

На правах рукописи

**Акимов Владимир Владимирович**

**Гидродинамика и массообмен при  
хемосорбции диоксида углерода в  
мембранном микробарботажном  
аппарате**

05.17.08 – процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва 2011**

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Дмитриев Евгений Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Таран Александр Леонидович  
кафедра процессов и аппаратов  
химической технологии  
Московского государственного  
университета тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова

кандидат технических наук, доцент  
Романенко Юрий Константинович  
ООО «ГЕНОС»

Ведущая организация: Московский государственный университет  
инженерной экологии

Защита состоится «        » ноября 2011 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.03 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в 443 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «        » октября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.03  
Кандидат технических наук,  
Доцент

А. В. Женса

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Процессы, в основе которых лежит контакт между газом и жидкостью, такие как абсорбционная очистка газов, проведение химических реакций между газовой и жидкой фазами, флотация и другие, широко распространены в различных областях химической промышленности. При осуществлении этих процессов, одним из ключевых параметров является поверхность контакта взаимодействующих фаз. При этом величина поверхности непосредственно зависит от размеров получаемых пузырьков – чем меньший диаметр они имеют, тем больше величина поверхности раздела фаз (при одинаковом газосодержании в барботажном слое). В последнее время в литературе появился ряд публикаций, сообщающих о том, что при диспергировании газа через пористые мембраны образуются микропузырьки, имеющие размеры от 0.5 до 150 мкм. Благодаря малым размерам образующихся пузырьков процесс мембранного микробарботажа может быть положен в основу разработки высокоэффективных массообменных аппаратов. Такие аппараты могли бы проектироваться по типу кожухотрубного мембранного модуля и благодаря высокой удельной поверхности контакта фаз имели бы значительно меньшие размеры по сравнению с обычными барботажными аппаратами. При этом недостатки, связанные с ограничением нагрузок по газу и жидкости для таких аппаратов отсутствуют. Кроме того, имеются указания и на другие преимущества тонкого диспергирования газа перед обычным барботажом. Благодаря уникальным свойствам микропузырьков тонкое диспергирование газов может найти широкое применение в химической, пищевой и фармацевтической промышленности, а также в области биотехнологии и медицины. Большой интерес представляет сравнение микробарботажного аппарата с мембранными контактными аппаратами на основе полуволоконных мембран, применение которых к процессам абсорбционной очистки газов в настоящее время активно исследуется. Однако, несмотря на свою практическую значимость, детальные исследования гидромеханики процесса образования микропузырьков и межфазного массообмена в мембранных микробарботажных аппаратах до настоящего времени отсутствуют.

**Цель работы и основные задачи исследования.** Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное исследование основных гидродинамических и массообменных характеристик процесса мембранного микробарботажа, направленное на выяснение возможности применения мембранных микробарботажных аппаратов для проведения массообменных процессов между газом и жидкостью.

В непосредственные задачи исследования входило:

- Разработка и экспериментальная проверка математической модели механики образования микропузырьков при инерционном воздействии жидкой фазы.

- Теоретическое и экспериментальное исследование межфазного массообмена в мембранном микробарботажном аппарате на примере хемосорбции  $\text{CO}_2$  из его смеси с воздухом растворами  $\text{NaOH}$ .
- Оценка эффективности мембранного микробарботажного аппарата.

**Научная новизна работы.** Проведено теоретическое исследование механики диспергирования газа через пористые мембраны при инерционном воздействии жидкой фазы. На основе рассмотрения баланса сил, действующих на микропузырек, в момент его роста на отверстии мембранной поры, получена математическая модель, описывающая зависимость среднего диаметра микропузырька от скорости набегающего потока жидкости, характеристик мембраны и физических свойств жидкой фазы. Проведено сравнение полученной модели с экспериментальными данными по микробарботажу на керамических и стеклянных мембранах с различным размером пор. Получены математические зависимости для описания основных массообменных параметров при проведении процесса хемосорбции в мембранном микробарботажном аппарате. Выполнено экспериментальное исследование процесса хемосорбции диоксида углерода из его смесей с воздухом растворами  $\text{NaOH}$  при различных скоростях жидкости в мембранном контакторе. Проведены эксперименты по физической абсорбции диоксида углерода в мембранном микробарботажном аппарате. Установлены зависимости основных массообменных параметров – удельной поверхности контакта фаз, межфазного потока поглощаемого вещества, коэффициентов массоотдачи – от скорости жидкости и от концентрации активной части поглотителя.

**Практическое значение работы.** Выявлены основные факторы, влияющие на гидродинамические и массообменные характеристики мембранного микробарботажного аппарата. Дана оценка эффективности мембранных микробарботажных аппаратов с точки зрения межфазного массообмена. Выработаны практические рекомендации по выбору оптимальных значений скорости жидкости, характеристик мембран, давления газа для проведения межфазного массообмена при микробарботаже. Полученные данные могут быть использованы для определения удельной поверхности контакта фаз в мембранных микробарботажных аппаратах, оценки и контроля размеров микропузырьков в аппаратах мембранной флотации, а также для определения основных размеров мембранных микробарботажных аппаратов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на Четвертом Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2008" (Москва, 2008 г.) и на Всероссийской конференции "Молодые ученые и инновационные химические технологии (Москва, 2008 г.).

**Публикация работы.** По результатам работы опубликовано 3 научные статьи, 5 докладов в трудах конференций.

**Объем и структура работы.** Работа состоит из введения, семи глав (с подразделами), выводов, 3 приложений и списка литературы из 108

источников. Работа изложена на 169 страницах, содержит 60 рисунков, 10 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность использования мембранных микробарботажных аппаратов для проведения массообменных процессов между газом и жидкостью, ставится цель работы, намечаются пути решения поставленных задач.

**В первой главе** приводится обзор основных гидродинамических характеристик процесса мембранного диспергирования газа. Рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс микробарботаж, такие как характеристики мембраны, давление и расход газа, газосодержание, присутствие ПАВ.

К наиболее важным характеристикам используемых мембран относятся: распределение пор по размерам, порозность, тип поверхности и тип пористой структуры. Установлено, что чем больше средний диаметр пор мембраны и чем шире распределение размеров пор, тем больше размеры образующихся микропузырьков и тем больше их полидисперсность. Что касается влияния типа поверхности, то данные свидетельствуют о значительном увеличении диаметра образующихся микропузырьков для мембран с углами смачивания выше 45°. Таким образом, применение мембран с сильно гидрофобной поверхностью можно считать нецелесообразным. В настоящее время для проведения микробарботаж рекомендуется использовать стеклянные и керамические мембраны.

Давление, необходимое для осуществления микробарботаж, главным образом зависит от размера пор и для мембран с мелкими порами может достигать значительной величины. Поэтому использование мембран с порами меньше 100 нм может привести к высоким энергозатратам.

Важным параметром также является доля активных пор, поскольку, как

отмечается, при величинах  $\kappa > \frac{\pi}{4\varepsilon} \left( \frac{d}{d_0} \right)^{-2}$  может происходить взаимодействие

между соседними пузырьками, растущими на отверстиях пор, что приводит к изменению механизма отрыва. Этот факт следует учитывать при моделировании гидромеханики в микробарботажном аппарате.

Добавление в жидкую фазу ПАВ, как правило, приводит к уменьшению размеров образующихся микропузырьков, однако, в некоторых случаях, взаимодействие молекул ПАВ с поверхностью мембраны может приводить к ее гидрофобизации и увеличению размеров микропузырьков. Наиболее подходящим для проведения микробарботаж на стеклянных и керамических мембранах ПАВ является додецилсульфат натрия.

**Во второй главе** приводится анализ основных моделей переноса вещества с точки зрения их применимости к условиям массопередачи в мембранном микробарботажном аппарате, рассмотрены факторы, способные оказать влияние на массообменные параметры при микробарботаже, а также представлены имеющиеся в литературе данные по влиянию размеров микропузырьков на интенсивность протекания межфазного массообмена между газом и жидкостью.

Рассмотрение массопередачи в мембранном микробарботажном аппарате показывает, что наиболее подходящей для описания массопереноса из микропузырьков, движущихся в турбулентном потоке жидкости, можно считать пенетрационную модель. Однако при ее использовании, вероятно, потребуется внесение корректив на основе опытных данных с учетом влияния на коэффициенты массоотдачи таких гидродинамических факторов как скорость жидкости, размеры микропузырьков, характеристики мембран, давление газа, поверхностное натяжение жидкости. В тоже время особенности микробарботаж в аппарате с трубчатыми мембранами указывают на то, что в данном случае наиболее эффективным будет проведение хемосорбционных процессов.

**Третья глава** посвящена разработке математической модели механики образования микропузырьков при инерционном воздействии жидкой фазы.

Для получения уравнения, связывающего диаметр образующихся микропузырьков со скоростью жидкости, характеристиками мембраны и физическими свойствами жидкой фазы был рассмотрен баланс сил действующих на микропузырек в момент его роста на отверстии поры. Сила трения, действующая со стороны жидкости на пузырьки, расположенные по периметру мембраны в направлении, равном диаметру одного пузырька, имеет вид:

$$\lambda \frac{d}{d_m} \frac{\omega^2 \rho_L}{2} \left( \frac{\pi d_m^2}{4} \right). \quad (1)$$

Поскольку пузырьки при наличии в жидкости ПАВ имеют поверхность, аналогичную твердой, при определении коэффициента гидравлического трения пузырьки рассматривались как зернистая шероховатость и в случае малого газосодержания (~ 5 %) с достаточной точностью может быть использована формула Блазиуса  $\lambda = 0.316/Re^{0.25}$ . Число пузырьков, расположенных по периметру мембраны, приблизительно определялось исходя из диаметра пузырька в момент отрыва как  $\pi d_m/d$ . Учитывая это, получим величину силы трения, действующей на один пузырек:

$$F_t = \frac{\lambda (d \rho_L \omega^2 \pi d_m^2) d}{8 \pi d_m^2} = \frac{\lambda}{8} \rho_L \omega^2 d^2. \quad (2)$$

Анализ показывает, что поскольку на поверхности мембраны присутствуют поры разных размеров, а скорость роста пузырьков пропорциональна  $d^4$ , на

поверхности мембраны присутствуют пузырьки, диаметры которых очень сильно отличаются друг от друга: под пузырьками большого диаметра расположены пузырьки очень малых диаметров. В ходе роста, поверхности пузырьков большого и малого диаметров сближаются, что приводит к возникновению нормальной составляющей сил взаимного давления меньших пузырьков на пузырек большего размера. Эта сила в момент отрыва должна быть пропорциональна размерам крупного пузырька. При этом сила трения потока жидкости дополнительно прижимает пузырьки друг к другу увеличивая силы их взаимного давления. При постоянной величине плотности и вязкости жидкости нормальная составляющая сил взаимного давления имеет вид:

$$F_n = Kd^2\omega^n, \quad (3)$$

где  $K$  и  $n$  – эмпирически определяемые коэффициенты. В виду того, что величина нормальной силы зависит от расстояния между порами, соотношения размеров контактирующих пузырьков и шероховатости мембран, следует ожидать, что значения этих коэффициентов зависят от пористости мембран, среднего размера пор, распределения размера пор и шероховатости.

Реакция поверхностного натяжения на силы, действующие по нормали к поверхности мембраны, имеет вид:

$$f_n = \pi\sigma d_0. \quad (4)$$

Реакция силы поверхностного натяжения на тангенциальные силы трения, действующая в направлении противоположном течению жидкости на элементарной длине окружности поры  $dl$  будет:

$$df_t = \sigma \cos(\alpha)dl = \sigma R \cos(\alpha)d\alpha, \quad (5)$$

где  $\alpha$  – угол между направлением силы  $\sigma dl$  и направлением противоположным направлению течения жидкости,  $R$  – радиус мембранной поры. Интегрирование уравнения (5) по всей окружности поры дает выражение силы реакции поверхностного натяжения на тангенциальные силы, действующие вдоль поверхности мембраны:

$$f_t = 4R \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sigma \cos(\alpha)d\alpha = 4\sigma R = 2\sigma d_0. \quad (6)$$

Поскольку тангенциальная и нормальная силы реакции поверхностного натяжения пропорциональны действующим тангенциальной и нормальной силам, получим уравнение баланса сил:

$$\frac{2\sigma d_0 F_t + \pi\sigma d_0 F_n}{\sqrt{F_t^2 + F_n^2}} = \sqrt{F_t^2 + F_n^2}. \quad (7)$$

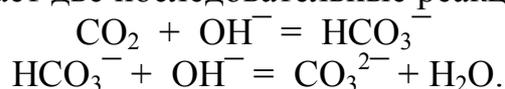
Преобразовав уравнение (7) с учетом выражений (2) и (3), получим выражение для определения диаметра микропузырька:

$$d = \left[ \frac{\sigma d_0 (16\lambda\rho_L\omega^2 + 64\pi K\omega^n)}{(\lambda\rho_L\omega^2)^2 + 64(K\omega^n)^2} \right]^{0.5}. \quad (8)$$

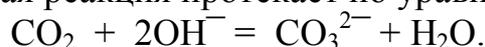
При рассмотрении действующих сил не учитывалась подъемная архимедова сила, так как в данном случае она пренебрежимо мала по сравнению с тангенциальной силой трения и нормальной составляющей сил взаимного давления пузырьков.

**Четвертая глава** посвящена моделированию межфазного массообмена в мембранном микробарботажном модуле при хемосорбции.

Исследование межфазного массообмена в данной работе проводилось на примере хемосорбции диоксида углерода растворами щелочи различной концентрации, для чего использовалась методика, предложенная Данквертсом. Данный процесс включает две последовательные реакции:



Таким образом, суммарная реакция протекает по уравнению:



При достаточном избытке щелочи вторая реакция протекает практически мгновенно, поэтому процесс лимитируется первой реакцией, скорость которой определяется выражением:

$$N_R = k_2[\text{CO}_2][\text{OH}^-]. \quad (9)$$

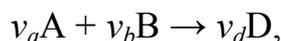
Поэтому при избытке ионов  $\text{OH}^-$  данная реакция может рассматриваться в качестве реакции псевдо-первого порядка. Согласно основному уравнению массопередачи, мольный поток  $\text{CO}_2$  из фазы в фазу может быть определен как:

$$M = k_y(C_{0,G} - C_{i,G})F = k_x'(C_{i,L} - C_{0,L})F, \quad (10)$$

При достаточно быстрой химической реакции можно считать, что  $C_{0,L} = 0$  и учитывая, что концентрации на границе раздела фаз связаны равновесием –  $C_{i,G} = mC_{i,L}^*$ , из выражения (10) можно получить:

$$M = \frac{C_{0,G}F}{\left( \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x'} \right)}. \quad (11)$$

Далее рассмотрим решение, приводящее к выражению для коэффициента массоотдачи при хемосорбции. Рассматривается быстрая необратимая химическая реакция, вида:



при псевдо  $n$ -ом порядке по веществу А (соответствующему избытку вещества В). В этом случае константа скорости реакции  $k_P$  определяется по выражению  $k_P = k_{n+m} C_B^m$ , в котором  $k_{n+m}$  – константа скорости реакции порядка  $n+m$ . В качестве основного допущения принимается, что зона реакции начинается непосредственно у межфазной поверхности, концентрация вещества А в жидкости у границы раздела фаз принимается постоянной, а концентрация в глубине фазы принимается равной нулю. Процесс считается стационарным. Уравнение конвективной диффузии в данном случае можно записать в виде:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} = k_p C_A^n, \quad (12)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} y = 0 & \quad C_A = C_{Ai} \\ y = \infty & \quad C_A = 0 \end{aligned}$$

Обозначив  $\frac{dC_A}{dy} = q$ , уравнение (12) можно представить в виде:

$$q \frac{dq}{dC_A} - \frac{k_p}{D_A} C_A^n = 0. \quad (13)$$

Интегрирование этого выражения с учетом второго граничного условия приводит к выражению:

$$\left( \frac{dC_A}{dy} \right)^2 = \frac{2}{n+1} \frac{k_p}{D_A} C_A^{n+1}. \quad (14)$$

Поскольку  $\frac{dC_A}{dy}$  отрицательна, то:

$$\left( \frac{dC_A}{dy} \right) = -\sqrt{\frac{2}{n+1}} \sqrt{\frac{k_p}{D_A}} C_A^{\frac{n+1}{2}}. \quad (15)$$

Таким образом, для скорости хемосорбции на границе раздела фаз можно записать:

$$N_A' = -D_A \left( \frac{dC_A}{dy} \right)_{y=0} = \sqrt{\frac{2k_p D_A}{n+1}} C_{Ai}^{\frac{n+1}{2}}. \quad (16)$$

Из выражения (16) следует, что в случае реакции псевдопервого порядка скорость хемосорбции может быть рассчитана как:

$$N_A' = \sqrt{k_p D_A} C_{Ai}. \quad (17)$$

Тогда, учитывая, что при достаточно быстрой реакции  $C_{A0} = 0$ , получаем выражение для коэффициента массоотдачи при абсорбции, сопровождаемой реакцией псевдопервого порядка (считая также, что реакция имеет первый порядок по веществу В):

$$k_x' = \frac{N_A'}{(C_{Ai} - C_{A0})} = \sqrt{k_p D_A} = \sqrt{k_2 C_B D_A}. \quad (18)$$

Для соблюдения условия о псевдопервом порядке и выполнении допущения о достаточной скорости реакции выражение (20) рекомендуется использовать в диапазоне:

$$5 < \frac{\sqrt{k_2 D_A C_B}}{k_x} < \left( \frac{C_B}{v_b C_{Ai}} \right), \quad (19)$$

где  $k_x$  – коэффициент массоотдачи при физической абсорбции. Подставляя выражение (18) в уравнение (11), и учитывая, что  $F = aV_{раб}$ , получим:

$$M = \frac{C_{0,G} a V_{paб}}{\left( \frac{1}{k_y} + \frac{m}{\sqrt{k_2 C_B D_{CO_2}}} \right)}. \quad (20)$$

Уравнение (20) можно преобразовать к виду:

$$\frac{C_{0,G} V_{paб}}{M} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m}{a \sqrt{k_2 C_B D_{CO_2}}}. \quad (21)$$

В координатах  $y = \frac{C_{0,G} V_{paб}}{M}$ ,  $x = \frac{m}{\sqrt{k_2 C_B D_{CO_2}}}$  уравнение (21) описывает прямую линию с тангенсом угла наклона  $\frac{1}{a}$  и пересечением оси ординат в точке  $\frac{1}{k_y a}$ .

Таким образом, экспериментально исследовав зависимость  $y$  от  $x$  можно определить удельную поверхность контакта фаз в аппарате и коэффициент массоотдачи в газовой фазе, что позволит установить эффективность межфазного массообмена в мембранном микробарботажном аппарате. Однако поскольку применение выражения (18) требует соблюдения условия (19), необходимо провести дополнительные исследования физической абсорбции с целью определения величины  $k_x$ .

**В пятой главе** представлены объекты и цели экспериментального исследования, приведена схема лабораторной установки, описаны порядок проведения экспериментов и методики обработки экспериментальных данных.

Экспериментальные исследования, проводимые в рамках данной работы, направлены на выяснение основных гидродинамических и массообменных характеристик процесса мембранного микробарботажа.

Объектами исследования являлась: зависимость размеров микропузырьков, образующихся при диспергировании газа на трубчатых керамических мембранах с различным диаметром пор, от скорости протекающей в канале мембраны жидкости, а также зависимости межфазного мольного потока поглощаемого вещества, коэффициентов массоотдачи и удельной поверхности контакта фаз от скорости жидкости в мембранном модуле и от концентрации активной части поглотителя. Для проверки выполнения условия о псевдопервом порядке реакции были также проведены эксперименты по физической абсорбции чистого  $CO_2$  водой.

Определение распределения размеров микропузырьков в данной работе осуществлялось одним из известных кинетических методов исследования дисперсных систем, основанном на анализе скорости всплытия микропузырьков из столба газожидкостной суспензии. При исследовании по данному методу экспериментально получают зависимость снижения уровня газожидкостного слоя от времени –  $\Delta H = f(t)$ , где величина  $\Delta H$  – равна разности между начальной высотой слоя  $H_0$  и высотой слоя в произвольный момент времени  $H$  может быть описана функцией вида:

$$\Delta H = \Delta H_{\infty} \frac{t}{t + t_0}, \quad (22)$$

в которой  $\Delta H_{\infty}$  и  $t_0$  – экспериментально определяемые константы. На основе дальнейшего анализа зависимости (22) определяют интегральную и дифференциальную кривые распределения микропузырьков по размерам.

Исследование межфазного массообмена базировалось на использовании зависимости (23). При этом мольный поток поглощенного  $\text{CO}_2$  в данной работе экспериментально определялся по изменению концентрации щелочи в растворе и рассчитывался по уравнению:

$$M = \frac{(C_B^H - C_B^K)V_L}{v_b}. \quad (23)$$

Схема лабораторной установки для исследования гидродинамических и массообменных характеристик мембранного микробарботажного процесса представлена на рисунке 1.

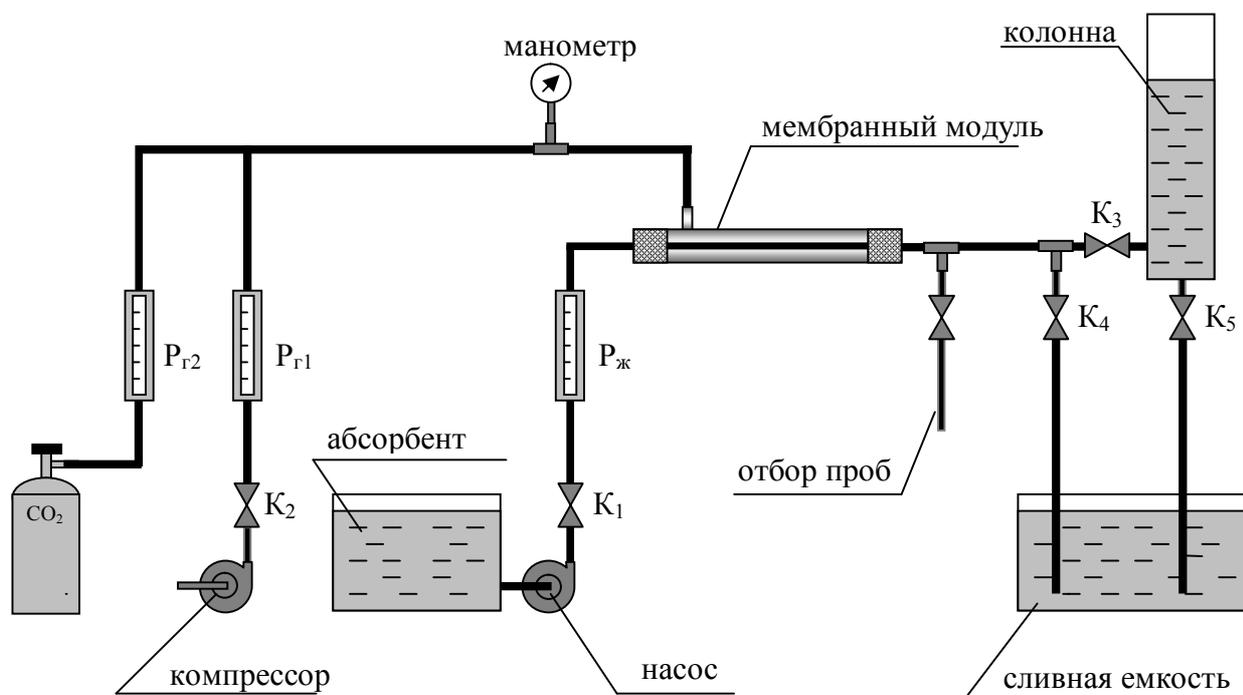


Рис.1 Схема лабораторной установки для исследования гидродинамических и массообменных характеристик мембранно-абсорбционного процесса.

Установка состоит из мембранного модуля, в котором располагалась керамическая мембрана (использованные в данной работе мембраны имели средние размеры пор 0.5 мкм и 2.6 мкм), центробежного насоса для подачи жидкости, компрессора и баллона для подачи газов. В качестве жидкой фазы использовались 0.01 масс. % раствор додецилсульфата натрия и растворы NaOH: 0.03-0.07 кмоль/м<sup>3</sup> (для мембраны с  $d_0 = 0.5$  мкм) и 0.01-0.03 кмоль/м<sup>3</sup> (для мембраны с  $d_0 = 2.6$  мкм). В качестве газовой фазы использовался воздух и

смесь воздуха и диоксида углерода с содержанием  $\text{CO}_2$  10 об. %. Скорость жидкости варьировалась в диапазоне от 0.5 м/с до 3.6 м/с. Расходы газа для мембраны с порами 0.5 мкм составляли от 26.5 л/ч до 101.4 л/ч (при рабочих давлениях 6.2 – 6.4 бар и  $T = 293 \text{ K}$ ), для мембраны с порами 2.6 мкм от 25.8 л/ч до 100.7 л/ч (при рабочих давлениях 2.0 – 2.1 бар и  $T = 293 \text{ K}$ ). Снятие кривых  $\Delta H = f(t)$  производилось в колонне, выполненной из оргстекла и снабженной мерной шкалой.

**Шестая глава** посвящена проверке адекватности математической модели механики образования микропузырьков при инерционном воздействии жидкой фазы, изложенной в главе 3.

На рисунках 2 и 3 представлено сравнение экспериментальных данных с результатами математического моделирования. Рисунок 2 иллюстрирует данные, полученные на керамической мембране со средним размером пор 2.6 мкм. Наилучшее согласие с зависимостью (8) наблюдается при значениях коэффициентов  $K = 243.1$  и  $n = 1.41$ , ошибка при этом составляет 8.5%. Рисунок 3 представляет данные, полученные на керамической мембране со средним размером пор 0.5 мкм. В этом случае лучшее согласие с зависимостью (8) наблюдается при  $K = 231.5$  и  $n = 0.34$ , ошибка в этом случае 1.1%. Для сравнения на рисунках 2 и 3 приведены также литературные данные, полученные при диспергировании воздуха на трубчатых стеклянных мембранах. На рис. 2 приведены данные для стеклянной мембраны со средним размером пор 2.23 мкм. Сравнение с зависимостью (8) показывает, что для этой мембраны коэффициент  $K = 373.3$ , а коэффициент  $n = 1.6$ , при этом ошибка не превышает 6.3%. На рис. 3 приводятся данные для стеклянной мембраны со средним размером пор 0.55 мкм. Эти данные хорошо согласуются с зависимостью (8) при  $K = 3884$  и  $n = 0.97$ . Ошибка в данном случае составляет 8.6%.

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы. Значения коэффициентов  $K$  для керамических мембран с различными диаметрами пор достаточно близки, в то время как показатель степени  $n$  для мембраны с порами 0.5 мкм в несколько раз ниже величины  $n$  для мембраны с порами 2.6 мкм. Это можно объяснить тем, что выступы шероховатости керамических мембран экранируют пузырьки малого диаметра, в результате чего снижается силовое воздействие мелких пузырьков на крупные, интенсифицированное силой трения жидкости. Снижение воздействия силы трения с уменьшением размеров микропузырьков также, по всей видимости, связано с тем, что рост микропузырьков малого размера ( $< 20 \text{ мкм}$ ) происходит главным образом внутри ламинарного подслоя, скорость жидкости в котором невелика и мало изменяется при увеличении скорости в ядре потока. Влияние шероховатости на средний диаметр пузырьков и величины  $K$  и  $n$  особенно заметно при сравнении экспериментальных данных, полученных на керамических и стеклянных мембранах. Для мембран с крупными порами (рис. 2) диаметры пузырьков, а так же величины  $K$  и  $n$  для шероховатых

керамических и гладких стеклянных мембран отличаются значительно меньше, чем аналогичные величины для мембран с мелкими порами (рис. 3).

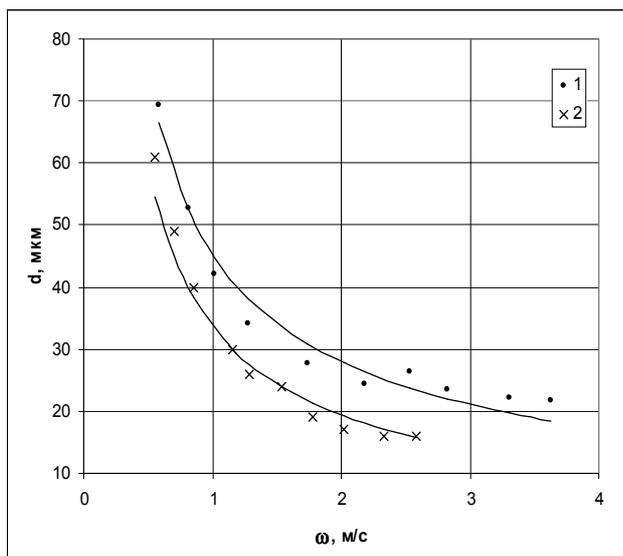


Рис. 2 Зависимость диаметра микропузырьков от скорости жидкости в канале мембраны:

- 1) керамическая мембрана с  $d_0 = 2.6$  мкм;
- 2) стеклянная мембрана с  $d_0 = 2.23$  мкм.

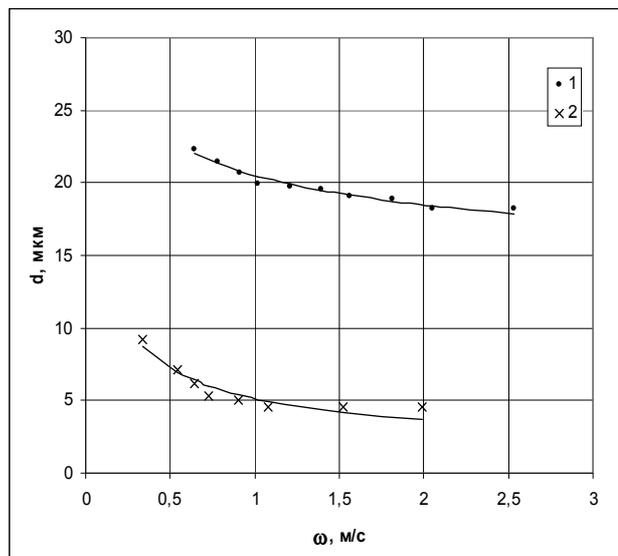


Рис. 3 Зависимость диаметра микропузырьков от скорости жидкости в канале мембраны:

- 1) керамическая мембрана с  $d_0 = 0.5$  мкм;
- 2) стеклянная мембрана с  $d_0 = 0.55$  мкм.

Это подтверждает наличие эффекта экранирования мелких пузырьков выступами шероховатости. Кроме эффекта экранирования, выступы шероховатости способствуют разьединению пузырьков, мешая контакту мелких пузырьков с крупными. В результате этого пузырьки на гладкой стеклянной мембране с мелкими порами ( $d_0 = 0.55$  мкм) имеют диаметр в три раза меньше, чем диаметры пузырьков, полученных на шероховатой керамической мембране с порами 0.5 мкм. Общей закономерностью для керамических и стеклянных мембран является сильная зависимость от скорости жидкости при ее низких значениях (0.5 – 1 м/с) и весьма слабая при высоких. При скорости выше 2 м/с с  $Re$  более 12000 диаметр пузырьков практически не зависит от скорости жидкости. Из приведенного выше анализа экспериментальных данных и зависимости, выраженной уравнением (8) можно заключить, что для получения пузырьков малого размера наиболее эффективно использовать мембраны с малой шероховатостью при скоростях жидкости около 2 м/с ( $Re \sim 12000$ ).

**Седьмая глава** посвящена анализу эффективности межфазного массообмена в мембранном микробарботажном аппарате. Представлены зависимости удельной поверхности контакта фаз, межфазного потока и коэффициентов массоотдачи в газовой фазе от скорости жидкости в аппарате, а так же рассмотрено влияние концентрации щелочи в растворе на эффективность поглощения  $CO_2$ .

На рисунках 4 и 5 показаны экспериментально полученные зависимости удельной поверхности контакта фаз и межфазного потока поглощаемого вещества от скорости жидкости.

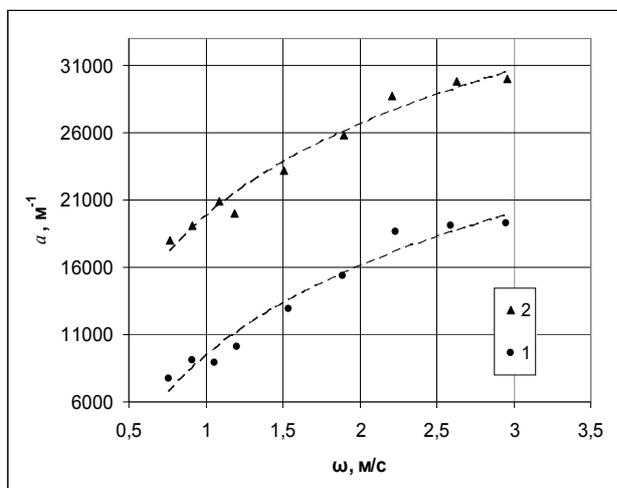


Рис. 4 Зависимость удельной поверхности контакта фаз от скорости жидкости:

- 1) мембрана с  $d_0 = 2.6$  мкм;
- 2) мембрана с  $d_0 = 0.5$  мкм.

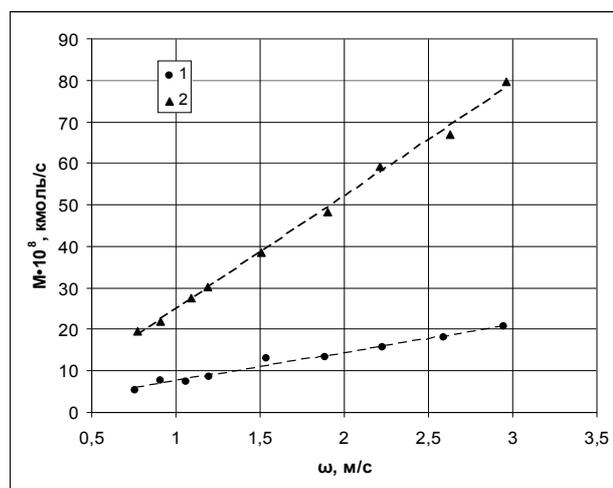


Рис. 5. Зависимость межфазного потока  $\text{CO}_2$  от скорости жидкости:

- 1) мембрана с  $d_0 = 2.6$  мкм ( $C_B = 0.03$  кмоль/м<sup>3</sup>);
- 2) мембрана с  $d_0 = 0.5$  мкм ( $C_B = 0.07$  кмоль/м<sup>3</sup>).

Рост удельной поверхности контакта фаз с увеличением скорости может быть объяснен уменьшением размеров образующихся микропузырьков, что также объясняет разницу в величинах удельной поверхности для мембран с различными порами и хорошо согласуется с результатами исследования гидродинамики процесса. Увеличение межфазного потока непосредственно связано с увеличением поверхности контакта, а также с ростом коэффициентов массоотдачи в газовой фазе, которые согласно полученным данным с увеличением скорости возрастают от  $2.5 \cdot 10^{-5}$  до  $10.5 \cdot 10^{-5}$  м/с для мембраны с  $d_0 = 0.5$  мкм и от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $3.5 \cdot 10^{-4}$  м/с для мембраны с  $d_0 = 2.6$  мкм.

Расчеты коэффициента массопередачи, проведенные на основе экспериментальных данных показывают, что для условий, исследованных в данной работе, коэффициент массопередачи в мембранном контакторе (рассчитанный по газовой фазе) имеет значения  $1.6 \cdot 10^{-5} - 4.5 \cdot 10^{-5}$  м/с для мембраны с порами 0.5 мкм и  $2.3 \cdot 10^{-5} - 4.5 \cdot 10^{-5}$  м/с для мембраны с порами 2.6 мкм.

Анализ влияния концентрации щелочи на величину межфазного потока показывает, что во всех случаях этот поток увеличивается с ростом концентрации, что объясняется увеличением коэффициента массоотдачи в жидкой фазе, рассчитанного по выражению (18).

Проверка выполнения условия (19) показала, что во всех случаях хемосорбции должен иметь место псевдопервый порядок реакции, коэффициент ускорения составил от 5.1 до 14.2.

Сравнение мембранного аппарата с барботажными аппаратами обычного типа по величинам удельной поверхности контакта фаз и коэффициентам массопередачи позволяет сделать вывод о том, что для достижения заданной степени поглощения мембранный микробарботажный аппарат может иметь рабочий объем в 5 – 20 раз меньше.

Также представляет большой интерес сравнение микробарботажного аппарата с мембранными контактными аппаратами на основе полволоконных мембран. Применение полволоконных мембран для проведения процесса хемосорбции  $\text{CO}_2$  в настоящее время активно исследуется.

На рисунке 6 приводится сравнение удельного межфазного потока  $\text{CO}_2$  в микробарботажном аппарате и в мембранном контакторе с полимерными полволоконными мембранами при сопоставимых условиях.

Как видно из рисунка при использовании мембраны с диаметром пор 2.6 мкм удельный поток имеет значения  $3.5 \cdot 10^{-4} - 4.8 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , что весьма близко к данным для полволоконной мембраны ( $5.6 \cdot 10^{-4} - 6.2 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ). В случае мембраны с порами 0.5 мкм величина  $J$  ( $5.6 \cdot 10^{-4} - 11.3 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) превосходит значения для полволоконной мембраны, особенно при скоростях жидкости 1.5 – 2.5 м/с. Это позволяет заключить, что при использовании микропористых мембран микробарботажный аппарат может иметь преимущества с точки зрения эффективности массообмена перед аппаратами с полволоконными мембранами.

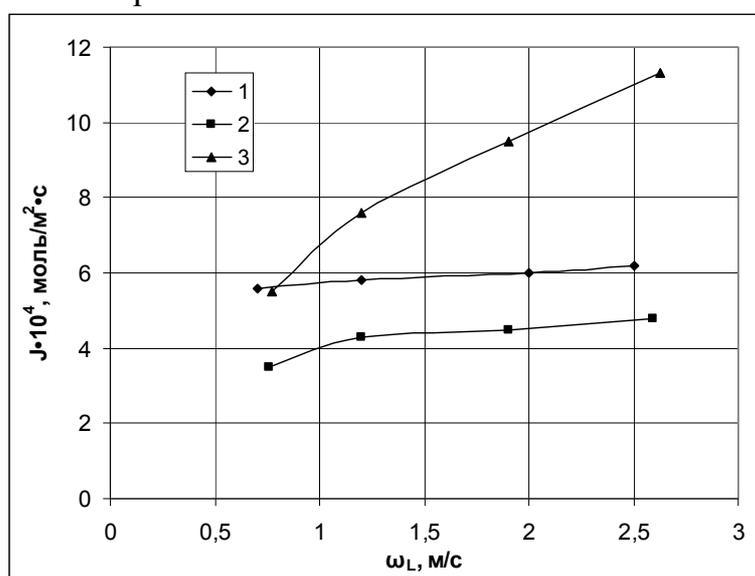


Рис. 6 Сравнение удельного межфазного потока в микробарботажном аппарате и мембранном контакторе с полволоконными мембранами при хемосорбции  $\text{CO}_2$  раствором  $\text{NaOH}$  ( $C_B = 0.1$  кмоль/ $\text{м}^3$ ): 1) полволоконная мембрана с  $d_0 = 0.2$  мкм (литературные данные); 2) керамическая мембрана с  $d_0 = 2.6$  мкм; 3) керамическая мембрана с  $d_0 = 0.5$  мкм.

На основе полученных данных предложена методика расчета мембранного микробарботажного аппарата, состоящая в расчете основных размеров, таких как количество мембран, длина и диаметр. Последовательность расчета можно представить в виде следующего алгоритма:



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Теоретически и экспериментально исследованы гидромеханика и массообмен в тонкодисперсных системах газ-жидкость. Тонкие газо-жидкостные дисперсии создавались путем микробарботажки через трубчатые микрофльтрационные керамические мембраны при воздействии набегающего потока жидкости.

2. Разработана математическая модель гидромеханики диспергирования газа на микропористых мембранах при инерционном воздействии жидкой фазы. На основе рассмотрения баланса сил, действующих на микропузырек в момент роста, получено уравнение, связывающее средний диаметр микропузырька со скоростью жидкости, характеристиками мембраны и физическими свойствами жидкой фазы. Адекватность модели доказана собственными экспериментами и сравнением с литературными экспериментальными данными.

3. Исследованы процессы абсорбции и хемосорбции при микробарботаже в подвижную жидкую фазу. Определены коэффициенты массоотдачи, удельные поверхности контакта фаз и межфазные потоки в микробарботажном аппарате при поглощении диоксида углерода из его смесей с воздухом чистой водой и растворами NaOH.

4. Создана лабораторная установка для исследования гидромеханики образования микропузырьков и массообмена в процессе микробарботажа. Разработана экспериментальная методика для изучения распределения размеров микропузырьков. Проведены серии экспериментов по исследованию гидромеханики образования микропузырьков, физической абсорбции чистого диоксида углерода водой и хемосорбции диоксида углерода растворами NaOH из его смесей с воздухом.

5. Показано, что величина удельной поверхности контакта фаз при микробарботаже в 8-30 раз больше, чем при обычном барботаже, что приводит к существенному уменьшению рабочего объема аппарата при одинаковой эффективности. Сравнение с мембранными полуволоконными контактными аппаратами показывает, что при использовании микропористых керамических мембран величина удельного межфазного потока в микробарботажном аппарате сопоставима или выше, чем в полуволоконном контактном аппарате.

6. Разработана методика расчета основных размеров микробарботажного аппарата.

#### **Список обозначений**

$a$  – удельная поверхность контакта фаз,  $\text{м}^{-1}$ ;  $C_0$  – объемная концентрация в глубине фазы,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;  $C_{Ai}$  – объемная концентрация на границе раздела фаз,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;  $C_B$ ,  $C_B^H$ ,  $C_B^K$  – средняя, начальная и конечная объемные концентрации щелочи соответственно,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;  $D_A$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $d$  – средний диаметр микропузырька,  $\text{м}$ ;  $d_0$  – средний диаметр отверстий мембранных пор,  $\text{м}$ ;  $d_m$  – внутренний диаметр трубчатой мембраны,  $\text{м}$ ;  $F$  – площадь поверхности контакта в аппарате,  $\text{м}^2$ ;  $F_n$  – нормальная составляющая сил бокового давления микропузырьков,  $\text{Н}$ ;  $F_t$  – сила трения, вызванная течением жидкости, действующая на один микропузырек,  $\text{Н}$ ;  $f_n$  – реакция сил поверхностного натяжения на нормальные силы, действующие на микропузырек,  $\text{Н}$ ;  $f_t$  – реакция сил поверхностного натяжения на тангенциальные силы, действующие на микропузырек,  $\text{Н}$ ;  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $H$  – высота столба газожидкостной суспензии,  $\text{м}$ ;  $J$  – удельный мольный межфазный поток ( $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ );  $k_n$  – константа скорости химической реакции порядка  $n$ ,  $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ ;  $k_p$  – константа скорости химической реакции,  $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ ;  $k_x$ ,  $k_y$  – коэффициенты массоотдачи в жидкой и газовой фазах соответственно,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $k_x'$  – коэффициент массоотдачи в жидкой

фазе при хемосорбции, м/с;  $M$  – межфазный поток поглощаемого вещества, кмоль/с;  $m$  – коэффициент распределения;  $N_A'$  – скорость хемосорбции компонента А, кмоль/м<sup>2</sup>·с;  $P$  – давление газа, Па;  $S$  – степень поглощения;  $t$  – время, с;  $V$  – объемный расход, м<sup>3</sup>/с;  $V_{раб}$  – рабочий объем аппарата, м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – пористость мембраны;  $k$  – доля активных пор;  $\lambda$  – коэффициент гидродинамического трения;  $\mu$  – динамическая вязкость, Па·с;  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент при  $i$ -ом компоненте в уравнении химической реакции;  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup>;  $\omega$  – скорость жидкости, м/с. Нижние индексы: G – газовая фаза; L – жидкая фаза.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. А.М. Трушин, Е.А. Дмитриев, В.В. Акимов. К определению газосодержания на барботажных тарелках // Теор. основы хим. технол., 2008, т. 42, №3, с. 276 - 282.
2. А.М. Трушин, Е.А. Дмитриев, В.В. Акимов. Механика образования микропузырьков при диспергировании через поры микрофльтрационных мембран // Теор. основы хим. технол., 2011, т. 45, №1, с. 28 - 34.
3. В.В. Акимов, Е.А. Дмитриев, А.М. Трушин. Исследование массообмена при хемосорбции СО<sub>2</sub> в мембранном микробарботажном аппарате // Теор. основы хим. технол., 2011, т.45, №6, с. 1 - 7.
4. В.В. Акимов, Е.А. Дмитриев, А.М. Трушин. Исследование абсорбционно-мембранного процесса // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXI. № 2.-М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007, с. 59 - 62.
5. В.В. Акимов, Н.А. Мамченков, Е.А. Дмитриев. Исследование процесса получения тонких газо-жидкостных дисперсий // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIII. № 2.-М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009, с. 57 - 61.
6. В.В. Акимов, Н.А. Мамченков, А.М. Трушин, Е.А. Дмитриев, Г.Г. Каграманов, П.С. Судиловский. Распределение по размерам пузырьков, полученных при мембранном диспергировании газа в неподвижный слой жидкости // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIII. № 2.-М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009, с. 53 - 57.
7. В.В. Акимов, Л.Н. Крылов, Е.А. Дмитриев, А.М. Трушин. Математическая модель гидромеханики образования микропузырьков при инерционном воздействии жидкой фазы // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIV. № 2.-М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007, с. 56 - 59.
8. В.В. Акимов, К. В. Заморский, Е.А. Дмитриев, А.М. Трушин. Исследование процесса хемосорбции двуокиси углерода в мембранном микробарботажном контакторе // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIV. № 2.-М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007, с. 51 - 55.