

УДК 614.878

АБСОРБЦИЯ ХЛОРА ВОДЯНЫМИ КАПЛЯМИ

Котов Г.В.* , к. х. н., доцент, Голуб О.В.**

*Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь

**Научно-исследовательский институт пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций МЧС Республики Беларусь

e-mail: kotov@kii.gov.by; holub@kii.gov.by

Представлены результаты исследования процесса абсорбции хлора каплями воды из газовой среды. Рассмотрены зависимости абсорбционной активности капель от их массы, концентрации хлоровоздушной смеси и времени контакта.

The article presents results of the study of the absorption process of chlorine by water drops from gas-air environment. The dependences of the drops weight, the chlorine-air mixture concentration and the contact time on the drops' absorption activity are analyzed.

(Поступила в редакцию 5 апреля 2013 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Хлор, с учетом объемов его использования, хранения и транспортировки, а также приближенности к местам компактного проживания людей, является одним из наиболее опасных химических веществ. Основным способом ограничения распространения и обеззараживания токсичного облака, формирующегося при возникновении чрезвычайных ситуаций, связанных с выбросом хлора, является постановка водяных завес.

Водяная завеса, создаваемая в ходе ведения аварийно-спасательных работ, формирует массив капель, препятствующих распространению опасной примеси. Механизм действия завес на распространяющееся облако примеси в настоящее время недостаточно изучен. Известно, что влияние завес на содержание примеси в набегающем воздушном потоке осуществляется за счет двух факторов. Во-первых, происходит механическое рассеивание примеси под влиянием движения водяных струй и капель [1], и, во-вторых, происходит абсорбция молекул примеси в объем капель [2, 3].

Знание количественных характеристик абсорбции хлора каплями воды позволит не только оценить ее вклад в процесс обеззараживания распространяющегося облака, но и определить возможные пути его интенсификации.

Ранее уже осуществлялись исследования процесса абсорбции примеси из газовой среды с низкой и средней концентрацией (аммиака [4] и хлора [5]). Целью настоящей работы является исследование процесса абсорбции хлора каплями воды в среде с высокой концентрацией. Полученные данные позволяют сделать заключение о факторах, влияющих на абсорбционную активность водяных капель, находящихся в хлоровоздушной среде.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования закономерностей, определяющих абсорбционную активность водяных капель в хлоровоздушной среде, проводились в условиях лабораторных испытаний. Особенности процесса абсорбции хлора водяными каплями изучались по результатам анализа зависимостей его концентрации в объеме капель от их массы, времени нахождения капель в хлоровоздушной среде и содержания в ней хлора.

В ходе эксперимента водяные капли определенного размера с помощью

микрокапилляра помещались в газовую хлорсодержащую среду различной концентрации на фиксированное время.

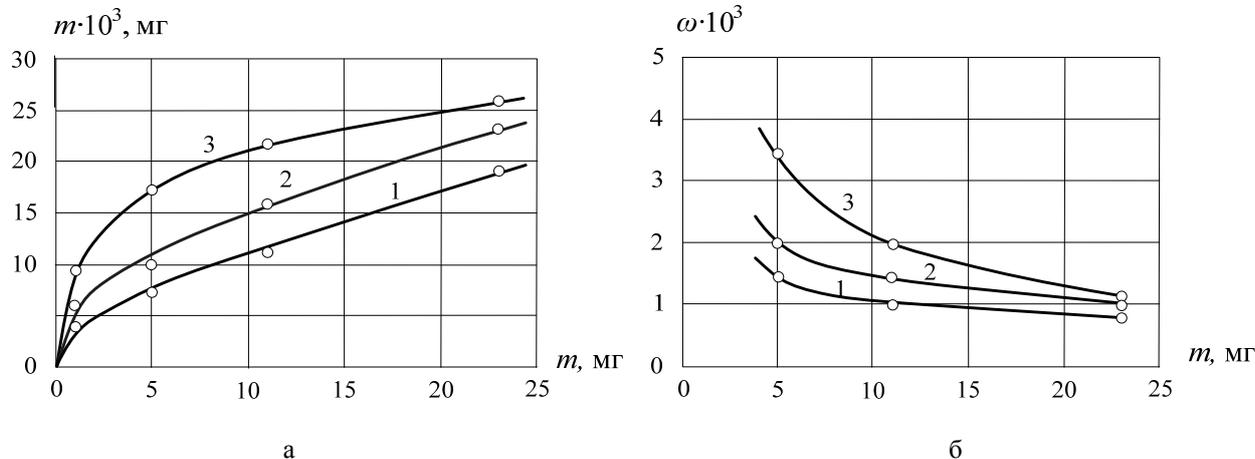
Газовая среда создавалась в емкостях объемом 200-500 мл при подаче в нее хлора из баллона. Концентрация хлора определялась с помощью газоанализатора.

Определение концентрации хлора в водной фазе проводилось методом иодометрического титрования, описанным в [5]. Приготовление растворов, используемых в ходе анализа, осуществлялось согласно ГОСТ 15150-69 [6]. Пределы допускаемой относительной погрешности измерений по данной методике определяются в соответствии с ГОСТ 8.010-99 [7].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для оценки влияния размеров капли на величину ее абсорбционной активности без учета воздействия движущегося встречного потока была проведена серия экспериментов по измерению концентрации хлора в жидкой фазе в статичных условиях нахождения капли в хлоровоздушной среде. С этой целью водяные капли, находящиеся на микрокапилляре, на различное время помещались в среду, содержащую хлор в различных концентрациях.

На рис. 1а отражен характер изменения количества хлора (массы), абсорбированного каплями различной массы в среде с концентрацией хлора 25, 50, и 100 % (по объему). Время нахождения (контакта) капли в хлоровоздушной среде составило 6 с. Видно, что с ростом массы капель происходит увеличение количества извлекаемого хлора. Однако, проиллюстрированная на рис. 1б зависимость концентрации хлора (ω – массовая доля) в образующемся растворе от массы капли, указывает на падение абсорбционной активности с увеличением размера капель.

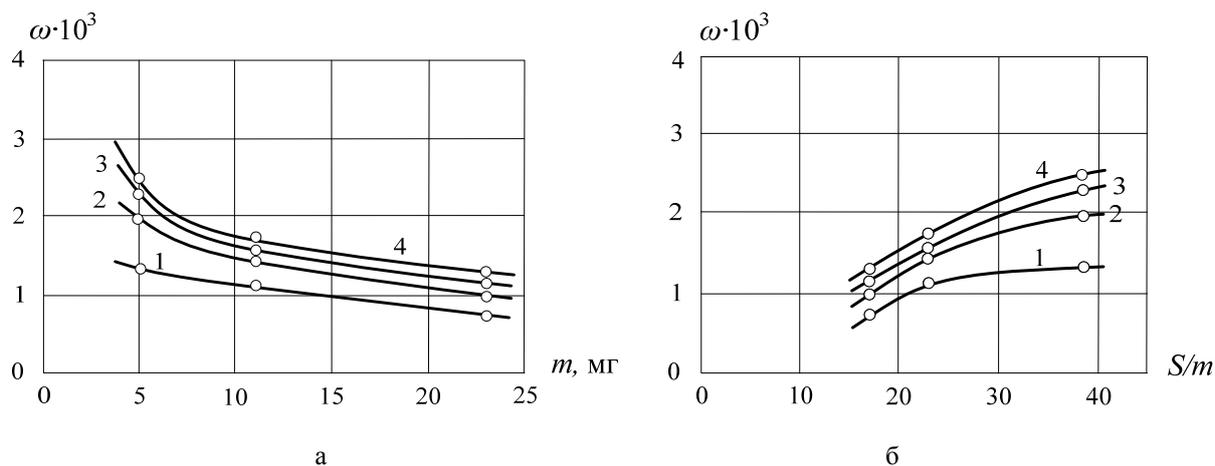


концентрация хлора в смеси: 1 – 25 %; 2 – 50 %; 3 – 100 % (по объему)

Рисунок 1 – Зависимость содержания хлора в растворе от массы капли:
а – в единичной капле; б – в растворе. Время контакта 6 с.

Наблюдающееся абсолютное увеличение количества извлекаемого хлора при росте массы капли при пересчете полученных значений в величину концентрации образующегося раствора указывает на обратно пропорциональную зависимость. Подобный характер зависимости наблюдается во всем исследуемом диапазоне концентраций хлороводородной смеси.

Аналогичный характер изменения концентрации хлора в водном растворе отмечается и при различном времени контакта. На рис. 2а представлена зависимость концентрации хлора в растворе от массы капли при различной продолжительности контакта (4, 6, 8 и 10 с.). В данном случае концентрация хлора в газовой фазе составляет 50 % (по объему).



время контакта: 1 – 4 с; 2 – 6 с; 3 – 8 с; 4 – 10 с

Рисунок 2 – Зависимость концентрации хлора в растворе от:
а – массы капли; б – величины S/m . Концентрация хлора 50 % (по объему)

Для различного времени контакта капля с хлороводородной смесью на графике также наблюдается замедление изменения концентрации хлора в растворе с ростом массы капли, подтверждающее факт снижения абсорбционной активности.

Снижение концентрации образующегося раствора во всех случаях свидетельствует о падении абсорбционной активности водяных капель с ростом их массы. Очевидно, что в условиях эксперимента определяющее влияние на количество хлора, переходящего из газовой фазы в жидкую, оказывает величина площади поверхности контакта. С ростом диаметра капли происходит падение величины отношения S/m (S – площадь поверхности капли), соответствующей удельной площади поверхности жидкой фазы. Увеличение отношения S/m сопровождается ростом абсорбционной активности капель, что подтверждается характером зависимости, представленной на рис. 2б.

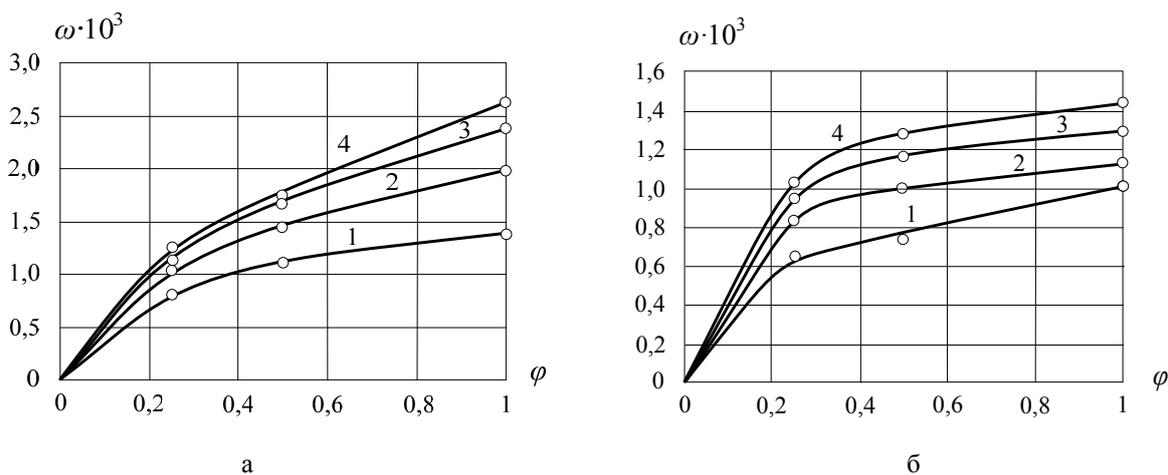
Существование области насыщения, отмечаемой на рис. 1б и 2а, вносит свои коррективы в характер зависимостей количества извлекаемого хлора не только от массы капель, но и от концентрации газовой среды и времени контакта.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации хлора в образующемся растворе от его концентрации в газовой фазе (φ – объемная доля) при различном времени контакта (4, 6, 8, и 10 с) для капель массой 0,011 г (рис. 3а) и 0,023 г (рис. 3б).

Полученные результаты позволяют отметить ряд интересных особенностей абсорбции хлора каплями различной массы. Прежде всего, капли меньшей массы (рис. 3а) более интенсивно абсорбируют хлор, образуя в условиях опыта раствор с концентрацией до $2,6 \cdot 10^{-3}$ (масс. д.). При этом происходит уверенное увеличение концентрации раствора.

В каплях большей массы (рис. 3б) образуется менее концентрированный раствор (до $1,5 \cdot 10^{-3}$ масс. д.). Наблюдается ярко выраженная область насыщения, ограничивающая рост концентрации примеси в растворе.

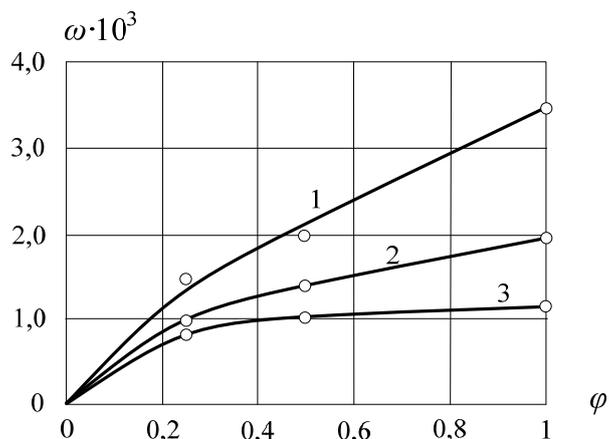
Таким образом, можно предположить, что существуют причины, ослабляющие абсорбционную активность капель не только как следствие изменения отношения S/m , но и являющиеся результатом влияния динамики взаимодействия жидкой и газообразной сред.



масса капли: а – 0,011 г; б – 0,023 г
 время контакта: 1 – 4 с; 2 – 6 с; 3 – 8 с; 4 – 10 с

Рисунок 3 – Зависимость концентрации хлора в объеме капли от его концентрации в газовой фазе

Данные о зависимости концентрации хлора в объеме капель различной массы от его концентрации в газовой фазе подтверждают такой вывод. На рис. 4 представлены эти зависимости для капель массой 0,005, 0,011 и 0,023 г при времени контакта 6 с.

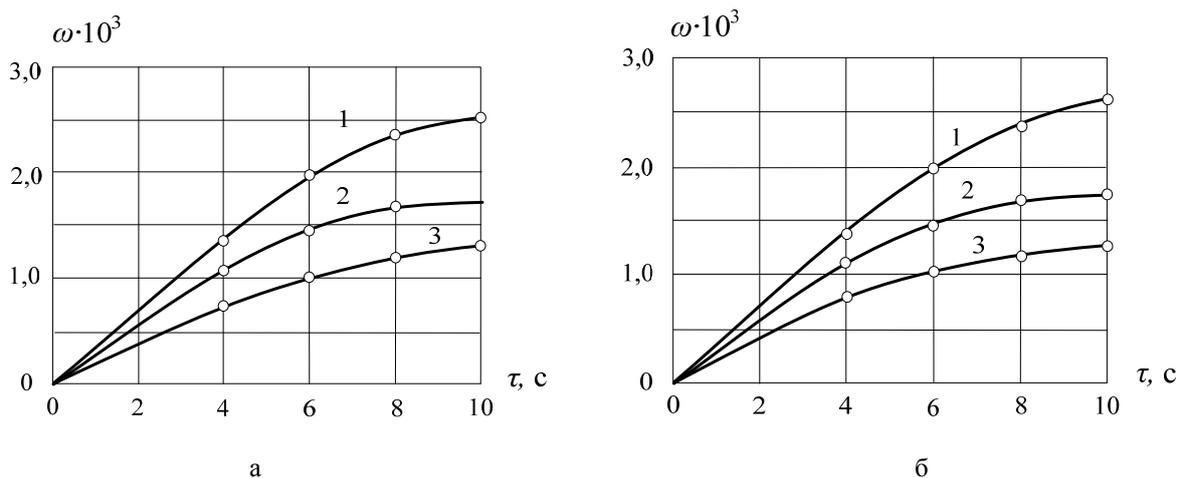


масса капли: 1 – 0,005 г; 2 – 0,011 г; 3 – 0,023 г

Рисунок 4 – Зависимость концентрации хлора в объеме капли от его концентрации в газовой фазе. Время контакта 6 с.

Проявление тенденции к насыщению для случая капель большей массы здесь наиболее отчетливо. Максимальная возможная концентрация хлора в водном растворе может составлять $6,46 \cdot 10^{-3}$ масс. д. В связи с этим, проявление тенденции к насыщению следовало бы ожидать в области более высоких значений концентрации по сравнению с теми, что имели место в условиях эксперимента.

Фактор времени, как выяснилось, тоже не играет решающей роли при распределении значений концентрации. Представленная на рис. 5а зависимость концентрации хлора в объеме капли от времени контакта (концентрация хлора в газовой фазе 50 % по объему) указывает на то, что даже значительное дальнейшее увеличение времени взаимодействия будет иметь слабое влияние на приращение концентрации хлора в жидкой фазе.



а – концентрация хлора в газовой фазе 50 % (по объему). Масса капли: 1 – 0,005 г; 2 – 0,011 г; 3 – 0,023 г
 б – масса капли 0,011 г. Концентрация хлора в газовой фазе: 1 – 25 %; 2 – 50 %; 3 – 100 %

Рисунок 5 – Зависимость концентрации хлора в объеме капли от времени контакта

Аналогичный характер наблюдается у зависимости концентрации хлора в жидкой фазе от времени контакта при различной его концентрации в газовой фазе (рис. 5б). Здесь также видно, что даже при увеличении концентрации хлора в газовой фазе до максимального значения увеличение перехода примеси в жидкую фазу происходит достаточно медленно.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что на абсорбцию хлора водяной каплей существенное влияние оказывает процесс переноса молекул примеси из газовой фазы к поверхности жидкости, на которой происходит первичная адсорбция.

Капли большей массы обладают большей емкостью при меньших размерах поверхности, соответственно их насыщение хлором происходит значительно медленнее за счет интенсивного обеднения приповерхностного газового слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение массы отдельной капли приводит к росту абсолютного количества извлекаемого ею из газовой среды хлора. Вместе с тем, это сопровождается падением абсорбционной активности, что выражается в снижении концентрации раствора, образующегося в объеме капли. Росту концентрации примеси в объеме жидкой фазы способствует рост концентрации хлора в газовой фазе и увеличение времени контакта.

Полученные данные свидетельствуют о существовании области насыщения, вносящей коррективы в процесс извлечения хлора при различных массах капель, концентрациях газовой среды и времени контакта.

Представленные зависимости обнаруживают характерное замедление изменения концентрации, свидетельствующее о снижении абсорбционной активности с ростом массы капель. Росту абсорбционной активности каплей способствует увеличению отношения S/m , где S – площадь поверхности контакта, m – масса капли.

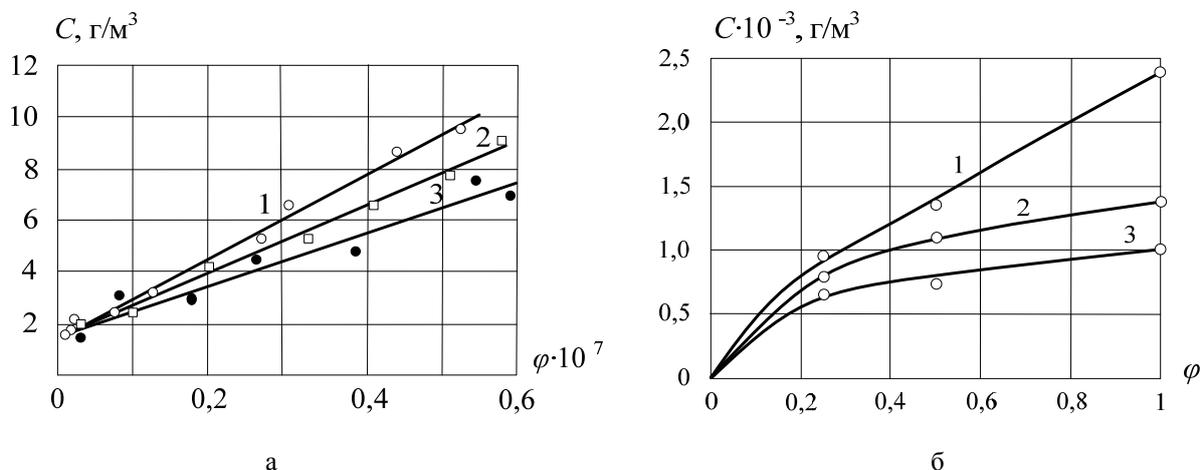
При массе капель 10 мг и более степень их дисперсности оказывает значительно меньшее влияние на количество извлекаемой примеси, чем в диапазоне масс 1-10 мг. Таким образом, дополнительное диспергирование капель в условиях использования водяных завес при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций не даст значительного эффекта прироста их абсорбционной активности.

Анализ зависимости концентрации образующегося раствора от массы капель, времени контакта и концентрации газовой среды позволяет сделать вывод о том, что существуют причины, ослабляющие абсорбционную активность капель не только как следствие

изменения отношения S/m , но и являющиеся результатом влиянием динамики взаимодействия жидкой и газообразных сред.

На абсорбцию хлора водяной каплей существенное влияние оказывает процесс переноса молекул примеси из газовой фазы к поверхности жидкости, на которой происходит первичная адсорбция. Капли большей массы обладают большей емкостью при меньших размерах поверхности, соответственно их насыщение хлором происходит значительно медленнее за счет интенсивного обеднения приповерхностного газового слоя.

Полученные данные хорошо согласуются с классическими представлениями, описанными в [8]. Сравнивая их с результатами, представленными в [5], можно сделать вывод о существовании принципиальных отличий процессов абсорбции хлора статичными и движущимися каплями. Суть этих отличий хорошо прослеживается на примере данных, проиллюстрированных на рис. 6.



масса капель: а) 1 – 0,037 г; 2 – 0,022 г; 3 – 0,013 г (по данным [3]); б) 1 – 0,005 г; 2 – 0,011 г; 3 – 0,023 г

Рисунок 6 – Зависимость концентрации хлора в жидкой фазе от его содержания в исходной смеси для:

а) движущихся капель; б) статичных капель. Время контакта 4 с.

На рис. 6а представлена зависимость концентрации хлора в объеме капель, движущихся в газовой среде, на рис. 6б – в объеме статичных капель от его концентрации в газовой фазе. Увеличению концентрации хлора в объеме движущихся капель способствует увеличение массы капель. В статичных условиях, в соответствии с [8], наоборот, прирост концентрации примеси более интенсивно происходит в результате абсорбции хлора каплями меньшего размера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dandrieux, A. The DVS model: a new concept for heavy gas dispersion by water curtain / A. Dandrieux, G. Dusserre, O. Thomas // Environmental Modelling & Software. –2003. – V.18, – P. 253-259.
2. Reid, R. C. The Properties of Gases and Liquids / R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling. – New York : McGraw Hill, 1987. –741 p.
3. Котов, Г.В. Постановка водяных завес при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, связанных с выбросом (проливом) хлора / Г.В. Котов // Научные и образовательные проблемы гражданской защиты. – 2011. – № 2. – С. 44-52.
4. Котов, Г.В. Исследование абсорбции аммиака движущимися водяными каплями из аммиачно-воздушной смеси / Г.В. Котов, А.П. Еремин, С.Ю. Елисеев // Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. – 2007. – № 1(5). – С.12-17.

5. Котов, Г.В. Исследование процесса абсорбции хлора движущимися водяными каплями / Г.В. Котов, Г.С. Ахремкова, О.В. Голуб // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2011. – № 1(29). – С. 13-22.
6. ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов.
7. ГОСТ 8.010-99. Методики выполнения измерений. Основные положения.
8. Рамм, В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1966. – 768 с.