ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 4, с. 536–538

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 661.183–66.074

# КИНЕТИКА ХЕМОСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА КОМПОЗИЦИОННЫМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

© 2019 г. Ю. А. Суворова[a,b,*], А. А. Тарова[a,b]

[a]ОАО Корпорация "Росхимзащита", Тамбов, Россия

[b]Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

*e-mail: syvorovaya@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2018 г.

Экспериментально исследована кинетика хемосорбции $CO_2$ композиционным поглотителем в замкнутом объеме при поддерживаемой объемной доле $CO_2$ в воздухе от 0.2 до 2.6%. Установлено, что процесс хемосорбции $CO_2$ композиционным поглотителем описывается уравнением Таммана. Для расчета процесса хемосорбции предложено кинетическое уравнение в виде зависимости степени превращения от скорости поглощения. Показано, что коэффициенты кинетического уравнения линейно зависят от объемной доли $CO_2$ в воздухе.

*Ключевые слова:* системы жизнеобеспечения, диоксид углерода, замкнутый объем, композиционный поглотитель, кинетика

**DOI:** 10.1134/S0044453719040265

В системах жизнеобеспечения человека для очистки воздуха от диоксида углерода $CO_2$ широко применяются химические поглотители на основе гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов, в частности, известковые химические поглотители на основе гидроксида кальция $Ca(OH)_2$. Системы очистки воздуха замкнутого объема с применением таких поглотителей могут быть организованы без затрат энергии на принудительную подачу воздуха в адсорбер. Для этого химический поглотитель в виде подвесных конструкций размещают в помещении. Для использования в таких системах разработан композиционный известковый поглотитель в виде листового материала толщиной около 1 мм, состоящий из гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, гидроксида калия KOH, воды и полимерного связующего [1].

При проектировании систем очистки воздуха необходимо учитывать кинетические закономерности процесса хемосорбции $CO_2$ химическим поглотителем. Взаимодействие $CO_2$ с известковыми химическими поглотителями представляет собой гетерогенный процесс контактирования газовой, жидкой и твердой фаз с протеканием химических реакций

$$2KOH(ж) + CO_2(г) \rightarrow K_2CO_3(ж) + H_2O(ж), \quad (1)$$

$$K_2CO_3(ж) + Ca(OH)_2(тв.) \rightarrow \rightarrow 2KOH(ж) + CaCO_3(тв.), \quad (2)$$

которые осуществляются на твердой поверхности поглотителя в пленке щелочного раствора [2, 3]. Схематично процесс можно представить в виде последовательных стадий: внешняя диффузия сорбтива через газовый пограничный слой к поверхностной пленке щелочного раствора; химическое взаимодействие сорбтива с ионами, имеющимися в поверхностной пленке щелочного раствора; продвижение зоны реакций вглубь хемосорбента, при этом образование слоя карбоната кальция на поверхности поглотителя затрудняет диффузию реагентов. Основой для кинетического анализа является в данном случае определение скорости процесса и дальнейший анализ зависимости этой величины от концентрации газообразных реагентов и продуктов.

Математическое описание процесс взаимодействия $CO_2$ с известковыми химическими поглотителями получил в работе [4]. В работе [1] кинетику хемосорбции $CO_2$ композиционного известкового поглотителя с полимерным связующим исследовали в аппарате проточного типа на образцах массой 3 г, при этом оценочным критерием сорбционной емкости являлся химический анализ образцов после испытаний. Данный метод дает достаточно высокую погрешность (около 10% при степени превращения менее 0.8, и до 20% при степени превращения более 0.8) и не отображает процессы, происходящие в замкнутом объеме без принудительной подачи воздуха в адсорбер.

Целью настоящей работы является исследование кинетики хемосорбции $CO_2$ композиционным поглотителем в замкнутом объеме и установ-

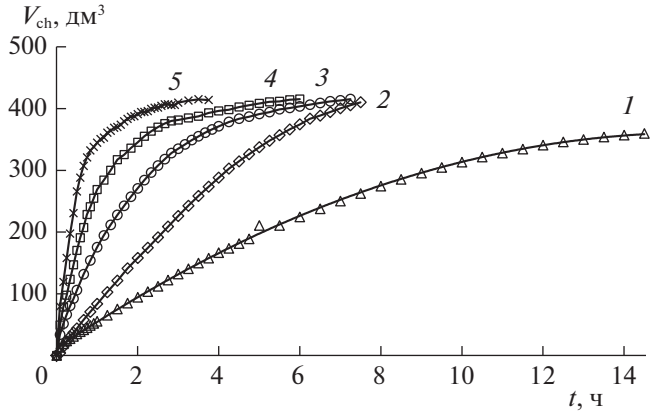


**Рис. 1.** Экспериментальные кривые хемосорбции при объемной доле $CO_2$ в камере: *1* – 0.2; *2* – 0.4; *3* – 1.0; *4* – 1.8; *5* – 2.6%.

ление кинетических закономерностей процесса для использования при расчете и проектировании изделий систем жизнеобеспечения человека.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили в испытательной замкнутой камере объемом 6 м$^3$ при поддерживаемой объемной доле $CO_2$ в воздухе – 0.2, 0.4, 1.0, 1.8, 2.6%; температуре воздуха в камере – 20°C; начальной относительной влажности воздуха – 70%. Выбор исследуемого диапазона объемной доли $CO_2$ определялся реальными условиями эксплуатации химического поглотителя. Поглотитель размещали в камере в виде “подвесных листов”, масса поглотителя составляла 2.5 кг. Значение объемной доли поддерживалось подачей в камеру $CO_2$. При проведении эксперимента осуществлялось перемешивание газовоздушной смеси в закрытой камере вентилятором с кратностью циркуляции 5 для выравнивания объемных долей $CO_2$ в камере. Замер объемной доли $CO_2$ осуществлялся в четырех точках, две из которых находились в зоне расположения листов поглотителя, две – в пустом объеме камеры. При этом отклонение значений объемной доли $CO_2$ в каждой точке от условий эксперимента зафиксировано не было. В связи с этим принято допущение, что камера представляет собой реактор идеального смешения.

По мере отработки поглотителя подача $CO_2$ в камеру уменьшалась. Испытания прекращали, когда подача $CO_2$ приближалась к нулю.

Во время испытаний фиксировали значения параметров воздуха в камере и показания приборов, после чего рассчитывали объем поглощенного $CO_2$ $V_{ch}$, дм$^3$, используя уравнение материального баланса

$$V_{ch} = v\left(\frac{\varphi^0 - \varphi^t}{100}\right) + V_e, \quad (3)$$

где $v$ – объем замкнутой камеры, дм$^3$; $\varphi^0$ – начальная объемная доля $CO_2$ в воздухе, %; $\varphi^t$ – объемная доля $CO_2$ в воздухе в конечный момент времени $t$, %; $V_e$ – объем поданного $CO_2$ в камеру, дм$^3$.

При постоянной поддерживаемой объемной доле $CO_2$ в воздухе разность $\varphi^0 - \varphi^t$ равна нулю, поэтому в данном случае слагаемое, содержащее эту разность, не учитывали.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены полученные экспериментальные кривые хемосорбции при различной объемной доле $CO_2$ в воздухе.

Для описания кинетики хемосорбции из ряда формальных зависимостей [5, 6] типа $\alpha = f(t)$, где $\alpha$ – степень превращения, было выбрано уравнение Таммана (4), которое с наименьшей погрешностью (не более 5%) описывает процесс кинетики хемосорбции диоксида углерода композиционным поглотителем:

$$\alpha = k_1 \ln t + C_1, \quad (4)$$

где $k_1$ и $C_1$ – коэффициенты уравнения (4); $t$ – время, мин.

Степень превращения $\alpha$ в данном случае определяли как долю прореагировавшего вещества в поглотителе:

$$\alpha = \frac{V_{ch}}{mV_r}, \quad (5)$$

где $m$ – масса поглотителя, $m$ = 2.5 кг; $V_r$ – объем $CO_2$, который поглотитель может теоретически хемосорбировать по химической реакции, $V_r$ = = 212 дм$^3$/кг.

Скорость хемосорбции $w$, дм$^3$/(мин кг) находили по формуле:

$$w = \frac{V_{ch}}{mt}, \quad (6)$$

Найденные значения скорости процесса хемосорбции аппроксимировали эмпирическими логарифмическими зависимостями:

$$w = k_2 \ln t + C_2, \quad (7)$$

где $k_2$ и $C_2$ – коэффициенты уравнения.

В таблице 1 приведены значения коэффициентов $k_1$, $C_1$ уравнения (4) и $k_2$, $C_2$ уравнения (7), рассчитанные по экспериментальным данным.

Для нахождения зависимости коэффициентов $k_1$, $C_1$, $k_2$, $C_2$ от объемной доли $CO_2$ в воздухе преобразовали уравнения (4) и (7):

$$w = a\alpha + b, \quad (8)$$

**Таблица 1.** Коэффициенты $k_1$, $C_1$ уравнения (4) и $k_2$, $C_2$ уравнения (7)

| φ, % | $k_1$ | $C_1$ | $k_2$ | $C_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0.2 | 0.28 | –0.95 | –0.09 | 0.54 |
| 0.4 | 0.27 | –0.84 | –0.13 | 0.82 |
| 1.0 | 0.22 | –0.57 | –0.39 | 2.28 |
| 1.8 | 0.17 | –0.22 | –0.71 | 3.90 |
| 2.6 | 0.14 | 0.07 | –1.58 | 8.01 |

где $a = \frac{k_2}{k_1}$ и $b = C_2 - \frac{C_1 k_2}{k_1}$.

Коэффициенты $a$ и $b$ уравнения (8) вычисляли, используя данные таблицы. Зависимость рассчитанных значений коэффициентов $a$ и $b$ от объемной доли $CO_2$ в воздухе представлена в виде графика на рис. 2. Как видно на графике, коэффициенты $a$ и $b$ линейно зависят от объемной доли $CO_2$ в воздухе, при этом:

$$a = -3.5\varphi, \tag{9}$$

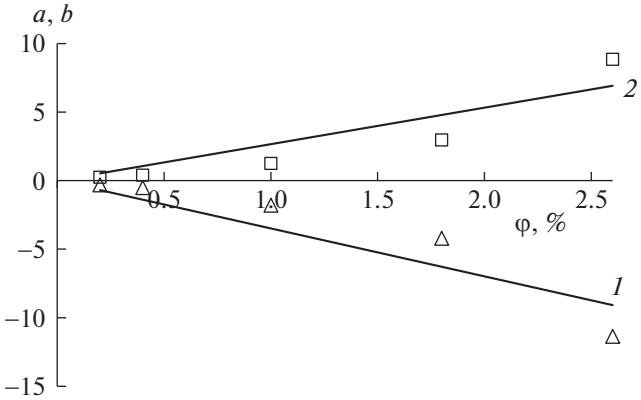


**Рис. 2.** Зависимости коэффициентов $a$ и $b$ уравнения (8) от объемной доли $CO_2$ в камере: *1* – *a*; *2* – *b*.

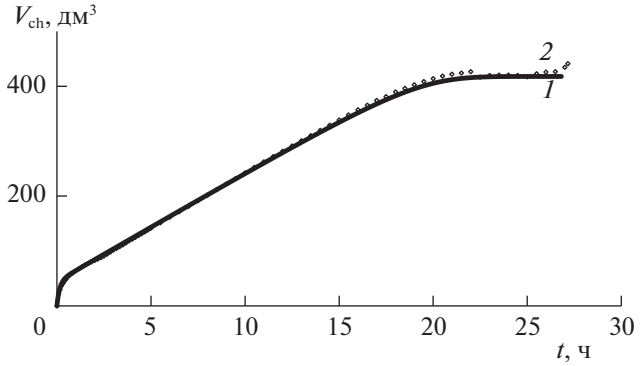


**Рис. 3.** Изменение объема поглощенного $CO_2$ во времени: *1* – расчетные значения; *2* – экспериментальные данные.

$$b = 2.7\varphi. \tag{10}$$

Для оценки применимости уравнений (8)–(10) к реальным условиям эксплуатации химического поглотителя рассчитана скорость хемосорбции при постоянной подаче $CO_2$ в замкнутый объем, что имитирует нахождение в камере одного человека. Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными, полученными при испытании химического поглотителя в камере объемом 6 м$^3$ при условиях: объемный расход $CO_2$, подаваемого в камеру – 20 дм$^3$/ч; температура воздуха в испытательной камере – 20°C; относительная влажность воздуха – 70%; начальная объемная доля $CO_2$ в камере – 0.8%.

Для расчета процесса хемосорбции использовали систему уравнений (11), включающую продифференцированное по времени уравнение (3) и полученные формальным анализом экспериментальных данных уравнения (8)–(10), в которых скорость процесса хемосорбции представляет собой функцию зависимости от степени превращения и объемной доли $CO_2$.

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \varphi^{t+1}}{\partial t} &= 100\left(\frac{1}{v}\frac{\partial V_e}{\partial t} + \frac{1}{100}\frac{\partial \varphi^t}{\partial t} - \frac{1}{v}\frac{\partial w}{\partial t}\right), \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= f(\alpha, \varphi). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Экспериментальные и расчетные интегральные кривые объема поглощенного $CO_2$ представлены на рис. 3. Отклонение расчетной интегральной кривой объема поглощенного $CO_2$ от экспериментальной составляет не более 3.5% на протяжении всего времени работы поглотителя, что говорит о применимости уравнений (8)–(10) для расчета процесса хемосорбции $CO_2$ композиционным поглотителем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Суворова Ю.А.* Композиционные поглотители диоксида углерода с полимерным связующим: аппаратурно-технологическое оформление производства и кинетика хемосорбции. Дис. ... канд. техн. наук. Тамбов: Ин-т, 2015. 212 с.
2. *Wang T.C.* 1982. Carbon dioxide scrubbing materials in life support systems. IN: The Characterization of Carbon Dioxide Absorbing Agents for Life Support Equipment. New York, ASME, 1982. P. 1–21.
3. *Данквертс П.В.* Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973. 296 с.
4. *Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин Б.В., Путин С.Б.* Известковые поглотители нового поколения. М.: Издательский дом “Спектр”, 2012. 136 с.
5. *Кутолин С.А.* Уравнения кинетики реакции в твердых телах. М.: Электроника, 1968. 102 с.
6. *Khawam A., Douglas R.* // J. Phys. Chem. B. 2006. № 110 (35). P. 17315.