

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА КАФАНСКОГО КОЛЧЕДАНА В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ И АБСОРБЦИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА ВОДОЙ

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА ВОДОЙ В БАРБОТАЖНЫХ АППАРАТАХ С ПРОВАЛЬНЫМИ ТАРЕЛКАМИ

Р. В. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Изучена абсорбция сернистого газа водой на лабораторных, крупно-лабораторных и опытно-промышленных барботажных аппаратах с провальными тарелками. Выяснено влияние основных переменных на процесс массопередачи. Показано, что при поглощении низкоконцентрированных газов ($Y_n < 2\%$ SO₂) коэффициент абсорбции в 2—3 раза выше значений коэффициента массопередачи при десорбции, а при $Y_n > 2\%$ величины коэффициентов абсорбции и десорбции практически совпадают. Проверка аддитивности фазовых сопротивлений показала возможность обобщения экспериментальных данных на основе решения выведенных критериальных уравнений в газовой и жидкой фазах с последующим решением общего уравнения массопередачи.

Выведено общее критериальное уравнение для непосредственного расчета процесса абсорбции SO₂ водой с помощью общих коэффициентов массопередачи на основе теории межфазной турбулентности.

Абсорбция сернистого газа водой относится к процессам, в которых оба газовых диффузионных сопротивления влияют на скорость массопереноса. Однако, относительно механизма массопередачи в указанной системе отсутствует единое мнение [1],

Настоящее исследование проведено нами для определения влияния на процесс абсорбции SO₂ водой скоростей газа и жидкости, концентрации, температуры, размеров абсорбционной аппаратуры с целью получения надежных экспериментальных данных и обобщающих критериальных уравнений для расчета промышленных абсорберов и выяснения имеющихся неопределенностей в объяснении кинетики и механизма процесса.

Схема экспериментальной и опытно-промышленной установки описана ранее [1, 2]. Для получения растворов сернистой кислоты и газовой смеси с определенным содержанием SO₂ на экспериментальной установке использовали 100% SO₂ из баллона. На опытно-промышленной установке использованы обжиговые газы колчеданной печи с содержанием 12—14% SO₂. Для составления материального баланса брались пробы газа и жидкости на входе и выходе с тарелок аппарата для анализа. Расхождения, обычно, не превышали $\pm 5\%$. Анализ жидкости на содержание SO₂ проводили иодометрическим титрованием пробы 0,1 л раствором J₂. Для определения содержания SO₂ в газе при анализе воздушно-газовую смесь пропускали через поглотительный сосуд с водой и 10 мл 0,1 л раствора J₂, а в случае опытно-промышленных

опытов отбор проб газа проводили методом эвакуированных колб. Исследования проведены на тарелках с перфорацией 3, 5, 6 и 8—12 и живым сечением (F_c), соответственно 0,046; 0,128; 0,169 и 0,302 $\text{м}^2/\text{м}^2$. Данные опытов для тарелки с эквивалентным диаметром отверстий $d_s = 8$ мм проверены в аппаратах диаметром 38 и 230 мм и опытно-промышленном пятитарелочном абсорбере ($d_{\text{ан}} = 500$ мм). Расчет общих коэффициентов массопередачи проводился по данным газового анализа и они относились к площади тарелки ($K_{\text{ог}_s}$) и объему пены на ней ($K_{\text{ог}_v}$).

Результаты опытов показали, что коэффициент $K_{\text{ог}_s}$ растет пропорционально увеличению скорости газа в колонне (W_r) на всех испытанных тарелках; при этом W_r влияет на величину коэффициента $K_{\text{ог}_s}$ через изменение высоты пены на тарелке. Так, при увеличении W_r от 0,11 до 0,3 м/сек. ($d_s = 3$ мм, $L = 0,000695$ м/сек.) коэффициент $K_{\text{ог}_s}$ растет от 0,09 до 0,225 $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{бар}$, и высота пены h_n — от 0,095 до 0,175 м (рис. 1, кр. 1). В указанных условиях характер изменения коэффициента $K_{\text{ог}_v}$ для разных тарелок не одинаков. Если на тарелках с F_c , равным 0,046 и 0,128 $\text{м}^2/\text{м}^2$ $K_{\text{ог}_v}$, незначительно возрастает, то на тарелках с F_c , равным 0,169 и 0,302 $\text{м}^2/\text{м}^2$, замечено уменьшение величины $K_{\text{ог}_v}$ с ростом W_r .

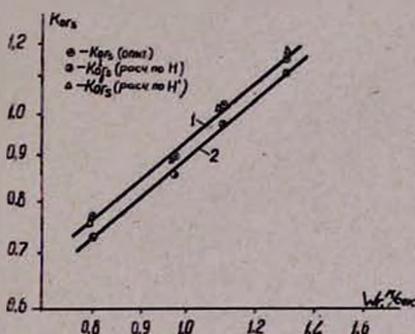


Рис. 1. Зависимость коэффициента массопередачи $K_{\text{ог}_s}$ ($\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{бар}}$) от скорости газа в колонне (тарелка 8—12, $F_c = 0,302$ $\text{м}^2/\text{м}^2$, $L = 0,0195$ м/сек.).

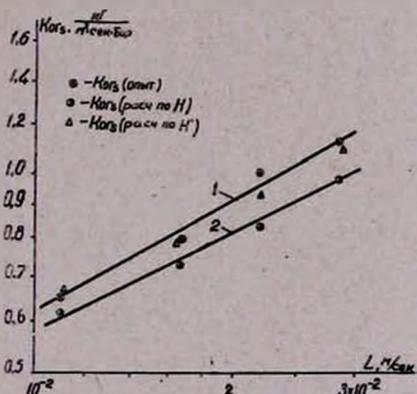


Рис. 2. Зависимость коэффициента массопередачи от плотности орошения (тарелка 8—12, $W_r = 0,8$ м/сек.).

Как видно из рисунка 2 (кривая 1), при изменении плотности орошения (L) от 0,0111 до 0,0278 м/сек. (тарелка с $d_s = 8$ мм, $W_r = 0,8$ м/сек) коэффициент $K_{\text{ог}_s}$ растет от 0,64 до 1,17 $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{бар}$ и зависит от высоты пены на тарелке. В указанных условиях коэффициент $K_{\text{ог}_v}$ незначительно возрастает на всех исследованных тарелках.

Для определения влияния концентрации SO_2 в газе (Y_{II}) на коэффициент массопередачи при абсорбции были проведены опыты на тарелке с $d_s = 8$ мм. В процессе эксперимента скорость газа и жидкости оставались постоянными ($W_r = 1,1$ м/сек., $L = 0,0195$ м/сек.),

а исходная концентрация SO_2 в газе изменялась от 0,2 до 7%. Из рассмотрения характера кривой 1 (рис. 3) видно, что коэффициент массопередачи в интервале концентраций от 2% SO_2 и выше, практически, не зависит от Y_{II} . С уменьшением концентрации SO_2 в газе от 2 до 0,2% коэффициент массопередачи возрастает в 2,5÷3 раза, одновременно в 2÷2,5 раза увеличивается степень поглощения α (кривая 2). Увеличение значений $K_{ог}$ с уменьшением Y_{II} ниже 2% SO_2 не может быть объяснено аппаратными особенностями [3, 4, 5, 6], а обусловлено отклонением системы от закона Генри и вызвано высокой степенью ионизации SO_2 , когда роль химической реакции возрастает.

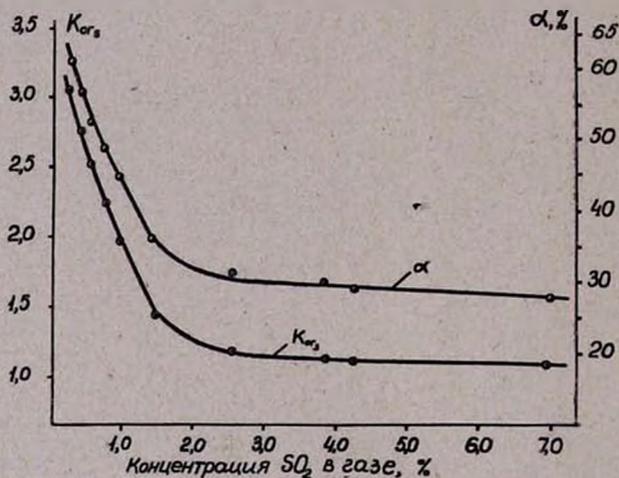


Рис. 3. Зависимость коэффициента массопередачи $K_{ог}$ и степени поглощения α от исходной концентрации SO_2 в газе (тарелка 8—12, $W_r = 1,1$ м/сек., $L = 0,0195$ м/сек.).

Проверка аддитивности фазовых диффузионных сопротивлений на барботажных провальных тарелках. Значения коэффициентов массоотдачи, полученные при изучении массопереноса, когда процессы лимитируются диффузионным сопротивлением газовой (K_r) и жидкой ($K_{ж}$) фаз были использованы, с учетом поправки на диффузию газов, для проверки аддитивности фазовых сопротивлений, на примере абсорбции сернистого газа водой, по уравнению массопередачи

$$\frac{1}{K_{ог}} = \frac{1}{K_r} + \frac{1}{HK_{ж}} \quad (1)$$

Значения коэффициента $(K_{ог})_{расч.}$ получены при решении уравнения (1) двумя способами: по истинному равновесию $(K_{ог}^I)_p$ и по псевдоравновесию $(K_{ог}^{II})_p$. В первом случае в расчетах применялся коэффициент H , во втором — H^I , где H и H^I — истинный и модифицированный коэффициент Генри системы [7, 8]. Как видно из сравнения опытных и расчетных зависимостей общего коэффициента мас-

сопередачи от W_T и L (рис. 1 и 2), значения $(K_{ог})_p$, рассчитанные по истинному равновесию (кривые 2), примерно на 15% ниже опытных $K_{ог}$, и при расчете уравнения (1) по H^1 получены практически совпадающие результаты для интервала концентраций SO_2 в газе выше 2%, т. е. подтверждается аддитивность фазовых диффузионных сопротивлений. При малых концентрациях SO_2 ($Y_{II} < 2\%$) возрастание коэффициента ($K_{ог}$), обусловленное химической реакцией, может быть учтено коэффициентом ускорения абсорбции $\beta = (K_{ог})_{оп.} / (K_{ог})_{расч.}$, изменяющимся от 1,1 до 2,8 при уменьшении Y_{II} от 2 до 0,2%.

Для определения значений коэффициентов массопередачи при десорбции была проведена серия опытов по десорбции SO_2 из воды для условий опытов, приведенных на рисунках 1 и 2. Результаты опытов показали, что коэффициент $K_{ог}$ при десорбции практически совпадает с величиной $K_{ог}$ при абсорбции SO_2 с Y_{II} больше 2%. Однако, при сопоставлении величин $(K_{ог})_{дес.}$ с $(K_{ог})_{оп.}$ абсорбции газа с содержанием SO_2 менее 2% замечено, что величина $K_{ог}$ при абсорбции возрастает в 2-3 раза.

С целью выяснения влияния концентрации SO_2 в растворе (X_{II}) на величину $K_{ог}$ при десорбции были проведены опыты при изменении X_{II} от 0,05 до 0,9% SO_2 , т. е. в 18 раз. Как показали результаты опытов, влияние концентрации X_{II} на коэффициент $K_{ог}$ практически не обнаружено (с уменьшением X_{II} в указанном интервале, коэффициент $K_{ог}$ возрастает всего на 15%).

Несоответствие коэффициентов массопередачи абсорбции и десорбции в пределах низких концентраций SO_2 объясняется соизмеримостью сопротивления, вызываемого скоростью химической реакции с диффузионными сопротивлениями и неравенством скоростей прямой и обратной реакций.

В случае абсорбции газов с высоким содержанием SO_2 ($Y_{II} > 2\%$) степень ионизации SO_2 незначительна [4]. В этом случае молекулы двуокиси серы переходят в жидкую фазу вначале без химических изменений, и только после преодоления диффузионного сопротивления происходит их химическое взаимодействие, вследствие чего его влияние на скорость массопереноса незначительно. При абсорбции же газов с низким содержанием двуокиси серы ($Y_{II} < 2\%$) степень ионизации возрастает, ввиду чего скорости диффузии и химической реакции становятся сопоставимы, и химическая реакция приводит к уменьшению диффузионного сопротивления как в жидкой, так и в газовой фазах.

В работе [9] не учтено влияние концентрации SO_2 в газе на величину коэффициента абсорбции, чем и объясняется сделанный в ней вывод о неравенстве скоростей абсорбции и десорбции в системе SO_2 -вода.

При рассмотрении результатов опытов по абсорбции SO_2 в аппаратах диаметром 0,038; 0,085; 0,23; 0,5 м, когда площадь сечения колонны изменялась более чем в 150 раз, было установлено, что Армянский химический журнал, XXI, 5 — 6

концевые эффекты, возникающие в аппаратах малого диаметра [9], влияют на величину коэффициента $K_{огг}$. Значения $K_{огг}$ в первых двух аппаратах на 45–35% выше данных, полученных в двух других (рис. 4, кр. 1), а при $d_{ап}$ более 0,17 м этого влияния не обнаружено. По той же зависимости изменяется и высота пены (кривая 2) в указанных аппаратах, что позволяет рекомендовать полученные зависимости $K_{огг}$ и h_p от $d_{ап}$ для расчетов промышленных абсорберов. В рассмотренных аппаратах величина коэффициента $K_{огг}$, как видно из кривой 3 (рис. 4), практически, не зависит от диаметра колонны, что подтверждает надежность критериальных уравнений массоотдачи, рассчитанных по коэффициентам массоотдачи, отнесенным к объему пены на тарелке [1].

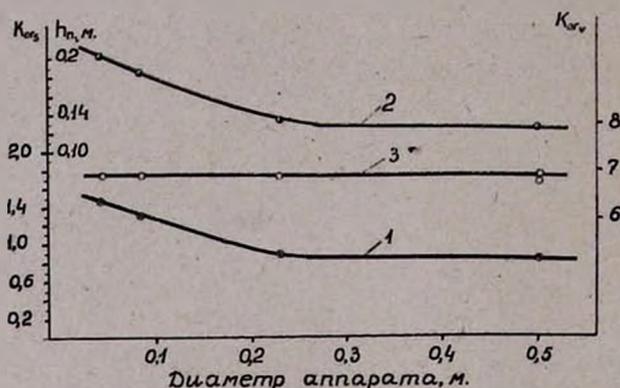


Рис. 4. Зависимость коэффициентов $K_{огг}$ (кривая 1), $K_{огг}$ (кривая 3) и высоты пены (h_p) (кривая 2) от диаметра абсорбера.

Обобщение экспериментальных данных по абсорбции сернистого газа водой на основе теории межфазной турбулентности по общим коэффициентам массопередачи позволило вывести уравнение

$$Nu'_r = 0,0029 Re_0^{1,81} \cdot Pr'_r (1 + f)$$

или

$$\frac{K'_{огг} \cdot d_s}{D_r} = 0,0029 \left(\frac{W_r \cdot \rho_r \cdot d_s}{F_c \cdot \mu_r} \right)^{1,81} \left(\frac{\mu_r}{\rho_r \cdot D_r} \right) \left(\frac{\Delta P_{r-ж}}{\Delta P_r} \right) \quad (2)$$

Уравнение (2) проверено для всех четырех исследованных аппаратов и перфораций тарелок, для интервала температуры 20–50°C, скорости газа—0,145–1,3 м/сек., плотности орошения L —0,000695–0,0278 м/сек. В уравнении (2) коэффициент $K'_{огг}$ рассчитан по размерности (м/сек.) и отнесен к живому сечению тарелки (F_c), которое введено также в критерий Рейнольдса [10]. Влияние концевых эффектов в уравнении (2) учитывается более высоким сопротивлением газожидкостного слоя в аппаратах с малым диаметром.

Как показали опыты по определению влияния температуры на скорость абсорбции SO_2 водой, с увеличением $t_{оп}$ от 20 до 50°C коэффициент $K_{ог_3}$ (тарелка с $d_3 = 8$ мм, $W_r = 0,97$ м/сек., $L = 0,0195$ м/сек.) уменьшается от 0,950 до 0,605 кг/м³ сек·бар, а степень поглощения α от 31 до 20%. В указанных условиях коэффициент $K_{ог_3}$ возрастает от 5,8 до 10 кг·м³·сек·бар по зависимости

$$K_{ог_3} = Ce^{0,010t}$$

Полученные экспериментальные зависимости $K_{ог_3}$ от $t_{оп}$ совпадают с расчетными по уравнению (2). Таким образом, результаты опытов и обобщений приводят к заключению, что разработанные Большаковым [11] и Кафаровым [10] методы обработки экспериментальных данных с помощью критериальных уравнений массоотдачи, учитывающих влияние на массоперенос высоты пены на тарелке или сопротивления газожидкостного слоя и сухой тарелки $(1 + f)$, основанные на представлениях межфазной турбулентности, позволяют вывести надежные критериальные уравнения также для расчета процесса массопередачи на провальных тарелках при поглощении SO_2 водой.

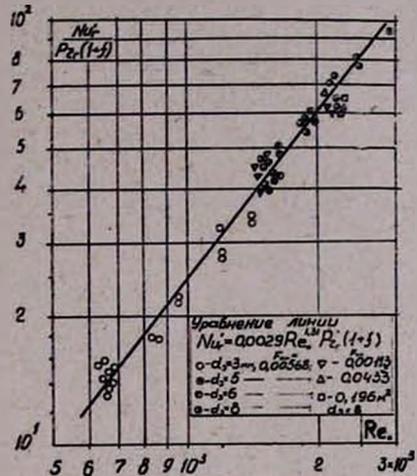


Рис. 5. Критериальное уравнение массопередачи.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 17 II 1966

ԵՐԵՎԱՆԻ ԽԵՄԻԱԿԱՆ ԻՆՏԵՐՆԱԿԱՆԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԻ ՎԱՌԱՐԱՆՈՒՄ ՎԱՓԱՆԻ ՖԻՆԱՆՍՅՈՒՆ ԿՈՂՄԵԳԱՆԻ ԱՅՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԵՎ ՍՏԱՅՎՈՂ ԾԾՐԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԶՐՈՎ ԿՂԱՆՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. ԹՎՈՎՈՂ ՏԻՊԻ ԱՓԵՆԵՐՈՎ, ԲԱՐՐՈՏԱԺԱՅԻՆ ԱՊԱՐԱՏՆԵՐՈՒՄ, ԶՐՈՎ ԾԾՐԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԿՂԱՆՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Զրոյ ծծմբային գազի կլանման պրոցեսը ուսումնասիրված է, ինչպես լաբորատոր, այնպես և փորձնական-գործարանային թափող տիպի ափսեներով բարրաժառանգային ապարատներում: Պարզված է հիմնական փոփոխականների ազդեցությունը մասսահաղորդականության պրոցեսի վրա: Ցույց է տրված, որ նոսր կոնցենտրացիայի գազերի կլանման ժամանակ ($Y_n < 2\% SO_2$) արտո-

բջիայի գործակիցը 2—3 անգամ մեծ է մասսահաղորդականության գործակիցից՝ դեսորբջիայի դեպքում, իսկ երբ $Y_{11} > 20\%$ արսորբջիայի և դեսորբջիայի գործակիցները մոտավորապես համընկնում են:

Գազ և հեղուկ ֆազաների համար դուրս բերված կրիտերիալ հավասարումները, ֆազային դիմադրությունների ադիտիվության ստուգումը հնարավորություն է տվել ընդհանրացնելու փորձնական տվյալները և լուծելու մասսահաղորդման ընդհանուր հավասարումը:

Միջֆազային տարբերության թեորիայի հիման վրա, օգտագործելով ընդհանուր մասսահաղորդականության գործակիցները, դուրս է բերված ընդհանուր կրիտերիալ հավասարում, որը թույլ է տալիս կատարելու SO_2 -ը ջրով կլանելու պրոցեսի անմիջական հաշվարկ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Վ. Գրիգորյան, Դ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Մանվելյան, *Արմ. хим. ж.*, 20, 840 (1967).
2. Ր. Վ. Գրիգորյան, Դ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. хим. ж.*, 21, 428 (1968).
3. Մ. Ե. Позин, Բ. Ա. Копылев, *Изв. ВУЗ, Х и ХТ*, 3, 489 (1960).
4. D. Pearson, L. Lundberg, *Chem. Eng. Progr.*, 47, 257 (1951).
5. J. Bittelheim, *Chemisky prumysl*, 10, 281 (1960).
6. Ր. Климичек, Я. Биттельгейм, *ЖПХ*, 36, 2432 (1963).
7. A. Rabe, J. Harris, *J. Chem. Eng. Data*, 8, 333 (1963).
8. W. Thomas, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 42, № 1, т. 3, т. 12 (1964).
9. А. Г. Касаткин, Д. М. Попов, Ю. И. Дытнерский, *Хим. пром.*, № 2, 123 (1962).
10. В. В. Кафаров, Ю. Г. Зелинский, *ЖПХ*, 36, 1731; 2210 (1963).
11. А. Г. Большаков, *Научн. зап. Одесского политех. института (ОПИ)*, 2, вып. 2 (1954).