

ГАЛИНА ВОЛКОВА, АЛЕКСАНДР ЛАБУТИН*

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ
ОКСИДА ЭТИЛЕНА СПИРТАМИ
В РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОННЕ**

**THE ANALYSIS OF PROCESS OF ABSORPTION
ETHYLENE OXIDES SPIRITS IN SPRAYING COLUMN**

А н н о т а ц и я

Предложена математическая модель процесса абсорбции в полом распыливающем абсорбере и алгоритм расчета аппарата при полидисперсном распыливании жидкости. Исследовано влияние характеристик распыла и состава диспергируемой жидкости на эффективность абсорбции.

Ключевые слова: процесс абсорбции, моделирование, распылительные колонны

A b s t r a c t

The mathematical model of absorption process in hollow spraying absorbing apparatus and algorithm of apparatus calculation at unequigranular spraying of liquid is suggested. The influence of pulverize characteristics and spraying liquid composition on the absorption efficiency is investigated.

Keywords: absorption process, modelling, spraying columns

* К.т.н. доцент Галина Волкова, д.т.н. профессор Александр Лабутин,
Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет.

Процессы оксиэтилирования спиртов, фенолов, гликолей лежат в основе производства многих промышленно-важных продуктов: поверхностно-активных веществ, охлаждающих и тормозных жидкостей [1, 2]. В промышленности оксиэтилирование осуществляют в полупериодических реакторах барботажного типа, удельная производительность которых очень низкая ($0,01\text{--}0,03 \text{ кг/м}^3\cdot\text{с}$) [3]. Профессор В.Ф. Швец с сотрудниками [4] и ряд зарубежных ученых предлагают проводить процесс в жидкофазном реакторе трубчатого типа, что позволяет на два порядка увеличить удельную производительность аппаратов. Оба способа обладают недостатками.

Низкая удельная производительность полупериодического процесса и высокая параметрическая чувствительность непрерывного реактора вытеснения обусловлены низкой скоростью отвода выделяющегося тепла процесса, а также недостаточной удельной поверхностью теплообмена [4]. Суммарный тепловой эффект составляет – 100 кДж/моль превращенного оксида этилена. При этом приблизительно $20\text{--}25\%$ тепла выделяется при физическом растворении газообразного оксида этилена в реакционной массе [5].

Учитывая изложенное, предлагается осуществлять непрерывный газожидкостной процесс оксиэтилирования в две стадии: первая стадия – физическая абсорбция оксида этилена спиртом или исходной реакционной смесью, вторая – непосредственно химическая реакция. Каждую стадию предполагается проводить в отдельном аппарате. Очевидно, что такая схема осуществления процесса позволит в какой-то степени решить проблему отвода выделяющегося тепла.

Выбор типа абсорбера определяется физико-химическими характеристиками системы газ – жидкость и требованиями к организации процесса:

- газообразный оксид этилена хорошо растворим в спирте, причем подается в аппарат в чистом виде без газа – носителя,
- процесс сопровождается существенным тепловым эффектом,
- ввиду потенциальной взрыво- и пожароопасности, а также с целью сбережения энергоресурсов, предполагается осуществлять полное поглощение подаваемого в аппарат оксида этилена.

Анализ областей применения типовых массообменных аппаратов позволил сделать выбор в пользу полового распыливающего абсорбера (ПРА) [6, 7]. Несмотря на достаточно широкое распространение ПРА в промышленности, в настоящее время отсутствуют надежные математические модели и алгоритмы моделирования аппаратов данного типа [8].

Настоящая работа посвящена разработке математической модели процесса абсорбции в ПРА, а также алгоритма моделирования и расчета аппарата.

Полый распыливающий абсорбер представляет собой цилиндрическую колонну, в верхней части которой расположена форсунка для диспергирования жидкой фазы. Исходя из сформулированных ранее требований к организации процесса, предполагается осуществлять распределенную по всей высоте аппарата подачу газовой фазы, причем оксида этилена должно подаваться в каждую точку ровно столько, сколько его поглощается капельной жидкостью. Очевидно, что при таком способе организации процесса газовый поток на выходе аппарата будет отсутствовать. Капельная жидкость, насыщенная оксидом этилена, собирается в кубе колонны, откуда под соответствующим давлением подается на стадию подогрева и далее в реактор.

Достаточно часто при расчете аппаратов контактного типа используется прием замены реального полидисперсного состава капель некоторым условным монодисперсным составом при сохранении действительной суммарной поверхности капель. Однако авторы [11] отмечают, что погрешность расчета при использовании допущения о монодисперсном составе капель может достигать 80%.

В настоящей работе предлагается подход к моделированию и расчету ПРА, учитывающий полидисперсность состава капель в факеле распыла. Суть подхода заключается в следующем:

- для выбранного типа форсунки уточняются параметры функции плотности распределения частиц по размерам,
- моделируется процесс теплообмена движущихся одиночных капель с газовой фазой. Расчеты проводятся для частиц различного размера,
- рассчитываются усредненные значения параметров жидкой фазы (температура, концентрация поглощенного компонента) на выходе из колонны.

Математическая модель взаимодействия жидкой капли с газовой фазой включает уравнения сохранения количества движения, массы и тепловой энергии. При записи уравнений движения, из всех сил, действующих на каплю (сила Архимеда, Магнуса, Бассэ-Буссинеска и др.), будем учитывать только наиболее значительные по величине – силу тяжести и силу вязкого трения. Поскольку плотность и вязкость капельной жидкости и сплошной фазы различаются на несколько порядков, будем пренебрегать деформацией капли, а также циркуляцией жидкости в капле. В этом случае изменение проекций скорости капли на координатные оси по высоте аппарата будет описываться следующими уравнениями

$$\frac{dV_x}{dy} = -\frac{F_{cx}}{m \cdot V_y} - \frac{V_x}{m} \cdot \frac{dm}{dy} \quad (1)$$

$$\frac{dV_x}{dy} = \frac{g}{V_y} - \frac{F_{cy}}{m \cdot V_y} - \frac{V_x}{m} \cdot \frac{dm}{dy} \quad (2)$$

$$\frac{dV_x}{dy} = \frac{V_x}{V_y} \quad (3)$$

где x , y – горизонтальная и вертикальная ось соответственно, м; V_x , V_y – проекции скорости капли на координатные оси, м/с; F_{cx} , F_{cy} – проекции силы сопротивления на координатные оси, Н; m – масса капли, кг; g – ускорение свободного падения, м/с².

Начальные условия для уравнений (1)–(3) запишутся следующим образом

$$\begin{aligned} V_x(0) &= V_0 \cdot \cos(\alpha) \\ V_y(0) &= -V_0 \cdot \sin(\alpha) \\ x(0) &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

где α – угол между вектором скорости капли и горизонтальной осью; V_0 – начальная

скорость капли, м/с.

Уравнение (3) описывает горизонтальное положение капли в пространстве. Сила сопротивления определяется по следующей зависимости [8]

$$F_c = \frac{1}{8} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \rho_c \cdot K_c \cdot |\bar{V}_{omn}| \cdot \bar{V}_{omn} \quad (5)$$

где K_c – коэффициент аэродинамического сопротивления среды; d – диаметр капли, м; \bar{V}_{omn} – вектор относительной скорости капли, м/с; ρ_c – плотность газовой среды, кг/м³.

Сложный характер поведения коэффициента сопротивления в широком диапазоне изменения числа Re обусловил появление ряда уравнений для его расчета [8, 9]. В дальнейших расчетах используется зависимость [8]

$$K_c = 0,36 + 6,48 \cdot \text{Re}^{-0,573} + 24 \cdot \text{Re}^1 \quad (6)$$

Выражением закона сохранения массы является уравнение материального баланса по поглощаемому компоненту для капли, а также уравнение общего материального баланса капли

$$\frac{d\chi}{dy} = (1 - \chi) \cdot \frac{6 \cdot K_m \cdot (\chi^* - \chi)}{d \cdot V_y} \quad (7)$$

$$\frac{dm}{dy} = M_{eo} \cdot \frac{6 \cdot K_m \cdot (\chi^* - \chi) \cdot N_{sm}}{d \cdot V_y} \quad (8)$$

где χ^* , χ – равновесная и текущая концентрация оксида этилена в капле, кмоль/кмоль; K_m – коэффициент массопередачи, кмоль/м²·с; M_{eo} – молярная масса оксида этилена, кг/кмоль; N_{sm} – количество вещества в капле, кмоль.

В случае многокомпонентной смеси для нахождения количества вещества в капле используется соотношение

$$N_{sm} = \sum_i N_i / (1 - \chi) \quad (9)$$

где N_i – количество вещества i -го компонента в капле, кмоль; χ – текущая концентрация поглощаемого компонента (оксида этилена), кмоль/кмоль.

Поскольку оксид этилена подается в аппарат в чистом виде, предполагаем, что все сопротивление процессу массообмена сосредоточено в жидкой фазе. В этом случае выражение для определения критерия Шервуда запишется [6]

$$\text{Sh}_{\text{жс}} = 0,65 \cdot \text{Pe}_{\text{жс}}^{0,5} \cdot \left(1 + \frac{\mu}{\mu_c}\right)^{-0,5} \quad (10)$$

в котором μ , μ_c – динамический коэффициент вязкости капельной жидкости и газовой среды соответственно, Па·с; $\text{Pe}_{\text{жс}}$ – критерий Пекле.

Необходимо отметить, что при объемной концентрации дисперсной фазы менее 18% коэффициенты массоотдачи для единичной капли и стесненного потока совпадают в пределах ошибки эксперимента [8].

Равновесная концентрация оксида этилена определяется из экспериментальных данных по растворимости этого вещества в органических растворителях [5]

$$\chi^* = \frac{P}{96,262 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-22,6 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right)} \quad (11)$$

где P – парциальное давление оксида этилена в газовой фазе, мм.рт.ст.; R – универсальная газовая постоянная; T – температура жидкости, К.

Тепловой баланс для капли запишется следующим образом

$$\frac{dT}{dy} = \frac{6 \cdot K_m \cdot (\chi^* - \chi) \cdot N_{sm} \cdot Q_a}{d \cdot V_y \cdot Cp \cdot m} - \frac{K_t \cdot F \cdot (T - T_c)}{V_y \cdot Cp \cdot m} - \frac{T}{m} \cdot \frac{dm}{dy} \quad (12)$$

$$Q_a = Cp_c \cdot M_{eo} \cdot T_c + \Delta H$$

где T , T_c – температура капли и газовой среды, К; Cp , Cp_c – теплоемкость капельной жидкости и газовой среды, кДж/кг·К; K – коэффициент теплоотдачи, кВт/м²·К; F – площадь поверхности капли, м²; ΔH – тепловой эффект абсорбции, кДж/кмоль.

Уравнение (12) учитывает изменение теплосодержания капли как за счет теплового эффекта растворения, так и за счет энтальпии поглощенного оксида этилена. Кроме того, предполагается, что поглощаемый компонент равномерно распределен по радиусу капли в силу достаточно высокой скорости диффузии и малого размера капли.

Поскольку теплопроводность жидкости существенно выше теплопроводности газа, предполагается, что сопротивление конвективному процессу передачи тепла сосредоточено в газовой фазе. Для определения коэффициента теплоотдачи используется следующую критериальную зависимость [10]

$$Nu_G = 2 + 0,6 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr_G^{,33} \quad (13)$$

где Nu_G , Re , Pr_G – критерии Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля соответственно.

Уравнения (1)-(3), (7), (8) и (12) представляют собой математическую модель полета единичной капли жидкости в газовой среде. Начальные условия для последних трех уравнений системы запишутся следующим образом

$$x(0) = x^0; \quad m(0) = m^0; \quad T(0) = T^0$$

Очевидно, что при прочих равных условиях параметры капли на некоторой высоте будут зависеть от угла, под которым капля вылетает из форсунки, а также от первоначального размера капли. На рис. 1 представлены результаты моделирования полета единичной капли метанола в среде газообразного оксида этилена при

различных условиях.

Из графиков видно, что угол вылета капли из форсунки практически не влияет на ее конечные параметры и может не учитываться при расчете усредненных параметров жидкой фазы. Влияние же первоначального размера капли значительно: чем меньше размер капли, тем выше концентрация поглощаемого компонента в ней.

При проведении расчетов температура газовой фазы принималась постоянной по всему объему аппарата, равной температуре исходного оксида этилена, т.е. не учитывалось изменение температуры газовой среды за счет теплообмена с дисперсной фазой. Алгоритм расчета аппарата с учетом полидисперсности распыла и изменения температуры газовой фазы изложен далее.

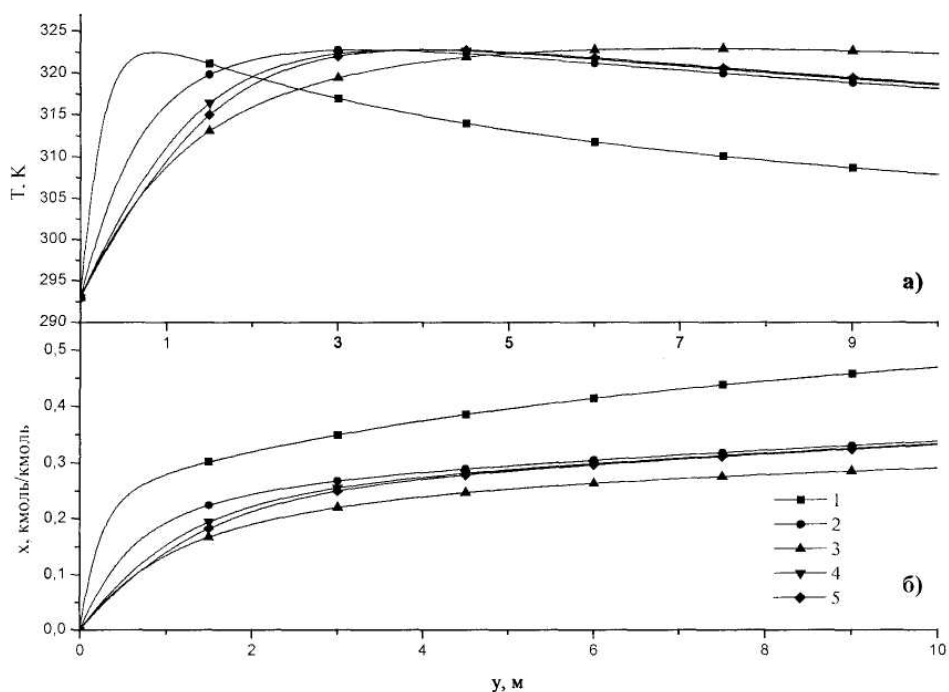


Рис. 1. Профили изменения параметров капли по высоте аппарата при температуре газовой фазы в аппарате 293 К

а) – температура капли, б) – концентрация оксида этилена в капле.

1 – $\alpha = 30$ град, $d = 0,5$ мм; 2 – $\alpha = 30$ град, $d = 1$ мм; 3 – $\alpha = 30$ град, $d = 1,5$ мм;
4 – $\alpha = 60$ град, $d = 1$ мм; 5 – $\alpha = 90$ град, $d = 1$ мм

Fig. 1. Profiles of drop parameters changes at apparatus height at gas phase temperature in apparatus 293 K

а) – drop temperature, б) – ethylene oxide concentration in drop.

1 – $\alpha = 30$ degrees, $d = 0,5$ mm; 2 – $\alpha = 30$ degrees, $d = 1$ mm; 3 – $\alpha = 30$ degrees, $d = 1,5$ mm;
4 – $\alpha = 60$ degrees, $d = 1$ mm; 5 – $\alpha = 90$ degrees, $d = 1$ mm

В качестве распыливающего устройства предлагается использовать центробежно-струйную форсунку. Данный тип форсунок обеспечивает максимальную равномерность распределения жидкости по сечению факела распыла и применяется в полых и насадочных теплообменниках аппаратах. Методика расчета центробежно-струйных форсунок приведена в литературе [12]. Средний объемно-поверхностный диаметр капель определяется следующей регрессионной зависимостью

$$d_{32}^* = 0,154 \cdot \Delta P^{-0,44} \cdot d_c^{0,23} \quad (14)$$

где ΔP – перепад давления на форсунке, МПа; d_c – диаметр сопла форсунки, мм.

Распределение капель по размерам на выходе центробежно-струйной форсунки имеет вид [13]

$$P(r) = \frac{m_i}{m_0} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2 \cdot \sigma^2} (r_i - r_m)^2 \right] \quad (15)$$

где m_i – масса распыленной жидкости, распавшаяся на капли радиусом r_i ; m_0 – суммарная масса распыленной жидкости; r_m – модальный радиус капель в факеле распыла.

Авторы [12] рекомендуют выбирать количество фракций не менее 15.

Найти температуру газовой фазы в аппарате можно, сделав допущение об идеальном смешении и дополнив разработанную математическую модель следующими уравнениями

$$\frac{dq}{dy} = \frac{F \cdot K_t \cdot (T - T_c)}{V_y} \quad (16)$$

$$\frac{dm_c}{dy} = M_{co} \frac{6 \cdot K_m \cdot (\chi^* - \chi) \cdot N_{sm}}{V_y \cdot d} \quad (17)$$

Зависимости (16), (17) характеризуют соответственно изменение количества тепла, выделяющегося с поверхности единичной капли во время полета, а также изменение массы поглощенного оксида этилена. Для них справедливы нулевые начальные условия.

Стационарный тепловой баланс для газовой фазы описывается выражением

$$0 = M_c \cdot C_p \cdot (T_c^0 - T_c) + Q \quad (18)$$

в котором M_c – массовый расход оксида этилена в аппарате, кг/с; Q – количество тепла, поступающее в газовую фазу за счет теплоотдачи в единицу времени, кВт; T_c^0 – температура „свежего” оксида этилена, К.

Проинтегрировав систему дифференциальных уравнений для N фракций при заданной температуре оксида этилена в аппарате и воспользовавшись информацией о частицах в факеле распыла, пересчитывается температура газовой фазы по формуле (18). Далее, в уравнениях модели температура газовой фазы корректируется и расчет

повторяется до тех пор, пока рассогласование значений температуры на соседних итерациях не достигнет достаточно малой величины. При этом последний расчет можно считать окончательным, а температуру оксида этилена в аппарате действительной для данного установившегося режима.

Результаты расчетов, полученные для различных фракций, усредняются с учетом полидисперсности потока. Для нахождения концентрации оксида этилена в кубовой жидкости необходимо воспользоваться интегральной зависимостью

$$\chi = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \chi(r) \cdot P(r) dr \quad (19)$$

где $\chi(r)$ – зависимость концентрации оксида этилена в капле от ее начального радиуса; $P(r)$ – функция плотности распределения капель в факеле распыла по размерам. Температура кубовой жидкости находится аналогичным образом.

Пример расчета абсорбера.

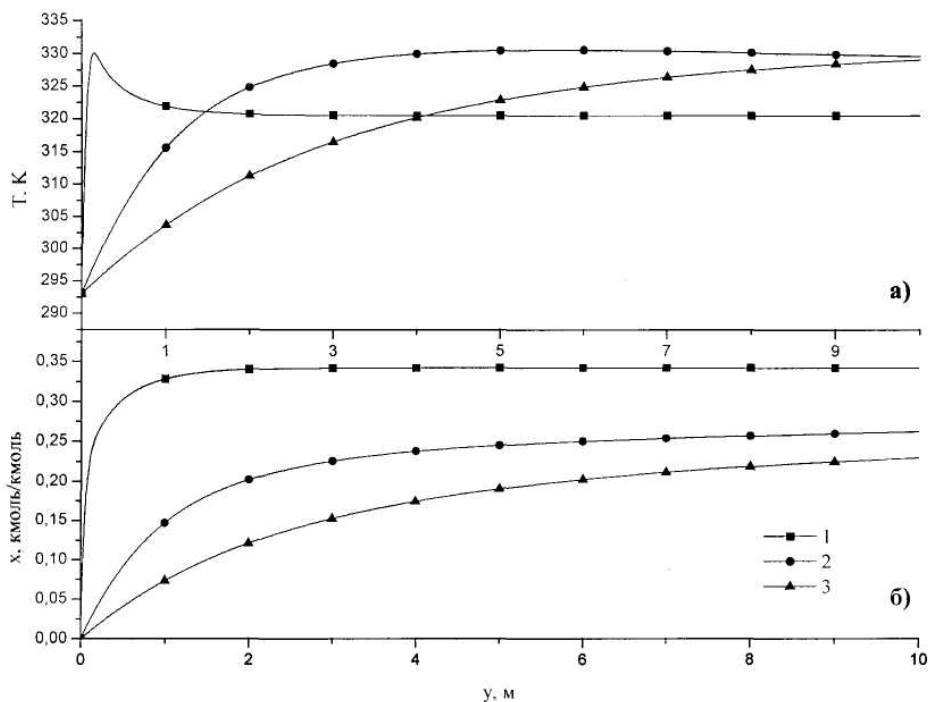


Рис. 2. Профили изменения параметров капли по высоте аппарата в условиях установившегося режима работы аппарата: а) температура капли; б) концентрация оксида этилена в капле
1 – $d = 0,136$ мм; 2 – $d = 1,05$ мм; 3 – $d = 2,04$ мм

Fig. 2. Profiles of drop parameters changes at apparatus height at stabilised operating mode of apparatus: а) drop temperature, б) ethylene oxide concentration in drop
1 – $d = 0,136$ mm; 2 – $d = 1,05$ mm; 3 – $d = 2,04$ mm

В таблице 1 представлены результаты расчетов, показывающие влияние состава диспергируемой жидкости на параметры жидкой смеси компонентов в кубе колонны, высота которой составляет 10 м.

Таблица 1

Зависимость параметров кубовой жидкости от начального состава абсорбента

№ п/п	Вход аппарата				Выход аппарата				
	Концентрация компонентов, моль/моль			Темп. смеси [K]	Концентрация компонентов, моль/моль				Темп. смеси [K]
	Метанол	Этилцеллозольв	Метилкарбитол		Метанол	Этилцеллозольв	Метилкарбитол	Оксид этилена	
1	1	0	0	293	0,736	0	0	0,264	329
2	0,5	0,5	0	293	0,34	0,34	0	0,32	322
3	0,5	0	0,5	293	0,339	0	0,339	0,322	319
4	0,33	0,33	0,33	293	0,221	0,221	0,221	0,337	319

Пусть метанол поступает на вход аппарата с температурой 293 К, температура „свежего” оксида этилена также равна 293 К. Форсунка рассчитана таким образом, что корневой угол факела распыла составляет 90°. Высота колонны 10 м. Предполагается, что при перепаде давления на форсунке 0,5 атм., нагрузка на аппарат по метанолу будет 5 м³/ч.

После нескольких итераций найден установившийся режим работы аппарата. При этом температура газовой среды в аппарате равна 321 К, концентрация оксида этилена и температура кубовой жидкости на выходе аппарата равны соответственно 0,264 кмоль/кмоль и 329 К. Профили изменения концентрации оксида этилена в капле и температуры капли по высоте аппарата для капель минимального, максимального и среднего объемно-поверхностного диаметра показаны на рис. 2.

Таким образом, предложена методика моделирования полого распыливающего абсорбера, учитывающая полидисперсность распыла. Данная методика может быть использована при проектировании новых, расчете и оптимизации работы существующих аппаратов.

Литература

- [1] Шенфельд Н.: *Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена*, М.:Химия, 1982.
- [2] Дымент О.И. и др.: *Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена*, М.: Химия, 1976.
- [3] Швец В. Ф., Макаров М. Г., Сучков Ю. П.: Тезисы докладов всесоюзной конференции "Химреактор - 9". Гродно - 1986, ч. II, 60-65.

- [4] Макаров М. Г. и др.: Сборник научных трудов „Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов”. М.-2001, вып. 179, 52-58.
- [5] Зимаков П. В.: *Окись этилена*, М.: Химия, 1967.
- [6] Рамм В. М.: *Абсорбция газов*, М.: Химия, 1976.
- [7] Соколов В. Н., Доманский И. В.: *Газожидкостные реакторы*, Л.: Машиностроение, 1976.
- [8] Броунштейн Б. И., Щеголев В. В.: *Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах*, Л.: Химия, 1988.
- [9] Симаков Н. Н.: Журнал теоретической физики, **2**, 2004, 46-51.
- [10] Ranz W., Marshall W.: Chem. Eng. Progr., v. **48**, 1952, 137-180.
- [11] Братута Э. Г.: *Диагностика капельных потоков при внешних воздействиях*, Высшая школа, издательство при Харьковском университете, 1987.
- [12] Чохонелидзе А. Н. и др.: *Справочник по распыливающим оросительным и каплеулавливающим устройствам*, М.: Энергоатомиздат, 2002.
- [13] Блох А. Г., Базаров С. М., Нахман Ю. В.: Теплоэнергетика, **7**, 1967, 34-38.