие коагуляции частиц. Ясно, что такие пленки ПАВ на поверхности частиц создают

дополнительное сопротивление теплопереносу, которое надо учитывать.

На текущий момент для расчета коэффициента теплопроводности магнитных жидкостей используется, как правило, классическая модель Максвелла для дисперсий (коллоидных растворов), в то же время есть целый ряд работ, в которых исследуются полуэмпирические зависимости теплопроводности магнитных жидкостей от объемной доли частиц дисперсной фазы, учитывающие влияние формы наночастиц, наличие межфазного слоя [3], внешнего магнитного поля.

Целью настоящей работы было сравнение эффективности применения различных магнитных жидкостей при работе теплообменной аппаратуры на примере работы конденсаторов ректификационных колонн.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работе исследовано применение в качестве охлаждающих агентов трех магнитных жидкостей: нанодисперсия оксида алюминия в воде, нанодисперсия оксида меди в воде и дисперсия углеродных однослойных нанотрубок в воде. Все три указанные магнитные жидкости достаточно хорошо исследованы по свойствам, и, что важно, имеются зависимости их теплопроводности от объемного содержания частиц дисперсной фазы. Объектом исследования были конденсаторы двух ректификационных колонн выделения пероксида водорода и ацетона в схеме производства пероксида из изопропилового спирта (Новочебоксарское ПО "Химпром").

Эффективность применения магнитных жидкостей в конденсаторах колонн вместо традиционных охлаждающих агентов (например, воды) может быть объяснена ростом коэффициентов теплоотдачи к магнитной жидкости. Следует отметить, что одним из определяющих факторов роста теплопроводности магнитной жидкости является объемное содержание частиц дисперсной фазы. Но здесь имеется существенное ограничение, так как при превышении определенного содержания дисперсной фазы (ориентировочно выше 10%) начинает наблюдаться коагуляция частиц и потеря седиментационной устойчивости дисперсии.

Для обеспечения устойчивости магнитной жидкости в ее состав вводят антикоагулянтные вещества, образующие пленку на поверхности частиц и препятствующие их коагуляции. И хотя такая пленка вносит дополнительное сопротивление теплопереносу, она позволяет значительно увеличить устойчивость магнитной жидкости.

В ряде работ приводятся эмпирические выражения для физических свойств магнитных жидкостей в зависимости от объемного содержания дисперсной фазы. Так, плотность наножидкости  $\rho_{nf}$  оценивают по следующему линейному соотношению [4]:

$$\rho_{nf} = (1 - v)\rho_f + v\rho_p, \quad (1)$$

где  $\rho_f$  — плотность базовой жидкости,  $\rho_p$  — плотность наночастиц,  $v$  — объемная доля наночастиц.

Удельная теплоемкость наножидкости рассчитывается по аналогичному линейному соотношению [5]:

$$C_{nf} = (1 - v)\rho_f + vC_p, \quad (2)$$

где  $C_f$  — удельная теплоемкость базовой жидкости,  $C_p$  — удельная теплоемкость наночастиц,  $v$  — объемная доля наночастиц.

Вязкость наножидкостей в зависимости от объемной доли дисперсной фазы  $v$  уже не может быть описана линейной зависимостью [6]:

$$\mu_{nf} = \mu_f (1 + 2.5v + 6.5v^2), \quad (3)$$

где  $\mu_{nf}$  — коэффициент динамической вязкости супензии,  $\mu_f$  — коэффициент динамической вязкости базовой жидкости,  $v$  — объемная концентрация наночастиц.

Разными авторами предлагается большое количество выражений для зависимости теплопроводности магнитной жидкости  $\lambda_{nf}$  от объемного содержания дисперсной фазы  $v$ . Среди них наиболее известным является модель Максвелла:

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_f} = 1 + \frac{3(a-1)}{(a+2)-(a-1)v}, \quad (4)$$

где  $\lambda_{eff}$  — коэффициент эффективной теплопроводности наножидкостей,  $\lambda_f$  — коэффициент теплопроводности жидкой среды,  $v$  — объемная доля, занимаемая дисперсной фазой,  $a = \lambda_p/\lambda_f$  — отношение коэффициента теплопроводности частиц к коэффициенту теплопроводности жидкой среды.

С учетом наличия межфазного нанослоя между наночастицами и базовой жидкостью уравнение (4) принимает вид [3]:

$$\left(1 - \frac{v}{\tau}\right) \frac{\lambda_{eff} - \lambda_f}{2\lambda_{eff} + \lambda_f} + \frac{v(\lambda_{eff} - \lambda_1)(2\lambda + \lambda_p) - \tau(\lambda_p - \lambda_1)(2\lambda_1 + \lambda_{eff})}{\tau(2\lambda_{eff} + \lambda_1)(2\lambda + \lambda_p) + 2\tau(\lambda_p - \lambda_1)(\lambda_1 - \lambda_{eff})} = 0, \quad (5)$$

где  $\tau = \left(\frac{r_p}{r_p + t}\right)^3$ ,  $\lambda_{eff}$  — коэффициент эффективной теплопроводности наножидкостей,  $\lambda_f$  — коэффициент теплопроводности жидкой среды,

$\lambda_p$  – коэффициент теплопроводности частицы,  $\lambda_1$  – коэффициент теплопроводности межфазного слоя,  $v$  – объемная доля, занимаемая дисперсной фазой,  $r_p$  – радиус частицы,  $t$  – толщина межфазного слоя наночастицы.

На основе модифицированной модели Максвелла нами проводились расчеты зависимости теплопроводности магнитных жидкостей.

На рис. 1, 2, 3 приведены зависимости теплопроводности нанодисперсии оксида алюминия в воде, нанодисперсии оксида меди в воде и дисперсии углеродных однослойных нанотрубок в воде. Данные приведены для расчетов без учета стабилизирующей пленки на поверхности частиц и с ее учетом.

Виден существенный рост теплопроводности при увеличении объемного содержания частиц дисперсной фазы.

Нами проводилась оценка влияния роста теплопроводности магнитных дисперсий по сравнению с базовой жидкостью на теплообмен в контактных теплообменных аппаратах. В качестве примера рассматривались конденсаторы ректификационных колонн.

В аппаратах такого типа происходит конвективное движение охлаждающего агента. Количество передаваемого тепла  $Q$  определяется законом Ньютона-Рихмана

$$Q = \alpha(T_s - T_f)F. \quad (6)$$

В конвективном теплообмене в соответствии с теорией подобия

$$Nu = f(Re, Pr, L), \quad (7)$$

где  $L$  – безразмерный геометрический комплекс, характеризующий геометрическое подобие системы.

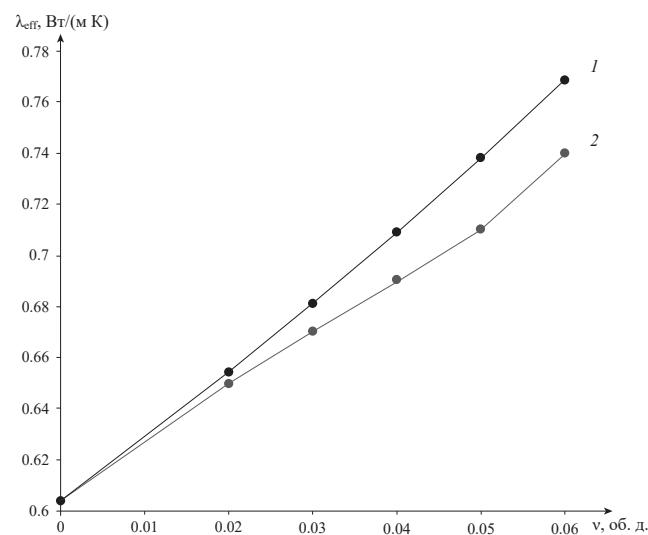


Рис. 1. Изменение теплопроводности для наножидкости  $Al_2O_3$ -вода: 1 – модель Максвелла; 2 – модель, учитывающая промежуточный слой.

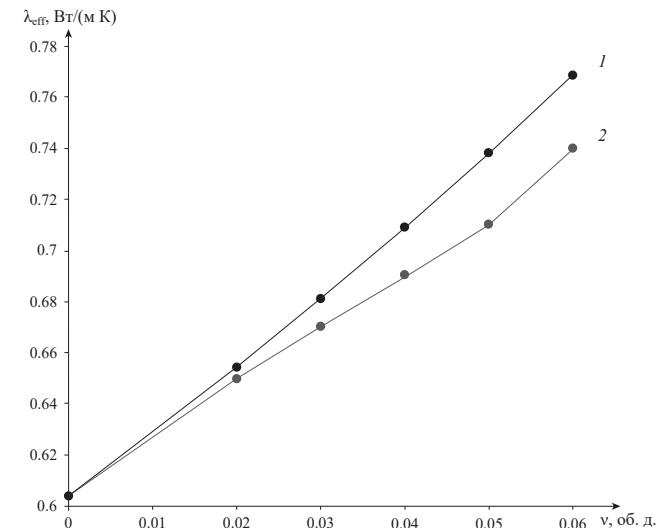


Рис. 2. Изменение теплопроводности для наножидкости  $CuO$ -вода: 1 – модель Максвелла; 2 – модель, учитывающая промежуточный слой.

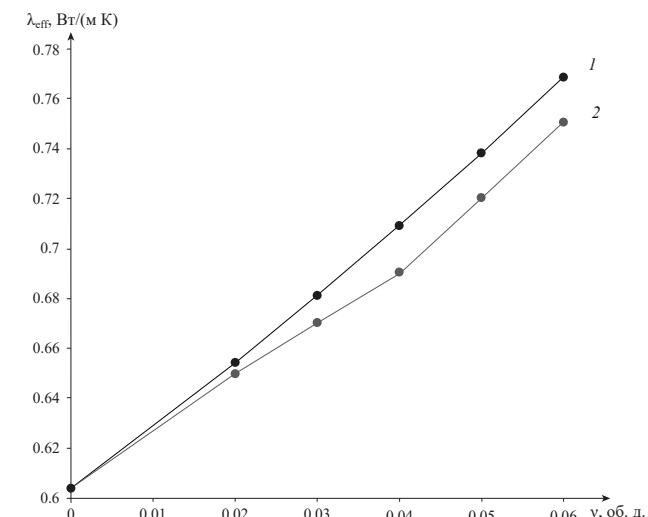


Рис. 3. Изменение теплопроводности для наножидкости ОУНТ-вода: 1 – модель Максвелла; 2 – модель, учитывающая промежуточный слой.

Коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  выражается через критерий Нуссельта ( $Nu$ ) в виде:

$$\alpha = \frac{Nu\lambda}{d}, \quad (8)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности теплоносителя;  $d$  – определяющий размер.

Предполагая турбулентный режим течения теплоносителя (магнитной жидкости) в трубах, можно использовать следующее соотношение между критериями подобия:

$$Nu = 0.021 Re^{0.8} Pr^{0.43} \left( \frac{Pr}{Pr_s} \right)^{0.25} \varepsilon_1. \quad (9)$$

Для длинных труб ( $l / d_{экв} > 50$ ) коэффициент  $\varepsilon_1 = 1$ .

Здесь  $Pr_s$  – значение критерия Прандтля при температуре стенки.

При конденсации паров в горизонтальном пучке труб средний коэффициент теплоотдачи для всего пучка находится по следующему выражению (10) [7]:

$$\alpha_h = 2.02 \varepsilon \varepsilon_t \lambda^3 \sqrt{\frac{\rho^2 n L}{\mu G}}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент, зависящий от расположения труб в пучке и расчетного числа труб  $n$  в каждом горизонтальном ряду,  $\varepsilon_t$  – поправочный коэффициент,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности конденсата,  $G$  – массовый расход конденсирующего пара,  $L$  – длина труб.

При небольшом различии внешнего и внутреннего диаметров труб коэффициент теплоизменения  $K$  для круглых труб рассчитывается по формуле для плоской поверхности [7]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_h} + \sum r_s + \frac{1}{\alpha_c}}. \quad (11)$$

где  $\alpha_h$  – коэффициент теплоотдачи между горячим теплоносителем и стенкой,  $\alpha_c$  – коэффициент теплоотдачи от поверхности стенки к охлаждающему агенту,  $\sum r_s$  – сумма термических сопротивлений всех слоев стенки, включая слой загрязнений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе мы рассматривали работу конденсаторов двух ректификационных колонн в схеме выделения пероксида водорода и изопропилового спирта производства пероксида водорода органическим методом [8]. После ката-

литического окисления изопропилового спирта смесь, содержащая пероксид водорода, изопропиловый спирт, ацетон и воду, поступает в отделение ректификации. В первой ректификационной колонне в качестве кубового продукта выделяется пероксид водорода, а в конденсаторе колонны собирается смесь изопропилового спирта, ацетона и воды. Во второй ректификационной колонне в качестве дистиллята выделяется ацетон.

Нашей целью было сравнить энергетические затраты на охлаждение конденсаторов колонн при использовании воды и магнитных жидкостей.

В качестве охлаждающих теплоносителей рассматривались вода без частиц, водный раствор наночастиц оксида алюминия, водный раствор наночастиц оксида меди и водный раствор ОУНТ. Отметим, что объемная концентрация частиц в охлаждающих теплоносителях варьировалась от 0 до 6 объемных процентов.

Для каждого из рассматриваемых охлаждающих агентов рассчитывались коэффициент теплоизменения от конденсирующейся смеси  $\alpha_h$ , коэффициент теплоизменения к охлаждающему агенту  $\alpha_c$ , общий коэффициент теплопередачи  $K$ . Размер наночастиц  $Al_2O_3$  и  $CuO$  составляли 30 нм соответственно. Рассчитанные значения тепловых параметров приведены в табл. 1 и 2.

В расчетах принималось, что в колонне выделения ацетона теплота конденсации ацетона составляет 501.5 кДж/кг, а расход ацетона составляет 5800 кг/ч. Принималось, что в колонне выделения пероксида водорода теплота конденсации смеси изопропиловый спирт-ацетон составляет 607.9 кДж/кг, а расход смеси – 5902 кг/ч. Расчетные значения коэффициента теплоизменения для конденсирующегося пара  $\alpha_h$  для колонны вы-

**Таблица 1.** Значения рассчитанных параметров теплопередачи для ректификационной колонны выделения пероксида водорода

Охлаждающий агент Параметр	Вода	Водный раствор наночастиц оксида алюминия, 0.06 об. д. частиц	Водный раствор наночастиц оксида меди, 0.06 об. д. частиц	Водный раствор однослойных углеродных нанотрубок, 0.06 об. д. частиц
$\alpha_c$ , Вт/ (м <sup>2</sup> ·К)	2199.7	2689.2	2671.7	2703.3
$K$ , Вт/ (м <sup>2</sup> ·К)	939.1	1018.3	1015.8	1020.3

**Таблица 2.** Значения рассчитанных параметров теплопередачи для ректификационной колонны выделения ацетона

Охлаждающий агент Параметр	Вода	Водный раствор наночастиц оксида алюминия, 0.06 об. д. частиц	Водный раствор наночастиц оксида меди, 0.06 об. д. частиц	Водный раствор однослойных углеродных нанотрубок, 0.06 об. д. частиц
$\alpha_c$ , Вт/ (м <sup>2</sup> ·К)	2199.7	2618.6	2601.5	2632.3
$K$ , Вт/ (м <sup>2</sup> ·К)	1115.8	1214.3	1210.6	1217.3

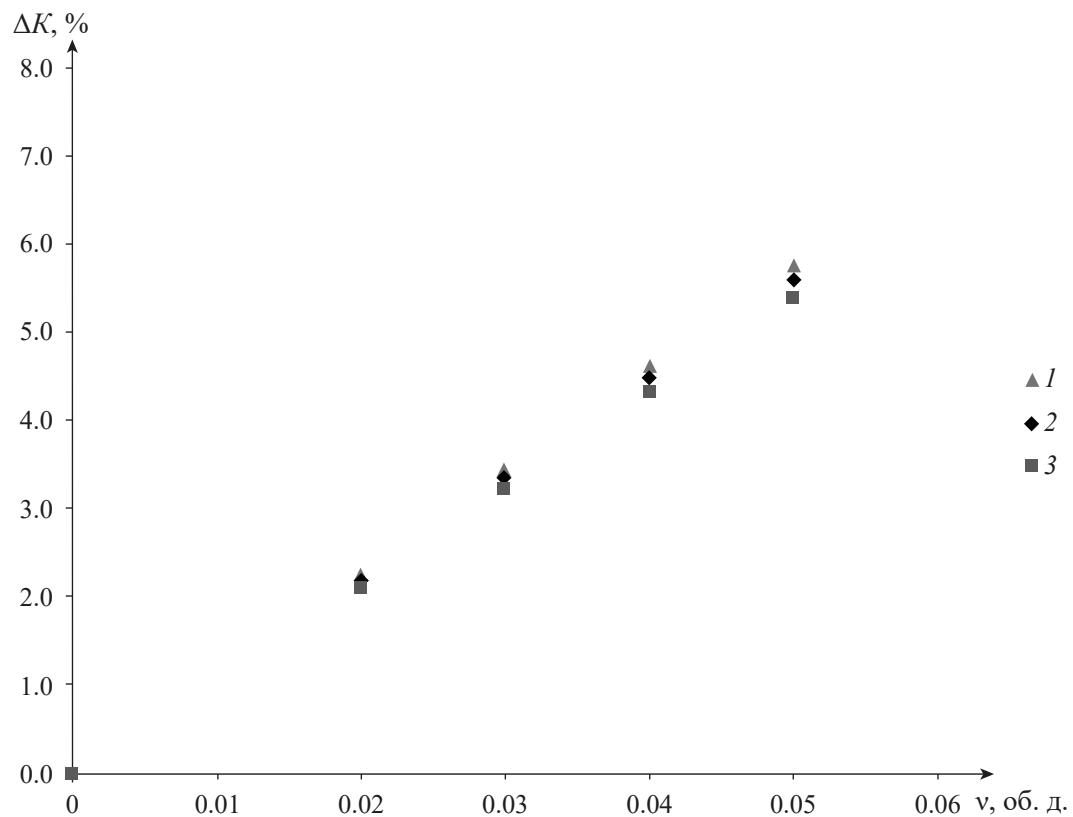


Рис. 4. Зависимость роста коэффициента теплопередачи от объемной доли наночастиц в ректификационной колонне для выделения пероксида водорода: 1 – однослойные углеродные нанотрубки; 2 – наночастицы оксида алюминия; 3 – наночастицы оксида меди.

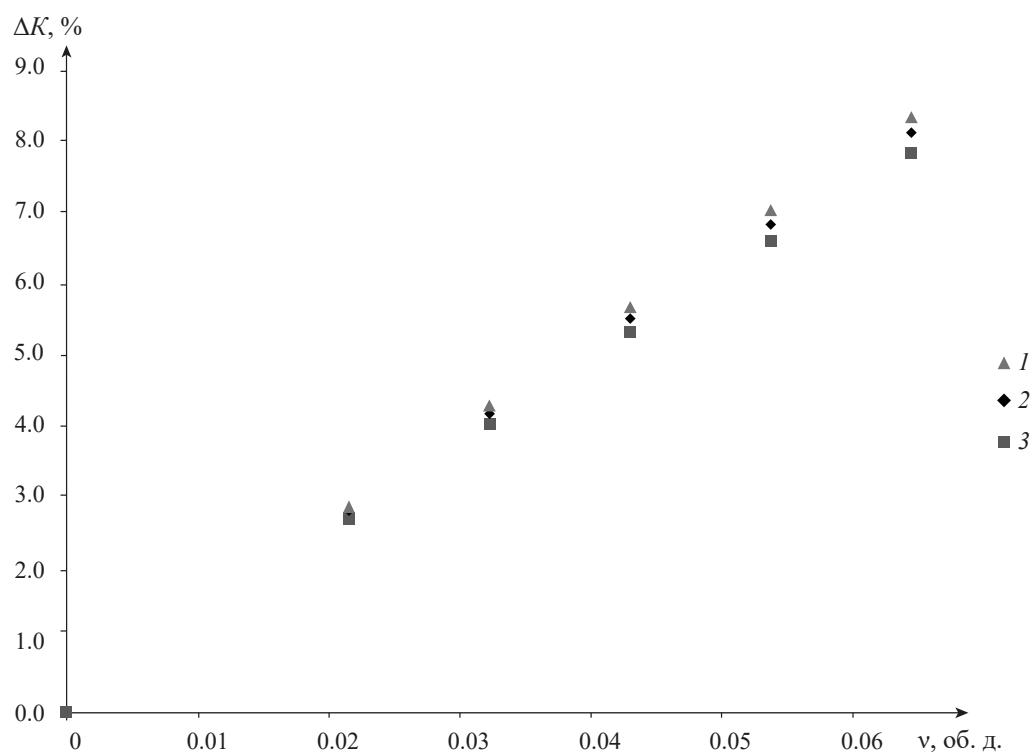


Рис. 5. Зависимость роста коэффициента теплопередачи от объемной доли наночастиц в ректификационной колонне для выделения ацетона: 1 – однослойные углеродные нанотрубки; 2 – наночастицы оксида алюминия; 3 – наночастицы оксида меди.

деления пероксида водорода и колонны выделения ацетона равнялись 1639.0 и 2264.4 Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Зависимость роста коэффициента теплопередачи  $K$  от объемной доли наночастиц  $v$  представлены на рис. 4, 5.

Из представленных на рис. 4, 5 зависимостей коэффициента теплопередачи от объемной доли наночастиц в водной среде можно сделать вывод о том, что наличие наночастиц в рабочей жидкости повышает эффективность ее использования в качестве теплоносителя. Наблюдается увеличение коэффициента теплопередачи при увеличении объемной доли трех типов наночастиц (оксида алюминия, оксида меди и однослойных углеродных нанотрубок). Наилучший же результат был достигнут с использованием ОУНТ, при котором коэффициент теплопередачи возрастал в диапазоне от 2.3 до 8.3%. Так как энергетические затраты на конденсацию паров пропорциональны коэффициенту теплопередачи, то возрастание коэффициента теплопередачи в конденсаторах колонн в диапазоне от 2.3 до 8.3% приведет к снижению требуемых энергетических затрат в таком же диапазоне.

Следует отметить, что необходимо учитывать ограничения по диапазону применения объемных долей наночастиц, связанные с возможностью образования агломератов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

Включение магнитных частиц в состав теплоносителей ведет к значимому росту теплопередачи и к коммерчески значимому снижению энергетических затрат.

В выборе подходящего охлаждающего агента необходимо учитывать воздействие стабилизирующей пленки на поверхности частиц.

Из рассмотренных охлаждающих агентов наибольший рост коэффициента теплопередачи обеспечил водный раствор ОУНТ. Потенциально этот рост может быть увеличен введением внешнего магнитного поля [9].

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C$	удельная теплоемкость частиц, Дж/(моль К);
$d_{\text{экв}}$	эквивалентный диаметр, м;
$F$	поверхность теплопередачи, м <sup>2</sup> ;
$G$	массовый расход конденсирующегося пара, кг/с;
$K$	коэффициент теплопередачи, Вт/(м <sup>2</sup> К);

$L$	длина труб, м;
$n$	число труб в ряду;
$r_p$	радиус частицы, м;
$r_{\text{ст}}$	термическое сопротивление стенки и загрязнений, (м <sup>2</sup> ·К)/Вт
$t$	толщина межфазного слоя на поверхности частицы, м;
$T$	температура, К;
$Q$	количество передаваемого тепла, Дж;
$\alpha$	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м <sup>2</sup> ·К);
$\alpha_L$	средний коэффициент теплоотдачи для конденсации паров в горизонтальном пучке труб, Вт/(м <sup>2</sup> ·К);
$v$	объемная доля частиц;
$\rho$	плотность, кг/м <sup>3</sup> ;
$\mu$	коэффициент динамической вязкости, Па·с;
$\Delta K$	рост коэффициента теплопередачи, %;
$\lambda$	коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);
$\lambda_1$	коэффициент теплопроводности межфазного слоя, Вт/(м·К);
$\varepsilon$	безразмерный коэффициент, зависящий от расположения труб в пучке;
$\varepsilon_t$	безразмерный поправочный коэффициент;
$Nu$	число Нуссельта;
$Pe$	число Пекле;
$Re$	число Рейнольдса.

## ИНДЕКСЫ

$f$	жидкость;
$p$	частицы;
$nf$	наножидкость;
$eff$	эффективный;
$l$	межфазный слой;
$s$	твердая стенка;
$h$	горячий теплоноситель;
$c$	холодный теплоноситель.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Налетов В.А., Глебов М.Б., Равичев Л.В., Налетов А.Ю. Оптимальная организация сложных химико-технологических объектов на основе общей теории систем // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 2. С. 141.
- Морозова М.А. Теплопроводность и вязкость наножидкостей. Дис. ... канд. ф.-м.наук, Новосибирск.: 2019.
- Rizvi, I.H., Jain, A., Ghosh, S.K., Mukherjee, P.S. Mathematical modelling of thermal conductivity for

- nanofluid considering interfacial nano-layer // Heat Mass Transfer. 2013. V. 49. P. 595.
4. *Pak B., Cho Y.* Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles // Exp. Heat Transfer. 1998. N 11. P. 151.
  5. Слободина Е.Н., Степашкин И.А., Коваленко Д.В., Михайлов А.Г., Рогачев Е.А. Расчетные исследования теплоотдачи при течении наножидкостей // Омский научный вестник. 2023. № 7. С. 46.
  6. *Singh A.K.* Thermal Conductivity of Nanofluids // Defence Science Journal. 2008. V. 58. P. 600.
  7. *Павлов К.Ф., Романков И.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии // Л.: Химия, 1981.
  8. *Мухортова Л.И., Ефимова Ю.Т., Глушков И.В., Константинова Т.Г.* Химия и технология пероксида водорода // Чебоксары: Изд-во Чуваш. унта, 2020.
  9. *Shahsavar A., Salimpour M.R., Saghafian M., Shafii M.B.* Effect of magnetic field on thermal conductivity and viscosity of a magnetic nanofluid loaded with carbon nanotubes // Journal of Mechanical Science and Technology. 2016. V. 30. P. 809.