

Лекция 9 «Абсорбция. Физические основы процесса абсорбции. Влияние температуры и давления на процесс абсорбции. Материальный баланс абсорбции. Абсорбционные аппараты»

Цель: Охарактеризуйте абсорбцию и физические основы процесса абсорбции. Сформулируйте влияние температуры и давления на процесс абсорбции. Опишите материальный баланс абсорбции. Охарактеризуйте абсорбционные аппараты.

Краткий конспект лекции: Абсорбция. Абсорбцией называют процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом). Обратный процесс – выделение из абсорбента растворённых в нём газов носит название десорбции.

В абсорбционных процессах участвуют две фазы – жидкая и газовая. При их контактировании один компонент (либо несколько) переходит из одной фазы в другую. При наличии в газовой фазе компонента (компонентов), практически не растворяющегося в жидкой фазе, называют инертном, или газом-носителем. Растворяющийся компонент – это абсорбируемый компонент, или поглощаемый компонент.

При отсутствии химического взаимодействия между поглощаемым компонентом и абсорбентом процесс называют физической абсорбцией, а при наличии такого взаимодействия – хемосорбцией.

Абсорбция весьма широко применяется в химической и смежных отраслях промышленности. Абсорбцию применяют для извлечения ценных (целевых) компонентов из газовой смеси, и для очистки газовых смесей от примесей перед их использованием в технологических процессах или перед их выбросом в атмосферу.

В современной промышленной практике для создания безотходных технологий значение процесса абсорбции очень велико.

Основные проблемы при осуществлении абсорбции связаны с подбором абсорбента и созданием рациональных условий контактирования газа и жидкости.

При выборе абсорбента к нему предъявляется ряд требований:

- 1) селективность, т.е. способность избирательного поглощения извлекаемого компонента при возможно малой растворимости в нём газа-носителя;
- 2) большая поглотительная способность, иначе высокая растворимость поглощаемого компонента в жидкой фазе в рабочих условиях (уменьшает расход абсорбента);
- 3) возможно более низкая летучесть, т.е. малая упругость паров абсорбента при рабочей температуре во избежание его потерь с уходящим газом;
- 4) устойчивость в работе, т.е. абсорбент не должен подвергаться изменениям – разложению, окислению, осмолению и т.п.;
- 5) удобство в работе – нетоксичность, негорючесть, малое коррозионное воздействие на аппаратуру;
- 6) доступность и дешевизна;
- 7) лёгкая регенерируемость при десорбции.

Промышленные абсорбенты не удовлетворяют в полной мере одновременно всем перечисленным требованиям. Поэтому на практике абсорбенты подбирают от условий проведения процесса (свойства и состава газовой смеси, температуры и давления газа, требуемой степени очистки и т.д.).

Физические основы процесса абсорбции

В процессах физической адсорбции участвуют как минимум три компонента: два вещества – носителя (газ и жидкость) и компонент, переходящий из одной фазы в другую. Система из двух фаз ($\phi = 2$) при общем числе компонентов $k = 3$ согласно правилу фаз имеет применительно к равновесному состоянию три степени свободы:

$$\varphi = k - \phi + 2 = 3 + 2 - 2 = 3 \quad (1)$$

При полной нерастворимости инерта в абсорбенте и малой летучести последнего состав фаз будет полностью характеризоваться концентрациями поглощаемого компонента в каждой из фаз: x – в жидкой, y – в газовой. Параметрами равновесного состояния системы также являются температура и давление, при которых находится эта система.

Таким образом, общее число переменных равновесной системы равно 4. При $\varphi = 3$ три переменные могут быть выбраны произвольно – соответственно условиям технологического процесса, а четвёртая будет зависимой.

Например, можно произвольно выбрать температуру и давление, а также концентрацию поглощаемого компонента (ПК) в жидкости (x). Тогда для такой системы равновесная концентрация этого компонента в газовой фазе (y^p) будет вполне определённой. Такая зависимость y от x при определённых температуре и давлении называется равновесной – линией равновесия, или кривой равновесия (рис. 1).

$$y^* = f(x) \quad (2)$$

Пусть некая точка A , характеризующая рабочее (неравновесное) состояние контактирующих фаз, лежит выше линий равновесия. Тогда при приближении системы к равновесию (по стрелке 1) концентрацию поглощаемого компонента в газовой фазе будет уменьшаться, а в жидкой – увеличиваться. Такой характер изменения концентрации ПК в фазах отвечает процессу абсорбции. Это означает, что все точки, лежащие выше и левее линии равновесия, составляют область абсорбции.

Пусть теперь рабочее состояние системы характеризуется точкой D (концентрации x' и y'), расположенной ниже линии равновесия. Здесь, наоборот, при стремлении (по стрелке 2) к равновесному состоянию происходит уменьшение концентрации поглощаемого компонента в жидкой фазе и увеличение его – в газовой, т.е. идёт процесс десорбции. Рабочая область, расположенная ниже и правее равновесной линии, называется областью десорбции.

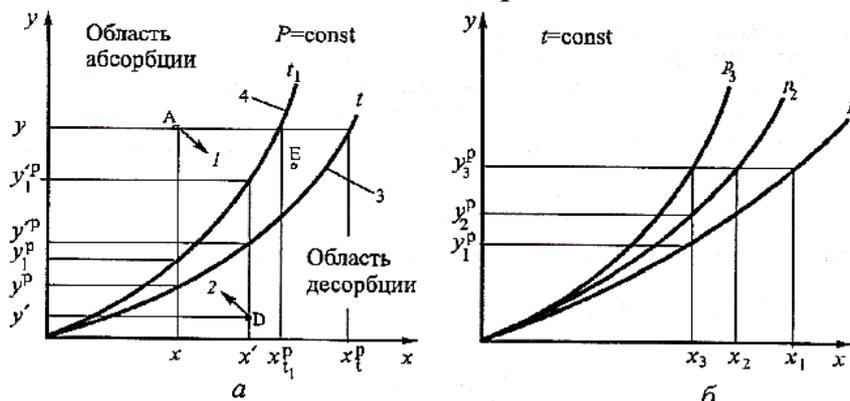


Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия газ – жидкость:
a – при $p = \text{const}$, *б* – при $t = \text{const}$

Эти кривые также называют изотермами абсорбции. Если температуру системы t изменить до t_1 , то прежней концентрации ПК в жидкости x будет соответствовать новое значение y_1^p , величине x' – значению y_1^p . При этом с увеличением температуры ($t_1 > t$) растворимость поглощаемого компонента (газа) в жидкости понижается.

Если точка, характеризующая рабочее состояние системы, лежит между двумя изотермами 3 и 4, например точка E (рис. 3.3), то в такой системе будет происходить абсорбция – при температуре t (область абсорбции при изотерме 3) или десорбция – при температуре t_1 (область десорбции при изотерме 4). Поэтому, воздействуя на температуру системы, можно изменять направление процесса «абсорбция – десорбция».

Рассмотрим теперь влияние полного давления P в системе газ-жидкость на равновесное распределение компонентов между фазами. Для малых концентраций раствора (когда газ в жидкости плохо растворяется), то можно применить закон Генри, согласно которому равновесное парциальное давление компонента в газовой фазе над жидкостью пропорционально содержанию растворённого газа в жидкости:

$$p^* = \psi x, \quad (3)$$

где p^* – равновесное парциальное давление компонента в газе, *мм.рт.ст.*; ψ – константа Генри (имеющая размерность давления); x – содержание растворённого газа в растворе (кг/кг поглотителя).

Константа Генри, характеризующая растворимость газов в жидкости, зависит от свойств растворённого газа и поглотителя, а также от температуры. Зависимость от температуры с некоторым приближением выражается уравнением:

$$\ln \psi = c - \frac{q}{RT}, \quad (4)$$

q – теплота растворения газа, *ккал/кгс·моль* растворенного газа; R – газовая постоянная; c – опытная постоянная.

Если газы хорошо растворимы и образуют растворы высокой концентрации, а также газы находятся под давлениями, измеряемыми десятками атмосфер, равновесия не следуют закону Генри.

Для технических расчётов пользуются полученными из опыта значениями равновесного парциального давления газа P^* и вычисляют равновесное содержание компонента в газовой смеси по формуле

$$y^* = \frac{M_k}{M_n} \cdot \frac{p}{P - p^*}, \quad (5)$$

где M_k – молекулярный вес компонента; M_n – молекулярный вес носителя; P – общее давление газа над жидкостью, *мм.рт.ст.*

Влияние температуры и давления на процесс абсорбции

С повышением температуры концентрация поглощаемого компонента (ПК) увеличивается в газовой фазе при одной и той же его концентрации в жидкой фазе, что ведет к сдвигу линии равновесия вверх. Движущая сила при этом уменьшается и условия абсорбции ухудшаются. Поэтому абсорбцию выгодно проводить при пониженной температуре.

При постоянном значении концентрации (ПК) в жидкой фазе (например, при $x = x_3$ на рис. 1, б) равновесная концентрация ПК в газовой фазе уменьшается ($y_1^p < y_2^p < y_3^p$) при увеличении давления ($p_1 > p_2 > p_3$).

При неизменной концентрации ПК в газовой фазе его растворимость в жидкости с повышением давления увеличивается ($x_1 > x_2 > x_3$ при $p_1 > p_2 > p_3$). Поэтому абсорбцию выгодно проводить при повышенном давлении.

Материальный баланс и кинетические закономерности абсорбции

Материальный баланс и рабочая линия процесса абсорбции характеризуются уравнениями материального баланса массообмена и рабочей линией процесса массообмена.

Кинетические закономерности соответствуют общему уравнению массопередачи для двухфазных систем

$$M = \beta_y(p - p^*)F, \quad (6)$$

$$M = \beta_x(C^* - C)F, \quad (7)$$

где β_y, β_x – коэффициенты массоотдачи по газовой и жидкой фазам; p – парциальное давление поглощаемого компонента в газовой смеси; p^* – равновесное парциальное давление поглощённого газа на границе раздела фаз; C – концентрация растворённого газа в жидкости; C^* – равновесная концентрация поглощаемого компонента в жидкости на границе раздела фаз; F – поверхность раздела фаз; M – количество поглощаемого газа.

Для систем, подчиняющихся закону Генри, равновесные значения p^* и C^* по закону Генри связаны соотношением

$$p^* = \psi C^*, \text{ тогда } p^* = \psi C \quad (8)$$

Решая совместно уравнения (6) и (7), получим уравнение массопередачи при выражении движущей силы через разность давлений:

$$M = K_y F(p - p^*), \quad (9)$$

где K_y – общий коэффициент массопередачи, связанный с коэффициентом массоотдачи β_y и β_x следующим соотношением

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{\psi}{\beta_x}} \quad (10)$$

Аналогично, выражая движущую силу через разность концентраций, получим

$$M = K_x F (C^* - C), \quad (11)$$

где

$$K_x = \frac{1}{\frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\psi\beta_y}} \quad (12)$$

АБСОРБЦИОННЫЕ АППАРАТЫ

Аппараты, в которых осуществляются абсорбционные процессы, называют абсорберами. При абсорбции процесс массопередачи осуществляется на поверхности раздела фаз. Поэтому абсорберы должны иметь развитую поверхность соприкосновения между жидкостью и газом. По способу образования этой поверхности абсорбционные аппараты условно подразделяются на:

1) поверхностные и пленочные (аппараты, в которых поверхностью соприкосновения фаз является зеркало неподвижной или медленно текущей жидкости);

2) насадочные (колонны, заполненные твердыми телами различной формы с целью увеличения поверхности соприкосновения фаз);

3) барботажные (тарельчатые колонны переливные и провальные, направленное движение и многократное взаимодействие фаз происходит в них с помощью горизонтальных перегородок – тарелок);

4) распыливающие (абсорберы, в которых межфазный контакт осуществляется за счет распыливания жидкости в газовом потоке).

Поверхностные и пленочные абсорберы. В абсорберах этого типа поверхность соприкосновения фаз является зеркало неподвижной или медленно движущейся жидкости, или же поверхность текущей жидкой пленки.

В *поверхностных абсорберах* газ проходит над поверхностью неподвижной или медленно движущейся жидкости (рис. 2).

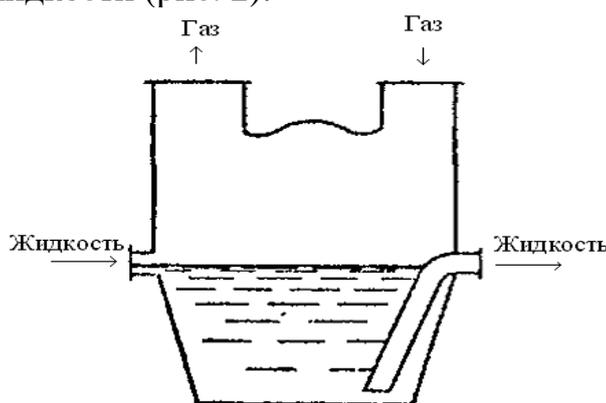


Рис. 2. Поверхностный абсорбер

Поверхностные абсорберы используются для поглощения хорошо растворимых газов (например, для поглощения хлористого водорода водой). Так как поверхность соприкосновения в таких абсорберах мала, то устанавливают несколько последовательно соединенных аппаратов, в которых газ и жидкость движутся

противотоком друг к другу. Поверхностные абсорберы имеют ограниченное применение вследствие их малой эффективности и громоздкости.

Пленочные абсорберы более эффективны и компактны, чем поверхностные абсорберы. В пленочных абсорберах поверхностью контакта фаз является поверхность текущей пленки жидкости. Различают следующие разновидности аппаратов данного типа: 1) трубчатые абсорберы; 2) абсорберы с плоскопараллельной или листовой насадкой; 3) абсорберы с восходящим движением пленки жидкости.

Трубчатый абсорбер (рис. 3) сходен по устройству с вертикальным кожухотрубчатым теплообменником.

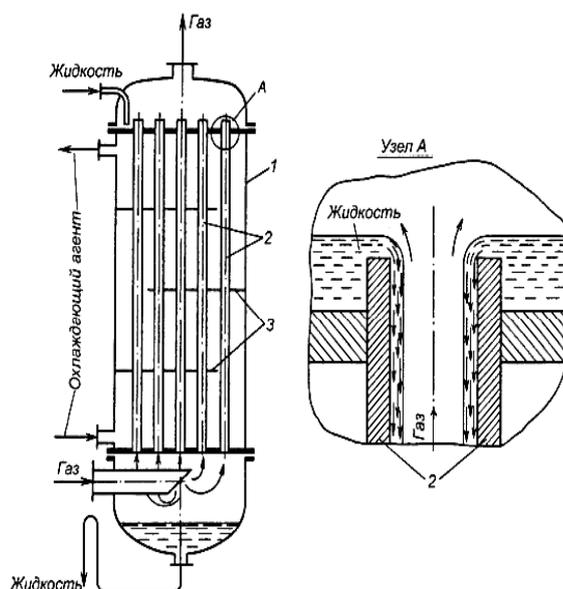


Рис. 3. Трубчатый пленочный абсорбер:
1 – корпус; 2 – трубки; 3 – перегородки

Абсорбент поступает на верхнюю трубную решетку, распределяется по трубам 2 и стекает по их внутренней поверхности в виде тонкой пленки. В аппаратах с большим числом труб для более равномерной подачи распределения жидкости по трубам используют специальные распределительные устройства. Газ движется по трубам снизу вверх навстречу стекающей жидкой пленке. Для отвода тепла абсорбции по межтрубному пространству пропускают воду или другой охлаждающий агент.

Абсорберы с плоскопараллельной насадкой (рис. 4). Этот аппарат представляет собой колонну с листовой насадкой 1 в виде вертикальных листов из различных материалов (металл, пластические массы и др.) или туго натянутых полотнищ из ткани. В верхней части абсорбера находится распределительные устройства 2 для равномерного смачивания листовой насадки с обеих сторон.

Насадочные абсорберы. Насадочные абсорберы нашли наибольшее применение в промышленности при абсорбции газов жидкостями. Они представляют собой колонны, загруженные насадкой, твёрдыми телами различной формы, по которым жидкость стекает сверху вниз, навстречу поднимающемуся газу.

В качестве насадки широко применяют так называемые кольца Рашига (тонкие цилиндрики, высота которых равна их диаметру) размером 15-150 мм. Изготавливаются кольца из керамики, фарфора и реже из стали. В аппарат кольца Рашига закладывают навалом или правильными рядами (при диаметре $d > 50$ мм). Основной характеристикой насадок является удельная поверхность σ ($\text{м}^2/\text{м}^3$) и свободный объём ($\text{м}^2/\text{м}^3$).

Для предотвращения растекания жидкости к стенкам насадку засыпают в виде отдельных слоёв (высота каждого слоя по 1,5-3 м), между которыми устанавливаются направляющие конусы.

Насадочные абсорберы в зависимости от режима движения жидкости и газа могут работать в различных гидродинамических режимах. Эти режимы видны из графика (рис. 6), выражающего зависимость гидравлического сопротивления орошаемой насадки от фиктивной скорости газа в колонне.

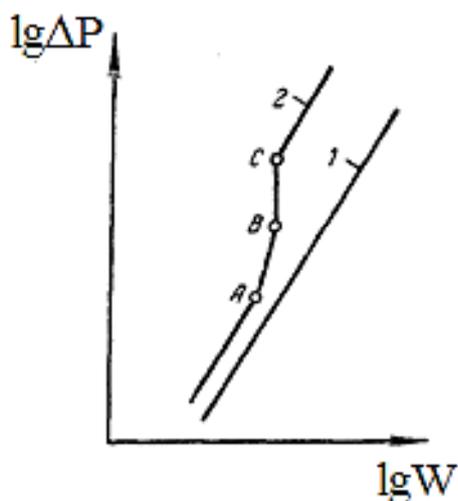


Рис. 6. Зависимость гидравлического сопротивления насадки от скорости газа в колонне ($L = \text{const}$): 1 – сухая насадка; 2 – орошаемая насадка

Первый режим – *плёночный* – наблюдается при небольших плотностях орошения и малых скоростях газа. Количество задерживаемой в насадке жидкости при этом режиме практически не зависит от скорости газа. Плёночный режим заканчивается в первой переходной точке (точка *A*, рис. 6), называемой точкой подвисяния.

Второй режим – режим *подвисяния*. При противотоке фаз вследствие увеличения сил трения газа о жидкость на поверхности соприкосновения фаз происходит торможение жидкости газовым потоком. В результате этого скорость течения жидкости уменьшается, а толщина ее пленки и количество удерживаемой в насадке жидкости увеличивается. В режиме подвисяния с возрастанием скорости газа увеличивается смоченная поверхность насадки и соответственно – интенсивность процесса массопередачи. Этот режим заканчивается во второй переходной точке (точка *B*, рис. 6), причем в режиме подвисяния спокойное течение пленки нарушается:

появляются завихрения, брызги, т.е. создаются условия перехода к барботажу. Все это способствует увеличению интенсивности массообмена.

Третий режим – *режим эмульгирования*. В этих условиях жидкость занимает весь свободный объём насадки, не занятый газом. Жидкость является сплошной фазой, а газ – дисперсионной. Роль насадки сводится к раздроблению газовых вихрей на большое число мелких вихрей, пронизывающих жидкость, к распределению их по всему сечению колонны, и завихрению самой жидкости. Путем тщательного регулирования подачи газа режим эмульгирования может быть установлен по всей высоте насадки. Гидравлическое сопротивление колонны при этом резко возрастает (на рис. 6 этот режим характеризуется почти вертикальным отрезком *BC*).

Четвертый режим – режим *уноса*, или обращенного движения жидкости, выносимый из аппарата газовым потоком. Этот режим на практике не используется.

Барботажные (тарельчатые) абсорберы. В барботажных абсорберах газ распределяется в жидкости в виде пузырьков, на поверхности которых происходит абсорбция. Наиболее распространены абсорберы в виде колонн с колпачковыми и ситчатыми тарелками (рис. 7 и 8).

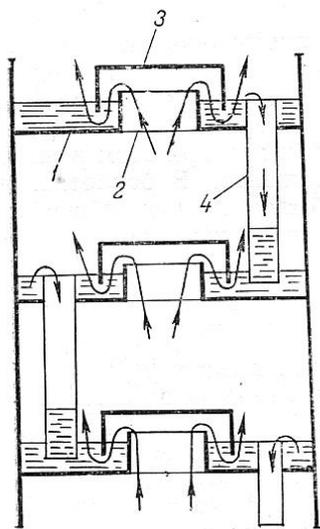


Рис. 7. Колонна с колпачковыми тарелками: 1 – тарелки; 2 – патрубки; 3 – колпачки; 4 – переливные трубы

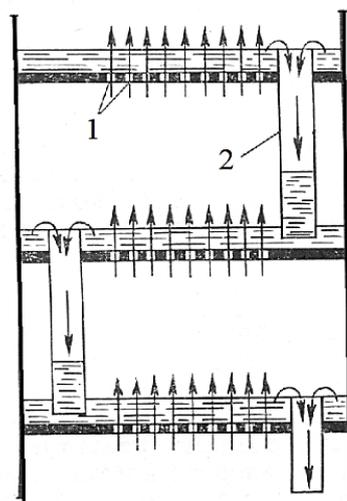


Рис. 8. Колонна с ситчатыми тарелками: 1 – отверстия; 2 – переливные трубы

Колпачковые тарелки снабжены патрубками, накрытыми сверху колпачками. Газ проходит через слой жидкости, уровень которой на тарелке поддерживается переливными трубками. Нижние концы переливных трубок опущены под уровень жидкости следующей тарелки, благодаря чему создается гидрозатвор, предотвращающий прохождение газа через переливные трубки. Жидкость с тарелки на вторую тарелку перетекает через переливные трубы. Количество колпачков на тарелке неодинаковое в различных колоннах.

Ситчатые тарелки имеют отверстия (диаметром 2-5 мм), через которые проходит газ. Жидкость на тарелках высотой около 25-30 мм определяется положением верхних концов переливных трубок, поддерживается снизу давлением газа и перетекает на следующую тарелку только по переливным трубам.

Барботажные абсорберы сложны в конструкции и имеют высокое гидравлическое сопротивление, вызванное большим количеством пропускаемого газа. Поэтому барботажные абсорберы применяют преимущественно в тех случаях, когда абсорбция ведётся под повышенным давлением, так как при этом высокое гидравлическое сопротивление несущественно. В барботажных абсорберах отвод теплоты абсорбции может быть осуществлен с помощью змеевиков, установленных на тарелках колонны, по которым пропускается хладагент.

Распыливающие абсорберы. В распыливающих абсорберах поверхность соприкосновения фаз создаётся путём распыления жидкости на мелкие капли в массе газа. Распыление жидкости производится сверху, а газ движется снизу вверх. Применяются распыливающие абсорберы для поглощения хорошо растворимых газов. Распыливание жидкости производят механическими или пневматическими форсунками или центробежными распылителями. Пневматические форсунки работают под действием сжатого воздуха или пара под избыточным давлением до 5 атм. Центробежные распылители изготавливают в виде дисков, вращающихся с большой скоростью. Число оборотов дисков 4000-20000 об/мин.

Форсуночные абсорберы работают при небольших скоростях газа (1-1,5 м/с) и плотностях орошения не ниже $0,003 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ [2-3].

Вопросы для самоконтроля:

1. Объясните принципы процессов абсорбции и десорбции. Для решения каких практических проблем направлены эти процессы?
2. Сформулируйте закон Генри. Для каких систем применим этот закон?
3. Как составляется материальный баланс поглощения? Объясните понятие рабочей линии процессов абсорбции и десорбции.
4. Как изменение температуры и давления в системе влияет на положение линии равновесия?
5. Перечислите основные требования для абсорбционных аппаратов. Приведите их классификацию.
6. Раскройте принцип действия пленочных поглотителей. В каких случаях использование этих устройств наиболее рационально?
7. Дайте сравнительное описание насадочных, барботажных и распыливающих поглотителей.

Литература

1. Лекции по курсу «Основные процессы и аппараты химической технологии»: учебно-методическое пособие / составители: Ж.Т. Ешова, Д.Н. Акбаева. – Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 392 с. – 40 экз.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
3. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчёта процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.