

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И ВЛАГИ РЕГЕНЕРАТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПУТЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЩНОСТИ ВНУТРЕННИХ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛА

П.В. Балабанов¹, А.А. Кримштейн², С.В. Пономарев¹

*Кафедра «Автоматизированные системы и приборы», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1);
ГОУ ВПО «Московский автомобильный институт» (2)*

Ключевые слова и фразы: кинетика поглощения; тепломассоперенос; тепловой метод; хемосорбция.

Аннотация: Предложен тепловой метод для исследования кинетики и динамики сложного процесса поглощения регенеративными веществами углекислого газа и влаги, протекающего в макете цилиндрической формы.

Подтверждена обоснованность применения формального уравнения кинетики типа бимолекулярной реакции для описания процесса хемосорбции регенеративными веществами на основе супероксида калия в макете цилиндрической формы, в том числе и на пульсирующем потоке.

Разработана методика для исследования тепловых процессов при хемосорбции.

Обозначения

C – текущая концентрация реагента, кг/м ³ ;	$T_{\text{вх}}$ – температура во входном сечении шихты, К;
$c^{\Gamma} \rho^{\Gamma}$ – объемная теплоемкость газа, Дж/(м ³ ·К);	w – средняя по сечению скорость, м/с;
$c_{\Sigma} \rho_{\Sigma}$ – эффективная объемная теплоемкость шихты, Дж/(м ³ ·К);	z – продольная координата;
D – коэффициент диффузии, м ² /с;	α – коэффициент теплообмена, Вт/(м ² ·К);
R_0 – радиус макета, м;	β – коэффициент массообмена, с ⁻¹ ;
r – радиальная координата;	φ, φ_0 – текущее и предельное значения поглощения реагента, кг/м ³ ;
T – температура, К;	λ_{Σ} – эффективная теплопроводность шихты, Вт/(м·К);
T_0 – начальная температура, К;	τ – время, с.
T_c – температура среды, К;	

Введение

Исследованию кинетики процессов адсорбции и хемосорбции в литературе посвящено большое количество работ. Как правило, кинетику процесса (скорость массообмена) изучают в изотермических условиях – слой в одно зерно или на одном элементе шихты.

Однако, в конкретных условиях динамики, при поглощении примеси в слое сорбента (хемосорбента) концентрация реагента по длине работающего слоя меняется от максимальных значений до практического нуля. Причем в различных по концентрации зонах фронта сорбции (хемосорбции) могут протекать процессы

массообмена, кинетика которых лимитируется внешней диффузией, внутренней диффузией, скоростью химической реакции или протекает в переходных областях [1–3].

На практике кинетику процесса хемосорбции в динамике постулируют как некую интегральную скорость массообмена по фронту хемосорбции и определяют обработкой выходной кривой известными методами [4].

При решении задачи динамики хемосорбции определение вида уравнения кинетики процесса является наиболее сложной задачей. Для решения задачи динамики хемосорбции используются уравнения кинетики формального вида, где скорость реакции зависит только от основных факторов процесса – концентрации реагентов и количества вещества, не вступившего в реакцию, например, уравнение для определения скорости химической реакции второго порядка [5–8].

Попытки более детально описать кинетику хемосорбции с учетом всех факторов: скорости химической реакции, коэффициентов внешней и внутренней диффузии не всегда конструктивны, так как приводят к достаточно сложным построениям. Такой подход, по большей части, не применяется при решении задачи описания работы сложных многоаппаратурных технологических систем, потому что количество приближений и параметров, которые нужно определить экспериментально, растет в геометрической прогрессии.

Формальное уравнение кинетики химической реакции второго порядка вида

$$\partial\phi / \partial\tau = \beta C(1 - \phi / \phi_0)$$

широко используется для описания процесса регенерации веществами на основе супероксида калия как при классической хемосорбции, так и при описании работы индивидуальных изолирующих аппаратов с пульсирующим и маятниковым потоками [9–11].

Целью предлагаемой работы является исследование кинетики сложного процесса регенерации с помощью определения мощности внутренних источников тепла и подтверждение использования формального уравнения кинетики химической реакции второго порядка для описания процесса регенерации в индивидуальных средствах защиты.

Для исследования кинетики предлагается так называемый тепловой метод, в основу которого положен классический метод определения коэффициента теплообмена, описанный в работах [12, 13].

Сформулируем математическую модель процесса хемосорбции, сопровождающегося выделением тепла при химической реакции. Процесс хемосорбции в этом случае описывается системой уравнений тепломассопереноса.

В данной работе рассмотрен процесс регенерации воздуха цилиндрическим насыпным слоем, через который в одном направлении продувается газовая смесь с парами воды и углекислым газом в пульсирующем режиме.

Перенос массы определяется системой уравнений:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + w \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial \phi}{\partial \tau}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \beta C \Phi(\phi / \phi_0), \quad (2)$$

где Φ – функция, показывающая зависимость скорости поглощения реагента от количества оставшегося в твердой фазе активного вещества.

Мощность внутренних источников тепла при хемосорбции равна

$$q_V(z, \tau) = H_\Sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \tau}, \quad (3)$$

где H_Σ – суммарный тепловой эффект химических реакций, рассчитанный по закону Гесса [16].

Таким образом, мощность внутренних источников прямо пропорциональна скорости химической реакции, а определение $q_V(z, \tau)$ в различных сечениях слоя дает представление о виде уравнения кинетики в данном сечении и, в конечном итоге, о виде уравнения, которым можно описать интегральную скорость хемосорбции.

В общем случае при протекании хемосорбции при различных значениях критерия Пекле необходимо учитывать как теплообмен между твердой и газовой фазой, так и теплопроводность шихты.

Для упрощения математической модели теплопереноса в макете, имеющем цилиндрическую форму, использовались следующие допущения.

1. Поток газа движется только вдоль продольной оси z , при этом перенос тепла вдоль оси z за счет теплопроводности пренебрежимо мал по сравнению с переносом тепла за счет конвективного движения газа.

2. Температурное поле симметрично относительно координаты z .

3. Объемная мощность внутренних источников тепла зависит только от продольной координаты z и времени.

4. В связи с относительно малыми размерами частиц регенеративного продукта (шихты) температура проходящего газа равна температуре шихты.

С учетом сформулированных допущений краевая задача теплопередачи имеет вид:

$$(c_{\dot{y}} \rho_{\dot{y}}) \frac{\partial T(r, z, \tau)}{\partial \tau} = \lambda_{\dot{y}} \left(\frac{\partial^2 T(r, z, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, z, \tau)}{\partial r} \right) - w c_{\dot{a}} \rho_{\dot{a}} \frac{\partial T(r, z, \tau)}{\partial z} + q_V(z, \tau), \quad (4)$$

$$z > 0, \quad 0 < r < R_0, \quad \tau > 0;$$

$$T(r, z, 0) = T_0; \quad (5)$$

$$-\lambda_{\dot{y}} \frac{\partial T(R_0, z, \tau)}{\partial r} = \alpha [T(R_0, z, \tau) - T_c]; \quad (6)$$

$$T(r, 0, \tau) = T_{\text{вх}}(r, \tau); \quad (7)$$

$$\frac{\partial T(0, z, \tau)}{\partial r} = 0. \quad (8)$$

Во время интенсивного протекания химической реакции температура шихты $T(r, z, \tau)$ практически не зависит от радиальной координаты r .

С учетом этого допущения краевая задача (4)–(8) примет вид:

$$(c_{\dot{y}} \rho_{\dot{y}}) \frac{\partial \bar{T}(z, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{2\alpha}{R_0} [\bar{T}(z, \tau) - T_{\text{н}}] - w c_{\dot{a}} \rho_{\dot{a}} \frac{\partial \bar{T}(z, \tau)}{\partial z} + q_V(z, \tau), \quad (9)$$

$$z > 0, \quad \tau > 0;$$

$$\bar{T}(z, 0) = \bar{T}_0; \quad (10)$$

$$\bar{T}(0, \tau) = \bar{T}_{\text{вх}}(\tau). \quad (11)$$

где $\bar{T}(z, \tau)$ – среднеинтегральная по сечению температура, вычисляемая по формуле

$$\bar{T}(z, \tau) = \int_0^{R_0} T(r, z, \tau) r dr \bigg/ \int_0^{R_0} r dr = \frac{2}{R_0^2} \int_0^{R_0} T(r, z, \tau) r dr, \quad (12)$$

$\bar{\alpha}$ – скорректированное значение коэффициента теплообмена, позволяющее в граничном условии третьего рода (6) использовать введенное формулой (12) среднеинтегральное значение температуры $\bar{T}(z, \tau)$ вместо температуры $T(R_0, z, \tau)$ внешней поверхности макета цилиндрической формы.

Мощность внутренних источников $q_V(z, \tau)$ естественным образом связана с изменением скорости химической реакции при хемосорбции. Наиболее распространенное уравнение динамики хемосорбции на стадии параллельного переноса имеет вид [6, 7]

$$\tau = \varphi_0 L / (w C_0) - \varphi_0 \ln \frac{1-u}{u} / (\beta C_0), \quad (13)$$

где τ – время достижения $u = C/C_0$; C_0 – концентрация реагента в долях; L – длина слоя.

Последнее уравнение дает возможность оценить изменение концентрации в слое хемосорбента во времени на различной длине (выходная кривая).

Уравнение кинетики в таком случае имеет вид

$$\partial \varphi / \partial \tau = \beta C_0 (1 - \varphi / \varphi_0). \quad (14)$$

Введем безразмерные переменные:

$$v = \varphi / \varphi_0, \quad t = \beta C_0 \tau / \varphi_0, \quad \chi = \beta L / w.$$

С учетом введенных безразмерных переменных уравнение (13) примет вид

$$u = 1 / (e^{-t} e^{\chi} + 1). \quad (15)$$

Произведем предварительно оценку значений безразмерных величин t и χ в реальных условиях эксперимента. Примем, что $t = t_0 - t_\alpha$, где t_0 – время насыщения, а t_α – время начала прихода фронта. При значениях параметра β , найденных по [10], средней концентрации диоксида углерода 4 %, t имеет величину 0,2...0,6, а χ – 8...14.

Такая оценка позволяет при $\chi = \text{const}$ упростить уравнение для u

$$u = e^t / \text{const}. \quad (16)$$

Примем константу масштабирующим фактором и при малых величинах t , разложив функцию e^t в ряд Тейлора, получим

$$dv / dt = (1 + t) e^{-(1+0,5t)t}. \quad (17)$$

Результаты расчета скорости массообмена при изменяющейся концентрации приведены на графике (рис. 1).

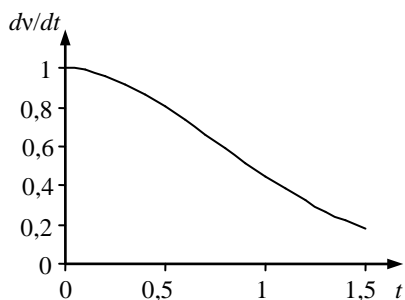


Рис. 1. График зависимости скорости массообмена от времени

Приведенные данные показывают, что скорость процесса регенерации уменьшается со временем. Причем в диапазоне безразмерного времени $0 \dots 0,4$ или реального времени $0 \dots 500$ секунд скорость процесса регенерации изменяется относительно мало, что обусловлено влиянием двух разнонаправленных процессов, с одной стороны скорость реакции возрастает при увеличении концентрации реагентов по мере прохождения фронта хемосорбции (сорбции), с другой стороны скорость убывает по мере расходования регенеративного вещества.

Воспользуемся уравнением (9) для вычисления объемной мощности внутренних источников теплоты $q_V(z, \tau)$. Для этого запишем уравнение (9) в виде

$$q_V(z, \tau) = (c_3 \rho_3) \frac{\partial \bar{T}(z, \tau)}{\partial \tau} + \frac{2\bar{\alpha}}{R_0} [\bar{T}(z, \tau) - T_c] + w c^{\bar{a}} \rho^{\bar{a}} \frac{\partial \bar{T}(z, \tau)}{\partial z}. \quad (18)$$

Из последнего уравнения при известных значениях $c_3 \rho_3$; w ; $c^{\bar{a}} \rho^{\bar{a}}$; $\bar{\alpha}$; T_c ; R_0 можно вычислить $q_V(z, \tau)$.

Для проведения экспериментального исследования был изготовлен цилиндрический макет, схема которого изображена на рис. 2.

Макет для испытаний состоит из металлической обечайки (тонкостенного цилиндрического корпуса) 1, внутри которой в сечениях I, II, III, IV располагались тонкостенные трубки 1-1, 2-1, 3-1, 4-1, 1-2, 2-2, 3-2, 4-2 для установки термопар. Внутри корпуса засыпался зерненный регенеративный продукт 2 на основе супероксида калия.

Через патрон в направлении, показанном стрелкой, продували газоздушную смесь (ГВС) с параметрами:

- температура $36 \dots 37$ °С;
- влажность $93 \dots 98$ %;
- объемная концентрация CO_2 на входе в макет $4 \pm 0,2$ %;
- объемный расход пульсирующего потока 30 ± 2 $\text{дм}^3/\text{мин}$, число пульсаций 20 мин^{-1} .

Макет имел диаметр $0,10$ м, длина слоя шихты $0,159$ м.

Углекислый газ и влага, содержащиеся в ГВС, вступали в экзотермическую химическую реакцию с регенеративным веществом, в результате поглощения реагентов выделялись кислород и тепло.

Для измерения температур внутри макета использовалось 8 хромель-копелевых термопар, четыре из которых были расположены по центральной оси цилиндрического макета на равных расстояниях друг от друга (в трубках 1-1, 2-1, 3-1, 4-1). Остальные четыре термопары были расположены в трубках 1-2, 2-2, 3-2 и 4-2 на расстоянии $1/2$ радиуса от центральной оси макета, например, термопара, расположенная в трубке 1-2 сечения А-А (см. рис. 2, б).

Экспериментальное исследование проводилось на установке, схематично представленной на рис. 3.

Установка «Искусственные легкие» (ИЛ) обеспечивает продувку ГВС с заданными параметрами (влажностью, температурой, концентрацией углекислого газа, объемным расходом и частотой пульсаций потока газа) через макет, расположенный в климатической камере (КК). Температура внутри макета измеряется

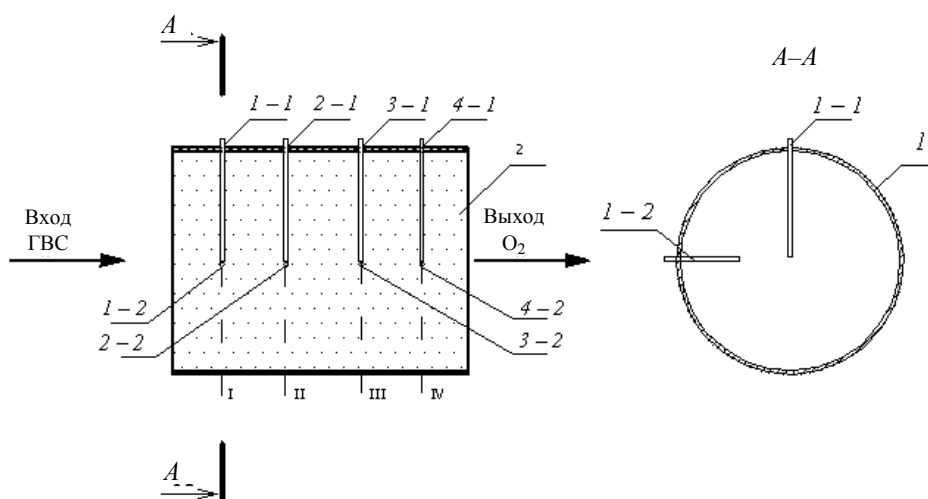


Рис. 2. Схема цилиндрического макета для испытаний

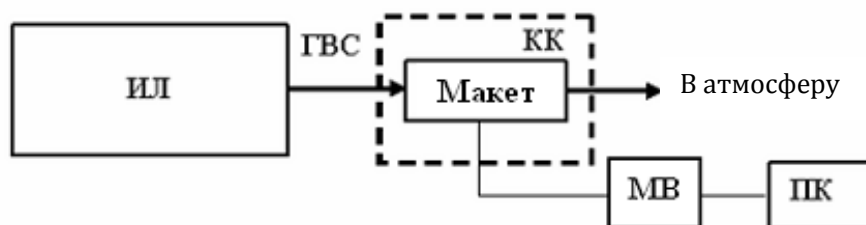


Рис. 3. Схема установки для экспериментов

термопарами, подключенными через модуль ввода (МВ) к персональному компьютеру (ПК).

На рис. 4, 5 показаны результаты экспериментов. Эксперименты показали, что в первом сечении I пик температуры ниже (кривая 1-1), чем в последующих сечениях II, III, IV (кривые 2-1, 3-1, 4-1), где пики температур находятся примерно на одном уровне. В дальнейшем происходит стабилизация скорости продвижения теплового фронта. Из экспериментальных данных видно, что в момент интенсивного протекания химической реакции в каждом из сечений макета температура практически не зависит от радиуса (на рис. 3 это выражается в наложении кривой 1-1 на 1-2, 2-1 на 2-2, а также 3-1 на 3-2). Дальнейшее расхождение кривых объясняется затуханием химической реакции и охлаждением отработавшего слоя. Ближе к выходу из макета наблюдается «размывание» фронта тепловой волны, что выражается в том, что кривые 4-1 и 4-2 не только после окончания, но и до завершения протекания химической реакции в сечении IV не совпадают друг с другом.

Опыты по измерению температурных полей показали, что в момент интенсивного протекания химической реакции в каждом из сечений патрона температура мало зависит от радиуса, поэтому сформулированное выше допущение, что температура не зависит от радиальной координаты, то есть является функцией только продольной координаты и времени, является справедливым.

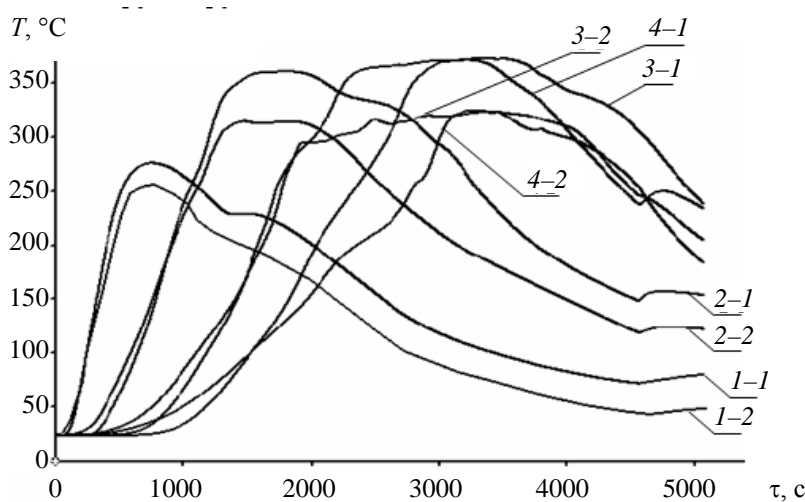


Рис. 4. Экспериментальные данные теплопереноса

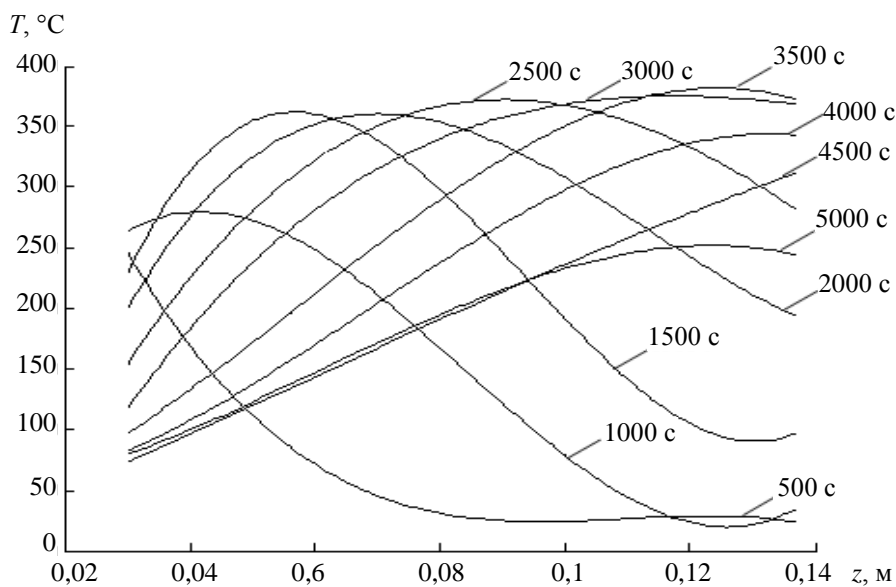


Рис. 5. Экспериментальные данные изменения температуры по длине слоя в различные моменты времени

Рассмотрим более тщательно картину изменения температуры во времени. По слою движется тепловой фронт, причем качественно его движение соответствует представлениям, изложенным в [12]. Тепло не успевает отводиться газовоздушным потоком и расходуется на нагрев шихты. Однако ввиду особенностей хемосорбции четко выраженного перемещения теплового фронта не существует.

Значения эффективной объемной теплоемкости $c_3\rho_3$ слоя шихты, поры которого заполнены газом, были измерены методом, описанным в работах [14, 15]. Погрешность этого метода не превышает 5 %.

Средняя скорость газа в порах шихты определялась по известной формуле

$$w = G / S ,$$

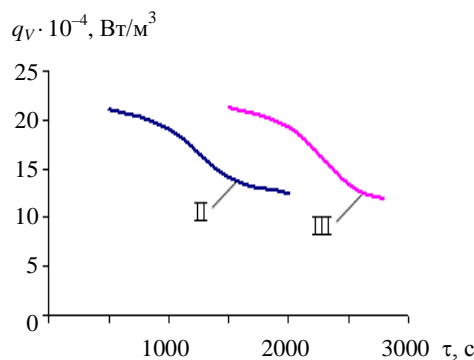


Рис. 6. Графики зависимости $q_V = f(z, \tau)$:
 II – при $z = 0,063$ м; III – при $z = 0,103$ м

где G – известный расход газа через цилиндрический макет; S – площадь сечения патрона.

Объемная теплоемкость газа $c^{\bar{a}} \rho^{\bar{a}}$, заполняющего поры шихты, определялась по справочным данным (для смеси 4 % углекислого газа и воздуха).

Коэффициент теплоотдачи α взят из работы [10].

Для определения частных производных $\frac{\partial \bar{T}(z, \tau)}{\partial \tau}$ и $\frac{\partial \bar{T}(z, \tau)}{\partial z}$ использовались известные численные методы. Для вычислений были использованы результаты опытов для сечений $z = 0,063$ м и $z = 0,103$ м, производные вычислялись для периода интенсивного развития температур, так как только в этом случае можно гарантировать достаточно точное их определение.

Более того, при температурах выше 300 °С в процессе регенерации могут появиться дополнительные источники и стоки тепла [4], обусловленные взаимодействием продуктов реакции, например, эндотермическое взаимодействие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CO_2 , не учитываемые данными уравнениями.

Результаты расчетов приведены на рис. 6.

Анализ вида зависимости $q_V(z, \tau)$ от времени показывает, что мощность внутренних источников тепла в процессе регенерации убывает во времени, причем около $500 \dots 800$ секунд с момента прихода концентрационного фронта (безразмерное время порядка $0,7$) она примерно находится на постоянном уровне. Это согласуется с данными расчета скорости массообмена (см. рис. 1) при изменяющейся концентрации. Анализ графиков зависимости $q_V(z, \tau)$ и $dv/dt = f(\tau)$, приведенных на рис. 1 и рис. 6, показывает их взаимное соответствие друг другу, что подтверждает применимость изложенного подхода к определению мощности внутренних источников тепла $q_V(z, \tau)$ для исследования кинетики сложного процесса регенерации.

Список литературы

1. Тимофеев, Д.П. Кинетика адсорбции / Д.П. Тимофеев. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – 250 с.
2. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1987. – 492 с.
3. Обоснование выбора формально-кинетического уравнения хемосорбции применительно к частице сферической формы / А.М. Кудрявцев [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 1995. – № 1. – С. 59–65.

4. Кримштейн, А.А. Исследование процесса взаимодействия углекислого газа и водяного пара с регенеративными надперекисными продуктами применительно к индивидуальным изолирующим средствам защиты : дис ... канд. хим. наук : защищена 11.08.69 / Кримштейн Анатолий Абрамович. – Тамбов, 1969. – 275 с.
5. Математическое моделирование сорбционных процессов с обратными связями в системах, содержащих несколько аппаратов / А.В. Колбанцев [и др.] ; Академия наук СССР. – Москва, 1983. – 25 с. – Деп. в ВИНТИ, № 4228-83.
6. Динамика изотермической сорбции при резковыпуклой изотерме / Н.А. Жукова [и др.] ; Ленингр. технолог. ин-т им. Ленсовета. – Л., 1976. – 14 с. – Деп. в ВИНТИ, № 500-76.
7. Берман, Ю.А. Прикладная математика и механика / Ю.А. Берман, Р.Ф. Нагаев. – М. : Наука, 1969. – 224 с.
8. О кинетике и динамике сорбции газов и паров на синтетических цеолитах / В.Б. Фенелонов [и др.]. – Москва-Ленинград : Наука, 1965. – 156 с.
9. Моделирование работы изолирующих аппаратов на химически связанном кислороде / А.А. Кримштейн [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1992. – Т. 65, № 11. – С. 2463–2469.
10. Математическое моделирование тепловых процессов в изолирующих дыхательных аппаратах на химически связанном кислороде / Кримштейн А.А. [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1992. – Т. 65, № 11. – С. 2470–2473.
11. Кримштейн, А.А. К расчету индивидуальных дыхательных сорбционных аппаратов с круговой схемой движения воздуха / А.А. Кримштейн [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1993. – Т. 66, № 8. – С. 1734–1736.
12. Лычкин, И.И. Тепловой метод измерения динамики адсорбции и десорбции влаги силикагелем / И.И. Лычкин, З.М. Ризов, О.М. Годес // Журн. приклад. химии. – 1961. – Т. XXXIV, № 5. – С. 1225–1231.
13. Ветров, Б.Н. Измерение коэффициента теплоотдачи от потока газа к шихте в условиях неадиабатического прогрева / Б.Н. Ветров, О.М. Годес // Журн. техн. физики. – 1956. – Т. XXV, № 7. – С. 1218–1231.
14. Пономарев, С.В. Метод и устройство для измерения теплофизических характеристик регенеративных продуктов / С.В. Пономарев, П.В. Балабанов, Е.С. Пономарева // Измерительная техника. – 2003. – № 9. – С. 51–54.
15. Пономарев, С.В. Оценка погрешностей измерения теплофизических свойств твердых материалов / С.В. Пономарев, П.В. Балабанов, А.В. Трофимов // Изм. техника. – 2004. – № 1. – С. 44–47.
16. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М. : Химия, 1975. – 584 с.

Research into Kinetics of Adsorption of Carbon Dioxide and Water by Regenerative Substances through Determination of Capacity of Internal Heat Sources

P.V. Balabanov¹, A.A. Krimshstein², S.V. Ponomarev¹

*Department “Automated Systems and Devices”, TSTU (1);
Moscow Motor-Road Institute, Moscow (2)*

Key words and phrases: adsorption kinetics; chemisorptions; heat method; mass and heat transfer.

Abstract: The paper studied the heat method of research into kinetics and dynamics of a complicated process of adsorption of carbon dioxide and moisture by regenerative substances which takes place in the cylinder-shaped model.

It proves the need for the application of formal equation of kinetics of the bi-molecular reaction type for the description of the process of chemisorptions by regenerative substances on the basis of potassium superoxide in the cylinder-shaped model including the pulsing flow.

The technique of examining the heat processes under the chemisorptions is developed.

Forschung der Kinetik der Adsorption des kohlensauerem Gases und der Feuchtigkeit von den Regenerativstoffen mittels der Bestimmung der Leistung der inneren Quellen der Wärme

Zusammenfassung: Es ist die thermische Methode für die Forschung der Kinetik und der Dynamik des im Modell, das zylindrische Form hat, verlaufenden komplizierten Prozesses der Adsorption des kohlensauerem Gases und der Feuchtigkeit von den Regenerativstoffen angeboten.

Es ist die Begründetheit der Anwendung der formalen Gleichung der Kinetik des Typs der Bimolekularreaktion für die Beschreibung des Prozesses der Chemosorption von den Regenerativstoffen aufgrund des Kaliumperoxides im Modell der zylindrischen Form, einschließlich auf dem pulsierend Strom bestätigt.

Es ist die Methodik für die Forschung der thermischen Prozesse bei der Chemosorption entwickelt.

Etude de la cinétique de l'adsorption du gaz carbonique et de l'humidité par les substances régénérées par la voie de la définition de la puissance des sources intérieures de la chaleur

Résumé: Est proposée une méthode pour l'étude de la cinétique et de la dynamique du processus complexe de l'adsorption du gaz carbonique et de l'humidité par les substances régénérées se découlant dans une maquette ayant une forme cylindrique.

Est confirmée l'argumentation de l'utilisation d'une équation formelle de la cinétique du type de la réaction bimoléculaire pour la description du processus de la chémosorption par les substances régénérées à la base du superoxyde du potassium dans une maquette de la forme cylindrique y compris sur le flux pulsant.

Est élaborée la méthode pour l'étude des processus thermiques lors de la chémosorption.
