

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХЕМОСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ЛИСТОВЫМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ

Н.Ф. Гладышев¹, М.П. Вихляева¹, С.Б. Путин¹
С.И. Дворецкий², Ю.А. Суворова³

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (1);
кафедры: «Технологии продовольственных продуктов» (2),
«Технологические процессы и аппараты» (3),
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; topt@topt.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: диоксид углерода; известковый хемосорбент; скорость хемосорбции; степень превращения.

Аннотация: Исследована кинетика поглощения диоксида углерода известковым листовым хемосорбентом в статических условиях в зависимости от времени эксперимента, температуры, влажности и объемной доли диоксида углерода в газовой среде.

В рамках настоящей работы проведены исследования кинетики поглощения диоксида углерода известковым хемосорбентом на основе гидроксида кальция в форме листа [1]. Условия проведения исследований в герметично замкнутой камере объемом 3,2 м³ приведены в табл. 1.

Отметим, что в пределах ошибки эксперимента суммарное поглощение диоксида углерода не зависело от влажности воздуха в герметичной камере. Поэтому результаты экспериментов при одной и той же температуре и концентрации диоксида углерода для различных влажностей воздуха усредняли.

На рисунке 1 приведено экспериментально полученное суммарное поглощение диоксида углерода (л/кг листового хемосорбента) при температуре 20 и 30 °С и различных концентрациях CO₂.

Результаты исследований сорбционной емкости лабораторных образцов хемосорбента использовали для составления математического описания процесса.

Процесс взаимодействия диоксида углерода с гидроксидом кальция имеет сложный многоступенчатый характер. Однако в целом – это процесс взаимодействия газа (диоксида углерода) с твердым веществом (гидроксидом кальция). Такие процессы относятся к типу топохимических реакций. Отметим также, что самой медленной стадией процесса взаимодействия диоксида углерода с поглотителем является диффузия карбоната щелочного металла в жидкой пленке к поверхности твердого гидроксида кальция.

В кинетике топохимических процессов вместо термина концентрация применяется термин степень превращения χ , определяемый как отношение количества уже прореагировавшего твердого вещества к его общему количеству. В нашем

**Условия проведения исследований
лабораторных образцов хемосорбента**

Температура в камере, °С	Влажность, средняя, %	Объемная доля CO ₂ , %
30	91	0,2
20	100	
30	60	0,4
30	100	
20	91	
30	100	0,8
30	54	
20	91	
30	96	1,2
20	100	
30	54	
30	94	2,6
20	100	
30	50	

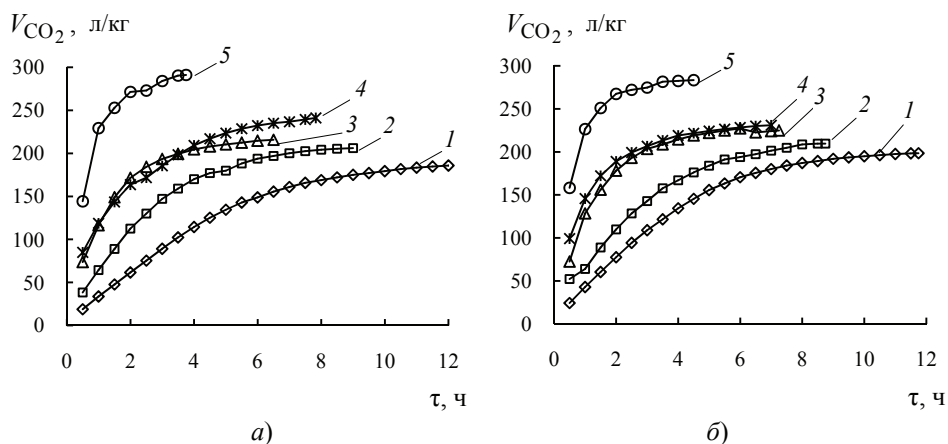


Рис. 1. Суммарное поглощение диоксида углерода при температурах 20 (а) и 30 °С (б) и различных концентрациях CO₂, %:
1 – 0; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2; 5 – 2,6

случае его можно определить как количество поглощенного диоксида углерода к стехиометрической емкости поглотителя. Для описания кинетики топохимических реакций в диффузионной области превращения использовали уравнение [2]

$$\chi = k \ln \tau + c, \quad (1)$$

где k – константа, зависящая от реагентов и условий процесса; τ – время процесса, ч; c – постоянная для данного процесса.

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные по изменению степени превращения во времени при температурах 20 и 30 °С для различных кон-

центратий CO_2 и относительной влажности воздуха до 100 %. Там же сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые, полученные по уравнению (2).

Отметим, что скорость процесса поглощения диоксида углерода также линейно зависит от логарифма времени

$$\omega = k_1 \ln \tau + c_1. \quad (2)$$

На рисунке 3 показано экспериментально полученное изменение скорости поглощения диоксида углерода во времени для различных концентраций CO_2 при температурах 20 и 30 °С.

В таблице 2 приведены полученные путем обработки экспериментальных данных значения коэффициентов уравнений (2)–(3).

Выделяя $\ln \tau$ из уравнений (2) и (3) и приравнявая их правые части, получим

$$\omega = \frac{k_1}{k} \chi + c_1 - \frac{ck_1}{k}. \quad (3)$$

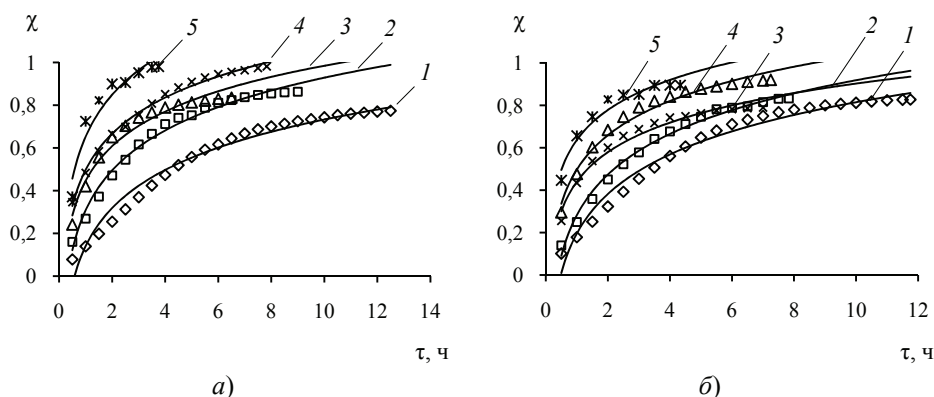


Рис. 2. Изменение степени превращения во времени при температурах 20 (а) и 30 °С (б) для различных концентраций CO_2 , %:
 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2; 5 – 2,6

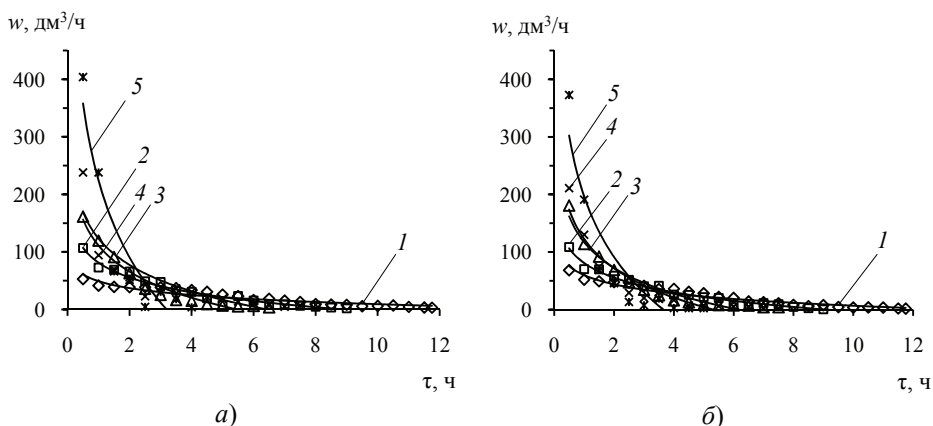


Рис. 3. Изменение скорости поглощения диоксида углерода во времени при температурах 20 (а) и 30 °С (б) для различных концентраций CO_2 , %:
 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2; 5 – 2,6

Таблица 2

Коэффициенты уравнений (2) – (3)

Концентрация CO ₂ , %	k	c	k_1	c_1
<i>При температуре 20 °С</i>				
0,2	0,26±0,01	0,14±0,02	-12±1	35±2
0,4	0,27±0,01	0,31±0,01	-24±2	59±3
0,8	0,23±0,01	0,45±0,02	-46±4	79±5
1,2	0,24±0,01	0,50±0,01	-47±9	88±12
2,6	0,25±0,03	0,56±0,03	-96±15	104±14
<i>При температуре 30 °С</i>				
0,2	0,27±0,01	0,20±0,02	-16±1	43±2
0,4	0,28±0,01	0,28±0,01	-26±2	56±3
0,8	0,23±0,01	0,50±0,01	-49±5	88±8
1,2	0,20±0,01	0,44±0,01	-46±5	79±7
2,6	0,21±0,02	0,64±0,02	-100±18	118±18

Обозначим $a = \frac{k_1}{k}$, $b = c_1 - \frac{ck_1}{k}$, тогда имеем уравнение

$$\omega = a\chi + b, \quad (4)$$

значения коэффициентов которого приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы 3, коэффициенты a и b зависят от концентрации диоксида углерода. Отметим, что при концентрации диоксида углерода, равной нулю, скорость процесса также должна быть равна нулю независимо от степени превращения. Это означает, что при концентрации $C = 0$ имеем коэффициенты $a = 0$ и $b = 0$. Тогда

$$a = hC_{CO_2}, \quad (5)$$

$$b = rC_{CO_2}. \quad (6)$$

На рисунке 4 показаны полученные коэффициенты a и b (табл. 3) в зависимости от концентрации диоксида углерода и аппроксимирующие прямые (5), (6).

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (4)

Концентрация CO ₂ , %	Температура 20 °С		Температура 30 °С	
	a	b	a	b
0,2	-68±4	42±2	-85±4	54±3
0,4	-136±7	88±5	-129±8	83±5
0,8	-279±8	168±6	-302±12	196±8
1,2	-266±38	181±31	-327±13	183±8
2,6	-442±94	320±80	-659±52	419±41

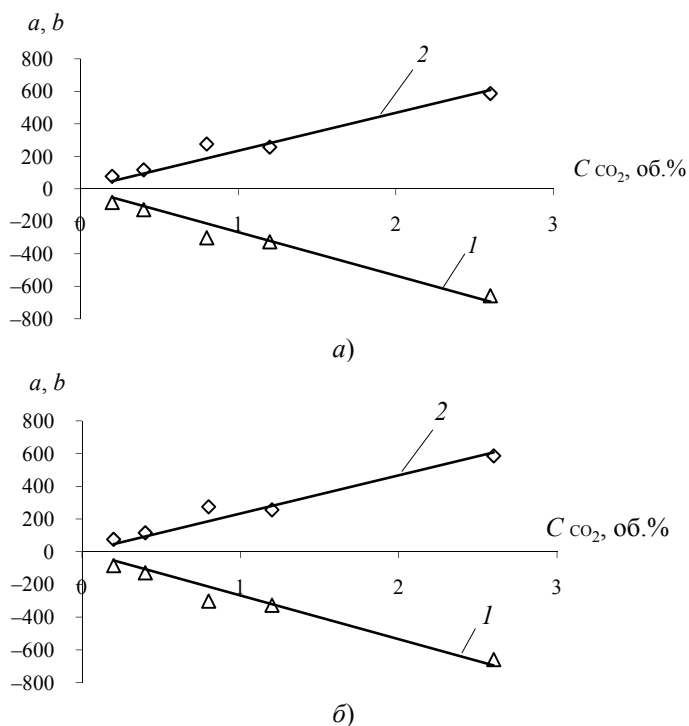


Рис. 7. Зависимость коэффициентов a и b уравнения (4) от концентрации диоксида углерода при температурах 20 (а) и 30 °С (б):
 1 – коэффициент a ; 2 – коэффициент b

Таблица 4

Значения коэффициентов h и r уравнений (5)–(6)

Температура 20 °С		Температура 30 °С	
h	r	h	r
-195	190	-267	234

В таблице 4 приведены полученные значения коэффициентов h и r .

Подставляя уравнения (1), (5) и (6) в (4), получим итоговое уравнение для расчета скорости поглощения диоксида углерода

$$\omega = C_{CO_2}(hk \ln \tau + hc + r). \quad (7)$$

Коэффициенты в табл. 2–4 рассчитывались для массы поглотителя, равной примерно 1 кг. Учитывая, что скорость поглощения прямо пропорциональна массе поглотителя, мы получили все необходимые данные для расчета скорости поглощения диоксида углерода известковым хемосорбентом по уравнению (7).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0407 от 06.08.2012 г.

Список литературы

1. Получение известкового хемосорбента в форме листа и его вторичное использование / Т.В. Гладышева [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 936–941.
2. Куголин, С.А. Уравнения кинетики реакций в твердых телах / С.А. Куголин, Г.К. Храмова. – М. : Электроника, 1968. – 102 с.

Study of Kinetics and Mathematical Model of Carbon Dioxide Chemisorption by Sheet Absorbers

N.F. Gladyshev¹, M.P. Vikhlyeva¹, S.B. Putin¹,
S.I. Dvoretzkiy², Yu.A. Suvorova³

*OAO "Corporation "Roskhimzashchita", Tambov (1);
Departments: "Technology of Food Products" (2);
"Processes and Apparatuses" (3), TSTU; topt@topt.tstu.ru*

Key words and phrases: calcareous chemisorbent; carbon dioxide; chemisorption rate; degree of conversion.

Abstract: The paper studies the kinetics of carbon dioxide absorption by calcareous sheet chemisorbents under static conditions, depending on the time of the experiment, temperature, humidity and the volume fraction of carbon dioxide in the gas phase.

Untersuchung der Kinetik und mathematisches Modell der Chemosorption des Kohlendioxides vom Blattaufsauger

Zusammenfassung: Es ist die Kinetik des Aufsaugens des Kohlendioxides vom kalkhaltigen Blattchemisorbent in den statischen Bedingungen je nach der Zeit des Experimentes, der Temperatur, der Feuchtigkeit und dem Volumteil des Kohlendioxides im Gasmedium untersucht.

Etude de la cinétique et modèle mathématique de la chimisorption du dioxyde de l'hydrogène par un absorbant en feuilles

Résumé: Est étudiée la cinétique de l'absorption du dioxyde de l'hydrogène par un absorbant en feuilles dans les conditions statiques en fonction du temps de l'expérience, de la température, de l'humidité et de la part de volume du dioxyde de l'hydrogène dans le milieu gazeux.

Авторы: *Гладышев Николай Федорович* – кандидат химических наук, начальник отдела химии и новых химических технологий; *Вихляева Марина Петровна* – кандидат технических наук, научный сотрудник; *Путин Сергей Борисович* – кандидат технических наук, первый заместитель генерального директора, ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии продовольственных продуктов», и.о. ректора; *Суворова Юлия Александровна* – аспирант кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».