

ЛИТЕРАТУРА

1. Шинников П. А., Ноздренко Г. В. Влияние некоторых системных факторов на теплофикационный энергоблок с термоподготовкой топлива // Энергетика.. (Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ). – 1998. – № 1. – С. 49–53.
2. Бродянский В. М. Эксергетический метод термодинамического анализа. – М.: Энергия, 1973. – 296 с.
3. Андрущенко А. И. Термодинамические расчеты оптимальных параметров тепловых электростанций. – М.: Высшая школа, 1963. – 230 с.
4. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов и их отбору для финансирования / А. Г. Шахназаров, Г. Г. Азгальдов, Н. Г. Алешинская и др. – М.: 1994. – 80 с.
5. Системные исследования малоинвестиционных экологообеспечивающих технологий в составе ТЭЦ / В. Г. Томилов, П. А. Шинников, Ю. В. Овчинников и др. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 1998. – 57 с.

Представлена кафедрой ТЭС

Поступила 11.11.1999

УДК 536.244 + 621.032

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ЦЕОЛИТАХ MgA-BC (ИГ-931) И CaA-BC (ИГ-928)

Канд. техн. наук, проф. КОПКО В. М., докт. техн. наук, проф. НЕСЕНЧУК А. П.,
инженеры РЫЖОВА Т. В., ШКЛОВЧИК Д. И., СЛИЖЕВСКАЯ Ж. М.

Белорусская государственная политехническая академия

Модель десорбции, принятая для обработки данных эксперимента по измерению коэффициента диффузии, включает следующие основные предположения: а) частицы микросферического цеолита имеют форму, близкую к сферической. Это подтверждается непосредственными наблюдениями зерен цеолита через микроскоп; б) время тепловой релаксации намного превышает время диффузионной релаксации, т. е. критерий Льюиса $Le \ll 1$. Такое предположение справедливо, так как теплота передается по кристаллической решетке цеолита, а диффузия происходит по каналам и полостям внутри нее, и путь каждой молекулы сорбата далек от прямолинейного; в) парциальное давление CO_2 вокруг частицы цеолита во время продувки близко к нулю. Это определяется условиями эксперимента: масса аргона, проходящего через сосуд, в сотни раз превышает массу сорбированного диоксида углерода; г) диффузия внутри цеолита имеет активированный характер и зависит от температуры

$$D = D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (1)$$

С учетом сказанного процесс десорбции можно описать:

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} \frac{da}{dr} \right); \quad (2)$$

$$\left(\frac{da}{dr}\right)_{r=0} = 0; \quad (3)$$

$$a_{r=R_0} = 0; \quad (4)$$

$$a_{r=0} = 0. \quad (5)$$

Так как приближение быстрой тепловой релаксации исключает зависимость коэффициента от координат, а уравнение (2) линейно, то:

$$dt' = D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} dt;$$

$$a' = a_0 - a.$$

Приближенное решение (1)...(5) нетрудно представить в виде:

$$a = a_0 \left[1 - \frac{R_0^2}{r^2} \left(\frac{r - q_1}{R_0 - q_1} \right)^4 \right] \quad \text{при } r \geq q_1;$$

$$a = a_0; \quad q_1 / R_0 = 1 - 3,29 F_0^{0,405}$$

для $F_0 \leq 0,0528$.

И

$$a = (a_0 - q_2) \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right);$$

$$q_2 / a_0 = 1 - \exp[-9,25(F_0 - 0,0528)]$$

для $F_0 > 0,0528$,

где

$$F_0 = \frac{D_0}{R_0^2} \int_0^t e^{-\frac{E_0}{RT}} dt. \quad (6)$$

Содержание сорбата в частице в любой момент времени находится интегрированием по объему

$$\bar{a} = 4\pi \int_0^{R_0} ar^2 dr.$$

Окончательно получим:

$$\frac{\bar{a}}{a_0} = \frac{2}{5} \exp[-9,25(F_0 - 0,0528)] \quad (7)$$

при $F_0 > 0,0528$;

$$\frac{\bar{a}}{a_0} = 1 - \frac{3}{5}(3,29F_0^{0,405}) \quad (8)$$

при $F_0 \leq 0,0528$.

Чтобы учесть распределение частиц по размерам, произведем усреднение. Тогда (6) примет вид

$$\bar{F}_0 = D_0 \int_0^{\infty} \frac{f(R)}{R^2} dR \int_0^t e^{-\frac{E_0}{RT}} dt, \quad (9)$$

где $f(R)$ — функция распределения частиц по размерам, нормированная на единицу.

Кроме того, можно воспользоваться методом Монте-Карло для вычисления интеграла в (9), используя результаты непосредственных измерений диаметров частиц:

$$\bar{F}_0 = D_0 \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{R_i^2} \right) \int_0^t e^{-E_0/RT} dt. \quad (10)$$

Усредненное значение радиуса частиц, полученное по формуле

$$\bar{R} = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{R_i^2} \right)^{-1}},$$

составило для пробы цеолита MgA — $0,0438 \times 10^3$ м и для CaA — $0,167 \times 10^{-3}$ м. Размеры частиц в пробах находились прямым измерением на измерительном микроскопе.

В ходе всех экспериментов самопишущий потенциометр каждые 5 с записывал величину температуры сорбента. Эти данные вводились в качестве точек для численного нахождения интеграла во времени в (9) или (10) на ЭВМ. После интегрирования по (10) вычислялись соответствующие числа Фурье. Кроме того, непосредственно из эксперимента определялась степень насыщения до и после десорбции и величина их отношений \bar{a}/\bar{a}_0 .

На рис. 1 и 2 даны результаты обработки экспериментов соответственно для цеолитов MgA и CaA. В процессе численного интегрирования

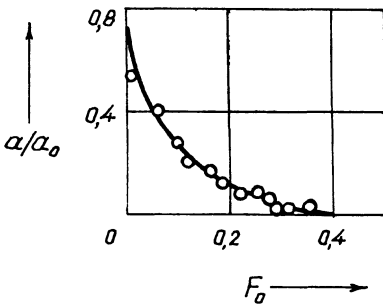


Рис. 1. Обработка эксперимента по определению коэффициента диффузии CO_2 в зерне цеолита MgA

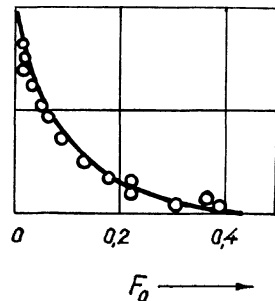


Рис. 2. Обработка эксперимента по определению коэффициента диффузии CO_2 в зерне цеолита CaA

при нахождении чисел варьировались значения коэффициентов E_0 и D_0 так, чтобы экспериментальные точки наилучшим образом описывались формулами (7) и (8).

Получены следующие формулы для расчета коэффициента диффузии диоксида углерода в цеолитах:

для MgA-БС (ИГ-931)

$$D = 6,47 \times 10^{-6} \exp \left[-\frac{36700}{8,314T} \right]; \quad (11)$$

для CaA-БС (ИГ-928)

$$D = 1,42 \times 10^{-6} \exp \left[-\frac{29750}{8,314T} \right]. \quad (12)$$

Следует отметить, что в пределах ошибки эксперимента энергия активации в (11), (12) совпадает с дифференциальной теплотой десорбции, полученной по изотермам в [1, 2]. Среднее значение в (11), (12) несколько ниже, чем в [1], что объясняется, очевидно, различием энергозатрат при активированной диффузии и десорбции на величину работы выхода.

Выполним оценку погрешности определения коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии углекислоты в зернах цеолита находился по формуле

$$D = F_0 R^2 / t.$$

Таким образом, ошибка в определении D будет

$$\Delta D = \frac{\overline{R_{cp}}}{t_{cp}} \Delta F_0 + \frac{F_{0cp}}{t_{cp}} 2R_{cp} \Delta R_{cp} + \frac{F_{0cp} \overline{R_{cp}^2}}{t_{cp}^2} \Delta t.$$

или

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta F_0}{F_{0cp}} + 2 \frac{\Delta R}{R_{cp}} + \frac{\Delta t}{t}.$$

Двумя последними составляющими записанного выражения можно пренебречь, так как время эксперимента и диаметр частиц определялись с точностью до нескольких десятых процента. Основную часть погрешности составляет ошибка аппроксимации при помощи формул (7), (8), т. е. расстояние по горизонтали от аппроксимационной кривой до экспериментальных точек на графиках рис. 1 и 2. Среднеквадратичное значение этого отклонения для цеолита MgA составило $\Delta D / D = 5,6 \%$, для цеолита CaA – $\Delta D / D = 7,8 \%$.

Дать точное определение для ошибки в оценке энергии активации в (1) сложно, так как при определении чисел Фурье в каждом эксперименте применялось численное интегрирование графика нагрева (рис. 1), однако оценку можно произвести из следующих соображений. Если бы

диффузия происходила при постоянной температуре, то для определения энергии активации E нужно было бы провести два эксперимента: при температуре T_1 и T_2 . Тогда для получения коэффициентов диффузии D_1 и D_2 мы имели бы два уравнения:

$$D_1 = D_0 e^{-\frac{E}{RT_1}}; \quad (13)$$

$$D_2 = D_0 e^{-\frac{E}{RT_2}}. \quad (14)$$

Их решением будет

$$E = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} \ln \frac{D_1}{D_2}.$$

Ошибка в определении энергии запишется

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta T_1}{T_1} + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{T_1 + T_2} + \frac{1}{\ln D_1 / D_2} \left(\frac{\Delta D_1}{D_1} + \frac{\Delta D_2}{D_2} \right).$$

Пренебрегая первыми двумя слагаемыми из-за их малости, используя (13) и (14), а также учитывая, что ошибки в определении температур и коэффициентов диффузии равны, окончательно получим

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta T}{T_1 - T_2} + \frac{2RT_1 T_2}{E(T_1 - T_2)} \cdot \frac{\Delta D}{D}.$$

В экспериментах температуры менялись в пределах 273...323 К. Ошибка определения температур самопишущим потенциометром со шкалой $-50...+50$ °С. Ошибки в определении коэффициентов диффузии и энергии приведены выше.

Окончательно для MgA-BC (ИГ-931)

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \times \frac{0,5}{50} + \frac{2 \times 8,314 \times 323 \times 273}{26700 \times 50} \times 0,056 \times 100 \% = 6,5 \%;$$

для Ca-BC (ИГ-928)

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \times \frac{0,5}{50} + \frac{2 \times 8,314 \times 323 \times 273}{29750 \times 50} \times 0,078 \times 100 \% = 9,7 \%.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Сомова С. В., Несенчук А. П. Определение изотермической теплоты адсорбции синтетических цеолитов // Научные и прикладные проблемы энергетики. – Мн., 1978. – С. 34–43.

2. Ваггер R. M. Intercrystalline Diffusion // Adv Chem. – 1971. – V. 102, № 1. – P. 97–102.

Представлена кафедрой
ПТЭиТ

Поступила 3.04.2000