УДК 661.971.6

Гуреев Алексей Олегович
ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет» (МАМИ)
Россия, Москва[1]
Аспирант кафедры ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств»
E-Mail: gureev_aleksei@mail.ru

Пикулин Юрий Георгиевич
ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет» (МАМИ)
Россия, Москва
Доцент кафедры ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств»
Кандидат технических наук
E-Mail: pikuliny@mail.ru

Апробация математической модели абсорбции диоксида углерода для расчёта нагрузки по жидкости

Аннотация: В настоящее время вопросу энергоэффективности химических производств уделяется все больше внимания. Однако современные методы расчёта очистки промышленных газов проводятся по нормам и стандартам, которые предоставляют возможность расчёта лишь на общих условиях. Постоянный рост мировых цен на энергоресурсы, требует нахождения наиболее оптимальных условий для химического процесса. В данном исследовании, были приведены результаты апробации составленной ранее математической модели для процесса очистки промышленных газов от диоксида углерода. Получено подтверждение работоспособности математической модели для расчёта выходных концентраций диоксида углерода по газу и жидкости. Показаны зависимости абсорбционной ёмкости и количества поглощаемого CO2 от расхода по жидкости. Исследование показало отсутствие необходимости использовании расхода жидкости близкого по значению к захлёбыванию абсорбера, так как на определенном этапе увеличение расхода жидкости перестает оказывать значительное влияние на общую поглотительную способность раствора. Так же результаты исследования показали, что погрешность расчёта отдельных параметров процесса не превышает допустимой величины. Также показана возможность снижения расхода раствора в промышленных условиях, что позволит получить экономический эффект от снижения энергозатрат на циркуляцию раствора и, следовательно, на процесс очистки газа в целом.

Ключевые слова: Очистка газов; абсорбер; моделирование; автоматизация; обработка результатов; проверка модели; энергоэффективность.

Идентификационный номер статьи в журнале 145TVN214

[1] 105066, Москва, ул. Старая Басманная, 21/4, кафедра ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств»

В крупнотоннажных производствах очистка газов от кислых компонентов производится как в технологической цепочке получения того или иного продукта, так и при выбросе дымовых газов какого-либо производства. Количество извлекаемых компонентов из газовых смесей исчисляется сотнями тысяч тонн в год [1]. Одним из дешёвых способов очистки является циркуляционный, в котором после насыщения абсорбент направляют на стадию регенерации, где происходит выделение поглощённого компонента в чистом виде. Количество циркулирующего абсорбента в системе зависит от его абсорбционной (поглотительной) ёмкости. При физической абсорбции качество очистки, как правило, на порядок ниже и поэтому в данной работе этот метод не рассматриваем.

Очистка газов растворами этаноламинов является типичным процессом хемосорбции. Изучению этого процесса посвящено большое количество работ, однако и в настоящее время продолжаются исследования с целью его совершенствования и интенсификации [1,3]. Основным критерием при выборе способа очистки газа является величина затрат, включающих энергетические и капитальные затраты.

В настоящее время расчёт очистки промышленных газов проводится по нормам и стандартам, которые предоставляют возможность расчёта лишь на общих условиях. Анализируя публикации [3,4,5], можно отметить, что вопросам оптимизации технологических параметров для процесса очистки промышленных газов от диоксида углерода уделялось недостаточно внимания. Хотя, определив оптимальные значения технологических параметров и, проводя соответствующим образом процесс на действующем производстве, можно практически без особых капитальных вложений получить ощутимый экономический эффект.

В настоящее время вопросу энергоэффективности химических производств уделяется все больше внимания [6,7,8].

Наибольшие энергозатраты абсорбционно-десорбционной очистки газов от кислых компонентов связаны со стадией регенерации абсорбента, которая проходит, как правило, при высоких температурах. Однако на регенерацию абсорбент поступает со стадии непосредственно 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 чётко сформулировать математическую модель процесса абсорбционной очистка 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.

Задачей данного исследования является проверка адекватности модели для расчёта отдельных параметров процесса, а так же поиск оптимальных технологических параметров для процесса абсорбции, с целью снижения энергозатрат на циркуляцию раствора.

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 расчёта 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 рассматривали работу аппарата в стационарном режиме, так как исследуемый процесс является достаточно сложным и рассмотрение его на первом этапе решения задачи математического моделирования и проверки адекватности модели целесообразно проводить именно для стационарного режима работы абсорбера.

Итак, в структуру математической модели входят следующие уравнения.

Балансовые уравнения (уравнения материального и теплового балансов):

$$G_{co_2} = G_0 \cdot (y_1 - y_2)/(100 - y_2) = L \cdot (x_2 - x_1), \quad (1)$$

$$\Delta H \cdot G_{co_2} = C_p \cdot L \cdot \rho_{ж} \cdot \Delta t, \quad (2)$$

где G_{co_2} – количество поглощаемого CO_2 из газа; G_0 – расход неочищенного газа; y_1, y_2 – содержание CO_2 в газе на входе и выходе из абсорбера; L – расход жидкости; x_1, x_2 – содержание CO_2 в жидкости на выходе и входе из абсорбера; ΔH – тепловой эффект химической реакции; C_p – теплоёмкость раствора абсорбента; Δt – адиабатический разогрев; $\rho_ж$ – плотность водного раствора абсорбента.

Кинетические уравнения (для расчёта скорости движения газа по колонне, коэффициентов массопередачи в газовой и жидкой фазах, скорости химической реакции, коэффициента ускорения, коэффициента массопередачи):

Скорость „захлёбывания“ насадочного абсорбера w_0 определяем из уравнения Байана – Хоугена [1,2]:

$$\lg\left[w_0^2 \cdot a \cdot \rho_Г \cdot \mu^{0,16} / (g \cdot \varepsilon^3 \cdot \rho_ж)\right] = b - c(L'/G')^{\frac{1}{4}} \cdot (\rho_Г / \rho_ж)^{\frac{1}{8}} \quad (3)$$

Далее идут уравнения для расчёта массообмена, осложнённого химической реакцией [2], с учётом уравнений, описывающих физико-химические свойства реагентов.

Критериальные уравнения для насадочного слоя:

$$Nu_г = 0,407 \cdot \mathrm{Re}_г^{0,655} \cdot \mathrm{Pr}_г^{0,33} \quad (4)$$

$$Nu_ж = 0,0021 \cdot \mathrm{Re}_ж^{0,75} \cdot \mathrm{Pr}_ж^{0,5} \quad (5)$$

Коэффициент ускорения определяли по следующей формуле:

$$\chi = 2 \cdot \left(M \cdot \sqrt{\theta} + 1\right) / (1 +)\sqrt{1 + 4 \cdot \left(M \cdot \sqrt{\theta} / R\right)^2} \quad (6)$$

где R – кинетический параметр; M – стехиометрический параметр; θ – диффузионный параметр.

Стехиометрический параметр

$$M = B_ж / n \cdot A_p \quad (7)$$

где A_p – концентрация CO_2 на границе раздела фаз;

Кинетический параметр:

$$R = \sqrt{2/(\alpha + 1) \cdot r \cdot B_ж \cdot D_A \cdot A_p^{\alpha_{cp} - 1}} \cdot \beta_ж^{-1} \quad (8)$$

где r – скорость химической реакции; α – степень карбонизации раствора; $\beta_ж$ – коэффициент массоотдачи в жидкости.

Диффузионный параметр

$$\theta = \frac{D_B}{D_A} \tag{9}$$

где D_A – коэффициент молекулярной диффузии CO_2 в водном растворе абсорбента; D_B – коэффициент молекулярной диффузии абсорбента в водном растворе при рабочих условиях.

Коэффициент массопередачи

$$K = 1/\left(\beta_г^{-1} + \beta'^{-1}_{ж}\right) \tag{10}$$

$$\beta'_{ж} = \chi \cdot \beta_{ж} \tag{11}$$

Высоту насадки в абсорбере находили из основного уравнения массопередачи.

Для упрощения расчётов физико-химические свойства реагентов определяли при средней температуре в абсорбере.

Программа для расчёта процесса абсорбции с учётом представленной математической модели реализована в среде объектно-ориентированного программирования DELPHI 7 [9].

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 табл. 1. Погрешности расчёта концентраций CO_2 в газе и в жидкости на выходе из абсорбера приведены в табл. 2 и табл. 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, ^{0}C	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

Давление в абсорбере 0,17 МПа, нагрузка по газу G = 100 м^3/ч, диаметр аппарата d = 0,315 м.

(Составлено (разработано) автором)

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	2,9	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

(Составлено (разработано) автором)

Таблица 3

Погрешность расчёта концентрации CO_2 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

(Составлено (разработано) автором)

Исходные данные для промышленной установки очистки газа представлены в табл. 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, ^0C	40
Степень карбонизации раствора на входе в абсорбер, моль CO_2/моль МЭА	0,1
Концентрация МЭА в водном растворе, %	17

Очистка технологических газов / Под ред. Т.А. Семёновой и И.Л. Лейтеса. – М.: Химия, 1977. – 488 с.

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 % об., а в жидкости – 0,597 моль CO_2/моль МЭА.

В ходе сравнения расчётных и фактических данных, полученных на двух различных установках, можно видеть значительный разброс значений для опытно-промышленной установки (расчётные значения концентрации CO_2 в газе и в жидкости получены с несколько большей погрешностью - см. табл. 2 и 3). Исходя из того, что наилучшее совпадение с расчётными значениями получено для промышленной установки (погрешность расчёта концентрации CO_2 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 в соответствии с уравнением (1). Поэтому сначала проведём анализ зависимости абсорбционной ёмкости от расхода раствора (максимум расхода раствора – по данным табл. 4).

Ранее [10] отмечалась экспериментально подтверждённая зависимость (с наличием экстремумов) абсорбционной ёмкости Δx от различных параметров процесса, в том числе и от расхода абсорбента. На рис. 1 представлена расчётная зависимость абсорбционной ёмкости от расхода абсорбента для промышленной установки Черкасского химкомбината. В данном случае получена практически гладкая кривая линия, показывающая, что с ростом нагрузки по жидкости снижается абсорбционная ёмкость раствора абсорбента и при рабочей нагрузке становится практически соизмерима с абсорбционной ёмкостью физического абсорбента. Абсорбционная ёмкость раствора практически остаётся неизменной при $\Delta x \approx$ 30-50 $м^3$ $CO_2/м^3$ раствора..

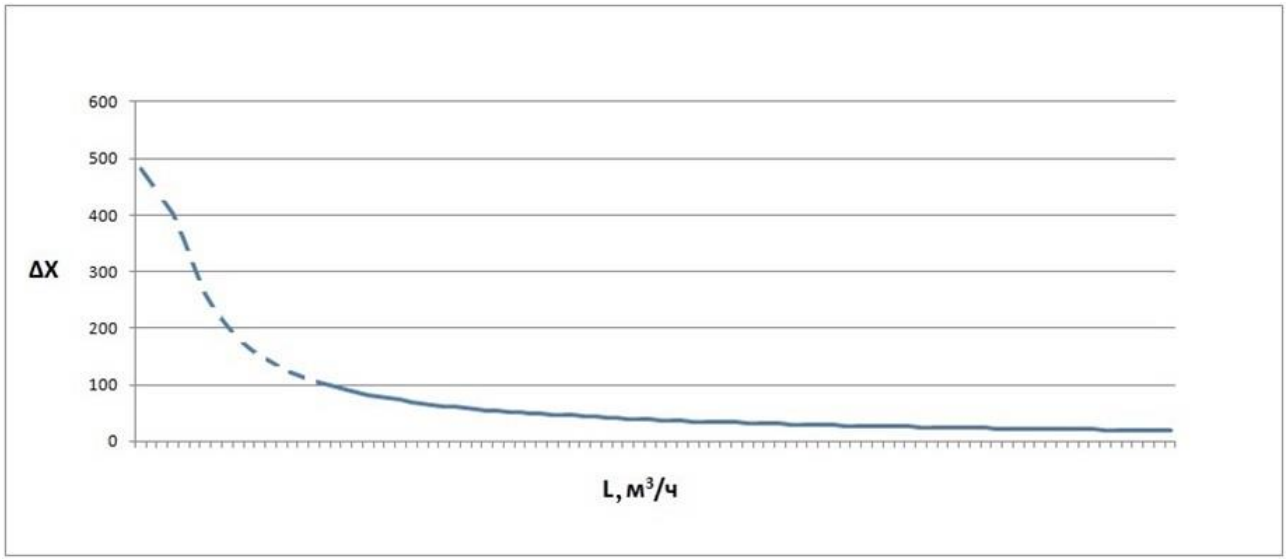

Рис. 1. *Зависимость абсорбционной ёмкости раствора от расхода по жидкости. (Составлено (разработано) автором)*

Количество извлечённого из газа диоксида углерода, отнесенное к неизменному объёму абсорбера характеризует интенсивность процесса очистки и косвенно – его скорость. Приведённая на рис. 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 рис. 1.

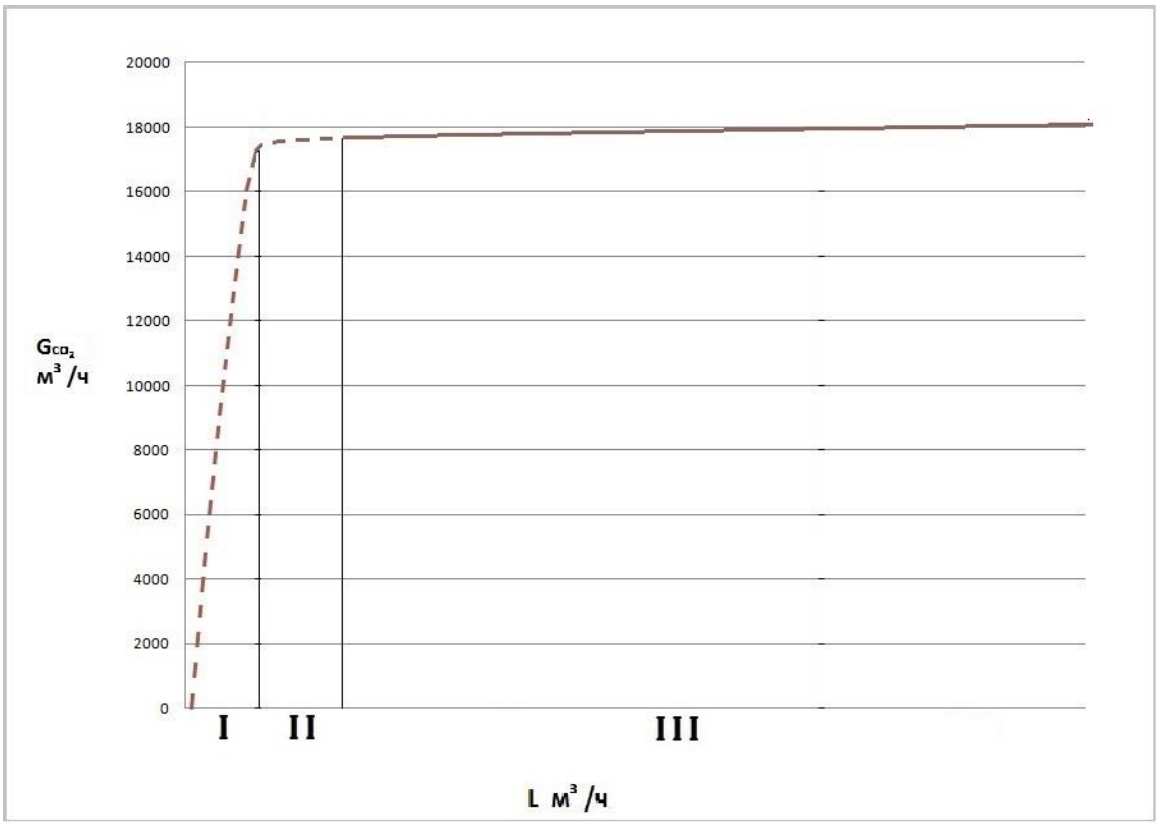

Рис. 2. *Зависимость количества поглощаемого CO_2 из газа от расхода по жидкости (- - - - – при α > 0,5 моль CO_2/моль МЭА).*

(Составлено (разработано) автором)

Как видно из рис. 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 рис. 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.

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 сформулированной математической модели для малых объёмов очищаемых газов и для крупнотоннажного производства.
2. Проверка адекватности модели показала, что погрешность расчёта отдельных параметров процесса не превышает допустимой величины.
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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Очистка технологических газов / Под ред. Т.А. Семеновой и И.Л. Лейтеса. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
2. Рамм В.М. Абсорбция газов. — М.: Химия, 1976. — 654 с.
3. Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА–абсорбента для тонкой очистки синтез–газа от диоксида углерода в производстве аммиака / И.Л. Лейтес, А.К. Аветисов, Н.В. Язвикова, С.В. Суворкин, Ю.К. Байчток, Н.В. Дудакова, К.Н. Деев, Г.В. Косарев. – М.: ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», 2012. — 5 с.
4. Очистка и переработка промышленных выбросов и отходов: Учебное пособие / Л.И. Ченцова, Е.В. Игнатова, С.В. Соболева, В.М. Воронин / Красноярск СибГТУ, 2012. – 250 с.
5. Опыт разработки и эксплуатации интенсивного абсорбера очистки технологического газа от диоксида углерода / Дильман В.В., Соколов В.В., Кулов Н.Н., Юдина Л.А. / Теоретические основы химической технологии. 2012. – Т. 46. № 1. С. 3.
6. The Chemical Journal / Химический журнал / Химический саммит: курс на энергоэффективность; № 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. ISBN 978-5-7237-0957-7
9. Гуреев А.О., Пикулин Ю.Г. К расчёту процесса очистки промышленных газов от диоксида углерода // Сборник «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.

Рецензент: Язвикова Надежда Владимировна, старший научный сотрудник ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», кандидат химических наук.

Alexey Gureev
Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI)
Russia, Moscow
E-Mail: gureev_aleksei@mail.ru

Yuriy Pikulin
Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI)
Russia, Moscow
E-Mail: pikuliny@mail.ru

Approbation of the mathematical models of carbon dioxide absorption for the calculation of the liquid load

Abstract: Currently, the issue of chemical plants efficiency paid more attention. However, modern calculation methods of industrial gases purification are carried out according to the norms and standards that provide the ability of the calculation only in General terms. The constant increase of the world prices for energy resources requires the definition of the most optimal conditions for chemical process. In this study, there were the results of approbation of the previous made a mathematical model the process of industrial gases purification from carbon dioxide. We there received the confirmation of the efficiency of mathematical model for the calculation of output gas and liquid concentrations of carbon dioxide. We show the dependence of the absorption capacity and the amount of absorbed CO2 from the consumption of the liquid. Our research work found no need to use the liquid flow when the value is close in meaning to absorber flooding, because at a certain stage increase of the flow ceases to have a significant impact on the overall solution capacity. The results showed that the error of calculation of the individual parameters of the process does not exceed the allowed value. Also the possibility of reducing the consumption of a solution in an industrial environment that will have an economic effect from reducing energy consumption per solution circulation and, consequently, the process of gas purification as a whole.

Keywords: Purification of gases; absorber; model operation; automation; processing of results; model check; energy efficiency.

Identification number of article 145TVN214

REFERENCES

1. Ochistka tehnologicheskih gazov / Pod red. T.A. Semenovoj i I.L. Lejtesa. – M.: Himija, 1977. – 488 s.
2. Ramm V.M. Absorbcija gazov. — M.: Himija, 1976. — 654 s.
3. Issledovanie fiziko-himicheskih svojstv modificirovannogo MDJeA–absorbenta dlja tonkoj ochistki sintez–gaza ot dioksida ugleroda v proizvodstve ammiaka / I.L. Lejtes, A.K. Avetisov, N.V. Jazvikova, S.V. Suvorkin, Ju.K. Bajchtok, N.V. Dudakova, K.N. Deev, G.V. Kosarev. – M.: FGUP «NIFHI im. L.Ja. Karpova», 2012. — 5 s.
4. Ochistka i pererabotka promyshlennyh vybrosov i othodov: Uchebnoe posobie / L.I. Chencova, E.V. Ignatova, S.V. Soboleva, V.M. Voronin / Krasnojarsk SibGTU, 2012. – 250 s.
5. Opyt razrabotki i jekspluatacii intensivnogo absorbera ochistki tehnologicheskogo gaza ot dioksida ugleroda / Dil'man V.V., Sokolov V.V., Kulov N.N., Judina L.A. / Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. 2012. – T. 46. № 1. S. 3.
6. The Chemical Journal / Himicheskij zhurnal / Himicheskij sammit: kurs na jenergojeffektivnost'; № 4, 2010. — 4 s.
7. Jelektronnyj zhurnal «JeNERGOSOVET» vypusk № 3 (28), 2013. — 94 s
8. Resursosberegajushhie i jenergojeffektivnye tehnologii v himicheskoj i neftehimicheskoj promyshlennosti. III Mezhdunarodnaja konferencija Rossijskogo himicheskogo obshhestva im. D. I. Mendeleeva: tezisy dokladov. – M.: RHTU im. D. I. Mendeleeva, 2011. – 256 c. ISBN 978-5-7237-0957-7
9. Gureev A.O., Pikulin Ju.G. K raschjotu processa ochistki promyshlennyh gazov ot dioksida ugleroda // Sbornik «Izvestija MGTU MAMI», №1(15), t.4, 2013. – S.79-86.
10. Bondareva T.I., Pikulin Ju.G. Utilizacija dioksida ugleroda v promyshlennosti // Jekologija i promyshlennost' Rossii, № 1, 2003. – S. 38-40.