

ОТЧЕТ по гранту 16-03-717 за 2016 год

К важнейшим результатам, полученным нами в результате работы в 2016 году по гранту 16-03-717, можно отнести следующее:

1. Удалось распространить принцип минимума интенсивности диссипации энергии на стесненное движение фаз (газовые пузырьки и твердые частицы в жидкостях) на числа Рейнольдса, превышающие значения, соответствующие медленным движениям. На основе этого принципа была разработана математическая модель, которая позволяет определять скорости стесненного движения при различных числах Рейнольдса в зависимости от газосодержания слоя. Адекватность теоретических уравнений доказана сопоставлением с обширными экспериментальными данными.

Теоретические соотношения построены на основе функции, зависящей только от доли дисперсной фазы и пропорциональной интенсивности диссипации энергии в единице объема жидкости. Показано, что эта функция для турбулентного движения может быть принята постоянной по высоте слоя и имеет место минимум интенсивности диссипации энергии. Получены два расчетных уравнения: для случая газовых пузырьков (малая инерционность за счет практически «нулевой массы») и твердых частиц (сильная инерционность, препятствующая взаимосвязанному групповому движению)

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов оформлено в виде зависимостей отношения скоростей стесненного и свободного движения от доли дисперсной фазы при различных значениях чисел Рейнольдса. Величины чисел Рейнольдса изменялись в диапазоне от 10 до более 500 (автомодельная область), причем расхождение между теоретическими и экспериментальными величинами отношений скоростей непрерывно уменьшается с ростом числа Рейнольдса.

2. Создана и апробирована экспериментальная установка для изучения закономерностей массообмена в тонких газо-жидкостных дисперсиях.

Основная часть установки (схема приведена на рис. 1) – это мембранный модуль, в котором располагается керамическая мембрана (используемые в данной работе мембраны имеют средние размеры пор 0,1 мкм и 1,5 мкм). С помощью центробежного насоса жидкость подается в канал мембраны, а снаружи на поверхность мембраны из двух баллонов подается газовая смесь азота и диоксида углерода в различных пропорциях (10-50 об.% CO₂). В созданной лабораторной установке в качестве жидкой фазы используется насыщенный раствор гашеной извести. На выходе из емкости с Ca(OH)₂ установлен фильтр для очистки раствора от взвешенных частиц CaCO₃, образовавшихся в результате реакции с углекислым газом. После смешения газовой и жидкой фазы газожидкостная смесь поступает в сепарационную колонку для разделения фаз и для дополнительного процесса массообмена. В колонке располагается металлическая сетка, предназначенная для организации отделения газа от жидкости. После отделения жидкость возвращается в цикл, предварительно насыщаясь в емкости с раствором гашеной извести, а газ выходит в атмосферу из верхней

части колонки. Установка снабжена ротаметрами для контроля расходов газовой и жидкой сред, манометрами и вентилями для отбора проб.

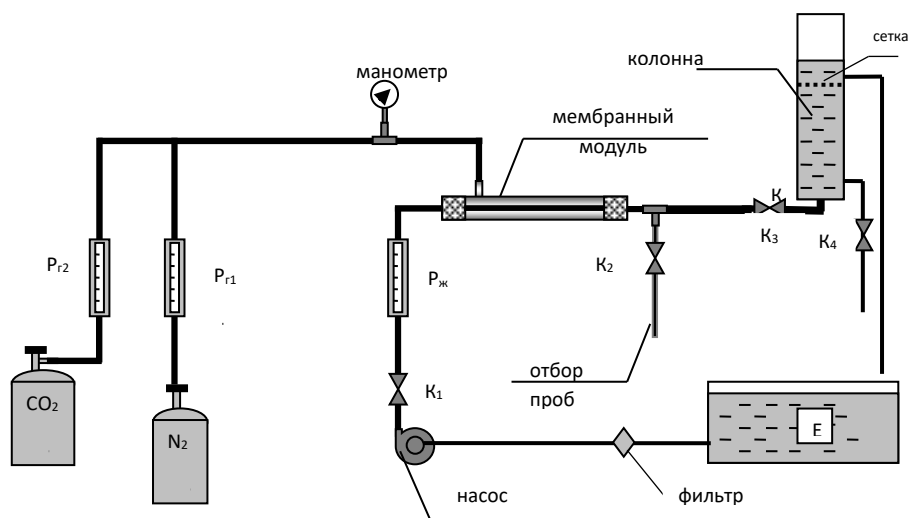
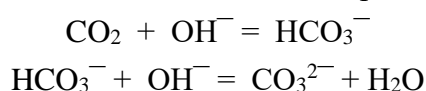


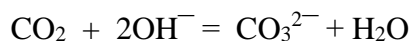
Рис. 1. Схема лабораторной установки для очистки биогаза.

Скорость жидкости в канале составляет 2,5 м/с, расход газа от 0,45 л/мин до 2,70 л/мин, рабочее давление 2-4 ат. (для керамической мембраны с диаметром пор ~1,5 мкм). Для мембраны с диаметром пор ~0,1 мкм скорость жидкости находится в диапазоне 1,5-2 м/с, расход газа от 0,10 л/мин до 1,18 л/мин (рабочее давление 4-6 ат). Концентрация диоксида углерода в газовой фазе измеряется на выходе из мембранного модуля и из колонны, разделяющей газовую и жидкую фазы.

Данный процесс включает две последовательные реакции:



Таким образом, суммарная реакция протекает по уравнению:



При достаточном избытке извести вторая реакция протекает практически мгновенно, поэтому процесс лимитируется первой реакцией, скорость которой определяется выражением:

$$N_R = k_2[\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-] \quad (1)$$

Определение распределения размеров микропузырьков в данной работе основано на анализе скорости всплытия микропузырьков из столба газожидкостной суспензии. При исследовании по данному методу экспериментально получают зависимость снижения уровня газожидкостного слоя от времени – $\Delta H = f(t)$, где величина ΔH – равна разности между

начальной высотой слоя H_0 и высотой слоя в произвольный момент времени H , которая может быть описана функцией вида:

$$\Delta H = \Delta H_{\infty} \frac{t}{t + t_0} \quad (2)$$

в которой ΔH_{∞} и t_0 – экспериментально определяемые константы.

Исследование межфазного массообмена базировалось на уравнении материального баланса (3). При этом мольный поток поглощенного CO_2 в данной работе при избытке щелочи экспериментально определяется по изменению концентрации гидроксида кальция в растворе и рассчитывается по уравнению:

$$M = \frac{(C_B^H - C_B^K)V_L}{\nu_b} \quad (3)$$

где C_B^H и C_B^K - начальная и конечная концентрации гидроксида кальция соответственно;

V_L – объем протекающей через мембрану жидкости;

ν_b – стехиометрический коэффициент в реакции: $\nu_a A + \nu_b B \rightarrow \nu_d D + \nu_e E$.

Измерение содержания диоксида углерода после мембранного модуля проводилось и косвенным методом - с помощью титрования раствора гидроксида кальция раствором соляной кислоты с последующим определением количества поглощенного углекислого газа по стехиометрической реакции. После колонки количество углекислого газа измерялось с помощью газового хроматографа «Хроматек Кристалл 5000.1».

Были проведены эксперименты с газосодержанием в системе 4-5 об. %. Анализ газа, отобранного вверху сепарационной колонки, на газовом хроматографе показал, что степень поглощения углекислого газа составляет 99 об. %, что говорит о высокой эффективности данного процесса. В дальнейшем планируется проведение экспериментов с более высоким газосодержанием. Цель экспериментов – найти оптимальные условия для реализации массообмена с учетом ранее проведенных исследований в области физико-химической гидромеханики тонких газо-жидкостных дисперсий.

Использование растворов гашеной извести в качестве хемосорбента представляется перспективным, как в технологическом, так и в экологическом аспектах. Во-первых, не требуется регенерации абсорбента, а во-вторых, практически отсутствуют проблемы с утилизацией образующегося карбоната кальция.

Сопоставление полученных результатов с мировым уровнем

Разработанная математическая модель для расчета отношения скоростей стесненного и свободного движения при турбулентных режимах в системах газ-жидкость и твердое-жидкость является, безусловно, новой.

Имеющиеся в литературе теоретические, полуэмпирические и эмпирические соотношения обладают или малой точностью, или требуют знания эмпирических параметров, которые необходимо уточнять для каждого конкретного случая. Полученные нами уравнения, адекватность которых доказана сопоставлением с многочисленными

экспериментальными данными, имеют достаточную точность и не требуют дополнительных эмпирических параметров.

Исследование массообмена, в частности хемосорбции диоксида углерода в тонкодисперсных газо-жидкостных системах, является перспективным в силу существенного развития поверхности раздела фаз и представляет не только научный, но и практический интерес. Результаты могут найти применение как метод очистки газовых смесей от диоксида углерода. Существующие методы хемосорбции применяемые на практике требуют достаточно дорогой технологической операции регенерации хемосорбента.

Методы и подходы

При выполнении теоретической части настоящей работы использовался фундаментальный принцип способности сложных систем к самоорганизации. В качестве систем рассматривались тонкодисперсные смеси газ-жидкость и твердое-жидкость. Также в качестве методов проверки полученных результатов использовались экспериментальные способы изучения массообмена при стесненном движении фаз. Основанные на измерении концентраций в фазах, расходов и вычислении кинетических коэффициентов на основе составления материальных балансов в дифференциальной форме.

Распространение принципа минимума интенсивности диссипации энергии на стесненное движение фаз при турбулентных режимах позволило получить расчетные теоретические соотношения, которые, обладая не меньшей точностью, чем эмпирические и полуэмпирические, описывают общую картину движения. До настоящего времени аналогичных сведений в литературе, посвященной этой проблеме, не найдено.

Кроме того, полученные результаты гидродинамических исследований лягут в основу расчета массообменных процессов, в частности, хемосорбции диоксида углерода раствором гашеной извести. Использование этих растворов в качестве хемосорбентов представляется перспективным как в технологическом, так и экологическом аспектах. Во-первых, не требуется, как правило, дорогостоящая регенерация абсорбента, а во-вторых, практически отсутствуют проблемы с утилизацией образующегося твердого карбоната кальция. Использование такой технологии, безусловно, перспективно. В литературе имеются сведения по очистке газовых смесей от диоксида углерода хемосорбцией, однако работ по массообмену в тонкодисперсных газо-жидкостных системах, когда развивается огромная поверхность массообмена, не обнаружено.

Библиографический список трудов по Проекту, опубликованных в 2016 году:

1. М.В.Куликов, А.А.Подметенный, Е.А.Дмитриев. Экспериментальная установка для изучения гидродинамики и массообмена в тонких дисперсиях газ-жидкость.//Успехи химии и химической технологии.- Т.30.- №2.-С.120-122.
2. Е.А.Дмитриев, А.М.Трушин, М.В.Куликов,Т.А.Тарасова, И.К.Кузнецова. К определению скорости стесненного движения шарообразных твердых частиц в жидкости в

поле сил тяжести.//Тезисы докладов V Международной конференции-школы по химической технологии ХТ-16, Волгоград 16-20 мая 2016.- Т.3.- С.67 - 68.

3 .Е.А.Дмитриев, А.М.Трушин, М.В.Куликов, Т.А.Тарасова, И.К.Кузнецова. О стесненном движении газовых частиц в жидкости.//Тезисы докладов V Международной конференции-школы по химической технологии ХТ-16, Волгоград 16-20 мая 2016.- Т.3.- С.69 - 71.

4. Е.А.Дмитриев, А.М.Трушин, И.К.Кузнецова, Т.А.Тарасова, О.В.Кабанов. Обобщенный метод определения скорости стесненного движения твердых и газовых частиц в жидкостях.//Тезисы докладов XX Менделеевского съезда-2016 Екатеринбург 26-30 сент 2016 г.-С.316