

УДК 661.321

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГИ ПАР-РІДИНА У СИСТЕМІ
NH₃ – CO₂ – H₂O**

Цейтлін М.А., Райко В.Ф.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ
ПАР-ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ NH₃ – CO₂ – H₂O**

Цейтлин М.А., Райко В.Ф.

**MATHEMATICAL MODELING OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM IN THE
NH₃ - CO₂ - H₂O SYSTEM**

Tseitlin M., Raiko V.

**Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина
mzeit@mail.ru**

Наведено результати розробки емпіричних рівнянь для розрахунку параметрів рівноваги газ-рідина в системі NH₃ – CO₂ – H₂O за тиску нижче атмосферного і концентраціях NH₃ і CO₂ в рідині в діапазоні їх розчинності в воді. Зокрема, отримано формули для розрахунку рівноважного тиску аміаку, діоксиду вуглецю і водяної пари, а також температури кипіння розчину під атмосферним тиском.

Ключові слова: рівноважний тиск, температура кипіння, аміак, діоксид вуглецю, розчин, апроксимація, рівняння регресії

Приведены результаты разработки эмпирических уравнений для расчета параметров равновесия газ-жидкость в системе NH₃ – CO₂ – H₂O при давлениях ниже атмосферного и концентрациях NH₃ и CO₂ в жидкости в диапазоне их растворимости в воде. В частности, получены формулы для расчета равновесного давления аммиака, диоксида углерода и водяного пара, а также температуры кипения раствора под атмосферным давлением.

Ключевые слова: равновесное давление, температура кипения, аммиак, диоксид углерода, раствор, аппроксимация, уравнение регрессии

The article presents the results of development of empirical equations for calculation of the gas-liquid equilibria parameters of the system NH₃ - CO₂ - H₂O at a pressure below atmospheric and NH₃ and CO₂ concentrations in the liquid in the range of their solubility in water. The formulas for calculating of ammonia, carbon dioxide and water vapour equilibrium pressure, and their solution boiling point at atmospheric pressure were obtained.

Keyword: equilibrium pressure, boiling temperature, ammonia, carbon dioxide, solution, approximation, regression equation.

$\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ – общепринятое название системы, которая, наряду с веществами перечисленными в названии, включает и продукты их взаимодействия. Так основными компонентами жидкой фазы являются гидроксид аммония, карбонат, гидрокарбонат и карбамат аммония (далее – водный раствор углеаммонийных солей). В газовой фазе вместе с собственно аммиаком, диоксидом углерода и водяным паром, присутствуют продукты их ассоциации. Из-за сложного состава системы ее компоненты принято (см., например, [1]) пересчитывать на аммиак, диоксид углерода и воду, за счет чего она и получила свое название. Эта система имеет большое значение для многих производств химической промышленности. В частности, данные о равновесии в этой системе используют для расчета процессов очистки газов в коксохимическом производстве, технологии синтетического аммиака и удобрений, содовом производстве и ряде других.

Результаты экспериментальных исследований газожидкостного равновесия в рассматриваемой системе можно найти, в частности, в публикациях [1, 2]. На них в той или иной степени опирается большинство позднейших работ, посвященных методологии расчета составов газа, находящегося в равновесии с раствором углеаммонийных солей. Так Г.И. Микулин [3] в результате графической обработки цитированных выше опытных данных построил диаграммы равновесия. Д.М. Гинзбург [4], дополнив известные данные собственными экспериментальными результатами, уточнил эти диаграммы. К сожалению, непосредственное использование диаграмм в современных машинных системах обработки данных невозможно. Впрочем, и для ручных расчетов их применение усложнено необходимостью интерполяции снятых с графиков данных.

В семидесятых годах прошлого века в процессе разработки САПР содового производства, в частности, были получены эмпирические уравнения для расчета равновесных давлений компонентов системы $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, с которыми можно познакомиться в монографии и статьях [5-7]. К сожалению, ввиду специфических особенностей, система представляет большую сложность для математической обработки. Это, а также ограниченные возможности ЭВМ на период выполнения указанных работ привело к тому, что удалось получить лишь весьма громоздкие эмпирические уравнения, сложность которых не компенсировалась точностью.

В последнее время интерес к рассматриваемой системе возобновился в связи с разработкой системы абсорбционного улавливания CO_2 из компримированных газов раствором аммиака [8]. Ряд недавно выполненных работ (см., например, [9, 10]) посвящены расчету параметров газожидкостного равновесия, с использованием термодинамических моделей, основанных на критерии равенства химического потенциала в обеих фазах. Хотя точность результатов, получаемых этим методом, можно считать приемлемой, потребность в большом объеме информации о физико-химических свойствах компонентов, сложность системы решаемых уравнений и, как следствие, высокие требования к вычислительным ресурсам делают его крайне сложным в использовании.

Целью настоящей работы было получение максимально упрощенной методики расчета газо-жидкостного равновесия в системе $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при давлениях не выше атмосферного, которая была бы пригодной, как для использования в компьютерных моделях, так и для ручных расчетов. Подход к решению этой задачи был основан на аппроксимации известных экспериментальных данных эмпирическими уравнениями. В обработке использовались методы линейного регрессионного анализа и нелинейного оценивания. Сравнение различных вариантов

уравнения регрессии для одного и того же параметра проводилось по величине коэффициента детерминации (доле объясненной вариации). Значимость членов регрессии оценивалась по величине p -уровня коэффициента. Члены уравнения с p -уровнем коэффициента более 0,05 исключались.

Основной причиной отмеченных выше неудач при попытках получить достаточно точные эмпирические уравнения для расчетов газожидкостного равновесия, в частности, в цитированных выше работах [6-8] является неоднозначность зависимости температуры кипения рассматриваемой системы от ее состава. При одной и той же концентрации CO_2 и давлении раствор может начинать кипеть при двух разных концентрациях аммиака. Соответственно при одной и той же концентрации аммиака, и давлении кипение возможно при двух различных концентрациях диоксида углерода. Неоднозначность зависимости обуславливает, как сложность подбора аппроксимирующего уравнения, так и метода статистической обработки результатов.

Задача может быть упрощена, если разбить множество возможных составов рассматриваемой системы на две области, в границах каждой из которых зависимость температуры кипения от состава будет однозначной. Предполагалось, что в этом случае можно будет подобрать относительно простые аппроксимирующие уравнения, что и было подтверждено в дальнейшем. Как показал анализ имеющихся экспериментальных данных [1, 2], границу между указанными областями удобно определять по степени карбонизации раствора (отношению мольных концентраций диоксида углерода и аммиака) – $R = [\text{CO}_2]/[\text{NH}_3]$, причем пограничное значение R зависит от температуры (T), и определяется следующим уравнением:

$$R = 2,75 - 0,0068 T. \quad (1)$$

При увеличении R выше рассчитанного для заданной температуры по формуле (1), газовая фаза обогащается CO_2 . Если же R ниже этого значения, то в газе присутствует преимущественно аммиак.

Ниже приведены полученные зависимости для расчета равновесного давления аммиака, диоксида углерода и коррекции равновесного давления водяного пара над углеаммонийным раствором в сравнении с чистым растворителем, а также полезное для многих практических приложений уравнение для расчета температуры кипения этих растворов под атмосферным давлением.

Подбор вида уравнений показал, что для аппроксимации данных по равновесным давлениям компонентов над растворами со степенью карбонизации меньше рассчитанной по уравнению (1) хорошо подходят формы соответствующих по степени карбонизации уравнений для системы $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, опубликованные, в частности, в монографии [5] и работе [11]. Их использование позволило получить следующие уравнения. Для равновесного давления аммиака (кПа):

$$\lg p_{\text{NH}_3}^* = 0,148 T - 1,94 \cdot 10^{-4} T^2 - 26,861 + (4,65 - 0,0105 T) \times \\ \times \lg \{ [\text{NH}_3] (1 - 1,12 R - 0,42 R^2) \}, \quad (2)$$

для давления CO_2

$$\lg p_{\text{CO}_2}^* = 10,83 - 3961/T + 1,48R + 0,62 \lg [\text{NH}_3] - 0,18 \lg (1 - R), \quad (3)$$

где T – абсолютная температура, К; $[\text{NH}_3]$ – мольная концентрации аммиака, моль/дм³. Точность уравнения (2) характеризуется коэффициентом корреляции между расчетом и экспериментом (r) равным 0,98 и остаточной среднеквадратической

ошибкой (СКО) – 5,2 кПа. Аналогичные показатели для уравнения (3) – $r = 0,96$ и СКО = 1,8 кПа.

Давление H_2O над рассматриваемой системой незначительно отличается от такового над чистой водой. Поэтому для расчета равновесного давления водяного пара вместо разработки специального расчетного уравнения была получена формула, корректирующая давление пара над чистой водой ($p_{H_2O, \text{чист}}^*$) в зависимости от состава и температуры раствора.

$$p_{H_2O}^* = 23,05 + p_{H_2O, \text{чист}}^* - 0,0704T - 0,273[NH_3] + 0,281[CO_2], \quad (4)$$

Точность уравнения (4) весьма высока. Она характеризуется коэффициентом корреляции между расчетом и экспериментом – 0,994 и СКО = 1,3 кПа.

Анализ данных по температуре кипения углеаммонийного раствора со степенью карбонизации меньше рассчитанной по уравнению (1) показал, что, по крайней мере, при атмосферном давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.) зависимость этого параметра от состава раствора может быть описана простой линейной регрессией. Получено следующее уравнение.

$$T_k = 368 - 4,22 [NH_3] + 5,0 [CO_2] \quad (5)$$

Точность уравнения (5) характеризуется коэффициентом корреляции между расчетом и экспериментом $r = 0,991$ и СКО = 2,3 °С.

Что касается уравнений, характеризующих газожидкостное равновесие в рассматриваемой системе при степенях карбонизации раствора больше рассчитанных по (1), то их относительная точность оказалась несколько ниже, чем приведенных выше, а форма, включающая только значимые (с p -уровнем более 0,05) члены, проще. Это обстоятельство может быть объяснено, как меньшим объемом использованных в анализе данных, так и их меньшей точностью. Последнее связано с тем, что при $R > 1$ даже незначительные изменения состава раствора приводят к существенным изменениям состава газа.

Для расчета парциальных давлений аммиака диоксида углерода и паров воды при $R > 2,75 - 0,0068 T$ были получены следующие уравнения.

$$\lg p_{NH_3}^* = -2,33 - 0,0085T + \lg[NH_3] + 2,72 \lg(1 - R), \quad (6)$$

$$\lg p_{CO_2}^* = 13,7 - 4124/T + 0,34 \lg[NH_3] - 5,49 \lg(1 - R), \quad (7)$$

$$p_{H_2O}^* = p_{H_2O, \text{чист}}^* - 10^{10,8 - 3730/T + 0,13[CO_2]} \quad (8)$$

Коэффициенты корреляции между расчетом и экспериментом для этих уравнений равны 0,97, 0,94 и 0,97, соответственно, среднеквадратические отклонения расчета от эксперимента – 1,6, 9,3 и 2,8 кПа, соответственно

Уравнение для расчета температуры кипения раствора углеаммонийных солей под атмосферным давлением

$$T_k = 332 - 46,1 \lg(2R - 0,45) - 0,62 [NH_3] \quad (9)$$

Для этого уравнения $r = 0,992$ и СКО = 1,6 °С

Анализ уравнения (9) дает интересный результат: температура кипения раствора при $R > 2,75 - 0,0068 T$ практически полностью определяется степенью карбонизации раствора, то есть отношением $[CO_2]/[NH_3]$, и крайне мало зависит от общего солесодержания. Кстати, к аналогичному выводу можно прийти и при анализе диаграммы Микулина [4] для рассматриваемой системы.

Полученные уравнения могут быть полезны инженерам и научным работникам, разрабатывающим процессы очистки и концентрирования газов, содержащих аммиак и диоксид углерода.

Литература

1. *Van Krevelen D.W., Hofstijzer P.J., Huntjens F.J.* Composition and vapour pressures of aqueous solutions of ammonia, carbon dioxide and hydrogen sulphide./ D.W. Van Krevelen, P.J. Hofstijzer, F.J. Huntjens // *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.* – 1949.– М. 68. – Р. 191-216.
2. *Pexton S.* The examination of aqueous solutions containing only ammonia and carbon dioxide./ S. Pexton, E.H.M. Badger / *Journal of the Society of Chemical Industry.*– 1938. – V. 57.– Р. 107-110.
3. *Микулин Г.И.* Дистилляция в производстве соды. // Г.И. Микули, И.К. Поляков – Л.: Госхимиздат, 1956.– 348 с.
4. *Гинзбург Д.М.* О системе $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. // *Журнал прикладной химии.* –1965, №10. - С. 2195-2210.
5. *Ткач Г. А.* Производство соды по малоотходной технологии. // Г. А. Ткач, В. П. Шапорев, В. М. Титов – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429 с.
6. *Цейтлин М.А., Турчин В.А.* Изучение технологических параметров работы конденсатора дегазации в производстве хлористого аммония. // М.А. Цейтлин, В.А. Турчин / Сб. научн. тр. «Химия и технология производств в содовой промышленности». – Харьков: НИОХИМ, 1983. – Т. 58. – С. 58-62.
7. *Цейтлин М.А.* Моделирование десорбции аммиака и диоксида углерода из растворов углеаммонийных солей. // М.А. Цейтлин, В.Ф. Райко / Вестник национального технического университета “ХПИ”.// Харьков: НТУ “ХПИ”, 2004. – № 15. – С. 1212-1219
8. *Jilvero H., Normann F., Andersson K., Johnsson F.* Thermal integration and modelling of the chilled ammonia process. // *Energy Procedia.*– 2011.– V. 4.– Р. 1713–1720.
9. *Maria G. Liolioua* Modelling of liquid-vapor-solid equilibria in the $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. 1st Post Combustion Capture Conference. // M. G. Liolioua, B. Kaasaa, S. Berg. https://www.sintef.no/globalassets/project/tccs6/posters/154_modelling-of-liquid-vapor-solid-equilibria-in-the.pdf.
10. *Jilvero H., Jens K. J., Normann F., Andersson K.* Equilibrium measurements of the $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system – measurement and evaluation of vapor–liquid equilibrium data at low temperatures. // Henrik Jilvero, Klaus-Joachim Jens, Fredrik Normann, Klas Andersson / *Fluid Phase Equilibria.* – 2015. – V. 385. – Р 237–247.
11. *Цейтлин М.А.* К вопросу о расчете газопарожидкостного равновесия в системе $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}-\text{NaCl}$.// *Журнал прикладной химии.* –1980. – № 10. – С. 2132-2137.