

УДК 541.12.01:66.071.7

Д. Г. Калишук, кандидат технических наук, доцент (БГТУ); А. Д. Воробьев, аспирант (БГТУ);
Е. В. Махрова, магистрант (БГТУ); Н. Н. Гундилович, студент (БГТУ);
Е. Ф. Полуянович, студент (БГТУ)

РАСЧЕТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЯ АБСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ NH₃ – ВОДА И SO₂ – ВОДА

Проведен анализ существующих справочных данных экспериментального характера и зависимостей для определения условий равновесия абсорбционно-десорбционных процессов в системах NH₃ – вода и SO₂ – вода. В результате обработки справочных данных получены расчетные зависимости для описания равновесия. Отклонение величин, полученных по приведенным зависимостям, от справочных не превышает 5,4%. Даны рекомендации по применению зависимостей в инженерных расчетах.

The analysis of existing reference data and the experimental nature of dependencies of the equilibrium conditions for the determination of absorption and desorption processes in the NH₃ – water and SO₂ – water systems was carried out. During reference data processing calculated dependences to the description of equilibrium were obtained. The deviation of the values obtained for the given dependences of the reference does not exceed 5,4%. Recommendations on the use of dependencies in engineering calculations are given.

Введение. Одним из важнейших этапов технологического проектирования абсорбционных и десорбционных установок является определение условий равновесия между газовой и жидкой фазами. Состав газовой и жидкой фаз в таком случае принято выражать через взаимосвязанные концентрации абсорбируемого или десорбируемого компонента (в дальнейшем – абсорбата). Конкретные значения концентраций абсорбата в условиях равновесия зависят от его природы, природы жидкого поглотителя (абсорбента), температуры и давления. Наиболее простой зависимостью, описывающей составы фаз в условиях равновесия при абсорбции (десорбции), является уравнение закона Генри. Однако для хорошо растворимых газов равновесные составы могут быть рассчитаны с достаточной точностью при применении закона Генри лишь при ничтожных содержаниях этих газов в разделяемых смесях, т. е. при образовании сильно разбавленных растворов [1].

Для определения равновесных составов фаз при абсорбции (десорбции) хорошо растворимых газов чаще всего используют справочные данные, полученные экспериментальным путем. Данные такого рода, как правило, представлены в табличном виде. Состав газовой фазы при этом обычно выражен значениями парциальных давлений абсорбата, а жидкой – значениями его массовой доли в абсорбенте при различных температурах. При практических расчетах, в том числе и применении вычислительной техники, такими данными пользоваться неудобно. В ходе вычислений, необходимых для построения линии равновесия абсорбера (десорбера), приходится многократно использовать двойную интерполяцию: по составу фазы и по температуре.

К абсорбатам, охарактеризованным выше, относятся NH₃ и SO₂ в случаях их взаимодейст-

вия с собственными водными растворами. Абсорбция NH₃ является очень распространенной стадией проведения различных технологических процессов. Для абсорбции SO₂ в основном применяются хемосорбенты, представляющие водные растворы. Поэтому и для расчетов абсорберов для поглощения SO₂ важно адекватное описание условия равновесия в системе SO₂ – вода.

Основная часть. Значение равновесных составов для системы NH₃ – вода были установлены экспериментально в начале XX в. Т. Шервуд в 1925 г. осуществил критический обзор экспериментальных данных, выделив из них наиболее достоверные [2]. Эти данные занесены в фундаментальные справочники [3–6]. Также Шервуд получил для системы NH₃ – вода эмпирическое уравнение [2]:

$$S = Kp^n + 1,27t - 83, \quad (1)$$

где S – масса NH₃, растворенного в условиях равновесия в 1000 кг воды, кг; K и n – коэффициенты; p – парциальное давление NH₃ над раствором, мм рт. ст.; t – температура, °С.

Значения коэффициентов K и n изменяются в пределах от 0,4 до 1,2 и от 0,5 до 0,8 соответственно в зависимости от температуры и представлены для диапазона температур от 0 до 60°С. Расчеты по уравнению (1) показали, что удовлетворительная сходимость расчетных данных с экспериментальными достигается лишь при 40°С. В иных случаях относительное отклонение расчетных величин от экспериментальных достигает 15% и более. При расчетах сложно адекватно подобрать коэффициенты K и n .

Ковальке, Хоуген и Ватсон [2] на основе термодинамических данных получили уравнение

$$\lg \frac{p}{m} = 7,58 - \frac{1924}{T}, \quad (2)$$

где m – количество NH_3 , растворенного в 1 кг воды, моль; T – температура (термодинамическая), К.

Уравнение (2) дает удовлетворительные результаты при температуре, близкой к 25°C , и при относительной массовой доле NH_3 в растворе не более $0,068$ кг/кг [2].

На основании данных Шервуда по равновесию системы NH_3 – вода Дэвисом построены номограммы [2]. Точность определения равновесных данных по номограммам примерно равна точности величин, получаемых по формуле (1).

Нами была осуществлена попытка получения более точных эмпирических формул для описания равновесия системы NH_3 – вода. При обработке справочных данных выявлено, что с целью минимизации погрешности следует использовать два уравнения: первое – для значений массовой доли NH_3 в водном растворе $x_a \leq 0,2$ кг NH_3 /кг раствора:

$$\bar{x}_a = [8830,79 - 3389,72 \ln T + 228,226 p_a^* + 3,25758(\ln T)^2 + 1,7643(\ln p_a^*)^2 - 44,63071 \ln T \cdot \ln p_a^*] \cdot 10^{-4}; \quad (3)$$

второе – для массовой доли NH_3 в водном растворе от $0,2$ до $0,5$ кг NH_3 /кг раствора:

$$\bar{x}_a = [8691,33 - 1602,25 \ln T + 5,714(\ln p_a^*)^2] \cdot 10^{-5}, \quad (4)$$

где p_a^* – парциальное давление NH_3 над раствором в условиях равновесия, Па.

С использованием зависимостей (3) и (4) нами проведены расчеты для всех значений равновесных парциальных давлений NH_3 над его водными растворами, представленными в справочнике [4]. Сравнение справочных и рассчитанных величин приведено в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Данные по равновесию системы NH_3 – вода при $t = 19,9^\circ\text{C}$

Парциальное давление NH_3 p_a^* , Па	Относительная массовая доля NH_3 в водном растворе x_a , кг NH_3 /кг воды	
	по справочнику [4]	расчет по (3) и (4)
3 653,03	0,0418	0,0418
6 106,16	0,0650	0,0656
6 132,83	0,0655	0,0658
7 492,72	0,0772	0,0777
10 745,78	0,1015	0,1026
11 505,72	0,1075	0,1078
22 144,85	0,1664	0,1664
28 744,30	0,1940	0,1939
40 316,68	0,2337	0,2330

Относительное отклонение расчетных величин от справочных в целом не превышает 5%, а при $x_a > 0,1$ кг NH_3 /кг раствора – 1,5%.

При этом среднеквадратичное отклонение составляет 0,3%.

Значения равновесных составов фаз для системы SO_2 – вода, представленные в фундаментальных справочниках [2–4, 6, 7], получены и обобщены исследователями в 20–50-х гг. прошлого века. Наиболее подробно в табличном виде они даны и проанализированы в справочнике [7]. Известные расчетные зависимости для описания равновесия системы SO_2 – вода мало пригодны для инженерных расчетов абсорбционно-десорбционных процессов. При обработке справочных значений из [4] и [7] нами получено следующее уравнение:

$$\bar{X}_{\text{SO}_2} = [(-3,63 \cdot 10^{-9} t^2 + 3,199 \cdot 10^{-7} t - 8,149 \cdot 10^{-6}) p_{\text{SO}_2}^* + 6,594 \cdot 10^{-4} t^2 - 7,164 \cdot 10^{-2} t + 2,399] p_{\text{SO}_2}^* \cdot 10^{-6}, \quad (5)$$

где \bar{X}_{SO_2} – относительная массовая доля SO_2 в водном растворе, кг SO_2 /кг воды; $p_{\text{SO}_2}^*$ – парциальное давление SO_2 над его водным раствором в условиях равновесия, Па.

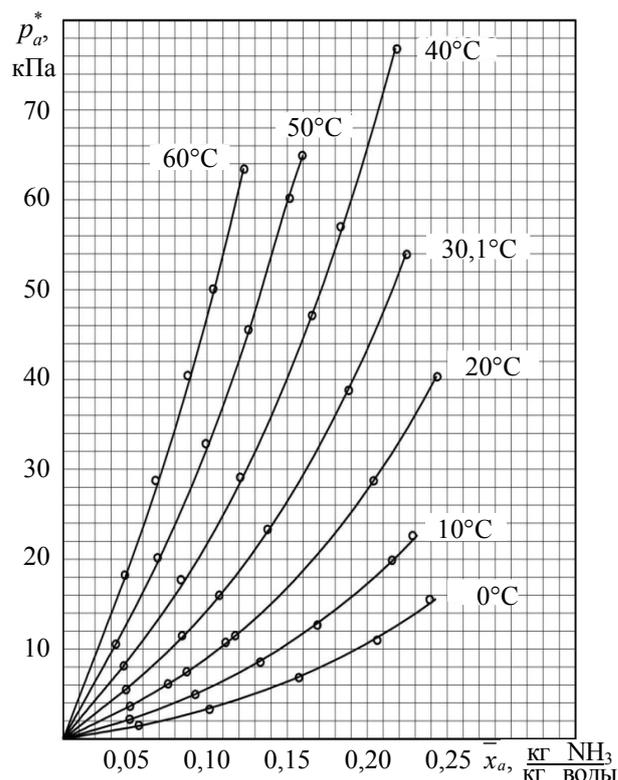


Рис. 1. Парциальное давление NH_3 над его водными растворами в условиях равновесия при различных температурах: — расчетные величины по уравнениям (3) и (4); ○ – справочные данные [4]

Сравнение расчетных и справочных величин, описывающих равновесие системы SO_2 – вода приведено в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2
Данные по равновесию системы
SO₂ – вода при t = 20°C

Парциальное давление SO ₂ p _{SO₂} , Па	Относительная массовая доля SO ₂ в водном растворе \bar{X}_{SO_2} , кг SO ₂ /кг воды	
	по данным [4, 7]	расчет по (5)
3 865,7	0,00497	0,004722
7 864,7	0,0099	0,009510
11 997,0	0,01477	0,014353
16 395,9	0,01902	0,019393
20 928,1	0,02438	0,024460
25 460,3	0,02912	0,029400
30 259,1	0,03381	0,034491
45 055,4	0,04761	0,049293
54 786,3	0,0566	0,058289
64 783,8	0,06542	0,066920
74 914,6	0,07407	0,075035

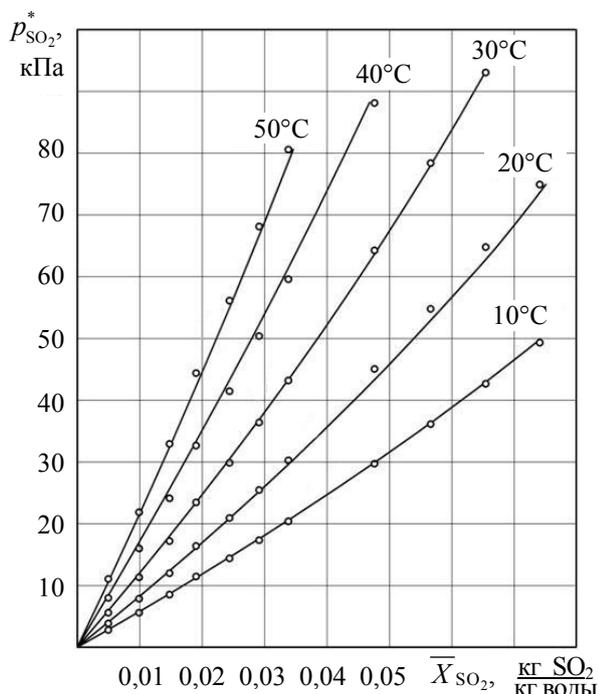


Рис. 2. Парциальное давление SO₂ над его водными растворами в условиях равновесия при различных температурах: — расчетные величины по уравнению (5) ○ – справочные данные [4, 7]

Максимально относительное отклонение расчетных значений от справочных отмечено в области $\bar{X}_{SO_2} < 0,02$ кг SO₂/кг воды. Оно составляет до 5,4%. Среднеквадратичное отклонение расчетных величин от справочных для всего массива данных равно 1,4%.

Заключение. Зависимости (3)–(5) для описания равновесия абсорбционно-десорбционных процессов в системах NH₃ – вода и SO₂ – вода существенно снижают трудоемкость расчетов по сравнению с применением данных в виде таблиц и номограмм. Кроме того, они адаптированы к современной системе единиц физических величин СИ. Формулы (3) и (4) дают значительно большую точность результатов, чем формулы (1) и (2), а также известные номограммы. Вследствие вышеизложенного зависимости (3)–(5) рекомендуются для инженерных расчетов абсорбционно-десорбционных процессов в системах NH₃ – вода и SO₂ – вода.

Литература

1. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
2. Мельник, Б. Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ: Графики и номограммы / Б. Д. Мельник. – М.: Химия, 1975. – 544 с.
3. Перри, Дж. Справочник инженера-химика / Дж. Перри; пер. с англ. – Л.: Химия, 1969. – Т. 1. – 640 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / под ред. С. А. Симоновой. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
5. Справочник азотчика / под ред. Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
6. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1966. – Т. 3. – 1072 с.
7. Справочник сернокислотчика / под ред. К. М. Малина. – М.: Химия, 1971. – 744 с.

Поступила 09.03.2012