

М449866

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
СССР

Московское ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и
ордена Трудового Красного Знамени высшее техническое
училище имени Н.Э.Баумана

На правах рукописи

ШТЕИН АНАТОЛИИ СЕРГЕЕВИЧ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
С РАЗЛИЧНОЙ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ

(05.04.03. - гидравлические машины, машины и аппараты
холодильной и криогенной техники)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 1987 г.

Работа выполнена в Московском ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени высшем техническом училище им. Н.Э.Баумана и Московском ордена Трудового Красного Знамени институте народного хозяйства им.Г.В.Плеханова.

Научный руководитель - Засл. деятель науки и техники РСФСР,
доктор технических наук,
профессор Е.М.МИКУЛИН.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Г.А.ГОЛОВКО

кандидат технических наук
Б.И.КУПРИЯНОВ

Будущее предприятие: Всесоюзный научно-исследовательский и
экспериментально-конструкторский инсти-
тут торгового машиностроения

Защита
в _____ час
К 053.15.0
ные и ком/
адресу: Т
факультет

С дисс
им. Н.Э.Б

Авторе

Ваши
оба присы
дом 5, С

Специали
кандидат

зата
вакуум-
ана по
орпус

прось-
л.,

М 449866

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. XXVII съезд КПСС указал на необходимость ускорения научно-технического прогресса, технического перевооружения и реконструкции производства.

Ряд важных практических задач, связанных с разделением газовых смесей и очисткой газовых потоков от примесей, может решаться адсорбционным методом. По сравнению с химическими методами и ректификацией адсорбционный метод, часто, обладает лучшими техническими характеристиками, более экономичен.

Адсорбционные методы широко используются при глубокой очистке инертных газов, комплексной осушке воздуха, природного газа. Объемы газовой смеси, обрабатываемые в одном адсорбере, достигают $8000 \text{ м}^3/\text{час}$. Постоянно расширяются области применения адсорбции, растет совокупная и единичная производительности адсорбционных аппаратов.

Переход на интенсивный путь развития требует дальнейшего совершенствования адсорбционного метода. Повышение экономичности, улучшение технических показателей адсорбционной технологии невозможно без глубокого изучения сущности процессов, происходящих в адсорбционных аппаратах, разработки принципиально новых технологических процессов, методов расчета и оптимизации аппаратов адсорбционных установок.

Учитывая сказанное, исследование адсорбционных процессов разделения газовых смесей является актуальной задачей.

Цель работы. Исследование закономерностей и разработка методов расчета процессов адсорбционного разделения газовых смесей, содержащих компоненты с различной интенсивностью поглощения.

Методы исследования. В теоретическом исследовании математическая модель процесса, в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных, решалась для стадии формирования режима параллельного переноса численным методом на ЭВМ.

Экспериментальное исследование проведено в широком диапазоне изменения параметров с использованием методов рационального планирования экспериментов.

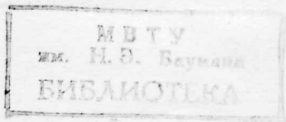
I

НТБ МГТУ им. Н.Э.Баумана



1449866

Штейн А.С. Совершенствовани



Научная новизна. Проведено теоретическое и экспериментальное исследование динамики адсорбции газовых смесей в малоизученной области, для которой различие в интенсивности поглощения компонентов составляет 1 – 2 порядка. Выявлен характер влияния независимых факторов на характер течения массообменных процессов. Получены новые экспериментальные данные по динамике адсорбции паров воды и диоксида углерода цеолитом КА.

Результаты работы. На основании теоретического и экспериментального исследования процессов массообмена при разделении газовых смесей за счет различия в диффузии компонентов разработана и реализована на ЭВМ программа расчета основных параметров процесса. Получены зависимости основных характеристик от рабочих параметров для систем $\text{Ar} - \text{O}_2$ – цеолит NaA, CO_2 – H_2O – цеолит КА. Определены оптимальные с точки зрения интенсификации процесса разделения пределы изменения рабочих параметров. Разработана методика расчета аппаратов для разделения газовых смесей.

Практическая ценность. Полученные в работе результаты использованы для выбора оптимальных режимных параметров процесса адсорбционного разделения газовых смесей, обеспечивающих снижение энергозатрат и повышение качественных показателей технологического процесса разделения.

Апробация работы. Основные положения работы и результаты исследования докладывались на Всесоюзной научно-технической конференции "Повышение эффективности процессов и оборудования холодильной и криогенной техники" (Ленинград, 1981). Содержание диссертации обсуждалось на заседаниях технического семинара кафедры "Криогенная техника и кондиционирование" МВТУ им. Н.Э. Баумана, а также на заседании кафедры "Торговое и холодильное оборудование" МИНХ им. Г.В.Плеханова.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, получено одно авторское свидетельство.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинписного текста, включает: введение, 5 глав, выводы и приложение; 34 рисунка и 17 таблиц. Библиография содержит 91 наименование работ.

Глава I. АДСОРБЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ОСУШКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ (Литературный обзор).

В главе проанализированы особенности работы адсорбционных устройств для очистки, осушки и разделения газовых смесей, использующие для разделения компонентов смеси различие в интенсивности поглощения отдельных компонентов. Отмечено, что характерным для таких систем является определяющее влияние внутризерновой диффузии для одного или нескольких компонентов смеси. Влияние температурных условий на интенсивность внутризерновой диффузии определяет существование области температур, в которой имеет место существенное снижение интенсивности массообмена по хуже адсорбируемому компоненту и может значительно изменяться соотношение коэффициентов диффузии компонентов смеси.

Проведен обзор методов математического моделирования динамики изотермической адсорбции газовых смесей. Рассмотрены математические модели, используемые в них уравнения, принимаемые допущения и методы решения. Используемые в настоящее время методы расчета процессов динамики адсорбционного разделения базируются, как правило, на одном из следующих допущений:

- а) адсорбируется лишь один из компонентов газовой смеси;
- б) коэффициенты диффузии компонентов смеси близки друг к другу.

Дана оценка применимости данных допущений при расчете процессов разделения. Первый случай дает хорошие результаты при различии в коэффициентах диффузии более чем на 2 порядка. В случае, когда коэффициенты диффузии различаются менее чем на порядок можно использовать второе допущение и решать задачу методом квазистационарных волн. Для промежуточной области соотношения коэффициентов диффузии известные решения не обеспечивают требуемой точности расчетов.

В качестве систем для проведения исследований выбраны системы $\text{Ar} - \text{O}_2$ - цеолит NaA и $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ - цеолит KA. Обе системы имеют практическое применение. Первая при очистке аргона от кислорода на криогенном уровне температур, вторая при селективной осушке газовых смесей, содержащих диоксид углерода.

В соответствии с вышеизложенным были определены следующие

задачи исследования:

1. Выбор и обоснование физико-математической модели динамики адсорбции смеси газов с различающейся интенсивностью поглощения компонентов.

2. Численный анализ математической модели и установление закономерностей процессов разделения газовых смесей.

3. Проведение эксперимента на двух конкретных примерах $H_2O - CO_2$ - цеолит KA и $Ar - O_2$ - цеолит NaA и проверка пригодности математической модели путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных.

4. Разработка методов расчета и рекомендаций, позволяющих на стадии проектирования адсорбционных установок определять характеристики процесса разделения газовых смесей. Практическое внедрение разработанных методик.

Глава 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ СМЕСИ ГАЗОВ ПРИ ВНУТРИДИФфуЗИОННОМ МАССООБМЕНЕ.

В главе рассмотрена математическая модель динамики изотермической адсорбции двухкомпонентной смеси газов неподвижным слоем адсорбента при определяющем влиянии внутридиффузионного массообмена.

Принятая модель включает в себя уравнения материального баланса и уравнения кинетики адсорбции (уравнения Глюкауфа)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial a_k}{\partial \tau} + u \frac{\partial s_k}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial a_k}{\partial \tau} = \beta_k (a_k^* - a_k) \end{array} \right. \quad k=1,2 \quad (I)$$

При выборе математической модели были сделаны следующие допущения: а) решаемая задача одномерна, изменения концентраций и величин адсорбций в радиальном направлении отсутствуют; б) движение потока осуществляется в одном направлении с постоян-

ной скоростью; в) адсорбируется малое количество вещества и можно пренебречь изменением скорости потока за счет убыли адсорбтива; г) пренебрегаем продольным переносом вещества вследствие диффузии, продольного перемешивания и грануляции фронта; д) подвижная фаза несжимаема, что позволяет пренебречь гидравлическим сопротивлением слоя; е) в уравнениях материального баланса мы пренебрегли членом $\partial c_k / \partial x$.

Дана количественная оценка соотношения членов $\partial c_k / \partial x$ и $\partial a_k / \partial \tau$ в уравнении материального баланса, которая показала, что для систем $H_2O - CO_2$ - цеолит КА и $Ar - O_2$ - цеолит NAA во всем диапазоне изменения параметров адсорбционных систем погрешность, вносимая последним допущением, не превосходит 1%.

Решение системы (I) проводилось при следующих начальных и граничных условиях:

$$\tau = 0 \quad 0 \leq x \leq L; \quad c_k = c_k(x); \quad a_k = a_{k0} \quad (2)$$

(как частный случай $a_{k0} = 0$)

$$\tau > 0 \quad x = 0; \quad c_k = c_{k0}; \quad a_k = a_k(\tau) \quad (3)$$

Аналитического решения в настоящее время для системы (I) с начальными и граничными условиями (2), (3) не получено. При адсорбции компонентов с сильно различающимися коэффициентами диффузии продолжительность формирования адсорбционных фронтов и длины работающих слоев, определяемые временем установления равновесия по плохо сорбирующемуся компоненту, превышают интересующее нас время работы и длину слоя адсорбента. Процесс полностью протекает на стадии установления режима параллельного переноса, что не позволяет использовать для решения задачи асимптотические методы.

При использовании допущения О.М.Тодеса о независимом характере адсорбции компонентов система дифференциальных уравнений для расчета величин адсорбции в лобовом слое (граничные условия) имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{da_1}{d\tau} = \beta_1 \cdot [a_1^* \cdot (1 - \frac{a_2}{a_{2m}}) - a_1] \\ \frac{da_2}{d\tau} = \beta_2 \cdot [a_2^* \cdot (1 - \frac{a_1}{a_{1m}}) - a_2] \end{cases} \quad (4)$$

Для системы (4) получено аналитическое решение:

$$a_1(\tau) = a_{1m} \left[-C_1 \frac{\beta_1 \cdot \theta_{10}}{\beta_1 + s_1} \cdot \exp(s_1 \tau) + C_2 \exp(s_2 \tau) + \theta_{10} \frac{1 - \theta_{20}}{1 - \theta_{10} \theta_{20}} \right] \quad (5)$$

$$a_2(\tau) = a_{2m} \left[C_1 \exp(s_1 \tau) - C_2 \frac{\beta_2 \cdot \theta_{20}}{\beta_2 + s_2} \cdot \exp(s_2 \tau) + \theta_{20} \frac{1 - \theta_{10}}{1 - \theta_{10} \theta_{20}} \right] \quad (6)$$

Постоянные интегрирования C_1 и C_2 определяются по начальной точке $\tau = 0, x = 0$.

$$C_1 = \frac{\theta_{20} \frac{1 - \theta_{10}}{1 - \theta_{10} \theta_{20}} - \theta_2(0,0) - \left[\theta_{10} \frac{1 - \theta_{20}}{1 - \theta_{10} \theta_{20}} - \theta_1(0,0) \right] \cdot \frac{\beta_2 \cdot \theta_{20}}{\beta_2 + s_2}}{\frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \theta_{10} \cdot \theta_{20}}{(\beta_1 + s_1) \cdot (\beta_2 + s_2)}} \quad (7)$$

$$C_2 = \frac{\theta_{10} \frac{1 - \theta_{20}}{1 - \theta_{10} \theta_{20}} - \theta_1(0,0) - \left[\theta_{20} \frac{1 - \theta_{10}}{1 - \theta_{10} \theta_{20}} - \theta_2(0,0) \right] \cdot \frac{\beta_1 \cdot \theta_{10}}{\beta_1 + s_1}}{\frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \theta_{10} \cdot \theta_{20}}{(\beta_1 + s_1) \cdot (\beta_2 + s_2)}} \quad (8)$$

Расчет полей концентраций и величин адсорбций проводится численно методом сеток. Дифференциальные уравнения аппроксимированы с точностью до разностей второго порядка. Расчетные уравнения для определения искомых величин в узлах равномерной сетки с шагами по осям τ и x равными m и n принимают вид

$$a_{kij} = a_{k,i-1,j} + \frac{m}{2} \cdot \beta_k \left\{ \left[a_k^*(c_{k,i-1,j}, a_{z,i-1,j}) - a_{k,i-1,j} \right] + \left[a_k^*(c_{kij}, a_{z,j}) - a_{kij} \right] \right\} \quad (9)$$

$$c_{kij} = c_{k,i,j-1} - \frac{n \cdot \beta_k}{2 \cdot u} \left\{ \left[a_k^*(c_{k,i,j-1}, a_{z,i,j-1}) - a_{k,i,j-1} \right] + \left[a_k^*(c_{kij}, a_{z,j}) - a_{kij} \right] \right\} \quad (10)$$

$$k = 1, 2; \quad z = 1, 2; \quad z \neq k$$

Искомые величины AK_{ij} и CK_{ij} представлены в расчетных уравнениях не явно. Расчет проводится методом последовательных приближений, задаваясь первоначально $AK_{ij} = AK_{i-j}$; $CK_{ij} = CK_{i-j}$. Число уточнений принято равным 3.

Получены расчетные уравнения для определения минимально необходимого числа разбиений по осям сетки, обеспечивающие устойчивость расчетной схемы. Необходимые числа разбиений определяются через значения коэффициентов кинетики, длину слоя адсорбента, скорость газовой смеси и зависят от вида изотерм адсорбции. На разных участках изотерм адсорбции число разбиений слоя по длине может быть принято различным, что позволило для сокращения затрат машинного времени применить ступенчатое изменение шага по длине слоя.

По данной математической модели разработана программа расчета полей концентраций и величин адсорбций на алгоритмическом языке "ФОРТРАН-4", которая реализована на ЭВМ серии ЕС.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ АДсорбЦИИ ПАРОВ ВОДЫ И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ЦЕОЛИТОМ КА.

В главе приведено описание экспериментального стенда, методики проведения экспериментов, дано сопоставление расчетных и экспериментальных данных по динамике адсорбции паров воды и диоксида углерода.

Адсорбционная система $H_2O - CO_2$ - цеолит КА является характерным примером системы с определяющим влиянием внутридиффузионного массообмена для рассматриваемых компонентов, имеет большое практическое значение и позволяет проследить влияние параметров адсорбционного процесса на избирательность поглощения паров воды в диапазоне соотношения коэффициентов кинетики массообмена от 4 до 200.

Отсутствие литературных данных по адсорбционной емкости паров воды и диоксида углерода в широком диапазоне изменения концентраций и температур адсорбций, а также значений коэффициентов массообмена данных компонентов смеси при поглощении цеолитом КА выявило необходимость проведения дополнительных исследований по определению этих величин.

Для проведения исследований был создан стенд, включающий 4 участка: подготовки газовой смеси, исследования статистики адсорбции, исследования динамики адсорбции и испытания макета осушителя.

Для получения газовой смеси заданного состава чистые газовые компоненты или поверенные газовые смеси смешиваются и увлажняются в барботере. Влагосодержания ниже 5 г/м^3 достигаются путем осушки газового потока химическими поглотителями. Контроль влагосодержания газовой смеси, в зависимости от ее увлажненности, осуществляется термоэлектрическим прибором точки росы или кулонометрическим влагомером "Байкал I". Концентрация CO_2 замеряется оптико-акустическим газоанализатором ОА-2209М. Температура контролируется хромаль-копелевыми термомпарами с выходом на потенциометр КСП-4. Расход газовой смеси замеряется реометрами. Отсчет времени ведется по секундомеру.

Статика адсорбции исследуется весовым методом с использованием аналитических весов на навеске цеолита КА-3М, выпускаемого по ВТУ МРТУ 6-ОИ-806-68, массой 1,2 г.

Динамика адсорбции исследуется методом снятия выходных концентрационных кривых. Опыты проведены на адсорбере с наружной водяной рубашкой, в которую подается вода из ультратермостата. Техническая характеристика участка стенда: диапазон температур адсорбции 293-353К; точность поддержания температуры $\pm 0,5\text{К}$; температура регенерации 573-623К; диаметр адсорбера 15 мм; высота слоя адсорбента 40 - 180 мм; грануляция зерен I - 1,2 мм; расход газовой смеси 50 - 2000 $\text{см}^3/\text{мин}$; точность определения влагосодержания в диапазоне 0,1 - 5 г/м^3 - $\pm 0,5\%$, в диапазоне 5 - 50 г/м^3 - 2% ; точность определения концентрации CO_2 $\pm 0,01\%$ об.

Результаты исследования статистики адсорбции аппроксимировались уравнениями теории объемного заполнения микропор. Для величины адсорбции паров воды в диапазоне температур 273 - 433К и влагосодержаний 0,06 - 100 г/м^3 получено уравнение:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = (0,279 - 2,19 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot \exp \left[-2,25 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{T}{253} \cdot \lg \frac{P_s}{P} \right)^3 \right] \quad (\text{II})$$

Для величин адсорбций диоксида углерода в диапазоне концентраций 5 - 100 % об:

$$a_{CO_2} = 0,27 \cdot \exp(-1,56 \cdot 10^{-3} T \cdot \lg \frac{P_2}{P}) \quad \text{кг/кг} \quad (12)$$

Среднеквадратичное отклонение величин адсорбций, рассчитанных по уравнениям (II) и (12), от данных эксперимента не превышает 5%.

Для описания условий равновесия в адсорбционной системе $H_2O - CO_2$ - цеолит КА использовано допущение Маркена-Бентона. При применении данного допущения к системе использующей понятия адсорбционный объем и степень заполнения получено:

$$\theta_1 = \theta_{10} \frac{1 - \theta_{20}}{1 - \theta_{10} \cdot \theta_{20}} ; \quad \theta_2 = \theta_{20} \frac{1 - \theta_{10}}{1 - \theta_{10} \cdot \theta_{20}} \quad (13)$$

Предложена номограмма для графического определения равновесных величин адсорбций водяного пара и диоксида углерода на цеолите КА из бинарной паро-газовой смеси.

Динамика адсорбции газовых смесей исследовалась методом снятия выходных концентрационных кривых.

По выходным концентрационным кривым для вариантов адсорбции чистых компонентов определены значения коэффициентов кинетики массообмена. Аппроксимация экспериментальных данных проведена уравнением

$$\beta = B \cdot \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \quad (14)$$

В диапазоне температур 293 - 353 К константы А и В принимают значения

$$A_{H_2O} = 591 \text{ К}; B_{H_2O} = 0,0186 \text{ с}^{-1};$$

$$A_{CO_2} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ К}; B_{CO_2} = 5,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}.$$

Основная серия экспериментов проведена с использованием метода рационального планирования. Исследование проведено для 3 вариантов начального заполнения слоя: а) адсорбент полностью отрегенирован; б) адсорбент насыщен до состояния равновесия влагой; в) адсорбент насыщен до состояния

равновесия диоксидом углерода. По каждому варианту начального заполнения слоя проведено по II экспериментов, варьируемые параметры для которых назначались в соответствии с таблицей

№ уровня параметр	I	2	3	4
концентрация H_2O , кг/м ³	$4,82 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	-
концентрация CO_2 , % об	5,0	20,0	45,0	85,0
температура, К	293	313	333	353
параметр u/h , с ⁻¹	0,1	0,316	1,0	2,0

Результаты экспериментов показали, что, вследствие низкой интенсивности поглощения CO_2 , насыщение этим компонентом происходит медленно, слой адсорбента обрабатывается одновременно по всей длине. Адсорбция H_2O происходит более интенсивно и образуется адсорбционный фронт, который перемещается по слою.

На основе рассмотрения упрощенной модели динамики адсорбции смеси газов выбран вид аппроксимирующих уравнений для расчета динамической емкости слоя по парам воды:

при адсорбции на отрегенированном цеолите

$$\bar{a}_2 = 1 - K_1 \cdot \theta_{2n} - \frac{1 - K_2 / c_{10}}{\beta_1 \cdot \tau_0 \cdot (1 - \theta_{2n})} \quad (15)$$

при адсорбции на цеолите насыщенном CO_2

$$\bar{a}_2 = 1 - K_3 \cdot \theta_{20} \cdot [1 + \exp(-\beta_2 \cdot \tau_0)] - \frac{1 - K_4 / c_{10}}{\beta_1 \cdot \tau_0 \cdot (1 - \theta_{20})} \quad (16)$$

где

$$\tau_0 = \frac{a_{10} \cdot h}{c_{10} \cdot u}; \quad \theta_{2n} = \theta_{20} \cdot [1 - \exp(-\beta_2 \cdot \tau_0)]$$

K_1, K_2, K_3, K_4 - константы, определенные из условия минимальности среднеквадратичного отклонения результатов расчета от экспериментальных данных.

$$K_1 = 0,74; K_2 = 3,5 \cdot 10^{-4}; K_3 = 0,625; K_4 = 1 \cdot 10^{-4}$$

Для уравнения (15) среднеквадратичная погрешность составила 3,16%, для уравнения (16) - 5,9%.

Выявлено влияние независимых параметров на динамическую емкость по парам воды.

Влагосодержание газовой смеси. При повышении влагосодержания газовой смеси статическая емкость слоя по парам воды возрастает незначительно. При этом увеличивается скорость перемещения фронта адсорбции водяных паров, что снижает время прохождения фронтом всего слоя. При адсорбции газовой смеси на отрегенированном адсорбенте это приводит к некоторому возрастанию динамической емкости по парам воды за счет снижения заполнения слоя диоксидом углерода. В случае адсорбции на цеолите, насыщенном CO_2 , напротив, динамическая емкость несколько снижается, что вызвано уменьшением, зависящего от времени проведения процесса, объема вытесненного CO_2 .

Температура адсорбции. Повышение температуры адсорбции приводит к снижению статической емкости цеолита по поглощаемым компонентам и интенсификации массообменных процессов. Влиянием этих факторов объясняется наличие максимума динамической емкости слоя в случае адсорбции на цеолите, насыщенном CO_2 .

Концентрация диоксида углерода. Присутствие CO_2 в газовой смеси во всех случаях снижает динамическую емкость по парам воды. Увеличение концентрации CO_2 в диапазоне 0 - 20% об приводит к более значительному снижению динамической емкости, чем дальнейшее увеличение в диапазоне 20-80% об, что объясняется видом изотерм адсорбции CO_2 . При повышенных температурах за счет увеличения интенсивности вытеснения диоксида углерода водяными парами динамическая емкость по H_2O цеолита, насыщенного CO_2 , приближается к емкости отрегенированного слоя.

Длина слоя адсорбента. Учитывая взаимосвязь длины слоя с временем отработки, результаты анализа по этому параметру представлены в виде зависимости динамической емкости $\bar{a}_d$ от безразмерного времени отработки слоя $\tau_{пр} \cdot \beta_2$. Установлено, что оптимальное время отработки отрегенированного слоя ле-

лит в пределах $(0,4 + 1)/\beta 2$. Аналогичный анализ вариантов адсорбции на цеолите, насыщенном CO_2 , дает монотонное возрастание динамической емкости по времени отработки слоя.

Проведенное сопоставление результатов натурных и численных экспериментов показало адекватность предложенной физико-математической модели натурному эксперименту. Среднеквадратичные погрешности отвечают требуемой точности инженерных расчетов.

Глава 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ АРГОНА ОТ КИСЛОРОДА.

В главе описаны особенности математической модели динамики адсорбционной криогенной очистки аргона от кислорода и дано сопоставление результатов расчета по математической модели с экспериментальными данными Г.А. Головки.

В соответствии с литературными данными математическое описание процесса динамики адсорбции в системе $\text{Ar} - \text{O}_2$ - цеолит NaA проведено системой дифференциальных уравнений с определяющим внутрифазным механизмом массообмена для первого компонента (аргон) и внешнефазным механизмом массообмена для второго компонента (кислород):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial a_k}{\partial \tau} = -u \frac{\partial c_k}{\partial x} \\ \frac{\partial a_1}{\partial \tau} = \beta_1 (a_1^* - a_1) \\ \frac{\partial a_2}{\partial \tau} = \beta_2 (c_2 - c_2^*) \end{array} \right. \quad (17) \quad k = 1, 2$$

Допущения, принятые при составлении этой модели, аналогичны допущениям системы (I). Система уравнений (17) рассматривается с граничными и начальными условиями (2), (3). Расчет граничных условий, а также полей концентраций и величин адсорбций проведен численно методом Рунге - Кутты.

Принятые для анализа параметры процесса очистки аргона от кислорода соответствуют условиям разделения, используемым в промышленных установках: а) марка адсорбента - цеолит NaA ;

б) температура 93 - 97К; в) давление 0,12 - 0,16 МПа; г) концентрация O_2 I - 5% об; д) длина слоя 1,3 м; е) скорость газовой смеси 0,2 - 2,0 м/мин.

Физическая картина течения процесса очистки аргона от кислорода в данных условиях принципиально не отличается от динамики совместной адсорбции H_2O и CO_2 цеолитом KA при комнатных температурах. Цеолит NaA по O_2 отрабатывается послойно и обеспечивает глубокую очистку аргона. Аргон поглощается одновременно по всей длине слоя.

Проведено расчетное исследование влияния температуры адсорбции на динамическую емкость слоя цеолита NaA по кислороду. На кривой зависимости величины динамической емкости от температуры имеется максимум. Наличие максимума определяется действием двух зависящих от температуры факторов: интенсивности массообмена по кислороду и интенсивности массообмена по аргону. При понижении температуры ниже 95 К резко снижается интенсивность массообмена по кислороду, что приводит к возрастанию длины работающего слоя. При повышении температуры выше оптимального значения возрастает интенсивность поглощения аргона, что приводит как к снижению емкости слоя по кислороду, так и к некоторому увеличению длины работающего слоя.

Значение оптимальной температуры процесса зависит как от кинетических коэффициентов компонентов смеси, так и от параметров процесса (концентраций, скорости газовой смеси, длины слоя адсорбента). Вследствие этого определение оптимальной температуры необходимо проводить с учетом конкретных условий проведения процесса очистки.

Глава 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.

В главе приводится описание технологического процесса селективной осушки газовой смеси, методика расчета блока осушки. Предлагаемая методика расчета позволяет определять следующие величины: массу адсорбента, периодичность переключения адсорберов, температуру адсорбции, температуру регенерации. Методика расчета позволяет минимизировать искажения газового состава, вносимые в поток блоком осушки; обеспечить заданное время выхода устройства на рабочий режим;

минимизировать энергозатраты на проведение осушки; выполнить требования по ограничению габаритов и массы устройства.

По данной методике был разработан адсорбционный блок осушки газовых смесей для автоматических газоанализаторов с кондуктометрическими датчиками. Блок осушки обеспечивает непрерывную длительную селективную осушку газовых смесей, содержащих CO_2 , до влагосодержания менее $0,3 \text{ г/м}^3$ при влажности смеси на входе до 30 г/м^3 с минимальным искажением газового состава (максимальная погрешность по CO_2 при $T = 323 \text{ К}$ не превышает $0,3\%$).

Предложенная математическая модель динамики адсорбции смеси газов была использована при создании метрологической системы, обеспечивающей контроль газового состава смесей хладонов в холодильных машинах. Разработана технология адсорбционного концентрирования микропримесей хладонов в воздушной смеси, позволяющая замерять уровень концентраций в рабочем боксе и по нарастанию концентрации определять степень негерметичности холодильных агрегатов. Проведено оптимизирование рабочих параметров адсорбционного концентратора смеси пропан-бутан-хладон 14, позволяющее получить при исходной концентрации компонентов $0,1 - 10 \text{ ppm}$ степень концентрирования до 1000 и расширить диапазон измеряемого уровня концентраций.

Разработаны рекомендации по выбору оптимальных условий (температура, масса адсорбента, продолжительность режима очистки) процесса криогенной адсорбционной очистки аргона от кислорода, обеспечивающие максимальное значение динамической емкости слоя по кислороду и минимальные потери аргона.

ВЫВОДЫ

1. Проведено теоретическое и экспериментальное исследование динамики адсорбции двухкомпонентных газовых смесей в малоизученной области, для которой различие в интенсивности поглощения компонентов составляет $1 - 2$ порядка.

2. Обоснован выбор физической и разработана математическая модель для описания процессов динамики адсорбции двухкомпонентной газовой смеси при внутридиффузионном массообмене. Разработана программа вычислений рабочих характеристик этого про-

цесса (распределения по времени и длине слоя адсорбента концентраций и величин адсорбции компонентов газовой смеси).

3. Натурные эксперименты по динамике адсорбционной осушки газовой смеси, содержащей CO_2 , на цеолите КА показали хорошее согласование с расчетными данными. Расхождение результатов расчета с результатами натурных экспериментов, оцениваемое среднеквадратичной погрешностью, не превышает: для динамической емкости по парам воды - 4,5%; для разницы концентраций CO_2 на входе и выходе из адсорбера 31,7%.

4. Применение результатов теоретического и экспериментального исследований к конкретным системам позволило определить их оптимальные условия работы:

- для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ - цеолит КА установлено, что оптимальное время отработки слоя, обеспечивающее максимальную динамическую емкость по парам воды, зависит от температуры и составляет 0,4 - 1 от величины обратной коэффициенту кинетики диоксида углерода. Этот результат можно распространить и на другие системы.

- для адсорбционной системы $\text{O}_2 - \text{Ar}$ - цеолит NaA установлено существование оптимальной температуры проведения процесса, обеспечивающей максимальную динамическую емкость по кислороду и минимальные потери аргона. Предложена методика расчета оптимальной температуры.

5. Разработанная методика может быть рекомендована для расчета и оптимизации процессов разделения газовых смесей, использующих различие в интенсивности поглощения компонентов.

Условные обозначения

α - величина адсорбции; c - концентрация; T - температура; x - координата; τ - время; u - скорость газовой смеси; β - коэффициент массообмена; θ - степень заполнения адсорбционного объема. Индексы: 1,2 - индекс компонента; о - чистое вещество; * - равновесное значение; m - предельное значение; p_r - проскоковое значение.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах

1. Харитонов В.П., Штейн А.С. Исследование адсорбционных свойств цеолита КА по парам воды и углекислому газу // Хим. и нефт. машиностроение. - 1983. - № 10. - С.17-19.

2. Давыдов Н.А., Харитонов В.П., Штейн А.С. Адсорбционный осушитель газовых смесей для автоматических газоанализаторов // Торговое и холодильное оборудование: Сб. научных работ / Моск. ин-т нар. хоз-ва. - М., 1984. - С.34-40. - Деп. в ВНИИТИ рег. № 3то-85 Деп.

3. Математическая модель динамики изотермической адсорбции смеси газов при внутридиффузионном массообмене / Штейн А.С., Микулин Е.И.; Моск. ин-т нар. хоз-ва. - М., 1985. - 16 с. - Деп. в ЦИНТИхимнефтемаш рег. № 1511.

4. Экспериментальное исследование изотермической динамики адсорбции паров воды и диоксида углерода / Штейн А.С., Микулин Е.И.; Моск. ин-т нар. хоз-ва. - М., 1985. - 23 с. - Деп. в ЦИНТИхимнефтемаш рег. № 1492.

5. Харитонов В.П., Штейн А.С. Адсорбционная осушка газовых смесей для систем контроля и управления технологическими процессами // Повышение эффективности процессов и оборудования холодильной и криогенной техники : Тезисы докл. Всесоюзной научно-технической конференции. - Л., 1981. - С.184.

6. А.с. 1200932 СССР, МКИ ОI 31/08. Способ хроматографического анализа смеси газов / Штейн А.С., Харитонов В.П., Дегтяренко С.Г. и др. (СССР). - № 374732I/23-26. Оpubл. 30.12.85. Бюл. № 48 // Открытия, Изобретения. - 1985. - 48. - С.94.

Министр

Заказ № 315

Объем 1 п.л.

Тираж 100 экз.

Ротапринт МВТУ 107005, Москва, Б-5, 2-я Бауманская, д.5.

Дата разрешения в печать 5.03.87 г. Л - 44709.

