

**МЕХАНІЗМ ГАЗОРІДИННОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ
АММІАК – ДІОКСИД ВУГЛЕЦЮ – ВОДА**

Цейтлін М. А., Райко В. Ф.

**МЕХАНИЗМ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ
АММИАК – ДИОКСИД УГЛЕРОДА – ВОДА**

Цейтлин М. А., Райко В. Ф.

**MECHANISM OF GAS-LIQUID INTERACTION IN THE
AMMONIA – CARBON DIOXIDE – WATER SYSTEM**

Tseitlin M. A., Rayko V. F.

**Національний технічний університет
Харківський політехнічний інститут
Харків, Україна
michelzeitlin@gmail.com**

З позиції плівкової теорії масопередачі проведено аналіз механізму газорідної взаємодії в системі $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Отримано систему кінетичних рівнянь, що повністю описують транспорт компонентів газу в рідину. Експериментальне дослідження абсорбції в зазначеній системі дозволило отримати підтвердження адекватності знайденого математичного опису процесу і отримати кореляції для кінетичних коефіцієнтів абсорбції.

Ключові слова: масопередача, плівкова теорія, абсорбція, аміак, діоксид вуглецю, кінетика абсорбції, математичне моделювання

С позиции пленочной теории масопередачи проведен анализ механизма газожидкостного взаимодействия в системе $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Получена система кинетических уравнений, полностью описывающих транспорт компонентов газа в жидкость. Экспериментальное исследование абсорбции в указанной системе позволило получить подтверждение адекватности найденного математического описания процесса и получить корреляции для кинетических коэффициентов абсорбции.

Ключевые слова: масопередача, пленочная теория, абсорбция, аммиак, диоксид углерода, кинетика абсорбции, математическое моделирование

From the standpoint of the film theory of mass transfer, the analysis of the mechanism of gas-liquid interaction in the $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system was carried out. A system of kinetic equations is obtained that completely describe the transport of gas components into liquid. An experimental study of absorption in this system made it possible to confirm the adequacy of the found mathematical description of the process and to obtain correlations for the absorption kinetic coefficients.

Key words: mass transfer, film theory, absorption, ammonia, carbon dioxide, absorption kinetics, mathematical modeling

Газожидкостное взаимодействие в системе $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ интенсивно исследовалось в течение, всего 20-го века, главным образом, в связи с совершенствованием аммиачного процесса производства кальцинированной соды. В настоящее время интерес к этой теме [1, 2] поддерживается разработкой систем улавливания диоксида углерода с целью снижения парникового эффекта.

Несмотря на достаточно большой объем накопленной информации механизм массообмена газа, содержащего диоксид углерода, аммиак и водяной пар, с водой и водными растворами остается до конца не выясненным. Причина – в высокой сложности процесса, включающего, наряду с собственно массопередачей, химическое взаимодействие перечисленных компонентов, как в газовой, так и в жидкой фазе. Причем, если в жидкости присутствуют какие-либо соли, они также включаются в процесс взаимодействия. Кроме того, классическое уравнение массообмена, согласно которому его скорость пропорциональна разности фактической и равновесной концентрации растворяемого компонента, вряд ли подходит для описания данного случая, так как все компоненты газа в той или иной степени растворяются в поглотителе. Указанные сложности приводят к тому, что точное математическое описание процесса может оказаться неоправданно громоздким. Целью данного исследования была формулировка упрощенного механизма массообмена в исследуемой системе, его описание в виде математической модели и проверка адекватности этой модели в условиях, соответствующих режиму стадии абсорбции аммиачно-содового производства.

Поскольку при анализе сорбционных процессов обычно полагают, что на поверхности раздела фаз существует равновесие между газом и жидкостью, поставленная задача выявления механизма одновременной сорбции аммиака, диоксида углерода и водяного пара водой или раствором хлорида натрия сводится к описанию транспорта этих компонентов из основной массы газа к поверхности раздела фаз, а оттуда вглубь жидкости. Рассмотрим эти стадии в отдельности.

Для анализа ситуации в газе воспользуемся положениями пленочной теории сорбционных процессов, которая, по мнению большинства авторитетных ученых, несмотря на свою простоту, позволяет получать решения в значительной мере совпадающие с выводами более мудреных теорий.

Обратимся к исходным дифференциальным уравнениям. Согласно работе [3] для газовой фазы эти уравнения в терминах пленочной теории для смеси трех компонентов записываются следующим образом:

$$\frac{dN_a}{dy} = \frac{dN_c}{dy} = \frac{dN_w}{dy} = 0 \quad (y \geq -\delta) \quad (1)$$

$$N_j = n_{j,g}(N_a + N_c + N_w) + C_0 \cdot D_j \cdot \frac{dn_j}{dy} \quad (2)$$

где: N_i , N_a , N_c , N_w – скорости абсорбции произвольного (i -того) компонента газовой смеси аммиака, диоксида углерода и конденсации водяного пара, соответственно; n_i – мольная концентрация i -того компонента; C_0 – общее количество молей газа в единице объема; D_i – коэффициент диффузии i -того компонента в газовой смеси; y – линейный размер в направлении перпендикулярном поверхности раздела фаз; δ – толщина газовой пленки.

Здесь принято, что значению $y = 0$ соответствует поверхность раздела фаз, ось y направлена в сторону отрицательных значений и величину N_j считаем положительной, если поток компонента j , направлен из основной массы газа к поверхности раздела фаз.

Граничные условия для уравнений (1), (2) следующие:

$$\begin{aligned} \text{при } y = 0 \quad \frac{N_a}{N_c} = \frac{N_{a,i}}{N_{c,i}}; \quad \frac{N_a}{N_w} = \frac{N_{a,i}}{N_{w,i}}; \quad n_j = n_{j,i}; \\ \text{при } y = -\delta \quad n_i = n_{i,g}, \end{aligned} \quad (3)$$

где индекс i – обозначает поверхность раздела фаз; индекс g – основную массу газа.

Выразив концентрацию n_j через парциальное давление P_j и общее давление P для расчета N_j можно получить приближенный результат интегрирования системы уравнений (1), (2) в следующем виде:

$$N_j = K_g(P_{j,g} - P_{j,i}) + \frac{P_{j,i}}{P}(N_a + N_c + N_w), \quad (4)$$

где K_g – коэффициент массоотдачи в газе.

Уравнение (4) является математической записью того факта, что транспорт абсорбируемого компонента к поверхности раздела фаз осуществляется с помощью двух механизмов: диффузионного, и конвективного. Первый обусловлен градиентом концентрации и учитывается членом уравнения $K_g(P_{j,g} - P_{j,i})$. Второй – потоком абсорбируемых компонентов, движущихся к поверхности раздела фаз, и характеризуется членом уравнения $P_{j,i}(N_a + N_c + N_w) / P$. Таким образом, количество компонента газа, переходящего поверхность раздела фаз, равно алгебраической сумме вкладов, вносимых обоими механизмами, что в большей степени соответствует реальным условиям, когда все компоненты газа абсорбируются жидкостью.

Однако, практическая реализация уравнения (4) в математической модели многокомпонентной абсорбции затруднена тем, что параметры процесса на границе раздела фаз неизвестны. Для преодоления этой трудности, в соответствии с общепринятыми взглядами [4], примем допущение о том, что сопротивление абсорбции диоксида углерода сосредоточено в жидкой фазе, а аммиака и водяного пара в газе. Такое допущение соответствует равенству парциальных давлений NH_3 и H_2O на поверхности раздела фаз соответствующим равновесным давлениям этих компонентов над основной массой жидкости. Тогда давление диоксида углерода на поверхности раздела фаз:

$$P_{c,i} = P - P_{w,l}^* - P_{a,l}^*, \quad (5)$$

где $P_{w,l}^*$, $P_{a,l}^*$ – равновесные давления водяного пара и аммиака, соответственно, над абсорбентом,

С учетом принятых выше допущений и уравнения (5) для скоростей транспорта аммиака и водяных паров из газа к поверхности раздела фаз (они же – скорости абсорбции этих компонентов) можно записать следующие уравнения:

$$N_a = K_{a,g}(P_{a,g} - P_{a,l}^*) + P_{a,g}(N_a + N_c + N_w) / P \quad (6)$$

$$N_w = K_{w,g}(P_{w,g} - P_{w,l}^*) + P_{w,l}(N_a + N_c + N_w) / P \quad (7)$$

Что касается коэффициента массоотдачи в газе $K_{j,g}$, то, пренебрегая небольшими различиями в величинах коэффициентов диффузии газов, можно принять, что:

$$K_{a,g} = K_{c,g} = K_{w,g} = K_g \quad (8)$$

Перейдем к оценке кинетики абсорбции в жидкой фазе. Будем полагать, что в жидкости аммиак, диоксид углерода и вода обратимо реагируют между собой с образованием карбамата и гидроксида аммония. В терминах пленочной теории материальный баланс аммиака и диоксида углерода, диффундирующих вглубь жидкости и одновременно реагирующих между собой, можно записать [5] следующим образом:

$$\begin{aligned} D_a \partial^2 C_{NH_3} / \partial y^2 &= 2K_{nc} \cdot C_{NH_3} [C_{CO_2} - C_{CO_2,l} (C_{NH_3,l} / C_{NH_3})^2] + K_{na} (C_{NH_3} - C_{NH_3,l}) \\ D_c \partial^2 C_{CO_2} / \partial y^2 &= K_{nc} \cdot C_{NH_3} [C_{CO_2} - C_{CO_2,l} (C_{NH_3,l} / C_{NH_3})^2] \end{aligned} \quad (9)$$

Граничные условия,

$$\begin{aligned} \text{при } y = 0 \quad C_{CO_2} &= C_{CO_2,i}; \quad C_{NH_3} = C_{NH_3,i}, \\ \text{при } y = \delta \quad C_{CO_2} &= C_{CO_2,e}; \quad C_{NH_3} = C_{NH_3,e}, \end{aligned} \quad (10)$$

где D_c , D_a – коэффициент диффузии диоксида углерода и аммиака, соответственно; C_{NH_3} , C_{CO_2} – мольные концентрации негидратированных аммиака и диоксида углерода в жидкости, соответственно; $C_{NH_3,l}$, $C_{CO_2,l}$ – равновесные с газом мольные концентрации аммиака и диоксида углерода в жидкости, соответственно; K_{nc} , K_{na} – константы скорости прямых реакций образования карбамата и гидроксида аммония соответственно. Здесь и далее индекс l обозначает параметр жидкости, находящейся в равновесии с газом.

Для удобства дальнейших выкладок выполним замену переменных, обозначив:

$$A = C_{CO_2} / C_{CO_2,i}; \quad B = C_{NH_3} / C_{NH_3,i}; \quad y = y \sqrt{K_{nk} \cdot C_{NH_3,i} / D_a} \quad (11)$$

Кроме того, обозначим комплексы:

$$\begin{aligned} d &= 2C_{CO_2,i} D_c / C_{NH_3,i} D_a; \\ f &= K_{na} \cdot D_a / K_{nc} \cdot D_c \cdot C_{NH_3,i}; \\ A_l &= C_{CO_2,l} / C_{CO_2,i}; \\ B_l &= C_{NH_3,l} / C_{NH_3,i}. \end{aligned} \quad (12)$$

При этом система уравнений (9) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} &= d \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + f(B - B_l) \\ \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} &= B \left[A - \left(\frac{B_l}{B} \right)^2 \cdot A_l \right] \end{aligned} \quad (13)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} A = 1; B = 1; y = 0 \\ A = A_l; B = B_l; y = \sqrt{D_a \cdot C_{NH_3,i} \cdot K_{nk} / K_L^2} = \end{aligned} \quad (14)$$

Анализ численных значений, которые могут принимать комплексы d и f в реальных условиях работы промышленной аппаратуры, показал, что $f \gg d$. Это позволяет пренебречь членом $d(\partial^2 A / \partial y^2)$ в первом уравнении системы (13). Тогда уравнения указанной системы можно решать независимо. Первое из них может быть решено аналитически. Это решение имеет следующий вид:

$$B = \frac{1}{sh\Delta\sqrt{f}} \left\{ sh(\Delta - y)\sqrt{f} + B_l \left[sh\Delta\sqrt{f} - sh\sqrt{f}(\Delta - y) \right] \right\}. \quad (15)$$

Уравнение (15) описывает профиль концентраций аммиака в диффузионной пленке, однако практический интерес представляет первая производная dB/dy , определяющая скорость абсорбции. Соответствующие преобразования позволяют получить следующее уравнение для определения скорости абсорбции аммиака

$$N_a = -RC_{NH_3,i}\Delta K_L \frac{\partial B}{\partial y} = K_L R \frac{\Delta\sqrt{f}}{th\Delta\sqrt{f}} C_{NH_3,i}(1 - B_l) \quad (16)$$

В (16) выражение $K_L R \Delta\sqrt{f} / th\Delta\sqrt{f}$ представляет собой коэффициент массоотдачи абсорбции аммиака в жидкости, причем возможные в реальных условиях значения переменных, входящих в это выражение, таковы $K_L R \Delta\sqrt{f} / th\Delta\sqrt{f} \approx K_L R \Delta\sqrt{f}$ и окончательно

$$N_b = C_{NH_3,i} \sqrt{D_b K_{na}} (1 - B_l) \quad (17)$$

Как видно из правой части (17) скорость абсорбции аммиака в жидкостной пленке не зависит от гидродинамических факторов (сказанное относится к скорости абсорбции NH_3 единицей поверхности раздела фаз).

Перейдем к решению второго уравнения системы (13). Это уравнение является неоднородным дифференциальным уравнением второго порядка с переменными

коэффициентами и не решается в квадратурах. Обычно такие уравнения решают численно. В нашем случае, возможно, применить некоторые допущения, которые позволили бы аналитически получить и исследовать приближенные решения. В частности, аппроксимация формулы (15), описывающей профиль концентрации аммиака в пленке со стороны жидкости ступенчатой функцией, задана следующим образом:

$$\text{в интервале } 0 \leq y < C \quad B = 1; \quad \text{в интервале } C < y \leq \Delta \quad B = I. \quad (18)$$

Этот прием позволил интегрировать второе уравнение системы (13), однако результат оказался слишком сложным для анализа и практического использования. Поэтому полученные уравнения были подвергнуты свертке (удалению слагаемых, отличающихся от остальных в меньшую сторону на порядок и более) и ряду преобразований. В результате для аппроксимации данных по кинетике абсорбции диоксида углерода в системе $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ было получено следующее уравнение:

$$N_c = \frac{\sqrt{D_c K_{nk} C_{\text{NH}_3, l}}}{m_c} (P_{ci} - P_{cl}) \quad (19)$$

где: P_{ci} – определяется уравнением (5); m_c – коэффициент Генри для аммиака.

Трудности при практическом использовании формулы (19) могут возникнуть с определением концентрации негидратированного аммиака, так как подобный анализ требует специальной аппаратуры. Эту величину целесообразно заменить пропорциональным ей равновесным давлением аммиака над раствором P_{al} . Иными словами, выражение (19) целесообразно преобразовать к следующей форме:

$$N_c = K_{tc} \sqrt{P_{bl}} (P - P_{al} - P_{bl} - P_{cl}) \quad (20)$$

В уравнениях (20) параметр K_{tc} определяются из выражения:

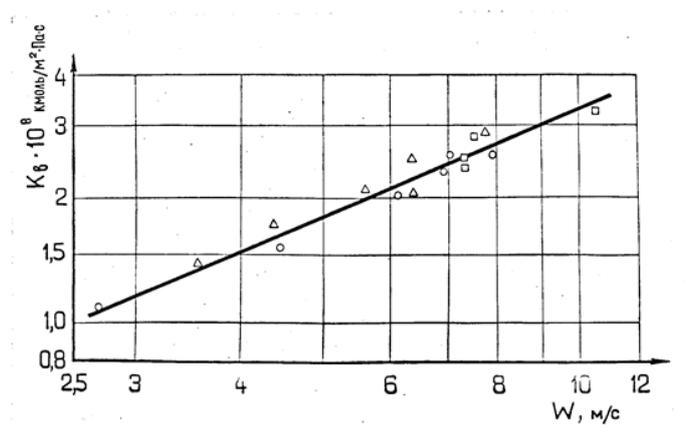
$$K_{tc} = \sqrt{D_c K_{nk} / m_a m_c^2} \quad (21)$$

Уравнение (20), отражающее кинетику абсорбции диоксида углерода, замыкает систему, включающую также выведенные выше формулы (6) и (7), и полностью описывающую перенос аммиака, диоксида углерода и паров воды из газа в жидкость. Кинетический коэффициент абсорбции CO_2 (K_{tc}) зависит только от скорости химической реакции в жидкости, как это видно из (21), а абсорбции аммиака и конденсации водяного пара – от гидродинамических условий в газе. Напомним, что сказанное относится к K_{tc} и K_g , вычисленным по истинной межфазной поверхности, а она, в свою очередь, зависит, в частности, от гидродинамики, причем сама такая зависимость известна далеко не всегда. Это, в известной мере, ограничивает область использования системы (6), (7), (20) применением в качестве формы для корреляции экспериментальных данных с целью нахождения значений коэффициентов K_{tc} и K_g , отнесенных к определяющей поверхности конкретного абсорбера (удельной поверхность насадки, поперечному сечению тарелки и т.п.).

С целью получения значений K_{tc} и K_g , пригодных для расчета промышленного пленочного абсорбера, было выполнено экспериментальное исследование с использованием физической модели абсорбера, основным элементом которой была стальная трубка диаметром 70 мм и высотой 1 м. Внутренняя поверхность трубки орошалась насыщенным раствором хлорида натрия в пленочном режиме. В трубку подавался газ, насыщенный водяным паром в соответствии с температурой, а также содержащий аммиак и диоксид углерода в соотношении, которое можно было изменять.

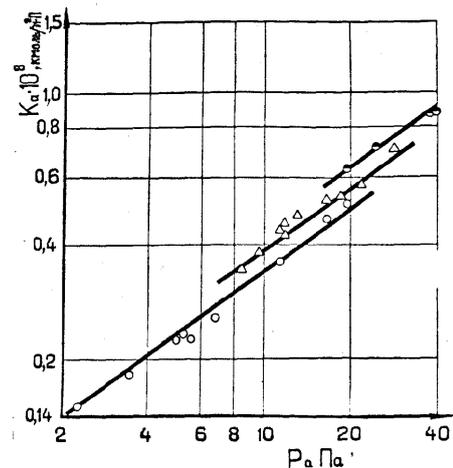
На рис. 1 и 2 приведены корреляции данных по зависимости K_g от скорости газа в трубке и K_{tc} от парциального давления аммиака и температуры (линии – расчет, точки – эксперимент). Как видно из графиков, рассеяние экспериментальных точек относительно расчетных значений весьма незначительное, что свидетельствует о том, что форма уравнений (6) и (20) удовлетворительно соответствует аппроксимируемому данным.

В результате проведенного исследования показано, что при абсорбции газа, содержащего аммиак, диоксид углерода и водяной пар, в котором отсутствуют инертные (нерастворимые) компоненты, необходимо учитывать влияние скоростей абсорбции индивидуальных компонентов друг на друга.



Расчетная формула $K_g = 4,027 \cdot 10^{-9} W^{0.93}$

Рис. 1. Корреляция данных по кинетике абсорбции аммиака



Расчетная формула $K_{tc} = 10^{-9.257-410/T_i} P_{al}^{0.54}$

Рис. 2. Корреляция данных по кинетике абсорбции диоксида углерода температура, К: ○ – 300; ▲ – 315; ● – 330

С позиции пленочной теории масопередачи проведен анализ механизма газожидкостного взаимодействия в системе $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$. Получена система кинетических уравнений полностью описывающих транспорт компонентов газа в жидкость.

Экспериментальное исследование абсорбции в указанной системе позволило получить подтверждение адекватности найденного математического описания процесса и получить корреляции для расчета кинетических коэффициентов абсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Derks, P., Versteeg, G. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia solutions. *Energy Procedia*, 2009. № 1. P. 1139–1146.
2. Jinzhao, L., Shujuan, W., Bo, Z., Huiling Tong, Changhe, C. Absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia. *Energy Procedia*, 2009. № 1. P. 933–940
3. Берд Р., Стюарт В., Лайтспут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974. 688 с.
4. Чертков Б. А., Рамм В. М., Добромыслова Н, С. Абсорбция аммиака водой и серной кислотой. *Журн. прикл. хим.*, 1965. Т. 38, №9. С. 1972–1980.
5. Данквертс П. В. Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973. 296 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОЙ ВЫТЯЖКИ РЕЗЕРВУАРНОГО НЕФТЕШЛАМА

Чхаидзе Д. Т., Мегрелишвили З. Н., Лория М. Д.

Батумский Государственный Университет Шота Руставели
Батуми, Грузия

THE STUDYING OF INHIBITOR PROPERTIES OF RESERVOIR OIL SLUDGE FOR THE PURPOSE OF CREATION OF ANTICORROSIVE COATINGS

Chkhaidze D. T., Megrelishvili Z. N., Loria M. D.

Batumi Shota Rustaveli State University
Batumi, Georgia
kandeli5@mail.ru

Рассмотрены ингибирующие свойства резервуарного нефтяного шлама. Показано, что органическая вытяжка резервуарного нефтяного шлама обладает явно выраженными ингибирующими свойствами, что позволяет рекомендовать их для производства противокоррозионных лакокрасочных покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

На многих предприятиях нефтяной и газовой промышленности нефтешлам является многотонажным отходом производств. Нефтяные отходы почти всех видов содержат вещества, обладающие ингибирующими свойствами против коррозии. Исследование шламов с целью их использования при производстве антикоррозионных лакокрасочных покрытий или улучшения их свойств позволит расширить материальную базу производства лакокрасочных изделий и будет способствовать охране окружающей среды.