

УДК 622.794.22

## ДИНАМИКА ПРОЦЕССА ТЕПЛОМАССОБМЕНА ПРИ ИНЖЕКТИРОВАНИИ ДИСПЕРГИРОВАННОГО АДсорбЕНТА В ПАРОГАЗОВЫЙ ПОТОК

© 2021 г. М. И. Шилиев<sup>а, \*</sup>, Е. М. Хромова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

\*e-mail: shmi2005@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

Проведено физико-математическое моделирование процесса адсорбции газовых компонентов на адсорбент, инжектируемый в паровоздушный поток в цилиндрической трубе и трубе Вентури. Проведены расчетные оценки адсорбции  $\text{CO}_2$  на алюмосиликат с масс-медианным размером частиц 50 мкм с использованием коэффициента фазового равновесия, найденного авторами в [1] методом сравнения расчетных и экспериментальных данных работы [2]. Проведен анализ процесса адсорбции в рассматриваемых условиях и сделаны практические выводы.

**Ключевые слова:** адсорбция, сухая газоочистка, диспергированный в газовый поток адсорбент, математическое моделирование

**DOI:** 10.31857/S0040357121030209

### ВВЕДЕНИЕ

В литературе, посвященной очистке промышленных и, в частности, дымовых газов от  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  широко обсуждается вопрос об эффективности и экономичности применения адсорбентов как в сухом, так и в суспензионном виде на основе использования летучей золы (fly ash), являющейся продуктом сжигания угольного топлива, в комбинации с гашеной известью ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). В [3] представлена схема мокрой газоочистки дымовых газов скруббером в системе тепловой электростанции с помощью подачи в скруббер суспензионного адсорбента. Далее исследуются физико-химические свойства таких адсорбентов (их структура, размер частиц, химический состав и пр.), различные способы их применения. В [4] доказывается преимущество введения (инжектирования) сухого адсорбента в газовый поток как более экономичного в сравнении с мокрыми способами его использования в скрубберах. В этой работе проводятся исследования удельной поверхности и удельного объема адсорбента, устанавливается их линейная связь между собой, определяются в статических условиях в суспензионном состоянии адсорбента эффективности извлечения  $\text{SO}_2$  из раствора в течение нескольких часов при различном весовом соотношении  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{fly ash}$ . Так, например, при экспозиции 16 часов при весовом соотношении 70/30 достиг-

нуто извлечение  $\text{SO}_2$  0.375 г на 1 г сорбента. Для этого сорбента удельная поверхность пор составила 42.4 м<sup>2</sup>/г сорбента. В работе [5] рассматривается проблема применения летучей золы в качестве сорбента для очистки загрязненных вод. Изучается извлечение  $\text{Zn}(\text{II})$  на два сорбента из летучей золы fly ash (FAI) из водного раствора. Рассматриваются кинетические модели, термодинамика процесса, различные модели изотерм адсорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина) в аспекте применимости к изучаемым процессам. Показано, для исследуемых образцов сорбента по  $\text{Zn}(\text{II})$  теплота сорбции изменяется от 0.86 до 3.35 кДж/моль, что представляет собой по сравнению с теплотой испарения—конденсации воды порядка 2500 кДж/кг незначительную величину, которой можно пренебречь в условиях парогазового потока.

В [2] обсуждается вопрос очистки дымовых газов тепловых электростанций, работающих на ископаемом топливе и вырабатывающих более 85% энергии для производственных и бытовых нужд населения планеты, от диоксида углерода  $\text{CO}_2$ , являющимся основным источником парниковых газов. Показано в результате анализа большого количества литературных данных, что использование различных адсорбентов на основе алюмосиликатов может быть весьма высокоэффективным по его извлечению из парогазового потока, выбрасываемого в атмосферу. Так, для

одного из образцов такого типа адсорбентов извлечение  $\text{CO}_2$  в зависимости от температуры ( $80\text{--}0^\circ\text{C}$ ) достигается соответственно пределах  $58.1\text{--}140.8$  мг  $\text{CO}_2/\text{г}$  адсорбента. В работе приведены результаты экспериментального исследования различных образцов летучей золы на основе алюмосиликатов (fly ash based aluminosilicates) при продувке адсорбента, помещенного в трубку,  $15\%$   $\text{CO}_2$ , сбалансированного азотом  $\text{N}_2$ , при температурах от  $30$  до  $75^\circ\text{C}$ . Получена эффективность извлечения  $\text{CO}_2$  от  $10.8$  до  $34.82$  мг  $\text{CO}_2/\text{г}$  адсорбента. При этом последняя величина получена при  $3\%$  водяных паров. Время продувки адсорбента в трубке составляла до  $20$  мин. Кроме этого, в этой работе сняты для различных образцов адсорбента изотермы  $\text{N}_2$ , одной из которых мы воспользуемся в настоящей работе.

В статье [6] рассматривается возможность извлечения  $\text{CO}_2$  из высокотемпературных ( $400\text{--}750^\circ\text{C}$ ) газовых выбросов тепловых станций и промышленных предприятий с помощью сухих адсорбентов, вводимых в поток, что невозможно осуществить при мокрой газоочистке. При таких высоких температурах эффективность извлечения  $\text{CO}_2$  достигнута порядка  $12.5\%$ . Рассмотрены вопросы регенерации сорбента. Развитие вопросов, затронутых в этой работе, в плоскости применения может быть перспективно осуществлено в направлении разработки технологий газоочистки при сжигании твердых бытовых отходов.

Работа [7] посвящена исследованию извлечения  $\text{NO}_x$  дымовых газов на адсорбент из частиц летучей золы. Представлены функции распределения по размерам частиц золы. Показано, что извлечение  $\text{NO}_x$  на такой сорбент при продувке в трубке достигается более  $20$  мг на  $1$  г сорбента за время экспозиции порядка  $4$  мин.

В [8] экспериментально изучались в специальном реакторе тенденции извлечения  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  с водяным паром в смеси из дымовых газов на адсорбент, приготовленный из угольной летучей золы, оксида кальция и сульфата кальция, и влияние на эти тенденции их концентраций в смеси.

В [9, 10] формулируется идея сухой очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  с помощью прямого инжектирования диспергированного адсорбента в газовый поток и обсуждаются преимущества такого способа в сравнение с мокрыми методами. В [9] приводятся результаты экспериментального исследования извлечения  $\text{SO}_2$  на адсорбент, представляющий собой смесь гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с летучей угольной золой в весовом соотношении  $1/3$ . Опыты осуществлялись в специальном реакторе — адсорбере. Условия их проведения и приготовления адсорбента и имитатора дымовых газов приводятся в предшествующих работах авторов [11–15]. Дополнительные сведения, относящиеся к теме исследования, приводятся в работах [16–18].

В [9] построена математическая модель, состоящая из двух нестационарных дифференциальных балансовых уравнений для газовой и твердой фазы, экспериментально найдены соотношения для источников членов для условий проведения опытов, получено удовлетворительное согласование с экспериментальными данными. Проводится анализ влияния влажности потока и его температуры на эффективность извлечения  $\text{SO}_2$  на данной адсорбент. Показано, что эффективность извлечения  $\text{SO}_2$  обеспечивается достаточно высокой  $90\text{--}80\%$  за период времени реакции в адсорбере до  $5\text{--}10$  мин соответственно. Из экспериментальных и теоретических зависимостей видно, что с увеличением температуры и влажности процесс адсорбции ухудшается, в то время как из других экспериментальных работ наблюдается как совпадающая, так и противоположная тенденция [2]. Это обстоятельство указывает на необходимость более тщательного системного как экспериментального, так и теоретического изучения этого вопроса.

В [10] обсуждается циклическая технология извлечения  $\text{CO}_2$  на адсорбент, приготовляемый на основе  $\text{CaO}$ . Сообщается, что даже при очень высоких температурах до  $920^\circ\text{C}$  извлечение  $\text{CO}_2$  достигается равным  $0.23$  г ( $\text{CO}_2$ )/г ( $\text{CaO}$ ) после  $30$  циклов прогонки газа через адсорбент.

Из анализа рассмотренных работ следует: 1) При определенных условиях взаимодействия кальцийсодержащих сухих адсорбентов с  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  последние могут извлекаться из парогазовых потоков достаточно эффективно и обеспечивать очистку дымовых газов от этих компонентов до санитарных норм выбросов в атмосферу. 2) Однако заявленный способ введения диспергированного адсорбента непосредственно в очищаемый газовый поток с помощью инжектирования в динамике никаким образом не рассматривался и не изучался. Это не дает возможности оценить термодинамические и конструктивные параметры реализации такого способа с тем, чтобы иметь все необходимые обоснования для разработки технологии этого способа сухой адсорбционной газоочистки.

Настоящая работа посвящена рассмотрению этой проблемы с помощью математического моделирования процесса абсорбции газовых компонентов, извлекаемых на сухой диспергированный адсорбент, инжектируемый непосредственно в парогазовый поток.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ДОПУЩЕНИЯ

Сформулируем систему дифференциальных уравнений, описывающих тепломассообмен частиц адсорбента с парогазовым потоком в цилиндрической трубе или в диффузоре трубы Вентури (ТВ). Будем считать, что размер частиц  $\delta_p$  в процессе их движения с потоком остается постоянным. При этом отвлечемся от полидисперсности

адсорбента и примем его монодисперсным с размерами частиц, равными масс-медианному размеру полидисперсного распределения. На входе в трубу или диффузор ТВ поток подаётся со следующими начальными параметрами: температурой парогазового потока —  $T_{00}$ , К; температурой частиц —  $T_{p0}$ , К; скоростью парогазового потока —  $U_0$ , м/с; расходной массовой концентрацией частиц —  $\mu_0$ , кг/кг; влагосодержанием —  $d_{w0}$ , кг (вод. пара)/кг (сух. части потока); газосодержанием целевого компонента ( $SO_2$ ,  $CO_2$ ) —  $d_{i0}$ , кг ( $SO_2$ ,  $CO_2$ )/кг (сух. части потока). Запишем уравнения сохранения в общем виде в стационарной одномерной постановке, что является достаточно обоснованным для пневмотранспортных условий движения пылегазового потока в трубах [19].

Уравнение движения частицы адсорбента переменной массы за счёт поглощения ей целевого компонента в пренебрежении силы тяжести в сравнении с инерционными силами

$$V_p \frac{dV_p}{dx} = R_c - \frac{V_p^2}{m_p} \frac{dm_p}{dx}, \quad (1)$$

$$V_p = V_{p0} \text{ при } x = 0,$$

где  $V_p$  — скорость движения частицы в направлении продольной (вдоль оси) координаты  $x$ ;  $R_c$  — сила аэродинамического сопротивления частицы адсорбента, приходящаяся на единицу ее массы:

$$R_c = -\xi \frac{V_p - U}{\tau_p}, \quad \tau_p = \frac{\rho_p' \delta_p^2}{18\eta}, \quad (2)$$

где  $\xi$  — относительный коэффициент аэродинамического сопротивления частицы адсорбента —  $\xi = \xi/\xi_c$ ,  $\xi_c = 24/Re_p$  — стоксовский коэффициент сопротивления частицы, примем

$$\xi = 1 + 0.197 Re_p^{0.63} + 2.6 \times 10^{-4} Re_p^{1.38}, \quad (3)$$

$$Re_p \leq 10^5,$$

$Re_p$  — число Рейнольдса обтекания частицы:

$$Re_p = \frac{|V_p - U| \delta_p \rho}{\eta}, \quad (4)$$

$\rho$ ,  $\eta$ ,  $U$  — плотность, динамическая вязкость, продольная скорость парогазового потока;  $m_p = \frac{\pi \delta_p^3}{6} \rho_p'$  —

текущая масса частицы,  $\rho_p'$  — текущая (с учетом сорбирования частицей целевого компонента и конденсации водяных паров) плотность частицы.

Плотность  $\rho$  парогазового потока является суммой парциальных плотностей его компонентов  $\rho_i$  — нереагирующего компонента, целевого и водяных паров:

$$\rho = \sum \rho_i. \quad (5)$$

Парциальные плотности  $\rho_i$  будем определять из уравнений состояний для идеальных газов:

$$\rho_i = \frac{P_i M_i}{RT}, \quad (6)$$

где  $P_i$  и  $M_i$  — парциальные давления и молекулярные массы  $i$ -х компонентов;  $R = 8.314 \times 10^3$  Дж/(кмоль К) — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура потока, К.

В соответствии с законом Дальтона

$$B = \sum P_i, \quad (7)$$

где  $B$  — барометрическое давление.

В свою очередь, изменение массы частицы адсорбента является суммой изменений ее массы за счет поглощения отдельных  $i$ -х компонентов, включая водяной пар:

$$\frac{dm_p}{d\tau} = \sum \frac{dm_{pi}}{d\tau} n_p. \quad (8)$$

Для каждого  $i$ -го компонента запишем уравнение неразрывности (сохранения массы) в полном виде:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \text{div}(\rho_i \bar{U}) = -\frac{dm_{pi}}{d\tau} n_p, \quad (9)$$

где  $\tau$  — время,  $n_p$  — счетная концентрация частиц адсорбента в потоке при их движении.

В стационарной одномерной постановке уравнение (9) примет следующий вид:

$$\frac{d(\rho_i U)}{dx} = -V_p \frac{dm_{pi}}{dx} n_p, \quad (10)$$

$$\rho_i = \rho_{i0}, \quad U = U_0 \text{ при } x = 0;$$

$$n_p = \frac{M_p}{\frac{\pi \delta_p^3}{6} \rho_m' V_p S_x}, \quad (11)$$

где  $M_p = \mu_0 G_0 = \mu_0 \rho_0 S_0 U_0$  — массовый расход адсорбента, кг/с;  $G_0$  — массовый расход парогазового потока на входе, кг/с;  $\rho_0$  и  $S_0$  — начальная плотность парогазового потока, кг/м<sup>3</sup>, и начальная площадь поперечного сечения канала (цилиндрической трубы, горловины ТВ);  $\rho_m'$  — плотность адсорбента с учетом пористости:  $\rho_m' = \rho_m (1 - \varepsilon)$ ,  $\rho_m$  — истинная плотность адсорбента,  $\varepsilon$  — порозность адсорбента,  $S_x$  — площадь текущего сечения канала.

Для цилиндрического канала  $S_x = S_0$ , для диффузора ТВ

$$S_x = \frac{\pi D_x^2}{4}, \quad D_x = D_0 + 2x \text{tg} \frac{\alpha}{2}, \quad (12)$$

**Таблица 1.** Изотерма N<sub>2</sub> на FAS-AMP-30 [2]

$P_{w,N_2}/P_{s,N_2}$	$g, \text{г}(\text{N}_2)/\text{г}(\text{сорбента})$
0.1	0.020
0.2	0.025
0.3	0.03
0.5	0.036
0.6	0.039
0.7	0.043
0.8	0.052
0.9	0.07

где  $D_x$  – текущий диаметр диффузора ТВ,  $\alpha$  – угол расширения диффузора ( $\alpha = 6^\circ - 7^\circ$ ),  $D_0$  – диаметр горловины ТВ.

Скорость парогазового потока будем вычислять по скорости нейтрального компонента (например, сухого воздуха):

$$U = U_0 \frac{\rho_{g0}}{\rho_g} \left( \frac{D_0}{D_x} \right)^2, \quad (13)$$

где  $\rho_{g0}$  – парциальная плотность нейтрального компонента на входе:

$$\rho_0 = \rho_{g0} + \sum \rho_{i0}. \quad (14)$$

Для нейтрального компонента уравнение неразрывности имеет вид в одномерной стационарной постановке:

$$\frac{d(\rho_g U)}{dx} = 0, \quad \rho_g = \rho_{g0}, \quad U = U_0 \quad \text{при} \quad x = 0. \quad (15)$$

Уравнение массообмена частицы с  $i$ -м реагирующим компонентом запишем в виде

$$\frac{dm_{pi}}{d\tau} = -\beta_i \pi \delta_p^2 (\rho_{wi} - \rho_i), \quad (16)$$

или в стационарной одномерной постановке

$$V_p \frac{dm_{pi}}{dx} = -\beta_i \pi \delta_p^2 (\rho_{wi} - \rho_i), \quad m_{pi} = m_{p0},$$

$$V_p = V_{p0} \quad \text{при} \quad x = 0; \quad m_{p0} = \frac{\pi \delta_{p0}^3}{6} \rho_m (1 - \epsilon), \quad (17)$$

$$\delta_p = \delta_{p0} = \text{const.}$$

В (17)  $\beta_i$  – коэффициент массоотдачи, м/с.

При этом парциальное давление у поверхности частицы  $\rho_{wi}$  определяется по температуре насыщения, равной температуре частицы  $T_p$ :

$$\rho_{wi} = \frac{P_{wi} M_i}{RT_p}, \quad (18)$$

где  $P_{wi}$  – парциальное давление у поверхности частицы,  $T_p$  – температура адсорбента.  $P_{wi}$  будем вычислять по экспериментальной изотерме Ленгмюра для адсорбата на конкретный адсорбент:

$$\frac{P_{wi}}{P_{si}} = k \frac{bg_i}{1 + bg_i}, \quad (19)$$

где  $k$  и  $b$  – константы, определяются по опытным данным аппроксимацией изотермы вида (19);  $g_i$  – концентрация адсорбата в адсорбенте (опытные данные), кг/кг. В последующем для азота N<sub>2</sub> примем  $P_{si} = 770$  мм рт. ст. = 104720 Па.

Для изучения структуры частиц адсорбента – удельной поверхности пор, их удельного объёма, приходящихся на 1 г адсорбента – определяют изотерму адсорбции N<sub>2</sub> как нейтрального (нераагирующего) компонента. Такие изотермы в выше цитируемых работах для ряда адсорбентов приведены. Непосредственно для SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> таких изотерм при изучении адсорбции этих компонентов в этих работах не представлено. Поэтому в дальнейшем будем исходить из линейной закономерности поведения изотермы адсорбции N<sub>2</sub> на конкретный адсорбент при невысоких концентрациях адсорбата, поименованный как FAS-AMP-30 – летучая зола на основе алюмосиликатов (fly ash based aluminosilicates) со следующим процентным элементным содержанием: SiO<sub>2</sub> – 62.27; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30.96; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.25; TiO<sub>2</sub> – 1.67; CaO – 3.02; Na<sub>2</sub>O – 0.12; K<sub>2</sub>O – 0.41; LOI – 0.29. Эту изотерму представим в виде табличных данных (табл. 1 [2]).

Используя изотерму для N<sub>2</sub> оценим работоспособность модели и сделаем оценочные расчеты адсорбции CO<sub>2</sub> на FAS-AMP-30 с использованием коэффициентов фазового равновесия, установленных в [1].

Для паров воды на границе раздела фаз будем использовать известную аппроксимацию [20]:

$$P_w = P_{кр} \exp \left[ A_1 \ln \left( \frac{T_p}{T_{кр}} \right) + A_2 f_2 \right], \quad (20)$$

где

$$f_1 = \left( \frac{T_p}{T_{кр}} - 1 \right) \left[ \frac{\left( \frac{T_p}{T_{кр}} + 1 \right)^2}{5} + 0.5 \right],$$

$$f_2 = \frac{4 \left( \frac{T_p}{T_{кр}} - 1 \right)}{\frac{T_p}{T_{кр}}} + f_1 - 5.3 \ln \left( \frac{T_p}{T_{кр}} \right),$$

$$t_{кр} = 374.1^\circ\text{C}, \quad P_{кр} = 221.29 \times 10^5 \text{ Па},$$

$$A_1 = 7.5480, \quad A_2 = 2.7870.$$

Порозность частиц определим через экспериментальные данные для конкретного адсорбента:

$$\varepsilon = \frac{10^{-3} \nu_1 \rho_m}{1 + 10^{-3} \nu_1 \rho_m}, \quad (21)$$

где  $\nu_1$  – удельный объем пор в частицах адсорбента,  $\text{см}^3/\text{г}$ .

В (2)

$$\rho'_p = \frac{6m_p}{\pi\delta_p^3}, \quad (22)$$

где  $m_p$  – вычисляется из уравнений массообмена при условии (8).

В (16)  $\beta_i$  будем рассчитывать по тем же формулам для сферических частиц, полагая что процесс массообмена между частицей адсорбента и потоком в основном лимитируется эмпирической изотермой Ленгмюра при определении  $P_{wi}$ :

$$\beta_i = \text{Nu}_i \frac{D_i}{\delta_p}, \quad \text{Nu}_i = 2(1 + 0.276 \text{Re}_p^{0.5} \text{Sc}_i^{0.33}) K_c, \quad (23)$$

$$K_c = \frac{P_{wi} + P_i}{2B}, \quad \text{Sc}_i = \frac{\eta}{\rho D_i}, \quad (24)$$

где коэффициент диффузии определяется по формуле

$$D_i = D_{i0} \frac{B}{B_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.75}, \quad B_0 = 0.1 \text{ МПа}, \quad (25)$$

$$T_0 = 273 \text{ К} [21].$$

В (23)  $K_c$  – поправка на стефановский поток.

Для азота ( $\text{N}_2$ )  $D_{i0} = 13.2 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ; для паров воды ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $D_{i0} = 22.0 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  при диффузии этих компонентов в воздухе.

Уравнение теплообмена парогазового потока с частицами адсорбента (для определения температуры парогазового потока) запишем в виде

$$\rho U \frac{d[c(T - T_0)]}{dx} = \alpha_p \pi \delta_p^2 (T_p - T) n_p, \quad (26)$$

где теплоемкость парогазового потока будем вычислять из соотношения

$$c = \frac{\sum c_i \rho_i}{\rho}, \quad (27)$$

$c_i$  – теплоемкость  $i$ -х газовых компонентов,  $\text{кДж}/(\text{кг К})$ .

Коэффициент теплоотдачи будем аналогично рассчитывать как и для сферических частиц по формуле Дрейка:

$$\text{Nu}_p = \frac{\alpha_p \delta_p}{\lambda} = 2 + 0.459 \text{Re}_p^{0.55} \text{Pr}^{0.33}, \quad \text{Pr} = \frac{\eta c}{\lambda}, \quad (28)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности парогазового потока,  $\text{Вт}/(\text{м К})$ .

Приближенно для мелких частиц адсорбента можно принять

$$\text{Nu}_i = \text{Nu}_p = 2, \quad (29)$$

а также  $\text{Sc}_i = \text{Pr} \approx 1$ . Коэффициенты  $\eta$  и  $\lambda$  будем вычислять как для воздуха.

Для определения температуры частиц адсорбента запишем уравнение их теплообмена с парогазовым потоком:

$$V_p \frac{d(c_m m_p T_p)}{dx} = -\alpha_p \pi \delta_p^2 (T_p - T) + \sum r_i \frac{dm_{pi}}{dx} V_p, \quad (30)$$

$$T_p = T_{p0} \quad \text{при} \quad x = 0,$$

где  $c_m$  – удельная теплоемкость частицы адсорбента с поглощенными его газовыми компонентами и парами воды,  $\text{кДж}/(\text{кг К})$ ,  $r_i$  – удельные теплоты фазовых переходов – испарения–конденсации воды, адсорбции–десорбции газовых компонентов,  $\text{кДж}/\text{кг}$ . Для паров воды примем  $r_i = 2500 \text{ кДж}/\text{кг}$ , для адсорбента (без химических реакций) эта величина в сравнении с  $r_i$  для водяных паров имеет несравнимо малое значение (в большинстве случаев этой величиной пренебрегают).

Для алюмосиликата FAS-AMP-30 по справочным данным для расчетов примем  $\rho_m = 3000 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $c_m = 785 \text{ Дж}/(\text{кг К})$ . Для азота  $\text{N}_2$   $c_i = 1.0 \text{ кДж}/(\text{кг К})$  (как для воздуха).

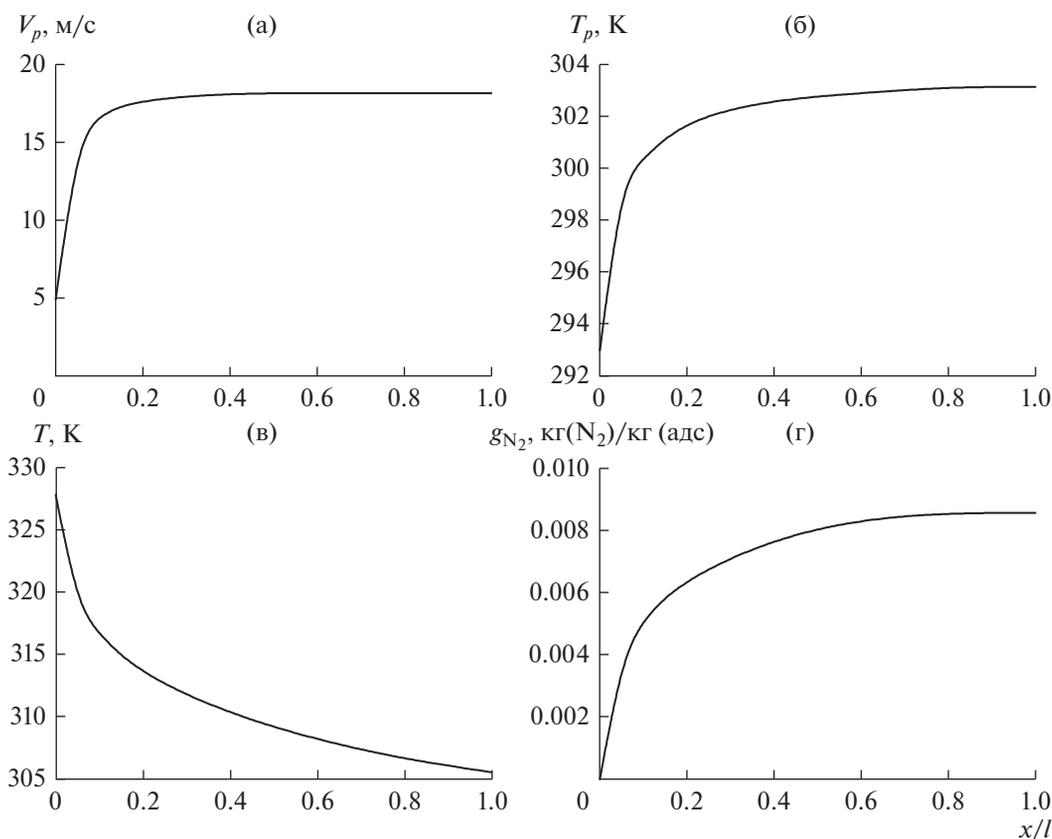
Эффективность извлечения целевого газового компонента будем вычислять по формуле

$$\eta_i = 1 - \frac{(\rho_i U S_x)_l}{\rho_{i0} U_0 S_0}, \quad (31)$$

где  $l$  – длина цилиндрической трубы или диффузора ТВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты будем проводить в условиях снятия изотермы  $\text{N}_2$  на адсорбент FAS-AMP-30:  $T_{p0} = 293 \text{ К}$ ,  $T_{00} = 328 \text{ К}$ ,  $\delta_p = 50 \text{ мкм}$ ,  $\rho_{i0}(\text{N}_2) = 0.15 \text{ кг}(\text{N}_2)/\text{кг сух. возд.}$ ,  $\rho_{i0}(\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \text{ кг}(\text{H}_2\text{O})/\text{кг сух. возд.}$ . Молекулярные массы компонентов:  $M_{\text{возд.}} = 29 \text{ кг}/\text{кмоль}$ ,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ кг}/\text{кмоль}$ ,  $M_{\text{N}_2} = 28 \text{ кг}/\text{кмоль}$ ,  $\nu_1 = 0.2070041 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{\text{уд}} = 91.3743 \text{ м}^2/\text{г} [2]$ , для этих



**Рис. 1.** Результаты расчета адсорбции  $N_2$  на адсорбент FAS-AMP-30 в круглой трубе (параметры расчета в тексте статьи),  $\eta_{N_2} = 3.16\%$ .

условий примем  $\epsilon = 0.383$  (почти как для плотной упаковки шаров).

При аппроксимации изотермы  $N_2$  на адсорбент FAS-AMP-30, как покажут последующие расчеты, концентрация адсорбируемого  $N_2$  в адсорбенте составляет менее  $0.01 \text{ кг } (N_2)/\text{кг адс}$ . Это обстоятельство позволяет изотерму (19) в области малых концентраций аппроксимировать линейной зависимостью в виде закона Генри:

$$P_{w,N_2} = P_{S,N_2} k g_{N_2}, \quad (32)$$

где  $k \approx 13.53$  в соответствии с табл. 1 довольно в широком диапазоне концентраций  $g_{wg}$  до  $0.1$  [1].

Расчеты проводились методом Рунге–Кутты с точностью  $10^{-6}$ .

На рис. 1 представлены результаты расчета параметров частиц адсорбента и парогазового потока вдоль цилиндрической трубы длиной  $l = 1 \text{ м}$ , диаметром  $D = 0.04 \text{ м}$  при  $\mu_0 = 0.5 \text{ кг/кг}$  парогазового потока при выше приведенных параметрах и  $U_0 = 20 \text{ м/с}$ ,  $V_{p0} = 4 \text{ м/с}$ . Эффективность извлечения  $N_2$  оказалась равной  $\eta_{N_2} = 3.16\%$ .

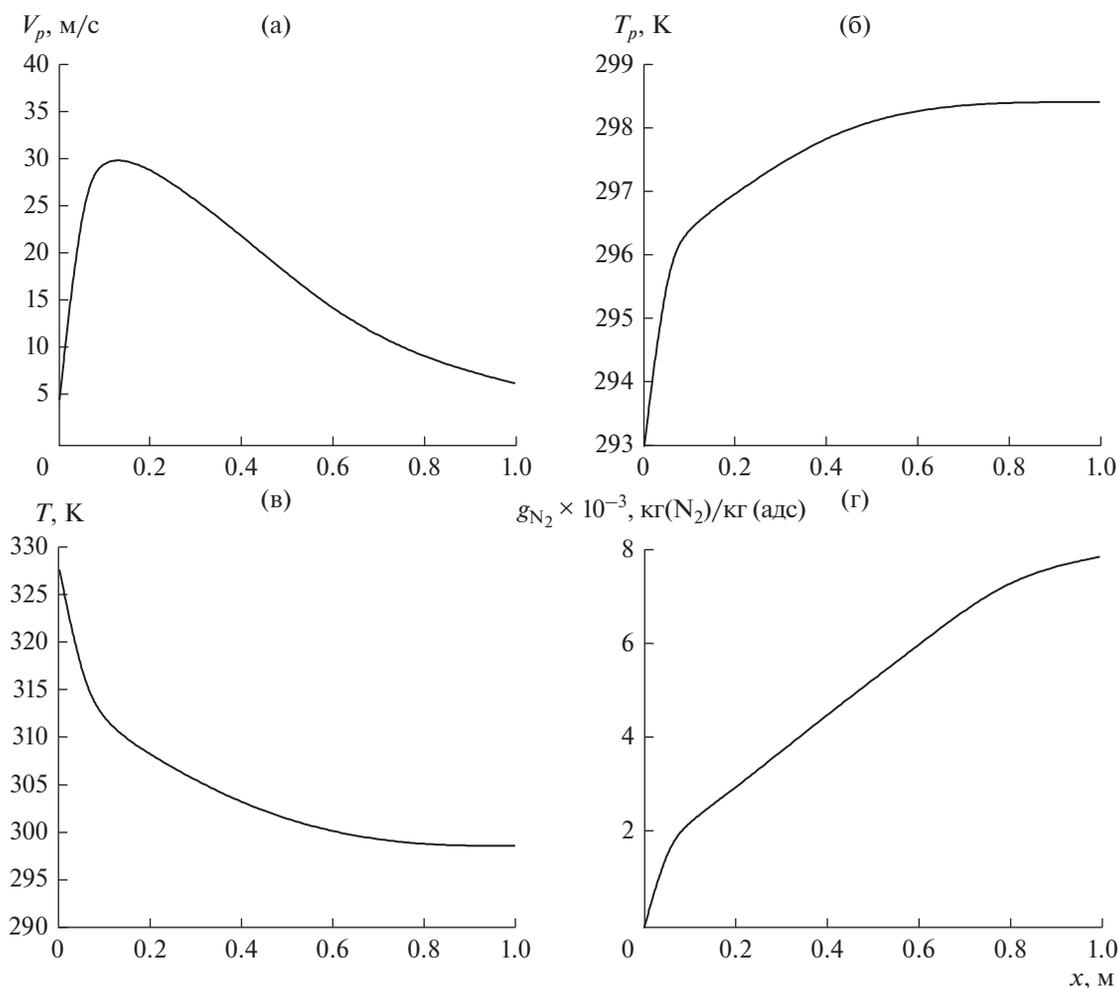
Аналогичный расчет проведен для адсорбции  $N_2$  на капли диспергированной воды тех же раз-

меров в соответственных первом расчету условиях на основе данных по коэффициентам фазового равновесия  $N_2$  на воду [21] с использованием модели авторов [22]. Получена эффективность  $\eta = 6.4 \times 10^{-4}\%$ , ничтожно малая величина, как и должно быть, иначе бы весь азот вымыло дождем из воздуха атмосферы.

Если сопоставить коэффициент фазового равновесия Генри для  $N_2$  и  $H_2O$  с соответствующим коэффициентом для  $N_2$  и FAS-AMP-30, то первый будет в  $10^4$  раз большим второго.

На рис. 2 приведены результаты расчета параметров частиц адсорбента и парогазового потока вдоль диффузора ТВ длиной  $l = 0.4 \text{ м}$ , диаметром горловины  $D_0 = 0.02 \text{ м}$ , углом расширения  $\alpha = 6^\circ$  при  $\mu_0 = 2 \text{ кг адс./кг}$  парогазового потока, скорости в горловине ТВ  $U_0 = 60 \text{ м/с}$ ,  $\delta = 50 \text{ мкм}$ ,  $V_{p0} = 4 \text{ м/с}$ ,  $T_{p0} = 293 \text{ К}$ ,  $T_{00} = 328 \text{ К}$ ,  $d_{w0} = 0.03$ ,  $d_{w2} = 0.15$ . На длине  $l = 0.4 \text{ м}$  достигнута эффективность  $\eta = 12.2\%$ . Как видно из рисунка, процесс адсорбции  $N_2$  далеко не завершается на заданной длине диффузора  $l = 0.4 \text{ м}$ .

На рис. 3 приведены результаты расчета адсорбции  $CO_2$  в круглой трубе диаметром  $0.04 \text{ м}$

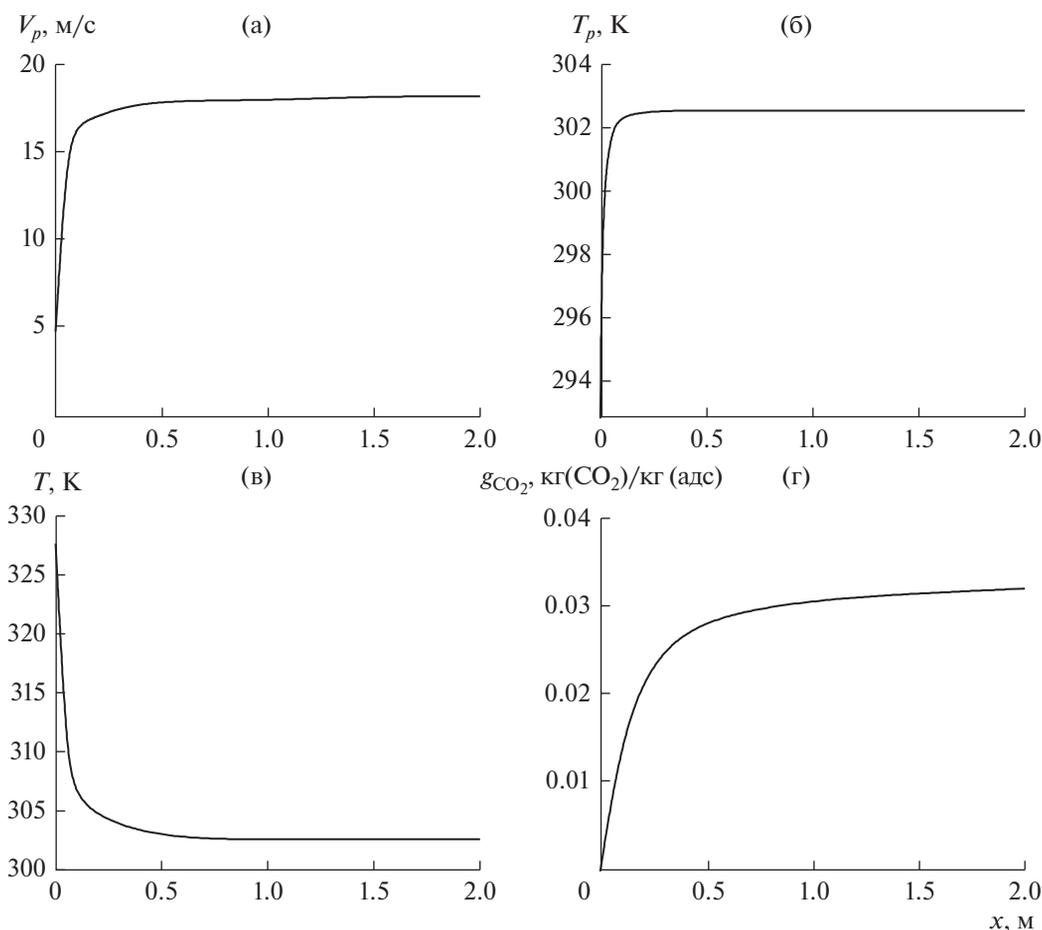


**Рис. 2.** Результаты расчета адсорбции  $N_2$  на адсорбент FAS-AMP-30 в трубе Вентури (параметры расчета в тексте статьи),  $\eta = 12.2\%$ .

при параметрах:  $\mu_0 = 2$  кг (адс.)/кг (парогазового потока);  $\delta_p = 50$  мкм;  $V_{p0} = 4$  м/с;  $U_0 = 20$  м/с;  $T_{00} = 328$  К ( $55^\circ\text{C}$ );  $T_{p0} = 293$  К ( $20^\circ\text{C}$ ). Коэффициенты фазовых равновесий для  $\text{CO}_2$  на данный адсорбент в зависимости от температуры были установлены в работе [1] и использованы в настоящем расчете. Так, коэффициент Генри (отнесенный к массовой концентрации)  $m_{pc,\text{CO}_2} = 0.5 \times 10^6$  Па для температуры парогазовой смеси  $55^\circ\text{C}$ . Парциальные плотности компонентов парогазовой смеси задавались следующими (так же как и в работе [1]):  $\rho_{\text{CO}_2,0} = 0.2445$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{H}_2\text{O},0} = 0.02$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{N}_2,0} = 0.82$  кг/м<sup>3</sup>. Так что плотность смеси на входе была равной  $\rho_0 = 1.0845$  кг/м<sup>3</sup>. Из рис. 3 видно, что полное насыщение адсорбента при данных условиях достигается на длине трубы 2 м и соответствует концентрации 0.03 г ( $\text{CO}_2$ )/г (адс.). При этом эффективность извлечения  $\text{CO}_2$  из потока парогазовой смеси обеспечивается пре-

дельной и равной  $\eta_{\text{CO}_2} = 25\%$ . При  $l = 0.4$  м  $\eta_{\text{CO}_2} = 20.6\%$ , при  $l = 0.8$  м  $\eta_{\text{CO}_2} = 23.8\%$ , при  $l = 1.5$  м  $\eta_{\text{CO}_2} = 24.9\%$ .

Аналогичные расчеты при тех же параметрах проведены для модельной трубы Вентури (ТВ) с диаметром горловины  $d_T = 0.02$  м и углом расширения диффузора  $\alpha = 6^\circ$ , результаты представлены на рис. 4. Начальная скорость парогазового потока в горловине ТВ задавалась равной  $U_0 = 60$  м/с, начальная скорость частицы адсорбента  $V_{p0} = 4$  м/с. Как видно из рис. 4, полное насыщение адсорбента компонентом  $\text{CO}_2$  достигается на длине 0.8 м и соответствует той же предельной концентрации  $\text{CO}_2$  в адсорбенте 0.03 кг ( $\text{CO}_2$ )/кг (адс.) при эффективности извлечения  $\text{CO}_2$  из парогазовой смеси равной 27%. На длине диффузора  $l = 0.4$  м  $\eta_{\text{CO}_2} = 23\%$ . Из результатов расчета следует, что полное завершение процесса адсорбции в ТВ при данных условиях происходит на длине  $x/d_T = 40$  и



**Рис. 3.** Результаты расчета адсорбции CO<sub>2</sub> в круглой трубе: (а) – скорость частиц адсорбента; (б) – температура частиц адсорбента; (в) – температура парогазового потока; (г) – концентрация CO<sub>2</sub> в адсорбенте.

значительно превышает рекомендуемую в [21]  $x/d_T = 10-15$ .

Следует отметить, что в круглой трубе эффективность  $\eta_{CO_2}$  получена равной 25% при концентрации адсорбента на входе  $\mu_0 = 2$ , при меньших  $\mu_0$  эффективность будет пропорционально меньшей. Величина  $\mu_0 = 2$  практически соответствует условиям взвешенного трубопроводного пневмотранспорта, требующим скоростей движения в трубе не менее 20 м/с с тем, чтобы не происходило завала адсорбента и его выпадения на дно трубопровода при горизонтальном его расположении. Процесс адсорбции можно осуществлять во взвешенном кипящем слое адсорбента более эффективно. Для расчета такого процесса надо в уравнение (1) добавить правую часть силу тяжести и учесть специфические закономерности динамики такого слоя, такие как эффекты влияния высокой концентрации частиц адсорбента на гидравлическое сопротивление и тепломассообмен в потоке. Это должно представлять собой предмет самостоятельного исследования.

Расчёты, проведенные при  $Nu_i = Nu_p = 2$  во всех случаях дали практически те же результаты, что и с использованием формул (23) и (28).

Проведены расчеты адсорбирования N<sub>2</sub> в ТВ по параметрам рис. 2 при  $T_{00} = 373$  К (100°C) и тех же остальных параметрах и том же коэффициенте фазового равновесия. Получена эффективность чуть меньшая –  $\eta = 11.7\%$ . Однако здесь не учтена за неимением экспериментальной информации зависимость коэффициента фазового равновесия от температуры, что должно быть предметом специальных исследований. Расчеты при повышенном влагосодержании  $\rho_{id}(H_2O) = 0.13$  кг/м<sup>3</sup> вместо 0.03 и всех остальных тех же параметрах рис. 2 дали эффективность извлечения N<sub>2</sub> на адсорбент  $\eta = 15.1\%$ . Обе тенденции противоположны экспериментальным данным [9]. Однако из работы [2] следует, что присутствие водяного пара в потоке повышает эффективность адсорбирования.

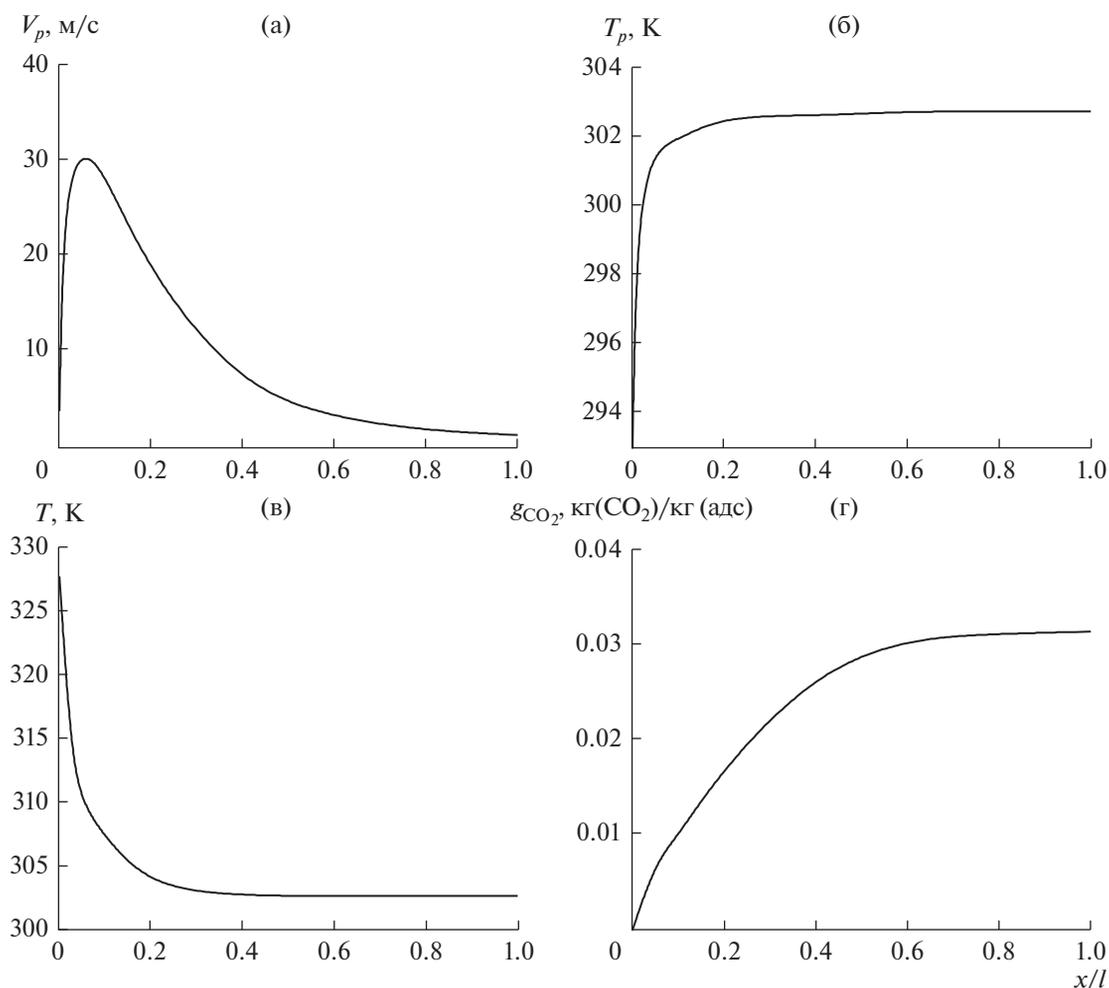


Рис. 4. Результаты расчета адсорбции  $\text{CO}_2$  в трубе Вентури (обозначения параметров те же, что и на рис. 3).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулирована физико-математическая модель процесса адсорбции газовых компонентов на сухой диспергированный адсорбент, инжектируемый непосредственно в очищаемой парогазовой поток. Результаты расчетов показали, что на алюмосиликатный адсорбент на основе летучей золы в смеси с гашеной известью может быть достигнута эффективность очистки дымовых газов от  $\text{CO}_2$  при его введении в поток в диспергированном состоянии до 30% при размере частиц адсорбента менее 50 мкм на пути движения такого потока в круглой трубе до 2 м. В трубе Вентури эффективность может быть достигнута более высокой и на меньших длинах диффузора. Математическая модель позволяет рассчитать оптимальные параметры процесса адсорбции как в круглой трубе, так и в ТВ и их габариты при максимально возможной эффективности извлечения целевого компонента из потока.

Определение коэффициентов фазового равновесия для конкретных пар адсорбент–адсорбат в зависимости от температуры может быть осуществлен экспериментально с использованием предложенной модели в рамках решения обратной задачи [23].

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$B$	барометрическое давление, Па
$c_i$	теплоемкость $i$ -х газовых компонентов, кДж/(кг К)
$c_m$	удельная теплоемкость частицы адсорбента с поглощенными его газовыми компонентами и парами воды, кДж/(кг К)
$D_0$	диаметр горловины ТВ, м
$D_x$	текущий диаметр диффузора ТВ, м
$d_{i0}$	газосодержание целевого компонента ( $\text{SO}_2$ , $\text{CO}_2$ ), кг ( $\text{SO}_2$ , $\text{CO}_2$ )/кг (сух. части потока)

$d_{w0}$	влажносодержание, кг (вод. пара)/кг (сух. части потока)	$\lambda$	коэффициент теплопроводности парогазового потока, Вт/(м К)
$G_0$	массовый расход парогазового потока на входе, кг/с	$\mu_0$	расходная массовая концентрация частиц, кг/кг
$g_i$	концентрация адсорбата в адсорбенте, кг/кг	$\rho'_m$	плотность адсорбента с учетом пористости, кг/м <sup>3</sup>
$l$	длина цилиндрической трубы или диффузора ТВ	$\rho'_p$	текущая (с учетом сорбирования частицей целевого компонента и конденсации водяных паров) плотность частицы, кг/м <sup>3</sup>
$M_i$	молекулярные массы $i$ -х компонентов, кг/кмоль	$\rho$	плотность парогазового потока, кг/м <sup>3</sup>
$M_p$	массовый расход адсорбента, кг/с	$\rho_0$	начальная плотность парогазового потока, кг/м <sup>3</sup>
$m_p$	текущая масса частицы, кг	$\rho_{g0}$	парциальная плотность нейтрального компонента на входе, кг/м <sup>3</sup>
$m_{pc,CO_2}$	коэффициент фазового равновесия Генри CO <sub>2</sub> , отнесенный к массовой концентрации в адсорбенте, Па	$\rho_m$	истинная плотность адсорбента, кг/м <sup>3</sup>
$n_p$	счетная концентрация частиц адсорбента в потоке при их движении	$\rho_{wi}$	парциальное давление $i$ -го компонента у поверхности частицы, кг/м <sup>3</sup>
$P_i$	парциальные давления $i$ -х компонентов, Па	$\xi$	относительный коэффициент аэродинамического сопротивления частицы адсорбента
$P_{wi}$	парциальное давление у поверхности частицы, Па	$\tau$	время, с
$R_c$	сила аэродинамического сопротивления частицы адсорбента, приходящаяся на единицу ее массы, м/с <sup>2</sup>	$\nu_1$	удельный объем пор в частицах адсорбента, см <sup>3</sup> /г
$R$	универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль К)	$Re_p$	число Рейнольдса обтекания частицы
$r_i$	удельные теплоты фазовых переходов – испарения–конденсации воды, адсорбции–десорбции газовых компонентов, кДж/кг		
$S_0$	начальная площадь поперечного сечения канала (цилиндрической трубы, горловины ТВ), м <sup>2</sup>		
$S_x$	площадь текущего сечения канала, м <sup>2</sup>		
$T$	текущая температура потока, К		
$T_{00}$	начальная температура парогазового потока, К		
$T_p$	текущая температура адсорбента, К		
$T_{p0}$	начальная температура частиц, К		
$U$	текущая продольная скорость парогазового потока, м/с		
$U_0$	начальная скорость парогазового потока, м/с		
$V_p$	скорость движения частицы в направлении продольной координаты, м/с		
$V_{p0}$	начальная скорость частицы, м/с		
$\alpha$	угол расширения диффузора, град		
$\beta_i$	коэффициент массоотдачи, м/с		
$\delta_p$	размер частиц, м		
$\varepsilon$	порозность адсорбента		
$\eta$	динамическая вязкость парогазового потока, Па с		

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляев М.И., Хромова Е.М. Моделирование процесса адсорбции CO<sub>2</sub> из дымовых газов ТЭС в насадочной колонне // Материалы XVIII Международной научной конференции “Качество внутреннего воздуха и окружающей среды”. М., 2020. С. 13.
2. Kumar V., Labhsetwar N., Meshram S., Rayalu S. Functionalized fly ash based aluminosilicates for capture of carbon dioxide // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 4854.
3. Rashidi N.A., Yusup S. An overview on the potential of coal-based bottom ash as low-cost adsorbents // ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. <https://doi.org/10.1021/acsuschemeng.5b01437>
4. Lin R.-B., Shih S.-M., Liu C.-F. Structural properties and reactivities of Ca(OH)<sub>2</sub>/Fly Ash Sorbents for flue gas desulfurization // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 1350.
5. Adamczuk A., Kolodynska D. Utilization of fly ashes from the coal burding processes to produce effective low-cost sorbents // Energy Fuels. 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02921>
6. Sanna A., Maroto-Valer M. CO<sub>2</sub> capture at high temperature using fly ash-derived sodium silicates // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b047-80>
7. Lu G.-Q., Do D.D. Adsorption properties of fly ash for NO<sub>x</sub> removal from flue gases // Fuel Process. Technol. 1991. V. 27. P. 95.
8. Tsuchi H., Ishizuka T., Nakamura H., Veno T., Hattori H. Removal of sulfur dioxide from flue gas by the absor-

- bent prepared from coal ash: effects of nitrogen oxide and water vapor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 851.
9. *Garea A., Viguri J.R., Irabien J.A.* Desulfurization rate at low temperatures using calcium hydroxide and fly ash // *Coal Sci. Technol.* 1995. V. 24. P. 1863.
  10. *Feng Y., Jiang J., Li K., Tian S., Liu Z., Shi J., Chen X., Fei Z., Lu Y.* Cyclic performance of waste-derived SiO<sub>2</sub> stabilized, CaO-based sorbents for fast CO<sub>2</sub> capture // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. <https://doi.org/10.1021/acsuschemeng.6b01903>
  11. *Garea A., Renedo M.J., Fernandez J., Ortiz M.I., Viguri J.R., Irabien J.A.* Desulfurization yield of calcium hydroxide/fly-ash mixtures. Thermogravimetric determination // *Thermochim. Acta.* 1996. V. 286. № 1. P. 173.
  12. *Irabien A., Cortabitarte F., Viguri J., Ortiz L.* Kinetic model for desulfurization at low temperatures using calcium hydroxide // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. P. 3427.
  13. *Ortiz A., Garea A., Irabien F.* Cortabitarte. Flue gas desulfurization at low temperatures. Characterization of the structural changes in the solid sorbent // *Powder Technol.* 1993. V. 75. № 2. P. 167.
  14. *Irabien A., Cortabitarte F., Ortiz M.I.* Kinetics of flue gas desulfurization at low temperatures: nonideal surface adsorption model // *Chem. Eng. Sci.* 1992. V. 47. № 7. P. 1533.
  15. *Muzio L.J., Offien G.R.* Assessment of Dry Sorbent Emission Control Technologies Part I. Fundamental Processes // *J. Air Pollut. Control Assoc.* 1987. V. 37. № 5. P. 642.
  16. *Klingspor J., Karlsson H., Bjerle I.* A kinetic study of the dry SO<sub>2</sub>-limestone reaction at low temperature // *Chemical Engineering Communications.* 1983. V. 22. № 1-2. P. 81.
  17. *Peterson J.R., Rochelle G.T.* Aqueous reaction of fly ash and calcium hydroxide to produce calcium silicate absorbent for flue gas desulfurization // *Environ. Sci. Technol.* 1988. V. 22. № 11. P. 1299.
  18. *Jorgensen C., Chang J.C.S., Brna T.G.* Evaluation of sorbents and additives for dry SO<sub>2</sub> removal // *Environ. Prog.* 1987. V. 6. № 2. P. 26.
  19. *Шваб В.А.* Течение сжимаемой пылегазовой среды в трубах при некоторых тепловых и структурных режимах // *Инж.-физ. журн.* 1968. Т. 16. № 5. С. 826.
  20. *Богословский В.Н., Поз М.Я.* Теплофизика аппаратов утилизации тепла систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха. М.: Стройиздат, 1983.
  21. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. М.: Химия, 1976.
  22. *Shilyaev M.I., Khromova E.M.* Modeling of heat and mass transfer and absorption-condensation dust and gas cleaning in jet scrubbers // *Mass Transfer – Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling.* 2013. P. 163.
  23. *Шиляев М.И., Хромова Е.М., Богомолов А.Р., Широкова С.Н.* Адаптация модели абсорбционной очистки газов в форсуночных скрубберах на хемосорбционные процессы // *Изв. высш. учебн. завед. Строит.* 2015. № 3. С. 52.