

1. *H. G. Vlehe*, US Pat. № 3274227, 1966.
2. *H. G. Vlehe*, Chem. Ber., 96, 420 (1963).
3. *А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха*, Планирование эксперимента в химической технологии, Изд. «Вища школа», Киев, 1976, стр. 183.
4. *В. Н. Максимов, В. Д. Федоров*, Применение методов математического планирования эксперимента, Изд. МГУ, 1969.
5. *И. В. Березин, А. А. Колесов*, Практический курс химической и ферментативной кинетики, Изд. МГУ, 1976.
6. *Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре*, Курс химической кинетики, Изд. «Высшая школа», М., 1969, стр. 432.

*Армянский химический журнал, т. 35, № 12, стр. 792—798 (1982 г.)*

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.047.355.048.37+66.015.23.001.57+66.0965

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАССОПЕРЕДАЧИ  
ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ В ПЕННОМ СЛОЕ

С. Н. ЕНГИВАРЯН, П. И. КОСТАНЯН, К. С. ТАМАНЯН,  
Ж. М. КАКОЯН и С. Т. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1981

Определены истинные значения коэффициентов массопередачи при хемосорбции в пенном слое в зависимости от гидродинамических факторов. Показано решающее влияние флуктуаций инерционных сил единицы массы жидкости на истинные коэффициенты массопередачи при хемосорбции в пенном слое.

Рис. 4, библиографические ссылки 11.

Процесс массопередачи при хемосорбции изучен в плоской модели пенного аппарата на системе «смесь  $\text{CO}_2$  (3,0% об.) с воздухом—1,8 н раствор  $\text{NaOH}$ ». Параллельно с массопереносом изучена и структура слоя в статике и динамике. При помощи кино-фотосъемки определена поверхность контакта фаз (ПКФ), а записью пульсации перепада давления на слое—критерий гидродинамического состояния структуры пенного слоя  $\epsilon$ . Методики определения ПКФ и  $\epsilon$  и их значения в исследованных пределах изменения гидродинамических параметров приведены нами ранее [1—3].

Схема экспериментальной установки с плоской моделью пенного аппарата показана на рис. 1. Она состоит из плоской модели 1 с переточной решеткой 2 и сливной трубки 3 со штуцерами 4 для создания нужной высоты порога, узлов подачи газовойоздушной смеси, раствора и установки, записывающей пульсации перепада давления. Воздух из воздуходувки 5, углекислый газ из баллона 9 через расходомер 6 и теплообменник 7 подаются в камеру смешения 8. Газовоздушная смесь из камеры смешения 8 через психрометр 10, коробку 11 подается в подрешеточное пространство. Коробка 11, состоящая из горизонталь-

ной и вертикальной решеток, устанавливается по всей длине камеры и служит для равномерного распределения газовой смеси по всему сечению камеры. Нужную температуру и влажностное содержание газовой смеси устанавливали при помощи теплообменника 7 и подачи пара. Раствор из бака постоянного уровня 12 через ротаметр 13 и нагреватель 14 подается в верхнюю часть плоской модели, а отводится через сливную трубу. Температуру раствора до и после пенного слоя и в пенном слое измеряли термометрами 15. Запись пульсации перепада давления в трех точках проводили при помощи тензодатчиков давления 16 на тензостанции 17.

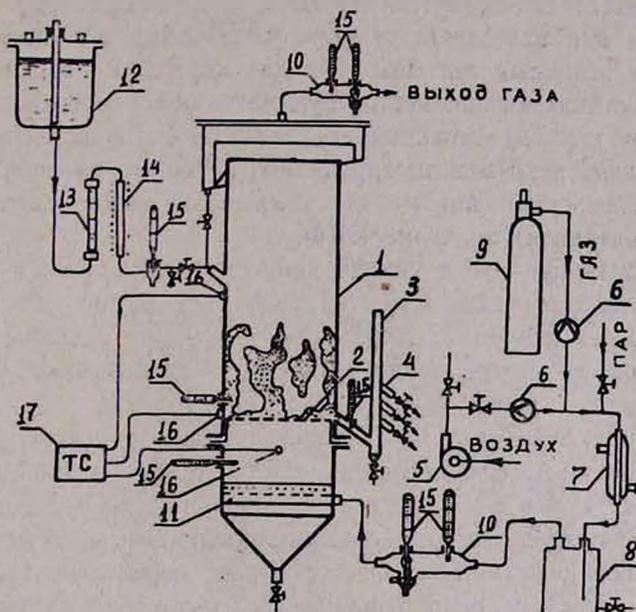


Рис. 1. Схема установки с плоской моделью пенного аппарата.

Общий коэффициент массопередачи при хемосорбции  $K_m A$ , отнесенный к единице площади решетки, определяли по данным поглощения углекислого газа согласно уравнению

$$K_m A = \frac{M \cdot R_{г.п.} \cdot T}{f_p \cdot \Delta P_{ср}}, \text{ м/с} \quad (1)$$

где  $R_{г.п.} = 0,0821 \text{ м}^3 \cdot \text{атм/кмоль} \cdot \text{°К}$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура,  $\text{°К}$ ;  $f_p$  — площадь решетки,  $\text{м}^2$ ;  $M$  — количество поглощенного компонента ( $\text{CO}_2$ );

$$M = \frac{C_k - C_n}{b} \cdot l_n, \text{ кмоль/с} \quad (2)$$

где  $C_n$ ,  $C_k$  — концентрации активной части поглотителя ( $\text{NaOH}$ ) до и после реакции,  $\text{кмоль/м}^3$ ;  $b$  — стехиометрический коэффициент реакции;  $l_n$  — объемный расход поглотителя,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Движущую силу хемосорбции рассчитывали как среднюю арифметическую от парциальных давлений  $\text{CO}_2$  на входе и выходе из аппарата.

$$\Delta P_{\text{р}} = \frac{P_{\text{н}} + P_{\text{к}}}{\Omega}, \text{ ата} \quad (3)$$

Общий коэффициент массопередачи при хемосорбции, отнесенный к единице агрегатной ПКФ, определяли по уравнению

$$K_{\text{м}} = \frac{K_{\text{м}} \cdot A}{A_{\text{агр}}} \cdot \text{м/с} \quad (4)$$

где  $A_{\text{агр}}$  — агрегатная ПКФ, отнесенная к единице площади решетки,  $\text{м}^2/\text{м}^2$ .

При определении  $K_{\text{м}}$  ячейковая ПКФ не учтена, потому что массоперенос через нее, вследствие пассивного газообмена ячейкового газонаполнения с основным потоком газа для хорошо и среднерастворимых газов, составляет лишь небольшую часть общего переноса [4]. Известно также, что на основании значений ПКФ, определенных химическим методом, невозможно определять истинные значения коэффициентов массопередачи, потому что химический метод дает [5] интегральное (фиктивное) значение ПКФ.

Из рис. 2 видно, что с увеличением скорости газа  $W_{\text{г}}$  на полном сечении аппарата значения функций  $K_{\text{м}}A$  и  $K_{\text{м}}$  растут. Рост  $K_{\text{м}}A$  наблюдали также и другие исследователи [6–9], но незнание значений ПКФ (природы, характера поведения и т. д.) не позволяло установить истинную причину роста  $K_{\text{м}}A$ .

Измеренные значения ПКФ показывают, что с ростом  $W_{\text{г}}$  увеличивается также и  $A$ . Следовательно, рост  $K_{\text{м}}A$  при увеличении  $W_{\text{г}}$  обусловлен ростом как  $K_{\text{м}}$ , так и  $A$ . Увеличение  $K_{\text{м}}$  в данном случае обусловлено одновременно несколькими причинами. а) Ростом турбулентности газовой фазы. Этот фактор играет небольшую роль, потому что сопротивление переносу в основном сосредоточено в жидкой фазе. б) Активацией ячейковой ПКФ за счет небольшого роста интенсивности газообмена, вследствие роста скорости флуктуации агрегатной ПКФ. Можно полагать, что из-за очень низкого абсолютного значения газообмена ячейкового газонаполнения с основным потоком газа [4] влияние данного фактора на поведение  $K_{\text{м}}$  в случаях хемосорбции, сопровождающейся быстрой или умеренно быстрой реакцией, а также абсорбции хорошо и среднерастворимых газов, невелико. в) Увеличением турбулентности жидкой фазы.

Большая концентрация продуктов реакции на агрегатной ПКФ и протекание процесса хемосорбции при данных физико-химических условиях с умеренной скоростью [10] обуславливают присутствие на ней растворимых, но еще не вступивших в реакцию молекул поглощаемого компонента. Вследствие флуктуации агрегатной ПКФ эти молекулы транспортируются вглубь жидкой фазы, где завершается реакция. Так как с повышением  $W_{\text{г}}$  скорость флуктуации агрегатной ПКФ увеличивается (о чем свидетельствует поведение критерия гидродинамического состояния структуры пенного слоя  $\epsilon$  [3]), поэтому растет и количество растворенных молекул поглощаемого компонента, транспортируемых вглубь жидкой фазы. Следовательно, увеличивается доля переноса.

протекающего в объеме жидкой фазы. Поскольку этот рост опережает увеличение агрегатной ПКФ при повышении  $W_r$ , в результате растет общий коэффициент массопередачи  $K_M$ .

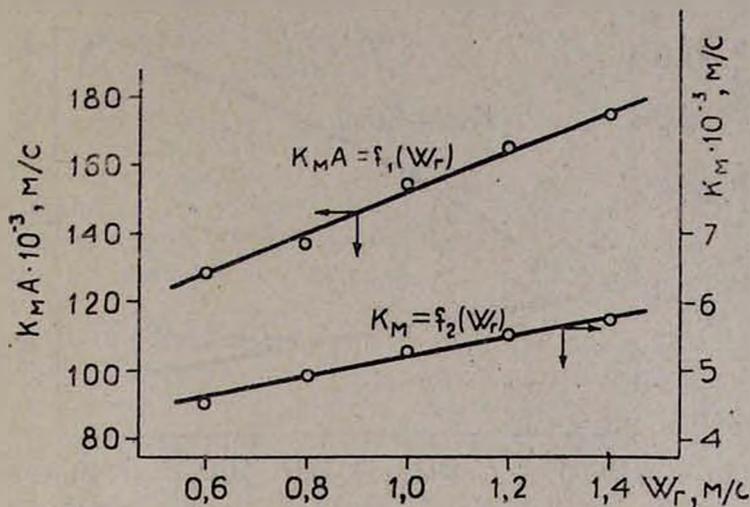


Рис. 2. Зависимость общих коэффициентов массопередачи  $K_M A$  и  $K_M$ , отнесенных, соответственно, к единице площади решетки и к единице агрегатной ПКФ, от скорости газа.  $h_p = 100$  мм,  $L = 2,14$  м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>·ч.

Уместно отметить, что скорость обновления агрегатной ПКФ, определенная по абсолютным приростам этой поверхности по кадрам киносъемки (для данной системы и в исследованных пределах изменения гидродинамических факторов), составляет в среднем:

$S = (2 + 4) \bar{a}_{гр} \cdot \bar{V}_n$ , м<sup>2</sup>/с (где  $\bar{V}_n$  — объем пенного слоя;  $\bar{a}_{гр}$  — удельная агрегатная ПКФ, отнесенная к единице объема пенного слоя, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>).

Несомненно, истинная скорость обновления будет намного больше. Полученная скорость обновления говорит о том, что за единицу времени происходит, как минимум, двух-четырёх-кратное полное обновление агрегатной ПКФ. Значит, в среднем время жизни элемента этой поверхности составляет максимум  $\Theta = 0,25 \div 0,5$  с. Учитывая неоднородность элементов поверхности по «возрасту» или же по времени контакта, можно сказать, что период обновления некоторых участков (элементов) этой поверхности будет намного меньше, чем приведенное выше среднее значение периода обновления. На основании вышесказанного можно полагать, что почти во всех случаях хемосорбции, когда основное сопротивление переносу сосредоточено в жидкой фазе, имеет место транспорт растворенных молекул поглощаемого компонента с агрегатной ПКФ вглубь жидкой фазы. В случаях мгновенно и быстро протекающих реакций транспорт может иметь место вследствие образования на агрегатной ПКФ слоя, состоящего в основном из продуктов реакции. Поглощаемый компонент, растворяясь в этом слое за счет флуктуации агрегатной ПКФ, транспортируется в объем жидкой фазы.

Так как при увеличении  $W_r$  запас жидкости на решетке  $h_0$  изменяется, приведенная на рис. 2 зависимость  $K_M = f(W_r)$  не будет

истинной. Поэтому вначале была установлена зависимость  $K_M = f(h_0)$ , при помощи которой исключено влияние изменения  $h_0$  на  $K_M$  в зависимости  $K_M = f(W_r)$ .

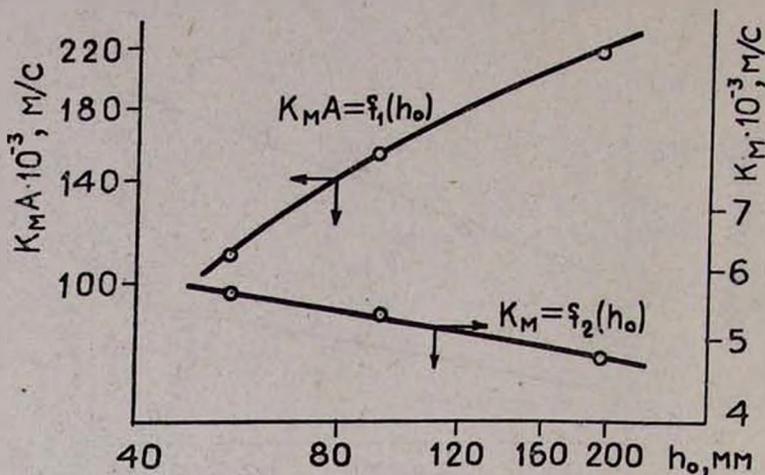


Рис. 3. Зависимость  $K_M A$  и  $K_M$  от высоты исходного слоя жидкости  $h_0$ .  
 $W_r = 1,0$  м/с,  $L = 2,14$  м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч.

Из рис. 3 (в логарифмических координатах) видно, что с увеличением  $h_0$   $K_M A$  растет, а  $K_M$  уменьшается. На основании обработки кадров киносъёмки можно сказать, что причиной роста  $K_M A$  является увеличение ПКФ. Увеличение  $K_M A$  при росте  $h_0$  показано также и в работе [6]. Понижение  $K_M$  при этом объясняется тем, что рост агрегатной ПКФ при увеличении  $h_0$  не сопровождается соответствующим ростом ее активности, т. е. скорости ее флуктуации, о чем свидетельствует уменьшение  $\epsilon$  [3]. Значит, уменьшается транспорт молекул поглощаемого компонента с единицы агрегатной ПКФ вглубь жидкой фазы, и следовательно, протекание реакции в объеме жидкой фазы. Отмеченное поведение агрегатной ПКФ влечет за собой и уменьшение интенсивности газообмена ячейкового газонаполнения с основным потоком газа. Следовательно, при увеличении  $h_0$  понижается и доля переноса, протекающего на ячейковой ПКФ. Это обстоятельство становится особенно заметным в случае хемосорбции, протекающей с быстрой или умеренно быстрой реакцией, или при абсорбции хорошо или среднерастворимого газа. Таким образом, как первое, так и второе обстоятельство приводит к уменьшению общего коэффициента массопередачи, отнесенного к агрегатной (активной) ПКФ.

Графоаналитическая обработка опытных данных дает следующую связь между  $K_M$  и  $h_0$ :

$$K_M = 10,3 \cdot h_0^{-0,148} \cdot 10^{-3}, \text{ м/с} \quad (5)$$

Построением зависимости  $K_M$  от  $W_r$  в координатах  $\frac{K_M}{10,3 h_0^{-0,148} \cdot 10^{-3}}$  и  $W_r$  устранено влияние изменения  $h_0$  на  $K_M$  при увеличении  $W_r$ . Обработка полученной линейной связи привела к уравнению:

$$K_M = (2,87 W_r + 7,35) \cdot h_0^{-0,148} \cdot 10^{-3}, \text{ м/с} \quad (6)$$

Влияние плотности орошения  $L$  на  $K_M A$  и  $K_M$  в логарифмических координатах выражается прямыми, показывающими небольшой рост  $K_M A$  и  $K_M$  при увеличении  $L$ . Рост  $K_M A$  отмечают и другие исследователи [6, 7, 11]. Зависимость  $K_M$  от  $L$  в координатах

$\frac{K_M}{(2,87 W_r + 7,35) \cdot h_0^{-0,148} \cdot 10^{-3}}$  и  $L$  (в логарифмическом масштабе), т. е. с учетом небольшого изменения  $h_0$ , показывает небольшой рост  $K_M$  при увеличении  $L$ . При этом  $\varepsilon$  практически не меняется. Следовательно, некоторый рост  $K_M$  обусловлен повышением растворимости поглощаемого компонента вследствие увеличения концентрации NaOH при постоянной общей щелочности. Последнее обстоятельство в сочетании с ростом скорости массового потока жидкости приводит к возрастанию концевое эффекта, т. е. протеканию реакции в объеме жидкости не только в аппарате, но и после него. Наличие концевое эффекта (до 20,0% от общего переноса) для той же хемосорбционной системы и при близких значениях физико-химических параметров наблюдали и другие исследователи [6].

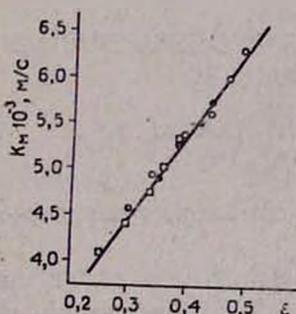


Рис. 4. Зависимость  $K_M$  от критерия гидродинамического состояния структуры пенного слоя  $\varepsilon$ .  
 $\circ - h_{\text{п}} = 50 \text{ мм}$ ,  $\bullet - h_{\text{п}} = 100 \text{ мм}$ ,  $\square - h_{\text{п}} = 200 \text{ мм}$ ,  $W_r = 0,6 \div 1,4 \text{ м/с}$ ,  $L = 2,14 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Графоаналитическая обработка зависимости истинного влияния  $L$  на  $K_M$  дает следующее уравнение связи между ними:

$$K_M = (2,68 W_r + 6,87) \cdot h_0^{-0,148} \cdot L^{0,047} \cdot 10^{-3}, \text{ м/с} \quad (7)$$

Все коэффициенты в полученном уравнении размерные. Уравнение (7) справедливо в исследованных пределах изменения гидродинамических факторов.

Корреляция между  $K_M$  и  $\varepsilon$  (рис. 4) для всего диапазона изменения  $W_r$  и  $h_0$  показала наличие линейной связи между ними.

$$K_M = (9,27 \varepsilon + 1,66) \cdot 10^{-3}, \text{ м/с} \quad (8)$$

Значения  $K_M$  и  $\varepsilon$ , полученные при изменении  $L$ , дали некоторое расхождение от полученной зависимости. Поэтому влияние  $L$  на  $K_M$  было установлено построением зависимости между ними в координатах

$\frac{K_M}{(9,27 \varepsilon + 1,66) \cdot 10^{-3}}$  и  $L$  (в логарифмическом масштабе), обработка которой дает:

$$K_M = (8,50 \varepsilon + 1,52) \cdot 10^{-3} L^{0,064}, \text{ м/с} \quad (9)$$

Полученное уравнение (9) показывает, что  $W_r$  и  $h_0$  влияют на  $K_m$  путем изменения  $\epsilon$ , а  $L$  в данном случае — изменением концевой эффе́кта. Последнее же, главным образом, обусловлено изменением физических свойств (растворимости) поглощаемого компонента.

Следовательно, можно утверждать, что в случае, когда основное сопротивление переносу сосредоточено в жидкой фазе, критерий  $\epsilon$  при постоянных физико-химических условиях способен характеризовать поведение  $K_m$  при изменении гидродинамических факторов.

**ՆՅՈՒԹԱՓՈՆԻԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՓՐՓՐԱՇԵՐՏՈՒՄ ՔԵՄՈՍՈՐՔՑԻԱՅԻ ԺԱՄԱՆԱԿ**

Ս. Ն. ԵՆԴԻԲԱՐՅԱՆ, Պ. Ի. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Զ. Ս. ԹԱՄԱՆՅԱՆ,  
Ժ. Մ. ԿԱԿՈՅԱՆ և Ս. Տ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Որոշված են նյութափոխանակության գործակցի իրական արժեքները փրփրաշերտում բեմոսորքիայի ժամանակի Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված սահմաններում, փրփրաշերտի կառուցվածքի հիդրոդինամիկական վիճակի չափանիշը բնութագրում է նյութափոխանակության գործակցի իրական արժեքների վարքը փրփրաշերտում բեմոսորքիայի ժամանակ:

**INVESTIGATION OF THE MASS-TRANSFER PROCESS DURING  
CHEMISORPTION IN THE FOAM BED**

S. N. YENGBARIAN, P. I. KOSTANIAN, K. S. TAMANIAN,  
Zh. M. KAKOYAN and S. T. KOSTANIAN

The true values of the mass-transfer coefficient during chemisorption in the foam bed have been determined.

It has been shown that the hydrodynamic state criteria of the foam bed structure enable to characterize the true values of the mass-transfer coefficient.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. С. Н. Енгибарян, Э. Я. Тарат, И. П. Мухленов, А. Т. Бартов, ЖПХ, 43, 1178 (1970).
2. И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, С. Н. Енгибарян, А. Т. Бартов, ЖПХ, 48, 1010 (1975).
3. С. Н. Енгибарян, И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, Изв. АН Арм. ССР, сер. техн., 31, 49 (1978).
4. И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, С. Н. Енгибарян, А. Т. Бартов, Изв. вузов, сер. хим., 19, 134 (1976).
5. С. Н. Енгибарян, И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, Арм. хим. ж., 32, 360 (1979).
6. А. И. Родионов, А. А. Винтер, Изв. вузов, сер. хим., 8, 970 (1966); 10, 102 (1967).
7. C. D. Eben, R. L. Pigford, Chem. Engng Sci., 20, 803 (1965).
8. H. L. Shulman, C. F. Ulbrich, N. Wells, A. Z. Proulx, Tray Efficiencies in Distillation Column, Final Report from Univ. of Delaware, A. J. Ch. E., New-York, 1953.
9. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, ЖПХ, 31, 387 (1958).
10. В. М. Рамм, Абсорбция газов, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 135.
11. И. П. Слободняк, А. Г. Касаткин, В. В. Кафаров, Изв. вузов, сер. хим., 3, 367 (1960).