

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХЕМОСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА КОМПОЗИЦИОННЫМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ В АППАРАТЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА

Ю. А. Суворова^{1,2}, Н. Ф. Гладышев², Н. Ц. Гатапова¹, Т. В. Гладышева³

*Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность» (1),
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (2);
suvorovaya@mail.ru; Научно-образовательный центр
ФГБОУ ВПО «ТГТУ» – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (3)*

Ключевые слова и фразы: аппарат проточного типа; диоксид углерода; кинетика хемосорбции; композиционный поглотитель; скорость поглощения; степень превращения.

Аннотация: Рассмотрена кинетика хемосорбции диоксида углерода CO_2 композиционным поглотителем в аппарате проточного типа. Исследования проведены при содержании CO_2 в потоке газа от 0,3 до 4 %. Экспериментально определены степени превращения композиционного поглотителя, скорости поглощения CO_2 . Кинетика гетерогенного процесса взаимодействия CO_2 с композиционным поглотителем описана уравнением Таммана. Найдены зависимости констант уравнения Таммана от содержания CO_2 в потоке газа. Показано, что отклонение расчетных кривых хемосорбции от экспериментальных составило не более 20 %.

Исследования по разработке принципиально новых поглотителей диоксида углерода выявили перспективность их получения и использования в виде композиционных материалов [1], содержащих в качестве упрочняющей и структурирующей добавки полимерное связующее. Новые композиционные материалы предполагается применять в системах жизнеобеспечения человека. Для прогнозирования характера и эффективности работы композиционных поглотителей необходимо знать основные закономерности процесса хемосорбции CO_2 , изучение которых является целью настоящей работы.

Кинетику хемосорбции композиционного материала исследовали в аппарате проточного типа [2]. Хемосорбент состоял из гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поливинилового спирта в качестве полимерного связующего, гидроксида калия КОН и воды и представлял собой лист размером 38×120 мм толщиной $(0,8 \pm 0,1)$ мм массой $(3 \pm 0,3)$ г. Лист хемосорбента размещали в аппарате параллельно потоку газовоздушной смеси (ГВС).

Исследования проводили при следующих условиях:

- объемный расход ГВС $(7,0 \pm 0,3)$ $\text{дм}^3/\text{мин}$;
- содержание CO_2 в ГВС $(0,6 \pm 0,1)$, $(1,0 \pm 0,1)$, $(2,0 \pm 0,1)$, $(3,0 \pm 0,1)$ и $(4,0 \pm 0,1)$ % об.;
- температура ГВС (22 ± 1) °С;
- влажность ГВС (85 ± 5) %;
- время эксперимента – 5...50 мин.

Количество поглощенного CO_2 V , $\text{дм}^3/\text{кг}$, оценивали химическим анализом образцов после испытаний.

На рисунке 1 представлены кривые поглощения диоксида углерода композиционным хемосорбентом. С увеличением содержания CO_2 в ГВС увеличивается количество поглощенного CO_2 образцами.

На рисунке 2 изображены экспериментальные кинетические кривые, характерные для процесса взаимодействия CO_2 с композиционным поглотителем, на которых отсутствует индукционный период, реакция сначала идет с большой скоростью, а затем замедляется по мере накопления продукта.

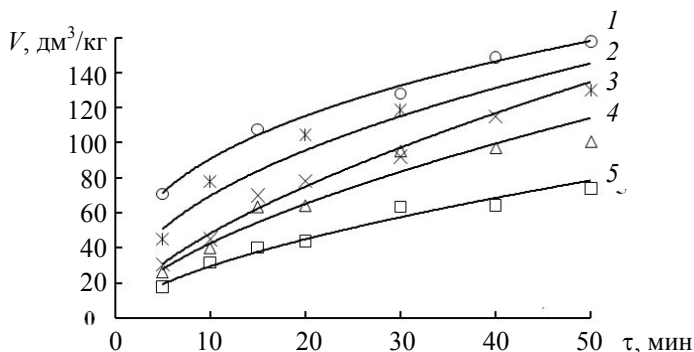


Рис. 1. Удельный объем V поглощенного CO_2 образцами композиционного хемосорбента за время эксперимента τ , определенное химическим анализом, при различном содержании CO_2 в ГВС, % об.:
1 – 4,0; 2 – 3,0; 3 – 2,0; 4 – 1,0; 5 – 0,6

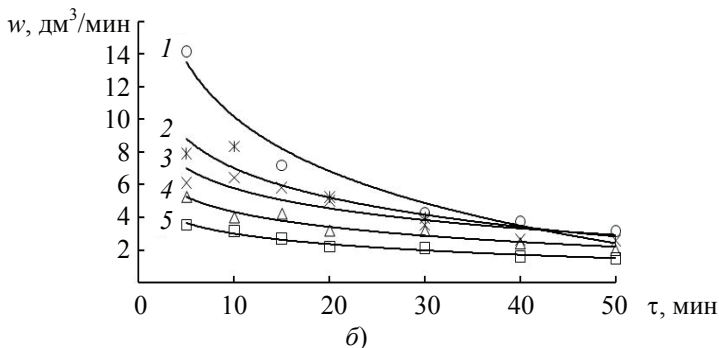
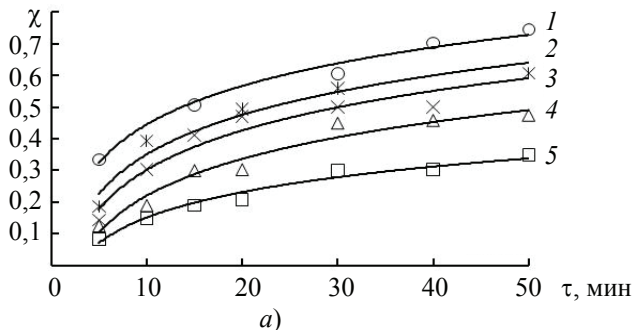


Рис. 2. Зависимость степени превращения χ (а) и скорости поглощения w (б) от времени эксперимента τ при различном содержании CO_2 в ГВС, % об.:
1 – 4,0; 2 – 3,0; 3 – 2,0; 4 – 1,0; 5 – 0,6

Отмечено [2], что взаимодействие диоксида углерода с поглотителями на основе гидроксида кальция представляет собой гетерогенный процесс контактирования газовой и твердой фаз с протеканием ряда последовательных реакций, относящихся к типу топочимических.

Для описания кинетики реакций в диффузионной области превращения использовали, как и в [3], уравнения Таммана [4]:

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

$$w = k_1 \ln \tau + c_1, \quad (2)$$

где k и k_1 – константы, зависящие от реагентов и условий процесса; τ – время процесса; c и c_1 – постоянные для данного процесса; w и χ – скорость процесса и степень превращения, определяемая как отношение количества уже прореагировавшего твердого вещества к его общему количеству соответственно.

В таблице 1 приведены значения коэффициентов уравнений (1) и (2), рассчитанные по экспериментальным данным.

Для нахождения зависимости коэффициентов k , k_1 , c и c_1 от концентрации CO_2 выделим из уравнений (1) и (2) $\ln \tau$ и приравняем правые части полученных уравнений [3]. После несложных преобразований получим

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

Обозначив $a = \frac{k_1}{k}$ и $b = c_1 - \frac{ck_1}{k}$, вычислим коэффициенты уравнения

$$w = a\chi + b. \quad (4)$$

Коэффициенты a и b линейно зависят от содержания CO_2 в ГВС:

$$a = hc_{\text{CO}_2}; \quad (5)$$

$$b = rc_{\text{CO}_2}, \quad (6)$$

где $h = -6,1 \pm 0,7$; $r = 5,0 \pm 0,4$; c_{CO_2} – содержание диоксида углерода в потоке газа, %.

Полученное из экспериментальных данных уравнение (4) описывает процесс хемосорбции диоксида углерода в аппарате проточного типа при постоянной концентрации CO_2 в подаваемой газовой смеси. Однако в реальных условиях эксплуатации хемосорбент поглощает диоксид углерода из герметичных объектов, в которые CO_2 поступает (выделяется людьми, находящимися в них) с постоянной подачей, например, обитаемые космические объекты.

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнений (1) и (2)

Содержание CO_2 в ГВС, %	k	c	k_1	c_1
4,0	$0,18 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,04$	$-4,8 \pm 0,5$	21 ± 2
3,0	$0,18 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,07$	$-2,6 \pm 0,5$	13 ± 2
2,0	$0,18 \pm 0,02$	$-0,11 \pm 0,07$	$-1,8 \pm 0,5$	10 ± 1
1,0	$0,17 \pm 0,02$	$-0,16 \pm 0,05$	$-1,3 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,5$
0,6	$0,12 \pm 0,01$	$-0,12 \pm 0,03$	$-0,93 \pm 0,07$	$5,2 \pm 0,2$

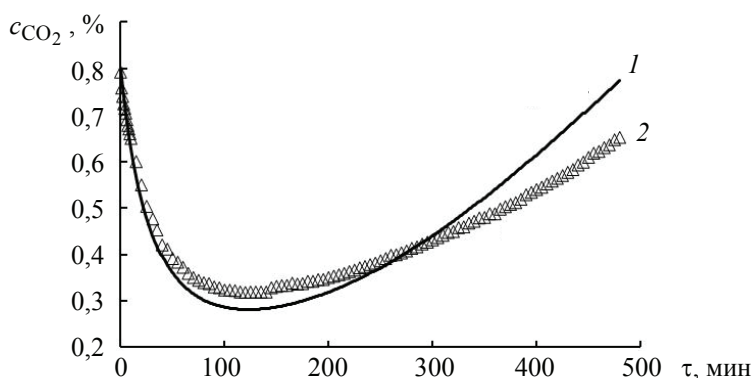


Рис. 3. Изменение содержания CO_2 в герметичной камере объемом 24 м^3 :
1 – расчет; 2 – эксперимент

Для оценки применимости уравнения (4) к реальным условиям эксплуатации композиционного хемосорбента проведены расчет процесса хемосорбции и эксперимент в герметичной камере объемом 24 м^3 при следующих условиях:

- масса хемосорбента в камере $\approx 1,4 \text{ кг}$;
- подача CO_2 $(0,49 \pm 0,02) \text{ дм}^3/\text{мин}$;
- начальная объемная доля CO_2 $(0,8 \pm 0,09) \% \text{ об.}$;
- температура в камере $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- влажность в камере $(65 \pm 5) \%$.

Объем поглощенного диоксида углерода выражается формулой

$$V_{\text{п}} = V_{\text{к}}(c_{\text{н}} - c_{\text{CO}_2}) + V\tau, \quad (7)$$

где $V_{\text{к}}$ – объем герметичной камеры; $c_{\text{н}}$ – начальная концентрация CO_2 в камере; c_{CO_2} – текущая концентрация CO_2 ; V – объем подаваемого CO_2 в камеру; τ – время.

Дифференцируя уравнение (7) по времени, получим

$$\frac{\delta V_{\text{п}}}{\delta \tau} = w = V - V_{\text{к}} \frac{\delta c_{\text{CO}_2}}{\delta \tau}. \quad (8)$$

Решая совместно уравнения (4) и (8), получим изменение содержания диоксида углерода в камере во времени (рис. 3). Отклонение расчетных значений скорости поглощения от экспериментальных не превышает 20 %.

Таким образом, доказано, что для кинетического описания процесса хемосорбции CO_2 композиционным поглотителем применимо уравнение Таммана, при этом полученные отклонения от экспериментальных значений находятся в пределах ошибок эксперимента.

Список литературы

1. Композиционный материал для сорбции CO_2 / Ю. А. Суворова [и др.] // Перспектив. материалы. – 2013. – № 10. – С. 34 – 40.
2. Известковые поглотители нового поколения / Н. Ф. Гладышев [и др.]. – М. : Спектр, 2012. – 136 с.

3. Исследование кинетики и математическая модель хемосорбции диоксида углерода листовым поглотителем / Н. Ф. Гладышев [и др.]. // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 942 – 947.

4. Кутолин, С. А. Уравнения кинетики реакций в твердых телах / С. А. Кутолин, Г. К. Храмова. – М. : Электроника, 1968. – 102 с.

Chemisorption Kinetics of Carbon Dioxide by Composite Sorbent in a Flow Type Apparatus

Yu. A. Suvorova^{1,2}, N. F. Gladyshev², N. C. Gatapova¹, T. V. Gladysheva³

Department “Technological Processes, Devices and Technosphere Safety”, TSTU (1);

JSC “Corporation “Roskhimzashchita”, Tambov (2); syvorovaya@mail.ru;

Research and Education Centre TSTU – JSC “Corporation “Roskhimzashchita” (3)

Key words and phrases: the absorption rate; carbon dioxide; composite sorbent; degree of conversion; flow type apparatus; kinetics chemisorptions.

Abstract: Chemisorption kinetics of carbon dioxide by composite sorbent in a flow type apparatus is investigated. The experimental research is made with the content of CO₂ in the gas flow from 0,3 to 4 %. Degree of conversion of composite sorbent and absorption rate of CO₂ are experimentally determined. Kinetics of heterogeneous process of CO₂ interaction with composite sorbent is described by the Tamman’s equation. Dependence of the Tamman’s equation constants of content of CO₂ in the gas flow is founded. The resulting equations that describe the kinetics of CO₂ interaction with composite sorbent are applied to real process exploitation sorbent. The difference between the computed and experimental chemisorption curves was not more than 20 %.

References

1. Suvorova Yu.A., Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Putin S.B., Simanenkov E.I. *Perspektivnyye materialy*, 2013, no. 10, pp. 34-40.

2. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Putin B.V., Putin S.B. *Izvestkovyye poglotiteli novogo pokoleniya* (Lime absorbers new generation), Moscow: Spektr, 2012, 136 p.

3. Gladyshev N.F., Vikhlyayeva M.P., S. Putin B., Dvoretzkiy S.I., Suvorova Yu.A. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol. 18, no. 4, pp. 942-947.

4. Kutolin S.A., Khramtsova G.K. *Uravneniya kinetiki reaktsiy v tverdykh telakh* (The equations of the kinetics of reactions in solids), Moscow: Elektronika, 1968, 102 p.

Untersuchung der Kinetik der Chimosorbtion des Dioxides des Kohlenstoffes vom Kompositionsabsorber im Apparat des fließenden Typs

Zusammenfassung: Es ist die Kinetik der Chimosorbtion des Deoxides des Kohlenstoffes CO₂ vom Kompositionsabsorber im Apparat des fließenden Typs betrachtet. Die Forschungen sind beim Inhalt CO₂ im Strom des Gases von 0,3 bis zu 4 % durchgeführt. Es sind die Stufen der Umwandlung des Kompositionsabsorbers, der Geschwindigkeit der Absorption CO₂ experimental bestimmt. Die Kinetik des

heterogenen Prozesses der Wechselwirkung CO₂ mit dem Kompositionsabsorber ist mit Hilfe der Angleichung Tammana beschrieben. Es sind die Abhängigkeiten der Konstanten der Angleichungen Tammana vom Inhalt CO₂ im Strom des Gases gefunden. Die bekommenen Angleichungen, die die Kinetik des Prozesses der Wechselwirkung CO₂ mit dem Kompositionsabsorber beschreiben, sind für den realen Prozess des Betriebes des Chemosorbens verwendet. Es ist vorgeführt, dass die Abweichung der Rechenkurven хемосорбции von den Experimentalen nicht mehr 20 % gebildet hat.

Etude de la cinétique de la chimisorption de dioxyde de carbone avec l'absorbent de composition dans un appareil du type courant

Résumé: Est examinée la cinétique de la chimisorption de dioxyde de carbone CO₂ par un absorbent de composition dans un appareil du type courant. Sont définis les degrés de la transformation de l'absorbent de composition, les vitesses de l'absorption CO₂. Est décrite la cinétique du processus hétérogène de l'interaction de CO₂ avec l'absorbent de composition. Les équations reçues sont employées pour le réel processus de l'exploitation de l'absorbent chimique.

Авторы: *Суворова Юлия Александровна* – аспирант кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ», научный сотрудник отдела химии и новых химических технологий, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов; *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Гладышев Николай Федорович* – кандидат химических наук, заместитель начальника отдела химии и новых химических технологий, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов; *Гладышева Тамара Викторовна* – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Научно-образовательный центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ» – ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов.

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
