

УДК 621.565:621.59

М.Б. КравченкоОдесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082
e-mail: kravtchenko@i.ua**ВОЛНОВАЯ АДсорбЦИЯ.****1. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ**

Предложена математическая модель для описания процесса прохождения концентрационной волны сквозь слой адсорбента. Получено аналитическое решение для набора собственных частот адсорбционного слоя. Это позволяет описать прохождение концентрационной волны произвольной формы сквозь слой адсорбента, разложив предварительно её на входе в слой адсорбента по собственным частотам. Сопоставление результатов расчётов, выполненных с учётом математической модели, с известными в газовой хроматографии данными даёт хорошую сходимость. Объясняются некоторые приёмы и эмпирическое уравнение Ван-Димтера, используемые в газовой хроматографии.

Ключевые слова: Разделение газов. Адсорбция. Волны. Газовая хроматография.

М.В. Kravchenko**WAVE ADSORPTION.****1. ANALYTICAL DESCRIPTION AND ANALYSIS OF PROCESSES**

The mathematical model that is offered to describe the process of passing the concentration wave through a layer of adsorbent. The analytical decision for this model giving the set of own frequencies of adsorption layer is found. It allows to describe the passage of a concentration wave of the any form passing through adsorption layer, expanding it's previously at the entrance to the adsorbent on the natural frequencies. The comparison of the results of calculations carried out taking into account the mathematical model, with well-known in gas chromatography practice gives a good convergence. Some of the techniques and the empirical equation of Van Deemter, used in gas chromatography are explained.

Keywords: Separation of gases. Adsorption. Waves. Gas chromatography.

1. ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционная очистка газов стала типовой технологией перед их подачей в низкотемпературную часть установок сжижения и разделения газовых смесей, например, воздуха. Широко используется адсорбционное получение кислорода и азота из атмосферного воздуха.

Существенными признаками адсорбционной технологии очистки газов является наличие нескольких адсорберов, через которые попеременно пропускается поток очищаемого газа и встречный поток газа, регенерирующего адсорбент. В некоторых установках регенерация адсорбента производится вакуумированием.

Все современные методы адсорбционной очистки газов строятся вокруг понятия — срок защитного действия адсорбционного слоя. С этим понятием связана определённая физическая картина процесса поглощения примеси в адсорбционном слое, которая описывается уравнением *Н.А. Шилова*.

В химической промышленности находит применение другой вид адсорбционных технологий, которые

условно можно назвать хроматографическими. Эти технологии применяются в основном для разделения многокомпонентных газовых смесей. Существенный признак таких технологий — однонаправленное движение газа в адсорбционном аппарате и отсутствие регенерации адсорбента, по крайней мере, в явном виде.

По сути дела обе эти технологии дополняют друг друга в том смысле, что при адсорбционной очистке газов используют период времени от входа очищаемой смеси в адсорбционный аппарат до появления удаляемой примеси на выходе из адсорбционного аппарата. Хроматографические же технологии используют следующий за этим период времени — от появления первого компонента смеси на выходе из адсорбционного аппарата до выхода последнего компонента разделяемой смеси из адсорбционного аппарата.

В данной работе предпринята попытка рассмотреть все адсорбционные процессы с единых позиций и предложить методику расчёта универсального адсорбционного процесса, который начинается от входа разделяемой газовой смеси в адсорбционный аппарат и

заканчивается выходом последнего компонента смеси из него.

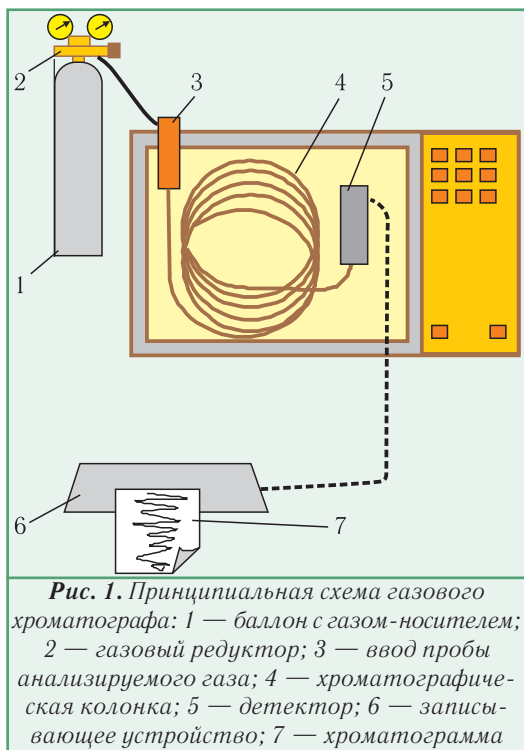
Предлагаемый подход позволит усовершенствовать промышленные методы очистки и разделения газовых смесей, что будет показано на примере перспективной технологии получения сырых неона и гелия.

2. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Газовая хроматография может быть определена как метод разделения газовых смесей путём многократного повторения процессов адсорбции и десорбции при движении газовой смеси внутри хроматографической колонки.

Газохроматографические методы подразделяются на газоадсорбционные и газожидкостные. Разделение компонентов смеси в газоадсорбционном варианте хроматографии основано на различии разделяемых веществ по величине адсорбции. В случае газожидкостной хроматографии разделение смеси основано на различии в растворимости компонентов смеси в неподвижной жидкой фазе. Для простоты, далее будем рассматривать только газоадсорбционный метод разделения смесей.

В связи с тем, что газовая хроматография чаще всего используется для качественного и количественного анализа сложных газовых смесей, термин «газовая хроматография» обычно ассоциируется с аналитическим методом, основанным на этом процессе.

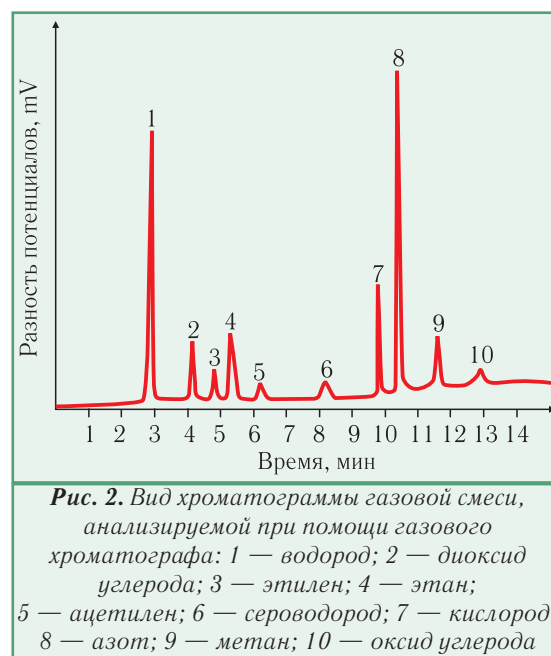


На рис. 1 приведена схема газового хроматографа, служащего для качественного и количественного анализа состава газовых смесей. В процессе анализа смеси в поток газа-носителя вводится её проба. В

хроматографической колонке, заполненной адсорбентом, исходная газовая смесь разделяется на ряд бинарных смесей, одним компонентом которых является газ-носитель, а другим — один из компонентов анализируемой смеси. Проходя через детектор, реагирующий на изменение свойств газа, например, на изменение его теплопроводности, эти бинарные смеси формируют ряд импульсов, регистрируемых самопишущим прибором.

Работа газового хроматографа основана на том, что время прохождения каждого компонента анализируемой газовой смеси через хроматографическую колонку не зависит от её качественного и количественного состава, а является индивидуальным свойством данного компонента. Поэтому, если условия проведения анализа постоянны, то каким бы ни был состав исходной смеси, пик, соответствующий данному веществу, всегда будет находиться на одном и том же месте.

Вид типичной газовой хроматограммы приведён на рис. 2.



Для количественного анализа газовой смеси обычно используется высота или площадь полученных на хроматограмме пиков, которые пропорциональны концентрации данного компонента в исходной газовой смеси.

Несмотря на то, что газовая хроматография широко используется как аналитический метод и справедливо считается одним из теоретически наиболее обоснованных методов, практика газовой хроматографии ставит ряд вопросов, на которые трудно дать ответ в рамках существующих теоретических представлений о физике процесса хроматографического разделения газов.

Наиболее очевидный из них, почему процесс разделения газовой смеси лучше проходит при повышенной температуре адсорбционной колонки? Если процесс разделения смеси основан на многократной ад-

сорбции и десорбции компонентов смеси, а адсорбция газов, как известно, увеличивается при понижении температуры, то логично было бы ожидать, что процессы разделения газовых смесей лучше будут проходить при пониженной, а не при повышенной температуре колонки. Тем не менее, на практике процессы хроматографического разделения газовых смесей проводятся при повышенной температуре 100-200 °С. С другой стороны, известно, что процессы адсорбционной очистки газов всегда проводятся при, по возможности, более низкой температуре.

Другой, трудный вопрос: почему высота пиков на хроматограммах, полученных при разделении газовых смесей, прямо пропорциональна концентрации этого вещества в исходной смеси? Если бы в процессе газовой хроматографии происходило полное разделение смеси веществ на отдельные компоненты, то прямо пропорциональная связь между высотой пиков и концентрацией газа в исходной смеси была бы более или менее понятна. Но вид хроматограмм, получаемых при анализе газовых смесей, говорит о том, что между пиками, соответствующими различным компонентам газовой смеси, имеется некоторый фоновый уровень концентрации этих компонентов. Этот фоновый уровень концентрации компонентов хорошо виден, например, на хроматограмме, приведённой на рис. 2. Очевидно, что этот фоновый уровень концентрации компонентов таков, что нельзя утверждать, что большая часть того или иного компонента сконцентрирована в пике, соответствующем этому компоненту. Именно поэтому при хроматографическом разделении газовой смеси можно сравнительно легко добиться многократного концентрирования любого компонента смеси, но трудно получить высокое значение коэффициента извлечения этого компонента из исходной смеси.

С учётом этого, прямо пропорциональная зависимость между высотой пика на хроматограмме и его концентрацией в исходной смеси далеко не очевидна. Но высокая точность хроматографических методов анализа говорит о том, что прямо пропорциональная зависимость между высотой пиков и концентрацией компонента в исходной смеси — это факт.

Методы газовой хроматографии могут быть использованы также для разделения и концентрирования веществ. Это направление известно как препаративная газовая хроматография [1]. Основным преимуществом препаративной газовой хроматографии является высокая разрешающая способность хроматографических методов, дающая возможность разделять смеси близких по свойствам веществ. Хроматографические методы настолько чувствительны, что позволяют разделять изотопы водорода, изомеры углеводородов и т.п.

По сравнению с широко распространённым при разделении газовых смесей методом ректификации, газовая хроматография позволяет во много раз ускорить процесс разделения смеси. Там, где для ректификации требуются часы, газовая хроматография разделяет многокомпонентную смесь за минуты или даже секунды. Кроме этого, разделяющая способность адсорбци-

онной колонки длиной всего в несколько метров может быть эквивалентна разделяющей способности ректификационной колонны с тысячами тарелок.

То, что при таких потенциальных возможностях газовая хроматография сравнительно редко используется для промышленного разделения газовых смесей, объясняется, по-видимому, тем, что в одноступенчатом процессе хроматографического разделения смеси трудно добиться высокого коэффициента извлечения компонентов этой смеси.

Так как до настоящего времени не создана теория, пригодная для расчётов процессов промышленного разделения газовых смесей методом газовой хроматографии, то проектирование более сложных многоступенчатых схем для промышленного разделения газовых смесей в настоящее время практически невозможно.

Неполнота современных представлений о разделении газов в процессе газовой хроматографии может быть проиллюстрирована на примере хроматографии газовой смеси при программном изменении температуры колонки. Такой приём часто используют на практике при анализе смесей газов, компоненты которых сильно отличаются по свойствам. На рис. 3 показан типичный вид хроматограмм газовой смеси при постоянной и переменной температуре адсорбционной колонки в процессе разделения этой смеси. Хорошо видно, что при высокой температуре колонки в начале хроматограммы пики не полностью отделены друг от друга, а при низкой температуре в конце хроматограммы пики, соответствующие различным компонентам, размыты. Если в процессе разделения пробы постепенно повышать температуру колонки от минимальной до максимальной, то вид хроматограммы смеси газов улучшится с точки зрения её количественного и качественного анализа [2].

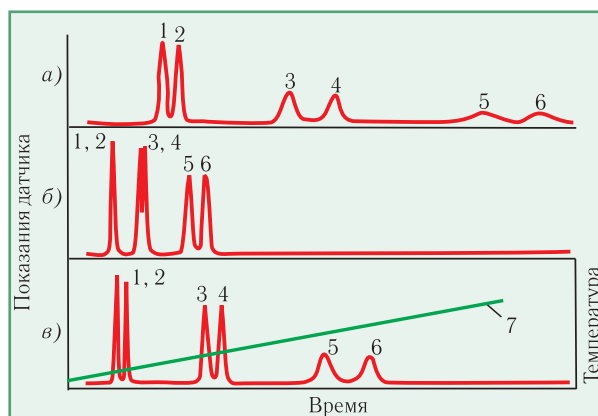


Рис. 3. Вид типичной хроматограммы газовой смеси при постоянной и переменной температурах адсорбционной колонки: а — постоянная низкая температура; б — постоянная высокая температура; в — переменная температура, изменение которой характеризует линия 7

Приведённый пример показывает, что при повышении температуры адсорбционной колонки пики на хроматограмме становятся более чёткими, но рассто-

яние между соседними пиками при этом уменьшается.

Хорошо известно, что адсорбция газов увеличивается при понижении температуры. Поэтому увеличение расстояния между пиками концентрации компонентов на выходе из хроматографической колонки хорошо объясняется в рамках существующих представлений о физических механизмах газовой хроматографии.

Но острая форма пиков концентрации компонента на выходе из адсорбционной колонки связана, по-видимому, с каким-то другим фактором, который усиливается при повышении температуры. Можно было бы предположить, что этим фактором является коэффициент диффузии компонента в газе-носителе, так как он возрастает при повышении температуры. Хотя влиянием диффузии обычно объясняют обратный процесс — размазывание пиков концентрации на выходе из адсорбционной колонки.

Влияние этого фактора на процессы газовой хроматографии столь существенно, что разделение газовых смесей при их хроматографическом анализе практически всегда проводится при повышенной температуре, невзирая на то, что величина адсорбции при этом существенно уменьшается.

Из этого следует, что наши представления о механизмах разделения газовых смесей в процессе газовой хроматографии всё ещё нельзя считать исчерпывающими, и они нуждаются в уточнении.

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДсорбЦИИ ГАЗА В ПОРИСТОМ СЛОЕ АДсорбЕНТА

Рассмотрим процесс адсорбции некоторого компонента, растворённого в газе-носителе. При математическом описании процесса адсорбции такой смеси примем следующую физическую картину распространения компонента в пористом слое адсорбента.

Газ-носитель, смешанный с интересующим нас компонентом, фильтруется через пористый слой адсорбента. Вблизи точек касания зерен адсорбента образуются застойные зоны, в которых газ практически неподвижен. Поток газа-носителя в рассматриваемом пористом слое проходит по цепочке полостей в пространстве между зёрнами адсорбента.

Таким образом, всё пространство, заполненное адсорбентом, условно можно разделить на две зоны: неподвижный каркас, состоящий из пористых зёрен адсорбента и прилегающих к ним застойных зон, и система каналов в которых движется газ-носитель с растворённым компонентом.

В неподвижном каркасе распространение интересующего нас компонента происходит в основном за счёт молекулярной диффузии в газе-носителе, заполняющем поры адсорбента и застойные зоны вокруг них. Такой подход вполне оправдан, так как поры в зернах адсорбента, по определению, открытые и сообщаются между собой. Если в зернах адсорбента имеются и закрытые поры, то они не взаимодействуют с газом-носителем и не рассматриваются в данной математической модели.

В системе каналов, пронизывающих неподвижный каркас, исследуемый компонент переносится путём конвекции.

Следовательно, диффундирующий в неподвижном каркасе компонент и поток газа-носителя движутся по путям, которые практически не пересекаются между собой (см. рис. 4). Взаимодействие между этими потоками происходит на границах каналов, в которых движется газ-носитель.

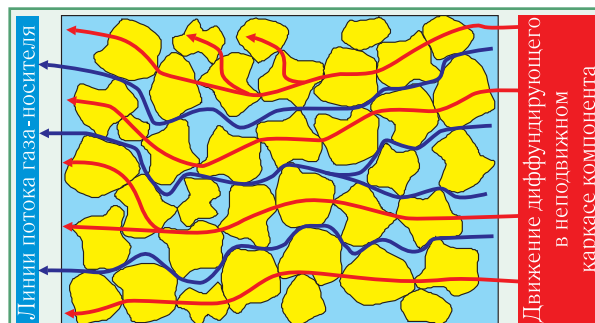


Рис. 4. Физическая картина распространения компонента в слое адсорбента, через который фильтруется газ

Такая физическая картина процесса распространения компонента в пористом слое адсорбента сильно отличается от общепринятой схемы математического описания процесса адсорбции в пористом слое, которая достаточно подробно изложена, например, в работе [3].

При традиционном подходе рассматривается взаимодействие движущегося газа и твёрдого адсорбента. Поэтому физическая картина адсорбции представляется как диффузия адсорбируемого компонента внутри движущегося газа-носителя. Естественно, что при таком рассмотрении процесса, состав движущегося газа определяется главным образом его конвективным перемешиванием, а не диффузией компонента в газе-носителе. Для учёта этого, при традиционном подходе, вместо коэффициента диффузии в уравнение диффузии подставляется другой коэффициент, который получил название коэффициента перемешивания.

Такой подход, на наш взгляд, является абсолютно не продуктивным в силу того, что для описания процесса конвекции фактически используется математическая модель диффузии.

При практических расчётах процессов адсорбции слагаемое, содержащее коэффициент перемешивания, часто отбрасывается [3]. В результате этого фактически рассматривается уравнение переноса массы в движущемся газе, омывающем твёрдую стенку, и не учитывающее диффузию компонента внутри зёрен адсорбента.

В предлагаемой постановке задачи, отвод интересующего нас компонента из неподвижного каркаса к движущемуся газу-носителю рассматривается как сток этого компонента в задаче молекулярной диффузии компонента в неподвижном каркасе. Конвекция

же компонента в трубках тока с движущимся балластным газом описывается отдельным уравнением.

С учётом вышеизложенного уравнение молекулярной диффузии в неподвижном каркасе может быть записано в виде:

$$D_s \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} - \beta F [C(x, \tau) - C_{II}(x, \tau)] = \left(\frac{da}{dC} \right) \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau}, \quad (1)$$

где C — текущая мольная концентрация компонента в неподвижном каркасе (газе, находящемся в порах адсорбента и застойных зонах, вокруг частиц адсорбента), кмоль/кмоль; C_{II} — текущая мольная концентрация рассматриваемого компонента в движущемся газе-носителе, кмоль/кмоль; β — кинетический коэффициент массообмена между газом неподвижного каркаса и движущимся газом-носителем, кмоль/(с·м²); F — удельная поверхность контакта неподвижного каркаса и движущегося газа-носителя, м²/м; D_s — эквивалентное значение коэффициента диффузии в неподвижном каркасе, равное произведению коэффициента диффузии компонента в газе-носителе и относительной величины живого сечения пор в неподвижном каркасе, кмоль·м/с; $\left(\frac{da}{dC} \right)$ — константа Генри для изотермы адсорбции рассматриваемого компонента поверхностью адсорбента, кмоль/м.

В уравнении диффузии компонента в неподвижном каркасе (1) присутствует константа Генри. Это значит, что в нём принята линейная модель адсорбции газа на поверхности пор адсорбента. Соответствующая этой модели изотерма адсорбции известна как изотерма Генри. При выборе любой другой зависимости для описания адсорбции компонента получается нелинейное уравнение диффузии компонента в неподвижном каркасе, которое либо не решается аналитически, либо это решение слишком сложно.

Материальный баланс рассматриваемого компонента в элементарном объёме газа-носителя, движущегося внутри неподвижного каркаса, можно записать в виде другого дифференциального уравнения:

$$\beta F [C(x, \tau) - C_{II}(x, \tau)] - G \frac{dC_{II}(x, \tau)}{dx} = 0, \quad (2)$$

где G — массовый расход газа-носителя, отнесённый к единичному сечению слоя адсорбента, кмоль/с.

Эти два уравнения при совместном решении позволяют найти распределение концентрации компонента в движущемся газе-носителе и в неподвижном каркасе слоя адсорбента.

4. ВОЛНОВАЯ АДсорбция

Характерной особенностью адсорбционных технологических процессов является их цикличность.

В процессе аналитической газовой хроматографии, после выхода из хроматографической колонки

последнего пика, на вход колонки снова подаётся порция анализируемой смеси. В установках сжижения и разделения газовых смесей через адсорберы периодически пропускается очищаемый поток и отбросный газ для регенерации адсорбента. В установках для адсорбционного разделения газовых смесей также периодически чередуются процессы поглощения газа и регенерации адсорбента.

Для анализа циклических процессов идеально приспособлен математический аппарат спектрального анализа, позволяющий разлагать сложные периодические процессы в ряд по фиксированному набору собственных частот. Этот математический приём позволяет сводить задачу прохождения сложного сигнала через цепь с известными параметрами к гораздо более простой задаче прохождения одного гармонического сигнала через эту же цепь.

В данной работе использован этот же математический приём для определения формы концентрационного сигнала на выходе из адсорбционной колонки. Найдя решение для набора собственных частот данного процесса, можно сравнительно легко решить эту задачу.

Рассмотрим адсорбцию некоторого компонента в пористом слое адсорбента шириной h , через который проходит газ-носитель. Будем считать, что мольная концентрация компонента на границе пористого слоя адсорбента изменяется по гармоническому закону.

Если рассматривается установившийся процесс прохождения концентрационной волны некоторого компонента, растворённого в газе-носителе, сквозь слой адсорбента, то согласно теореме Пригожина, производство энтропии в этом слое должно достигать своего минимума. Так как процесс адсорбции сопровождается тепловым эффектом, то из-за необратимости теплообмена тепло, которое было отдано в процессе адсорбции компонента, никогда не может быть полностью возвращено в процессе его десорбции. Следовательно, установившийся процесс, при котором происходит периодическое изменение массы адсорбированного вещества, по определению будет существенно необратимым. Отсюда следует, что минимум производства энтропии в установившемся процессе движения концентрационной волны сквозь слой адсорбента будет достигаться только в том случае, когда масса адсорбированного компонента остаётся неизменной. При этом в процессе прохождения концентрационной волны через слой адсорбента происходит только перераспределение адсорбированного компонента внутри слоя адсорбента, которое, в принципе, может быть обратимым или, по крайней мере, сопровождаться минимальным приростом энтропии.

С учётом указанного в данной математической модели принята гипотеза о постоянстве массы адсорбированного в неподвижном каркасе компонента.

В рассматриваемой математической модели также принято допущение о том, что газ, заполняющий поры адсорбента, и газ, адсорбированный на его поверхности, находятся в термодинамическом равновесии. Так как в данной математической модели принята

линейная форма изотермы сорбции, то из постоянства массы адсорбированного вещества следует, что и масса компонента, растворённого в газе-носителе, заполняющем слой адсорбента, также должна оставаться постоянной.

Постоянство массы интересующего нас компонента достигается только при таких частотах колебаний концентрации, для которых мгновенное значение концентрации компонента в неподвижном каркасе со стороны входа в слой адсорбента равно мгновенному значению его концентрации со стороны выхода из этого слоя. Следовательно, в установившемся режиме прохождения концентрационной волны через слой адсорбента амплитуды и фазы колебаний концентрации в газе, заполняющем неподвижный каркас, со стороны входа газа-носителя и со стороны его выхода будут совпадать. Это возможно только в том случае, когда длина концентрационной волны в неподвижном каркасе будет равна толщине слоя адсорбента.

Следуя общепринятой терминологии, назовём такие колебания концентрации компонента собственными колебаниями для данного слоя адсорбента, а частоты таких колебаний — собственными частотами для данного слоя адсорбента. Период первой или главной собственной частоты очевидно равен сроку защитного действия адсорбционного аппарата в установившемся режиме работы.

Уравнение нестационарной диффузии интересующего нас компонента в неподвижном каркасе записывается в виде уравнения (1). Для простоты используем начальное условие:

$$C(x,0)=0. \tag{3}$$

Граничные условия второго рода также задаём нулевыми:

$$\frac{\partial C(0,\tau)}{\partial x}=0; \tag{4}$$

$$\frac{\partial C(h,\tau)}{\partial x}=0. \tag{5}$$

Физический смысл этих граничных условий заключается в том, что с торцевых поверхностей адсорбционного слоя не поглощается и не уходит рассматриваемый компонент. Массообмен осуществляется только между неподвижным каркасом и движущимся внутри слоя адсорбента газом-носителем.

Зададимся волновым характером колебаний концентрации компонента в газе-носителе:

$$C_{г}(x,\tau)=A\cos\left(\pi k\frac{x}{h}+\pi k\frac{\tau}{T}\right), \tag{6}$$

где T — период колебаний концентрации компонента в движущейся концентрационной волне, с; A — амплитуда колебаний концентрации компонента в газе-носителе, движущемся внутри слоя адсорбента, кмоль/кмоль.

Преобразуем полученное уравнение, предварительно перейдя к образу исходного уравнения с помощью метода конечных интегральных преобразований Фурье по координате и операционного метода по времени [4].

После преобразований образа уравнения диффузии переходим к оригиналу по времени, причём для упрощения записи введём следующие обозначения:

$$B_0 = \left[\frac{\beta F A h}{2 \left(\frac{da}{dC} \right)} \right];$$

$$B_c = \frac{\left[\frac{\beta F}{\left(\frac{da}{dC} \right)} + \frac{(\pi k)^2 D_s}{h^2 \left(\frac{da}{dC} \right)} \right]}{\left\{ \left(\frac{\pi k}{T} \right)^2 + \left[\frac{\beta F}{\left(\frac{da}{dC} \right)} + \frac{(\pi k)^2 D_s}{h^2 \left(\frac{da}{dC} \right)} \right]^2 \right\}};$$

$$B_s = \frac{\left(\frac{\pi k}{T} \right)}{\left\{ \left(\frac{\pi k}{T} \right)^2 + \left[\frac{\beta F}{\left(\frac{da}{dC} \right)} + \frac{(\pi k)^2 D_s}{h^2 \left(\frac{da}{dC} \right)} \right]^2 \right\}}. \tag{7}$$

Тогда

$$\bar{C}(\tau) = B_0 \sqrt{B_c^2 + B_s^2} \cos\left[\left(\frac{\pi k}{T}\right)\tau - \varphi\right] - B_0 B_c, \tag{8}$$

где $\bar{C}(\tau)$ — коэффициент Фурье для концентрации компонента в неподвижном каркасе; $\varphi = \arctg(B_s/B_c)$. Физический смысл этой формулы достаточно очевиден: амплитуда колебаний концентрации компонента в неподвижном каркасе пропорциональна амплитуде колебаний концентрации компонента в газе-носителе (на входе в слой адсорбента), умноженной на некоторый коэффициент, зависящий от скорости газа и свойств адсорбента.

Фаза колебаний концентрации компонента в неподвижном каркасе отстаёт от фазы колебаний концентрации компонента в газе-носителе на входе в слой адсорбента. Иными словами, при одинаковой скорости движения несущего газа скорость распространения концентрационной волны в слое адсорбента получается меньше, чем скорость движения концентрационной волны вне адсорбента. Причём, эта разница скоростей зависит от многих факторов и в том числе от константы адсорбции газа. Нетрудно убедиться в том, что чем больше величина константы Генри, тем

больше значение константы B_s и, следовательно, меньше скорость концентрационной волны в слое адсорбента.

Материальный баланс рассматриваемого компонента в элементарном объёме газа-носителя, движущегося внутри неподвижного каркаса, можно записать в виде дифференциального уравнения (2), физический смысл которого заключается в том, что изменение концентрации газа, движущегося в пространстве между зёрнами адсорбента, происходит только за счёт массообмена с газом, заполняющим неподвижный каркас.

Записываем это уравнение в операторной форме:

$$\beta F[C(x,s) - C_{II}(x,s)] - G \frac{dC_{II}(x,s)}{dx} = 0; \quad (9)$$

где s — оператор дифференцирования по времени.

Строим преобразование Фурье по координате, воспользовавшись теми же значениями собственных чисел, что и в уравнении диффузии. В результате получаем очень простое выражение для двух составляющих колебаний концентрации компонента в движущемся газе-носителе:

$$\frac{\pi k \bar{C}_{II}(s)}{h} = \frac{\beta F \bar{C}_{II}^s(s)}{G}, \quad (10)$$

где $\bar{C}_{II}(\tau), \bar{C}_{II}^s(\tau)$ — коэффициенты косинус- и синус-разложения Фурье для концентрации компонента в газе-носителе, движущемся в слое адсорбента.

Полученный результат указывает на то, что фазы колебаний концентрации компонента в неподвижном каркасе и движущемся в порах газе-носителе не совпадают. Фаза колебаний концентрации компонента в газе-носителе отстаёт от фазы колебаний концентрации в неподвижном каркасе. Причём этот сдвиг фаз зависит от ряда факторов, которые удобно представить в виде безразмерного комплекса:

$$\text{tg}(\psi) = \frac{\bar{C}_{II}^s(s)}{\bar{C}_{II}(s)} = \frac{\pi k G}{\beta F h}. \quad (11)$$

Таким образом, получены два уравнения с тремя неизвестными образцами. Для замыкания этой системы уравнений запишем уравнение материального баланса для компонента, движущегося в газе-носителе. Амплитуда колебаний концентрации компонента на входе в слой адсорбента должна быть равна амплитуде колебаний на выходе из этого слоя:

$$A = \sqrt{\left(\bar{C}_{II}^s(s)\right)^2 + \left(\bar{C}_{II}(s)\right)^2} = \bar{C}_{II}(s) \sqrt{1 + \left(\frac{\pi k G}{\beta F h}\right)^2}. \quad (12)$$

Совместное решение трёх полученных уравнений (8), (10) и (12) позволяет найти образы функций $\bar{C}(s), \bar{C}_{II}(s), \bar{C}_{II}^s(s)$. Воспользовавшись формулами для возврата к оригиналу по координате, получим:

$$\begin{aligned} C(x,s) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2\bar{C}(s)}{h} \cos\left(\pi k \frac{x}{h}\right); \\ C_{II}(x,s) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2\bar{C}_{II}(s)}{h} \cos\left(\pi k \frac{x}{h}\right); \\ C_{II}^s(x,s) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2\bar{C}_{II}^s(s)}{h} \sin\left(\pi k \frac{x}{h}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

Применив процедуру возврата к оригиналу по времени, находим амплитуды и фазы колебаний концентрации компонента на выходе из адсорбционной колонки, по амплитуде и фазе колебаний — концентрации компонента на её входе.

5. АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВОЛНОВОЙ АДСОРБЦИИ

Для анализа полученной математической модели воспользуемся системой понятий и терминологией, принятыми в аналитической газовой хроматографии.

Качественный анализ смеси и идентификация её компонентов в процессе анализа методом газовой хроматографии проводятся по положению пиков на хроматограмме смеси. Так как анализируемые газовые смеси могут содержать десятки компонентов, а положение соответствующих им пиков зависит от множества параметров, таких как температура колонки, скорость газа-носителя, длина хроматографической колонки и т.п., то для получения стабильной точки отсчёта на хроматограмме в анализируемую газовую смесь добавляют не адсорбируемый компонент. Этот компонент первым выходит из адсорбционной колонки и даёт пик, который используется в качестве точки отсчёта для качественного анализа смеси.

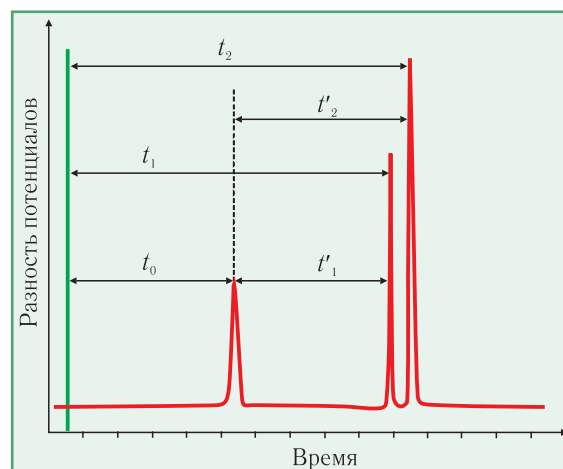


Рис. 5. Качественный анализ газовой смеси по её хроматограмме: t_0 — время удерживания неадсорбируемого компонента; t_1 — время удерживания первого компонента смеси; t'_1 — исправленное время удерживания неадсорбируемого компонента

На рис. 5 приведён вид хроматограммы, на которой красной линией отмечено время ввода пробы в

хроматографическую колонку. Время, прошедшее от момента ввода пробы до регистрации на хроматограмме максимальной концентрации компонента, называется временем удержания данного компонента. Примем, что t_0 — время удержания не адсорбируемого компонента; t_1 — время удержания первого компонента смеси, и т.д.

В аналитической газовой хроматографии чаще пользуются относительной величиной времени удержания компонента, вычисляемой как разность времени удержания данного компонента и времени удержания не адсорбируемого компонента. Эта величина получила название исправленного времени удержания

$$t'_1 = t_1 - t_0.$$

При анализе полученной математической модели, по аналогии с тем, как это делается в аналитической газовой хроматографии, в качестве точки отсчёта примем концентрационную волну не адсорбируемого компонента с тем же периодом и фазой колебаний, что и у исследуемого компонента. Длина концентрационной волны не адсорбируемого компонента может быть найдена как произведение скорости газа-носителя и периода концентрационной волны. На рис. 6,а показан профиль концентрационной волны не адсорбируемого газа.

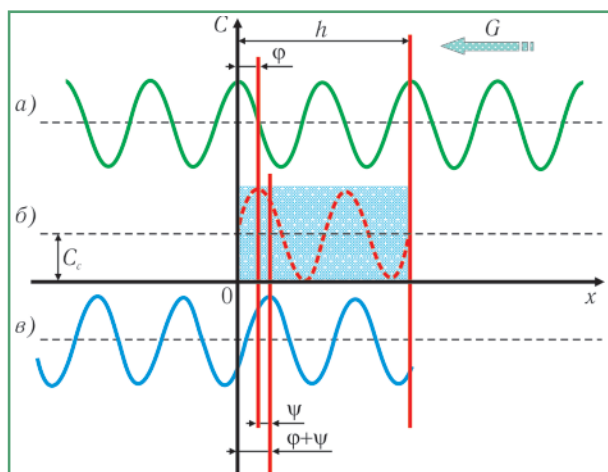


Рис. 6. Профиль концентрационной волны не адсорбируемого газа и концентрационных волн компонента в неподвижном каркасе и газе-носителе: а — концентрационная волна не адсорбируемого газа; б — концентрационная волна компонента в неподвижном каркасе; в — концентрационная волна компонента в газе-носителе

Концентрационная волна исследуемого компонента в неподвижном каркасе адсорбента показана на рис. 6,б. Эта волна отстаёт по фазе от волны не адсорбируемого компонента на угол φ . При этом видно, что длина волны исследуемого компонента равна толщине слоя адсорбента.

Концентрационная волна исследуемого компонента в объёме газа-носителя, движущегося в слое адсорбента, отстаёт по фазе от концентрационной волны в непод-

вижном каркасе на угол ψ . Эта волна показана на рис. 6,в.

Общий сдвиг фаз концентрационной волны не адсорбируемого компонента и интересующего нас компонента равен сумме углов φ и ψ . Этим сдвигом фаз и объясняется разделение максимумов концентрации исследуемого компонента и не адсорбируемого газа на выходе из слоя адсорбента. Этому сдвигу фаз соответствует исправленное время удержания интересующего нас компонента, которое равно

$$t'_1 = \frac{(\varphi + \psi)T}{2\pi},$$

где T — период колебаний концентрации компонентов, с.

Полученная картина распространения концентрационной волны в слое адсорбента аналогична картине прохождения переменного тока в цепи, содержащей две параллельные ёмкости, активное сопротивление которых не равно нулю. При прохождении переменного тока через такую цепь периоды колебаний тока и напряжения останутся неизменными, но на каждой из ёмкостей будет происходить сдвиг фаз между током и напряжением.

В случае концентрационной волны роль ёмкостей играют адсорбент и газ-носитель, движущийся в свободном объёме адсорбционной колонки. При прохождении концентрационной волны через эти ёмкости и происходит сдвиг фаз между волнами не адсорбируемого газа и компонентами разделяемой смеси. Так как для каждого из компонентов разделяемой смеси ёмкость адсорбента различна, то и сдвиг фаз оказывается различным для различных компонентов смеси.

Основным преимуществом предлагаемой математической модели является то, что система собственных функций, полученная для слоя адсорбента — полная. Это значит, что любая периодическая последовательность импульсов произвольной формы, даже не обязательно аналитическая или гладкая, может быть с заданной точностью разложена в конечный ряд по системе таких собственных функций. Такая возможность доказана соответствующими теоремами математического анализа.

Поэтому можно разложить концентрационный сигнал любой формы, входящий в адсорбционную колонку, в ряд по её собственным волнам. Пропустив эти волны по отдельности через адсорбционную колонку, на выходе из колонки снова объединим их в концентрационный сигнал, который выходит из адсорбционной колонки.

Таким образом, получив аналитическое решение для набора собственных волн адсорбционной колонки, можем сравнительно легко получить решение для любой периодической последовательности концентрационных импульсов, проходящих через адсорбционную колонку.

На рис. 7 приведены графики, отражающие влияние величины адсорбции на форму концентрационной волны в неподвижном каркасе адсорбционного слоя, при подаче на вход адсорбционного слоя прямоуголь-

ного импульса концентрации компонента. Для большей информативности графика, в подаваемом концентрационном сигнале задано некоторое фоновое значение концентрации исследуемого компонента.

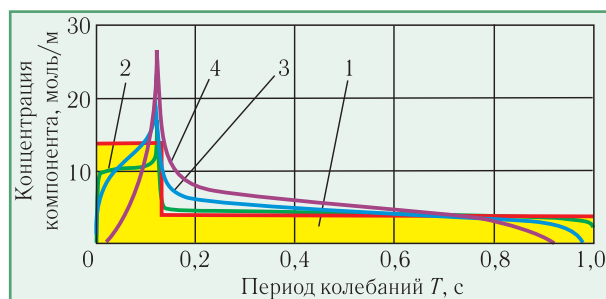


Рис. 7. Влияние величины адсорбции на форму концентрационной волны в неподвижном каркасе адсорбционного слоя: 1 — форма концентрационной волны на входе в адсорбционную колонку; 2 — форма адсорбционной волны при адсорбции 50 моль/м и сдвиге фазы первой собственной частоты 11,2°; 3 — форма адсорбционной волны при адсорбции 200 моль/м и сдвиге фазы первой собственной частоты 38,3°; 4 — форма адсорбционной волны при адсорбции 1000 моль/м и сдвиге фазы первой собственной частоты 87,7°

Из приведённых графиков видно, как по мере увеличения адсорбции искажается исходная прямоугольная форма концентрационного сигнала, которая, в конечном итоге, приобретает форму острого пика.

Как следует из рис. 7, при величине адсорбции равной 1000 моль/м сдвиг фазы первой собственной частоты составляет 87,7°. При дальнейшем повышении величины адсорбции угол сдвига фаз первой собственной частоты будет стремиться к 90°. Следовательно, форма пика, соответствующего данному компоненту, будет при этом практически неизменной.

На рис. 8 приведены графики, отражающие форму концентрационной волны в газе-носителе на выходе из адсорбционного слоя и в неподвижном каркасе этого адсорбционного слоя. На вход адсорбционного слоя подаётся прямоугольный импульс концентрации исследуемого компонента.

График концентрационной волны в неподвижном каркасе при величине адсорбции 1000 моль/м на рис. 8 выглядит иначе, чем на рис. 7. Это объясняется тем, что для графика на рис. 8 кинетический коэффициент βF принят на порядок меньше, чем для графика на рис. 7. В этом случае график концентрационной волны в неподвижном каркасе приобретает форму концентрационного фронта.

Форма концентрационной волны в газе-носителе, выходящем из адсорбционного слоя, на рис. 8, тем не менее, имеет характерный для хроматограмм вид острого пика.

Эффективность разделения газовой смеси в хроматографической колонке характеризуется числом теоретических тарелок, которое определяется согласно [5] по следующему соотношению:

$$n = 16(t/\omega)^2,$$

где t — время удержания компонента от момента ввода пробы до регистрации максимума пика, мм; ω — ширина хроматографического пика у основания, мм.

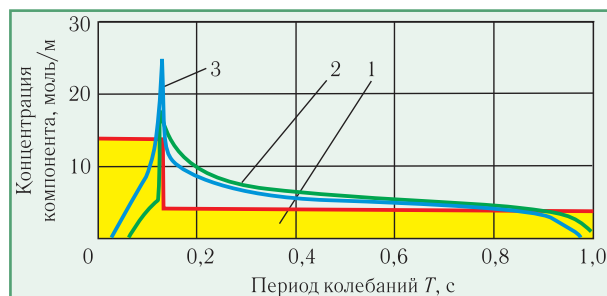


Рис. 8. Формы концентрационных волн в неподвижном каркасе адсорбционного слоя и в газе-носителе, выходящем из адсорбционного слоя: 1 — форма концентрационной волны на входе в адсорбционный слой; 2 — форма концентрационной волны в неподвижном каркасе адсорбционного слоя при адсорбции 1000 моль/м; 3 — форма концентрационной волны в газе-носителе, выходящем из адсорбционного слоя

Число теоретических тарелок n связано с высотой эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) h_T выражением:

$$h_T = L/n,$$

где L — длина хроматографической колонки, мм.

Высота теоретической тарелки насадочной хроматографической колонки, а, следовательно, и её эффективность, зависят от скорости потока газа-носителя. Причём, характер этой зависимости таков, что из неё можно найти оптимум скорости газа-носителя, при которой, при прочих равных условиях, достигается минимальная высота эквивалентной теоретической тарелки.

Высота теоретической тарелки насадочной колонки и скорость газа-носителя связаны между собой эмпирическим уравнением Ван-Димтера, имеющим с учётом [6], вид:

$$h_T = A_D + B/v + Cv,$$

где A_D , B и C — константы; v — скорость газа-носителя.

В связи с практической важностью нахождения оптимальной скорости газа-носителя в литературе по хроматографии приводятся различные объяснения физического смысла констант A_D , B и C и рекомендации по оценке их величины.

Наличие минимума высоты теоретической тарелки, получаемой с применением уравнения Ван-Димтера, объясняется тем, что это уравнение представляет собой сумму убывающей функции — гиперболы и возрастающей — прямой линии.

На рис. 9 приведены графики зависимости углов

сдвига фаз концентрационной волны в неподвижном каркасе φ и в газе-носителе ψ . Суммарный угол сдвига фаз, который определяет форму концентрационного импульса, выходящего из хроматографической колонки, равен $(\varphi + \psi)$.

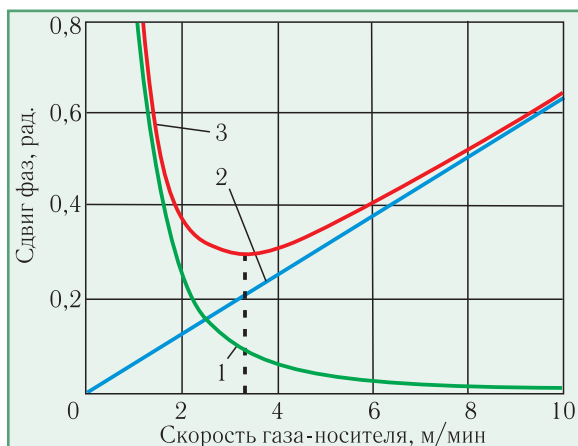


Рис. 9. Зависимости углов сдвига фаз колебаний концентрационной волны от скорости газа-носителя: 1 — в неподвижном каркасе φ ; 2 — в газе-носителе, заполняющем слой адсорбента ψ ; 3 — при суммарном угле сдвига фаз $(\varphi + \psi)$

Анализ полученного решения показывает, что выражения для определения сдвигов фаз — функции арктангенса от аргументов, которые являются либо гиперболой, либо линейной функцией скорости газа-носителя. Так как при малых значениях аргумента указанная функция близка к значению своего аргумента, то не удивительно, что соответствующие графики получились похожими на эти функции, что подтверждается рис. 9.

Из графика суммарного сдвига фаз концентрационной волны, выходящей из слоя адсорбента, приведённого на рис. 9, видно, что имеется скорость газа-носителя, при которой этот сдвиг получается минимальным. Эта скорость газа-носителя и будет оптимальной при хроматографическом разделении смеси, так как чем меньше угол сдвига фаз между отдельными собственными волнами, тем менее размытым получается пик на газовой хроматограмме, и, следовательно, меньше высота теоретической ректификационной тарелки.

Вид полученных решений для сдвига фаз концентрационной волны в неподвижном каркасе и в газе-носителе, движущемся внутри этого каркаса, позволяет установить три безразмерных комплекса, которые влияют на этот процесс.

Так, сдвиг фаз в неподвижном каркасе прежде всего определяется двумя безразмерными комплексами:

$$Bh = \frac{\beta FT}{\left(\frac{da}{dC}\right)}; Dh = \frac{D_s T}{h^2 \left(\frac{da}{dC}\right)}$$

Физический смысл первого из этих безразмерных комплексов вполне понятен. Он представляет соотно-

шение между скоростью массообмена за счёт конвекции и величиной адсорбции. Если значение этого критерия намного больше единицы, то поглощение газа адсорбентом лимитируется величиной адсорбции, и, наоборот, если значение критерия Bh меньше единицы, то поглощение газа адсорбентом ограничивается массообменом на поверхности гранул адсорбента, т.е. неподвижного каркаса.

Второй безразмерный комплекс Dh даёт связь между скоростью диффузии и величиной адсорбции. На практике скорость массообмена за счёт конвекции обычно существенно превышает скорость массообмена в результате диффузии. Поэтому значение и влияние критерия Dh гораздо меньше, чем критерия Bh .

Сдвиг фаз концентрационной волны в газе-носителе зависит только от величины третьего критерия:

$$Gh = \frac{G}{\beta Fh}$$

Физический смысл этого критерия состоит в том, что он устанавливает соотношение между скоростью переноса компонента движущимся газом-носителем и скоростью конвективного массообмена этого газа с неподвижным каркасом.

Теперь вернёмся к рис. 3, на котором показано влияние переменной температуры на процесс хроматографического разделения газовой смеси. При повышении температуры величина адсорбции уменьшается, а величина кинетического коэффициента массообмена β , наоборот, возрастает. Вследствие этого, при повышении температуры критерий Bh будет быстро возрастать, а критерий Gh — убывать. Поэтому регулированием температуры хроматографической колонки можно добиться того, чтобы скорость движения газа-носителя в ней была близка к оптимальной для каждого компонента анализируемой смеси.

В рамках предложенной математической модели легко объяснить связь концентрации компонента в анализируемой газовой смеси с высотой пика на хроматограмме. Высота пика на расчётной хроматограмме однозначно определяется амплитудами собственных колебаний, которые, в свою очередь, пропорциональны концентрации компонента в анализируемой газовой смеси. Поэтому, не зная на то, что на газовой хроматограмме имеется некоторый фоновый уровень концентрации компонента, высота его пика всегда пропорциональна концентрации этого компонента в исходной смеси.

Таким образом, предложенная математическая модель и её аналитическое исследование дают результаты, которые хорошо согласуются с накопленными в газовой хроматографии эмпирическими данными. Математическая модель позволяет углубить понимание процессов хроматографического разделения газовых смесей и, после калибровки по экспериментальным данным, может быть использована для расчётов промышленных установок хроматографического разделения газовых смесей.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная математическая модель волновой адсорбции позволяет получить качественные результаты, которые хорошо согласуются с эмпирическими данными, накопленными в области аналитической газовой хроматографии. Волновой подход к анализу периодических адсорбционных процессов углубляет наше представление о физике газовой хроматографии.

Проведённые расчёты объясняют неоднозначное влияние температуры хроматографической колонки на результаты анализа газовой смеси.

Математическая модель волновой адсорбции является аналитическим обоснованием для эмпирического уравнения Ван-Димтера, имеющего большое прикладное значение. Это позволяет получить представление о факторах, влияющих на эффективность хроматографического разделения газовых смесей. Получены безразмерные критерии для моделирования процессов хроматографического разделения газов.

Математическое описание волновой адсорбции даёт возможность создания методов расчёта динамики

сорбции широкого класса адсорбционных аппаратов периодического действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Препаративная газовая хроматография. Под ред. **В.Г. Березкина** и **К.И. Сакодынского**. — М.: Мир, 1974. — 408 с.
2. Modern Practice of Gas Chromatography. Edited by **Robert L. Grob** and **Eugene F. Barry**. ISBN 0-471-22983-0 Copyright. — John Wiley & Sons, Inc., 2004.
3. **Протождьяконов И.О., Сипаров С.В.** Механика процесса адсорбции в системах газ-твёрдое тело. — Л.: Наука, 1985. — 298 с.
4. **Карташов Э.М.** Аналитические методы в теории теплопроводности твёрдых тел. — М.: Высшая школа, 1985. — 480 с.
5. **Винарский В.А.** Хроматография. Курс лекций: В 2 ч. Ч. 1. Газовая хроматография. — Минск: Электронная книга БГУ, 2003. — 192 с.
6. **Пецев Н., Коцев Н.** Справочник по газовой хроматографии. — М.: Мир, 1987. — 260 с.



13th China International Exhibition on Gases Technology, Equipment and Application

3rd China International Exhibition on Natural Gas Vehicle, Engines, Gas Refueling Stations & Hydrogen Energy Technology, Equipment and Application

2011 China International Exhibition on Valves

September 21-23, 2011

Beijing National Agriculture Exhibition Center

Global Premier Events in Gases



2011 Asia International Exhibition on Gases Technology, Equipment and Application

2011 Asia International Exhibition on Natural Gas Vehicle, Gas Refueling Station & Hydrogen Energy Technology, Equipment and Application

2011 Asia International Exhibition on Valves

October 27-29, 2011

The Venetian Macao Hotel - The Cotai Expo



Tel: +86-10-85868930
www.igchina-expo.com

Fax: +86-10-85868931
www.LNG-expo.com

E-mail: ig.china@ait-events.com
www.valveasia-expo.com