

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗВЕСТКОВЫМ ХЕМОСОРБЕНТОМ

М.П. Вихляева, С.И. Дворецкий

*Кафедра «Технологическое оборудование и пищевые технологии»,
ГОУ ВПО «ТГТУ»; Arhimar@yandex.ru*

Ключевые слова и фразы: диоксид углерода; кинетика химической реакции; степень превращения; хемосорбент; химический поглотитель; эластичная подложка; энергия активации.

Аннотация: Исследована кинетика поглощения диоксида углерода CO_2 известковым хемосорбентом в статических условиях при различных значениях. Подобрано уравнение для описания кинетики сорбции, и определены кинетические параметры реакции взаимодействия хемосорбента с диоксидом углерода

Введение

Исследование кинетики химической реакции и зависимости кинетических параметров от условий эксперимента позволяет составить математическое описание и определить оптимальные режимы технологического процесса путем проведения расчетов по математической модели.

Проведем теоретические и экспериментальные исследования кинетики поглощения диоксида углерода известковым хемосорбентом на основе гидроксида кальция в форме листа.

Поглотители диоксида углерода широко используются в системах очистки от кислых газов. Одним из показателей поглотительной способности хемосорбента по диоксиду углерода является динамическая активность (сорбционная емкость, выраженная в л/кг или л/л, то есть количество литров диоксида углерода, поглощенного одним килограммом или литром химического поглотителя).

В настоящее время промышленностью России выпускается химический поглотитель известковый ХП-И из гидроксида кальция и гидроксида натрия, который содержит не менее 96 % гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 4 % гидроксида натрия NaOH . Химический поглотитель имеет влажность 13–19 %, представляет собой гранулы белого или светло-серого цвета. За рубежом аналогом ХП-И является поглотитель на основе гидроксида кальция – Sodalime, Baralyme, Carbolime, Sodasorb, Spherasorb, Sofnolime, Drägersorb, Intersorb и др., также в виде гранул.

Существенными недостатками известных химических поглотителей являются: низкая прочность и, как следствие, пыление и разрушение поглотителя в процессе эксплуатации, что приводит к уменьшению сорбционной емкости по диоксиду углерода ниже теоретически возможной величины.

Изготовление известкового хемосорбента в форме листа, позволило исключить ряд недостатков, связанных с эксплуатацией гранулированного поглотителя кислых газов, указанных выше [1–7].

Кинетические характеристики реакции взаимодействия известкового хемосорбента с диоксидом углерода в форме гранул хорошо изучены вследствие его многолетнего применения в системах очистки воздуха от кислых газов.

Разработка нового хемосорбента сопряжена с изучением его физико-химических характеристик, в частности, кинетических, описывающих процесс поглощения диоксида углерода в зависимости от условий протекания химической реакции.

Экспериментальная часть

Полученный хемосорбент имел следующий химический состав, %: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 76,2; KOH – 4,1; H_2O – 18, остальное подложка. Масса поглотителя во всех испытаниях составляла (1420 ± 20) г.

Исследование кинетики взаимодействия химического поглотителя с диоксидом углерода проводили в замкнутом объеме в статических условиях: относительная влажность в замкнутом объеме (95 ± 5) %, объемная доля подаваемого CO_2 и температура в замкнутом объеме создавались в зависимости от испытания.

Эксперименты проводили при поддерживающих объемных долях диоксида углерода, %: 2,6; 1,2; 0,8; 0,4; 0,2, и при следующих температурах, °C: 12–14; 20; 30. При этом скорость подачи CO_2 была равна скорости поглощения его сорбентом. Такие условия позволяют определить скорости сорбции CO_2 хемосорбентом непосредственно в ходе проведения эксперимента.

Результаты и их обсуждения

По полученным данным строили зависимости скорости процесса сорбции от времени при одинаковой температуре в замкнутом объеме, но разной поддерживающей объемной доле CO_2 .

Как видно из представленных на рис. 1 кривых, начальная скорость поглощения диоксида углерода тем больше, чем больше его объемная доля в замкнутом объеме. При этом с течением времени скорость поглощения диоксида углерода снижается.

На рис. 2 показаны зависимости скорости сорбции CO_2 от времени при разной температуре в замкнутом объеме, но одинаковой объемной доли CO_2 .

Как видно из представленных на рис. 2 кривых, скорость поглощения диоксида углерода при температурах 20 и 30 °C в замкнутом герметичной объеме практически совпадают.

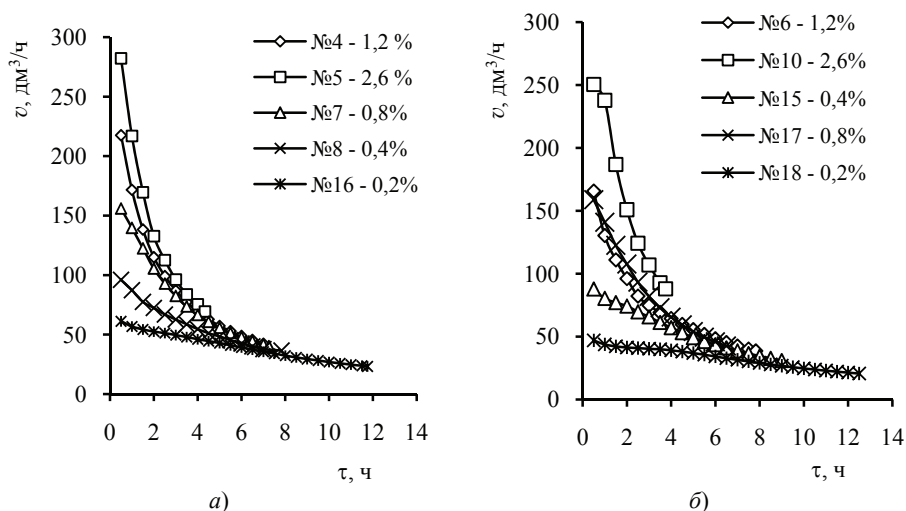
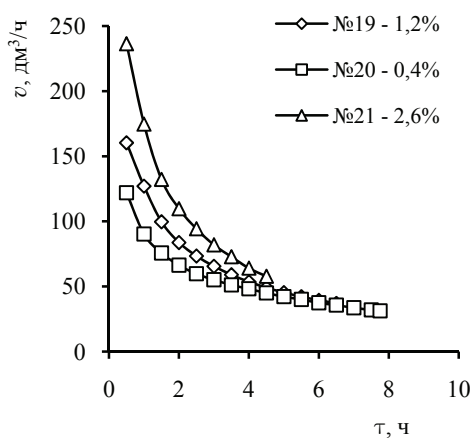
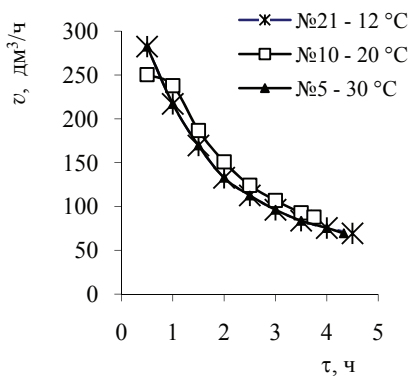


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения CO_2 от времени хемосорбентом при разных объемных долях CO_2 и одинаковой температуре t , °C: а – 30; б – 20

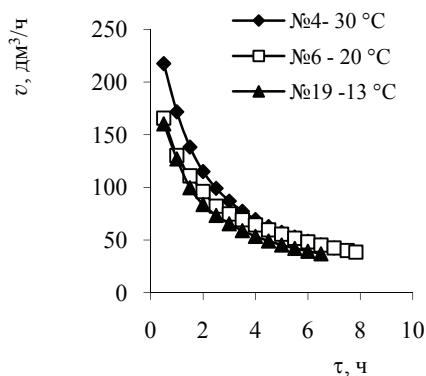


в)

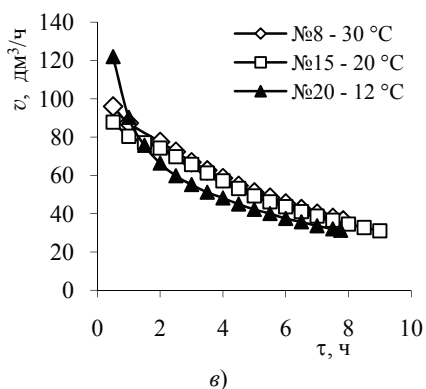
Рис. 1. Продолжение: $\epsilon - 12$



а)



б)



в)

Рис. 2. Зависимость скорости поглощения CO₂ от времени хемсорбентом при различной температуре и одинаковой объемной доле CO₂, %: а – 2,6; б – 1,2; в – 0,4

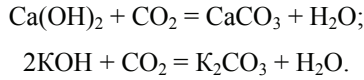
По полученным данным рассчитывали степень превращения

$$x = V_{\text{CO}_2} / V_{\text{CO}_2}^{\circ}, \quad (4)$$

где V_{CO_2} – объем диоксида углерода, поглощенного к моменту времени τ , dm³;

$V_{\text{CO}_2}^{\circ}$ – стехиометрическая емкость листового поглотителя, dm³.

Стехиометрическую емкость поглотителя рассчитывали исходя из его состава и уравнений химических реакций:



Для описания скорости процесса взаимодействия хемосорбента с CO_2 применяли различные кинетические уравнения описывающие кинетику топохимических реакций. При обработке экспериментальных данных использовали уравнение Брэдли, Колвина и Юма [8, 9]:

$$x = 1 - Ae^{-kt}, \quad (5)$$

где k – константа скорости процесса; τ – время, мин; A – коэффициент.

Приводим уравнение (5) к виду

$$\ln(1-x) = \ln A - k\tau. \quad (6)$$

Из уравнения Аррениуса можно определить энергию активации процесса хемосорбции

$$k = Be^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (7)$$

где T – температура, К; B – предэкспонента; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,31441 Дж/(моль·К).

На рис. 3 приведены зависимости $\ln(1-x)$ от τ процесса поглощения CO_2 хемосорбентом для экспериментов с одинаковой температурой в замкнутом объеме, но разной объемной долей CO_2 .

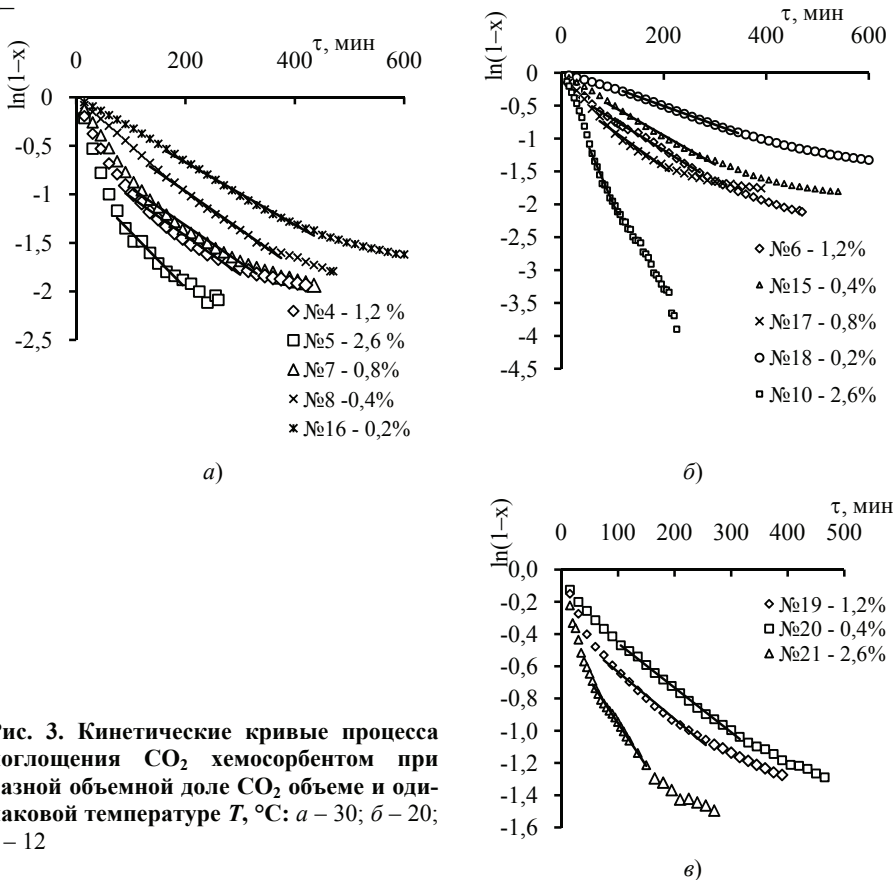


Рис. 3. Кинетические кривые процесса поглощения CO_2 хемосорбентом при разной объемной доле CO_2 объеме и одинаковой температуре T , $^\circ\text{C}$: а – 30; б – 20; в – 12

Как видно из рис. 3 для значительной части периода реакции действительно получается прямолинейная зависимость для степени превращения в диапазоне 0,2...0,8, однако, в начале и в конце опыта наблюдается изгиб экспериментальной кривой. Это свидетельствует о различных механизмах процесса поглощения CO₂ на начальной, средней и конечной стадии.

В таблице приведены константы A , k , $\ln k$ для экспериментов по кинетике поглощения CO₂ хемосорбентом при одинаковой объемной доле CO₂ в герметичном замкнутом объеме, но при разной температуре.

На рис. 4 изображена логарифмическая зависимость коэффициента скорости поглощения CO₂ хемосорбентом от обратной величины температуры.

Константы A , k и $\ln k$ для экспериментов по кинетике поглощения диоксида углерода химическим поглотителем

Объемная доля CO ₂ , %	Температура, °C	k	$\ln k$	$\ln A$
2,6	30	$0,02 \pm 0,0001$	-3,91202	0,0743
	20	$0,0192 \pm 0,0001$	-3,95284	0,0942
	12...14	$0,014 \pm 0,01$	-4,2687	-0,0164
1,2	30	$0,0039 \pm 0,0003$	-5,54678	-0,631
	20	$0,0037 \pm 8,7 \cdot 10^{-5}$	-5,59942	-0,498
	12...14	$0,0024 \pm 0,0002$	-6,03229	-0,4329
0,4	30	$0,0037 \pm 6,9 \cdot 10^{-5}$	-5,59942	-0,2135
	20	$0,0033 \pm 7,7 \cdot 10^{-5}$	-5,71383	-0,3135
	12...14	$0,0024 \pm 6,3 \cdot 10^{-5}$	-6,03229	-0,2582

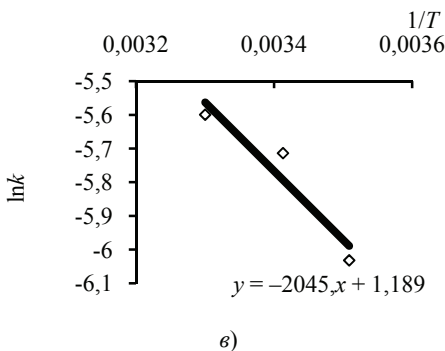
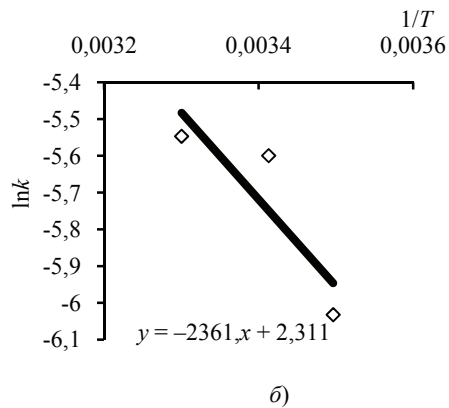
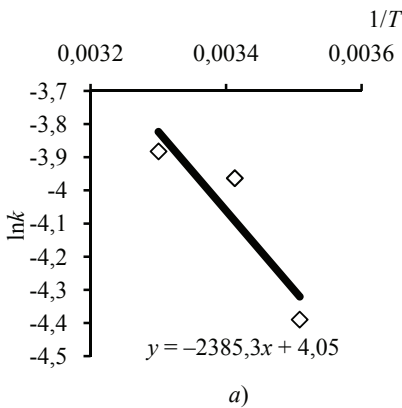


Рис. 4. Кинетические кривые для процесса поглощения CO₂ хемосорбентом при одинаковой объемной доле CO₂, %: а - 2,6; б - 1,2; в - 0,4

По полученным графикам рассчитана энергия активации при объемной доле CO_2 – 2,6 %, равная $(19821,8 \pm 7,56)$ Дж/моль; для 1,2 % – $(19625,7 \pm 20,01)$ Дж/моль; для 0,4 % – $(17001,4 \pm 13,2)$ Дж/моль. Следовательно, с уменьшением объемной доли CO_2 в замкнутом герметичном объеме энергия активации снижается.

Список литературы

1. Исследование возможности нанесения гидроксида кальция на пористые материалы / Н.Ф. Гладышев [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12, № 4А. – С. 1065–1070.
2. Поглотитель диоксида углерода на эластичной подложке / Н.Ф. Гладышев [и др.] // Системы жизнеобеспечения как средство освоения человеком дальнего космоса : тез. докл. Междунар. конф. 24–27 сентября 2008 г. / Гос. науч. центр РФ – Ин-т медико-биологических проблем РАН, 2008. – С. 29–30.
3. Усовершенствование технологии получения хемосорбента на эластичной подложке / Н.Ф. Гладышев [и др.] // Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровью здоровых людей : мат. Всерос. науч. конгр. 4–5 декабря 2008 г. / Тамб. гос. ун-т им. Г.Р. Державина. – Тамбов, 2008. – С. 48–49.
4. Хемосорбент диоксида углерода на эластичной подложке / Н.Ф. Гладышев [и др.] // Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровья здоровых людей : мат. Всерос. науч. конгр. 4–5 декабря 2008 г. / Тамб. гос. ун-т им. Г.Р. Державина. – Тамбов, 2008. – С. 34–35.
5. Пат. 2381831 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/04. Способ изготовления химического адсорбента диоксида углерода / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Л.Э. Козадаев и др. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита», Министерство промышленности и торговли ; Заявка 2008118664/15 ; заявл. 12.05.2008 ; опубл. 20.03.2010. – Бюл. № 5. – 8 с.
6. Пат. 2389544 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/04. Устройство для изготовления поглотителя кислых газов / Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Симаненков Э.И., Тяников А.В., Архипова М.П., Дорохов Р.В., Путин Б.В., Путин С.Б., Козадаев Л.Э. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита», Министерство промышленности и торговли. – № 2008118782/15 ; заявл. 20.11.2009 ; опубл. 20.05.2010, Бюл. № 15 ; – 15 с.
7. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций. / А.Я. Розовский. – М. : Химия, 1974. – 224 с.
8. Кутолин, С.А. Уравнения кинетики реакций в твердых телах. / С.А. Кутолин, Г.К. Храмцова // Обзоры по электрон. технике. – 1968. – № 12. – С. 16–25.

Research Kinetics of Absorption Carbon Dioxide Limy Chemisorbent

M.P. Vikhlyaeva, S.I. Dvoretzky

*Department “Technological Equipment and Food Technologie”,
TSTU; Arhimar@yandex.ru*

Key words and phrases: carbon dioxide; chemical adsorber; chemisorbent; degree of transformation; elastic substrate; energy of activation; kinetiks chemical reaction.

Abstract: It is investigated kinetics absorption carbon dioxide CO₂ limy chemisorbent in static conditions at various values. The equation for the description kinetics adsorptions is picked up and kinetic parameters of reaction of interaction chemisorbent with carbon dioxide are determined.

Untersuchung der Kinetik der Absorbierung vom Kohlenstoffdioxid durch Kalkchemisorbent

Zusammenfassung: Es ist die Kinetik der Absorbierung vom Kohlenstoffdioxid durch Kalkchemisorbent in den statischen Bedingungen bei den verschiedenen Werten untersucht. Es ist die Gleichung für die Beschreibung der Sorbtionkinetik gewählt und die kinetischen Parameter der Reaktion des Zusammenwirkens des Chemisorbentes mit dem Kohlenstoffdioxid bestimmt.

Etude de la cinétique de l'absorption du dioxyde du carbon par le chimisorbent calcaire

Résumé: Est étudiée la cinétique de l'absorption du dioxyde du carbon CO₂ par le chimisorbent calcaire dans les conditions statiques avec de différentes valeurs. Est donnée une équation pour la description de la cinétique de l'absorption et sont déterminés les paramètres cinétiques de la réaction de l'interaction du chimisorbent avec le dioxyde du carbon.

Авторы: *Вихляева Марина Петровна* – аспирант кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии»; *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
