

Для цитирования:

Корышев С.А., Липин А.Г., Липин А.А. Моделирование процесса абсорбции аммиака из парогазовой смеси. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 112–116.

For citation:

Koryshev S.A., Lipin A.G., Lipin A.A. Mathematical simulation of ammonia absorption from a gas-vapor mixture. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 112–116.

УДК 66.081.2

С.А. Корышев, А.Г. Липин, А.А. Липин

Сергей Александрович Корышев (✉), Александр Геннадьевич Липин (✉),
Андрей Александрович Липин

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Россия, 153000

E-mail: koryshev@isuct.ru (✉), piact@isuct.ru (✉), lipin.a@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ АММИАКА ИЗ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ

Предложена математическая модель процесса абсорбции аммиака из парогазовой смеси в трубчатом абсорбере, позволяющая прогнозировать параметры процесса, обеспечивающие получение аммиачной воды требуемой концентрации.

Ключевые слова: абсорбция, аммиак, пары воды, моделирование, трубчатый абсорбер

UDC 66.081.2

S.A. Koryshev, A.G. Lipin, A.A. Lipin

Sergey A. Koryshev (✉), Aleksandr G. Lipin (✉), Andrey A. Lipin

Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: koryshev@isuct.ru (✉), piact@isuct.ru (✉), lipin.a@mail.ru

MATHEMATICAL SIMULATION OF AMMONIA ABSORPTION FROM A GAS-VAPOR MIXTURE

Frequently, low concentration ammonia solutions are formed in a number of industries. Obtaining of marketable ammonia water with concentration of 25% from the ammonia solutions is possible by a consecutive carrying out desorption and absorption processes. A desorption of ammonia takes place by an interaction between the ammonia solution flowing on a plates and a steam flow and we obtain steam-gas mixture with concentration higher than in a source solution. And a condensation of water vapor and absorption of ammonia with forming marketable ammonia water takes place into a tubular absorber. The process of ammonia desorption from the steam-gas mixture is took up in this article. A mathematical model of process allowing predicting process parameters for providing ammonia water with required concentration was proposed. At the simulation, the following physical model was used. The steam-gas mixture consisting of water and ammonia vapors enters into a tube bank. Coolant (water) circulates outside of tubes. The wa-

ter vapors are condensed by a contact with an inner surface and then the ammonia absorption occurs by a film of condensate. As the result the ammonia water is accumulated into a cell formed by a tube plate and an absorber bottom and it is exported from apparatus by a condensate extractor. At the simulation we supposed that the flows of water and of gas into the tubes and freezing flow into the outside of tubes move counter under perfect replacement mode. A heat exchange with environment doesn't take place. A mode of apparatus is stationary. The mathematical model consists of equations of material and of heat balance for a surface element, equations of equilibrium pressures of mixture components, equations for calculation of mole fractions of solution components and of partial pressures of steam-gas vapor components. The solution of system of equations was realized in the mathematical application Mathcad by finite-difference method. An ammonia concentration into the solution and the vapor, flow rate of liquid phase and flow rate of ammonia into it, the temperatures of the steam-gas mixture, of the coolant and of the film of solution along the apparatus height was calculated. The dependence of solution temperature at the apparatus output and ammonia concentration into it on flow rate of coolant was determined. The experiments showed the increase in coolant flow rate at the constant initial temperature leads to the decrease in the temperature of the solution and a little increase in ammonia concentration into it at the apparatus output.

Key words: absorption, ammonia, vapor water, mathematic simulation, tubular absorber

В промышленности в ряде производств образуются растворы аммиака низкой концентрации. Например, это имеет место при обработке газов коксовых печей, при санитарной очистке газовых выбросов в производствах минеральных удобрений, при разделении растворов аммонийных солей в электромембранных аппаратах [1-3].

Получение товарной аммиачной воды с концентрацией аммиака 25% из растворов малых концентраций возможно путем последовательного проведения процессов десорбции и абсорбции. В результате взаимодействия аммиачного раствора, стекающего вниз по тарелкам колонны, с паровым потоком происходит десорбция аммиака из жидкой фазы. На выходе из десорбера имеем смесь газообразного аммиака и водяного пара. Концентрация аммиака в этой парогазовой смеси больше, чем в исходном растворе. В трубчатом абсорбере происходит конденсация водяного пара и абсорбция аммиака с образованием аммиачной воды продукционной концентрации.

При моделировании принималась следующая физическая модель процесса. В трубный пучок поступает парогазовая смесь, состоящая из паров воды и аммиака. В межтрубном пространстве циркулирует хладагент (вода). Соприкасаясь с внутренней поверхностью охлаждаемых труб, пары воды конденсируются, и далее происходит абсорбция аммиака пленкой конденсата. В результате в камере, образованной нижней трубной решеткой и днищем, накапливается аммиачная вода, которая с помощью конденсатоотводчика отводится из аппарата. Если начальная концентрация

аммиака в парогазовой смеси более 25%, в трубный пучок подается вода для снижения концентрации аммиачной воды до требуемого значения.

Определение режимно-технологических и конструкционных параметров абсорбера, обеспечивающих полное поглощение аммиака из исходной парогазовой смеси и заданную концентрацию аммиачной воды на выходе из аппарата, является актуальной задачей.

При составлении математической модели процесса принималось, что потоки газа и жидкости в трубном пространстве и поток охлаждающей жидкости в межтрубном пространстве движутся противотоком в режиме идеального вытеснения. Теплообмен с окружающей средой отсутствует. Рассматривается стационарный режим работы аппарата.

Потоки парогазовой смеси и абсорбента движутся сверху вниз внутри труб. Хладагент движется в межтрубном пространстве снизу-вверх. Вертикальная ось координат z направлена вниз. Начало отсчета – уровень верхней трубной решетки. Традиционно при математическом моделировании абсорбции в аппаратах с фиксированной поверхностью контакта фаз записывают уравнения, определяющие изменение концентрации компонентов в фазах по высоте аппарата. В данном случае более удобно отслеживать изменение массовых потоков компонентов в жидкой и парогазовой фазах, а затем рассчитывать их концентрации.

Путем составления уравнений материального и теплового балансов для элемента поверхности $dF = \pi dn_{mp} dz$ получены дифференциальные

уравнения, позволяющие прогнозировать изменение расходов аммиака (1) и воды (2) в жидкой фазе и температуры хладагента (3):

$$\frac{dG_{A,L}}{dz} = k_{pA} (P_A - P_A^*) \Pi, \quad (1)$$

$$\frac{dG_{B,L}}{dz} = k_{pB} (P_B - P_B^*) \Pi, \quad (2)$$

$$\frac{dt_{xл}}{dz} = \left(\frac{dG_{A,L}}{dz} q_{абс} + \frac{dG_{B,L}}{dz} r_B \right) / (G_{xл} c_{xл}), \quad (3)$$

В этих уравнениях: $G_{A,L}$, $G_{B,L}$ – массовые расходы аммиака и воды в жидкой фазе, кг/с; z – продольная координата, м; $\Pi = \pi d n_{mp}$ – периметр поперечного сечения трубного пучка, м; k_{pA} , k_{pB} – коэффициенты массопередачи для аммиака и воды, кг/(с·м²Па); P_A , P_B – давления аммиака и паров воды в парогазовой смеси, Па; P_A^* , P_B^* – равновесные значения давления паров аммиака и воды над пленкой раствора, Па; $t_{xл}$ – температура хладагента, °С; $q_{абс}$ – дифференциальная теплота абсорбции; r_B – удельная теплота парообразования, Дж/кг; $G_{xл}$ – расход хладагента, кг/с; $c_{xл}$ – теплоемкость хладагента, Дж/(кг К); d – внутренний диаметр труб, м; n_{mp} – число труб.

Формулы (1) и (2) характеризуют убыль аммиака и паров воды в парогазовой смеси вследствие перехода их в жидкую фазу. При получении уравнения (3) на базе соотношения теплового баланса предполагалось, что выделяющиеся теплота абсорбции и теплота конденсации полностью отводятся к хладагенту.

Краевые условия для уравнений (1)-(3): $G_{A,L} = 0$, $G_{B,L} = 0$ при $z = 0$; $t_{xл} = t_{xл,н}$ при $z = L_{тр}$. В этих соотношениях L – расход абсорбента (воды), кг/с; $L_{тр}$ – длина труб, м.

Равновесное давление аммиака над раствором рассчитывалось по закону Генри:

$$P_A^* = \psi_A \cdot x_A \quad (4)$$

где ψ_A – константа Генри, Па.

$$\psi_A = 133 \cdot 10^{(9,56+0,606 x_A) - 1922 / (t+273)}. \quad (5)$$

Соотношение (5) получено путем обработки опытных данных по равновесию в системе аммиак-вода [4] и хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне $0 \leq x_A \leq 0,25$ и $10 \leq t \leq 100$.

Равновесное давление водяных паров над раствором определяется по закону Рауля

$$P_B^* = P_{нас} \cdot x_B. \quad (6)$$

Зависимость давления насыщенных паров воды $P_{нас}$ от температуры в диапазоне $10 \leq t \leq 100$ аппроксимирована формулой:

$$P_{нас} = 614 \cdot e^{17,25t / (t+238)}. \quad (7)$$

В этих выражениях: x_A , x_B – мольные доли аммиака и воды в растворе; t – температура жидкой фазы, °С.

Мольные доли компонентов в жидкости рассчитываются через их мольные расходы

$$x_A = \frac{G_{A,L} / M_A}{G_{A,L} / M_A + G_{B,L} / M_B}, \quad (8)$$

$$x_B = 1 - x_A, \quad (9)$$

где M_A , M_B – молекулярные массы компонентов, кг/кмоль.

Парциальные давления компонентов в парогазовой смеси пропорциональны их мольным долям y_A и y_B :

$$P_A = P \cdot y_A, P_B = P \cdot y_B, \quad (10)$$

где P – давление в абсорбере, Па.

$$y_A = \frac{G_{A,G} / M_A}{G_{A,G} / M_A + G_{B,G} / M_B}, \quad (11)$$

$$y_B = 1 - y_A, \quad (12)$$

где $G_{A,G}$, $G_{B,G}$ – массовые расходы аммиака и воды в газовой фазе, кг/с.

Расходы компонентов в парогазовой смеси находим из соотношений материального баланса:

$$G_{A,G}(z) = G \cdot \bar{y}_{A,H} - G_{A,L}(z), \quad (13)$$

$$G_{B,G}(z) = G \cdot (-\bar{y}_{A,H}) - G_{B,L}(z), \quad (14)$$

где G – расход парогазовой смеси на входе в абсорбер, кг/с; $\bar{y}_{A,H}$ – массовая доля аммиака в парогазовой смеси, поступающей в абсорбер.

При расчете равновесных составов паровой и жидкой фаз за определяющую температуру принимается средняя по толщине температура пленки раствора в произвольном сечении аппарата

$$t_{нл} = 0,5(t_x + t_{cm}) \quad (15)$$

Суммарный перепад температуры в стенке трубы и пограничном слое потока хладагента равен

$$t_{cm} - t_x = q \left(\frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{q}{\alpha_{xл}} \right), \quad (16)$$

где q – удельный тепловой поток от пленки раствора к хладагенту, Вт/м²; δ_{cm} , λ_{cm} – толщина (м) и теплопроводность материала стенки трубы, Вт/(мК); $\alpha_{xл}$ – коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности трубы к хладагенту, Вт/(м² К).

$$q = \frac{dG_{B,L}}{dz} \frac{r_B}{\Pi} + \frac{dG_{A,L}}{dz} \frac{q_{абс}}{\Pi}. \quad (17)$$

Таким образом, температура стенки трубы со стороны пленки раствора:

$$t_{cm} = t_x + q \left(\frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{1}{\alpha_{xл}} \right). \quad (18)$$

В состав математического описания включаются также уравнения общего материального и теплового балансов аппарата. Материальный баланс абсорбера, при условии полного поглощения аммиака, выглядит следующим образом:

$$G \cdot \bar{y}_n = G + G \cdot x_{Ak}, \quad (19)$$

где G – расход парогазовой смеси, кг/с; x_{Ak} – концентрация аммиачной воды на выходе из абсорбера, мольные доли; L – расход абсорбента (воды), кг/с.

Отсюда находим требуемый расход воды

$$L = G \cdot (x_{Ak} / x_{Ak} - 1). \quad (20)$$

Учитывая, что теплота переохлаждения конденсата водяного пара значительно ниже суммарного значения теплоты абсорбции и конденсации, упрощенный тепловой баланс можно записать так:

$$G \bar{y}_n q_{abc} + G \cdot (-\bar{y}_n) \bar{j}_B = G_x c_x (\bar{t}_{xk} - t_{xn}). \quad (21)$$

Данное соотношение позволяет оценить требуемый расход хладагента (воды)

$$G_x = \frac{G \cdot [q_{abc} + (-\bar{y}_n) \bar{j}_B]}{c_x (\bar{t}_{xk} - t_{xn})}. \quad (22)$$

Уравнения (1) – (15) вместе с формулами (17), (18), (20), (22) образуют систему уравнений математического описания процесса абсорбции аммиака из парогазовой смеси в трубчатом аппарате. Решение системы дифференциальных уравнений (1) – (3) проводилось конечно-разностным методом. При этом задавалось некоторое оценочное значение температуры охлаждающей воды на выходе из аппарата: $t_{xл} = t_{xл,к}$ при $z = 0$. В итоге прогнозируются состав раствора на выходе из абсорбера и температура охлаждающей воды на входе в аппарат. Проверяется соответствие заданного $t_{xл,н}$ и рассчитанного $t_{xл}(L_{тр})$ значений начальной температуры охлаждающей воды. Если $|t_{xл,н} - t_{xл}(L_{тр})| > \varepsilon$, где ε – заданная погрешность вычислений, то изменяется принятое значение температуры охлаждающей воды на выходе из аппарата и вычисления повторяются. В противном случае расчет заканчивается. Для уточнения значения $t_{xл,к}$ используется метод половинного деления.

Изложенная математическая модель применена для расчета статических характеристик абсорбера. Алгоритм решения системы уравнений математического описания реализован средствами пакета MathCAD. Некоторые результаты численного эксперимента приведены на рис. 1 – 4. Расчеты проведены для аппарата лабораторного масштаба с диаметром корпуса 0,15 м, имеющего 13 труб с внутренним диаметром 0,021 м. Длина труб 1 м. Давление в аппарате 0,22 МПа. При данных параметрах производительность трубчатого аб-

сорбера составляет 10,5 кг/ч аммиачной воды с концентрацией 25 масс.%. Расход охлаждающей воды 0,56 м³/ч.

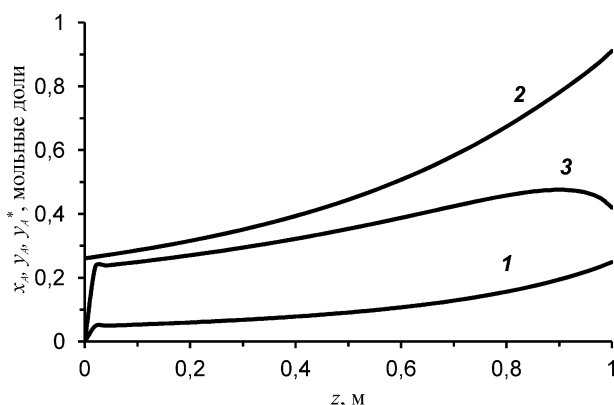


Рис. 1. Изменение концентрации аммиака в растворе (1), в газовой фазе (2) и равновесной концентрации (3) по высоте аппарата

Fig. 1. Change in ammonia concentration in a solution (1), in a gas phase (2) and change in equilibrium concentration (3) along the apparatus height

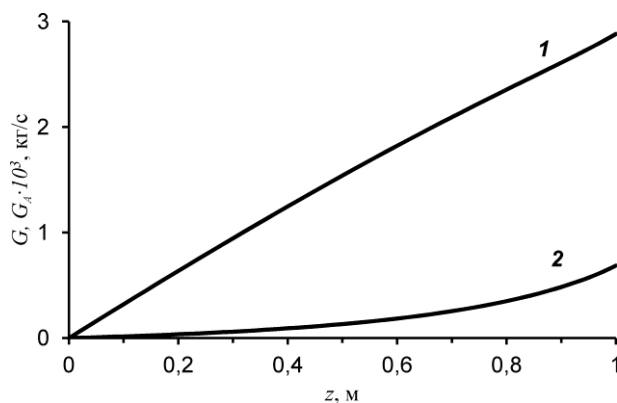


Рис. 2. Изменение расхода жидкой фазы (1) и аммиака в ней (2) по высоте аппарата

Fig. 2. Change in liquid phase consumption (1) and ammonia consumption within liquid phase (2) along the apparatus height

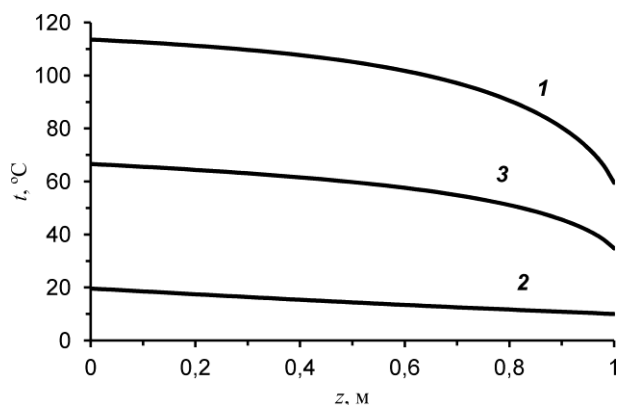


Рис. 3. Изменение температуры парогазовой фазы (1), хладагента (2), пленки раствора (3) по высоте аппарата

Fig. 3. Change in temperature of a gas-vapor mixture (1), of coolant (2), and a solution film (3) along the apparatus height

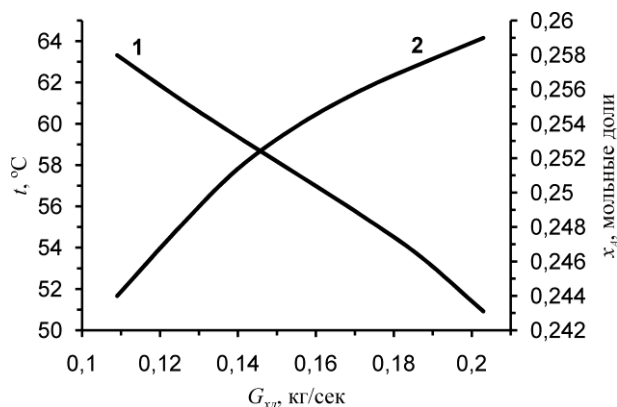


Рис. 4. Зависимости температуры раствора на выходе из аппарата (1) и концентрации аммиачной воды (2) от расхода хладагента

Fig. 4. Temperature dependences of solution at the apparatus output (1) and concentration dependence of ammonia water (2) at the apparatus output on coolant consumption

Графики рис. 1 характеризуют изменение составов газовой и жидкой фаз, а также равновесной концентрации в газовой фазе по высоте аппарата. Положительное направление координаты z совпадает с направлением движения жидкой фазы. Увеличение концентрации аммиака в газовой фазе объясняется уменьшением содержания водяного пара в парогазовой смеси вследствие его конденсации на поверхности охлаждаемых труб.

Равновесная концентрация аммиака в га-

зовой фазе сначала возрастает по мере увеличения его содержания в жидкой фазе, а затем несколько уменьшается вследствие существенного снижения температуры раствора (рис. 3).

Общий расход жидкой фазы по длине труб растет почти по линейной зависимости (рис. 2). Изменение расхода поглощенного аммиака характеризуется кривой с возрастающей крутизной. Такой нелинейный характер зависимости обусловлен увеличивающейся скоростью массопередачи вследствие роста величины движущей силы процесса. Последняя наглядно интерпретируется графически как расстояние между кривыми 2 и 3 рис. 1 по вертикали.

Увеличение расхода охлаждающей воды при неизменной ее начальной температуре приводит к снижению температуры и небольшому увеличению концентрации аммиачной воды на выходе из абсорбера (рис. 4).

Представленная математическая модель и разработанная на ее базе методика расчета трубчатого абсорбера позволяют прогнозировать рациональные режимно-технологические и конструкционные параметры аппарата, обеспечивающие получение аммиачной воды требуемой концентрации и могут быть использованы для предпроектного расчета трубчатого абсорбера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бесков В.С. Общая химическая технология. М.: ИКЦ Академкнига. 2005. 452 с.
2. Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А. Кинетика массопереноса при электродиализе растворов органических веществ и электролитов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. № 1. С. 112-115.
3. Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А. Очистка растворов органических веществ от электролитов в электро-мембранном аппарате. *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2015. № 2 (86). С. 20-26.
4. Справочник азотчика. Под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия. 1987. Т. 2. С. 238.

REFERENCES

1. Beskov V.S. General chemical technology. M.: IKC Akademkniga. 2005. 452 p. (in Russian).
2. Lipin A.G., Burchu M.P., Lipin A.A. Kinetics of mass-transfer at electrodialyse of organic solutions and electrolytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 1. P. 112-115 (in Russian).
3. Lipin A.G., Burchu M.P., Lipin A.A. Purification of organic solutions from electrolytes into electromembrane apparatus. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*. 2015. N 2 (86). P. 20-26 (in Russian).
4. The Nitrogen Worker's Handbook. Ed. E.Ya. Mel'nikov., M.: Khimia. 1987. V. 2. P. 238 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.03.2016
Принята к опубликованию 23.06.2016

Received 22.03.2016
Accepted 23.06.2016