

УДК 621.565:621.59

М.Б. КравченкоОдесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65026
e-mail: kravtchenko@i.ua

ВОЛНОВАЯ АДСОРБЦИЯ. 2. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Усовершенствована разработанная ранее базовая математическая модель волновой адсорбции. Показана возможность практического применения её для расчётов газохроматических технологий. Предложена газохроматическая технология извлечения неона и гелия из неонгелиевой смеси, получаемой в блоках разделения крупнотоннажных криогенных воздуходелительных установок (ВРУ). Для рассмотрения особенностей технологии принято, что в ВРУ поступает $100000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ перерабатываемого воздуха. Приводятся размеры хроматографической колонки, которая необходима для разделения неонгелиевой смеси, сообщаются и другие показатели технологии.

Ключевые слова: Адсорбция. Газовая хроматография. Получение неона.

М.В. Kravchenko

WAVE ADSORPTION. 2. PRACTICAL APPLICATION

The base mathematical model of wave adsorption developed earlier was improved. The possibility of its practical application is shown for the calculations of gas chromatography technologies. Gas chromatography technology of neon and helium extraction from neon-helium mixture obtained in blocks of large cryogenic air separation units (ASU) is offered. For the consideration of technology features it is accepted that in the ASU enters $100000 \text{ nm}^3/\text{h}$ recycled air. Sizes of chromatography column, which are necessary to separate the neon-helium mixture are reported and other indicators of technology are realized.

Keywords: Adsorption. Gas chromatography. Getting neon.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] предложена математическая модель волновой адсорбции, которая может рассматриваться как базовая. Результаты расчётов с учётом этой модели находятся в хорошем согласии с эмпирическими данными и практическим опытом работы в области газовой хроматографии. Математическая модель вполне пригодна для качественного описания периодических адсорбционных технологий и позволяет углубить понимание некоторых приёмов, используемых в области газовой хроматографии.

Однако предложенная математическая модель не всегда годится для практических расчётов. В тех случаях, когда фоновый уровень концентрации компонента существенно меньше высоты скачка концентрации компонента на входе в адсорбционный аппарат, расчёты дают отрицательные выбросы концентрации компонента на выходе из адсорбционного аппарата. Очевидно, что такие результаты не имеют физического смысла.

Если площадь и амплитуда этих выбросов сравнительно малы, то они могут быть просто отброшены и заменены нулевыми значениями концентрации компонента. Возникающая при этом погрешность расчё-

та может рассматриваться как методическая погрешность математической модели, которая является результатом идеализации моделируемого объекта.

Если же фоновый уровень концентрации компонента близок к нулю, то площадь и амплитуда отрицательных выбросов, получаемых в результате расчётов, оказываются сопоставимыми с площадью и амплитудой положительной части решения. Естественно, что в этом случае уже нельзя просто отбросить отрицательную часть решения.

Проблема заключается в том, что решения с низким или практически нулевым фоновым уровнем компонента представляют наибольший практический интерес. Поэтому для того, чтобы предлагаемая математическая модель могла быть использована для практических расчётов, она должна быть лишена этого недостатка.

2. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВОЛНОВОЙ АДСОРБЦИИ

Отрицательные значения концентрации компонента в результате расчётов по предложенной в работе [1] модели возникают в результате того, что в физических принципах, заложенных в эту математиче-

скую модель, положительные и отрицательные значения концентрации компонента равноправны. В результате упрощённого описания адсорбции компонента константа Генри представляет собой просто числовой множитель, использование которого допускает получение отрицательных значений массы адсорбированного компонента, что также лишено физического смысла. Получение отрицательных значений массы адсорбированного компонента иллюстрирует рис. 1.

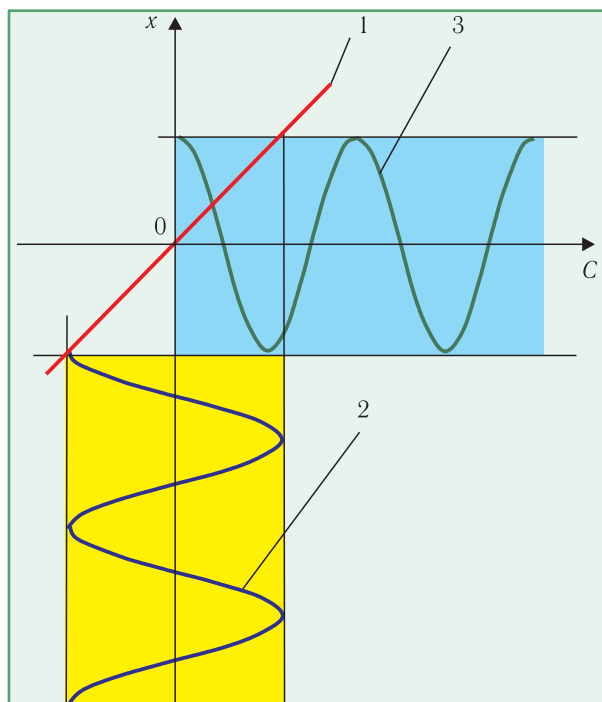


Рис. 1. Линейная зависимость адсорбции от концентрации компонента в газе-носителе, вызывающая получение отрицательных значений массы адсорбированного компонента: 1 — изотерма адсорбции; 2 — гармоническое колебание концентрации компонента; 3 — масса адсорбированного компонента

Следует отметить, что, разлагая положительный концентрационный сигнал на ряд гармонических колебаний концентрации компонента, автоматически получаем отрицательные значения концентрации компонента в этих колебаниях. Но эти отрицательные значения концентраций компонента не наблюдаемы, так как не существуют в реальности и поэтому их невозможно измерить приборами. Разложение положительного концентрационного сигнала в ряд гармонических колебаний является математическим приёмом и носит исключительно расчётный характер.

В отличие от гармонических колебаний концентрации компонента, изотерма адсорбции — наблюдаемая зависимость, которую можно получить в эксперименте. Поэтому для устранения отрицательных выбросов концентрации компонента, в математической модели необходимо задать такой вид изотермы адсорбции компонента, который накладывает явный запрет на получение отрицательных значений адсорбции компонента. Такая форма изотермы адсорбции показана на

рис. 2. Эта зависимость исключает получение отрицательных значений адсорбции компонента и задает линейный характер изотермы адсорбции при положительных концентрациях компонента в газе-носителе.

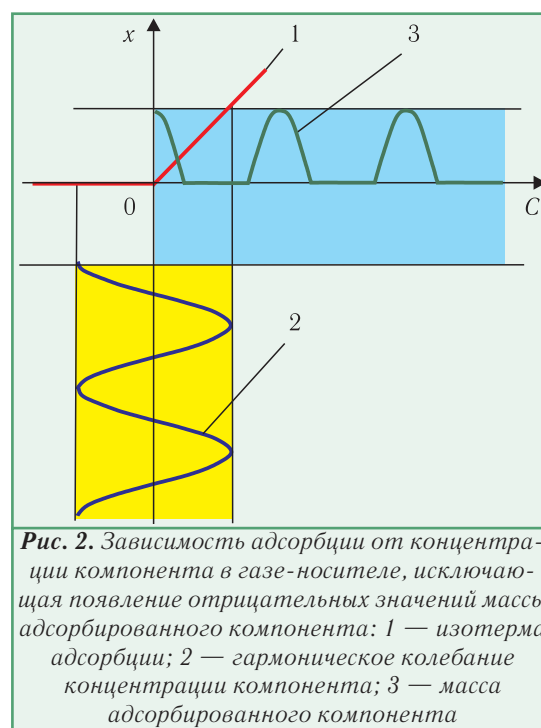


Рис. 2. Зависимость адсорбции от концентрации компонента в газе-носителе, исключая появление отрицательных значений массы адсорбированного компонента: 1 — изотерма адсорбции; 2 — гармоническое колебание концентрации компонента; 3 — масса адсорбированного компонента

Следствием нелинейной формы новой изотермы адсорбции является то, что и уравнение диффузии компонента в неподвижном каркасе перестает быть линейным. Это существенно усложняет решение и анализ этого уравнения.

Для того чтобы задать функцию зависимости адсорбции компонента от его концентрации в газе-носителе, обеспечивающую положительное решение системы уравнений, воспользуемся оператором сдвига по времени. На рис. 2 зелёной линией показан вид зависимости массы адсорбированного газа от времени при прохождении концентрационной волны сквозь слой адсорбента. Такая же зависимость может быть получена при использовании оператора сдвига, которым пользуются в операторном исчислении [2]. Оператор сдвига представляется в виде экспоненты от оператора дифференцирования.

С учётом этого, запишем уравнение диффузии компонента [1] в операторном виде. В этом уравнении образ выражения для адсорбции компонента записан в виде, содержащем оператор сдвига на половину периода $\exp\left[\left(\frac{T}{2}\right)s\right]$ и оператор дифференцирования по времени s :

$$D_s \frac{\partial^2 C(x,s)}{\partial x^2} - \beta F[C(x,s) - C_0(x,s)] = \frac{\left(\frac{da}{dC}\right)_s}{1 - \exp\left(\frac{T}{2}s\right)} C(x,s) - C_0(x), \quad (1)$$

где C — текущая молярная концентрация компонента в неподвижном каркасе (газе, находящемся в порах адсорбента и застойных зонах вокруг частиц адсорбента), кмоль/кмоль; C_n — текущая молярная 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; $\left(\frac{da}{dC}\right)$ — кон-

станта Генри для изотермы адсорбции рассматриваемого компонента поверхностью адсорбента, кмоль/м.

Далее, подобно тому, как это сделано в работе [1], проводим косинус-преобразования уравнения диффузии в неподвижном каркасе. Подставив в полученное уравнение выражение для концентрации компонента в газе-носителе, находим образ решения дифференциального уравнения диффузии. После перехода к оригиналу по времени получаем выражение для константы Фурье, которая является функцией времени:

$$\begin{aligned} \bar{C}(\tau) = & \frac{Ah}{2\left(\frac{da}{dC}\right) \left[\frac{\beta F}{D_s \beta F} + \frac{(\pi k)^2 D_s}{h^2 \left(\frac{da}{dC}\right)} \right]^2} \times \\ & \times \left\{ \left[\frac{\beta F}{\left(\frac{da}{dC}\right)} + \frac{(\pi k)^2 D_s}{h^2 \left(\frac{da}{dC}\right)} \right] \cos\left(\frac{\pi k}{T} \tau\right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{T}{2} s\right)} \left[\left(\frac{\pi k}{T}\right) \sin\left(\frac{\pi k}{T} \tau\right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\bar{C}(\tau)$ — коэффициент Фурье для разложения концентрации компонента в неподвижном каркасе по координате; h — высота слоя адсорбента (высота адсорбционной колонки), м; T — частота колебаний концентрации компонента в газе-носителе, с; τ — время, с; k — волновое число.

В полученном решении присутствует оператор сдвига. Это позволяет существенно упростить построение решения уравнения, так как отпадает необходимость анализировать ряд гармоник, которые появились в этом решении в результате задания нелинейного вида изотермы адсорбции.

Далее ход решения уравнений волновой адсорбции полностью соответствует ходу решения, описан-

ному в работе [1]. В результате совместного решения уравнений диффузии в неподвижном каркасе, материального баланса компонента в газе-носителе и материального баланса компонента за период работы получаем окончательное решение для одной из собственных частот адсорбционной колонки:

$$\begin{aligned} C(x, \tau) &= \frac{2\bar{C}(\tau)}{h} \cos\left(\pi k \frac{x}{h}\right); \\ C_n(x, \tau) &= \frac{2\bar{C}_n(\tau)}{h} \cos\left(\pi k \frac{x}{h}\right); \\ C_n^s(x, \tau) &= \frac{2\bar{C}_n^s(\tau)}{h} \sin\left(\pi k \frac{x}{h}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\bar{C}(\tau)$ — соответственно, синус- и косинус-коэффициенты Фурье для разложения концентрации компонента в газе-носителе.

Рассмотрим вид полученного решения. На рис. 3 приведено построение функции, соответствующей ему. Как и в базовой математической модели, описанной в работе [1], решение представляет собой сумму косинус- и синус-составляющих. Причём, косинус-составляющая имеет гармонический характер, а синус-составляющая, после запрета на отрицательные значения адсорбции, потеряла отрицательную часть. В результате этого, после суммирования получаем не гармоническую функцию, как в базовой модели, а периодическую, имеющую более сложный характер.

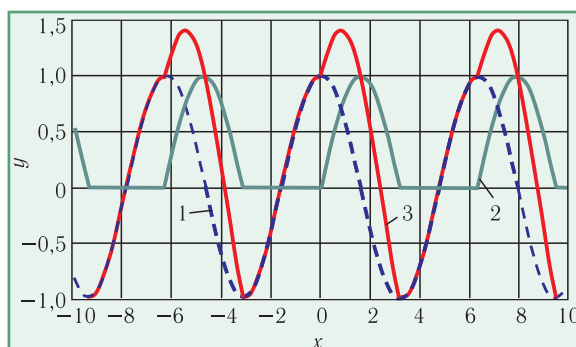


Рис. 3. Вид концентрационной волны в неподвижном каркасе после запрета на отрицательные значения величины адсорбции: 1 — косинус-составляющая $\cos(x)$; 2 — синус-составляющая $[1/(1 - \exp(sT/2))] \sin(x)$; 3 — концентрационная волна в неподвижном каркасе как сумма синус- и косинус-составляющих

Если в базовой модели изменение амплитуд синус- и косинус-составляющих приводит просто к сдвигу фазы результирующего решения, то в полученном решении изменяется и вид самой результирующей функции. Поэтому базовая математическая модель удобна для качественного изучения процессов, протекающих в адсорбционных аппаратах, а усовершенствованная модель, учитывающая запрет на отрицательные значения адсорбции, лучше приспособлена для практического применения.

На рис. 4 приведены графики изменений концентрации компонента в неподвижном каркасе и газе-носителе, полученные с учётом запрета на отрицательные значения адсорбции, при прохождении бесконечной серии прямоугольных импульсов концентрации через адсорбционный аппарат. Из графиков видно, что запрет на отрицательные значения адсорбции привёл к тому, что отрицательные выбросы концентрации компонента отсутствуют даже при нулевом фоновом уровне. Кроме этого на графиках, полученных при помощи усовершенствованной математической модели, появился свой фоновый «шум», который часто наблюдается на хроматограммах, полученных при анализе газовых смесей. Рис. 4 позволяет также проследить влияние величины адсорбции на работу адсорбционного аппарата.

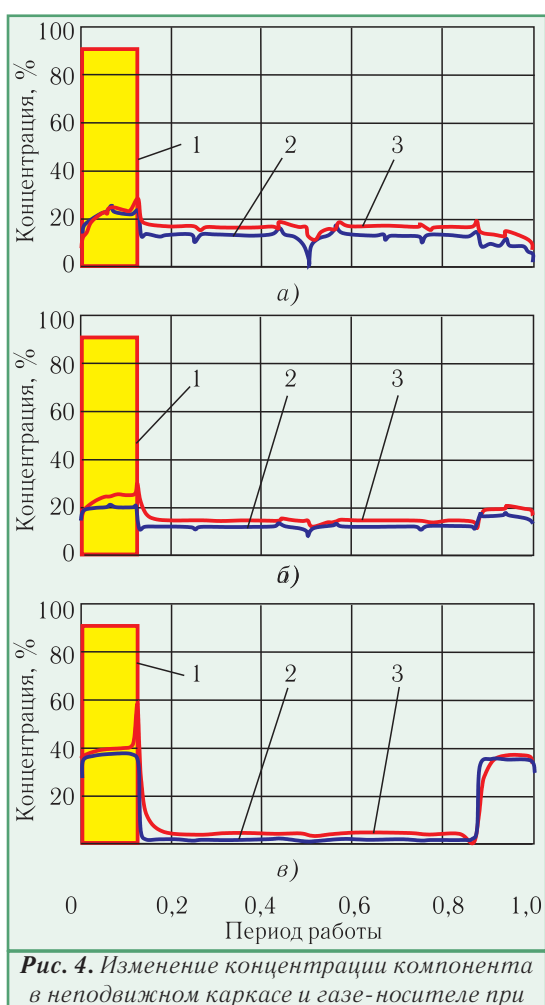


Рис. 4. Изменение концентрации компонента в неподвижном каркасе и газе-носителе при прохождении прямоугольных импульсов через адсорбционный аппарат при адсорбции 1000 моль/м (а); адсорбции 100 моль/м (б) и адсорбции 10 моль/м (в): 1 — прямоугольный импульс концентрации на входе в аппарат; 2 — концентрация компонента в неподвижном каркасе; 3 — концентрация компонента в газе-носителе

На рис. 4,а показаны изменения концентрации компонента в адсорбенте и газе-носителе при большой величине адсорбции, равной 1000 моль на метр длины адсорбционного аппарата. В установившемся

режиме работы при подаче на вход аппарата бесконечной последовательности прямоугольных импульсов на выходе из адсорбционного аппарата получаем поток газа-носителя с практически постоянной концентрацией компонента. Имеются лишь незначительные колебания концентрации, соответствующие импульсам на входе в аппарат.

При понижении величины адсорбции до 100 моль/м (рис. 4,б), на выходе из адсорбционного аппарата по-прежнему имеется высокое фоновое значение концентрации компонента. Этот график отличается от предыдущего лишь тем, что на нём видно удвоение ширины пика концентрации компонента.

И, наконец, при понижении адсорбционной способности адсорбента до 10 моль/м (рис. 4,в) можно наблюдать формирование чётко выраженных пиков концентрации компонента на выходе из адсорбционного аппарата. При этом фоновое значение концентрации компонента получилось существенно ниже концентрации компонента в пике. Фоновый «шум» также практически отсутствует.

Приведённый рис. 4 иллюстрирует два режима работы адсорбционного аппарата. Первый режим работы — режим адсорбционной очистки пропускаемого через аппарат газа. Этот режим возникает при большой величине адсорбции и характеризуется формированием фронта адсорбции. В установившемся режиме после насыщения адсорбента из аппарата выходит газ с практически постоянной концентрацией примеси.

В режиме адсорбционной очистки масса компонента, который адсорбирован в аппарате, намного превосходит массу этого компонента в свободном пространстве адсорбера. Большая масса адсорбированного компонента в режиме адсорбционной очистки обеспечивает сглаживание колебаний концентрации компонента, поступающего в адсорбционный аппарат.

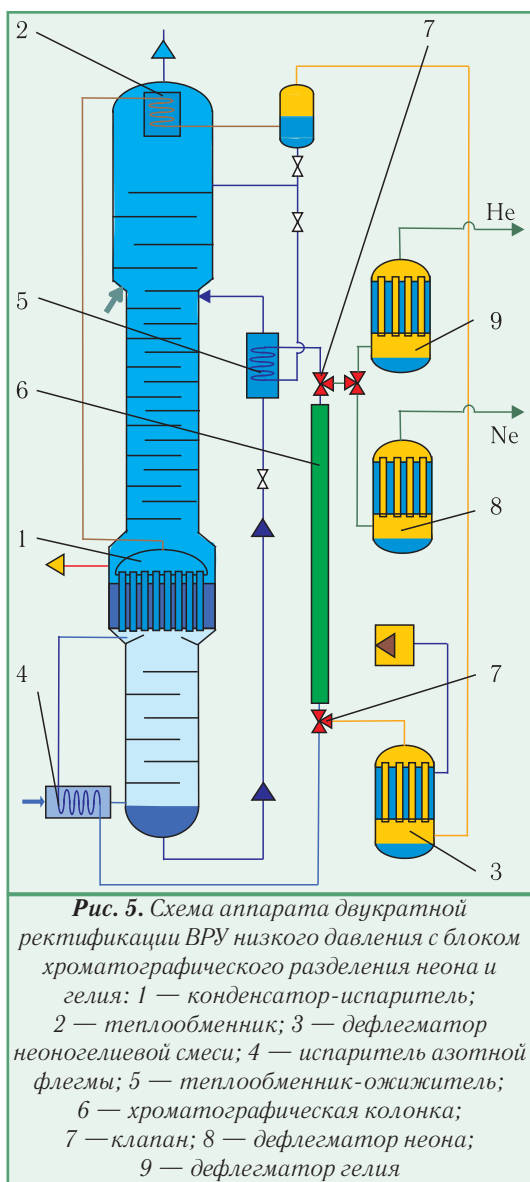
Второй режим — хроматографический режим работы адсорбционного аппарата. Этот режим работы аппарата устанавливается при низком значении величины адсорбции. В хроматографическом режиме на выходе из адсорбционной колонки можно наблюдать серию пиков концентрации, соответствующих пикам концентрации компонента, подаваемым на вход аппарата. При этом в результате многократного повторения актов адсорбции компонента спереди пика и десорбции компонента сзади пика происходит уменьшение скорости движения пика по сравнению со скоростью газа-носителя, а также удвоение ширины пика за время удержания компонента.

В хроматографическом режиме масса компонента, растворённого в газе-носителе, больше массы адсорбированного компонента. Поэтому чистый газ-носитель, который движется за пиком концентрации, фактически регенерирует адсорбент, вымывая остатки адсорбированного компонента. Так как скорость газа-носителя больше скорости движения компонента в адсорбционном аппарате, то происходит формирование максимума концентрации компонента на задней границе пика концентрацией компонента, движущейся за пиком.

шегося внутри адсорбционного аппарата. Именно такая картина и получается в результате расчётов по предлагаемой математической модели.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОХРОМАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОНА И ГЕЛИЯ

На рис. 5 приведена схема аппарата двукратной ректификации ВРУ низкого давления с блоком хроматографического разделения неона и гелия. Установка работает следующим образом.



При работе воздухоразделительной установки неон и гелий накапливаются в верхней части конденсатора-испарителя 1 со стороны зоны конденсации азотной флегмы. Из конденсатора-испарителя отбирается смесь, содержащая не более 10 % неона, гелия и водорода, растворённых в азоте с небольшой примесью кислорода и аргона. Эта смесь направляется в теплообменник 2, расположенный в верхней части аппарата двукратной ректификации, где происходит конденсация значительной части азота, кислорода

и аргона за счёт тепла, отбираемого кипящей азотной флегмой. В этом аппарате концентрация неона, гелия и водорода в смеси повышается до 55 %. Далее неонгелиевая смесь поступает в дефлегматор 3, где концентрация целевых компонентов — неона и гелия повышается до 90 % путём конденсации большей части азота и кислорода кипящим под вакуумом азотом. Эти этапы получения неонгелиевой смеси в точности соответствуют существующей технологии получения неона [3].

Если воздухоразделительная установка перерабатывает 100000 $\text{nm}^3/\text{ч}$ воздуха, то из него можно извлечь не более 2,2 nm^3 смеси неона и гелия. С учётом того, что в нижнюю колонну поступает примерно 80 % от перерабатываемого воздуха, это количество неона и гелия снижается ещё на 20 % и становится равным примерно 1,8 nm^3 . Поэтому объём неонгелиевой смеси, выходящей из теплообменника в верхней части ректификационной колонны под давлением 0,6 МПа, будет менее 0,6 m^3 на 100000 nm^3 перерабатываемого воздуха. После дефлегмации этой смеси её объём уменьшится ещё примерно вдвое и составит 0,3 m^3 на 100000 nm^3 перерабатываемого воздуха.

Это относительно небольшое количество неонгелиевой смеси и поступает на хроматографическое разделение. В результате получают два целевых продукта, в которых неон и гелий практически полностью отделены друг от друга.

Для хроматографического разделения неонгелиевой смеси необходимо создать поток газа-носителя, который практически не содержит целевых компонентов. В качестве газа-носителя можно использовать газифицированную азотную флегму, отбираемую из кармана нижней колонны. Концентрация неона и гелия в этом газе будет существенно ниже, чем в перерабатываемом воздухе.

Для создания перепада давлений, необходимого для движения газа-носителя через адсорбционную колонку, газ-носитель конденсируется в теплообменнике-ожижителе 5 за счёт тепла, отбираемого кипящей кубовой жидкостью. Образовавшаяся в результате конденсации азотная флегма дросселируется в верхнюю колонну.

Расход газа-носителя, необходимый для работы хроматографической колонки, составляет порядка десятков кубических метров на 100000 nm^3 перерабатываемого воздуха. Таким образом, подключение хроматографической колонки не должно приводить к заметному нарушению работы ректификационной колонны. Тем более, что практически вся азотная флегма, отобранная из нижней колонны после конденсации в конденсаторе, подаётся на орошение верхней колонны. Уменьшение количества кубовой жидкости, подаваемой в верхнюю колонну, также компенсируется увеличением доли жидкости в воздухе, подаваемом в нижнюю колонну.

Хроматографическое разделение неонгелиевой смеси производится путём периодической подачи порции разделяемой неонгелиевой смеси в хроматографическую колонку 6 и отбора продукционных фрак-

ций на выходе из хроматографической колонки.

При прохождении смеси по хроматографической колонке 6 она разделяется на ряд компонентов. Поэтому на выходе из хроматографической колонки остаётся только подать эти компоненты в нужном направлении, вовремя переключив соответствующие клапаны 7.

На приведённой схеме фракции, содержащие неон и гелий, направляются в дефлегматоры 8 и 9 для удаления азота путём его конденсации за счёт тепла отбираемого жидким азотом, кипящим под вакуумом. Фракция, содержащая водород, сбрасывается в поток отбросного газа, выходящего из ректификационной колонны.

Расчёты по предложенной математической модели показывают, что хроматографическая колонка длиной 10 м и диаметром 200 мм, заполненная адсорбентом с адсорбционной способностью примерно на порядок ниже, чем у активированного угля марки СКТ, при скорости газа-носителя 0,1 м/с позволяет произвести практически полное хроматографическое разделение смеси неона и гелия.

На рис. 6 приведены расчётные графики концентрации неона на входе в адсорбционную колонку и на выходе из неё. Из графиков видно, что адсорбционная колонка работает в хроматографическом режиме, и фоновое значение концентрации неона близко к нулю. Это гарантирует практически полное разделение компонентов и получение большого коэффициента извлечения неона из перерабатываемой смеси.

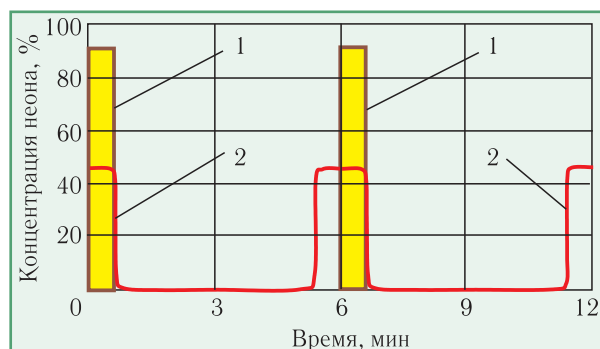


Рис. 6. Расчётные графики концентрации неона на входе и на выходе из адсорбционной колонки: 1 — концентрация неона на входе в адсорбционную колонку; 2 — концентрация неона на выходе из адсорбционной колонки

На выходе из хроматографической колонки получаем смесь неона и газа-носителя с концентрацией неона примерно 40 %. Смесь гелия с газом-носителем будет содержать 10 % гелия. Важно, что концентрация гелия в неоновой фракции может быть примерно такой же, как и в газе-носителе. В нашем случае это ниже, чем 10^{-5} %, что позволяет надеяться на получение чистого неона.

Оценим производительность одноколонного аппарата хроматографического разделения. Если порция разделяемой смеси занимает в колонке участок длиной в 3 м, то с учётом того, что объём свободного пространства в насыпном адсорбенте составляет при-

мерно 30 % от объёма колонки, за один цикл разделения перерабатывается примерно $0,03 \text{ м}^3$ смеси. Время удержания неона в хроматографической колонке согласно проведённым расчётам составляет 5,5 мин. Поэтому за один час одноколонный аппарат способен разделить примерно $0,3 \text{ м}^3$ смеси. Следовательно, одной хроматографической колонки указанных размеров достаточно для разделения всего количества неоногелиевой смеси, которое получается при переработке 100000 м^3 воздуха.

В качестве адсорбента для заполнения хроматографической колонки можно использовать активированный уголь марки СКТ с наполнителем для уменьшения адсорбционной способности единицы длины адсорбционной колонки. Хорошие результаты получаются тогда, когда зерна адсорбента размещаются в пустотах между более крупными зёрнами наполнителя [4].

Предложенная технология разделения неоногелиевой смеси не нуждается в ожижении неона и получении соответствующих температур. При реализации технологии надеемся получить более чистые целевые продукты. Однако данное предположение нуждается в экспериментальной проверке.

4. ВЫВОДЫ

Усовершенствована базовая математическая модель волновой адсорбции, приведенная в работе [1]. После наложения явного запрета на получение отрицательных значений величины адсорбции удалось устранить недостатки базовой математической модели и сделать её пригодной для практического применения.

Показано, что при работе адсорбционных аппаратов реализуются два режима: режим адсорбционной очистки при высоких значениях адсорбции и хроматографический режим при низких значениях адсорбции.

Предложена газохроматическая технология разделения неона и гелия, которая даёт возможность отказаться от использования температур ниже 30 К в процессе разделения и очистки неоногелиевой смеси.

Произведены расчёты хроматографической колонки, позволяющие вывести её на хроматографический режим работы и оценить её размеры и производительность.

Показано, что размеры хроматографической колонки, которая необходима для разделения неоногелиевой смеси, технически реализуемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко М.Б. Волновая адсорбция. 1. Аналитическое описание процессов// Технические газы. — 2011. — № 5. — С. 49-59.
2. Микусинский Ян. Операторное исчисление. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. — 366 с.
3. Бондаренко В.Л. Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов. — Одесса: ПО «Издательский центр», 2009. — 232 с.
4. Препаративная газовая хроматография. Под ред. В.Г. Березкина и К.И. Сакодынского. — М.: Изд-во «Мир», 1974. — 408 с.