

УДК 621.321

## Проблемы моделирования процессов хемосорбции-десорбции углекислоты в теплообменных аппаратах энергетических установок

Мошкарин А.В., д-р техн. наук, Виноградов В.Н., Ледуховский Г.В., кандидаты техн. наук, Коротков А.А., инж.

**Сформулированы проблемы математического моделирования и исследования физико-химических механизмов процессов хемосорбции-десорбции углекислоты в теплообменных аппаратах энергетических установок.**

*Ключевые слова:* деаэрактор, десорбция кислорода, десорбция диоксида углерода, моделирование процессов деаэрации, струйный отсек, барботажное устройство.

## Simulating Problems of Carbon Dioxide Chemical Adsorption and Desorption Processes in Heat Mass Exchange Equipment of Power Units

A.V. Moshkarin, Doctor of Engineering, V.N. Vinogradov, G.V. Leduhovsky, Candidates of Engineering, A.A. Korotkov, Engineer

**The authors formulate the problems of mathematical modeling and researches of physical and chemical mechanisms of carbon dioxide chemical adsorption and desorption processes in heat mass exchange equipment of power units.**

*Keywords:* deaerator, oxygen desorption, carbon dioxide desorption, deaeration process simulation, jet compartment, bubbler.

Одним из важнейших мероприятий, обеспечивающих ведение водно-химического режима энергетических установок, является термическая деаэрация водного теплоносителя. Например, в основном технологическом цикле тепловой электростанции в общем случае организуется целый ряд ступеней деаэрации. Коррозионно-активные газы, а также газы, затрудняющие теплообмен, удаляются из теплоносителя при подготовке добавочной воды (в декарбонизаторах и деаэраторах, как правило, атмосферного давления), при деаэрации основного конденсата в смешивающих регенеративных подогревателях, деаэрации питательной воды в деаэраторах повышенного давления. Организуется отвод газов из зон конденсации пара в конденсаторах турбин и регенеративных подогревателей поверхностного типа. Деаэрация необходима и в тепловых схемах энергоблоков, работающих при сверхкритических параметрах свежего пара, в которых реализуются окислительные водно-химические режимы с дозированием в питательную воду кислорода или воздуха. В этом случае при деаэрации обеспечивается удаление из теплоносителя кислых летучих продуктов термоллиза и затрудняющих теплообмен газов.

При разработке математических моделей процессов деаэрации (десорбции и абсорбции газовых примесей воды) в теплообменных аппаратах энергетических установок необходимо учитывать, что наряду с процессами физической десорбции газов, химически не связанных с водой (азота, кислорода), протекают также более сложные процессы хемосорбции-

десорбции, химические реакции, например с участием углекислоты.

В опубликованных результатах исследований процессов деаэрации обнаруживаются, в основном, два подхода к моделированию. Первый из них [1–4] предусматривает получение экспериментальных данных (в полном или детальном факторном эксперименте) и построение на их основе статистических моделей для деаэратора в целом. Такой подход имеет существенные недостатки: во-первых, он не позволяет использовать полученные модели при изменении конструкции аппарата; во-вторых, не позволяет идентифицировать физико-химические механизмы процессов. Второй подход [1–5] более универсален и лишен указанных недостатков. Он основан на разработке математических моделей отдельных струйных и барботажных элементов теплообменных аппаратов и последующем синтезе математической модели аппарата в целом на основании анализа его конструктивной схемы. При этом в качестве моделей отдельных элементов могут использоваться как статистические зависимости (регрессионные, критериальные), так и более сложные, построенные на базе систем соответствующих дифференциальных уравнений движения, тепло- и массообмена. Основным недостатком этого подхода связан со сложностью получения соответствующей экспериментальной информации для идентификации моделей отдельных деаэрационных элементов.

В настоящее время опубликован ряд математических моделей струйных и барботажных деаэрационных элементов различных типов [1–5]. Однако большинство моделей

позволяют рассчитать лишь характеристики процессов теплообмена и десорбции из воды растворенного кислорода. В отношении процессов хемосорбции-десорбции углекислоты и химических реакций, сопровождающих хемосорбцию-десорбцию, имеются лишь отдельные несистематизированные данные. Причина этого, по-видимому, заключается в сложности физико-химических механизмов протекания этих процессов: кроме собственно физической десорбции диоксида углерода необходимо учитывать протекание реакций гидратации молекулярного диоксида углерода, диссоциации угольной кислоты, гидролиза ее солей, а также реакций взаимодействия диоксида углерода с содержащимися в водном растворе примесями. Итоговая скорость хемосорбции-десорбции при последовательном протекании ее стадий определяется скоростью самой «медленной» стадии.

Рассмотрим основные трудности, возникающие при математическом описании процессов хемосорбции-десорбции углекислоты.

Статика процесса деаэрации (десорбции и абсорбции) некоторого газового компонента может быть описана константой фазового равновесия (иначе – коэффициентом распределения), представляющей собой отношение концентрации газа в газовой фазе к его концентрации в жидкой фазе. В общем случае константа фазового равновесия зависит от давления и температуры системы, концентрации компонента в жидкости и в большинстве случаев подлежит определению опытным путем.

В условиях энергетических объектов массовые концентрации газов в воде обычно не превышают  $15 \text{ мг/дм}^3$ . В этом случае водные растворы этих газов могут считаться бесконечно разбавленными [1, 3, 6]. При описании статистики десорбции газов для таких растворов применим закон Генри, выражаемый, например, зависимостью вида [1, 3]

$$p = m_{\text{рх}}x, \quad (1)$$

где  $p$  – парциальное давление газа над раствором;  $x$  – мольная доля газа в растворе;  $m_{\text{рх}}$  – константа фазового равновесия, называемая в

этом случае коэффициентом Генри и имеющая размерность давления.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, в значениях коэффициента Генри для системы «диоксид углерода – вода» в исследованной области температур ( $0\text{--}120^\circ\text{C}$ ) противоречий нет. Однако эти данные получены опытным путем и требуют дополнительной расчетной проверки, например, с привлечением математического аппарата химической термодинамики. Значения коэффициента Генри для рассматриваемой системы при температурах более  $120^\circ\text{C}$  должны быть определены дополнительно.

Необходимо учитывать, что закон Генри полностью справедлив лишь для идеальных растворов газов. Бесконечно разбавленный раствор газа может считаться идеальным только в случае, если газ не образует химических связей с растворителем (например, случай растворения кислорода в воде). Если же газ в растворе находится в химически связанном состоянии (случай растворения в воде диоксида углерода), закон Генри описывает состояние системы в первом приближении и тем точнее, чем меньше концентрация газа в воде.

Известно, что на значение константы фазового равновесия конкретного газа оказывает влияние присутствие в водном растворе других компонентов (не взаимодействующих с растворяющимся газом). При этом константа фазового равновесия увеличивается, а растворимость газа в растворе уменьшается. Эффект снижения растворимости газа в водном растворе тем больше, чем большие количества электролитов и склонных к гидратации неэлектролитов растворены в воде [8].

Для принятия более обоснованного решения о направленности процесса (абсорбции или десорбции) целесообразно оценивать увеличение констант фазового равновесия с учетом прочих имеющихся в воде примесей. В частности, для растворов электролитов с концентрацией менее  $3 \text{ кмоль/м}^3$  (все технологические воды энергообъектов, подвергаемые деаэрации) уменьшение растворимости газа можно определить по формуле [8]

Таблица 1. Значения коэффициента Генри для системы «диоксид углерода – вода» в зависимости от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	15	20	25	30	35	40
Коэффициент Генри, $m_{\text{рх}} \cdot 10^{-6}$ , мм рт. ст. <sup>(1), (2), (3)</sup>	0,553	0,792	0,93	1,08	1,24	1,41	1,59	1,77
То же <sup>(4), (5)</sup>	0,553	0,795	0,93	1,08	1,24	1,41	1,59	1,77
Температура, $^\circ\text{C}$	45	50	60	70	80	90	100	120
Коэффициент Генри, $m_{\text{рх}} \cdot 10^{-6}$ , мм рт. ст. <sup>(1), (2), (3)</sup>	1,95	2,15	2,59	2,96	3,28	3,54	3,68	3,70
То же <sup>(4), (5)</sup>	1,95	2,15	2,59	–	–	–	–	–

Примечания: <sup>(1)</sup> – по данным [2]; <sup>(2)</sup> – по данным [7] (до  $100^\circ\text{C}$  включительно); <sup>(3)</sup> – по данным [1] (до  $100^\circ\text{C}$  включительно); <sup>(4)</sup> – по данным [8] (до  $100^\circ\text{C}$  включительно, пересчет из значения в кПа в значение в мм рт. ст. выполнен с множителем 7,500640); <sup>(5)</sup> – по данным [3] (пересчет из значения в МПа в значение в мм рт. ст. выполнен с множителем 7500,640).

$$m = \frac{1}{1 - (\sum k_F + \sum k^- z^+ + \sum k^+ z^-) C^{0,75}} m_0, \quad (2)$$

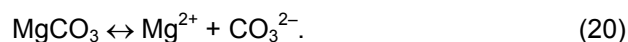
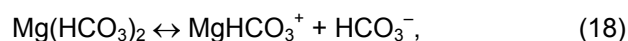
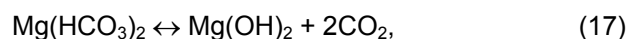
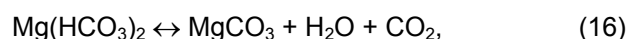
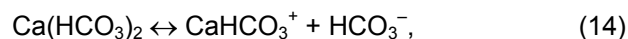
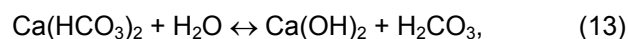
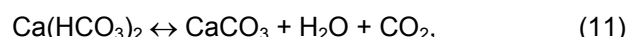
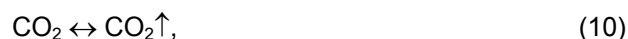
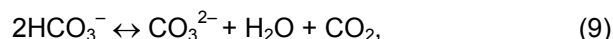
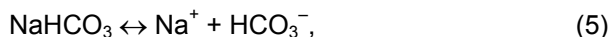
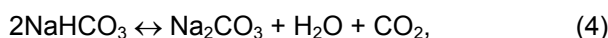
где  $m_0$  и  $m$  – константы фазового равновесия газа соответственно при отсутствии и при наличии в растворе прочих примесей;  $C$  – концентрация электролита, выраженная в кмоль/м<sup>3</sup>;  $z^+$  и  $z^-$  – валентности положительных и отрицательных ионов;  $k_F$ ,  $k^+$ ,  $k^-$  – поправочные коэффициенты на присутствие растворенного газа, положительных и отрицательных ионов, значения которых для некоторых газов и ионов известны и приведены в таблицах [8].

Например, для Na-катионированной воды, полученной из воды р. Шексна в районе г. Череповец Вологодской области, расчет по формуле (2) приводит к соотношению  $m/m_0 = 1,04$ .

Расчет статических условий протекания процессов [5] показывает, что равновесная концентрация кислорода и, тем более, свободного диоксида углерода в воде в любом из элементов теплообменного аппарата (в частности, деаэратора) в несколько раз меньше, чем текущее значение концентрации. Этот вывод справедлив и в том случае, если в аппарат подается греющий пар низкого химического качества с относительно большим содержанием газов. Поэтому поправка к коэффициенту фазового равновесия на уровне даже десяти процентов принципиально не меняет вывода: термодинамические ограничения протекания процессов десорбции кислорода и диоксида углерода в теплообменных аппаратах энергетических установок отсутствуют. Иными словами, с точки зрения химической термодинамики протекание процесса физической абсорбции кислорода и диоксида углерода в этих аппаратах невозможно (однако не следует забывать о наличии в любом аппарате механического захвата газов из паровой фазы потоком жидкости).

Таким образом, расчет равновесных условий протекания процессов десорбции свободного диоксида углерода в теплообменных аппаратах энергетических установок можно опустить.

Значение текущей концентрации свободного диоксида углерода в воде (без учета процесса физической десорбции этого компонента) определяется характеристиками протекания целого комплекса химических реакций. Перечень реакций, учитываемых, например, при расчете деаэратора подпитки теплосети, приведен ниже:



Решение системы, составленной из кинетических уравнений реакций (3 – 20), при известных начальных концентрациях компонентов и значениях констант скоростей реакций позволит определить стационарные и переходные концентрации продуктов реакций, в том числе концентрацию свободного диоксида углерода. Для реализации расчетов такого рода требуется разработка специальной компьютерной программы и определение констант скоростей реакций. Для идентификации модели целесообразно использовать результаты измерений химических показателей качества проб воды, отобранных в ходе натурных испытаний конкретного теплообменного аппарата с учетом результатов расчета термодинамических равновесий реакций (3–20). Связь между концентрациями отдельных компонентов указанных химических процессов (3–20) и измеряемыми параметрами можно выразить следующими уравнениями:

– жесткость кальциевая

$$Ж_{Ca} = Ca^{2+} + Ca(HCO_3)_2 + CaHCO_3^+ + CaCO_3 + CaCO_3\downarrow + Ca(OH)_2; \quad (21)$$

– жесткость магниевая

$$Ж_{Mg} = Mg^{2+} + Mg(HCO_3)_2 + MgHCO_3^+ + MgCO_3 + Mg(OH)_2; \quad (22)$$

– щелочность общая

$$Щ_0 = OH^- + HCO_3^- + CO_3^{2-}; \quad (23)$$

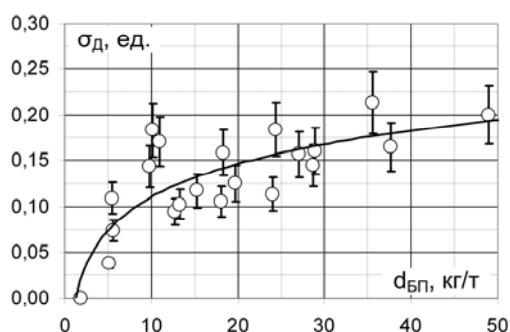
– щелочность по фенолфталеину

$$Щ_{ффт} = OH^- + CO_3^{2-}. \quad (24)$$

При этом необходимо учитывать, что расчетные значения концентраций компонентов пробы воды (при температуре пробы 25 °С) отличаются от значений концентраций этих компонентов собственно в растворе (в воде из того или иного деаэрационного элемента).

Такой расчет позволит сопоставить значения времени реакции (времени, необходимого для завершения реакции) и времени диффузии, которое определяется гидродинамическими условиями протекания процессов. Для каждого отдельного случая необходимо определить достаточность времени контакта фаз в элементе деаэратора для протекания всего комплекса химических реакций и на основе этого расчета выявить наиболее «медленную» стадию процесса, которая в итоге и определит интенсивность хемосорбции-десорбции в целом.

Например, можно ожидать, что в деаэрационном баке атмосферного деаэратора определяющим (наиболее «медленным») является процесс физической десорбции диоксида углерода, поскольку время пребывания воды в баке много больше времени, необходимого для завершения реакций. Именно поэтому удельный расход пара на барботаж в деаэрационном баке, определяющий интенсивность процесса массообмена в целом, и процесса физической десорбции диоксида углерода в частности, существенно влияет на эффективность декарбонизации воды (см рисунок).



Экспериментальная зависимость степени превращения гидрокарбонатов в карбонаты от удельного расхода пара на барботаж в деаэрационном баке деаэратора ДА-300м:  $\sigma_d$  — степень разложения бикарбонатов в деаэраторе (степень удаления химически связанного диоксида углерода из воды), ед.;  $d_{БП} = G_{БП} / C_{В}^{БХ}$  — удельный массовый расход пара на барботаж в деаэрационном баке, кг/т;  $G_{БП}$  — массовый расход пара на барботаж, кг/ч;  $C_{В}^{БХ}$  — массовый расход воды на входе в деаэрационный бак, т/ч

В струйных отсеках деаэраторов или регенеративных подогревателей, напротив, время контакта фаз сопоставимо со временем реакции, и поэтому «торможение» процесса хемосорбции-десорбции уголекислоты может наступать из-за недостаточности времени, действительно доступного для реакции.

Для математического описания собственно процесса физической десорбции свободного диоксида углерода из воды в отдельных струйных и барботажных деаэрационных элементах целесообразно разработать критериальные уравнения, параметры идентификации которых определить с использованием экспериментальных данных. Теория подобия в этом случае, как правило, оказывается наиболее пригодной основой моделирования, поскольку сложность физиче-

ского механизма протекания процессов не позволяет определить замкнутую систему дифференциальных уравнений, обеспечить ее соответствующими граничными условиями и получить интегральное решение этой системы.

Таким образом, для разработки математических моделей отдельных элементов требуется организация специальных теплотехнических экспериментальных исследований с отбором проб воды из внутренних элементов теплообменных аппаратов энергетических установок. Методика таких экспериментальных исследований и результаты ее апробации изложены в [5].

В заключение укажем основные задачи, решение которых необходимо для составления математических моделей процессов хемосорбции-десорбции уголекислоты с учетом сопутствующих химических реакций, протекающих в теплообменных аппаратах энергетических установок:

- разработка алгоритмов расчета кинетических характеристик протекания химических реакций с участием соединений уголекислоты в технологических водах энергетических объектов, константное обеспечение расчетов и их программная реализация;

- проведение гидродинамических расчетов струйных и барботажных деаэрационных элементов в целях определения соотношения между временем реакции и временем диффузии и выявления самой «медленной» стадии процесса;

- проведение специальных теплотехнических экспериментальных исследований в целях получения опытных данных об эффективности декарбонизации воды в теплообменных аппаратах энергетических установок;

- разработка критериальных уравнений, обеспечивающих расчет процесса физической десорбции свободного диоксида углерода в отдельных струйных и барботажных деаэрационных элементах.

Решение указанных задач будет способствовать комплексной оптимизации систем дегазации теплоэнергетических установок.

#### Список литературы

1. Оликер И.И. Термическая деаэрация воды в отопительно-производственных котельных и тепловых сетях. — Л.: Стройиздат, 1972.
2. Оликер И.И., Пермяков В.А. Термическая деаэрация воды на тепловых электростанциях. — Л.: Изд-во «Энергия», 1971.
3. Шаратов В.И., Цюра Д.В. Термические деаэраторы / Ульянов. гос. техн. ун-т. — Ульяновск, 2003.
4. Теплообменники энергетических установок: Учебник для вузов / К.Э. Аронсон, С.Н. Блинков, В.И. Брезгин и др.; Под ред. Ю.М. Бродова. — Екатеринбург: Изд-во «Сократ», 2002.
5. Ледуховский Г.В. Совершенствование технологии десорбции кислорода в струйно-барботажных деаэраторах атмосферного давления: Дис... канд. техн. наук. — Иваново, 2008.
6. Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией. — Л.: Изд-во «Химия», 1971.

7. **Хоблер Т.** Массопередача и абсорбция: Пер. с польского. – Л.: Изд-во «Химия», 1964.

8. **Рамм В.М.** Абсорбция газов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во «Химия», 1976.

Мошкарин Андрей Васильевич,  
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,  
доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой тепловых электрических станций,  
телефон (4932) 41-60-56,  
адрес: г. Иваново, ул. Рабфаковская, д. 34, кор. В, ауд. 408,  
e-mail: admin@tes.ispu.ru

Виноградов Владимир Николаевич,  
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,  
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,  
адрес: г. Иваново, ул. Рабфаковская, д. 34, кор. В, ауд. 417,  
e-mail: admin@xxte.ispu.ru

Ледуховский Григорий Васильевич,  
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,  
кандидат технических наук, доцент кафедры тепловых электрических станций,  
адрес: г. Иваново, ул. Рабфаковская, д. 34, кор. В, ауд. 408,  
телефон 8-910-698-99-90,  
e-mail: lgv83@yandex.ru

Коротков Александр Александрович,  
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,  
ассистент кафедры тепловых электрических станций,  
адрес: г. Иваново, ул. Рабфаковская, д. 34, кор. В, ауд. 408,  
e-mail: admin@tes.ispu.ru