

2. Berezkina N.G., Martynov J.V., Torubarov N.N., Chupin J.N. Apparatus for mixing heterogeneous substances U.S. Patent, № 4,786,184 1988
3. Torubarov N.N., Skatchkov J.A., Kopilov V.N. Intermixing of low viscous polymeric solutions «Technomer 2007», ФРГ, 15 – 17.11.2007.

Определение рациональных значений расхода раствора и температуры при абсорбции диоксида углерода

Гуреев А.О., к.т.н. доц. Пикулин Ю.Г.
Университет машиностроения
gureev_aleksei@mail.ru

Аннотация. Постоянный рост мировых цен на энергоресурсы требует нахождения оптимальных условий для процессов химической технологии. Приведены результаты апробации ранее составленной математической модели процесса очистки промышленных газов от диоксида углерода. Показаны зависимости абсорбционной ёмкости и количества поглощаемого CO_2 от расхода по жидкости. Доказано отсутствие необходимости использования расхода жидкости, близкого по значению к захлёбыванию абсорбера, так как на определённом этапе увеличение расхода жидкости перестаёт оказывать значительное влияние на общую поглощательную способность раствора. Также показана возможность снижения расхода раствора в промышленных условиях, что позволит получить экономический эффект от снижения энергозатрат на циркуляцию раствора и на процесс очистки газа в целом. Определено значение температуры для обеспечения максимальной скорости хемосорбции диоксида углерода.

Ключевые слова: очистка газов; абсорбер; моделирование; обработка экспериментальных данных; энергоэффективность

На современных заводах в структуре себестоимости синтетического аммиака стоимость энергии составляет до 50%, причём она непрерывно возрастает.

В циркуляционных схемах очистки промышленных газов от CO_2 основные энергозатраты приходятся на стадию регенерации абсорбента, которая проходит, как правило, при высоких температурах. На регенерацию абсорбент поступает со стадии абсорбционной очистки газа, поэтому для определения рациональных значений параметров технологического режима осуществления процесса абсорбционно-десорбционной очистки газов от диоксида углерода при минимальных энергозатратах на процесс очистки необходимо построить математическую модель процесса абсорбционной очистки газа и проверить её адекватность. Следующим этапом будет являться решение аналогичной задачи для процесса регенерации и на завершающей стадии – их объединение в математическую модель абсорбционно-десорбционного цикла.

Цель предлагаемой работы – экспериментальное и теоретическое изучение процесса абсорбции диоксида углерода водным раствором моноэтаноламина, создание на этой основе математической модели процесса очистки промышленных газов от CO_2 , проверка адекватности полученной математической модели для расчёта отдельных параметров процесса, а также разработка рекомендаций по снижению приведенных затрат на стадии очистки промышленных газов от диоксида углерода для крупнотоннажных производств.

Поиск оптимальных технологических параметров является трудоёмким процессом, в ходе которого необходимо учесть и рассчитать множество различных параметров и величин.

Первым этапом этой работы явилось создание математической модели процесса абсорбции диоксида углерода для расчёта основных размеров абсорбера и проверка её адекватности.

На основе описания процесса абсорбции диоксида углерода водным раствором моноэтаноламина (МЭА) [1, 2] была составлена математическая модель. В неё вошли уравнения материального и теплового балансов, кинетические уравнения, уравнения для расчёта массопередачи и уравнения, описывающие физико-химические свойства очищаемого газа и абсорбента.

Для упрощения модели рассмотрена работа аппарата в стационарном режиме. Высоту насадки в абсорбере находили из основного уравнения массопередачи. Программа для расчёта процесса абсорбции с учётом представленной математической модели реализована в среде объектно-ориентированного программирования DELPHI 7 [9]. Далее осуществлялся поворочный расчёт, с целью нахождения концентрации CO_2 в газе и в жидкости на выходе из абсорбера.

Проверку адекватности модели проводили путём сравнения расчётных данных со значениями, полученными на различных по масштабу системах: опытно-промышленной и промышленной установках.

Исходные данные для опытно-промышленной установки приведены в таблице 1. Погрешности расчёта концентраций CO_2 в газе и в жидкости на выходе из абсорбера приведены в таблице 2 и таблице 3, соответственно.

Таблица 1

Экспериментальные данные для опытно-промышленной установки

Концентрация CO_2 в газе на входе в абсорбер, % об.	Степень карбонизации раствора на входе в абсорбер, моль CO_2 /моль МЭА	Температура раствора на входе в абсорбер, °С	Концентрация МЭА в водном растворе, % масс.
19,4	0,251	34	20,3
20	0,126	35	20,9
20,5	0,124	35	19,8
19,4	0,14	35	21,3
19,7	0,183	36	20,3
19,5	0,199	36	20,0
19,2	0,241	35	20,5

Нагрузка по газу $G = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$, диаметр аппарата $d = 0,315 \text{ м}$.

Таблица 2

Погрешность расчёта концентрации CO_2 в газе на выходе из абсорбера для опытно-промышленной установки

Концентрация CO_2 в газе на выходе из абсорбера, % об.		Погрешность, %
эксперимент	расчёт	
2,7	2,75	1,8
3,0	2,70	10,0
3,2	2,90	9,3
3,0	2,71	9,66
3,0	2,7	10,0
2,9	2,66	8,2
3,1	2,79	9,0

При сравнении фактических значений с расчётными для промышленной установки, где фактическое содержание CO_2 в газе и в жидкости на выходе из абсорбера составляют 0,01% об. и 0,6 моль CO_2 /моль МЭА, соответственно, расчётная концентрация CO_2 в газе на выходе из абсорбера равна 0,0095, а в жидкости – 0,597 моль CO_2 /моль МЭА.

**Погрешность расчёта концентрации CO₂ в жидкости на выходе из абсорбера для
опытно-промышленной установки**

Концентрация CO ₂ в жидкости на выходе из абсорбера, % об.		Погрешность, %
эксперимент	расчёт	
0,48	0,433	9,8
0,359	0,360	0,3
0,37	0,344	7
0,363	0,362	0,3
0,42	0,396	5,7
0,43	0,41	4,6
0,46	0,42	8,7

Исходные данные для промышленной установки очистки газа [1] приведены в таблице 4.

Таблица 4

**Показатели работы насадочного абсорбера МЭА-очистки
Черкасского химкомбината**

Высота насадки, м	15
Диаметр аппарата, м	2,9
Давление в абсорбере, МПа	2,5
Нагрузка по газу, м ³ /ч	100000
Расход раствора, м ³ /ч	590
Содержание CO ₂ в газе на входе в абсорбер, % об.	18,2
Температура раствора на входе в абсорбер, °С	40
Степень карбонизации раствора на входе в абсорбер, моль CO ₂ /моль МЭА	0,1
Концентрация МЭА в водном растворе, %	17

При сравнении расчётных и фактических данных, полученных на двух различных установках, можно видеть значительный разброс значений для опытно-промышленной установки (расчётные значения концентрации CO₂ в газе и в жидкости получены с несколько большей погрешностью – см. таблицы 2 и 3). Исходя из того, что наилучшее совпадение с расчётными значениями получено для промышленной установки (погрешность расчёта концентрации CO₂ в газе составила 5,0%, а в жидкости – 0,5%), можно с уверенностью констатировать, что по представленной математической модели можно проводить расчёты полномасштабных аппаратов.

С точки зрения определения оптимальных значений параметров проведения процесса необходимо вначале обратить внимание на расход раствора. Физическую абсорбцию целесообразно проводить при максимально возможном орошении – поэтому и рассчитывают процесс на нагрузки на уровне «захлёбывания» аппарата. Применение хемосорбентов даёт возможность значительно увеличить абсорбционную ёмкость раствора [1], что, в свою очередь, должно сказаться на уменьшении расхода абсорбента. Поэтому сначала проведём анализ зависимости абсорбционной ёмкости от расхода раствора (максимум расхода раствора – по данным таблицы 4).

Ранее [10] отмечалась экспериментально подтверждённая зависимость (с наличием экстремумов) абсорбционной ёмкости Δх от различных параметров процесса, в том числе и от расхода абсорбента. На рисунке 1 представлена расчётная зависимость абсорбционной ёмкости от расхода абсорбента для условий промышленной установки Черкасского химкомбината. В данном случае получена практически гладкая кривая линия, показывающая, что с ро-

стом нагрузки по жидкости снижается абсорбционная ёмкость раствора абсорбента и при рабочей нагрузке становится практически соизмерима с абсорбционной ёмкостью физического абсорбента при конкретных значениях параметров режима работы. Абсорбционная ёмкость раствора практически остаётся неизменной при $\Delta x \approx 30 - 50 \text{ м}^3 \text{ CO}_2/\text{м}^3$ раствора.

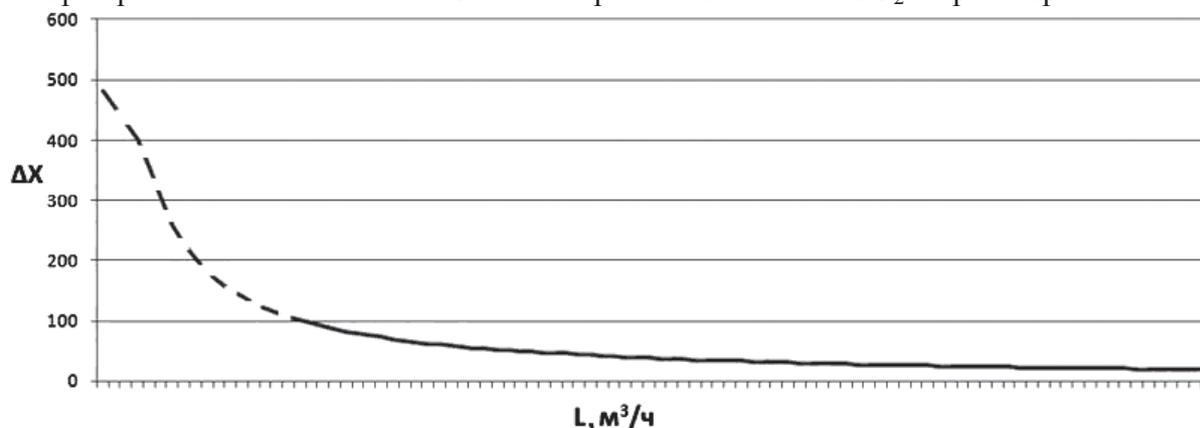


Рисунок 1. Зависимость абсорбционной ёмкости раствора от расхода по жидкости

Количество извлечённого из газа диоксида углерода, отнесенное к неизменному объёму абсорбера характеризует интенсивность процесса очистки и косвенно – его скорость. Приведённая на рисунке 2 зависимость количества извлечённого диоксида углерода из промышленного газа от нагрузки по жидкости и полученная на основании расчёта по рассмотренной выше математической модели, также подтверждает результаты, отражённые на рисунке 1.

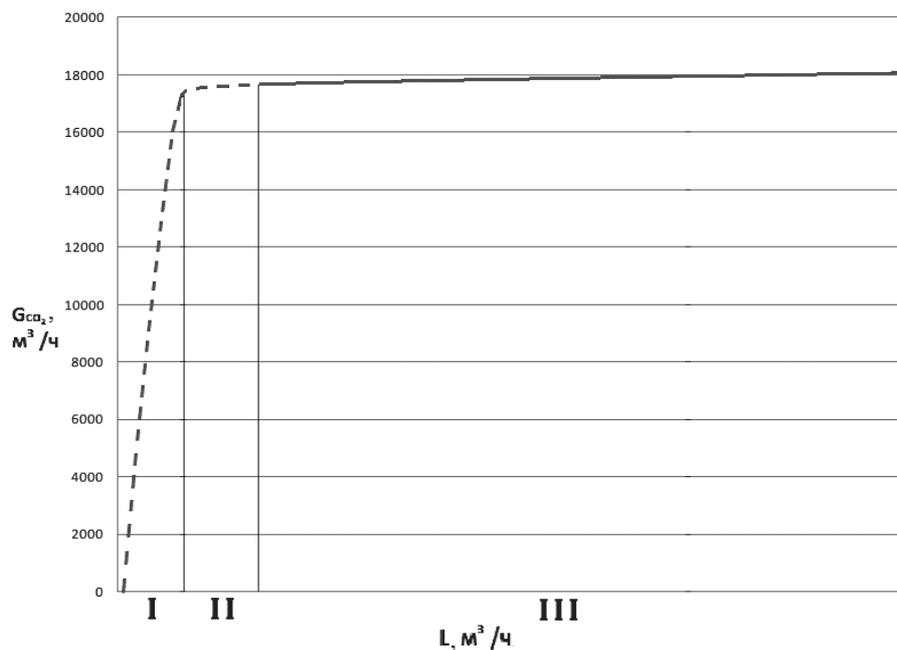


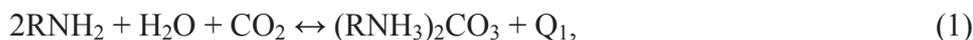
Рисунок 2. Зависимость количества поглощаемого CO_2 из газа от расхода по жидкости (--- при $\alpha > 0,5$ моль CO_2 /моль МЭА)

Как видно из рисунка 2, в зоне II и III увеличение расхода по жидкости (L) практически не приводит к изменению количества поглощаемого CO_2 из газа. Большинство современных предприятий, где осуществляется очистка промышленных газов от диоксида углерода, работают в правой части зоны III при значениях расхода раствора абсорбента, близких к захлёбыванию аппарата. Зависимость, приведенная на рисунке 2, показывает незначительное изменение количества поглощенного из газа диоксида углерода во II-й и, особенно, в III-й зоне.

В соответствии с приведенными результатами можно сделать вывод о возможности существенного снижения расхода циркулирующего абсорбента практически без ухудшения качества очистки, что позволит значительно сократить энергозатраты на процесс очистки газа.

С целью сокращения ресурсо- и энергозатрат необходимо рассмотреть влияние температуры на процесс.

Скорость химической реакции пропорциональна увеличению температуры, но химические реакции, протекающие при абсорбции обратимые и экзотермичные:



где R – радикал $OHCH_2CH_2-$.

Так как с увеличением температуры происходит увеличение не только скорости прямой реакции, но и скорости обратной, то при увеличении температуры скорость химической реакции проходит через максимум. Причём, после пересечения температурой точки экстремума (см. рисунок 3) из раствора начинает десорбироваться растворённый диоксид углерода.

Ранее на основании экспериментальных данных было показано [11], что процесс десорбции диоксида углерода из насыщенного раствора МЭА-вода может быть описан кинетическим уравнением первого порядка.

Зависимость константы скорости обратной реакции (десорбции диоксида углерода) от температуры может быть выражена уравнением (по аналогии с уравнением Аррениуса)

$$\ln k_2 = B - A/T. \quad (3)$$

В результате обработки экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов определены значения входящих в уравнение (3) коэффициентов: $A = 19777 \pm 1242$; $B = 50,502 \pm 3,233$, коэффициент корреляции составил 0,981 [11].

Величину скорости прямой реакции рассчитывали по уравнению, приведенному в [1].

Далее, записав кинетическое уравнение как алгебраическую сумму скоростей двух химических реакций: прямой и обратной, выполнили расчёт скорости обратимой реакции для различных температур. Результаты расчёта приведены на рисунке 3.

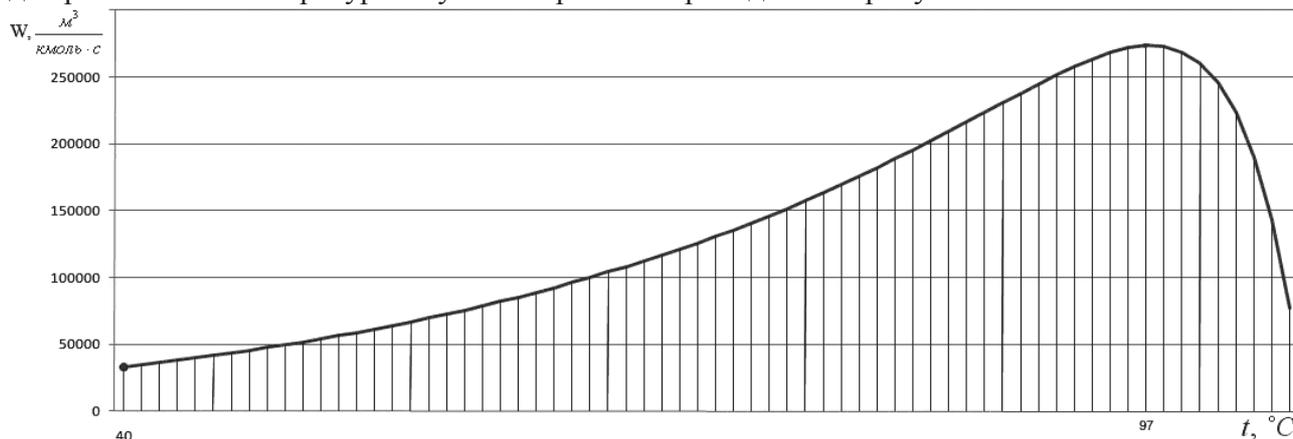


Рисунок 3. Зависимость скорости обратимой химической реакции от температуры (• – значение температуры на входе в абсорбер для промышленной установки [1])

На данном графике отчетливо виден экстремум (максимум) который также является точкой перехода между процессом абсорбции и процессом десорбции (регенерации) абсорбента. На рисунке 3 также приведено значение скорости обратимой химической реакции (при абсорбции диоксида углерода водным раствором моноэтаноламина) для промышленной

установки [1]. Результаты расчёта показывают возможность проведения процесса абсорбции при температуре:

$$t = t_{\max} - \Delta t_{\text{ад}}, \quad (4)$$

где $\Delta t_{\text{ад}}$ – адиабатический разогрев раствора при абсорбции диоксида углерода.

Эта температура составляет примерно 60 °С. Таким образом, проведение процесса абсорбции при более высокой температуре (по сравнению с существующей температурой 40 °С) позволит не только увеличить скорость процесса абсорбции, но и уменьшить затраты на подогрев карбонизированного раствора МЭА идущего на регенерацию.

Выводы

1. Проведён расчёт концентрации CO_2 в газе и в жидкости на выходе из абсорбера для опытно-промышленной установки и промышленной установки Черкасского химкомбината, который показал работоспособность созданной математической модели для малых объёмов очищаемых газов и для крупнотоннажного производства.
2. Проверка адекватности модели показала, что погрешность расчёта отдельных параметров процесса не превышает допустимых значений.
3. Показана возможность снижения расхода раствора в промышленных условиях, что позволит получить экономический эффект от снижения энергозатрат на циркуляцию раствора, на процесс регенерации абсорбента и, следовательно, на процесс очистки газа в целом.
4. Показана целесообразность проведения процесса абсорбции при более высокой температуре, что позволит значительно увеличить скорость обратимой химической реакции и также приведёт к снижению энергозатрат на процесс очистки газа в целом.

Литература

1. Очистка технологических газов / Под ред. Т.А. Семеновской и И.Л. Лейтеса. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
2. Рамм В.М. Абсорбция газов. — М.: Химия, 1976. — 654 с.
3. Лейтес И.Л., Аветисов А.К., Язвикова Н.В., Суворкин С.В., Байчток Ю.К., Дудакова Н.В., Деев К.Н., Косарев Г.В. Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА – абсорбента для тонкой очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака – М.: ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», 2012. — 5 с.
4. Ченцова Л.И., Игнатова Е.В., Соболева С.В., Воронин В.М. Очистка и переработка промышленных выбросов и отходов: Учебное пособие. Красноярск: СибГТУ, 2012. – 250 с.
5. Дильман В.В., Соколов В.В., Кулов Н.Н., Юдина Л.А. Опыт разработки и эксплуатации интенсивного абсорбера очистки технологического газа от диоксида углерода // Теоретические основы химической технологии. 2012. – Т. 46. № 1. С. 3.
6. Химический саммит: курс на энергоэффективность // Химический журнал; № 4, 2010. 4 с.
7. Электронный журнал «ЭНЕРГОСОВЕТ», выпуск № 3 (28), 2013. — 94 с
8. Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности // III Международная конференция Российского химического общества им. Д. И. Менделеева: тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 256 с.
9. Гуреев А.О., Пикулин Ю.Г. К расчёту процесса очистки промышленных газов от диоксида углерода // Известия МГТУ «МАМИ», №1(15), т.4, 2013. – С.79-86.
10. Бондарева Т.И., Пикулин Ю.Г. Утилизация диоксида углерода в промышленности // Экология и промышленность России, № 1, 2003. – С. 38-40.
11. Пикулин Ю.Г. Регенерация карбонизированных растворов моноэтаноламина в процессе очистки технологических газов // Дисс. соиск. ... канд. техн. наук. М.: МИХМ 1988