

УДК 66.071.7

**ЗОННА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ
ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛХЛОРИДУ**

Гармаш Р.В., Безносик Ю.О., Ткач В.В.

**ЗОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ В
ПРОИЗВОДСТВЕ ВИНИЛХЛОРИДА**

Гармаш Р.В., Безносик Ю.А., Ткач В.В.

**A BAND MODEL OF GAS EMISSIONS CLEANING PROCESS IN
VINYLCHLORIDE PRODUCTION**

Garmash R., Beznosyk Yu., Tkach V.

НТУУ «КПІ», м.Київ Україна

rondo104@mail.ru

У роботі наводяться дані з математичного моделювання одночасної абсорбції хлору і хлористого водню розчинами лугу. В основу математичного опису процесу покладена зонна модель. Розглянуто різні області протікання двокомпонентної абсорбції з хімічною реакцією по висоті колони

Ключові слова: зонна модель, абсорбція, хемосорбція, хлор, хлористий водень

В работе приводятся данные по математическому моделированию одновременной абсорбции хлора и хлористого водорода растворами щелочи. В основу математического описания процесса положена зонная модель. Рассмотрены различные области протекания двухкомпонентной абсорбции с химической реакцией по высоте колонны.

Ключевые слова: зонная модель, абсорбция, хемосорбция, хлор, хлористый водород

The data on the mathematical simulation of simultaneous absorption of chlorine and chlorine hydride by alkali solutions are given in the paper. The mathematical description of the process is based on a band model. Different areas of bicomponent absorption passing with a chemical reaction by a column height are considered.

Keywords: band model, absorption, chemisorption, chlorine, chlorine hydride

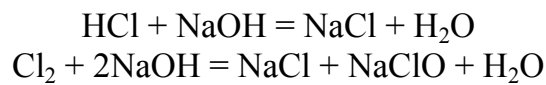
Вступ

На виробництві вінілхлориду і каустичної соди у м. Калуші впроваджено новий цех отримання хлору мембранним методом. Перевагою нового виробництва є абсолютна відсутність викидів хлору в залі електролізу під час проведення нормального технологічного режиму. Всі газові викиди локалізовані в закриту систему і подаються на газоочисну установку в дві послідовні санітарні колони очистки абгазів дехлорування відпрацьованого повітря. Стадія дехлорування запроєктована на поглинання хлору під час пуску, нормальній роботі та аварійних режимах роботи установки мембранного електролізу, і призначена для очистки абгазів, що подаються від електролізу, компресорної хлору та дихальних ліній

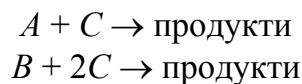
емностей зберігання сірчаної, соляної кислоти. До складу абгазів крім інертних компонентів входять хлор та хлористий водень, кількість яких треба знизити до санітарних норм. Колони орошаються розчином 20 % NaOH. Після санітарної колони очищені абгази викидаються в атмосферу. Але аналіз складу викидних газів показує перевищення концентрацій хлороводню і хлору перед викидом їх в атмосферу. Тому метою даної роботи є аналіз роботи санітарної колони, зниження концентрації абгазів, розробка математичної моделі та знаходження оптимальних умов протікання процесу очистки газових викидів від хлору і хлороводню.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Нейтралізація реакційних компонентів відбувається у протиточної насадкової колони, яка зрошується лужним розчином. При цьому в рідкій фазі протікають дві паралельні незворотні реакції:



або



де A, B, C – відповідають HCl, Cl₂, NaOH.

Отже, процес нейтралізації можна розглядати як процес абсорбції з одночасною хімічною реакцією (хемосорбції) хлороводню і хлору лужним розчином.

Процесу одночасної абсорбції з хімічною реакцією, або хемосорбції двох компонентів, присвячено багато досліджень [1-5]. В англійській літературі часто використовується термін «реактивна абсорбція» («*reactive absorption*») [6-8]. Проте майже не має робіт, в яких досліджувалась одночасна хемосорбція хлороводню і хлору, або були запропоновані надійні методи розрахунку такого процесу [9-10].

Розробка математичної моделі і результати досліджень

Нижче наведені результати математичного моделювання процесу хемосорбції Cl₂ а і HCl розчином NaOH. В основу математичного опису процесу було покладено модель витіснення. Математична модель процесу включає систему диференціальних рівнянь покомпонентного матеріального балансу і систему кінетичних рівнянь.

Система рівнянь матеріального балансу описує зміну концентрації компонентів по висоті колони. Для її вирішення необхідно знати чисельні значення коефіцієнтів прискорення хемосорбції. Їх визначають із системи рівнянь, що описують кінетику абсорбції, супроводжуваних хімічною реакцією:

$$\frac{D_A d^2 C_A}{dx^2} - K_A C_A C_C = 0; \quad (1)$$

$$\frac{D_B d^2 C_B}{dx^2} - K_B C_B C_C^2 = 0; \quad (2)$$

$$\frac{D_C d^2 C_C}{dx^2} - (K_A C_A C_C + K_B C_B C_C^2) = 0, \quad (3)$$

де D - коефіцієнт дифузії; C - концентрація; x - відстань від межі розділу фаз в глиб рідини; K - константа швидкості хімічної реакції; індекси A, B, C відповідають $\text{HCl}, \text{Cl}_2, \text{NaOH}$.

При моделюванні процесу хемосорбційного очищення газу від хлору і хлористого водню в промислових апаратах слід враховувати розподіл параметрів процесу. Градієнти концентрацій компонентів створюють різні умови протікання процесів масопередачі по висоті колони. Це призводить до того, що в одному апараті по висоті насадкового шару можуть існувати різні зони протікання хемосорбції. Кожна така зона характеризується своїм порядком реакції по абсорбуючому компоненту і своїми кінетичними константами.

Ідеї зонного принципу для побудови математичних моделей насадкових колон наведені в працях [5, 11]. Застосування зонної моделі дозволяє значно спростити розрахунок процесів хемосорбції і в деяких випадках безпосередньо проінтегрувати систему кінетичних рівнянь.

Проаналізуємо режим роботи колони нейтралізації з позицій зонного принципу. Верхню частину колони будемо рахувати першою зоною. Концентрація хлору і хлористого водню в неї близька до нуля, тоді як концентрація надходить на зрошення абсорбенту максимальна. Процес спільної абсорбції контролюється швидкістю дифузії молекул Cl_2 і HCl до реакційної поверхні (дифузійним опором газової фази). Реакційна поверхня збігається з кордоном розділу фаз. Це дифузійна область.

У міру проходження розчину абсорбенту через колону концентрація OH знижується. Процес хемосорбції переходить в дифузійно-кінетичну область. Тут абсорбція хлористого водню лімітується дифузією в газовій фазі, а хлору - в газовій, і в рідкій фазах.

Допущення про зосередження дифузійного опору в газовій фазі правомірно завжди при наявності дуже швидкої (практично миттєвої) незворотною реакції в рідкій фазі. Така реакція відбувається при абсорбції кислого газу (HCl) сильним лугом (NaOH). Реакція хлору в рідкій фазі може протікати згідно стехіометричному рівнянню. Тобто, мати другий порядок. Однак можна припустити і псевдоперший порядок реакції, що протікає між Cl_2 і NaOH , оскільки луг подається у верхню частину колони в надлишку. Тому залежно від концентрації луку по висоті насадки дифузійно-кінетичної області відповідають дві зони: зона реакції хлору псевдопершого порядку і зона реакції другого порядку.

Рішення системи рівнянь (1) - (3), що описують кінетику процесу хемосорбції двох компонентів газового потоку, представлено в таблиці.

Система рівнянь, що описують компонентний матеріальний баланс хемосорбції в ізотермічних умовах, має вигляд [4, 12]

$$\frac{dy_A}{dl} + N_A y_A = 0; \quad (4)$$

$$\frac{dy_B}{dl} + N_B y_B = 0; \quad (5)$$

$$\frac{dy_C}{dl} - \frac{N_A y_A}{\alpha_A M_{0A}} - \frac{N_B y_B}{\alpha_B M_{0A}} = 0; \quad (6)$$

де $M_0 = nC_{ж}^{BX} / nC_2^{BX}$ - стехіометричний фактор; $\alpha = W_{ж} / mW_2$ - абсорбційний фактор; m - константа фазового рівноваги; n - стехіометричний коефіцієнт; W - об'ємна швидкість.

Система (4) - (6) наведена до безрозмірних координатах; $y = C/C^{6x}$ - концентрація; $l = h/H$ - висота. У цих рівняннях N - загальне число одиниць перенесення при хемосорбції:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N^g} + \frac{1}{\chi \alpha N^ж} \quad (7)$$

Вирішимо систему (4) - (6) для розглянутих областей протікання реакцій при хемосорбції двох компонентів з газового потоку та отриманих значень коефіцієнтів прискорення χ . Межі областей при хемосорбції визначаються за критичної концентрації абсорбенту, яка визначається для кожного абсорбуючого компонента [10, 11]:

$$y_{C_{кр}}^A = \left(\frac{n_{Aж}}{D_{Cж}} \right) \left(\frac{\beta_A^g}{\beta_A^ж} \right) \left(\frac{P_A M_C}{\gamma_ж} \right); \quad (8)$$

$$y_{C_{кр}}^B = \left(\frac{n_B D_{Bж}}{D_{Cж}} \right) \left(\frac{\beta_B^g}{\beta_B^ж} \right) \left(\frac{P_B M_C}{\gamma_ж} \right); \quad (9)$$

де M - молекулярна маса; P - парціальний тиск компонента; β - коефіцієнт масопередачі; γ - питома вага.

Для дифузійної та дифузійно-кінетичної областей виконуються відповідно нерівності $y_c > y_{кр}$ і $0 < y_c < y_{кр}$. Наявність кінетичної області характеризується нульовою концентрацією активної частини абсорбенту в рідкій фазі $y_c = 0$.

Система рівнянь (4) - (6) з урахуванням зон вирішувалася для насадкового протиточного абсорбера загальною висотою 9,5 діаметром 1 м і висотою шару насадки (кільця керамічні) 7 м. Колона зрошувалася 10%-ним розчином лугу. Концентрація лугу на виході становила 5,2%.

Хлор і хлористий водень (їх концентрації на вході в колону становили відповідно 0,034 і 0,008 масових часток) абсорбувалися лугом з газової суміші. Використання чисельних значень коефіцієнтів прискорення хемосорбції χ дозволило безпосередньо інтегрувати системи рівнянь (4) - (6). Так, для дифузійної області (перша зона) рішення має наступний вигляд [12]:

$$y_A = \exp(-N_A^g l) \quad (10)$$

$$y_B = \exp(-N_B^g l) \quad (11)$$

$$y_C = 1 - \exp[(-N_A^g l)/(\alpha_A M_{0A})] - \exp[(-N_B^g l)/(\alpha_B M_{0B})] \quad (12)$$

Аналогічні, хоча й більш громіздкі вирази для знаходження профілів концентрацій компонентів одержують для другої та третьої зон дифузійно-кінетичної області.

На рисунку представлені розрахункові профілі концентрацій компонентів по висоті колони, отримані інтегруванням системи (4) - (6) по зонах. Для розглянутого випадку $y_{Ckp}^A = 0,845$; $y_{Ckp}^B = 0,832$, тобто кордони дифузійної та дифузійно-кінетичної області при хемосорбції хлору і хлористого водню практично збігаються.

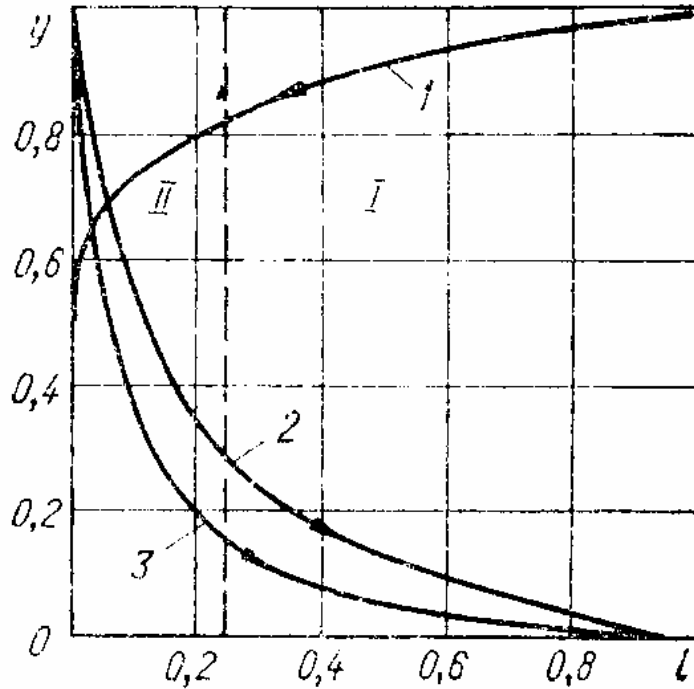


Рис.1. Зміна концентрації NaOH (1), HCl₂ (2) і HCl (3) по висоті колони в дифузійній (I) і дифузійно-кінетичної (II) областях.

Проектний розрахунок абсорбера включає визначення висоти шару насадки для забезпечення заданої ступеня вилучення компонентів, Для цього необхідно задатися концентрацією хлору і хлористого водню на виході колони або ступенем вилучення компонента $\psi = C^{вих}/C^{вх}$, Загальна висота шару насадки визначається як сума висот окремих зон:

$$H = \sum_{i=1}^3 H_i = \sum_{i=1}^3 \left(- \int_1^{\psi} \frac{dy}{(Ny)} \right) \quad (13)$$

Для розглянутого випадку сума висот по зонах I і II склала:

$$H = 5,5 + 1,7 = 7,2 \text{ м.}$$

Точне значення висоти шару насадки 7 м, Отже, відносна похибка розрахунку 2,8%. Таким чином, розрахункова висота практично збігається з фактичною, що підтверджує адекватність нашої моделі.

Висновки

Використання зонної математичної моделі процесу хемосорбції двох газів дозволяє проводити розрахунки аналогічних колон як на стадії проектування, так і на стадії дослідження промислових процесів. Особливістю розробленої математичної моделі є відсутність ітераційних процедур при розрахунку. Отримані результати можливо використовувати для розрахунку і оптимізації діючих колон знешкодження газових викидів в хлорорганічних виробництвах.

Література

1. Астарита, Дж. Массопередача с химической реакцией [Текст] / Дж. Астарита. Пер. с англ. М.И.Балашова – Л.: Химия, 1971. – 224 с.
2. Данквертс, П.В. Газо – жидкостные реакции [Текст] / П.В.Данквертс. Пер. с англ. И.А.Гильденבלата – М.: Химия, 1973. – 296 с.
3. Шервуд, Т. Массопередача [Текст] / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. Пер. с англ. Н.Н.Кулова – М.: Химия, 1982. – 696 с.
4. Аксельрод, Ю.В. Газожидкостные хемосорбционные процессы [Текст] / Ю.В. Аксельрод – М.: Химия, 1989. – 240 с.
5. Рамм, В.М. Абсорбция газов [Текст] / В.М. Рамм. Изд. 2-е, переработ. и доп. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
6. Noeres, C. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation [Tekst] / C. Noeres, E. Kenig, A. Gorak – Chemical Engineering and Processing, 2003, 42. – p. 157 – 178.
7. Kucha, L. Determination of gas – liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor [Tekst] / L. Kucha, J. Richter, E. Kenig, A. Gorak – Separation Purification Technology, 2003, 31. – p. 163 – 175.
8. Kenig, E. Rigorous dynamic modelling of complex reactive absorption processes [Tekst] / E. Kenig, R. Schneider, A. Gorak – Chem. Eng. Sci., 1999, 54. – p. 5195 – 5203.
9. Bugaeva, L.N. An application of expert system to choice, simulation and development of gases purification processes [Tekst] / L.N. Bugaeva, Yu.A. Beznosik, G.A. Statjukha, A.A. Kvitka - J. Computers Chem. Engng, 1996, Vol. 20, Suppl. – p. S401 – S402.
10. Beznosik, Yu. An intelligent system for designing waste gas purification processes from nitrogen oxides [Tekst] / Yu. Beznosik., L. Bugaeva, E. Kenig, A. Gorak, A. Kraslawski, I. Astrelin - 2-nd Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (Proceedings of PRESS'99) // Hungarian Chemical Society. - May 31-June 2, 1999, Budapest, Hungary, 1999.- pp. 169 – 174.
11. Реутский, В.А. Процессы хемосорбции [Текст] / В.А. Реутский. В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Процессы и аппараты химической технологии, том 4. – М.: ВИНТИ, 1976. – с. 5 – 81.
12. Безносик, Ю.А. Математическое моделирование процесса нейтрализации в производстве хлорметанов [Текст] / Ю.А. Безносик, А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха. Химическая технология, 1980, № 1. – с. 48 – 50.