

УДК 662.61:66.071.9:66.074.3

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФАТНО-КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

¹Досмухамедов Н.К., ²Каплан В.А., ¹Жолдасбай Е.Е., ¹Досмухамедов Д.Н.

¹Научно-исследовательский центр «ИНТЕГМО», Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru;

²Научный институт имени Вейцмана, Израиль, Ришон-ле-Цион

В настоящей работе на основании результатов экспериментальных исследований, полученных при восстановлении сульфатно-карбонатных расплавов щелочных металлов монооксидом углерода, построена математическая модель кинетики взаимодействия сульфатов щелочных металлов монооксидом углерода (СО). Учитывая, что зависимость остаточной концентрации серы в расплаве от времени продувки расплава восстановителем СО, независимо от условий ведения экспериментов (различная исходная концентрация сульфата, температура), остается линейной до полного ее удаления из сульфатно-карбонатного расплава, для скорости реакции взаимодействия сульфатов щелочных металлов с монооксидом углерода, с учетом изменения расхода подаваемого СО(v), построена зависимость изменения концентрации сульфата в расплаве f_s от величины v . Для описания кинетики реакции восстановления сульфатов щелочных металлов СО были применены дифференциальные кинетические уравнения, которые описывали: временную зависимость скорости изменения серы, оставшейся в расплаве; зависимость скорости изменения количества СО над расплавом; поток СО в реакторе; количество СО, абсорбированное расплавом, и поток СО, выходящий из реактора. На основании решения дифференциальных уравнений определен порядок реакции и найдены значения константы скорости реакции для различных условий восстановления сульфатов монооксидом углерода. Построены кривые аппроксимации, описывающие изменения концентрации сульфата в расплаве и давления СО над расплавом в зависимости от изменения величины v – расхода подаваемого СО. Сравнительный анализ полученных кривых с экспериментальными кривыми показал оптимальное их соответствие при порядке реакции $n = 2$. При $n = 1$ аналогичное соответствие получилось несколько хуже. При $n = 3$ для исследованных температур 480 и 550°C соответствия расчетных кривых с экспериментальными данными практически не было обнаружено. Полученные данные позволяют проводить оценку по выбору конструктивных размеров реакторов, необходимых для проведения процесса регенерации карбонатно-сульфатного расплава для каждого отдельно взятого случая.

Ключевые слова: регенерация, сера, сульфатно-карбонатный расплав, монооксид углерода, математическая модель, кинетика

MATHEMATICAL MODEL OF REDUCTION KINETICS OF SULFATE-CARBONATE MELTS ALKALI METALS CARBON MONOXIDE

¹Dosmukhamedov N.K., ²Kaplan V.A., ¹Zholdasbay E.E., ¹Dosmukhamedov D.N.

¹Research Center «INTEGMO» Kazakh National Research Technical University,
Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru;

²Weizmann Institute of Science, Israel, Rishon-le-Zion

In this paper, based on the experimental results obtained in the reduction of sulfate-carbonate melts of alkali metals with carbon monoxide, a mathematical model of the kinetics of the interaction of alkali metal sulfate with carbon monoxide (CO). Given the dependence of the residual concentration of sulfur in the melt from the flow time of the melt reducing CO, regardless of the conditions of reference experiments (different initial sulphate concentration, temperature) remains linear until its complete removal from the sulfate-carbonate melt, to speed the reaction between sulfates of alkali metals carbon monoxide, taking into account the changes in feed rate of CO(v), a plot of change in the concentration of sulfate in the melt f_s from the value v . To describe the kinetics of the reaction of alkali metal sulfate reduction of CO were applied differential kinetic equations that describe: the time dependence of the rate of change of the remaining sulfur in the melt; dependence of the rate of change amounts of CO above the melt; stream from the reactor; the amount of CO adsorbed and the melt flow of CO exiting the reactor. Based on the solution of differential equations determined the reaction order and found the values of the rate constant for different conditions sulfate reduction in carbon monoxide. Curves approximation describing the changes in the concentration of sulfate in the melt and pressure from above the melt, depending on depending on changes in the value of v – Flow Serve with. Comparative analysis of the curves obtained with the experimental curves showed the best of their compliance with the order of reaction $n = 2$. For $n = 1$ a similar line got a little bit worse. For $n = 3$ for the investigated temperature of 480 or 550°C corresponds to the calculated curves with the experimental data almost was not found. These data allow an assessment of the choice of structural dimensions of reactors required for the regeneration process of carbonate-sulphate melt for each individual case.

Keywords: regeneration, sulfur, sulfate-carbonate melt, carbon monoxide, a mathematical model, kinetics

Основным признаком химических систем, позволяющим выделить их в отдельный класс из общей совокупности термодинамических систем, является измерение состава системы в результате протекания

химических реакций. Для полной характеристики системы кроме задания любых двух переменных (давления и температуры, объема и температуры и др.) необходимо знать и состав системы – концентрации всех

составляющих систему веществ. При этом целесообразно задавать такой минимальный набор веществ, который при известном механизме химических превращений позволял определять весь состав химической системы. Такой подход позволяет при изучении сложных явлений и проведении термодинамических расчетов использовать математические теории оптимального эксперимента [2–6].

В настоящей работе на основании результатов экспериментальных исследований процесса регенерации сульфатно-карбонатного расплава щелочных металлов путем восстановления монооксидом углерода (СО) построена адекватная математическая модель кинетики процесса, позволяющая оценивать изменения концентрации серы, оставшейся в расплаве, в зависимости от расхода СО.

В качестве исходных данных при построении искомой математической модели кинетики процесса восстановления сульфатно-карбонатных расплавов щелочных металлов СО использованы результаты экспериментальных исследований по установлению изменений концентрации серы в сульфатно-карбонатном расплаве в зависимости от расхода СО.

Эксперименты проводились с исходным содержанием сульфата натрия в расплаве – $c_{in} = 1,1$ масс. % и $c_{in} = 2,1$ масс. %, что в пересчете на мольное количество составляло $c_{in} = 0,68$ ммоль/см³ и $c_{in} = 1,36$ ммоль/см³ при температуре 550 °С и исходным содержанием сульфата $c_{in} = 1,36$ ммоль/см³ при температуре 480 °С.

Расход подаваемого в расплав восстановителя – СО, во всех опытах был постоянным и поддерживался на уровне 1,5 см³/с.

Методика исследований и порядок проведения экспериментов подробно описаны в работе [1].

Математическая модель кинетики процесса восстановления сульфатно-карбонатных расплавов щелочных металлов монооксидом углерода (СО)

Полученные в работе [1] результаты показывают, что при обработке сульфатно-карбонатного расплава СО основное удаление серы из расплава начинается при минимальных расходах СО и достигает максимальных значений, при расходах восстановителя 8, 15 и 25 л соответственно, в зависимости от исходного содержания серы в исходной смеси – $C_{in} = 1,1$ масс. % и $C_{in} = 2,1$ масс. % и различной температуры (рис. 1).

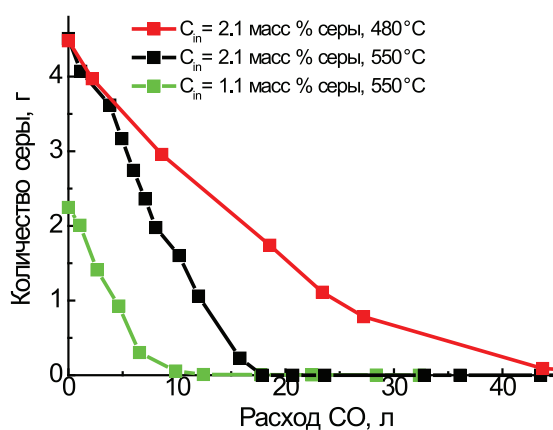


Рис. 1. Зависимость изменения содержания серы в сульфатно-карбонатном расплаве от расхода восстановителя – СО

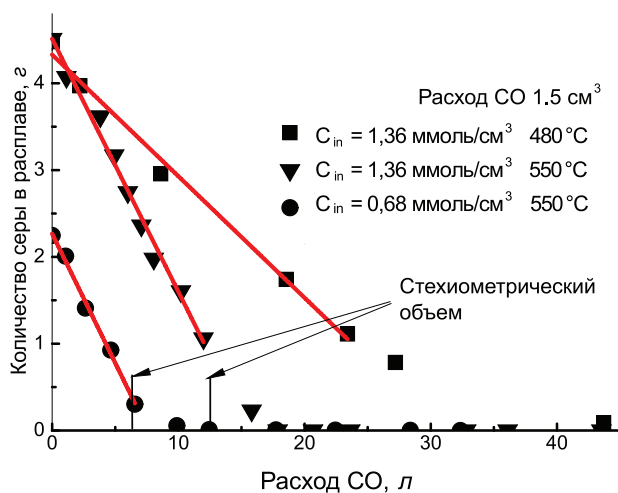


Рис. 2. Зависимость изменения содержания серы в сульфатно-карбонатном расплаве от расхода восстановителя – СО: прямые линии – результаты линейной аппроксимации экспериментальных кривых

Результаты линейной аппроксимации экспериментальных кривых показывают, что основное количество удаляемой из расплава серы, в зависимости от расхода CO, достаточно хорошо описывается прямыми линиями (рис. 2).

Нормализуя данные экспериментальных точек (рис. 2) для скорости реакции взаимодействия сульфатов щелочных металлов с монооксидом углерода, с учетом изменения расхода подаваемого CO (v), можно построить зависимость изменения концентрации сульфата в расплаве f_s от величины v .

Значение величины v определяли исходя из выражения

$$v = A \cdot k \cdot (P_{CO})^n \cdot C_{Me_2SO_4},$$

где A – площадь контакта расплава с газом CO; k – константа скорости реакции (1) (рис. 2); P_{CO} – парциальное давление CO над расплавом; $C_{Me_2SO_4}$ – концентрация сульфата щелочных металлов; n – порядок реакции.

Расчетные значения f_s определяли путем нормализации экспериментальных данных, исходя из выражения: $f_s = C_s/C_{in}$, где C_s , C_{in} – концентрация серы в расплаве на данный момент времени и в исходном расплаве соответственно, моль/см³. Нормализуя значения CO для стехиометрического его объема, можно записать выражение, определяющее значения величины $v = V_{CO}^{st}/V_{st}$, представляющего отношение объема CO, пропущенного через реактор V_{CO} ($V_{CO} = t \cdot r$, где t – время, мин; r – скорость потока CO, см³/с) к стехиометрическому объему монооксида углерода V_{st} , который необходим по реакции (1). Значения величины V_{st} определяли исходя из выражения

$$V_{st} = 4C_{in} \cdot V_{mоль} \cdot V_{melt}$$

В результате нормализации экспериментальных данных и проведенных расчетов по определению значений f_s и v для температуры 550 °C и различного содержания серы в исходном расплаве построены окончательные кривые, которые показаны на рис. 3.

Нетрудно видеть, что расчетные кривые аппроксимации достаточно хорошо описывают экспериментальные результаты.

Интересным представляется факт, что при температуре 550 °C расчетные кривые изменения концентрации серы в расплаве, несмотря на существенное (2 раза) различие концентрации серы в исходных расплавах – 0,68 и 1,36 моль/см³, на начальном участке удаления основного количества серы практически совпадают с экспериментальными кривыми. Это свидетельствует о том, что

скорость реакции (1) определяется исключительно изменением концентрации сульфатов щелочных металлов в расплаве и для ее описания можно применять уравнение первого порядка.

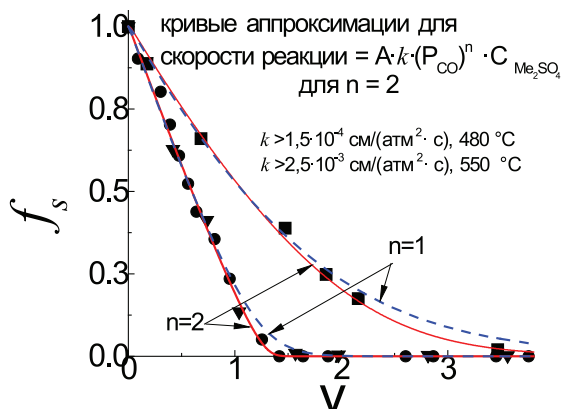


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации серы f_s от скорости протекания реакции (1), v

В термодинамической системе газ – расплав реакция взаимодействия газа с расплавом протекает на поверхности расплава. Тогда скорость протекания реакции (1) – v может быть определена исходя из выражения:

$$v = k \cdot A_r \cdot C_s \cdot (P_{CO})^n, \quad (2)$$

где A_r – площадь контакта между расплавом и газом, см²; P_{CO} – парциальное давление CO, атм.; k – константа реакции (1).

При выбранных параметрах константа скорости реакции k имеет размерность см/(атмⁿ·с), где n – порядок реакции для давления CO, то есть n может быть теоретически любой целой величиной от 1 до 4. Так как значение свободной энергии Гиббса (ΔG) реакции (1) намного превышает величину произведения $\Delta G \gg RT$ (7 кДж/моль при 550 °C), обратной реакцией можно пренебречь. Тогда для описания кинетики реакции (1) можно применить следующие дифференциальные кинетические уравнения:

$$\frac{d(C_s \cdot V_{melt})}{dt} = -C_s \cdot P_{CO}^n \cdot k \cdot A_r; \quad (3)$$

$$\frac{d\left(\left(\frac{P_{CO}}{P_0}\right) \frac{V_{free}}{V_{mol}}\right)}{dt} = C_s \cdot P_{CO}^n \cdot k \times \times A_r \cdot \left(\frac{P_{CO}}{P_0} - 4\right) + \frac{r}{V_{mol}} \left(1 - \frac{P_{CO}}{P_0}\right), \quad (4)$$

где r – скорость потока CO внутри реактора, см³/с; P_{CO} – парциальное давление CO, атм.; P_0 – стандартное парциальное давление, атм.; $V_{mоль}$ – молярный объем газа, см³/моль.

Уравнение (3) описывает временную зависимость скорости изменения серы, оставшейся в расплаве, а уравнение (4) – зависимость скорости изменения количества СО над расплавом. Полученные уравнения также описывают поток СО в реакторе, количество СО, абсорбированное расплавом, и поток СО, выходящий из реактора.

Дифференциальные уравнения (3), (4) содержат два неизвестных параметра: константу скорости реакции k и порядок реакции n .

Для расчета нормализованных кривых, приведенных на рис. 2, уравнения (3) и (4) были преобразованы в следующий вид:

$$\frac{df_s}{dv} = -f_s \cdot p^n \cdot k_n; \quad (5)$$

$$\frac{dp}{dv} = f_s \cdot p^n \cdot k_n \cdot A_r \times (p-4) + V_r \cdot (1-p), \quad (6)$$

где $f_s = C_s/C_{in}$ – доля исходной концентрации серы, оставшейся в расплаве после процесса регенерации; $P = P_{CO}/P_0$ – парциальное давление СО над расплавом, ($P_0 = 1$ атм.); $v = t \cdot r/V_{st}$ – объем СО, пропущенный через реактор в относительных единицах, соответствующих стехиометрическому объему; $V_{st} = 4C_{in} \cdot V_{\text{моль}} \cdot V_{\text{melt}}$ – объем СО исходя из стехиометрии реакции (1); $k_n = 4 \cdot k \cdot A_r \cdot C_{in} \cdot V_{\text{моль}}/r$ – нормализованная константа скорости реакции; $V_r = V_{st}/V_{\text{free}}$; $A_r = V_{\text{melt}} \cdot C_{in} \cdot V_{\text{моль}}/V_{\text{free}}$ – безразмерные константы; V_{free} – свободный от расплава объем, занимаемый газом, см³.

Решения уравнений (5), (6) относительно k и n , меняющихся при аппроксимации экспериментальных кривых при начальных условиях: $f_s = 1$, $P = 0$, $v = 0$, приведенных на рис. 2, позволили провести расчеты и построить кривые аппроксимации для $f_s = C_s/C_{in}$ и $P = P_{CO}/P_0$ в зависимости от изменения величины v (рис. 4).

Расчеты проведены с использованием программы MathCad Software.

Сравнительный анализ полученных кривых с экспериментальными кривыми показывает, что оптимальное их соответствие наблюдается при $n = 2$ (сплошная линия на рис. 3). При $n = 1$ аналогичное соответствие получилось несколько хуже (пунктирная линия на рис. 3). При $n = 3$ для исследованных температур 480 и 550 °С соответствия расчетных кривых с экспериментальными данными практически не было обнаружено.

Расчетное значение порядка реакции (1) при $n = 2$ предполагает, что химизм протекания реакции описывается не одной

стадий, а имеет более сложный механизм восстановления. На основании полученных данных нами рассчитаны константы скорости реакции восстановления сульфатно-карбонатных расплавов СО при температуре 480 °С и 550 °С, которые составили

$$k_{480^\circ\text{C}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ см/атм}^2 \cdot \text{с}$$

$$\text{и } k_{550^\circ\text{C}} = 25,5 \cdot 10^{-4} \text{ см/атм}^2 \cdot \text{с}.$$

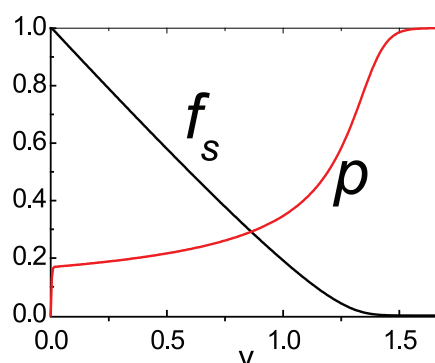


Рис. 4. Кривые аппроксимации для $f_s = C_s/C_{in}$ и $P = P_{CO}/P_0$ в зависимости от v , полученные решением дифференциальных уравнений (5), (6) при $n = 2$ и $T = 550^\circ\text{C}$

Значения свободной энергии активации реакции (1), вычисленные с использованием полученных расчетных констант для температуры 480 и 550 °С, составили

$$\Delta G_{480^\circ\text{C}}^0 = -180,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{и } \Delta G_{550^\circ\text{C}}^0 = -207,2 \text{ кДж/моль}$$

соответственно, что указывает на высокую термодинамическую активность протекающей реакции (1).

Полученные данные позволяют провести оценку по выбору конструктивного размера реактора, необходимого для проведения процесса регенерации карбонатно-сульфатного расплава. Допустим, что тепловая электростанция мощностью 1 ГВт сжигает уголь с содержанием серы 5% (масс.) и с коэффициентом полезного действия 45%. Тогда в процессе деятельности данной ТЭЦ в атмосферу будет выбрасываться $\sim (0,05 \cdot 1/0,45) \cdot 36 \approx 3,9$ кг/с серы (где 36 – среднее тепло от сгорания угля, МДж/кг).

В промышленных условиях процесс регенерации проводится в распылительных башнях, где концентрация сульфата и парциальное давление СО, получаемые в результате протекания реакции (1), могут сильно варьироваться. Принимая среднее парциальное давление СО равным 0,5 атм. и концентрацию серы в карбонатно-сульфатном расплаве (C_s) в пять раз меньше, чем

в лабораторных опытах ($0,136 \text{ ммоль/см}^3$), можно определить требуемую поверхность контакта между расплавом и газом (A_{ind}):

$$A_{ind} = \frac{v}{k_{t \cdot c} \cdot C_s \cdot P_{CO}^2} = 29,0 \text{ м}^2, \quad (7)$$

где $\Pi = 100 \text{ моль/с}$.

Если предположить, что в стандартной распылительной башне можно получать капли расплава диаметром 1 мм ($D_b = 1 \text{ мм}$), то общий объем капель с суммарной поверхности $A_{ind} = 29,0 \text{ м}^2$ будет меньше, чем расчетное значение $A_{ind} \cdot D_b / 6 \approx 5 \text{ м}^3$. Следовательно, минимальный объем расплава на стадии регенерации должен составлять несколько кубических метров. Это означает, что необходимый расход карбонатного расплава, требующегося для очистки газов ТЭЦ производительностью 1 ГВт, должен быть равен всего нескольким тоннам. При этом объемы необходимого количества карбонатного расплава не требуют строительства специальных реакторов и распылительных башен больших размеров, так как они легко могут вписываться в существующую инфраструктуру ТЭЦ [7].

На основании проведенных исследований и полученных результатов можно заключить, что использование данной технологии для глубокой очистки отходящих газов ТЭЦ позволит вовлечь в производство высококалорийные угли с большим содержанием серы и золы, без загрязнения окружающей среды выбросами SO_2 и других вредных примесей.

Выводы

1. В настоящей работе на основании результатов экспериментальных исследований, полученных при восстановлении сульфатно-карбонатных расплавов щелочных металлов монооксидом углерода, построена математическая модель кинетики взаимодействия сульфатов щелочных металлов монооксидом углерода (СО).

2. Для описания кинетики реакции восстановления сульфатов щелочных металлов СО использованы дифференциальные кинетические уравнения, которые описывали: временную зависимость скорости изменения серы, оставшейся в расплаве; зависимость скорости изменения количества СО над расплавом; поток СО в реакторе; количество СО, абсорбированное расплавом, и поток СО, выходящий из реактора.

3. На основании решения дифференциальных уравнений определен порядок

реакции и найдены значения константы скорости реакции для различных условий восстановления сульфатов монооксидом углерода. Построены кривые аппроксимации, описывающие изменения концентрации сульфата в расплаве и давления СО над расплавом в зависимости от изменения величины v – расхода подаваемого СО.

Список литературы

1. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е., Досмухамедов Д.Н., Любомирский И. Разработка технологии очистки отходящих газов тепловых угольных электростанций от серы // Уголь. – 2015. – № 8. – С. 110–114.
2. Cao W. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation / W. Cao, S.-L. Chen, F. Zhang et al. // Calphad. – 2009. – Vol. 33. – № 2. – P. 328–342.
3. Chen S.-L. Calculating phase diagrams using PANDAT and PanEngine / S.-L. Chen, F. Zhang, S. Daniel et al. // JOM. – 2003. – Vol. 55. – № 12. – P. 48–51.
4. Davies R.H. MTDATA Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory / R.H. Davies, A.T. Dinsdale, J.A. Gisby, J.A.J. Robinson, S.M. Martin // CALPHAD. – 2002. – Vol. 26. – № 2. – P. 229–271.
5. Shobu K. Development of new equilibrium calculation software: CaTCalc // Mater. Trans. – 2005. – Vol. 46. – № 6. – P. 1175–1179.
6. Shobu K. CaTCalc: new thermodynamic equilibrium calculation software // CALPHAD. – 2009. – Vol. 33. – № 2. – P. 279–287.
7. Walas S. M. Chemical Process Equipment – Selection and Design. – 3 ed. – Elsevier, NY. 1990.

References

1. Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A., Zholdasbay E.E., Dosmukhamedov D.N., Lyubomirskiy I. Razrabotka tekhnologii ochistki otdoyaschikh gazov teplovykh uglonikh elektrostansiy ot sery. // Zh. Ugol, 2015. no. 8. pp. 110–114.
2. Cao, W. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation / W. Cao, S.-L. Chen, F. Zhang et al. // Calphad. 2009. Vol. 33. no. 2. pp. 328–342.
3. Chen, S.-L. Calculating phase diagrams using PANDAT and PanEngine / S.-L. Chen, F. Zhang, S. Daniel et al. // JOM. 2003. Vol. 55. no. 12. pp. 48–51.
4. Davies, R.H. MTDATA Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory / R.H. Davies, A.T. Dinsdale, J.A. Gisby, J.A.J. Robinson, S.M. Martin // CALPHAD. 2002. Vol. 26. no. 2. pp. 229–271.
5. Shobu, K. Development of new equilibrium calculation software: CaTCalc // Mater. Trans. 2005. Vol. 46. no. 6. pp. 1175–1179.
6. Shobu, K. CaTCalc: new thermodynamic equilibrium calculation software // CALPHAD. 2009. Vol. 33. no. 2. pp. 279–287.
7. Walas S.M. Chemical Process Equipment Selection and Design. 3 ed., Elsevier, NY. 1990.