

03

Особенности абсорбции газов во вращающейся пористой среде

© А.Н. Бажайкин

Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
E-mail: bazhan@itam.nsc.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г.

Экспериментально исследована абсорбция аммиака, двуокиси серы и углекислого газа водой во вращающемся ячеисто-пористом диске. Получены данные по степени очистки воздуха от этих примесей и обнаружена аномально высокая их растворимость, превышающая равновесные значения. Результаты показали возможность создания эффективных и экономичных абсорберов для очистки воздуха от газообразных примесей.

Абсорбционная очистка газов (воздуха) от нежелательных примесей как наиболее универсальный способ осуществляется с помощью разнообразных скрубберов, которые имеют относительно большие габариты, требуют значительных расходов жидкого сорбента и материальных затрат при эксплуатации. Поэтому совершенствование абсорбционных процессов для повышения их эффективности и экономичности является актуальным. Решение данной задачи возможно путем интенсификации движения реагирующих сред, увеличения поверхности их взаимодействия и правильного подбора сорбента, т.е. создания условий для повышения вероятности селективного захвата и удержания молекул удаляемых примесей жидким сорбентом. Такие условия осуществимы в пористых материалах, обладающих большой внутренней поверхностью и проницаемых для газов и жидкостей, например в высокопористых ячеистых материалах (ВПЯМ) [1]. Диск из никелевого ВПЯМ, имеющий пористость 95% и размер ячеек 1–2 мм, показан на рис. 1, а. Вращения таких дисков вызывают сложные перемещения заполняющей их и окружающей среды [2]: находящаяся внутри диска среда (жидкость, газ) под действием центробежных сил и трения движется в радиальном направлении от центра к периферии и выбрасывается с

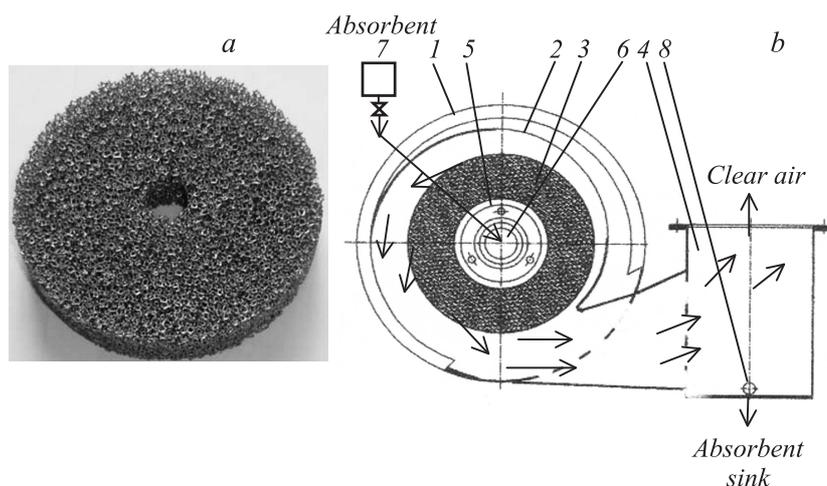


Рис. 1. Диск из ВПЯМ (а) и схема абсорбера (b).

цилиндрической поверхности диска; одновременно с этим к торцевым поверхностям подходят и всасываются (за счет разрежения внутри диска) новые порции среды и процесс повторяется, т.е. диск работает в качестве элемента вентилятора. При одновременной подаче двух сред: очищаемого газа (воздуха) и жидкого сорбента при совместном перемещении внутри вращающегося диска по развитой поверхности пор происходит их интенсивное взаимодействие с поглощением примесей сорбентом. Для практической реализации описанных процессов создан абсорбер [3], изображенный схематично на рис. 1, b и представляющий собой центробежный вентилятор, в корпусе которого 1 расположена обечайка — улитка 2 с диском 3. Корпус 1 соединен с выходным патрубком 4 и имеет входной патрубок 5, внутри которого имеется коллектор 6, куда подается сорбент из емкости 7. При вращении диска 3 очищаемый газ входит в патрубок 5, одновременно в коллектор 6 поступает жидкий сорбент и в результате прохождения через диск, сопровождающегося массообменными процессами, реагенты выбрасываются со всей цилиндрической поверхности диска в улитку 2, при соударении с которой происходит сепарация сред, заканчивающаяся в выходном патрубке 4; при этом жидкий сорбент с поглощенными примесями стекает по ограждающим поверхностям и эвакуируется

| Удаляемая примесь | C_o , ppm | C_k , ppm | $G_a \cdot 10^3$, kg/s | $G_w \cdot 10^3$, kg/s |
|-------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| NH ₃ | 13 | 8 | 26 | 2.6 |
| | 195 | 70 | 37 | 8.3 |
| | 30 | 7 | 18 | 5.4 |
| | 225 | 45 | 40 | 18 |
| | 100 | 9 | 25 | 25 |
| SO ₂ | 22 | 18 | 20 | 2.0 |
| | 15 | 9 | 19 | 5.0 |
| | 21 | 11 | 19 | 7.5 |
| | 21 | 10 | 19 | 10 |
| CO ₂ | 310 | 303 | 44 | 2.2 |
| | 300 | 277 | 44 | 11 |
| | 306 | 270 | 42 | 21 |
| | 312 | 268 | 40 | 30 |
| | 310 | 257 | 38 | 38 |

через сливное отверстие 8, а очищенный газ покидает абсорбер через патрубок 4. Таким образом, описанное относительно простое и малогабаритное устройство выполняет одновременно 2 функции: вентилятора и абсорбера. Расход перерабатываемого газа зависит от размеров диска и частоты его вращения. В исследованиях использовался диск диаметром 150 mm, толщиной 20 mm и при скорости вращения 50 r/s давал расход воздуха 0.04 kg/s.

При испытаниях производилась очистка воздуха от аммиака, двуокиси серы и углекислого газа с использованием в качестве сорбента воды. Концентрация примесей в воздухе на входе (C_o) и выходе (C_k) абсорбера измерялись газоанализатором „Тест“ с относительной погрешностью 5%. Условия экспериментов и измеренные концентрации приведены в таблице, где G_a и G_w — расходы очищаемого воздуха и жидкого сорбента соответственно. На основании представленных в таблице данных рассчитывалась степень очистки воздуха: $\eta = 1 - C_o/C_k$ — основная характеристика абсорбера. Графики зависимости η от относительного расхода сорбента $G = G_w/G_a$ показаны на рис. 2, откуда видно качественное подобие аппроксимирующих экспериментальные данные кривых: с увеличением расхода сорбента повышается эффективность очистки, особенно при малых значениях G ; при больших расходах кривые стремятся к насыщению. Степень очистки существенно зависит от растворимости (α) примеси в воде, которая при 293 K составляет

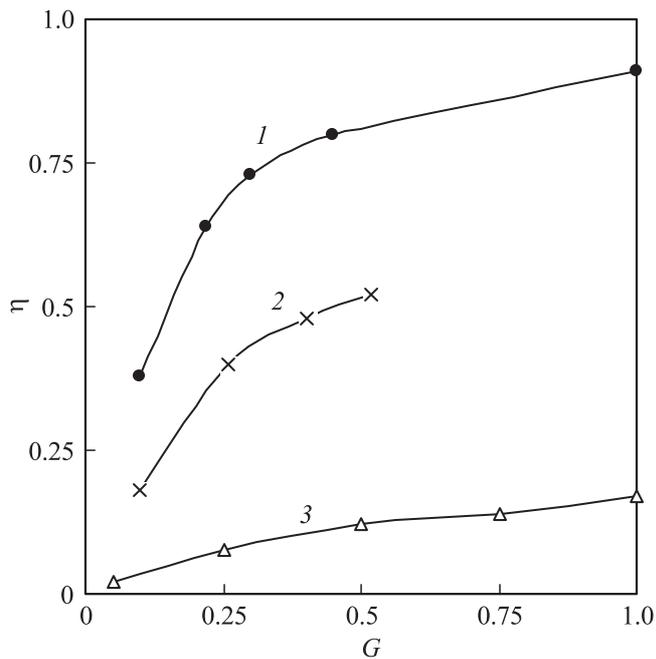


Рис. 2. Зависимость степени очистки воздуха (η) от относительного расхода сорбента (G): 1 — NH_3 , 2 — SO_2 , 3 — CO_2 .

для NH_3 — 710, для SO_2 — 33 и для CO_2 — $0.878 \text{ m}^3/\text{m}^3$ [4], поэтому кривая 1 расположена выше кривых 2 и 3. Так, например, при одинаковых $G = 0.5$ значения η для данных примесей составляют 0.83, 0.52 и 0.12 соответственно, хотя значения α отличаются друг от друга в 20–40 раз. Полученные данные являются результатом взаимодействия противоположных процессов: абсорбции и десорбции, причем роль последней возрастает со снижением α . Так, если вероятность поглощения водой различных молекул (в том числе азота и кислорода воздуха) одинакова, то вероятность обратного выхода из воды молекул NH_3 меньше, чем SO_2 , еще меньше, чем CO_2 и тем более молекул в составе воздуха: O_2 ($\alpha = 0.032$) и N_2 ($\alpha = 0.016$) [4], которые практически не поглощаются водой.

Немаловажным представляется рассмотрение полученных результатов с точки зрения равновесия абсорбционных процессов, кото-

рое для идеальных и разбавленных растворов системы жидкость–газ описывается законом Генри: $P_a = K_H C_{w^*}$, где P_a — парциальное давление поглощаемого компонента в газовой среде, C_{w^*} — мольная концентрация компонента в воде, K_H — коэффициент Генри. При сравнении C_{w^*} с концентрацией компонента, поглощенного водой, рассчитанной по экспериментальным данным (C_w), можно определить степень отклонения результатов экспериментов от равновесия в виде отношения: $\beta = C_w/C_{w^*}$ (при равновесии $\beta = 1$). Значения C_w рассчитываются по материальному балансу поглощаемого компонента: $C_o G_a = C_k G_a + C_w G_w$, где в левой части расход компонента в очищаемом воздухе, а в правой части расходы компонента в очищенном воздухе и поглощенного водой. Учитывая, что $G = G_w/G_a$, получим

$$G_w = (C_o - C_k)/G, \quad (1)$$

где все величины в правой части находятся из таблицы.

Значения P_a определяются на основании закона Дальтона в виде

$$P_a = P_o C_o M_a / M_k, \quad (2)$$

где P_o и M_a — давление и молекулярный вес очищаемого воздуха, M_k — молекулярный вес удаляемого компонента. Подставляя (2) в формулу Генри, получим выражение для C_{w^*} :

$$C_{w^*} = P_o C_o M_a / M_k K_H; \quad (3)$$

тогда расчетная формула для β получается делением (1) на (3):

$$\beta = (C_o - C_k) M_k K_H / P_o C_o M_a G;$$

учитывая $(C_o - C_k)/C_o = \eta$, окончательно получим

$$\beta = \eta K_g M_k / G P_o M_a. \quad (4)$$

В формуле (4) значения η и G берутся из рис. 2, коэффициенты Генри при температуре 293 К для NH_3 , SO_2 и CO_2 равны 0.823, 7.8 и 1440 atm [5]; $P_o = 1$ atm.

На рис. 3, *a, b, c* представлены данные расчета по формуле (4) для перчисленных газов, откуда видно, что величины β в основном больше 1 ($\beta = 1$ — штриховые линии), т. е. превышают равновесные значения, что

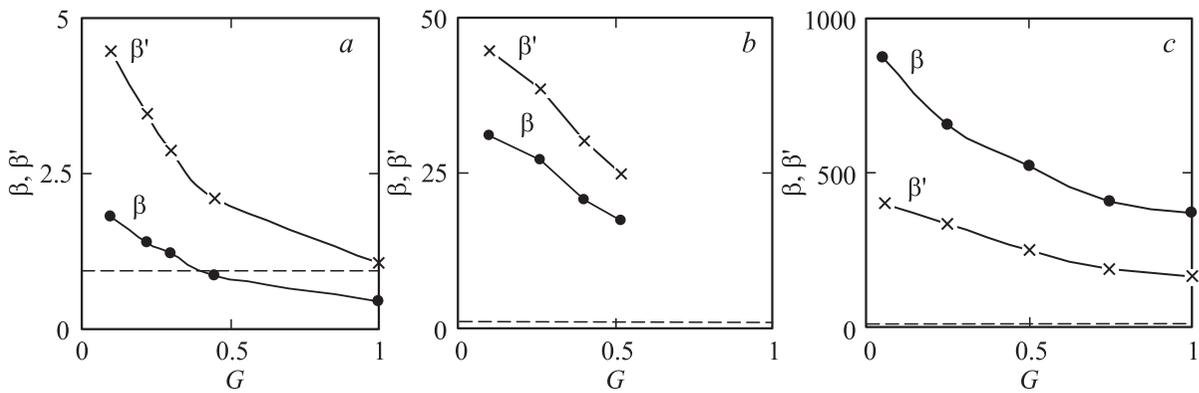


Рис. 3. Превышение над равновесной абсорбцией β (по формуле [4]) и β' (по формуле [8]) для разных примесей: a — NH_3 , b — SO_2 и c — CO_2 .

является неожиданным с точки зрения теории растворимости, согласно которой газы поглощаются жидкостью до тех пор, пока между ними не наступит равновесие. Для разных газов это превышение имеет место в разной степени (данные показаны точками). Значения β у NH_3 достигают 1.8 при малых G и только с ростом G больше 0.4 становятся меньше 1 (рис. 3, *a*). Еще большие величины β наблюдаются на рис. 3, *b* для SO_2 ($\beta = 17-31$), т.е. превышение больше чем на порядок. И более чем на 2 порядка больше равновесия составляет поглощение CO_2 водой ($\beta = 370-870$), показанное на рис. 3, *c*.

Полученные результаты расчетов, показавшие аномально высокую растворимость газов, нуждаются в подтверждении, тем более что закон Генри справедлив для разбавленных растворов или для слабо растворимых в воде газов. Критерием равновесия также является равенство парциальных давлений компонента в несущем газе и поглощенного жидкостью: $P_a = P_{w^*}$. Значения P_a определяются формулой (2), а P_{w^*} находится из уравнения состояния компонента в жидкости: $P_w = m_k R T_k / M_k V_k$, где m_k , M_k , V_k и T_k — масса, молекулярный вес, парциальный объем и абсолютная температура компонента; R — газовая постоянная. Умножая числитель и знаменатель на V_w — объем жидкости в растворе, после преобразований и замен получим

$$P_{w^*} = C_{w^*} \rho_w R T_k / \alpha M_k. \quad (5)$$

В формуле (5) $\rho_w = m_w / V_w$ — плотность жидкости, $C_{w^*} = m_k / m_w$ — концентрация компонента в жидкости при равновесии, $\alpha = V_k / V_w$ — растворимость компонента в воде. Подставляя формулы (2) и (5) в критерий равновесия после преобразований получим выражение для C_{w^*} :

$$C_{w^*} = \alpha C_0 P_o M_a / R T_k \rho_w. \quad (6)$$

Степень отклонения результатов экспериментов от равновесия $\beta' = C_w / C_{w^*}$, определенную последним способом, получим делением формул (1) на (6):

$$\beta' = \eta \rho_w R T_k / \alpha G P_o M_a; \quad (7)$$

подставляя в (7) значения величин: $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$, $R = 8.31 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)}$, $T_k = 293 \text{ K}$, $P_o = 10^5 \text{ N/m}^2$, $M_a = 29 \text{ kg/(kmol)}$, получим расчетную формулу для β' :

$$\beta' = 840 \eta / (\alpha \cdot G); \quad (8)$$

значения растворимости α для соответствующих примесей приведены выше, а пары величин η и G для них взяты из рис. 2.

Результаты расчетов по формуле (8) представлены на рис. 3, *a, b, c*, откуда видно, что для всех 3 газовых примесей значения β' превышают равновесные значения во всем диапазоне изменения G , что подтверждает данные по β , хотя значения β и β' различаются в 1.5–2 раза для одной и той же примеси. Проведенные аналогичные расчеты для промышленных скрубберов (по очистке от NH_3) показали значения $\beta = 0.1–0.2$, что на порядок меньше описываемых результатов и предполагает возможность создания эффективных и экономичных абсорберов с пронизаемым пористым ротором. Причиной сверхравновесной абсорбции газов может быть совокупность факторов, связанная с интенсивным перемешиванием реагирующих сред, форсированной абсорбцией и ограниченной десорбцией примесей в стесненных условиях пористых каналов и ячеек при наличии значительных перегрузок и локальных давлений, вызываемых центробежными силами.

Список литературы

- [1] Анциферов В.Н., Храпцов В.Д. // Перспективные материалы. 2000. № 5. С. 56–60.
- [2] Баев В.К., Фомин В.М., Чусов Д.В. и др. / Патент RU № 2256861. 2005.
- [3] Баев В.К., Бажайкин А.Н., Исмагилов З.Р. и др. / Патент RU № 2343960. 2009.
- [4] Справочник по неорганической химии / Под ред. Р.А. Лидина. М.: Химия, 1987. 319 с.
- [5] Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1966. 767 с.