

Министерство образования и науки России

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

Ю.И. Шумяцкий

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Учебное пособие

Москва, 2005

Предисловие

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 251800 «Основные процессы химических производств и химической кибернетики» (специализация 251802 «Мембранные технологии»). В нем описываются процессы очистки и разделения газовых и жидких сред твердыми материалами - адсорбентами, поглощающими молекулы нежелательных веществ. Материал пособия входит в более широкий курс «Сорбционные процессы», который предусматривает изучение, наряду с адсорбционными процессами, процессов ионообменных, основанных на применении веществ, поглощающих ионы, – ионитов.

Курс «Сорбционные процессы» и его раздел «Адсорбционные процессы» введен для расширения образовательного базиса студентов и углубления их знаний в области диффузионных явлений и технологий, смежных с мембранной очисткой и разделением газов и жидкостей.

Пособие состоит из двух разделов: «Физико-химические и инженерные основы адсорбционных процессов» и «Технология адсорбционных процессов». В области инженерной теории адсорбции и в технологии адсорбционных процессов в последние десятилетия произошли большие изменения. Отражение этих изменений на уровне учебного курса, по мнению автора, представляет большой интерес; оно и было осуществлено в пособии.

Материал пособия изложен на познавательном уровне. Как правило, в нем рассматриваются принципиальные вопросы, а именно: с помощью какого процесса можно решить некоторую практическую задачу, какой адсорбент должен быть применен для ее осуществления, какие операции надо провести, чтобы обеспечить достижение поставленной цели? Это главные вопросы прикладной адсорбции и с ответа на них начинается проектирование

В области технической адсорбции имеется несколько хороших книг. К ним относятся учебное пособие Е.Н.Серпионовой «Промышленная адсорбция газов и паров», М., 1969 и монография Н.В.Кельцева «Основы адсорбционной техники», М., 1984. Автор использовал их в своей работе. Специфика этого пособия состоит в отражении того нового теоретического и прикладного материала, о котором говорилось выше, и в попытке рассмотреть совокупность адсорбционных процессов как некоторое единство взаимосвязанных элементов – процессов.

Автор благодарит заведующего кафедрой «Мембранные технологии», профессора Г.Г.Каграманова, при поддержке которого был введен курс и написано пособие.

1. Физико-химические и инженерные основы адсорбционных процессов

1.1. Основные термины и определения

Адсорбент – твердое тело, используемое в качестве средства очистки (разделения).

Адсорбтив (синоним: *адсорбат*) – вещество, подлежащее удалению для достижения эффекта очистки (разделения).

Объемная фаза (синонимы: *поток*, *среда*) – среда, подвергаемая очистке (разделению). Она представляет собой жидкость или газ.

Адсорбционный процесс заключается в приведении в контакт объемной фазы и адсорбента, в ходе которого нежелательные молекулы объемной фазы поглощаются адсорбентом, а объемная фаза становится чистой.

Это краткое описание процесса адсорбционной очистки предполагает, что подвергаемая очистке объемная фаза представляет собой смесь компонентов, один (одни) из которых поглощается лучше, чем другой (другие). Различия в *адсорбируемости* компонентов вытекают из различий в свойствах, строении и структуре молекул объемной фазы, взаимодействующих с адсорбентом. Свое проявление эти различия находят в *адсорбционной емкости* (синонимы: *адсорбционная активность*, *величина адсорбции*, *концентрация адсорбата в адсорбенте*), которая характеризует способность единичной массы (объема) адсорбента поглощать компоненты очищаемой среды. В работах академического плана адсорбционную активность выражают в виде числа молей адсорбата, поглощаемых 1 г адсорбента, что соответствует размерности моль/г. В технологических исследованиях чаще используют размерность г/100 г, указывая массу адсорбата, поглощенного 100 г чистого адсорбента. (Часто этот способ выражения адсорбционной емкости называют *весовым процентом*). Для технологических расчетов самой удобной размерностью емкости является г/м³, т.е. масса поглощенного адсорбата, отнесенная к единице объема адсорбента.

Концентрацию вещества в объемной фазе выражают через массу вещества, находящуюся в единице объема среды, г/м³. Другие способы выражения содержания вещества в объемной фазе – это единицы давления, весовая и объемная доли.

Обозначим величину адсорбции через X , концентрацию в объемной фазе – через C . Для предпочтительных размерностей, указанных выше, отношение переменных ($K = X/C$) равно формально безразмерной величине, которую будем назвать *коэффициентом распределения* адсорбата. В системах адсорбент - адсорбат коэффициент распределения зависит от типа системы и условий, в которых она находится; он лежит в пределах 10^1 - 10^6 и выше. Отношение коэффициентов распределения двух адсорбатов, находящихся в смеси, называют *коэффициентом разделения*. Можно показать и это будет сделано в одной из следующих глав, что коэффициенты распределения и

разделения можно рассматривать в качестве меры адсорбируемости компонентов, которая возрастает при их увеличении. Если в некоторой системе коэффициенты распределения различаются на порядок и более, то считают, что адсорбция всех компонентов многокомпонентной смеси, кроме адсорбции вещества с наибольшим значением коэффициента распределения (будем далее называть его *целевым*), пренебрежимо мала. В этом часто встречающемся случае вместо адсорбции многокомпонентной смеси можно рассматривать индивидуальную адсорбцию целевого компонента.

Зависимость равновесной величины индивидуальной адсорбции вещества (целевого компонента) при постоянной температуре от его содержания в объемной фазе называют *изотермой адсорбции*. Зависимость от температуры при постоянном содержании (парциальном давлении) – *изопикной (изобарой) адсорбции*. Зависимость равновесного давления от температуры при постоянной величине адсорбции носит название *изостеры адсорбции*.

Поддержание постоянной температуры обеспечивается легче, чем поддержание постоянного содержания в любой из фаз. Поэтому экспериментальный материал по адсорбции обычно получают в виде изотерм. Они же часто являются первичным объектом теоретического анализа. На рис.1.1 приведены типичные изотермы адсорбции. Из рисунка видно, что величина адсорбции (X) возрастает по мере увеличения концентрации (C) (парциального давления, P) адсорбата и убывает с ростом температуры (T).

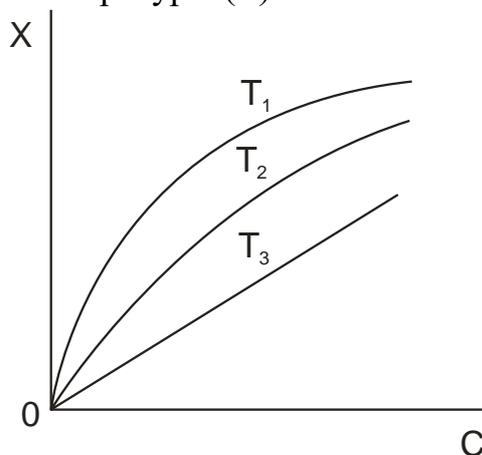


Рис.1.1.Изотермы адсорбции: $T_1 < T_2 < T_3$.

Теоретическая интерпретация изотерм, приведенных на рис.1, для адсорбции на плоской поверхности адсорбента впервые была выполнена американским физиком Ленгмюром и по его имени изотермы такого типа, которые показаны на рисунке, стали называть *ленгмюровскими* (синоним: *выпуклыми*). Они очень часто встречаются в адсорбционных системах даже в тех случаях, когда допущения теории Ленгмюра не выполняются или выполняются не полностью. Уравнение Ленгмюра записывается так:

$$X = X_m bC / (1 + bC), \quad (1.1)$$

где X_m – предельная величина адсорбции, отвечающая плато на изотерме, b – коэффициент, имеющий смысл константы равновесия.

При наличии изотерм адсорбции изопикны - изобары адсорбции получают путем сечения семейства изотерм вертикальными линиями, отвечающими условию $C = \text{const}$. Изостеры адсорбции получают путем сечения изотерм горизонтальными линиями, отвечающими условию: $X = \text{const}$. Координаты точек пересечения вертикальных прямых с изотермами дают изопикны адсорбции, а пересечения горизонтальных линий с теми же изотермами – изостеры.

На рис.1.2 а приведены изостеры адсорбции в координатах $C \sim T$. На рис.1.2 б эти же изостеры представлены в координатах линейной формы уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$\ln C \sim - \Delta H/RT, \quad (1.2)$$

где ΔH – теплота адсорбции, кДж/моль; R – газовая постоянная, кДж/моль.К. По тангенсу угла наклона линейных в указанных координатах изостер адсорбции вычисляют изостерическую *теплоту адсорбции*, т.е. теплоту адсорбции при постоянной величине адсорбции.

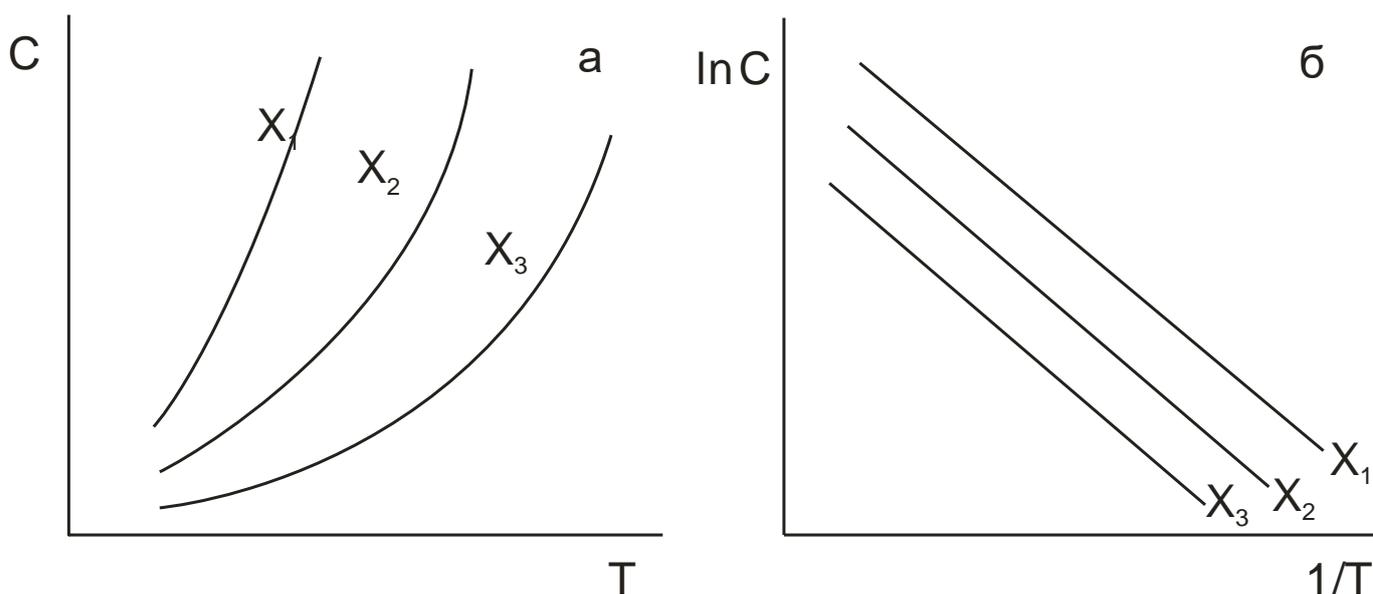


Рис.1.2.Изостеры адсорбции: а – в обычных координатах, б – в координатах уравнения Клапейрона - Клаузиуса, $X_1 > X_2 > X_3$.

Одновременное использование изотерм и изостер адсорбции позволяет определить два важнейших свойства системы: величину и теплоту адсорбции. Отметим, что адсорбция – процесс *экзотермичный* и ее протекание всегда сопровождается выделением тепла.

1.2. Промышленные адсорбенты. Математическое описание равновесной адсорбции паров

1.2.1. Природа адсорбции и пористая структура адсорбентов

Все тела, имеющие поверхность – адсорбенты. Адсорбция (задерживание, концентрирование) молекул объемной фазы в твердом теле происходит из-за того, что у молекул поверхности отсутствуют родственные соседи и они взаимодействуют с молекулами сопряженной объемной фазы. Силы молекулярного взаимодействия при адсорбции подобны силам, которыми обусловлена конденсация паров. Они носят название *физических, или ван-дер-ваальсовых сил*.

Различают два типа ван-дер-ваальсовых сил: *неспецифические и специфические*. Силы первого типа называют также *дисперсионными*. Их существование и величина связана с молекулярной массой, участвующего во взаимодействии вещества и, чем она выше, тем, как правило, вещество легче конденсируется и сильнее адсорбируется.

Специфические силы – это силы электростатической природы. Они проявляются в тех случаях, когда фрагмент поверхности твердого тела и молекулы объемная фаза имеют локально сосредоточенные электрические заряды. Проявления этого вида взаимодействий будут рассмотрены на примере конкретных адсорбентов. Из двух рассмотренных выше видов взаимодействий более сильными, как правило, являются неспецифические (дисперсионные) силы.

Ван-дер-ваальсовы силы, конечно, не единственный вид взаимодействия. Кроме них, существуют силы химические. В соответствии с типом сил различают адсорбцию физическую и химическую. В этом пособии мы будем говорить только о физической адсорбции. Она обусловлена сравнительно слабыми силами взаимодействия, и самопроизвольно образовавшуюся адсорбированную фазу легко разрушить, что является одним из условий осуществимости адсорбционного процесса.

Итак, все тела, имеющие поверхность, – адсорбенты. *Промышленные адсорбенты* – это твердые тела имеющие высокоразвитую поверхность. Необходимость развития поверхности для получения высоких величин адсорбции вытекает уже из вида уравнения (1.1). Согласно ему, величина адсорбции (X) прямо пропорциональна (X_m) – предельной величине адсорбции, которая обусловлена размером поверхности твердого тела. Мерой развитости поверхности является – *удельная поверхность*, или поверхность, приходящаяся на единицу массы твердого тела (размерность: $\text{м}^2/\text{г}$), а способом ее развития – придание адсорбенту пористой структуры. Промышленные адсорбенты – это твердые тела с развитой *пористой структурой*. Непористый кубик с размером ребра 1 см, изготовленный из материала с плотностью $2 \text{ г}/\text{см}^3$, имеет удельную поверхность $3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность промышленного адсорбента часто превышает $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Это означает, что определяющий линейный размер пор в твердом теле, который является размером пор, на семь порядков меньше, чем ребро кубика. Он, следовательно, по порядку величин составляет 1 нм. Поры таких и более мелких размеров называют *микропорами* и мы получили существенное уточнение в определении промышленного адсорбента: это адсорбент, который имеет развитую микропористость.

Адсорбция в микропорах имеет ряд отличий от адсорбции на плоской поверхности. Характерные размеры микропор, верхняя граница которых составляет 1 – 1,5 нм, настолько малы, что молекула адсорбата в микропоре находится в некотором специфическом пространстве, в поле сил, образованных стенками поры. Энергия взаимодействия стенок поры и находящейся в ней молекулы, следовательно, велика. Адсорбция происходит при низком содержании адсорбата в объемной фазе. Микропоры адсорбента заполняются полностью, или, как говорят, объемно. Плотность адсорбата в порах, если им является пар, близка к плотности обычной жидкости. Эти особенности адсорбции в микропорах твердого тела учитывает *теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)*, разработанная Дубининым и его школой.

В твердом микропористом теле обычно присутствуют микропоры разных размеров и каждая разновидность микропор полностью заполняется при некоторой собственной концентрации (давлении) адсорбата в объемной фазе. Эта особенность придает изотерме адсорбции характер некоторой возрастающей зависимости X от C (или P). Закон распределения объема пор адсорбента по их размерам априори не известен, но каждая изотерма адсорбции каждого вещества несет в себе скрытую информацию о нем. Явный характер распределения в работах прикладного плана обычно не выявляют, а используют относительный метод расчета величин адсорбции данного вещества по известным величинам адсорбции некоторого вещества, которое договорились считать *стандартным*. В качестве стандартного вещества обычно принимают бензол.

Способы расчета вытекают из термодинамики. Известно несколько в целом эквивалентных уравнений ТОЗМ. Ниже приведено уравнение Дубинина-Радушкевича, для которого имеется доступный справочный материал:

$$X = W_0 \rho_a \exp\{-B(T/\beta)^2(\lg P_s/P)^2\} \quad (1.3).$$

В этом уравнении: X – величина адсорбции, г/г; W_0 – предельный объем микропор в адсорбенте, см³/г; ρ_a – плотность адсорбата в адсорбированной фазе, г/см³; B – структурная константа адсорбента, К⁻²; β – коэффициент аффинности (подобия), P_s и P – давление насыщенного пара адсорбата при температуре T (К) и давление пара адсорбата.

Рассмотрим смысл параметров и переменных, входящих в уравнение (1.3). W_0 и B – структурные характеристики адсорбента. Значения этих параметров приведены в специальной литературе по адсорбции и в каталогах

на адсорбенты, ссылки на которые даны в примерах. Параметр V отражает характер распределения микропор по размерам, а параметр W_0 их суммарный объем.

T и P – условия опытов, для которых ищут значение X . P_s и ρ_a – физические свойства пара. Давление насыщенного пара определяют по справочным данным для вещества, адсорбцию которого изучают. В определении плотности адсорбата имеется некоторая специфика. При $T < T_{кип}$, где $T_{кип}$ – нормальная температура кипения вещества, плотность адсорбированной фазы полагают равной плотности обычной жидкости. При $T_{кип} < T < T_{кр}$, где $T_{кр}$ – критическая температура вещества, в расчет принимают экстраполяционное значение плотности. Экстраполяцию проводят по зависимости $\lg \rho_a \sim 1/T$, определенной в области $T < T_{кип}$. Для температур более высоких, чем критическая температура, т. е. для газов, уравнение (1.3) не используют. Для адсорбции газов применяют другие уравнения равновесной адсорбции.

Самым непривычным параметром уравнения (1.3) является коэффициент аффинности. Он учитывает различия в поверхностном натяжении данного адсорбата и адсорбата - стандартного вещества. Его определяют из следующего соотношения:

$$\beta = \Pi / \Pi_{ст} \quad (1.4),$$

где Π и $\Pi_{ст}$ – парахоры данного и стандартного вещества. Парахор – независимый от температуры параметр, устанавливающий связь между поверхностным натяжением (σ), плотностью жидкости и ее пара ($\rho_{п}$). Плотность в данном случае имеют размерность моль/см³. Парахор равен:

$\Pi = \sigma^{0,25} / (\rho_a - \rho_{п})$. Важной особенностью парахора является то, что он может быть рассчитан из структуры молекулы по аддитивной схеме. Последнее означает, что парахор молекулы равен сумме ингредиентов парахоров входящих в нее атомов, связей и структурных элементов (колец). Эти ингредиенты приведены в справочной литературе. Есть две системы ингредиентов парахора. В ТОЗМ используют ингредиенты парахоров по Сегдену. Порядок вычисления парахора объясним на примере.

Определим парахор молекулы бензола. Она содержит 6 атомов углерода, 6 атомов водорода, 3 двойных связи и 1 бензольное кольцо. Ингредиенты парахора этих элементов, согласно справочнику (см. в примере), таковы: углерод 4,8, водород 17,1, двойная связь 23,2, шестичленное кольцо 6,1. Отсюда парахор бензола равен:

$$\Pi_{сбн6} = 6 \cdot 4,8 + 6 \cdot 17,1 + 3 \cdot 23,1 + 1 \cdot 6,1 = 28,8 + 102,6 + 69,6 + 6,1 = 207,1.$$

Вычислив парахоры двух веществ, одно из которых стандартное, по уравнению (1.4) находят коэффициент аффинности. Таким образом, коэффициент аффинности стандартного вещества равен единице.

При всей сложности своей структуры уравнение (1.3) описывает ту же выпуклую («ленгмюровскую») изотерму адсорбции, для которой было записано уравнение (1.1). Однако между этими двумя формально

родственными уравнениями имеются принципиальные различия. Они описывают разные ситуации: одно адсорбцию на поверхности непористого адсорбента, другое адсорбцию в микропорах адсорбента с развитой пористостью – промышленного адсорбента. Эмпирические коэффициенты W_0 и B уравнения (1.3) определены для огромного количества адсорбентов и не зависят от вида адсорбата и условий опыта. Эмпирические коэффициенты уравнения (1.1), как правило, не известны; они изменяются при переходе от системы к системе и зависят от температуры.

Кроме массы и наличия заряженных фрагментов поверхности, молекулы адсорбатов характеризуются размерами. В молекулярно-кинетической теории оценкой размера молекулы является минимальное расстояние, на которое могут сблизиться две одинаковые молекулы. Его называют *кинетическим диаметром* молекулы. Синонимом этого понятия в адсорбции является *критический диаметр* молекулы. Сведения о кинетических, или критических размерах молекул приведены в специальной литературе по адсорбции.

Если размер некоторых пор адсорбента меньше, чем критический размер молекул адсорбата, то, очевидно, в эти поры эти молекулы проникнуть не смогут и адсорбироваться в них не будут. Отсюда следует важный вывод. Если в некотором адсорбенте присутствуют поры только одного размера, то такой адсорбент будет поглощать молекулы веществ, критические диаметры которых не превысят размер пор. Такой адсорбент называют *однороднопористым* и он обладает свойствами *молекулярного сита*. Эффект разделения веществ, основанный на различиях в размерах адсорбирующихся молекул, носит название *молекулярно-ситового эффекта*.

Приведем примеры. Молекулы азота и кислорода имеют критические размеры соответственно 0,37 и 0,34 нм. Однороднопористый адсорбент, поры которого имеют номинальный диаметр 0,36 нм, способен поглощать кислород и не поглощает азот. Молекулы нормальных и изо-углеводородов парафинового ряда имеют критические размеры 0,49 и 0,56 нм. Однороднопористый адсорбент с размером пор около 0,5 нм будет разделять смесь этих углеводородов. Итак, молекулярно-ситовой эффект является еще одним средством разделения смесей, в состав которых входят вещества с молекулами, различающихся размеров.

В ходе синтеза адсорбентов в их структуре возникают поры, размеры которых превышают верхнюю границу (1-1,5 нм) размера микропор. Образование таких пор рассматривают как положительный фактор, так как поры значительного размера облегчают миграцию адсорбирующихся молекул внутри структуры адсорбентов. Их называют *транспортными порами*. Выделяют две разновидности транспортных пор: *мезопоры* и *макропоры*. Условной границей, разделяющей их, считают 100-200 нм. Существование границы связано с тем, что в мезопорах, в отличие от макропор, возможно протекание *капиллярной конденсации*. Мы не будем рассматривать это интересное и непростое явление, так как оно происходит в условиях, когда адсорбция в сущности уже завершилась. Отметим, что из-

за сравнительно крупного размера мезо- и макропор, их удельная поверхность невысока и они не способны адсорбировать вещества с небольшой молекулярной массой в количествах, соизмеримых с адсорбцией этих веществ в микропорах. Мезопористые адсорбенты применяют для поглощения высокомолекулярных соединений, полимеров и даже вирусов.

1.2.2. Краткие сведения об адсорбентах

Номенклатура промышленных адсорбентов достаточно велика. Ниже мы приводим данные для трех адсорбентов, которые чаще других используются в промышленной практике: *активных углей, силикагелей и цеолитов*.

Активные угли. Современная технология производства активных углей базируется на разработках германского углехимика Острейко, выполненных в начале 20 в. Уголь получают из углеродсодержащего сырья растительного (древесина, торф, ископаемые угли, скорлупа орехов и др.) или искусственного (полимерные смолы) происхождения. Синтез включает две операции. Первая из них носит название *карбонизации*, вторая – *активации*. На первой стадии в ходе термообработки образуется адсорбент пористой структуры. На второй из образовавшихся пор удаляют аморфный углерод и смолы. Для этого адсорбент подвергают термообработке в газовой среде или обработке химическими реагентами. Частицы пористого углерода дробят и используют в виде порошкообразного угля. Для получения гранулированного адсорбента угольный порошок смешивают со связующим веществом – каменноугольной смолой, формуют и сушат. Диаметр гранул активных углей в зависимости от направления использования лежит в интервале 1-5 мм.

Активный уголь широко применяют в пищевой промышленности, при очистке питьевой воды, в газоочистке, в медицине и фармацевтике, в технологических процессах. В последние годы его стали использовать для рекультивации пахотных земель. Те направления применения активных углей, которые будут рассмотрены ниже, относятся к водоподготовке- и газоочистке. На их долю приходится от 15 до 40 % от общего объема производимых активных углей.

Структуру активных углей называют *турбостратной* – закрученной. В ее основе лежит графитовая структура, в которой плоские слои шестичленных углеродных колец сдвинуты и повернуты относительно друг друга. Структуру активного угля часто уподобляют «пучку мятых лент» или «клочку мятой бумаги». Модели этих структур изображены на рис.1.3.

Пористая структура активных углей содержит все три разновидности пор: микро-, мезо- и макро-. Микропоры трубчатой и щелевидной конфигураций сосредоточены в виде зон микропористости размером 10-60 нм. Между зонами проходят мезо- и макропоры. Количество пор каждого типа зависит от марки угля и в виде удельной характеристики (например, «объем микропор», см³/г) приведено в специальных справочниках. В них же указаны параметры уравнений ТОЗМ: W_0 и B .

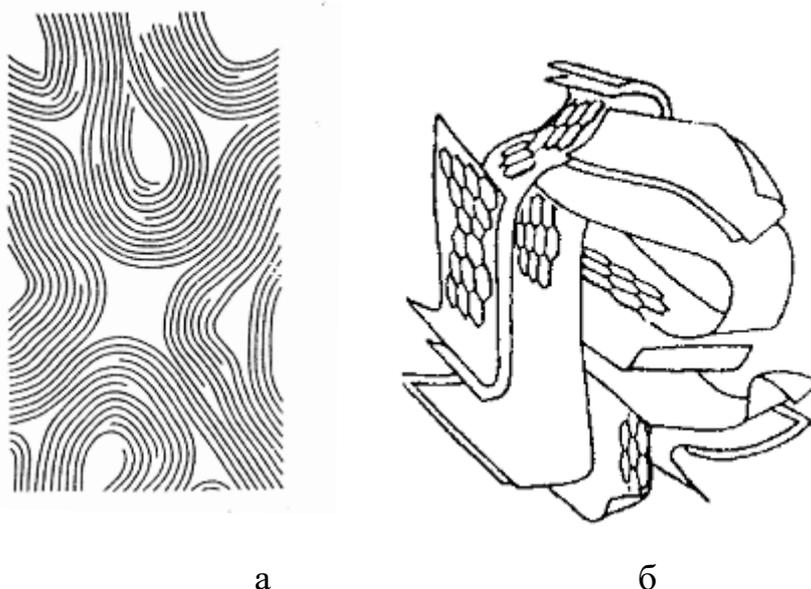


Рис.1.3. Модели структур активного угля: а – «пучок мятых лент» (поперечное сечение), б – «комоч мятой бумаги»

На поверхности активных углей обнаружено большое количество функциональных групп: фенольная, карбонильная, карбоксильная, эфирная, энольная, лактоновая. В состав шестичленных колец часто входят гетероатомы: азот, сера. Эти особенности поверхности активных углей часто определяют их ионообменную и каталитическую активность. Но в адсорбционных приложениях активный уголь обычно рассматривают как аполлярный материал, способный только к дисперсионному взаимодействию с молекулами адсорбатов.

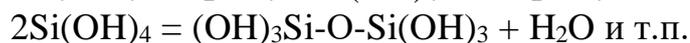
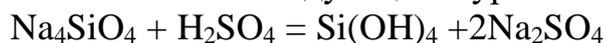
Для качественной оценки характера поверхности мы будем использовать данные об адсорбции трех молекул: этана, этилена и пропана. Этан и пропан - аполлярные молекулы. Этилен имеет двойную связь и, следовательно, содержит π -электроны, но при адсорбции на активном угле эта особенность молекулы этилена не проявляется и вещества адсорбируются в порядке возрастания молекулярной массы: этилен < этан < пропан. Этот тест и является свидетельством слабой склонности углей к специфическим взаимодействиям.

В последние годы осуществлен промышленный выпуск молекулярно-ситовых активных углей. Они имеют однородно пористую структуру с порами условного размера 0,4 и 0,5 нм. Таким образом, очистку и разделение сред на активных углях возможно осуществить по двум особенностям молекул адсорбтивов: на основании различий в массе и в размерах.

В наименованиях торговых марок активных углей, в отличие от наименований других промышленных адсорбентов, упорядоченность отсутствует. Иногда их называют по области применения, например, AP – активный рекуперационный. Иногда по типу использованного сырья и методу получения, например, СКТ – торфяной сульфидно-калиевой

активации. Иногда по веществу – активатору. Иногда название угля содержит аббревиатуру, соответствующую фамилии, имени и отчеству автора. В каталогах угли расположены по типу очищаемой среды (угли для очистки газовых сред, угли для очистки жидких сред) и по назначению. Внутри этих разделов угли ранжированы по форме частиц: гранулированные, дробленые, порошкообразные. Описание каждой марки угля содержит указания на предпочтительную область применения и техническую характеристику, в которую, в числе прочих важных сведений, входят данные о содержании пор каждой группы и коэффициентах уравнений ТОЗМ. Эти коэффициенты определены по стандартному веществу – бензолу.

Силикагели. Синтез адсорбентов этого типа впервые был осуществлен в 20-х г.г. 20 в. американским химиком Люисом. Силикагель получают при взаимодействии солей поликремниевых кислот с минеральными кислотами. В ходе синтеза образуется аморфный гидратированный кремнезем, последующие превращения которого идут с отщеплением воды по механизму поликонденсации. Процесс поликонденсации приводит к образованию частиц коллоидных размеров – глобул. Слипшиеся глобулы формируют в минеральном масле в гранулы. Первые стадии этого процесса схематично могут быть описаны следующими уравнениями:



Размеры глобул (2-30 нм) определяются условиями синтеза и в свою очередь задают характер пористой гранулы структуры адсорбента. На рис.1.4 приведены модели двух глобулярных структур, отвечающих мелкопористому (рис.1.4 а) и крупнопористому (рис.1.4 б) силикагелям.

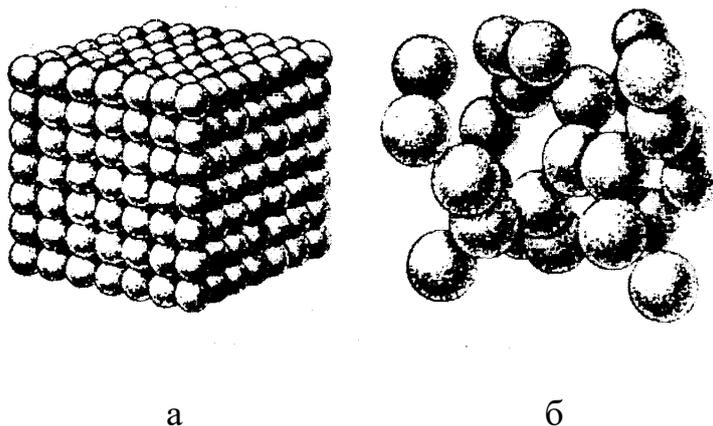


Рис.1.4. Модели глобулярной структуры мелкопористого (а) и крупнопористого (б) силикагелей.

Обычную для адсорбции классификацию пор по размерам (микро-, мезо-, макро-) для силикагелей не используют. Ее непригодность видна даже из схематичных изображений, приведенных на рис.1.4. В силикагелях нет других пор, кроме пространств переменного размера между глобулами,

размеры которых определяют размеры пространств. По величине глобул силикагели подразделяют на мелко-, средне- и крупнопористые.

Поверхность глобул, обращенная внутрь межглобулярного пространства, содержит кислые гидроксилы: $-OH^+$. Модель поверхности силикагеля может быть представлена схемой, приведенной на рис. 1.5.

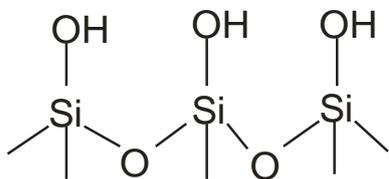


Рис.1.5. Модель поверхности силикагеля.

Поверхность силикагеля, таким образом, несет положительный заряд и способна к специфическим (электростатическим) взаимодействиям. В триаде этан, этилен и пропан отрицательный заряд имеется только у этилена, и молекулы этого вещества адсорбируются на силикагеле лучше, чем аполярные молекулы этана, но хуже чем пропана. Ряд адсорбируемости для силикагеля имеет вид: этан < этилен < пропан.

Силикагель используют для осушки газов, очистки минеральных масел и как носитель катализаторов. Для нас главной областью его применения будет являться осушка – удаление паров воды из газов.

Хорошие уравнения для описания равновесной адсорбции воды на силикагелях отсутствуют и в технологических расчетах используется прямая экспериментальная информация. Пример ее приведен на рис.1.6., на котором представлены изотермы адсорбции воды на двух образцах силикагелей.

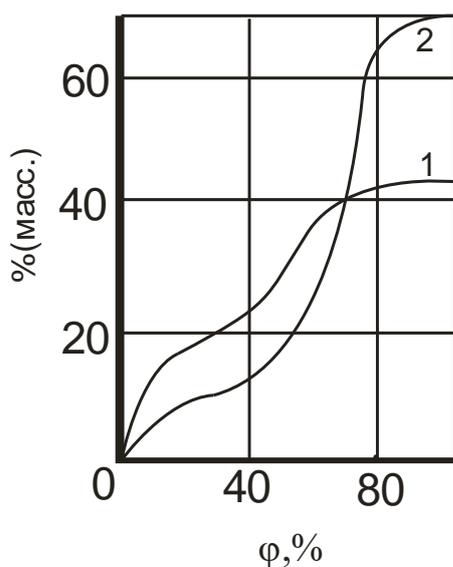


Рис.1.6. Изотермы адсорбции воды на мелкопористом (2) и среднепористом (1) силикагелях при 20 °С.

Изотермы, приведенные на рисунке, имеют неленгмюровский характер, что связано с протеканием в порах силикагеля капиллярной конденсации.

Промышленные марки силикагелей обозначают комбинацией из четырех букв. Вторая буква слева всегда С, что означает силикагель. Первая литера говорит о размере частиц силикагеля: К – крупный, М – мелкий, Ш – шихта (смесь крупного и мелкого) Третья буква характеризует пористую структуру адсорбента: М – мелкопористый, С – среднепористый, К – крупнопористый. Четвертую букву в наименовании силикагеля часто пропускают, но, если она есть, то ею обозначена форму частиц адсорбента. Итак, КСМГ означает крупный силикагель мелкопористый гранулированный, а ШСК – шихта силикагель крупнопористый.

Цеолиты. Цеолиты встречаются в природе и известны очень давно. Промышленный синтез цеолитов был осуществлен в конце 40-х г.г. 20 в. Он связан с именем английского физико-химика Баррера.

Цеолиты – химические соединения. Они представляют собой алюмосиликаты ионов щелочных и щелочноземельных металлов. Химическая формула натриевого цеолита записывается так:



Мольное отношение оксида натрия к оксиду алюминия в цеолите всегда равно единице. Отношение оксида кремния к оксиду алюминия (m) носит название кремнеземового модуля и может изменяться в очень широких пределах. Значение этого модуля определяет кристаллографический тип цеолита и многие его свойства. В адсорбции используют цеолиты с низким значением кремнеземового модуля. Оно определяет сравнительно высокую концентрацию ионов Na^+ , которые являются преимущественным местом сорбции в структуре цеолитов. На рис. 1.7. представлена модель структуры одного из цеолитов – адсорбентов.

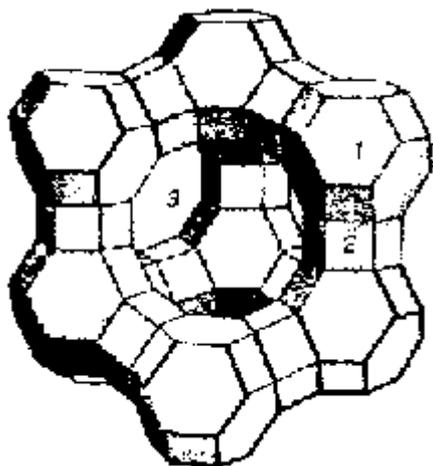


Рис.1.7. Модель структуры цеолита типа X.

Как видно из рисунка, цеолиты имеют жесткую упорядоченную трехмерную решетку. Ее образует чередование атомов алюминия и кремния, соединенных друг с другом кислородными мостиками. Главным структурообразующим элементом решетки являются кубооктаэдры 1, в вершинах которого расположены кремний или алюминий. Ребра кубооктаэдров и призм 2 – это условные изображения связей, соединяющих атомы отдельных кубооктаэдров. Составленная из кубооктаэдров решетка цеолита ажурна. В ней находятся полости 3, которые в исходном цеолите заполнены водой. После нагрева цеолита и удаления воды полости освобождаются и становятся пригодными для адсорбции многих молекул.

В полостях и «окнах» цеолитов находятся положительно заряженные ионы натрия, которые компенсируют в целом отрицательный заряд решетки. Они обладают подвижностью и могут быть замещены ионами других металлов. Натрий и замещающие его ионы называют *обменными катионами* цеолита.

Диаметр полостей цеолитов и «окон», соединяющих полости, специфичны для цеолита каждого типа. (Они, следовательно, зависят от значения кремнеземового модуля). В цеолите типа X, модель структуры которого приведена на рис. 1.7., полости и «окна» имеют диаметр соответственно 1,1 и 0,9 нм. Кристаллы цеолитов – типичные микропористые и, более того, однородно пористые адсорбенты – молекулярные сита.

Сырьем для получения натриевых цеолитов служат алюминат натрия, силикат- глыба и вода. Смесь компонентов гомогенизируют и выдерживают в автоклаве при температурах, близких к 100 °С. Из реакционной смеси с течением времени кристаллизуются и формируются кристаллы цеолита. Их отделяют от маточного раствора, смешивают со связующим (глиной) и формируют в гранулы размером 1-5 мм. Гранулы прокалывают для придания глине прочностных свойств.

Зазоры между частицами глины и кристаллами цеолита образуют транспортные поры: мезо- и макро-. В технике получения и использования цеолитов по отношению к ним применяется специальный термин - *вторичные* поры. *Первичными* же считают микропоры, входящие в структуру самого цеолита. Вторичные поры, как правило, оказывают пренебрежимо малое влияние на адсорбционные, в том числе молекулярно-ситовые, свойства цеолитов.

Центром сорбции в цеолитах, как уже говорилось, является ионы натрия и другие обменные катионы. Молекулы адсорбатов взаимодействуют с ним по неспецифическому механизму, если они аполярны, или смешанному неспецифическому – специфическому, если они заряжены. В триаде этилен, этан, пропан проявляются оба вида взаимодействий: пропан адсорбируется лучше этана, потому что больше его молекулярный вес, а этилен адсорбируется лучше и этана, и даже пропана, потому что он имеет π-

электроны, взаимодействующие с положительно заряженным ионом натрия. Ряд адсорбируемости будет таким: этан < пропан < этилен.

Кроме катион-электронного взаимодействия при адсорбции на цеолитах проявляются катион-дипольное и катион-квадрупольное взаимодействия. Первое из этих двух взаимодействий присуще, например, воде и цеолиты являются наилучшим веществом – осушителем. Квадрупольный момент в известном приближении можно рассматривать как элемент топографии поверхности молекул, который проявляется в наличии на участках поверхности электрических зарядов. Хорошим наглядным представлением о квадруполе дает наличие двух антипараллельных диполей в одной молекуле. Антипараллельными называют такие диполи, которые расположены друг рядом с другом и параллельно друг с другом, но на концах которых находятся разные заряды. (Диполи – вещества, обладающие дипольным моментом, не имеют момента квадрупольного). Квадруполями являются молекулы диоксида углерода и азота и эти вещества, слабо адсорбирующиеся на всех других адсорбентах, цеолитами поглощаются как адсорбаты со средней адсорбируемостью.

Обычно цеолиты синтезируют в натриевой форме. Но натрий, как указывалось, в ходе ионного обмена может быть замещен на ион любого элемента первой и второй групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Обмен идет в соответствии с обычными правилами электронейтральности. (Например, два иона Na^+ замещаются на один ион Ca^{2+}). Замещение натрия другими ионами не приводит к изменению кристаллографического типа цеолита, но из-за различий в размерах и числе катионов происходит изменение молекулярно-ситовых свойств цеолитов. Цеолиты, таким образом, способны разделять смеси молекул по различиям в их массе, распределению зарядов и размерам.

Для описания адсорбции на цеолитах применяют уравнения ТОЗМ. Параметры уравнений W_0 , B и β приведены в специальной литературе. Коэффициент аффинности (β) из-за проявления специфических сил, не учитываемых в отношении парадоксов, рассчитывают только для аполярных веществ. Для полярных и квадрупольных веществ используют экспериментальные значения коэффициентов аффинности. Стандартным веществом часто является азот.

При адсорбции, как правило, применяют цеолиты трех кристаллографических типов: А, X и М. Они различаются в первую очередь значением кремнеземового модуля, средние значения которого равны: $m_A = 2$, $m_X = 2.5$, $m_M = 9-10$. В натриевом цеолите А диаметр входных окон, ведущих во внутренние полости, составляет 0,4 нм, в цеолите X – 0,8–0,9 нм, в цеолите М ~ 0,6 нм. Цеолиты А и X, благодаря низкому значению кремнеземового модуля, содержат сравнительно большое количество обменных катионов и поэтому они хорошие адсорбенты. Цеолит М с высоким значением модуля – менее эффективный адсорбент, но он кислотостоек.

Российская система классификации цеолитов содержит два элемента: тип обменного катиона и кристаллографический тип цеолита: NaA – натриевый цеолит типа А. Западная система также содержит два элемента: диаметр входных окон (в Å, ангстремах) и кристаллографический тип. Например: 4А – цеолит типа А с диаметром входных окон 0,4 нм. В табл.1.1. перечислены самые распространенные типы цеолитов и указаны базовые области их применения.

На примере трех адсорбентов (углей, силикагелей и цеолитов) обсудим первичные принципы выбора типа адсорбента для реализации некоторого конкретного процесса. Пусть мы имеем смесь двух молекул А и В, которые отличаются одним из указанных выше свойств: молекулярной массой, зарядом поверхности молекулы или ее размером. Уже при постановке задачи известно, какое вещество нужно получить в чистом виде, а какое удалить. Для определенности будем считать, что удалению подлежит вещество А. Следовательно, из совокупности свойств, характеризующих компоненты

Таблица 1.1

Типы и области применения цеолитов

Классификация РФ	Классификация США	Основные области применения
NaA	4А	Осушка газов и жидкостей
KA	3А	Осушка диоксида углерода, аммиака, спиртов, пирогаза
CaA	5А	Процессы разделения в нефтепереработке и нефтехимии
NaX	13X	Осушка и очистка газов, разделение газов
NaM	Зеолон	Осушка кислых газов

смеси, нужно выбрать такое свойство, которое обеспечивает более высокую адсорбируемость вещества А в сравнении с веществом В. Далее нужно подобрать адсорбент, в котором это свойство способно реализовываться в наибольшей степени. Подбор адсорбента облегчит табл.1.2., в которой суммированы приведенные выше свойства отдельных адсорбентов. Знак + в этой таблице означает, что данный адсорбент применяется для разделения смеси по рассматриваемому типу взаимодействия. Знак – означает, что способность к разделению по этому свойству отсутствует. Знак +? Означает, что способность к разделению имеется, но не используется из-за наличия более эффективных или дешевых адсорбентов.

Таблица 1.2.

Резюме свойств адсорбентов

Адсорбент	Дисперсионные взаимодействия	Специфические электростатические взаимодействия	Специфические квадрупольные взаимодействия	Способность к ситовому разделению
Активные угли	+	-	-	+
Силикагели	+?	+	-	-
Цеолиты	+?	+	+	+

В столбце «Дисперсионные взаимодействия» знак + (без вопроса) стоит только у активных углей. Все адсорбенты способны к дисперсионным взаимодействиям с адсорбатами, но, если разделение или очистка осуществляются по дисперсионному механизму, то в качестве адсорбента инженер - практик будет использовать угли. Они проще в применении и часто дешевле. В разделе «Способность к ситовому разделению» у углей стоит знак +, хотя только немногие угли проявляют способность к молекулярно-ситовому разделению.

Приведем примеры. Смесь ацетон-азот, требуется очистить азот (поглотить ацетон). В качестве адсорбента следует использовать активный уголь, так как различия в молекулярных массах (и, следовательно, в дисперсионных взаимодействиях) у ацетона и азота огромны.

Вода – воздух, требуется удалить воду, т.е. осушить воздух. Адсорбентом будут силикагель или цеолит. Адсорбция воды идет по специфическому механизму.

Вода – этиловый спирт. Для поглощения воды применяют один из типов цеолита. Цеолит по специфическому механизму поглощает воду, а выбранный тип цеолита обеспечивает недоступность внутреннего объема адсорбента для сравнительно крупных молекул спирта.

Азот – кислород, требуется получить кислород. Молекула азота – сравнительно сильный квадруполь, кислорода – слабый. Адсорбент – цеолит, способный разделять вещества по различиям в квадрупольных моментах.

Бутан – изо-бутан. Разделение осуществляют на цеолитах с таким размером пор, который не допускает проникновения в полости сравнительно крупных молекул изо-бутана.

Таковы принципы предварительного выбора адсорбента. Окончательный выбор осуществляют на основе рассмотрения более широкого круга свойств и вопросов.

1.2.3. Некоторые характеристики зернистого слоя

Адсорбенты обычно используют в виде зернистого слоя. Самые важные его характеристики таковы: *порозность, эквивалентный диаметр прохода, насыпная плотность.*

Порозность (ε) – доля свободного объема в зернистом слое, величина безразмерная. Ее значение обычно составляет $\varepsilon = 0,4-0,5$. Это очень

устойчивая характеристика неподвижного зернистого слоя, значение которой не зависит от того, используется ли адсорбент, катализатор или инертный материал. Оно слабо зависит от формы гранул (частиц) и, если отношение диаметра аппарата в 20 раз и более превышает диаметр гранул, то не зависит от диаметра гранул и аппарата. Единственная особенность зернистого слоя, которая оказывает сильное влияние на значение порозности, - это его моно- или, наоборот, полидисперсность. Порозность зернистого слоя, составленного из частиц разного размера, заметно ниже, чем слоя из одинаковых частиц. Она уменьшается из-за того, что мелкие частица располагаются в пространстве между частицами крупными.

Свежезагруженный слой адсорбента обычно состоит из одинаковых гранул. По мере эксплуатации гранулы истираются, дробятся. Слой становится полидисперсным: порозность уменьшается, а гидравлическое сопротивление аппарата возрастает. Иногда это служит главной причиной обновления адсорбента в аппарате.

Эквивалентный диаметр прохода (d_e , м) – линейная характеристика свободного объема, зависящая от диаметра образующих его гранул. Эквивалентный диаметр прохода определяет скорость потока в пространстве между гранулами. По определению:

$$d_e = 4\varepsilon / [f_s(1 - \varepsilon)], \quad (1.5.)$$

где f_s – удельная внешняя поверхность гранул в зернистом слое, $\text{м}^2/\text{м}^3$. Для шарообразных гранул: $d_e = 2\varepsilon d/3(1 - \varepsilon)$, где d – диаметр гранул.

Насыпная плотность ($\rho_{ад}$, $\text{г}/\text{см}^3$) – масса адсорбента в единице объема зернистого слоя. Из-за наличия пористости внутри гранул и порозности самого слоя насыпная плотность адсорбентов невелика и лежит в пределах 0,4 – 0,7 $\text{г}/\text{см}^3$. Насыпная плотность обязательно указывается в документах заводов – изготовителей адсорбентов, сопровождающих поставку. Значения $\rho_{ад}$, принимаемые в расчетах, для углей, силикагелей и цеолитов обычно таковы: 0,45; 0,55; 0,6 $\text{г}/\text{см}^3$.

Расчеты к разделам 1.1 и 1.2

Р.1. Рассчитать теплоту адсорбции этилена на цеолите СаА.

Данные об адсорбции этилена на цеолите СаА были получены экспериментально в виде изотерм адсорбции при 275, 293 и 344 К. Сечения изотерм при $X = \text{const}$ дали зависимости $P = P(T)$, где P и T – равновесные значения давления (мм рт.ст.) и температуры (К), т.е. изостеры адсорбции. Они приведены на рис.1.8. в координатах линейной формы уравнения Клапейрона-Клаузиуса (1.2). Цифры на прямых – значения X (ммоль/г), отвечающие данной изостере.

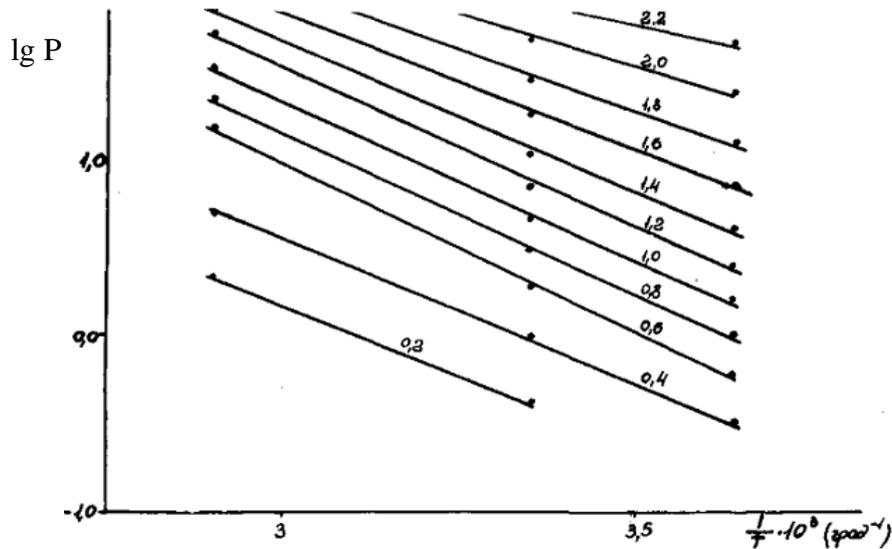


Рис.1.8. Изостеры адсорбции этилена на цеолите CaA

Определим тангенсы углов наклона прямых. Одно из определений, отвечающее $X = 0,4$ ммоль/г, иллюстрировано на рис.1.8 тонкими линиями. Итак, для $X = 0,4$ ммоль/г имеем:

$$\operatorname{tg} \alpha = (1,0 - (-0,25)) / (0,0035 - 0,00275) = - 1670 \text{ К}$$

В соответствии с уравнением (1.2.):

$$\Delta H = 2,3 \operatorname{tg} \alpha R = - 2,3 \cdot 1670 \cdot 8,29 = - 31840 \text{ Дж/моль,}$$

$R = 8,29$ Дж/моль.К – газовая постоянная.

Аналогичным образом определяют изостеры при других значениях X . Как видно из рис.1.8., теплота адсорбции зависит от X , т.е. ее значение связано со степенью заполнения пространства пор. Это признак энергетической неоднородности адсорбента.

Р.2. Рассчитать величину адсорбции ацетона при концентрации его в потоке 2 г/м^3 и температуре 300 К на активном угле AP-B.

Используем уравнение ТОЗМ (1.3.):

$$X = W_{op_a} \cdot \exp[- B(T/\beta)^2 \lg(P_s/P)^2]$$

(Все обозначения приведены в основном тексте).

1. Обоснуем возможность применения уравнения. Для этого сопоставим температуру $T = 300$ К с критической температурой ацетона: $T_{кр} = 505,1$ К. Ацетон в рассматриваемых условиях - пар и использование этого уравнения ТОЗМ допустимо.

2. По уравнению Антуана найдем давление насыщенного пара ацетона:

$$\ln P_s = A - B/(T + C)$$

Согласно справочным данным, коэффициенты уравнения Антуана для ацетона таковы: $A = 16,651$, $B = 2940,5$, $C = -35,9$. Отсюда:

$$\begin{aligned} \ln P_s &= 16,651 - 2940,5/(300 - 35,9) = 5,51 \\ P_s &= 248 \text{ мм рт. ст.} \end{aligned}$$

(Размерность давления заложена в константы уравнения Антуана и указывается в справочниках).

3. Найдем парциальное давление ацетона в газе по уравнению состояния идеальных газов:

$$P = CRT/M,$$

где C – концентрация, г/м^3 , R – газовая постоянная, $0,0623$ (мм рт.ст. м^3)/(К моль), $M = 58$ – молекулярный вес ацетона.

$$P = 2 \cdot 0,0623 \cdot 300/58 = 0,64 \text{ мм рт.ст.}$$

4. Отсюда обратное значение относительного давления:

$$P_s/P = 387,5$$

5. Согласно справочным данным, плотность ацетона при 300 К составляет:

$$\rho_a = 0,75 \text{ г/см}^3$$

По допущениям теории, это же значение плотности характерно для вещества в адсорбированном состоянии.

6. Найдем коэффициент аффинности:

$$\beta = P_{\text{ацетон}}/P_{\text{бензол}}$$

Парахор бензола был рассчитан ранее; он равен $P_{\text{бензол}} = 207,1$. При расчете парахора ацетона учтем наличие в нем трех атомов углерода (инкремент каждого атома 4,4), шести атомов водорода (инкремент 17,1), одного атома кислорода (инкремент 20) и одной двойной связи (инкремент 23,2). Отсюда парахор ацетона:

$$P_{\text{ацетон}} = 3 \cdot 4,4 + 6 \cdot 17,1 + 1 \cdot 20 + 1 \cdot 23,2 = 160,2$$

Коэффициент аффинности:

$$\beta = 160,2/207,1 = 0,772.$$

7. В каталоге «Угли активные» (Черкаскы, 1983) для угля AP-B приведены значения структурных констант: $W_0 = 0,22 \text{ см}^3/\text{г}$ и $B = 0,72 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$

8. Найдем X:

$$X = 0,22 \cdot 0,75 \cdot \exp [- 0,72 \cdot 10^{-6} (300/0,772)^2 \cdot (\lg 387,5)^2] = 0,079 \text{ г/г}$$

Задача в целом решена, но интересно оценить качество решения. Для этого рассчитаем коэффициент распределения (K). Он равен: $K = X/C$. Выразим X (далее он будет обозначаться как X^*) в размерности $[\text{г}/\text{м}^3]$:

$$X^* = X \cdot \rho_{\text{ад}} = 0,079 \cdot 0,5 \cdot 10^6 = 42000 \text{ г}/\text{м}^3,$$

где $0,5 \cdot 10^6$ насыпная плотность угля, $\text{г}/\text{м}^3$. Отсюда K:

$$K = X^*/C = 42000/2 = 21000$$

Это означает, что в одном объеме адсорбента содержится в 20 тысяч (!) раз больше вещества, чем в одном объеме очищаемого газа.

Р.3. В условиях примера Р.2. рассчитать адсорбцию ацетона на цеолите NaX

Плотность адсорбата и давление насыщенного пара были приведены в примере Р.2. Коэффициент аффинности ацетона вычисляем по стандартному веществу азоту, парадор которого равен 71,6. (В молекуле азота два атома азота с инкрементами 12,5 и одна тройная связь с инкрементом 46,6). Отсюда коэффициент аффинности: $\beta = 160,2/71,6 = 2,24$.

Структурные параметры уравнения ТОЗМ для цеолита представлены в книге Н.В.Кельцева (Основы адсорбционной техники, 2-е изд., М., 1984): $W_0 = 0,235 \text{ см}^3/\text{г}$ и $B = 6,55 \cdot 10^{-6} \text{ К}^2$. Подставим значения в уравнение ТОЗМ:

$$X = 0,235 \cdot 0,75 \cdot \exp [- 6,55 \cdot 10^{-6} (300/2,24)^2 (\lg 387,5)^2] = 0,098 \text{ г/г.}$$

Для цеолита характерны более высокие значения X и K, но технолог предпочтет активный уголь, с помощью которого поглощенный ацетон, как будет показано ниже, можно выделить в виде жидкости.

1.3. Кинетика адсорбции

Кинетика адсорбции – раздел физической химии, который изучает закономерности протекания адсорбции во времени.

Считают, что при физической адсорбции скорость взаимодействия молекулы адсорбата с центром адсорбции очень велика и скорость адсорбции, особенно в пористых адсорбентах, определяется диффузией. Обычно рассматривают две составляющие диффузионного процесса: подвод вещества из ядра потока к внешней поверхности гранул адсорбента (или

внешнюю диффузию) и миграцию молекул в пористой структуре адсорбента (или *внутреннюю* диффузию). Как обычно, выделяют лимитирующие стадии процесса переноса. Процесс, в котором определяющей стадией является внешняя диффузия, называют *внешне-диффузионным*, а процесс с определяющей стадией внутренней диффузии - *внутри-диффузионным*. Если коэффициенты переноса в стадиях примерно равны, процесс рассматривают как *смешанно-диффузионный*.

Специфику адсорбции составляет внутри-диффузионный процесс.

1.3.1. Внутри-диффузионная кинетика адсорбции

Экспериментальное изучение кинетики адсорбции обладает внешней простотой. Известны две схемы выполнения этого исследования. Они иллюстрированы рис 1.9. Согласно первой из них (рис.1.9 а) гранулу «чистого» адсорбента помещают в трубочку-«перекладину» Н-образного прибора. В «стоячках» прибора двигаются потоки газа. Левый, например, поток – это смесь газа-носителя и газа-метки, диффузию которого изучают. Правый поток – чистый газ-носитель. Метка диффундирует через гранулу и ее концентрацию измеряют на входе в левый «стоячек» (C_0) и на выходе из правого (C_1). Скорость миграции метки (P) описывают первым законом Фика:

$$P = - DS (dC/dl), \text{ или} \quad (1.6)$$

$$P = D_e S (dX/dl), \quad (1.6a)$$

где D - коэффициент диффузии, выраженный в концентрационных единицах подвижной фазы, D_e - эффективный коэффициент диффузии, выраженный в концентрационных единицах неподвижной фазы, S – площадь гранулы, нормальная к направлению диффузии, l – координата по длине гранулы. Предполагается, что значения C и X равновесны. Заменяя производные конечными разностями, например, $dC/dl = (C_0 - C_1)/L$, где L – длина гранулы, вычисляют D и D_e . Соотношение между ними, очевидно, такое: $D_e = D/(dX/dC)$, или для линейной изотермы:

$$D_e = D/\Gamma \quad (1.7),$$

где Γ – коэффициент Генри. Размерность коэффициентов диффузии – m^2/s .

Недостаток схемы, приведенной на рис.1а, заключается в том, что в опытах, выполненных по этой схеме, в сущности, измеряется коэффициент проницаемости сквозных транспортных пор в грануле. Тупиковые поры, в том числе микропоры, в которых происходит адсорбция, этой методикой не учитываются.

Можно поступить по-другому: прикрепить, например, к коромыслу весов гранулу и поместить ее в поток несорбирующегося газа, содержащего

адсорбтив в концентрации C_0 (см. рис.1.9б) Начнется процесс адсорбции – весы будут фиксировать постепенное увеличение веса гранулы. Оно будет продолжаться до тех пор, пока величина адсорбции не достигнет значения, равновесного концентрации адсорбтива в потоке. Обозначим текущую величину адсорбции через X , равновесную - через X_0 . Тогда отношение $\gamma = X/X_0$ есть степень отработки емкости сорбента, а ее зависимость от времени [$\gamma = \gamma(t)$, где t - время], называемая *кинетической кривой*, - кинетическая характеристика процесса.

Математический аппарат для обработки кинетической кривой и вычисления ее параметра – коэффициента диффузии заимствован из теории теплопроводности. Процесс диффузии в однородное сферическое зерно адсорбента, подобный процессу нагрева (охлаждения) однородной сферической гранулы, при тех начальных условиях, которые были названы в тексте, записывается дифференциальным уравнением, которое носит название второго закона Фика:

$$\partial C/\partial t = D[\partial^2 C/\partial r^2 + (2/r)(\partial C/\partial r)] \quad (1.8.)$$

В этом уравнении: C – концентрация адсорбата в газовой фазе гранулы адсорбента, r – текущий радиус гранулы. Решение (1.8.) при линейной изотерме адсорбции дает следующее интегральное выражение:

$$\gamma = X/X_0 = 1 - (6/\pi^2) \sum (\exp(-n^2 Fo)/n^2), \quad (1.9.)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ - ряд целых натуральных чисел, Fo - критерий Фурье: $Fo = \pi^2 D_e t/R^2$, R , - радиус гранулы. Имеются изящные приемы вычисления D_e из уравнения (1.9) по известным парным значениям γ и t , т.е. из кинетических кривых. Для гранул иных форм, чем сферическая, получены аналогичные соотношения.

Определенные в ходе опытов значения D и D_e не вполне корректны. Они получены в предположении, что изотермы адсорбции линейны. Между тем, они, как правило, выпуклы. Адсорбция всегда идет с выделением тепла. Расчет же коэффициентов осуществляется в предположении, что процесс адсорбции изотермичен. Но самое главное - это непригодность экспериментально измеренных коэффициентов для прямого прогнозирования переноса в других системах и условиях, чем те, которые были использованы в опытах. Чтобы такое прогнозирование оказалось возможным, необходимы модели структуры адсорбентов и модели переноса вещества в них. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

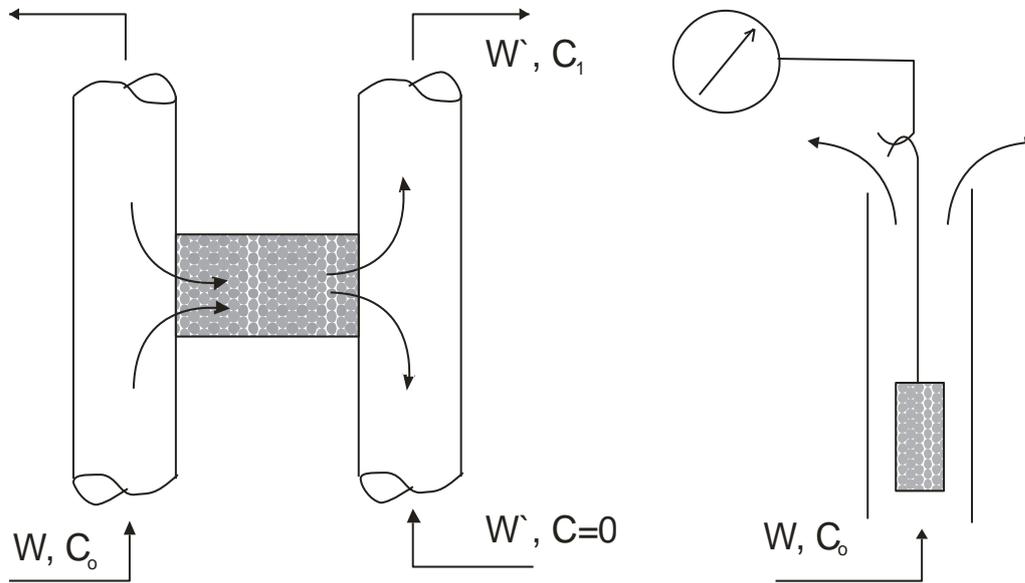


Рис.1.9. Две установки для экспериментального изучения кинетики адсорбции

Промышленный адсорбент содержит поры разного размера. В простейшем случае в рассмотрение следует включить адсорбирующие (микро-) и транспортные поры. Можно принять, что перенос вещества в микропорах характеризуется размером зоны микропористости (для цеолита – радиусом кристаллита), равным r , и эффективным коэффициентом диффузии в микропористости (первичной пористости) – $De1$. Перенос в транспортных порах (во вторичной пористости) характеризуется радиусом гранулы R и коэффициентом диффузии $D2$.

Будем считать, что перенос в первичной пористости – простое явление и не носит составного характера. В этом случае $De1$ – единственная диффузионная характеристика этого вида переноса. Для транспортных пор известны, по меньшей мере, две составляющие: перенос по поверхности этих пор и перенос в их объеме. Это параллельные виды переноса и суммарный коэффициент диффузии записывается следующим образом:

$$D2 = Dv + \Gamma \cdot Des, \quad (1.10)$$

Dv – коэффициент диффузии в объеме вторичных пор, Des – эффективный коэффициент диффузии по поверхности вторичных пор. Перенос в объеме вторичных пор, видимо, происходит по механизму нормальной диффузии,

коэффициенты (D_H) которой широко представлены в литературе. В значения коэффициентов надо внести поправку на порозность гранулы (ε) и извилистость каналов. Доказывается, что

$$D_v = (\varepsilon/K^2)D_H \quad (1.11)$$

Перенос в транспортных порах и в микропорах - последовательные виды переноса и они должны суммироваться через сложение сопротивлений. Строгое определение диффузионного сопротивления отсутствует, но, по здравому смыслу, оно должно быть пропорционально времени пребывания молекул в рассматриваемой среде: t_1 - в адсорбирующих порах и t_2 - в транспортных порах. Для адсорбирующей пористости время пребывания (t_1) пропорционально r^2/De_1 , а для транспортной $t_2 \sim R^2/D_2$. Сложение времен дает оценку общего времени пребывания в двух видах пористости (T):

$$T = t_1 + t_2 \sim R^2/D + r^2/De_1 \quad (1.12).$$

Будем рассматривать общее время пребывания в качестве меры диффузионного сопротивления гранул. Иногда величину, обратно пропорциональную общему времени пребывания, называют кинетическим коэффициентом: $K_k = 1/T$. Его записывают в форме неразложимого комплекса $K_k = (D/R^2)$. Обратим внимание, что уравнение (1.12) и кинетический коэффициент не содержат некоторого «общего» коэффициента диффузии и принципиально не могут его содержать. Это связано с тем, что у исследователя отсутствуют данные об эффективном (кажущемся) размере гранулы с разными видами пористости, в которых протекают последовательные переносы вещества.

1.3.2. Внешне-диффузионная кинетика адсорбции

Подвод вещества из ядра потока к поверхности адсорбента описывают теми же соотношениями, какими описывают любой процесс массообмена на границе «поток-стенка». Уравнения кинетики в некотором огрублении имеют вид:

$$(dX/dt) = \beta_{ex}^* f(C - C_x^*) = \beta_{ex}(C - C_x^*) \quad (1.13.)$$

В этих уравнениях: X - величина адсорбции, $г/м^3$; t - время, $с$; C и C_x^* - текущая концентрации адсорбата в потоке и концентрация, равновесная величине адсорбции на поверхности раздела фаз, $г/м^3$; f - внешняя удельная поверхность гранул, $м^2/м^3$; β_{ex}^* - коэффициент внешней массоотдачи, отнесенный к единице поверхности раздела фаз, $м/с$; β_{ex} - коэффициент внешней массоотдачи, отнесенный к единице объема слоя, $1/с$.

Для вычисления коэффициентов внешней массоотдачи используют критериальные уравнения вида:

$$Nu_e = A Re_e^m Sc^n, \quad (1.14.)$$

где Re_e - модифицированный критерий Рейнольдса, вычисленный по эквивалентному диаметру прохода; Sc - критерий Шмидта и Nu_e - модифицированное число Нуссельдта, вычисленное по эквивалентному диаметру прохода, A , m , n - коэффициенты критериального уравнения, значения которых определяются гидродинамическим режимом в зернистом слое. Граничным значениям гидродинамических режимов в зернистом слое соответствуют следующие значения критерия Рейнольдса: ламинарный режим $Re_e < 2$, переходной режим $2 < Re_e < 30$ и турбулентный режим, который реализуется при значениях критерия Рейнольдса более высоких, чем 30.

Информация, относящаяся к уравнениям (1.13.) и (1.14.), широко представлена в литературе по химической инженерии.

1.3.3. Смешанно-диффузионная кинетика адсорбции

Уравнение кинетики смешанно-диффузионного процесса часто записывают так:

$$(dX/dt) = \beta_o(C - C^*), \quad (1.15)$$

где β_o - общий коэффициент массопередачи, C^* - концентрация адсорбата в потоке, равновесная средней концентрации его в адсорбенте. Смысл прочих параметров уравнения (1.15.) и их размерности см. в уравнении (1.13.).

Считают, что общий коэффициент массопередачи есть величина, обратная общему сопротивлению в системе, которое складывается из сопротивления внешней массоотдачи и сопротивления внутренней массоотдачи. Для адсорбции правило аддитивности сопротивлений не доказано, но на практике оно часто используется. Иногда в число сопротивлений включают сопротивление, эквивалентное продольным квазидиффузионным эффектам. Так называют факторы, понижающие эффективность массообмена из-за неидеальной структуры потока в зернистом слое адсорбента. Запишем уравнение аддитивности сопротивлений:

$$(1/\beta_o) = (1/\beta_{ex}) + (1/\beta_{in}) + (1/\beta_d), \quad (1.16.)$$

где β_{in} - кажущийся коэффициент внутренней массоотдачи, β_d - коэффициент массоотдачи, эквивалентный продольно-диффузионным эффектам. Размерности всех коэффициентов уравнения (1.16.) - $1/c$.

Очень часто адсорбционный процесс длится долго. Доказывается, что при больших временах ($Fo = 1$ и более), когда всеми слагаемыми уравнения (1.9), кроме первого, можно пренебречь, общее время пребывания адсорбата в грануле и коэффициент внутренней массоотдачи связаны примерным

соотношением, которое носит название уравнения Глюкауфа. В нашей записи, ориентированной на использование уравнения (1.12.), оно имеет вид:

$$\beta_{in} = 15 / T = 15(D/R^2) \quad (1.17.).$$

Это соотношение позволяет оценить второе слагаемое уравнения (1.16).

При «ленгмюровской» изотерме адсорбции, как показали Тодес и Биксон, для сопротивления, обусловленного продольно диффузионными эффектами, справедливо следующее уравнение:

$$(1/\beta_d) = D^*/W^2, \quad (1.18.)$$

где W – скорость потока, D^* - коэффициент продольной диффузии, вычисляемый по справочным данным и значениям критериев Рейнольдса и Шмидта (см. в примере Р.4).

Приведенный выше материал позволяет рассчитать параметры, характеризующие кинетику адсорбции. Но качество этого расчета трудно признать удовлетворительным. Кинетика адсорбции – слабо разработанная область теории адсорбции. Поэтому расчетные значения коэффициентов диффузии, массоотдачи и массопередачи в ней часто рассматривают в качестве оценочных параметров и, если необходимо, уточняют их в специальных технологических экспериментах.

Расчеты к разделу 1.3.

Р.4.. Определить общий коэффициент массопередачи при адсорбции воды гранулированным цеолитом NaA из потока метана. Адсорбция происходит при 25 С и давлении 6 МПа, скорость потока в слое цеолита составляет 0,2 м/с. Гранулы адсорбента имеют шарообразную форму; их диаметр составляет 3 мм. Содержание воды в метане $3,3 \cdot 10^{-2}$ кг/м³.

1.В справочниках приведены значения физических свойств метана при 25 °С и 6 МПа:

- плотность $\rho = 43,4$ кг/м³;
- вязкость $\mu = 1,3 \cdot 10^{-5}$ кг/(с.м);
- коэффициент нормальной диффузии $D_n = 4,9 \cdot 10^{-7}$ м²/с.

2.По уравнению ТОЗМ, приведенному в разделе 1.2., рассчитаем величину адсорбции воды при 25 С и $C = 3,3 \cdot 10^{-2}$ кг/м³. Ради экономии, расчет не приводится. Результат его таков: $X_0 = 1,3 \cdot 10^2$ кг/м³

3.Определим эквивалентный диаметр сферических гранул цеолита: $d_e = (2\epsilon d)/[3(1 - \epsilon)] = (2 \cdot 0,4 \cdot 3)/[3(1 - 0,4)] = 0,67$ мм.

4.Критерий Рейнольдса и гидродинамический режим в зернистом слое адсорбента. Критерий Рейнольдса равен:

$$Re_e = (W d_e \rho) / \mu = 0,2 \cdot 0,67 \cdot 10^{-3} \cdot 43,4 / 1,3 \cdot 10^{-5} = 470.$$

Согласно данным монографии М.Э.Аэрова и О.М.Тодеса (Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым

слоем, Л., «Химия». 1968), граничное значение критерия Рейнольдса для турбулентной области в зернистом слое равно 30. Процесс протекает в турбулентном режиме, для которого коэффициенты уравнения (1.14) таковы: $A = 0,395$, $m = 0,64$, $n = 0,333$.

5. Критерии Шмидта и Нуссельдта.

$$Sc = \mu / (\rho D_n) = 1,3 \cdot 10^{-5} / (43,4 \cdot 4,9 \cdot 10^{-7}) = 0,64.$$

$$Nu = A Re^m Sc^n = 0,395 \cdot 870^{0,64} \cdot 0,64^{0,33} = 37,4.$$

6. Определим коэффициент внешней массоотдачи:

$$\beta_{ex}^* = Nu \cdot D_n / d_e = 37,4 \cdot 4,9 \cdot 10^{-7} / 1,3 \cdot 10^{-3} = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ м/с.}$$

Удельная внешняя поверхность гранул составляет: $f = 6/d = 6/3 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Отсюда коэффициент внешней массоотдачи, отнесенный к единице объема слоя, равен:

$$\beta_{ex} = \beta_{ex}^* f = 1,41 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^3 = 28,2 \text{ 1/с.}$$

7. Определим по уравнению (1.12) коэффициент диффузии в объеме транспортных пор гранулы адсорбента:

$$D_{v2} = (\varepsilon / K_i^2) D_n = (0,5 / 1,5^2) \cdot 4,9 \cdot 10^{-7} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с.}$$

8. Информация о диффузии по поверхности транспортных пор отсутствует. Можно считать, что приведенное выше значение есть минимальная оценка коэффициента диффузии в транспортных порах: $D_2 > D_{v2}$. Отсюда время пребывания молекул воды в транспортной пористости не превышает $t_2 = R^2 / D_2 = ((1,5 \cdot 10^{-3})^2 / (1,1 \cdot 10^{-7})) = 20 \text{ с.}$

9. В монографии Д.П. Тимофеева Кинетика адсорбции М., 1962 приведено значение эффективного коэффициента диффузии воды в кристаллах цеолита NaA: $D_{e1} = 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Отсюда время пребывания в адсорбирующих порах (в первичной пористости) равно:

$$t_1 = r^2 / D_{e1} \Gamma = (1,5 \cdot 10^{-6})^2 / ((0,6 \cdot 10^{-10}) \cdot 3,9 \cdot 10^3) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$$

Здесь: $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ – радиус частиц кристаллита. Считают, что в случае нелинейных изотерм адсорбции, к которым относится изотерма адсорбции воды на цеолите, возможна приближенная замена Γ на $K = X/C_0 = 3,9 \cdot 10^3$.

10. Общее время пребывания молекул адсорбата в грануле цеолита:

$$T = t_1 + t_2 = 1 \cdot 10^{-5} + 20 = 20 \text{ с.}$$

Лимитирующим сопротивлением в рассмотренном примере является сопротивление транспортных пор.

11. Найдем β_{in} по уравнению (1.17.):

$$\beta_{in} = 15/T = 15/20 = 0,75 \text{ 1/с.}$$

12. Найдем диффузионный критерий Пекле (Pe). Для его определения используем диаграмму, приведенную на стр. 229 монографии М.Э. Аэрова и О.М. Годеса. Согласно этой диаграмме, при $Re = 470$ и $Sc = 0,64$ критерий $Pe = 2$.

13. Определим коэффициент продольной диффузии:

$$D^* = W d_e / Pe = 0,2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3} / 2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с.}$$

14. Определим коэффициент массоотдачи, отвечающий продольной диффузии:

$$\beta_d = W^2 / D^* = 0,2^2 / (1,3 \cdot 10^{-4}) = 308 \text{ 1/с.}$$

15. Рассчитаем сумму диффузионных сопротивлений и найдем коэффициент массопередачи:

$$(1/\beta_o) = (1/\beta_{ex}) + (1/\beta_{in}) + (1/\beta_d) = (1/28,2) + (1/0,75) + 1/308 = 1,3 \text{ с},$$

$$\beta_o = 0,75 \text{ с}^{-1}$$

Процесс адсорбции в рассмотренном нами случае лимитируется внутренней диффузией, которая в свою очередь определяется диффузией в транспортных порах цеолита.

1.4. Конвективный тепло-массообмен в неподвижном зернистом слое

1.4.1. Объекты рассмотрения

Как правило, адсорбционные процессы проводят, пропуская поток через слой неподвижного зернистого адсорбента. При контактировании потока с зернами происходит адсорбция примесей и очистка потока. Это конвективный массообмен в неподвижном зернистом слое. Адсорбция сопровождается выделением тепла. Иногда оно невелико и можно считать, что массообмен протекает в изотермических условиях. В большинстве случаев выделение тепла значительно и адсорбцию следует рассматривать как совмещенный тепло-массообмен в зернистом слое.

В ходе адсорбции происходит насыщение адсорбента примесями и он постепенно утрачивает свою очистительную способность. Ее восстанавливают, пропуская через слой поток нагретого газа. Это тоже процесс конвективного тепло-массообмена: нагрева адсорбента и десорбции примеси. И наконец, нагретый адсорбент перед повторным использованием охлаждают потоком холодного чистого газа. Это процесс теплообмена. Таким образом, тепло- и массообмен в неподвижном зернистом слое – суть многих технологических адсорбционных процессов.

Конвективный тепло- массообмен в зернистом слое часто называют *динамикой* (динамикой адсорбции, динамикой нагрева, охлаждения и т.п.). Это самый распространенный вариант осуществления адсорбционных процессов. Мы увидим, что содержание тепло-массообмена в зернистом слое составляют перемещения температурных и концентрационных *фронтов (волн)*. Поэтому динамику процессов переноса в зернистом слое часто называют *фронтальной динамикой*.

Объектом рассмотрения будет являться цилиндрический аппарат (адсорбер), в котором находятся гранулы адсорбента. Начало координат $x = 0$ поместим в плоскости ввода потока. Начальным условием будет отвечать адсорбент, равномерно насыщенный адсорбатам. (Частным случаем равномерной насыщенности является слой, не содержащий адсорбат). В тепловых задачах начальному условию обычно отвечает слой с постоянной температурой.

В некоторый момент времени $t = 0$ в слой с расходом W начинает поступать поток, который содержит адсорбат в иной концентрации, чем слой, или имеет температуру, отличающуюся от температуры слоя. Начинаются процессы тепло-массообмена. Будем считать, что концентрация адсорбата в

поступающем потоке и его температура не изменяются в течение всего периода пропускания. Концентрация и (или) температура в слое и на выходе из него изменяются из-за протекания массообменных и(или) теплообменных процессов. Определение закономерностей их протекания и составляет основную задачу динамики адсорбции.

Методом решения задач динамики тепло-массообмена является математическое моделирование. Структура моделей и вид уравнений баланса обосновываются в курсах математической физики. Уравнения равновесия и кинетики задает технолог. Решения моделей редко имеют аналитическую форму. Обычно результаты получают в численном виде. Они могут использоваться непосредственно или в виде «сверток» в некоторые приближенные соотношения.

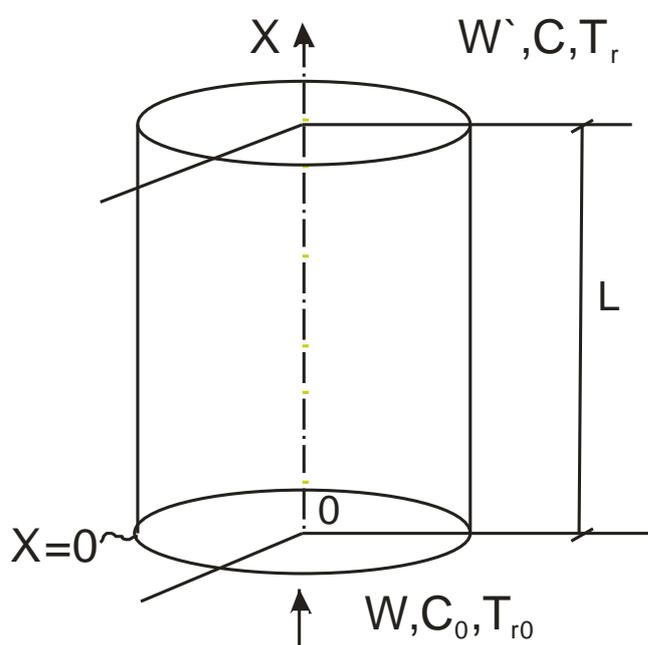


Рис.1.10. Зернистый слой – объект рассмотрения.

Такая процедура решения задач по тепло-массообмену в зернистом слое связана с большими затратами времени и труда. Поэтому, наряду с ней, существуют некоторые приближенные приемы. Они вытекают из математических моделей, хотя и являются их сильным упрощением. Эти приближенные приемы полезны, когда решается принципиальный вопрос: возможен или нет некоторый процесс очистки или разделения? Он позволяет затем, по мере получения положительных предварительных оценок, переходят к решениям повышенного уровня сложности.

1.4.2. Нагрев (охлаждение) зернистого слоя и динамика изотермической адсорбции при линейной изотерме адсорбции

Эти две задачи можно рассматривать одновременно, так как в математическом отношении они очень схожи.

Математическая модель конвективного нагрева (охлаждения) зернистого слоя имеет вид:

$$Wh(\partial T_g/\partial x) + H(\partial T_a/\partial t) + h(\partial T_g/\partial t) = 0$$

$$\partial T_a/\partial t = \alpha(T_g - T_g^*) \quad (M.1)$$

$$T_g^* = T_a$$

Начальные условия:

$$t = 0, 0 < x < L; T_g = T_a = T_n$$

Граничные условия:

$$t > 0, x = 0; \text{нагрев } T_g > T_n = T_o; \text{охлаждение } T_g < T_n = T_o.$$

В этих уравнениях: W – скорость потока, h – теплоемкость потока, H – теплоемкость гранул твердого тела (адсорбента), α – коэффициент температуропроводности, L – длина слоя, T_g – текущая температура потока, T_a – текущая температура твердого тела, T_g^* – температура потока, равновесная текущей температуре твердого тела, T_n – начальная температура в слое, T_o – температура потока, поступающего в слой, x – координата длины слоя, t – время.

Первое уравнение системы (M.1) – уравнение скоростей изменения теплосодержания (тепловой баланс) в фазах системы. Оно записано с некоторыми упрощениями, основные из которых – это пренебрежение продольной теплопроводностью в слое и потерями тепла в окружающую среду. Второе уравнение – уравнение переноса температуры. Установлено, что процессы переноса тепла (температуры) в зернистом слое, как правило, лимитируются внешней теплоотдачей. Последнее уравнение представляет собой условную запись теплового «равновесия» в системе. Очевидно, что при теплообмене «равновесие» между фазами тождественно равенству их температур. Соотношения однозначности формализуют то качественное описание, которое было приведено в подразделе 1.4.1.

Запишем также уравнения математической модели динамики изотермической адсорбции при линейной изотерме адсорбции. Будем предполагать, что адсорбируется только один компонент потока, концентрация которого так мала, что переход вещества из потока в адсорбент не сопровождается тепловыми эффектами и не приводит к изменению скорости потока. В этом случае:

$$W(\partial C/\partial x) + \partial X/\partial t + \partial C/\partial t = 0$$

$$\partial X/\partial t = \beta_0(C - C^*) \quad (M/2)$$

$$X = \Gamma C^*$$

Начальные условия:

$t = 0, 0 < x < L; C = C_n(0), X = X_n(0)$. (Значения в скобках – часто встречающийся случай с так называемыми нулевыми начальными условиями).

Граничные условия:

$t > 0, x = 0; C = C_0$.

В этих уравнениях: Γ – коэффициент Генри, β_0 – общий коэффициент массопередачи, C – текущая концентрация адсорбата в потоке, X – текущая концентрация адсорбата в адсорбенте, C^* – концентрация адсорбата в потоке, равновесная его концентрации в адсорбенте, C_n – концентрация адсорбата в объемной фазе к моменту начала процесса, C_0 – концентрация адсорбата в потоке, входящем в слой, X_n – концентрация адсорбата в адсорбенте к началу процесса. Смысл уравнений системы (М.2) подобен смыслу уравнений, входящих в систему (М.1).

Системы (М.1) и (М.2) имеют аналитическое решение. Оно сложно по структуре и его не часто используют в технологических расчетах. Это решение, однако, удобно для изучения особенностей протекания процессов. Их иллюстрируют рис.1.11.а и 1.11.б. В момент времени, отличный от нулевого в слой начинает поступать поток. Направление движения потока обозначено на рис.1.11 стрелкою. Так как температура (или концентрация адсорбата) в потоке выше, чем температура (или начальная концентрация) в слое, в нем начинают протекать процессы тепло- или массообмена. Из-за конечной скорости переноса тепла (массы) процессы не мгновенны и в слое образуются некоторые *кривые распределения* температур (концентраций). На рис.1.11а они приведены для возрастающих моментов времени. Как видно из рисунка, кривые распределения (синонимы: *фронты, волны*) перемещаются

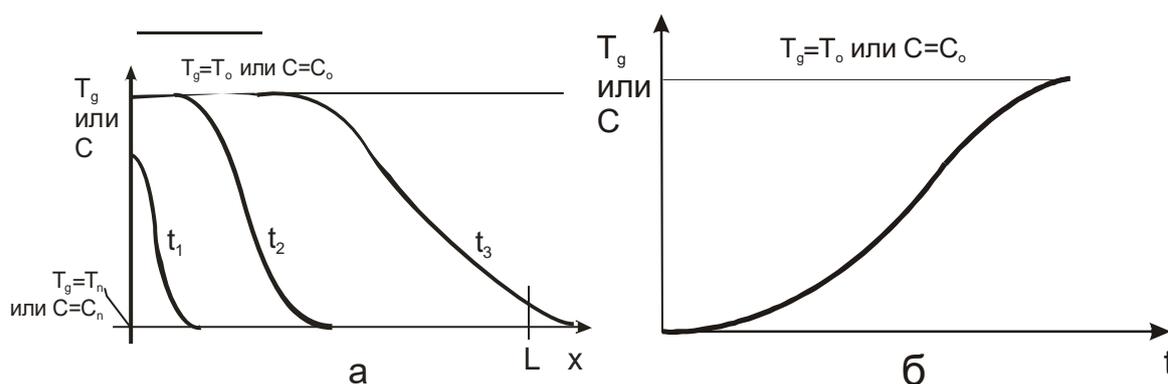


Рис.1.11. Нагрев зернистого слоя или адсорбция при линейной изотерме адсорбции: а – распределения температур или концентраций в моменты времени $t_1 < t_2 < t_3$; б – выходная кривая для слоя длиной L .

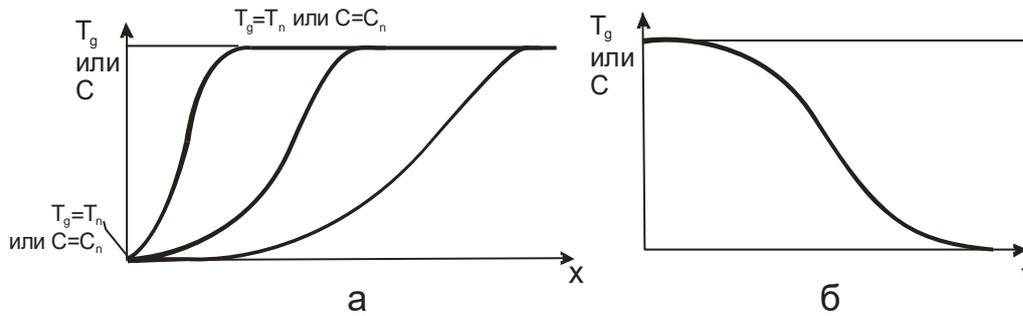


Рис.1.12. Охлаждение зернистого слоя или десорбция при линейной изотерме адсорбции: а – кривые распределения, б – выходная кривая.

по слою в направлении, совпадающем с направлением движения потока. При этом их протяженность непрерывно изменяется; она возрастает прямо пропорционально $t^{1/2}$

В некоторый момент времени (его называют *моментом проскока*, *временем защитного действия*) повышенная температура (концентрация) появляются на выходе из слоя и анализатор, установленный в его выходном сечении, начнет фиксировать непрерывное изменение потенциала. Зависимость изменений температуры (концентрации) от времени приведена на рис 1.11.б. Она носит название *выходной кривой*.

На рис.1.12. аналогичные данные приведены для процессов охлаждения слоя (десорбции адсорбата).

С точки зрения технолога, основной интерес представляют выходные кривые, так как именно они говорят о том, как скоро слой будет нагрет (охлажден) или насыщен адсорбатом (освобожден от него). На основании тех точных решений, которые были упомянуты выше, для модели (М2) были получены приближенные соотношения. Ниже представлено одно из приближенных соотношений - уравнение Жуховицкого, Забежинского, Тихонова для изотермической адсорбции вещества при линейной изотерме адсорбции:

$$t^{0,5} = (L\Gamma/W)^{0,5} - \Phi(y) \cdot (\Gamma/\beta_0)^{0,5} \quad (1.19.)$$

В этом уравнении: $\Phi(y)$ – вероятностная функция относительной концентрации адсорбата в потоке (y), которая носит название обратной функции Крампа, $y = (C - C_n)/(C_0 - C_n)$. Эта функция табулирована и ее значения приведены в математических справочниках и некоторых пособиях по адсорбции. Отметим, что при $y = 0,5$ имеем $\Phi(y) = 0$; При $y < 0,5$ $\Phi(y)$ положительна, а при $y > 0,5$ она отрицательна.

Функциональное содержание формулы (1.19.) заключается в определении времени (t) появления за слоем длиной (L) некоторой относительной *проскоковой концентрации* адсорбата (y). Эта концентрация рассматривается в качестве *предельно допустимого остаточного содержания примеси в потоке*. Возможна и обратная постановка задачи:

определение длины слоя, который обеспечивает некоторое предельное содержание примеси в потоке в течение заданного времени.

Уравнение (1.19.) получено для прямой задачи массообмена – для адсорбции. Но подобие процессов адсорбции и десорбции при линейной изотерме адсорбции позволяют распространить его на обратную задачу, т.е. на десорбцию. В этом случае между слагаемыми уравнения будет стоять знак «+». Его можно применять также для решения задач, связанных с конвективным нагревом или охлаждением слоя. В этих задачах параметр Γ уравнения заменяется отношением теплоемкостей $[(H + h)/h]$, а общий коэффициент массопередачи будет заменен общим коэффициентом температуропроводности (α).

На рис.1.13 в координатах «у-х» повторно изображена одна из кривых распределения концентраций (а) и выходная кривая (б). Нанесем на кривую распределения точку $u_{ц}$ ($C_{ц}$) и проведем через нее вертикальную линию. Площади, образованные кривой распределения и линиями построения, обозначим F_1, F_2, F_3 . Пусть относительная концентрация $u_{ц}$ в данный момент времени t находится на расстоянии L от места ввода потока в слой. Очевидно, что количество адсорбата, накопленного в слое длиной L , пропорционально площади F_3 . Площадь F_2 пропорциональна количеству адсорбата, которое не уловлено в слое рассматриваемой длины и ушло за его пределы, а площадь F_1 – количеству адсорбата, которое в этом слое не поглотилось к моменту времени t , но поглотится, если время будет более значительным. Аналогичные построения можно выполнить для выходной кривой, и соответствующие площади на ней означены через F^* .

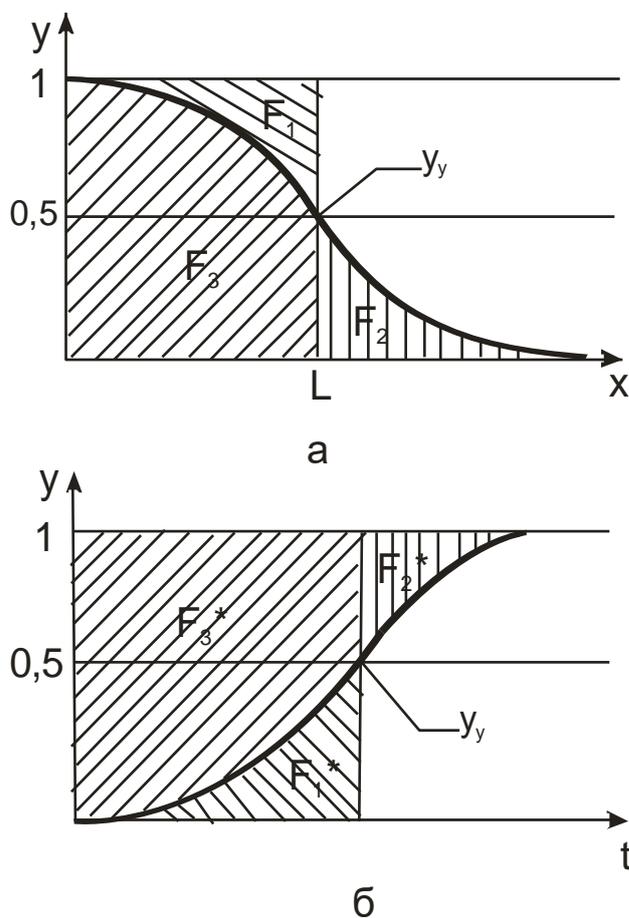


Рис.1.13. К определению скорости движения центра тяжести: а – кривая распределения концентраций, б – выходная кривая.

Сумма $F_3 + F_2$ пропорциональна количеству вещества, введенному в слой адсорбента. Сумма $F_3 + F_1$ – количеству адсорбата, которое может быть поглощено в слое рассматриваемой длины. Таким образом:

$$F_3 + F_2 \sim WSC_0t,$$

$$F_3 + F_1 \sim (LSX^*_0 + LSC_0),$$

где S – площадь поперечного сечения слоя, X^*_0 – величина адсорбции, равновесная концентрации адсорбата в поступающем потоке.

Выберем такое положение точки y_c (C_c), для которого $F_1 = F_2$. Ее можно назвать *центром тяжести* кривой распределения (выходной кривой). Для нее из приведенных выше соотношений имеем:

$$WC_0t = L(X^*_0 + C_0) \quad (1.20)$$

Отношение $L/t = U_c$ следует рассматривать как скорость движения центра тяжести кривой распределения по слою:

$$U_c = WC_0/(X^*_0 + C_0) \quad (1.21)$$

Так как все величины, входящие в правую часть уравнения (1.21) – постоянные, то скорость движения этой и только этой точки постоянна. Для других концентрационных точек она будет меняться со временем, что приводит, как было показано на рис.1.11., к постепенному увеличению протяженности кривой распределения.

Вернемся к уравнению (1.19.). Условие постоянства отношения L/t (скорости движения) для него выполняется, если $\Phi(y = 0,5) = 0$. Значит, координата центра тяжести в рассматриваемых случаях есть $y = 0,5$. Относительные концентрации, не равные 0,5, передвигаются по слою быстрее ($y < 0,5$) или медленнее ($y > 0,5$), чем центр тяжести, что и приводит к постепенному увеличению протяженности кривой распределения.

Вывод о постоянстве скорости движения центров тяжести кривых распределения справедлив для фронтов разных форм и разной природы. Он соблюдается при теплообмене и массообмене, для процессов прямых и обратных, для линейной и любых других изотерм адсорбции. Это универсальное свойство движущихся волн. Его использование облегчает грубый расчет (оценку) конвективных процессов в зернистом слое.

Преобразуем уравнение (1.21) в следующую форму:

$$U_c/W = C_0/(X^*_0 + C_0) \quad (1.22.)$$

Умножив числитель и знаменатель левой части уравнения на S – площадь сечения слоя и t - время, мы получаем отношение объема слоя ($V = LS$) к количеству газа ($Q = WSt$), которое через слой следует пропустить, чтобы на выходе из него появился центр тяжести кривой распределения. Обратную величину этого отношения можно назвать *предельной возможностью слоя при массообмене*. Обозначим ее как $ПВ_c$:

$$ПВ_c = W/U_c = (X^*_0 + C_0)/C_0 = K \quad (1.23.)$$

Она, как видно из уравнения (1.23), равна коэффициенту распределения.

Аналогичным образом могут быть получены выражения для скорости движения центра тяжести тепловой волны и *предельной возможности слоя при теплообмене* ($ПВ_t$):

$$U_t = Wh/(H + h) \quad (1.24.)$$

$$ПВ_t = W/U_t = (H + h)/h, \quad (1.25.)$$

U_t – скорость движения центра тяжести тепловой волны.

Адсорбция – процесс очистки и технолога, как правило, интересуют возможности слоя, отвечающие концентрациям более низким, чем концентрация в центре тяжести волны. По отношению к ним предельная возможность, даваемая уравнением (1.23.), является максимальной возможностью. Она говорит о том, какое максимальное количество потока

можно очистить единицей объема адсорбента. Практическая возможность, конечно, будет ниже ее.

При нагреве или охлаждении слоя точка глубокого нагрева (охлаждения) всего слоя лежит ближе к входному сечению слоя, чем центр тяжести, и предельная возможность в задачах теплообмена является минимальной возможностью. Она говорит о том, какое минимальное количество потока надо ввести в единицу объема слоя, чтобы его нагреть или охладить. Практическое количество потока будет превышать минимальное.

Таким образом, предельные возможности – это приближенные оценки технологических характеристик, или оценки по порядку величин. Их ценность состоит в очень простом определении даже в крайне непростых для точного расчета случаях.

Расчеты к подразделу 1.4.2

Р.5. Теплоемкость двухатомных газов при атмосферном давлении составляет $h = 1,25$ кДж/м³.К; теплоемкость адсорбента равна $H = 0,96$ кДж/кг.К. Определить минимальное количество воздуха с температурой 20 °С, которое необходимо пропустить через слой объемом 15 м³, имеющим начальную температуру 200 °С, чтобы охладить слой, и самую высокую температуру слоя после такого охлаждения.

1. Изменим размерность H :

$H = 0,96 \cdot \rho_a = 0,96 \cdot 600 = 580$ кДж/м³.К, где $\rho_a = 600$ кг/м³ – насыпная плотность адсорбента.

2. Определим предельную возможность, которая является минимальной; она равна:

$$ПВ_t = (H + h)/h = (580 + 1,25)/1,25 = 460 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

3. Для охлаждения 15 м³ слоя потребуется воздуха не менее $15 \cdot 460 = 6900$ м³.

4. Самая высокая температура слоя будет находиться в сечении, противоположном сечению ввода охлаждающего воздуха. При пропускании того количества, которое было определено выше, в этом сечении будет находиться центр тяжести тепловой волны, для которого $y = 0,5$. По определению имеем:

$$y = (T - T_0)/(T_n - T_0) = 0,5$$

$$0,5 = (T - 20)/(200 - 20);$$

$$T = 110 \text{ °С.}$$

Р.6. В слой некоторого сорбента, объем которого составляет 15 м³, ввели поток. В нем находится нежелательный компонент, адсорбция которого на данном адсорбенте характеризуется коэффициентом Генри $\Gamma = (X^*_o + C_o)/C_o = 1000$ м³/м³. Определить предельную возможность слоя в удалении нежелательной примеси и максимальное количество очищенного потока.

1. Для 1 м³ имеем: $ПВ_c = \Gamma = 1000$ м³/м³.

2. Для 15 м^3 имеем: $15 \cdot 1000 = 15000 \text{ м}^3$ – таково максимально возможное количество очищенного потока.

Р.7. В условиях примера Р.6 определить практическое количество очищенного потока, если остаточное содержание нежелательного компонента в очищенном потоке не должно превышать $0,05 C_0$. Коэффициент массопередачи принять равным $\beta_0 = 1,09 \text{ л/с}$, скорость потока $0,2 \text{ м/с}$, сечение 4 м^2 . Начальным содержанием адсорбата в адсорбенте пренебречь.

Подстановкой в правую и левую части уравнения (1.19) произведения $(SW)^{1/2}$ придадим ему следующую форму:

$$Q^{1/2} = (V\Gamma)^{1/2} - \Phi(y) \cdot (WS\Gamma/\beta)^{1/2}$$

1. По условию задачи $y = 0,05$. Найдем $\Phi(y)$ по таблице, приведенной в пособии Е.Н.Серпионова. Промышленная адсорбция газов и паров. М., «Высшая школа», 1969, стр.87. При указанном значении y имеем: $\Phi(y) = 1,19$.

2. Подставим условия задачи в модифицированное уравнение:

$Q^{1/2} = (15 \cdot 1000)^{1/2} - 1,19 \cdot (0,2 \cdot 4 \cdot 1000 / 1,09)^{1/2} = 95,38 \text{ м}^{3/2}$, или $Q = 9100 \text{ м}^3$. Практическое количество очищенного потока примерно на 40 % ниже максимально возможного, определенного в предыдущем расчете.

Обратим внимание на то, что расчет практического количества очищенного потока потребовал задания ряда конструктивных параметров, тогда как расчет максимального базировался только на свойствах системы. Таким образом, эти два расчета относятся к разным этапам проектирования: расчет максимального к более раннему этапу, а расчет практического к более позднему.

Р.8. Слой нагретого адсорбента охлаждают потоком, скорость которого составляет $0,2 \text{ м/с}$. Поток содержит нежелательную примесь, которая не адсорбируется нагретым адсорбентом, но поглощается в слое после охлаждения. Теплоемкости потока и адсорбента приведены в примере Р.5. Будет ли одновременно с охлаждением идти процесс адсорбции, если $\Gamma = 1000$? Если $\Gamma = 100$?

1. Найдем скорость движения концентрационного фронта при $\Gamma = 1000$.

$$U_c = W/\Gamma = 0,2/1000 = 0,0002 \text{ м/с}$$

2. Найдем скорость движения теплового фронта:

$$U_e = Wh/(H + h) = 0,2 \cdot 1,25 / (580 + 1,25) = 0,00043 \text{ м/с}$$

Скорость движения теплового фронта примерно в два раза больше, чем концентрационного. Поэтому в слое образуется некоторая зона, в которой адсорбент уже охлажден, но еще не насыщен примесью. Охлаждение будет сопровождаться очисткой, хотя, возможно, и неэффективной.

3. При $\Gamma = 100$ скорость движения концентрационного фронта составит: $U_c = 0,002 \text{ м/с}$. Скорость движения теплового фронта приведена в п.2. Она примерно в 5 раз выше скорости движения концентрационного фронта. В

слое отсутствуют условия для образования холодной зоны ненасыщенного адсорбента. В этих условиях охлаждение не сопровождается очисткой.

1.4.3. Динамика изотермической адсорбции при произвольной изотерме адсорбции

Общий подход. Динамика изотермической адсорбции при произвольной изотерме адсорбции рассматривается при тех же допущениях, что и динамика при линейной изотерме. Запись математической модели (система уравнений (М3)) во всех отношениях, кроме уравнения равновесия, приведенного в третьей строчке системы, подобна записи системы (М2). Уравнение равновесия в систему (М3) включено в общем виде.

$$W(\partial C/\partial x) + \partial X/\partial t + \partial C/\partial t = 0$$

$$\partial X/\partial t = \beta_0(C - C^*) \quad (М3)$$

$$X = X(C^*)$$

Будем считать, что начальные и граничные условия в системах (М2) и (М3) одинаковы.

Система (М3) аналитического решения не имеет. Ее решают численными методами. Систему уравнений (М3) приводят к разностной форме. Для этого слой длиной L разбивают на m -интервалов, ожидаемую общую продолжительность адсорбции t - на n -интервалов. Для i -го интервала по длине и j -го по времени при использовании простейшей разностной схемы уравнения системы (М3) будут записываться так:

$$W(C_{ij} - C_{i-1,j})/h_i + (X_{ij} - X_{i,j-1})/h_j + (C_{ij} - C_{i,j-1})/h_j = 0$$

$$(X_{ij} - X_{i-1,j})/h_i = \beta_0(C_{ij} - C^*_{ij})$$

$$X_{ij} = X(C_{ij})$$

В этих уравнениях h_i , h_j - шаги по времени и длине.

Система в конечных разностях состоит из трех уравнений и содержит три подлежащие определению переменные: C_{ij} , C^*_{ij} и X_{ij} . Она, следовательно, решается. После определения значений переменных в точке ij проводится переиндексация. Индексы i и j присваивают следующей точке, отстоящей на один шаг дальше по координатам t или L , а прежняя точка, ранее имевшая индексы ij получает индексы $i-1,j$, если сдвиг производится по координате t , или $i,j-1$, если сдвиг произведен по координате L . В новой точке рассчитываются новые значения переменных. Далее делается следующая переиндексация, еще одна и т.п. до тех пор, пока значения переменных не будут рассчитаны во всем поле значений $L - t$.

В качественном отношении решения модели (МЗ) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Количественное соответствие улучшают путем подгонки значений параметра β_0 . Причина, из-за которой именно этот параметр принимают в качестве подгоночного, указана в разделе 1.3.

В левой части рис.1.14 приведены кривые распределения концентраций по слою адсорбента для так называемых *выпуклых изотерм* адсорбции. К этому типу относятся, в частности, изотермы, описываемые уравнениями Ленгмюра и ТОЗМ. Для них характерен более быстрый рост величин адсорбции в области малых давлений, чем в области больших. Пример выпуклой изотермы приведен в правой части рисунка.

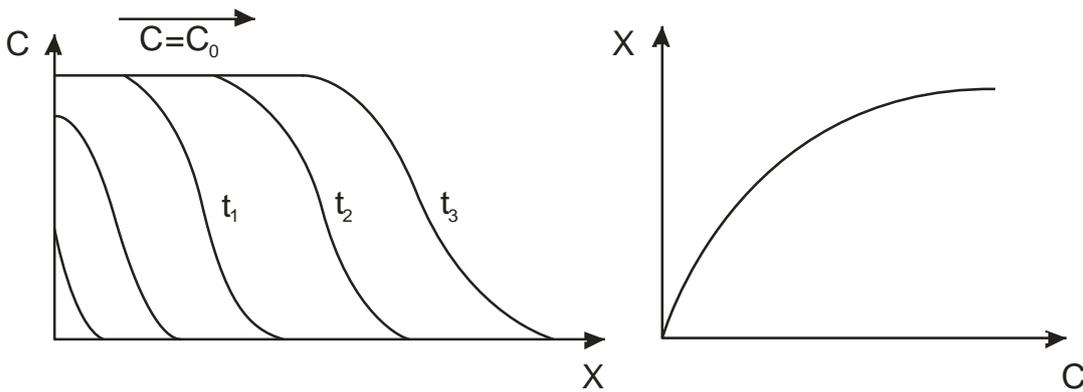


Рис.1.14. Кривые распределения ($t_1 < t_2 < t_3$) и выпуклая изотерма адсорбции.

На рис.1.15. приведены аналогичные кривые для изотерм *вогнутых*. Для них, как видно из правого рисунка, характерен сравнительно медленный рост величин адсорбции в области малых концентраций и быстрый – в области больших. Сопоставление кривых распределения на рис.1.14 и рис.1.15 говорит о том, что общие закономерности протекания

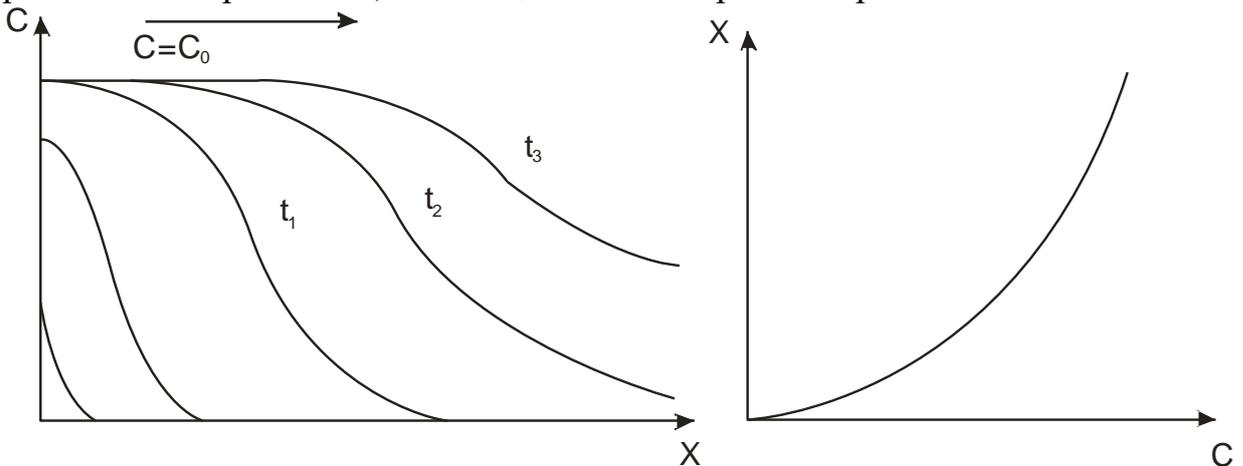


Рис.1.15. Кривые распределения ($t_1 < t_2 < t_3$) и вогнутая изотерма адсорбции.

адсорбционного процесса для этих изотерм различны. При выпуклой изотерме кривые распределений с течением преобразуются в некоторое

компактное распределение. При вогнутой наблюдается тенденция к неограниченному росту протяженности распределения.

Выкладками, подобными тем, которые были выше приведены для линейной изотермы, можно показать, что скорости движения концентрационных точек, отвечающих центрам тяжести, в случае и выпуклых, и вогнутых изотерм описываются уравнением:

$$U_c = WC_0/(X^*_0 + C_0) = W/K, \quad (1.21)$$

где K – коэффициент распределения. Аналогичным образом предельные (максимальные) возможности равны: $ПВ_c = K$. Хотя для выпуклой и вогнутой изотерм скорости движения центра тяжести и максимальные возможности в принципе могут быть одинаковы, практические возможности, относящиеся к головным участкам кривых распределения, для выпуклых изотерм, как правило, выше, чем для вогнутых. Иными словами, при прочих равных условиях выпуклая изотерма обеспечивает сравнительно более высокий съем очищенного потока и по этой причине является предпочтительной.

Путем «свертки» очень большого объема расчетной информации Жуховицкий, Забежинский и Тихонов получили следующие интерполяционные уравнения для выпуклых изотерм при нулевых начальных условиях ($t = 0, 0 \leq x \leq L, C = X = 0$):

Ленгмюровская изотерма:

$$t = (X^*_0/WC_0)\{L - (W/\beta_0) [\ln((C_0/C) - 1)/p + \ln(C_0/C) - 1]\}, \quad (1.26)$$

где $p = C_0/C^*$, C^* – концентрация адсорбата в потоке, равновесная величине $X = 0,5 X_m$;

Прямоугольная изотерма (так называют идеализированную изотерму адсорбции, для которой можно записать: $C > 0, X = X_m = \text{const}$):

$$t = (X^*_0/WC_0)[L - (W/\beta_0)(\ln(C_0/C - 1))] \quad (1.27).$$

Равновесное приближение. Общий подход не содержит явных указаний на причины, в силу которых в системах с разными типами изотерм адсорбции кривые распределения ведут себя по-разному. Ответ на этот вопрос представляет познавательный интерес, полезен в расчетах и часто необходим в выборе адсорбентов. Он решается в рамках равновесного приближения. Исключим из системы (М3) уравнение кинетики, предположив, что $\beta_0 \rightarrow \infty$. В этом случае $C - C^* \rightarrow 0$ и $C \approx C^*$. При таких допущениях модель приобретает вид:

$$W(\partial C/\partial x) + \partial X/\partial t + \partial C/\partial t = 0$$

$$X = X(C) \quad (M.4).$$

Решения системы (М4) при тех же условиях однозначности, которые были записаны выше, получены Викке в форме уравнений для скоростей движения фронтов. Они таковы:

$$\text{- для } C = \text{const}, U_f = WC_0/(X^*_{0} + C_0) \quad (1.28)$$

$$\text{- для } C \neq \text{const}, U_c = W/(1 + X'(C)) \quad (1.29)$$

Уравнение (1.28) по другим, но схожим поводам, неоднократно представлялось выше. Оно носит название уравнения Вильсона и описывает движение «обрывного» ($C = \text{const}$) концентрационного фронта. Он движется по слою с постоянной скоростью U_f . «Обрывный» фронт и его перемещения показаны на рис. 1.16.

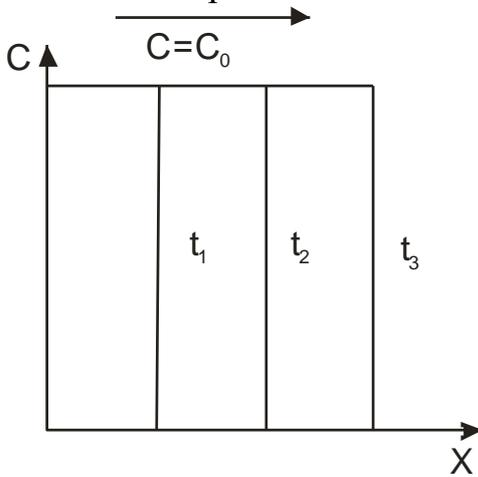


Рис.1.16. Движение по слою «обрывного» концентрационного фронта.

Уравнение (1.29) носит название уравнения Викке. Оно говорит о том, что при отсутствии «обрывного» фронта каждая концентрационная точка кривой распределения концентраций передвигается по слою со своей характерной скоростью U_c , значение которой зависит от производной изотермы адсорбции ($X'(C)$) в этой концентрационной точке.

При нелинейной изотерме адсорбции значения производной непостоянны: они уменьшаются с ростом концентрации, если изотерма выпуклая, и возрастают в случае изотермы вогнутой. Соответственно в «необрывном» фронте и выпуклой изотерме концентрационная точка, отвечающая высокой концентрации, будет двигаться быстрее, чем точка низкой концентрации. При вогнутой изотерме и прочих одинаковых условиях по слою быстрее передвигается слою точка, отвечающая низкой концентрации. Кривые, приведенные на рис. 1.17, отражают эти особенности процесса для выпуклой (а) и вогнутой (б) изотерм.

Итак, при вогнутой изотерме адсорбции и том направлении движения потока, которое обозначено на рис. 1.17 стрелкой, первоначальное размытое распределение концентраций в слое становится еще более размытым: в ходе движения фронта градиент концентраций уменьшается. В тех же условиях

при выпуклой изотерме концентрационные точки, отвечающие высоким концентрациям, постепенно догоняют точки низких концентраций. Градиент концентраций возрастает до тех пор, пока в слое не образуется «обрывной» фронт. С момента его образования все концентрационные точки, т.е. фронт в целом, передвигаются по слою с одной и той же скоростью, значение которой дается уравнением Вильсона. Для вогнутой изотермы, таким образом, наблюдается полное качественное соответствие между предсказаниями моделей (М3) и (М4). Для выпуклой изотермы полное соответствие отсутствует: из модели (М3) следует, что в своем предельном состоянии фронт компактен, но размыт, из (М4), что он предельно компактен – «обрывной».

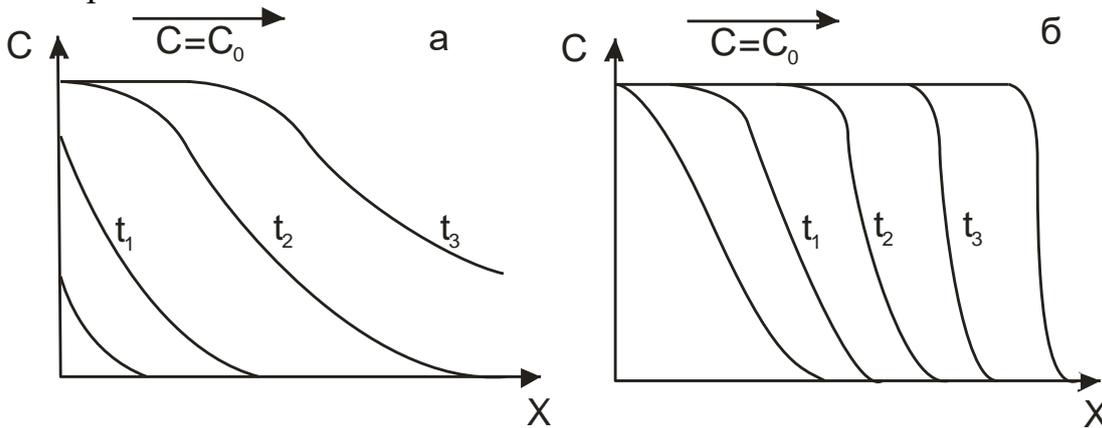


Рис.1.17. Кривые распределения концентраций в равновесной динамике адсорбции при вогнутой (а) и выпуклой (б) изотермах.

Отметим, что при изменении направления движения потока на противоположное направление фронт сжимается при вогнутой изотерме адсорбции и расширяется при выпуклой. Эти ситуации отвечают обратному процессу – десорбции.

Квазистационарное приближение. Неполное соответствие кривых распределения, полученных из моделей (М3) и (М4), при выпуклых изотермах адсорбции было объяснено Зельдовичем. Суть объяснения сводится к следующему. Из-за конечной скорости массообменных процессов размывание кривых распределения идет всегда. При вогнутой изотерме оно усугубляется размывающим эффектом, который обусловлен видом изотермы адсорбции. При выпуклой изотерме размывающий эффект конечной скорости массообмена, наоборот, компенсируется сжимающим эффектом, обусловленным видом изотермы. В слое достаточно большой протяженности и выпуклой изотерме эффекты размывания и сжатия компенсируют друг друга и по слою, начиная с некоторого момента времени, с постоянной скоростью передвигается фронт постоянной протяженности и постоянного профиля. Скорость его движения описывается уравнением Вильсона, что естественно, так как в состав этого фронта входит центр тяжести. Такой режим переноса фронта носит название *квазистационарного*.

Существование квазистационарного режима переноса фронта сорбции было зафиксировано уже в ранних работах (Шилов с сотр.) по динамике адсорбции. Причины и условия его возникновения были непонятны, но сам факт его реализации позволил разработать сравнительно простые приемы расчета процесса. К числу их относятся уравнение Шилова, концепция зоны массопередачи (высоты работающего слоя) и некоторые другие подходы. Некоторые из них обсуждаются в общеинженерных курсах.

Расчеты к подразделу 1.4.3

Р.9. Рассчитать продолжительность осушки метана цеолитом NaA, длина слоя которого составляет $L = 3$ м. Остаточную концентрацию воды в газе принять равной $C = 10$ мг/м³. Прочие условия процесса осушки приведены в примере Р.4: начальная концентрация воды в метане $C_0 = 3,3 \cdot 10^{-2}$ кг/м³; равновесная величина адсорбции $X^*_0 = 1,3 \cdot 10^2$ кг/м³; скорость потока $W = 0,2$ м/с; общий коэффициент массопередачи $\beta_0 = 1,09$ 1/с.

Изотерма адсорбция воды на цеолитах имеет почти прямоугольную конфигурацию. Поэтому продолжительность процесса может быть рассчитана по уравнению (1.26):

$$t = (X^*_0/WC_0) [L - (W/\beta_0) (\ln(C_0/C) - 1)] =$$

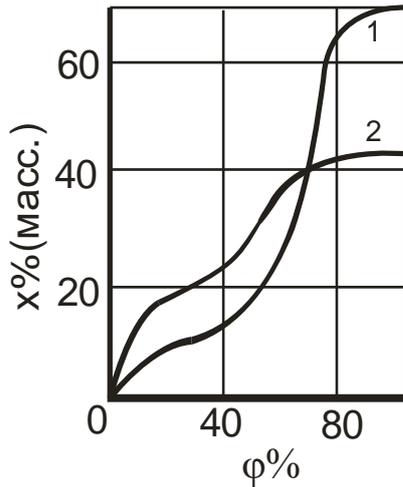
$$(1,3 \cdot 10^2 / 0,2 \cdot 3,3 \cdot 10^{-2}) [3 - (0,2/1,09)(\ln(3,3 \cdot 10^{-2}/10^{-6}) - 1)] = 3 \cdot 10^4 \text{ с} \approx 8 \text{ ч.}$$

Р.10. На приведенном ниже рисунке, который повторяет рис.1.6, приведены изотермы адсорбции воды на среднепористом (1) и микропористом (2) силикагелях. Руководствуясь данными этого рисунка определить, какой из этих силикагелей следует выбрать для организации адсорбционного процесса осушки газа. Принять, что относительная влажность $\phi = 100$ % соответствует концентрации воды в газе, поступающем на осушку, равной 20 г/м³

1. Если ориентироваться на максимальную возможность адсорбентов:

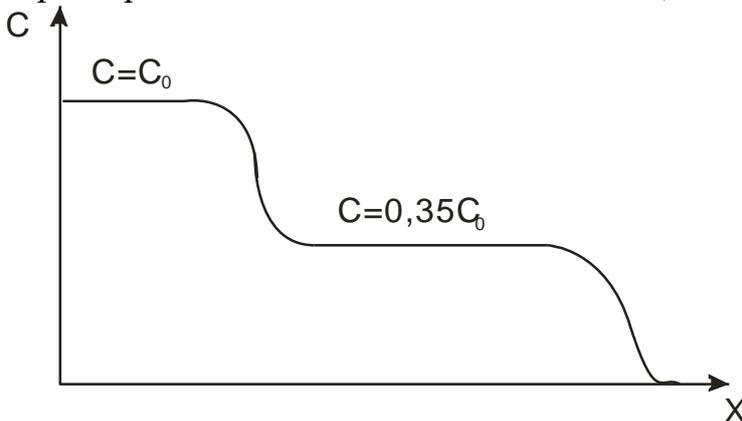
$$ПВ_c = K = (X^*_0 + C_0)/C_0,$$

то предпочтение будто бы должно быть отдано среднепористому силикагелю. Действительно, при $\phi = 100$ % ($C_0 = 20$ г/м³) его равновесная активность более чем в 1,5 раза превышает равновесную активность мелкопористого силикагеля. Соответственно, возможность этого адсорбента, рассчитанная по концентрации воды в газе, поступающем на осушку, будет больше в сравнении с силикагелем мелкопористым. Увы, этот вывод неверен.



Изотермы адсорбции воды средне- (1) и микропористым (2) силикагелями

2.Изотермы адсорбции воды на силикагелях имеют сложную конфигурацию: начальный участок изотерм выпуклый, средний вогнутый, а замыкающий снова выпуклый. В соответствии с концепциями, изложенными в подразделе «Равновесное приближение», кривые распределения адсорбата по слою также будут иметь сложную конфигурацию. В головной части распределения будет расположен почти обрывный участок, отвечающий первому выпуклому участку изотермы адсорбции. За ним будет следовать размытый участок кривой распределения (средний интервал концентраций) и снова – почти обрывный участок. Гипотетическое распределение концентраций для выпукло-вогнутой-выпуклой изотермы адсорбции, которая характерна для системы вода-силикагель, изображено на рисунке.



Гипотетическое распределение концентраций воды в слое силикагеля

3.В соответствии с п 2, расчет максимальных возможностей должен выполняться по точке перегиба на изотерме адсорбции, разделяющей первый выпуклый и вогнутый участки.

Эта точка лежит при $\phi = 35\%$ для обоих силикагелей ($C = 7 \text{ г/м}^3$). При этой концентрации величина адсорбции воды на мелкопористом силикагеле в 2 раза превышает величину адсорбции на силикагеле среднепористом. Предельные возможности силикагелей, рассчитанные по концентрации и

величине сорбции в точке перегиба, будут различаться в такое же количество раз. Для адсорбции воды следует выбрать мелкопористый силикагель.

1.4.4. Динамика адиабатической адсорбции

Общий подход. Если концентрация примеси в потоке значительна, то ее адсорбция сопровождается выделением тепла, что приводит к увеличению температуры потока и адсорбента. Адсорбция приобретает характер *неизотермического* процесса. В пренебрежении потерями тепла в окружающую среду и теплообменом со стенкой адсорбера можно говорить о *адиабатическом процессе, или динамике адиабатической адсорбции*. Очевидно, что изотермический процесс – это предельный случай процесса адиабатического, при котором тепловыделения в слое пренебрежимо малы. Поэтому все допущения модели изотермической, кроме особенностей тепловыделения и теплообмена, распространяются на модель адиабатической сорбции. Общая запись ее такова:

$$\begin{aligned} W(\partial C/\partial x) + \partial X/\partial t + \partial C/\partial t &= 0 \\ Wh(\partial T_g/\partial x) + H(\partial T_a/\partial t) + h(\partial T_g/\partial t) + \Delta H(\partial X/\partial t) &= 0 \\ X &= X(C^*, T_a) \\ \partial X/\partial t &= \beta_0(C - C^*) \\ \partial T_a/\partial t &= \alpha_0(T_g - T_g^*) \end{aligned} \tag{M.5}$$

Первое уравнение этой модели – уравнение материального баланса адсорбата. По записи оно не отличается от аналогичных уравнений предшествующих моделей. Второе уравнение – тепловой баланс; в отличие от аналогичного уравнения модели (M1), оно содержит слагаемое, которое отвечает приходу тепла в результате адсорбции. Характеристикой этого источника является теплота адсорбции - ΔH (кДж/г). Третье уравнение – политерма равновесной адсорбции. Она представляет собой семейство изотерм адсорбции, отвечающих разным температурам. Вид изотерм в этой задаче обычно не рассматривается. Но скрыто предполагается, что все они являются выпуклыми. Четвертое и пятое уравнения – это соответственно уравнения кинетики сорбции и теплообмена. Все параметры и переменные, которые входят в систему (M5), кроме ΔH , были определены в ранее рассмотренных моделях.

Начальные условия: $t = 0, 0 \leq x \leq L, C = X = 0, T_g = T_a = T_n$.

Граничные условия: $t > 0, x = 0, C = C_0, X = X(C_0, t), T_g = T_{g0}, T_a = T_a(t)$.

Многие параметры, входящие в систему (M5), зависят от температуры. К ним относятся скорость потока, теплоемкости, коэффициенты изотерм адсорбции, коэффициенты уравнений массо- и теплопередачи. Поэтому базовая система (M5) обычно дополняется соотношениями, учитывающими

зависимости параметров от температуры. Полная система, описывающая адиабатическую адсорбцию, приобретает громоздкую форму. Ее аналитическое решение невозможно. В литературе представлены немногочисленные примеры численных решений модели (M5).

Феноменология процесса. Качественные особенности протекания адиабатических процессов рассмотрены в работах двух групп исследователей: Годеса-Лезина и Пана-Басмаджиана. Эти работы и положены в основу приведенного ниже обсуждения. Авторы выделяют два предельных (идеализированных) режима переноса температурного и концентрационного фронтов в слое: *режим одиночной тепловой волны* и *режим комбинированных волн*. Выходные кривые для них приведены на рис.1.18 и 1.19.

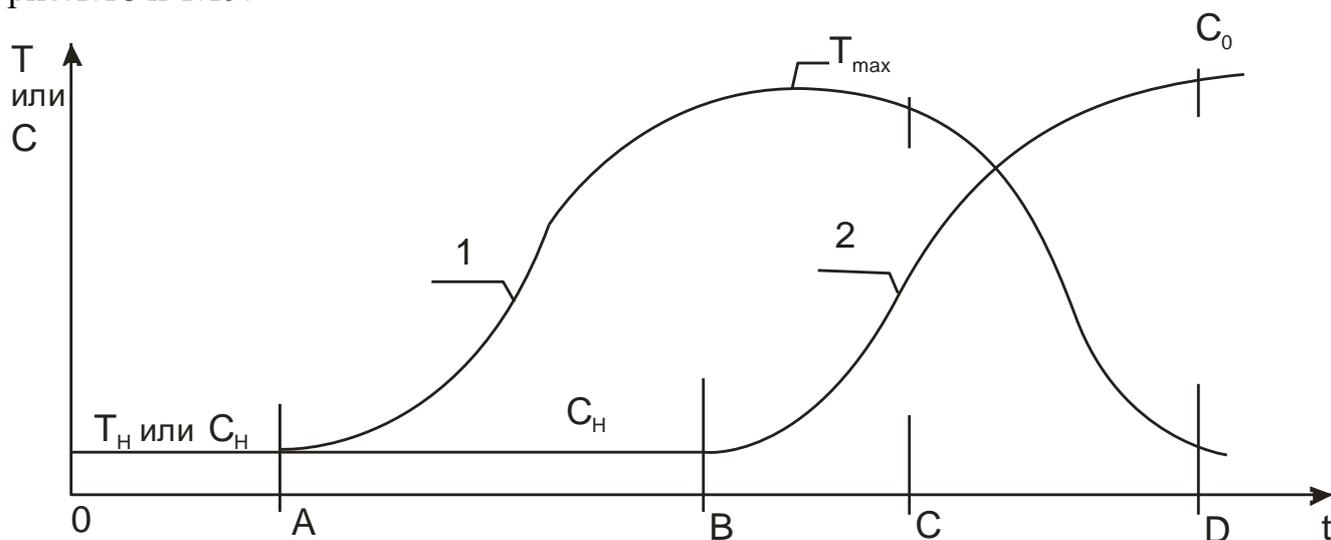


Рис.1.18. Выходные кривые адиабатической адсорбции для режима одиночной тепловой волны: 1 – температурная кривая, 2 – концентрационная кривая.

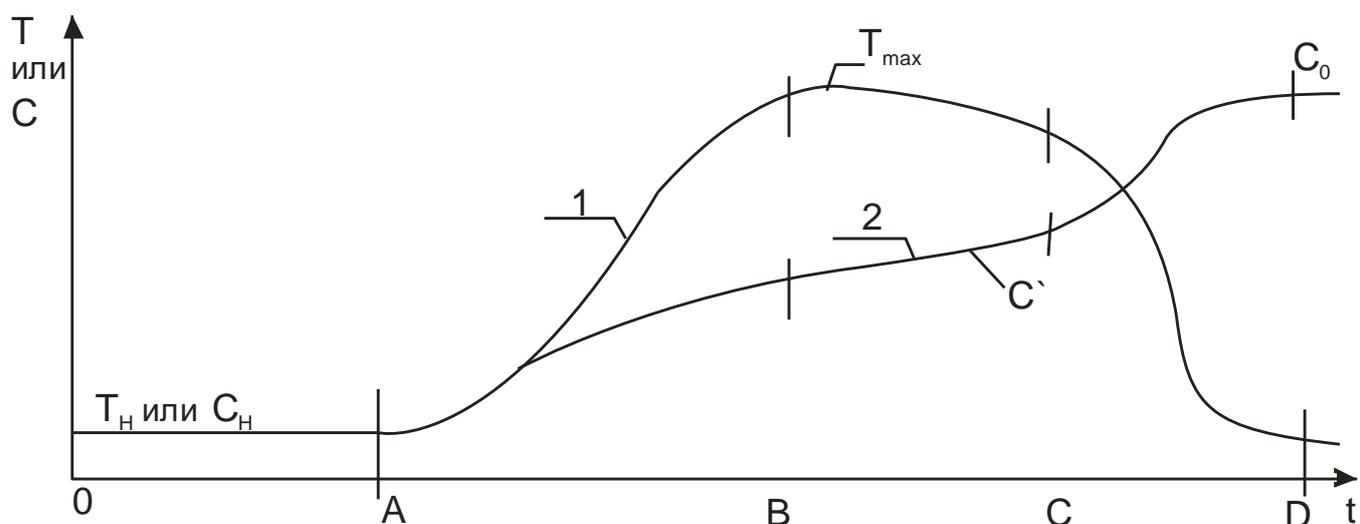


Рис.1.19. Выходные кривые адиабатической адсорбции для режима комбинированных волн: 1 – температурная кривая, 2 – концентрационная кривая.

Кривые на рисунках разбиты на интервалы для того, чтобы облегчить их обсуждение. Итак, на участке ОА рис.1.18 температура потока и концентрация примеси в нем за слоем длиной L равны начальным значениям этих переменных. Изменения температуры и концентрации, обусловленные адсорбцией, происходят внутри слоя и пока не проявляются на выходе из него. В точке А из слоя начинает выходить поток с повышенной температурой; концентрация продолжает оставаться неизменной и равной начальной. В точке В, когда температура достигает максимального значения (T_{\max}), на выходе из слоя появляется концентрационная точка отвечающая более высокому, чем начальное, содержанию адсорбата в потоке. Таким образом, в течение времени, пропорционального протяженности участка АВ, из слоя выходит «горячий» и чистый поток. Тепловой фронт обогнал фронт концентрационный, что и дало основания назвать такой режим режимом одиночной тепловой волны.

Концентрация примеси за слоем продолжает нарастать, Но скорость адсорбции уменьшилась, приход тепла от адсорбции не компенсирует его вынос с потоком и подъем температуры сменяется ее падением. Начало падения, которое происходит из-за поступления в слой сравнительно холодного очищаемого газа, обозначено на рисунке точкой С. После того, как адсорбция примеси в слое завершилась, на выходе из него появилась концентрационная точка, отвечающая содержанию примеси в исходном потоке (C_0). Температура потока к этому моменту времени достигла значения, характерного для газа, поступающего на очистку. Завершению процессов тепло- и массообмена отвечает точка Д.

Кривые распределения температур и концентраций в слое есть некоторое «обращение» выходных кривых внутрь слоя. Для режима одиночной тепловой волны и некоторого времени t кривые распределения приведены на рис.1.20.

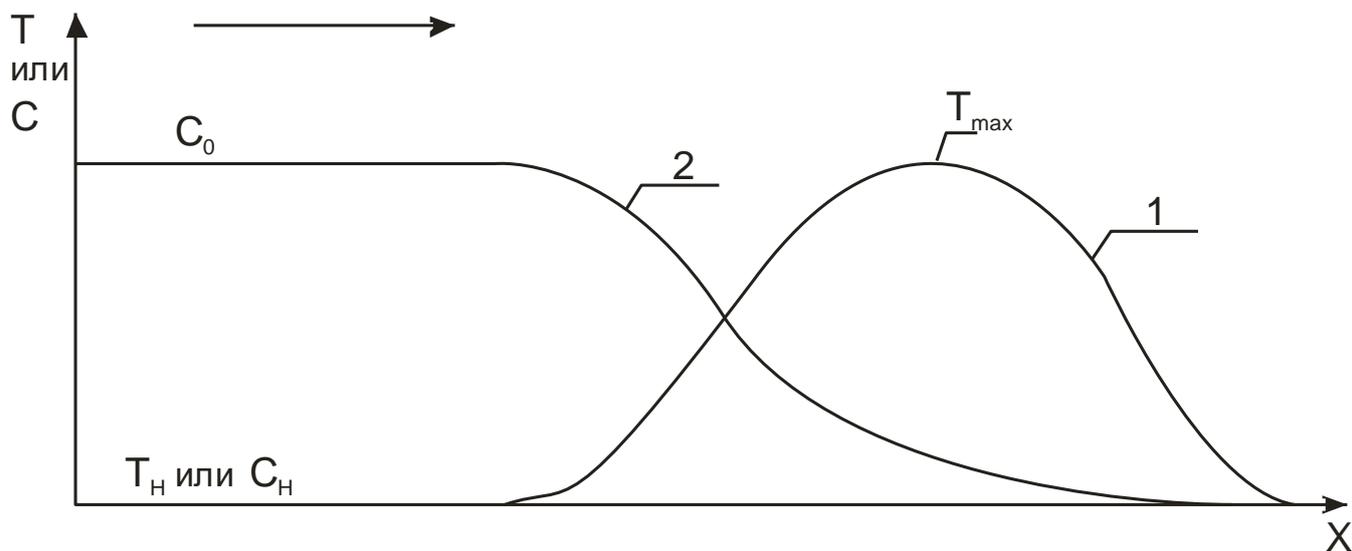


Рис.1.20. Кривые распределения температур (1) и концентраций (2) в слое адсорбента ($t < t_A$) для режима одиночной тепловой волны

Рассмотрим выходные кривые на рис.1.19. На участке ОА изменения температуры и концентрации отсутствуют: они происходят внутри слоя адсорбента. В точке А на выходе из слоя почти одновременно появляются температура и концентрация, отличные от начальных значений этих параметров. В точке В температура достигает максимального значения (T_{max}) а концентрация приближается к значению (C'), промежуточному между содержанием адсорбата в исходном потоке и его начальным содержанием в адсорбенте. Далее, вплоть до точки С значения концентрации и температуры почти постоянны. Концентрация и температура достигают исходного уровня в точке Д. Из-за одновременного появления за слоем температурной и концентрационной волн режим называют комбинированным. На рис 1.21 приведены кривые распределения температур и концентраций в слое.

Подчеркнем особенности режимов. В режиме одиночной тепловой волны, начиная с некоторого момента времени, когда адсорбция в слое еще не завершена, тепло адсорбции начинает выноситься из слоя. В режиме комбинированных волн тепло адсорбции не выносится из слоя, а аккумулируется в нем вплоть до почти полного завершения адсорбции.

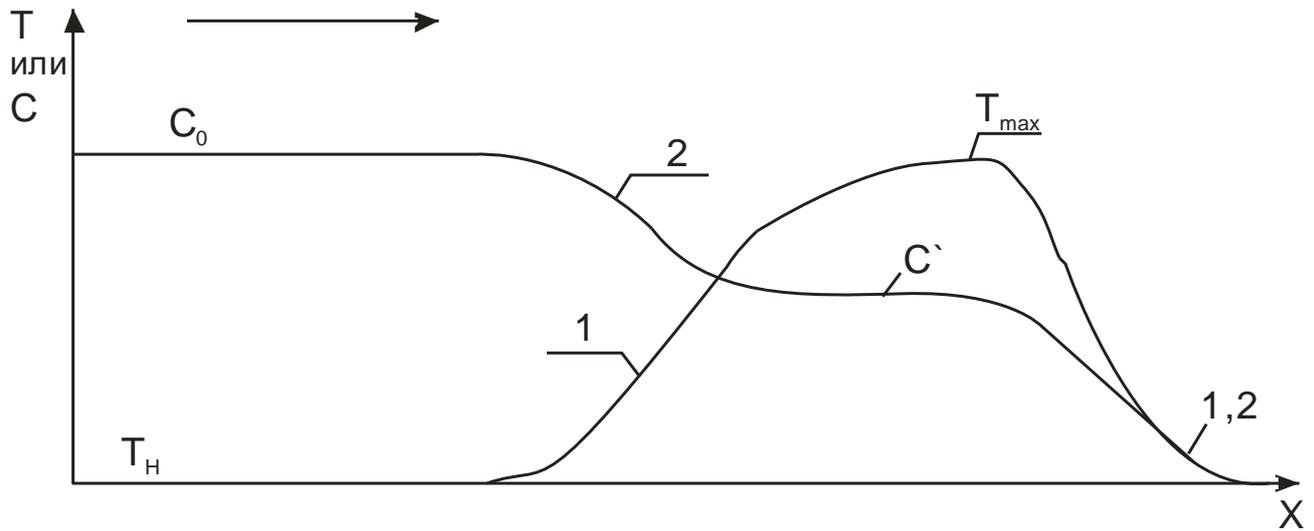


Рис.1.21. Кривые распределения температур (1) и концентраций (2) в момент времени $t < t_A$ в режиме комбинированных волн.

Причины существования двух режимов лежат в соотношениях между скоростями движения тепловой и концентрационной волн. Выражения для них были получены в разделах 1.4.2 и 1.4.3 для режимов более простых, чем адиабатический. Они повторно записаны ниже:

$$U_c = WCo/(X^*o + Co), \quad (1.28)$$

$$U_t = Wh/(H + h). \quad (1.24)$$

Очевидно, что в принципе возможны две ситуации: $U_c < U_t$ и $U_c \geq U_t$. Так как источником тепла в рассматриваемой задаче является адсорбция, тепло выделяется тогда и там, где она происходит. Поэтому выполнение первого из неравенств означает, что тепло, выделяющееся в зоне протекания адсорбции, потоком газа выносится из этой зоны, тепловая волна обгоняет волну концентрационную и адсорбция идет на адсорбенте, охлажденном потоком.

Приближенное значение T_{max} находят в предположении, что фронты сохраняют свою конфигурацию. Для этого случая можно записать:

$$\Delta H(X^*_0 \cdot \Delta l \cdot S) = \Delta l \cdot S \cdot H \cdot \Delta T + \Delta l \cdot S \cdot h \cdot \Delta T + WS \cdot h \cdot \Delta t \cdot \Delta T,$$

где Δl – протяженность участка слоя, на который сместился концентрационный фронт за время Δt ; $\Delta T = T_{max} - T$. Выражение в левой части уравнения – количество тепла, которое выделилось в этот инкремент слоя за это время. Второе и третье слагаемые правой части отвечают количеству тепла, пошедшему на нагрев инкремента слоя и находящейся в нем объемной фазы, последнее слагаемое соответствует количеству тепла на нагрев потока, пропущенному за время Δt и вынесенному за пределы инкремента Δl .

Преобразуем выражение в следующую форму:

$$\Delta H(X^*_0 (\Delta l/\Delta t)) = \Delta T[(H + h) (\Delta l/\Delta t) + Wh]$$

Учтем, что $\Delta l/\Delta t = U_c$, а $U_c/W = C_0/(X^*_0 + C_0)$. После подстановок получаем

$$T_{\max} = T_0 + \Delta H.X^*_0/[H + h + h(X^*_0 + C_0)/C_0] \quad (1.30).$$

Уравнение (1.30) вместе с уравнениями (1.24) и (1.28) являются основными для приближенного описания режима одиночной тепловой волны.

Пусть выполняется неравенство $U_c > U_t$. Тепловой фронт, казалось бы, должен отставать от фронта концентрационного. Но тепло выделяется при адсорбции и головной участок теплового фронта не может отстать от фронта концентрационного. Он движется вместе с ним: с несобственной скоростью, а со скоростью движения концентрационной волны. Таким образом, для этого режима имеем:

$$U_{t1} = U_c = WC'/(X^*_{c=c'} + C'), \quad (1.31).$$

где U_{t1} – скорость движения головного участка теплового фронта. Тыловой участок теплового фронта движется с собственной скоростью (U_{t2}), задаваемой уравнением (1.24) Между участками образуется расширяющаяся зона нагретого сорбента, протяженность которого к моменту времени t равна $t(U_{t1} - U_{t2})$. Приход тепла в этой зоне равен $\Delta H.X^*_{c'}$, расход – $(H + h)\Delta T$. Отсюда

$$\Delta T = \Delta H.X^*_{c'}/(H + h) \quad (1.32)$$

Решение уравнения (1.32) совместно с изотермами адсорбции позволяет определить максимальную температуру в зоне между фронтами, величину адсорбции и концентрации.

Приведенные выше уравнения для скоростей движения волн отвечали их центрам тяжести. На основании этих скоростей вычисляются предельные (максимальные) возможности слоя. Однако из-за потребности в выносе тепла кривые распределения в адиабатической адсорбции имеют более значительную протяженность, чем в адсорбции изотермической. Поэтому различия в практической и предельной возможностях в адиабатической динамике велики и нет способа рассчитать реальную очищающую способность слоя, кроме математического моделирования.

Расчеты к подразделу 1.4.4

Р.11. Продолжим задачу об осушке метана при 6 МПа цеолитом NaA и определим режим переноса фронтов и разогрев в ходе адсорбции. Исходные

данные, необходимые для решения задачи таковы: $C_o = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$, $X^*o = 1,3 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$, $H = 504 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)}$, $h = 120 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)}$, $W = 0,2 \text{ м/с}$, $\Delta H = 4200 \text{ кДж/кг}$ (теплота адсорбции воды на цеолите).

1. Определим скорость движения тепловой волны:

$$U_t = Wh/(H + h) = 0,2 \cdot 120 / (504 + 120) = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ м/с.}$$

2. Определим скорость движения концентрационного фронта:

$$U_c = W C_o / (X^*o + C_o) = 0,2 \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} / (1,3 \cdot 10^2 + 3,3 \cdot 10^{-2}) = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

3. Скорость движения тепловой волны примерно в тысячу раз больше скорости движения концентрационного фронта – в слое реализуется режим одиночной тепловой волны.

3. Разогрев равен:

$$\Delta T = \Delta H \cdot X^*o / (H + h + h(X^*o + C_o) / C_o) = \\ = 4200 \cdot 1,3 \cdot 10^2 / (504 + 120 + 120(1,3 \cdot 10^2 + 3,3 \cdot 10^{-2}) / 3,3 \cdot 10^{-2}) = 1,2 \text{ К.}$$

Адсорбция воды из потока метана при 6 МПа протекает в изотермических условиях.

Р.12. Метан осушается цеолитом при атмосферном давлении. Теплоемкость метана в этих условиях равна: $h = 2,0 \text{ кДж/м}^3 \text{К}$; прочие параметры процесса см. в Р.11. Определить режим движения волн и разогрев.

1. Скорость движения тепловой волны:

$$U_t = 0,2 \cdot 2,0 / (504 + 2) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

2. Скорость движения концентрационной волны не изменилась: $U_c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$

3. Так как скорость движения тепловой волны превышает скорость движения волны концентрационной, реализуется режим одиночной тепловой волны.

4. Разогрев в слое:

$$\Delta T = 4200 \cdot 1,3 \cdot 10^2 / (504 + 2 + 2(1,3 \cdot 10^2 + 3,3 \cdot 10^{-2}) / 3,3 \cdot 10^{-2}) = 65 \text{ К.}$$

Процесс неизотермический и, если начальная температура слоя составляет 20 С. то из слоя будет выходить поток с $T_{\max} = 20 + 65 = 85 \text{ С}$.

Р.13. Поток водорода очищают от азота в слое цеолита. Определить режим, если давление составляет 1 МПа, содержание азота равно 10 %, а емкость адсорбента по азоту равна $4,5 \text{ нм}^3/\text{м}^3$, а теплота адсорбции азота составляет 750 кДж/м^3

1. Теплоемкость газа при 1 МПа примерно равна $13 \text{ кДж/м}^3 \text{ К}$, теплоемкость адсорбента – $504 \text{ кДж/м}^3 \text{ К}$. При скорости потока $0,1 \text{ м/с}$ скорость движения тепловой волны составит:

$$U_t = 0,1 \cdot 13 / (504 + 13) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$$

2. Содержание азота 10 % при давлении 1 МПа соответствует его концентрации в газе $1 \text{ нм}^3/\text{м}^3$. Отсюда скорость движения концентрационной волны :

$$U_c = 0,1 \cdot 1 / (4,5 + 1) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м/с.}$$

3. Скорость движения концентрационной волны выше, чем собственная скорость волны температурной – в слое произошло образование режима

комбинированных волн. Разогрев газа и адсорбента теплом сорбции составляет:

$$\Delta T = \Delta H \cdot X^* / (H + h) = 750 \cdot 4,5 / (504 + 13) = 6,5 \text{ К}$$

1.4.5. Динамика адиабатической десорбции

Рассмотрим слой, равновесно насыщенный адсорбатом при $T = T_n$. Пусть в некоторый момент времени ($t = 0$) в слой начинает поступать поток, температура которого $T_0 > T_n$. Начнется десорбция адсорбата и вынос его из слоя. Эти процессы отвечают восстановлению поглотительных свойств адсорбента, утраченных им в ходе прямого процесса очистки потока. Несмотря на первостепенную важность процессов восстановления и теоретически, и экспериментально они изучены крайне слабо.

В адиабатическом приближении модель динамики десорбции подобна модели динамики адсорбции (М5). Формально изменились лишь условия однозначности. Их следует записать так:

Начальные условия: $t = 0, 0 \leq x \leq L, C = C_n, X = X_n^*, T_g = T_a = T_n$,

Граничные условия: $t > 0, x = 0, C = C_0 < C_n, T_g = T_{g0} > T_n$.

Они констатируют, что в слой поступает поток, концентрация примеси в котором ниже, чем в объемной фазе слоя, а температура выше, чем температура адсорбента и объемной фазы. В таких условиях, естественно, идет процесс десорбции.

Качественные особенности протекания тепло- и массообменных процессов в слое представлены на рис.1.22 и рис.1.23.

Как видно на рис. 1.22, из слоя в течение некоторого промежутка времени (0А) выходит поток, концентрация примеси в котором и температура отвечают начальным условиям. Затем следует небольшой подъем температуры (участок АВ) при практически неизменной

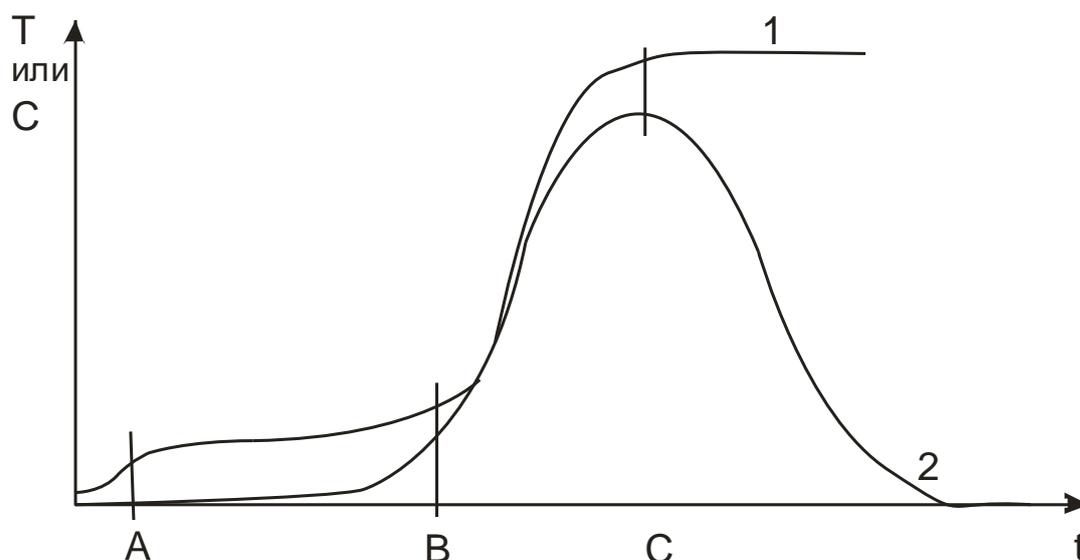


Рис.1.22. Выходные кривые при адиабатической десорбции: 1 – температурная кривая, 2 – концентрационная кривая.

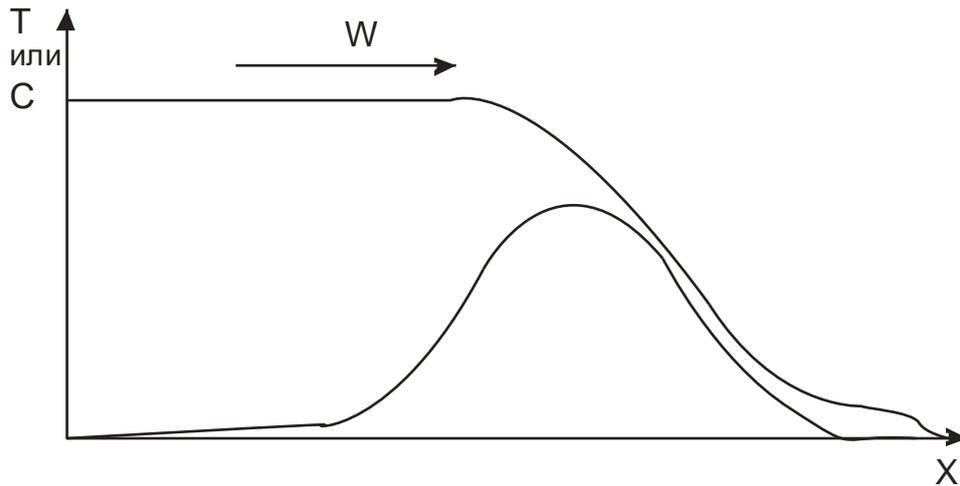


Рис.1.23. Кривые распределения температур и концентраций для адиабатической десорбции (обозначения см. на рис.1.22).

концентрации примеси в выходящем потоке. В точке В температура и концентрация примеси в выходящем потоке начинают резко возрастать. Рост прекращается в точке С, после которой концентрация примеси начинает понижаться, а температура остается на постоянном уровне. Аналогичные участки присутствуют на кривых распределения, показанных на рис.1.23.

Начальный скачок температуры в точке А обусловлен тем, что адсорбат, десорбированный в головных зонах слоя, частично повторно адсорбируется в зонах замыкающих. Так как процесс адсорбции сопровождается выделением тепла, температура слоя и потока на выходе из адсорбера несколько повышаются. Основная десорбция происходит в зоне нагрева участка слоя. Десорбированное вещество выделяется в объемную фазу. Распределение его по слою имеет характер пика, площадь которого возрастает по мере увеличения количества десорбата.

Важной особенностью процесса является квазистационарный режим перемещения температурной кривой. В этом отношении температурная кривая в процессе с десорбцией существенно отличается от температурных кривых простого процесса нагрева (без десорбции). Пример этих кривых был приведен на рис 1.11. Они имели тенденцию к неограниченному «размазыванию» по слою. Причина различий состоит в том, расход тепла на десорбцию задерживает перемещение головных участков температурных кривых. В результате температурная кривая сжимается и перемещается по слою почти как «обрывной» фронт. Запишем тепловой баланс для элемента слоя длиной Δl , на который сместился тепловой фронт за время Δt :

$$\Delta H (X^*_n \Delta l) + (H + h)\Delta l \Delta T = W\Delta t h \Delta T$$

Первое слагаемое этого уравнения отвечает расходу тепла на десорбцию примеси. Второе – нагреву элемента слоя и находящейся в нем объемной фазы. Выражение в правой части отражает подвод тепла потоком.

Выполним подстановки и преобразования, подобные тем, которые были использованы при выводе уравнения (1.30), и в результате получим уравнение для скорости движения температурного фронта при десорбции:

$$U_{td} = Wh/[H + h + \Delta H X_n^*/\Delta T] \quad (1.33)$$

В этих уравнениях: ΔT – разность между температурой потока, вводимого в слой, и начальной температурой слоя. Из (1.32) определяется предельная возможность при адиабатической десорбции: $PВ_{td} = W/U_{td}$:

$$PВ_{td} = [(H + h)/h] + [\Delta H X_n^*/(h \cdot \Delta T)], \quad (1.32^*)$$

Или, что то же самое, минимальный расход потока на нагрев и десорбцию. Он, как видно из уравнения (1.32), уменьшается при увеличении температуры греющего потока, т.е. зависит не только от свойств, но и от условий осуществления процесса.

Расчеты к подразделу 1.4.5.

Р.14. Рассчитать минимальный расход греющего газа (воздуха) для десорбции воды из цеолита. Адсорбент стабилен при температурах до 650 °С. Прочие условия таковы: $h = 1,3 \text{ кДж/м}^3 \cdot \text{К}$, $H = 5,04 \cdot 10^2 \text{ кДж/м}^3 \cdot \text{К}$, $X_n^* = 1,3 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$, $\Delta H = 4200 \text{ кДж/кг}$, $W = 0,2 \text{ м/с}$.

Из-за высокой стабильности цеолитов температуру газа, вводимого на регенерацию, определяют по термостабильности материалов и элементов конструкции. Обычно она не превышает 300-350 °С. Примем, что температура газа равна 320 °С. Тогда $\Delta T = 320 - 20 = 300 \text{ К}$. Для определения скорости движения фронта подставим параметры в уравнение (1.32):

$$U_{td} = Wh/[H + h + (\Delta H X_n^*/\Delta T)] = 0,2 \cdot 1,3/[5,04 \cdot 10^2 + 1,3 + (4200 \cdot 1,3 \cdot 10^2/300)] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}.$$

Определим также минимальное количество газа, которое следует подать при регенерации:

$$PВ_{td} = W/U_{td} = 0,2/1,1 \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Эта цифра в четыре с половиной раза превышает расход газа на нагрев слоя, не содержащего адсорбат.

Р.15. (Самостоятельная работа) Аналогичные расчеты выполнить для силикагеля, предел термостабильности которого составляет 250 С. Теплоту десорбции воды из силикагеля принять равной 2800 кДж/кг. Сравнить скорости движения фронтов десорбции и минимальные удельные расходы газа на регенерацию силикагеля и цеолита.

1.4.6. Динамика адсорбции смесей

Если коэффициенты распределения компонентов смеси, вычисленные по изотермам индивидуальной адсорбции, различаются на порядок и больше, то вместо динамики адсорбции смеси рассматривают динамику индивидуальной адсорбции целевого компонента. Ошибка, связанная с пренебрежением адсорбцией других компонентов не превышает 10%, что допустимо в технических расчетах. Если компоненты смеси имеют близкие значения коэффициентов распределения (коэффициент разделения близок к единице), то введение поправок на множественность адсорбатов становится необходимым.

Равновесная адсорбция компонентов смеси. Приводим без обоснования упрощенную схему расчета совместной адсорбции нескольких веществ для случая, когда индивидуальная равновесная адсорбция каждого из них описывается выпуклой изотермой адсорбции. Основным уравнением в этой схеме является уравнение Люиса, которое ниже записано для адсорбции бинарной смеси:

$$(X_{12}/X_1^0) + (X_{21}/X_2^0) = 1, \quad (1.34)$$

где X_{12} – величина адсорбции первого компонента смеси при содержании его в объемной фазе C_1 в присутствии второго компонента, X_{21} – величина адсорбции второго компонента смеси при содержании его в объемной фазе C_2 в присутствии первого компонента, X_1^0 – величина индивидуальной адсорбции первого компонента при содержании его в объемной фазе $C = C_1 + C_2$, X_2^0 – величина индивидуальной адсорбции второго компонента при содержании его в объемной фазе $C = C_1 + C_2$. В уравнении (1.34) величины индивидуальной адсорбции предполагаются известными; они определяются из изотерм индивидуальной адсорбции, а определению подлежат величины адсорбции компонентов смеси. (При расчете адсорбции смесей концентрации и емкости выражают не в весовых, а в мольных единицах).

Уравнение (1.33) решают совместно с выражением для коэффициента разделения (K_p):

$$K_p = (X_{12}/C_1)(C_2/X_{21}) \quad (1.35)$$

Коэффициент разделения слабо зависит от состава, давления и температуры и предполагается известной величиной. Его находят либо из экспериментальных данных, либо вычисляют по эмпирическому уравнению:

$\lg K_p = -0,23 + 4,76(1 - \varphi)$, где φ – отношение коэффициента аффинности в уравнении ТОЗМ хуже сорбирующегося вещества к коэффициенту аффинности вещества, адсорбирующегося лучше.

Для смесей, число компонентов (N) в которых более двух, в уравнение Льюиса включают дополнительные слагаемые, а коэффициенты разделения определяют для всех возможных пар присутствующих компонентов.

Если изотермы индивидуальной адсорбции компонентов смеси описываются уравнениями Генри, то адсорбцию каждого из них считают независимой от адсорбции других присутствующих веществ. Это разумное допущение, так как в области Генри степень заполнения адсорбционного пространства невелика ($\approx 1\%$ и менее) и адсорбирующиеся вещества не вытесняют друг друга.

Динамика адсорбции. При линейных изотермах сорбции, в соответствии с приведенным выше допущением, компоненты смеси сорбируются независимо и фронт каждого из них передвигается по слою со своей характерной скоростью, определяемой уравнением (1.21). Расчет ведут по скорости движения целевого компонента, присутствие которого в очищенном газе не допускается.

Для выпуклых изотерм адсорбции модели и решения представлены только для изотермической динамики адсорбции. Математическая модель по форме не отличается от модели (МЗ), но, конечно, намного сложнее, так как для каждого компонента смеси должны быть записаны все уравнения модели. Отмечается, что прямой расчет невозможен и вычисления проводят путем последовательных приближений.

Феноменологию процесса, следуя Дубинину и Явичу, принято рассматривать в квазистационарном приближении. На рис.1.24 приведены кривые распределения концентраций адсорбатов в потоке для двухкомпонентной смеси. На этом рисунке сплошная линия отвечает распределению концентраций лучше сорбирующегося компонента, а пунктирная – компонента, сорбирующегося хуже. Отметим, что фронт хуже сорбирующегося компонента всегда опережает фронт компонента, который адсорбируется лучше. В зоне ОА слой равновесно насыщен обоими компонентами при концентрациях в потоке C_{01} и C_{02} , отвечающих их

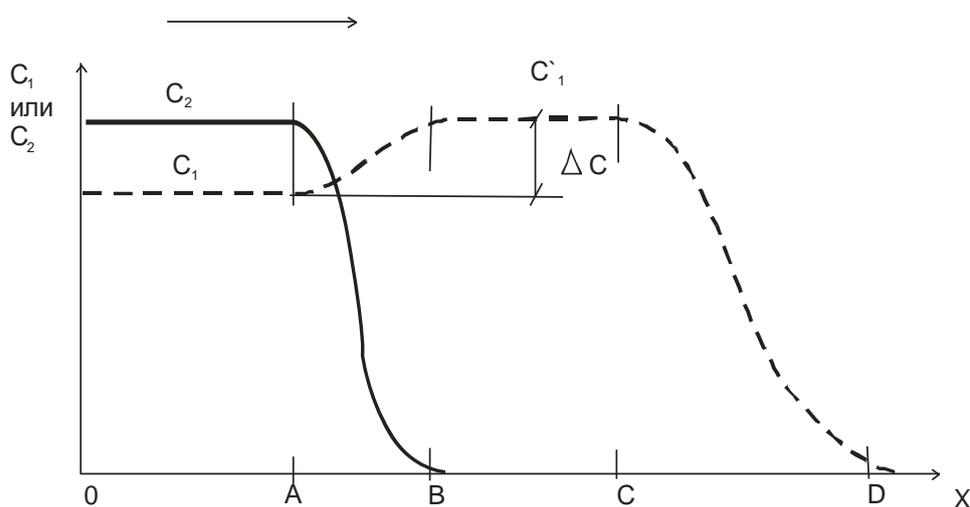


Рис.1.24.Кривые распределения концентраций в объемной фазе адсорбента для адсорбции бинарной смеси.

содержанию в газе, поступающему на очистку. В зоне АВ происходит падение концентрации компонента 2 из-за его адсорбции. В этой же зоне концентрация хуже сорбирующегося компонента 1 возрастает до значения $C'_{01} > C_{01}$. Рост концентрации связан с вытеснением компонента 1 компонентом 2 в зоне АВ. Зона ВС насыщена первым компонентом, а его адсорбция происходит в зоне СД.

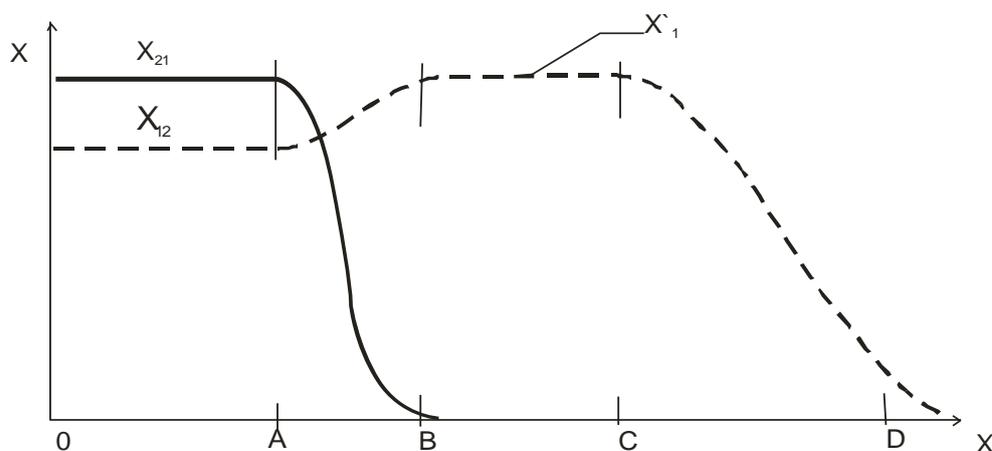


Рис.1.25. Кривые распределения концентраций в фазе адсорбента при адсорбции бинарной смеси компонентов.

На рис.1.25 изображены кривые распределения концентраций в фазе адсорбента. Из сопоставления рис.1.24 и рис.1.25 видно, что адсорбция первого, хуже сорбирующегося компонента, определяется его свойствами, вытекающими из индивидуальной изотермы адсорбции этого вещества. Единственное, хотя и очень существенное отличие от индивидуальной адсорбции, состоит в том, что эти свойства соответствуют не концентрации C_{01} , в которой этот компонент присутствует в потоке, а концентрации C'_{01} ,

превышающей исходную на величину $\Delta C = C'_{01} - C_{01}$ из-за вытеснения первого компонента вторым в зоне 0А. Адсорбция второго компонента определяется свойствами, которые определяются совместной адсорбцией второго и первого компонентов.

Обычно концентрация вещества в объемной фазе значительно меньше величины адсорбции. Поэтому для квазистационарного перемещения фронтов можно записать:

$$U_1 = WC'_{01}/X'_{1}(C'_{01}) \quad (1.36)$$

$$U_2 = WC_2/X_{21} \quad (1.37)$$

В этих уравнениях U_1 и U_2 – скорости движения первого и второго фронтов адсорбции.

Скорость движения фронта вытеснения первого компонента из зоны сорбции второго, очевидно, равна скорости движения фронта сорбции второго компонента. Поэтому можно записать:

$$U_2 = WC_2/X_{21} = W(C'_{1} - C_{01})/(X'_{01}(C'_{01}) - X_{12}) \quad (1.38)$$

Совместное решение уравнения (1.38) и уравнения изотермы индивидуальной адсорбции первого компонента позволяет определить концентрацию этого компонента в объемной фазе и равновесную ей величину его адсорбции. После этого находят скорость движения фронта первого компонента.

Предельная возможность слоя определяется тем, какой из компонентов смеси является целевым. Если это первый компонент смеси, то ее вычисляют из уравнений (1.23) и (1.36). Если второй – из уравнений (1.23) и (1.37).

Расчеты к подразделу 1.4.6

Р.16. Рассчитать равновесную адсорбцию пропана и бутана на цеолите NaX в следующих условиях: содержание пропана 0,28, бутана 0,065 об.%, метан (условно неадсорбирующийся компонент) – остальное. Общее давление смеси 1,7 ата.

1. Определим парциальные давления адсорбирующихся компонентов смеси. Для пропана имеем:

$$P_1 = 0,28 \cdot 10^{-2} \cdot 1,7 \cdot 760 = 3,62 \text{ мм рт.ст.}$$

То же для бутана:

$$P_2 = 0,065 \cdot 10^{-2} \cdot 1,7 \cdot 760 = 0,84 \text{ мм рт.ст.}$$

Суммарное давление адсорбирующихся компонентов: $3,62 + 0,84 = 4,46$ мм рт.ст.

2. Определим величины индивидуальной адсорбции пропана и бутана на цеолите при $P = 4,46$ мм рт. ст. Обширная информация об адсорбции на цеолитах содержится в монографии Д.Брек, Цеолитовые молекулярные сита, 1976, М., «Мир». Она приведена для кристаллических цеолитов. Для

гранулированных цеолитов с учетом потери активности при грануляции и старения следует принимать значения примерно в два раза более низкие, чем указано в монографии. После введения поправок имеем:

$$X_1^0 = 0,024 \text{ г/г} = 0,024 \cdot 1000/44 = 0,54 \text{ ммоль/г}$$

$$X_2^0 = 0,064 \text{ г/г} = 0,064 \cdot 1000/56 = 1,14 \text{ ммоль/г.}$$

Из этих цифр следует, что в смеси пропана и бутана лучше адсорбирующимся компонентом является бутан.

3. Запишем уравнение Люиса:

$$(X_{12}/X_1^0) + (X_{21}/X_2^0) = (X_{12}/0,54) + (X_{21}/1,14) = 1.$$

4. Определим коэффициент разделения по уравнению (1.35). Входящие в него коэффициенты аффинности вычисляются по отношению паракоров, но известны также их экспериментальные значения (см. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. М., 1984). Для пропана и бутана они равны 2,27 и 2,90.

$$\lg K_p = -0,23 + 4,76 (1 - \beta_{\text{пропан}} / \beta_{\text{бутан}}) = -0,23 + 4,76 (1 - 2,27/2,90); K_p = 6,3.$$

5. Запишем уравнение (1.34) в явном виде.

$$K_p = 6,3 = (X_{21}/C_2)(C_1/X_{12}) = (X_{21}/0,84) (3,62/X_{12})$$

$$X_{21}/X_{12} = 6,3 \cdot 0,84/3,62 = 1,46.$$

6. Решим совместно два уравнения и определим величины адсорбции пропана и бутана из их бинарной смеси:

$$(X_{12}/0,54) + (X_{21}/1,14) = 1$$

$$X_{21}/X_{12} = 1,46.$$

$$X_{12} = 0,32 \text{ ммоль/г, } X_{21} = 0,47 \text{ ммоль/г.}$$

Р.17. В условиях примера Р.16 рассчитать скорости движения фронтов сорбции пропана и бутана при скорости потока 0,2 м/с. При расчете принять, что адсорбция пропана происходит на участке изотермы, который отвечает полной насыщенности адсорбента по этому веществу. Это допущение означает, что изменение концентрации пропана в газовой фазе не изменяет его величину адсорбции.

1. Концентрация бутана, равная 0,065 %, отвечает следующему его содержанию в газовой фазе:

$$C_2 = 0,065 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6 / 22,4 = 29 \text{ ммоль/м}^3$$

Величина адсорбции бутана из смеси, равная 0,47 ммоль/г, в другой размерности составляет:

$$X_{21} = 0,47 \cdot 500 \cdot 10^3 = 2,35 \cdot 10^5 \text{ ммоль/м}^3.$$

В этом уравнении 500 г/л – насыпная плотность адсорбента.

2. По уравнению (1.37) найдем скорость движения фронта сорбции бутана:

$$U_2 = WC_2/X_{21} = 0,2 \cdot 29 / 2,35 \cdot 10^5 = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

3. Концентрация пропана в газовой фазе, равная 0,28 %, отвечает следующему его содержанию в газовой фазе:

$$C_1 = 0,28 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6 / 22,4 = 125 \text{ ммоль/м}^3.$$

Согласно допущению, сделанному в условиях задачи, величина адсорбции пропана не зависит от его содержания в потоке и равна $X_1 = X_{01}(C'_{01}) = 0,46$ моль/г, или

$$X_1 = 0,46 \cdot 500 \cdot 10^3 = 2,3 \cdot 10^5 \text{ моль/м}^3.$$

Пересчет величины сорбции пропана из смеси с бутаном в нужную размерность дает:

$$X_{12} = 0,32 \text{ ммоль/г} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ моль/м}^3.$$

4. По уравнению (1.38) определим исправленную концентрацию пропана C'_{01} . В преобразованном виде уравнение (1.38) записывается так:

$$C'_{01} = C_1 + U_2(X_{01}(C'_{01}) - X_{12})/W = 125 + 2,47 \cdot 10^{-5}(2,3 - 1,6) \cdot 10^5 / 0,2 = 133,6 \text{ ммоль/м}^3.$$

5. По уравнению (1.36) найдем скорость движения фронта сорбции пропана:

$$U_1 = WC'_{01}/X'_{01}(C'_{01}) = 0,2 \cdot 133,6 / 2,3 \cdot 10^5 = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ м/с.}$$

Фронт адсорбции пропана опережает фронт адсорбции бутана.

Р.18 На очистку от сероводорода поступает природный газ следующего состава: пропан 0,20; диоксид углерода 0,08; бутан 0,06; сероводород 0,005 % (остальное метан). Прочие условия см. в примерах Р.16 и Р.17. Рассчитать максимальное количество газа, которое может быть очищено 1 м³ цеолита.

1. Упростим состав смеси. Согласно литературным данным, коэффициент разделения в системе бутан-сероводород-цеолит очень близок к единице. Это означает, что эти вещества адсорбируются практически

одинаково. Коэффициент разделения в системе пропан-диоксид углерода-цеолит невелик ($\sim 3,5$) и эти вещества адсорбируются почти одинаково. Таким образом, вместо пятикомпонентной смеси можно условно рассматривать адсорбцию трехкомпонентной смеси состава: «пропан» 0,28, «бутан» 0,065 %, остальное метан.

2. Определим максимальную возможность слоя цеолита по «бутану». Все составляющие приведены в примере Р.17 для бутана (без кавычек).

$$ПВ_c = W/U_2 = 0,2/2,47 \cdot 10^{-5} = 8,1 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Эта же возможность характерна для удаления сероводорода.

2. Технология адсорбционных процессов

2.1. Краткая историческая справка

Свойство твердых тел, в первую очередь древесных углей и природных глин, очищать, осветлять, обезвреживать жидкости известна с глубокой древности. Это факты истории применения адсорбентов. История же адсорбции – технологического процесса значительно короче. Началом ее следует считать 1806 г., когда наполеоновская Франция приняла Эдикт о континентальной блокаде, согласно которому на территорию Европы было прекращено поступление товаров из Великобритании и британских колоний. В число запрещенных к ввозу продуктов попал тростниковый сахар. Во Франции приступили к выращиванию сахарной свеклы и производству свекловичного сахара. По внешнему виду и вкусу он сильно уступал сахару, изготовленному из тростника. Тогда и вспомнили об открытии русского фармацевта (впоследствии академика) Говия Ловица, сделанном им за 9 лет до этого. Ловиц установил, что измельченный и предварительно прокаленный уголь из древесины является эффективным средством облагораживания вина. Такое же благоприятное действие подготовленный уголь оказывал на сахарные сиропы.

Сахароварение – достаточно тонкий процесс и предназначенный для него адсорбент должен обладать определенной совокупностью свойств. В то же время, сахароварение было и продолжает оставаться крупнотоннажным производством. Не удивительно, что именно для сахарного производства был разработан специальный адсорбент – костяной уголь. Он был получен в ходе обжига костей животных и рыб. Костяной уголь дороже древесного и его стремились использовать многократно. Так в практику адсорбционных процессов вошли операции по восстановлению поглотительных свойств адсорбента, утраченных в ходе предшествующего применения.

Вслед за рафинированием сахарных сиропов в промышленности стали применяться другие процессы очистки жидких сред: пищевых масел и жиров, растворов химических реактивов и лекарственных препаратов, спирта и спиртовых напитков, вина, соков, питьевой воды и др. Эти процессы широко представлены в современной промышленности. Они основываются на применении современных адсорбентов, в первую очередь, активных углей, основы получения которых в самом начале XX века разработал германский углехимик Острейко.

Все перечисленные выше процессы относятся к очистке жидких сред и осуществляются в аппаратах емкостного типа. Процессы очистки газов возникли в 1915 г. Их появление связано с именем крупного русского ученого Зелинского. Адсорбция и адсорбенты не были предметом его предшествующей деятельности и обратиться к ним Зелинского заставили события первой мировой войны. Вначале на реке Ипр против французских и английских войск, а затем на реке Равка против русских армий германские войска применили отравляющие вещества. Возникла срочная потребность в создании средств защиты. Оно было предложено Зелинским и включало два определяющих элемента: активный уголь в качестве средства очистки воздуха и фильтрующий (неподвижный) слой как способ конструктивного оформления процесса очистки. За прошедшие годы многое изменилось в конструкции противогазов, но эти два элемента так и остались неизменными.

В том же 1915 г появился первый технологический адсорбционный процесс. Испытывая острую нужду в моторном топливе, немцы построили установку для извлечения углеводородов из газов прикарпатского газоконденсатного месторождения. Она явилась родоначальником огромного множества рекуперационных установок, используемых в современной промышленности.

В начале 20-х годов американец Люис синтезировал адсорбент нового класса – первый синтетический минеральный адсорбент - силикагель. (До открытия Люиса в технике очистки жидких сред применялись природные минеральные адсорбенты – глины). А не позднее начала 30-х годов в промышленную практику вошли процессы осушки газов на его основе. Это было третье после очистки жидких сред и рекуперации углеводородов крупное приложение адсорбционных процессов.

Переломными для промышленной адсорбции явились 50-ые годы 20-го века. В самом начале их американская фирма «Линде» (подразделение «Юнион Карбайт»), воплотив разработки англичанина Баррера и американца Брека, осуществила промышленный синтез цеолитов. С ними в практику адсорбции вошло разделение веществ, отличающихся по распределению зарядов и размерам молекул. В середине 50-х г.г. группа американских инженеров под руководством Берга разработала и реализовала непрерывный процесс разделения углеводородов в движущемся слое адсорбента, получивший название «Гиперсорбции». А в конце рассматриваемого периода Скарстром (США) предложил безнагревную технику адсорбционной очистки газов. Свое полное развитие она получила в 70 - 80 г.г., когда на ее

основе, в дополнение к методам очистки газов, были созданы процессы их разделения.

С начала 60-х г.г. углеродные адсорбенты стали широко применяться в процессах водоподготовки – для очистки воды питьевого назначения. Это направление использования активных углей по масштабам применения угля в настоящее время является главенствующим.

С середины 90-х г.г., благодаря работам Мухина (Россия), начались исследования по адсорбционной детоксикации почв – удалению из них внесенных в ходе сельскохозяйственной деятельности токсичных веществ.

Сегодня адсорбенты и адсорбционные процессы применяются во всех отраслях промышленности. Они вышли из сферы индустрии и используются в сельском хозяйстве, в медицине, в военном деле, в быту – везде, где есть потребность в очистке или разделении сред.

2.2..Конструктивные схемы адсорберов и типы адсорбционных процессов

2.2.1.Конструкции адсорберов

подавляющее большинство адсорбционных процессов осуществляют в адсорберах двух типов. Первый из них – цилиндрический аппарат, загруженный гранулами адсорбента. Через слой гранул пропускают очищаемый (разделяемый) поток. Через этот же слой в направлении, как правило, противоположном направлению движения потока при очистке, пропускают поток тепло(холодо) агента, с помощью которого осуществляют восстановление утраченных при очистке поглотительных свойств сорбента. В ориентации на этот тип адсорбера в разделе 1.4. были рассмотрены основные особенности теплообмена. Аппарат такого типа называют *адсорбером с неподвижным слоем зернистого адсорбента*.

Различают два вида аппаратов с неподвижным зернистым слоем: *аксиальный* и *радиальный*. В первом из них потоки двигаются параллельно оси аппарата, во втором – перпендикулярно ей. Аксиальный адсорбер с неподвижным слоем адсорбента называют *вертикальным*, если отношение L/D , где L – высота слоя адсорбента, D – диаметр аппарата, больше единицы. Если это отношение равно или меньше единицы, аппарат называют *горизонтальным*. На рис.2.1 а и б приведены конструктивные схемы аксиальных адсорберов. Вертикальный аппарат из-за более равномерного распределения потока по сечению обеспечивает более высокую степень очистки, но он обладает сравнительно высоким гидравлическим сопротивлением. В горизонтальном адсорбере сопротивление невелико, но распределение потока по сечению часто неудовлетворительное и степень очистки сравнительно невелика. Радиальный адсорбер (см. рис. 2.1. в) можно рассматривать как вариант горизонтального аппарата с улучшенным распределением потока.

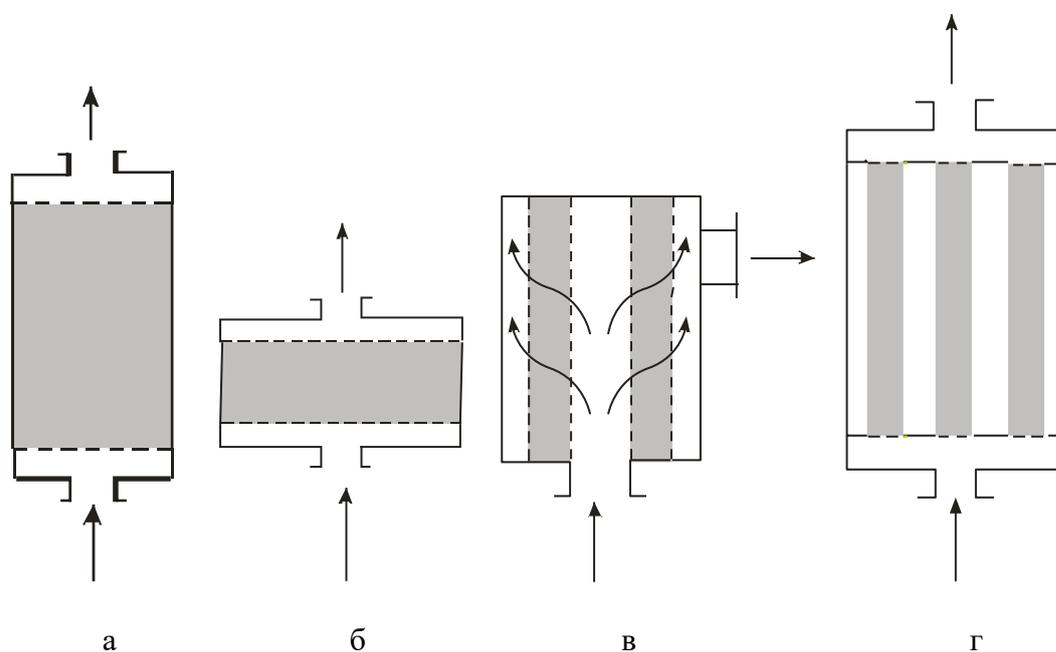
Если подвод (отвод) тепла осуществляют через «стенку», то возникает следующая разновидность адсорбера с неподвижным зернистым слоем – *адсорбер-теплообменник*. Его конструктивная схема приведена на рис.2.1 г.

Наконец, зернистый слой может быть приведен в медленное движение в направлении сверху-вниз – навстречу очищаемому потоку. Такой аппарат носит название *адсорбера с движущимся слоем зернистого адсорбента*. Аппараты такой конструкции применяют тогда, когда необходима частая выгрузка адсорбента, например, из-за его дезактивации. Конструктивная схема адсорбера этого типа приведена на рис.2.1 д.

Все аппараты с неподвижными и движущимися слоями адсорбента работают в режиме, близком к режиму идеального вытеснения потока. Этой своей особенностью они обязаны небольшим размерам гранул адсорбента, создающим глубокое секционирование слоя.

Второй распространенный тип адсорбера – это емкость с мешалкой, в которую загружен гранулированный, дробленый или порошкообразный адсорбент. Аппараты этого типа будем называть *емкостными адсорберами* (см. рис 2.1 е.). В них реализуется режим, близкий к режиму идеального смешения.

В адсорбере с *псевдооживленным слоем адсорбента* (см.рис.2.1 ж) реализуется режим идеального смешения по газу и идеального вытеснения по твердой фазе. Аппараты этого типа применяют при очень больших (10^5 – 10^6 м³/ч) расходах очищаемого газового потока.



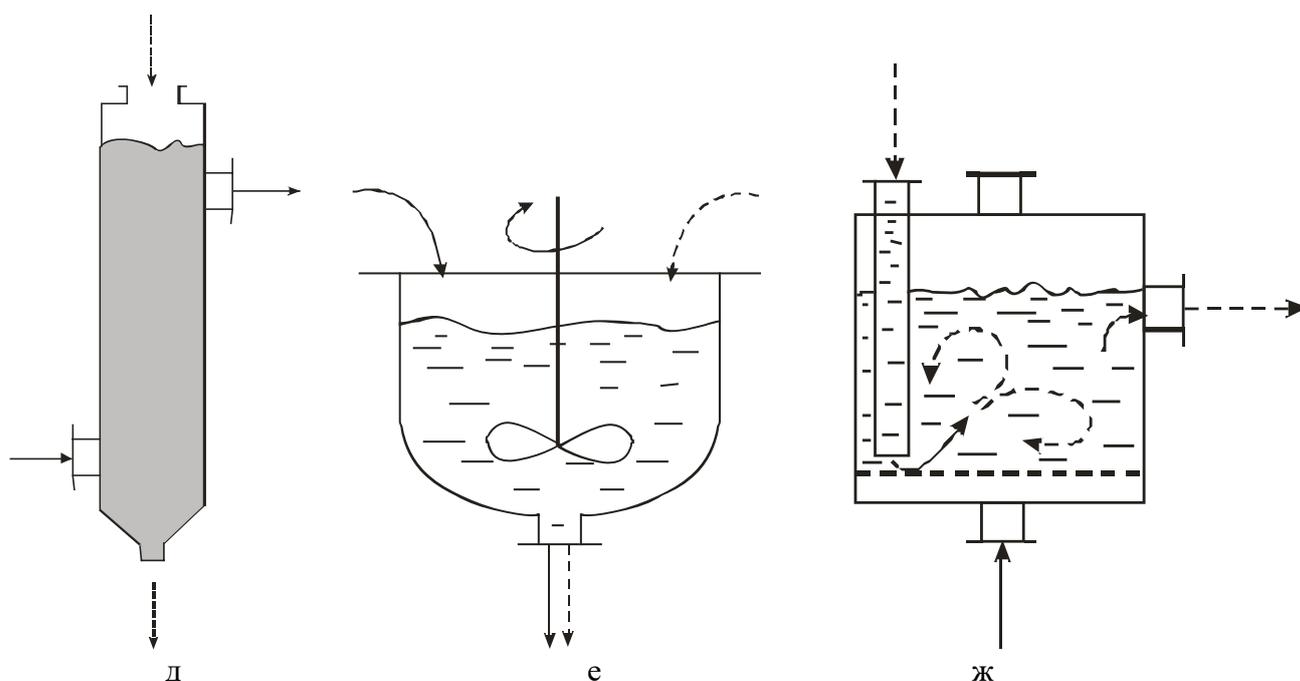


Рис.2.1..Конструктивные схемы адсорберов: а – вертикальный адсорбер с неподвижным слоем адсорбента, б – горизонтальный адсорбер, в – радиальный адсорбер, г – адсорбер-теплообменник, д – адсорбер с движущимся слоем адсорбента, е – адсорбер емкостного типа, ж – адсорбер с псевдооживленным слоем адсорбента; сплошные линии – направление движения потока, пунктирные – направление движения адсорбента (если оно имеет место).

Сопоставим возможности двух основных адсорберов: аппарата с неподвижным зернистым слоем и емкостного адсорбера. Для первого из них будем использовать выражение для предельной возможности $PВ_c$, которое было записано в первой части в виде уравнения (1.23):

$$PВ_c = W/U_c = (X^*_0 + C_o)/C_o \quad (1.23)$$

Материальный баланс адсорбата в непроточном емкостном адсорбере идеального смешения записывается так:

$$V_a \partial C/\partial t + G\partial X/\partial t = 0 \quad (2.1)$$

где V_a – объем жидкой фазы в адсорбере, G – объем адсорбента. Уравнение решается при начальном условии: $t = 0, C = C_o, X = 0$ и преобразуется к виду:

$$V_a (C_o - C) = GX^*(C)$$

$$V_a/G = X^*(C)/(C_o - C) \quad (2.2)$$

Для проточного адсорбера идеального смешения в уравнение (2.2) следует подставлять расходы жидкости и адсорбента. Уравнения (1.23) и (2.2) в сущности говорят об одном и том же: они определяют объем жидкости,

очищаемый единичным объемом адсорбента. Следовательно, на основе этих уравнений можно сопоставлять адсорберы, которым они отвечают.

Количество адсорбента, расходуемого для очистки единицы потока обратно пропорционально предельной возможности (уравнение 1.23) или норме расхода жидкой фазы (левая часть уравнения (2.2)). Следовательно, отношение расхода сорбента в адсорбере неподвижного слоя к расходу его в емкостном аппарате равно:

$$M = V_a / (G \cdot \Pi B_c) = X^*(C) \cdot C_0 / [(C_0 - C) \cdot (X^*_o + C_0)] = X^*(C) / X^*_o \quad (2.3)$$

где M – отношение расходов адсорбента в адсорберах рассматриваемых типов. Конечная форма уравнения получена в предположении, что $C_0 \gg C$, $X^*_o \gg C_0$. Эти допущения обычно выполняются. Очевидно, что $X^*(C) < X^*_o$ и относительный расход адсорбента в неподвижном слое меньше, чем в емкостном адсорбере. Адсорбер с неподвижным слоем является более интенсивным типом аппарата в сравнении с адсорбером емкостным.

В уравнение (1.23) конечная величина адсорбции и конечная концентрация адсорбата в объемной фазе не входят. Это означает, что глубина очистки в неподвижном слое в идеальной ситуации, которой отвечает уравнение (1.23), неограниченно высока ($C \rightarrow 0$). В аппарате емкостного типа $C \neq 0$, что отвечает меньшей эффективности аппарата.

Таким образом, адсорбер с неподвижным слоем адсорбента по всем показателям является более совершенным аппаратом, чем емкостной адсорбер. Возникает вопрос, почему же емкостные аппараты продолжают применяться в промышленности? Ответ на этот вопрос лежит в том факте, что в емкостных аппаратах легче организовать непрерывный процесс. Оба компонента могут постоянно поступать в емкость и постоянно выводиться из нее. В неподвижном слое операции ввода-вывода адсорбента решаются более сложно. Наше сопоставление можно резюмировать так: емкостные аппараты применяют для грубой очистки жидких сред, аппараты с неподвижным слоем – для тонкой очистки и жидкостей, и газов.

Расчет к подразделу 2.2.1

Р.19. В некоторой системе жидкость – адсорбат – адсорбент адсорбционное равновесие описывается степенным уравнением $X = AC^B$, где A и $B = 0,3$ – коэффициенты. Определить отношение расходов адсорбента в адсорбере с неподвижным слоем и адсорбере-емкости. Остаточное содержание адсорбата в жидкости для второго аппарата принять равным $C = 0,05C_0$.

Используем уравнение (2.3): $M = X^*(C) / X^*_o = C^{0,3} / C_0^{0,3} = 0,05^{0,3} = 0,37$.

Расход адсорбента в первом из аппаратов примерно в 3 раза ниже, чем во втором.

2.2.2. Типы процессов

Емкость адсорбента – величина конечная и после переработки некоторого количества потока адсорбент надо заменить или восстановить его поглотительные свойства. Процессы, в которых адсорбент заменяют, называют *процессами с однократно используемым адсорбентом*. Процессы, в которых поглотительные свойства адсорбента восстанавливают, – это *процессы с адсорбентом, используемым многократно*.

Восстановление утраченных поглотительных свойств часто можно осуществить в том же аппарате, в котором происходила переработка потока. В этом случае операции восстановления носят название *регенерации адсорбента*. Если же для восстановления свойств адсорбент выгружают из адсорбера и обрабатывают в некотором другом аппарате, то такие операции называют *реактивацией адсорбента*. Оба метода восстановления свойств, как правило, (хотя и не исключительно) основаны на нагреве адсорбента. При нагреве парциальное давление адсорбата над адсорбентом возрастает, адсорбат переходит в газовую фазу и потоком отдувочного газа может быть вынесен за пределы аппарата. Выбор метода восстановления определяется, таким образом, температурой, которая обеспечит достаточно полную десорбцию поглощенных веществ. Она, в свою очередь, зависит от их физических свойств. Есть некоторый эмпирический критерий, который говорит о возможности или, наоборот, о невозможности регенерации. Это нормальная температура кипения. Если для некоторого адсорбата она ниже 180 – 190 °С, то регенерация возможна. Если выше, то следует прибегнуть к реактивации. В значении этого критерия учтена ограниченная термическая стабильность конструктивных материалов, из которых изготовлен корпус адсорбера, и арматуры, используемой для управления адсорбционным процессом. Для адсорберов, изготовленных из углеродистой стали, арматуры обычного качества предел термостабильности не превышает 350 – 400 °С.

Итак, в ходе регенерации адсорбент был нагрет. Его непосредственное применение для очистки потока невозможно и регенерацию продолжают, охлаждая адсорбент до температуры адсорбции. Регенерация в рассматриваемом примере состоит из двух *стадий: нагрева (десорбции) и охлаждения*, а сам процесс из трех непрерывно сменяющихся и воспроизводящихся стадий: адсорбция (очистка, разделение) – нагрев – охлаждение и снова адсорбция – и т.д. Из-за повторяемости стадий процессы с регенерируемым адсорбентом часто называют *циклическими*.

Существуют очень сложные адсорбционные циклы, с большим числом стадий и их сложным чередованием во времени. Чтобы дать наглядное представление об адсорбционном цикле, используют так называемые *циклограммы* процессов. Так называют графическую запись чередования стадий в каждом адсорбере адсорбционной установки во времени. Используют две системы представления циклограммы. В одной из них над осью абсцисс – осью времени надписывают названия чередующихся стадий. В другой системе показывают символические изменения некоторого характерного параметра процесса во времени. Оба вида циклограмм

приведены на рис.2.2 для трехстадийного процесса: адсорбция – нагрев – охлаждение, осуществляемого в трехадсорберной установке.

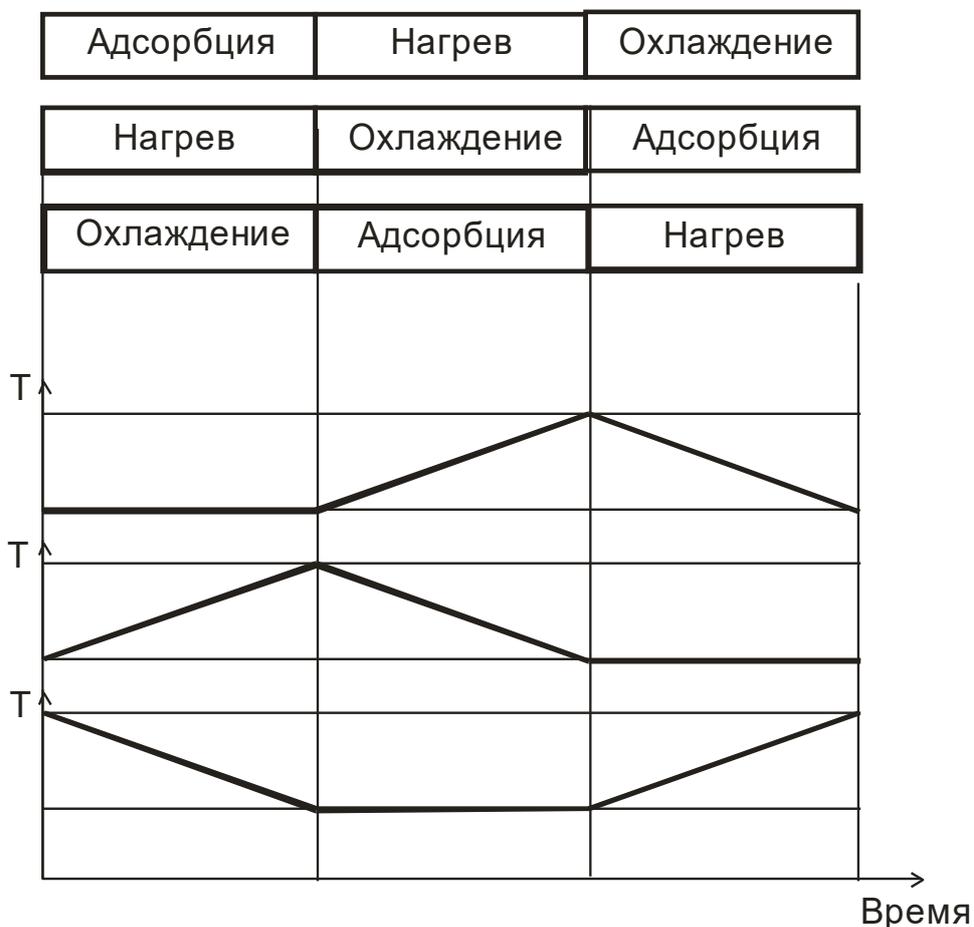


Рис.2.2. Циклограммы (характерный параметр – температура)

Различают два вида циклических процессов: с циклически изменяющейся температурой и с циклически изменяющимся давлением. Первый из них часто обозначают аббревиатурой TSA – Thermal Swing Adsorption, второй - PSA – Pressure Swing Adsorption. Число адсорберов в циклических процессах всех типов определяют по уравнению:

$$N = \sum \tau_i / \tau_a \quad (2.4)$$

Здесь: N – количество адсорберов, τ_i – продолжительность i – ой стадии (например, адсорбции, нагрева или охлаждения), τ_a – продолжительность стадии адсорбции. Уравнение (2.4) – это требование, согласно которому процесс очистки должен осуществляться непрерывно. Для циклограммы, пример которой был приведен выше, число адсорберов, очевидно равно трем.

В зависимости от типа теплоносителя и способа ввода тепла процессы TSA классифицируют как процессы с прямым вводом тепла с теплоносителем – газом, то же с теплоносителем – паром и процессы с косвенным вводом тепла (вводом через стенку). В последнем случае вид

теплоносителя не существенен. Процессы PSA не принято подразделять на более мелкие группы.

Реактивацию, которую, как уже указывалось, проводят вне адсорбера, классифицируют по способу выгрузки адсорбента. Эту операцию можно проводить периодически, когда весь находящийся в аппарате адсорбент утратит свою поглотительную способность, или непрерывно. Процессы, отвечающие этим способам, соответственно называют *периодическим и непрерывным*. Классификационная таблица процессов приведена на рис 2.3. Тип процесса обусловлен его назначением (очистка потока, его разделение, извлечение или концентрирование адсорбата) и свойствами системы.

Между типом процесса и типом аппарата имеется определенное соответствие. В вертикальных адсорберах с неподвижным слоем осуществляют процессы с прямым вводом тепла газом и безнагревные процессы, в горизонтальных и радиальных адсорберах – процессы, в которых ввод тепла осуществляют с помощью пара. Для процессов с косвенным нагревом, очевидно, пригоден только адсорбер-теплообменник. Непрерывные процессы проводят в адсорберах с движущимся или псевдооживленным слоями адсорбента и в емкостных адсорберах. Периодические процессы – и в аппаратах с неподвижным слоем, и в емкостных адсорберах.

2.3. Процессы с однократно используемым адсорбентом

Это самый старый тип процессов; именно так осуществляли очистку сахарных сиропов в емкостных адсорберах дешевым адсорбентом – древесным углем. С переходом на более качественные и, следовательно, более дорогие адсорбенты – активные угли очистка сиропов стала процессом с многократно используемым адсорбентом. Но имеется огромное множество современных процессов, в которых адсорбент используется однократно. Обычно это такие процессы, в которых требования к чистоте адсорбента чрезвычайно высоки, и процессы, затраты на адсорбент в которых для потребителя адсорбента, не имеют существенного значения. К первому типу относятся, например, процессы и аппараты для защиты органов дыхания, в том числе, противогазы. Использованный противогаз (боевой или промышленный) изымается, заменяется новым и уничтожается.

В качестве основного (но не единственного) адсорбента в противогазах, как правило, применяют активный уголь. Адсорбер – противогаз имеет круглое или фасолеобразное сечение и относится к аппаратам горизонтального типа. Сравнительно большое сечение аппарата при небольшой высоте слоя адсорбента обеспечивает низкое гидравлическое сопротивление, что важно для аппаратов, в которых движение потока очищаемого воздуха происходит за счет дыхания.

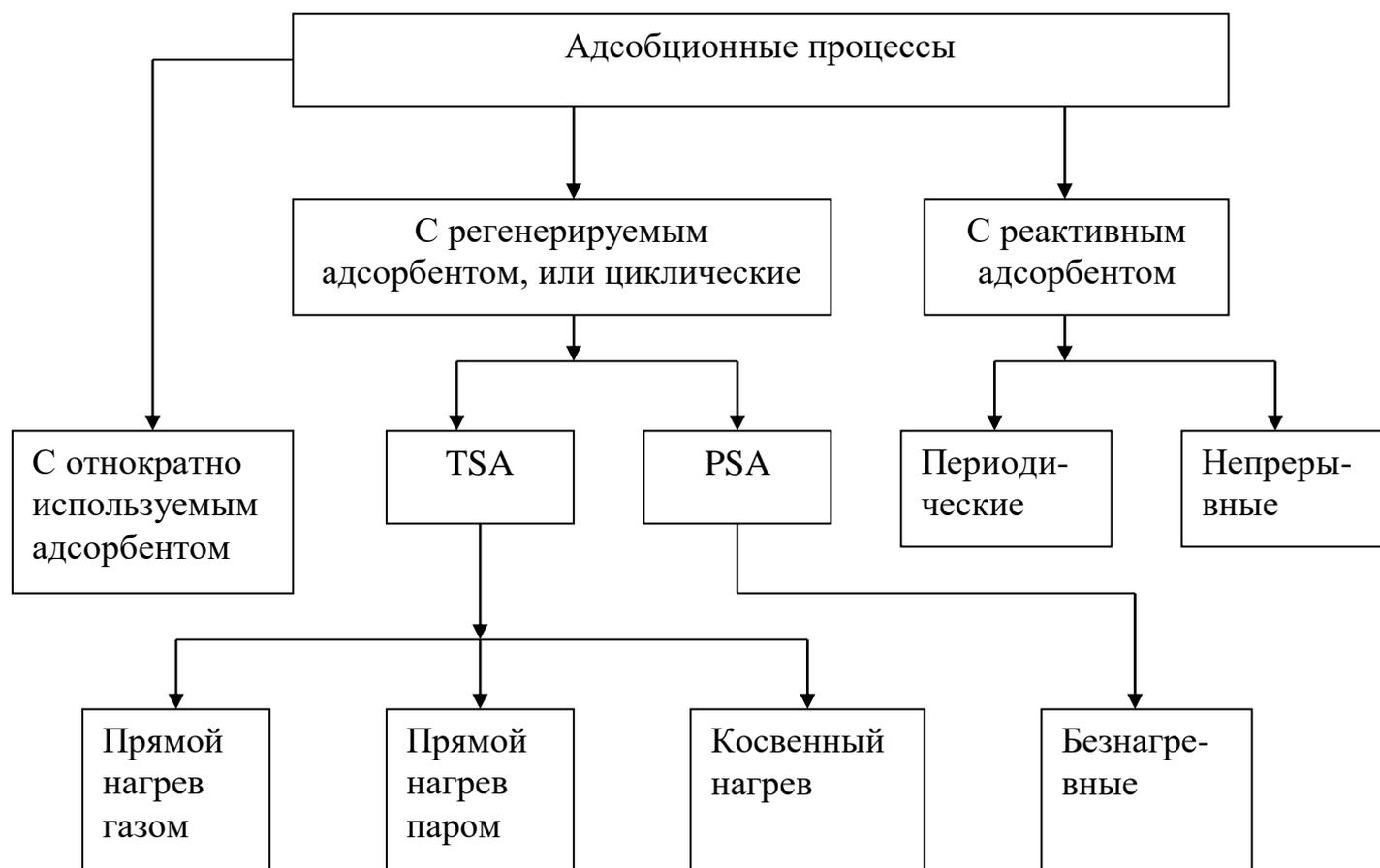


Рис.2.3. Адсорбционные процессы

Так же однократно используют активные угли при гемосорбционном лечении больных. Этот операционный метод предназначен для удаления из крови человека токсинов, попавших в организм извне или образовавшихся в нем в ходе болезни. Во время операции из вены больного на ноге отбирают кровь, пропускают ее через колонку с активным углем и возвращают в вену руки. Вариантами гемосорбции являются лимфосорбция и плазмосорбция.

К углям, применяемым в медицине, предъявляют повышенные требования. Используют высокопрочные и мало пылящие их модификации. Угли отмывают от смол, стерилизуют и часто предварительно обрабатывают плазмой крови больного. Эту операцию проводят для того, что подавить реакции отторжения, проявляющиеся при контактировании крови больного с поверхностью необработанного угля.

При ликвидации запасов химического оружия, к которой Россия должна приступить в ближайшее время, также применяют активные угли. Их используют как средство для обеспечения промышленной безопасности при проведении процесса дезактивации. Особенности функционирования одного из изделий этого назначения будут рассмотрены в примере.

В приведенных выше ситуациях однократное применение адсорбента было обусловлено высокой токсичностью накопленных им веществ и медицинскими противопоказаниями для повторного применения отработанного адсорбента, даже если его свойства в целом могут быть восстановлены. В промышленности, соображения из-за которых адсорбент после использования выбрасывают вместо того, чтобы, восстановив его поглотительную способность, использовать повторно, носят экономический характер. Считают, что при расходе адсорбента менее 100 кг/год и его средней стоимости 50 – 100 руб./кг потребителю выгоднее заменить адсорбент, чем усложнять производство операциями по восстановлению свойств. Конечно, указанная граница во многом условна и конкретное значение ограничения обусловлено целым рядом сопутствующих условий. Но общий смысл понятен: если, с точки зрения потребителя, расход адсорбента невелик, то проще его заменить, чем восстановить. Отработанный адсорбент выбрасывают, и он в конечном счете оказывается на свалках твердых промышленных отходов.

Типичный пример однократно используемого адсорбционного фильтра дает техника умеренного холода. В каждом бытовом или промышленном холодильнике имеется патрон, содержащий адсорбент. Он расположен после воздушного холодильника и непосредственно перед дросселем сжатого хладагента. Адсорбент осушает масло-хладоновую смесь, циркулирующую в холодильнике, очищает ее от кислых компонентов и, тем самым, защищает дроссель от забивки твердыми отложениями льда. Именно адсорбент обеспечивает долгую безаварийную работу холодильной машины. В качестве него используют цеолит, в состав гранул которого введен оксид алюминия. Цеолит выполняет функцию осушителя, оксид алюминия химически связывает кислоты, которые из-за окисления веществ и материалов постепенно накапливаются в масло-хладоновой композиции. Фильтр, содержащий адсорбент, после исчерпывания емкости по воде выбрасывают и заменяют новым.

Преобладают две модификации адсорберов: фильтр с неподвижным слоем зернистого (сферического) адсорбента и фильтр с блочным адсорбентом, конструкция которого показана на рис.2.4. Предпочтение отдается блочной конструкции, адсорбент в которой меньше подвержен эрозии. Как видно из рисунка, очищаемая смесь поступает в фильтр сверху, попадает в центральный канал блока, фильтруется через его стенки и через нижний штуцер возвращается в систему. Тупиковый конец канала выполняет функции сборника грязи.

Пространство высоковольтных трансформаторов заполнено специальным маслом, наличие которого предотвращает пробой между токопроводящими элементами. По мере работы трансформатора в масле накапливаются вода и кислоты, появление которых ухудшает диэлектрические свойства масла и понижает величину пробойного напряжения. Для удаления примесей трансформаторы оборудуют фильтрами с адсорбентами. С помощью насоса осуществляют циркуляцию масла из

трансформатора в фильтр и обратно. В качестве адсорбентов применяют цеолит, алюмогель и даже природные глины. В трансформаторах малой мощности адсорбент используют однократно. В более мощных и, следовательно, более крупных агрегатах его подвергают реактивации, которую проводят периодически. В последние годы появилась тенденция к непрерывной реактивации адсорбента, выгружаемого из трансформаторов большой мощности.

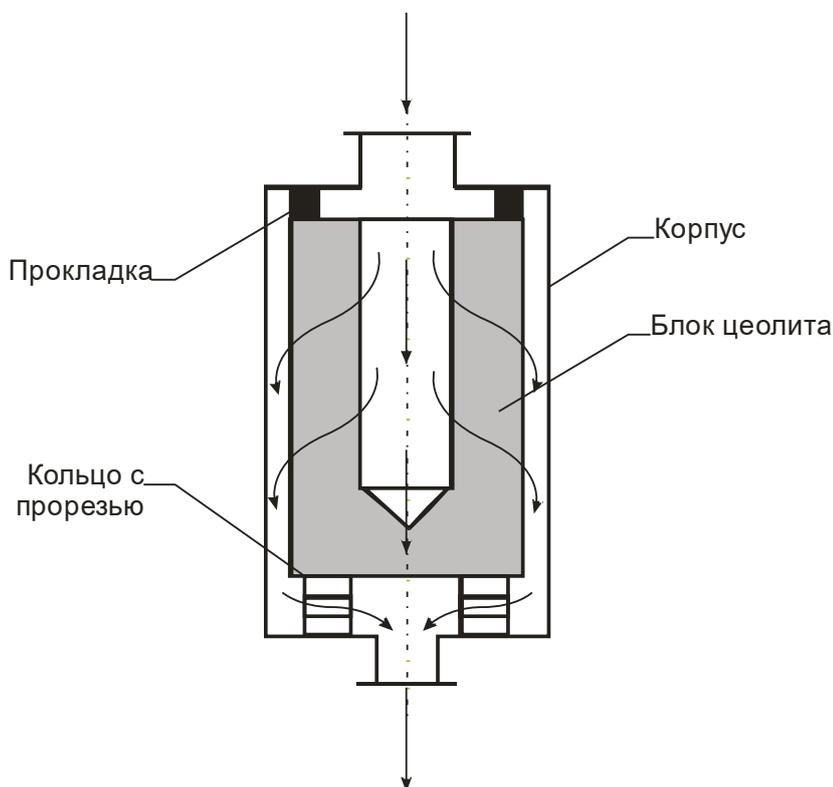


Рис.2..4. Фильтр – осушитель для малых холодильных машин

Многие приборы, изделия радиоэлектроники, машиностроения поступают к потребителям в полиэтиленовой упаковке. Она обладает ограниченной герметичностью и с течением времени внутри ее влажность возрастает. При высокой относительной влажности (более 30 %) суточные колебания температуры окружающей среды могут привести к выпадению росы, что, естественно, нежелательно. Неконтролируемое повышение влажности предотвращают, размещая внутри упаковки мешочки с адсорбентом-осушителем – силикагелем. После растаривания изделия мешочки выбрасываются – адсорбент используется однократно.

Вода является одним из немногих веществ, способных к инфракрасному излучению даже в холодном состоянии, и наличие паров ее в пространстве между оконными рамами увеличивает потери тепла. За рубежом, а в последние годы и в России, в пространство между рамами стали помещать сферический цеолит NaA, который обладает превосходными осушающими свойствами. Считают, что применение стеклопакетов с цеолитом на 30 % понижает потери тепла в течение отопительного сезона.

Адсорбент, загруженный в рамы, используется однократно, затраты на его обновление для единичного потребителя, следовательно, невелики. Оно, однако, огромно в абсолютных цифрах и масштабы производства шариковых цеолитов этого назначения превышают масштабы получения всех остальных гранулированных цеолитов– адсорбентов.

Расчет к разделу 2.3

Р.20. Речь пойдет о промышленном предприятии, осуществляющем ликвидацию отравляющего вещества (ОВ). Это очень опасное производство, аппараты в котором тщательно герметизированы, а само помещение оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Совокупность мер защиты в нормальном режиме работы цеха обеспечивает в помещении концентрацию ОВ $1,39 \cdot 10^{-6}$ мг/л, что несколько ниже ПДК. Таким образом, формально нужда в дополнительной очистке вентиляционных выбросов отсутствует. Рассматривается, однако, нештатная ситуация: в силу некоторых непредсказуемых причин (например, из-за аварийной разгерметизации одного из аппаратов) концентрация ОВ в помещении и в выбросах резко увеличивается. Нужно сохранить чистоту воздуха, поступающего в атмосферу. Для этого вентиляционные коммуникации цеха оборудуют адсорбционным фильтром. Адсорбент (активный уголь) в нем, конечно, будет работать однократно: после ликвидации аварии он будет выгружен из адсорбера, направлен на дезактивацию и захоронение.

Исходя из некоторых предположений, в основе которых лежат представления о максимальном количестве ОВ, способном попасть в атмосферу цеха, проектировщик установил, что в адсорбционном фильтре должно находиться $0,26 \text{ м}^3$ активного угля, и предложил конструкцию фильтра. Пусть он представляет собой вертикальный короб сечением $1,7 \text{ м}^2$ и шириною $0,15 \text{ м}$. Воздух проходит через сечение короба и выбрасывается в атмосферу. Уголь, если возникнет потребность в его замене, будет выгружен в герметичную тару под действием собственного веса через патрубок, расположенный внизу короба.

Однако, срок наступления аварии неизвестен, а воздух непрерывно проходит через фильтр. Уголь, естественно, постепенно теряет свои поглотительные свойства, так как в проходящем через него воздухе всегда содержится небольшое количество ОВ. Возникает вопрос: не будет ли уголь к моменту наступления аварии полностью дезактивирован? Требуется определить, как часто уголь требуется менять.

Через фильтр, заполненный активным углем, при 20°C и атмосферном давлении проходит $2500 \text{ м}^3 / \text{ч}$ воздуха, который содержит ОВ в концентрации $1,39 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Определим срок службы фильтра ($0,26 \text{ м}^3$ угля) до появления за слоем его относительной концентрации $C/C_0 = 0,5$.

1. Физические свойства ОВ: давление насыщенного пара при указанной температуре $0,29 \text{ мм рт.ст.}$, плотность в жидкой фазе $1,88 \text{ г/см}^3$, парачор 285 .

2. Структурные параметры угля по ТОЗМ: $W = 0,3 \text{ см}^3 / \text{г}$, $V = 1,097 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$.

3. Определим концентрацию ОВ в паровоздушном потоке, отвечающую условиям насыщения:

$$C_s = P_s M / RT = 0,29 \cdot 207,3 \cdot 10^3 / 62,36 \cdot 293 = 3,3 \text{ мг/л}$$

В этом уравнении: C_s – искомая концентрация, $P_s = 0,29$ мм рт.ст. – давление насыщенного пара ОВ, $M = 207,3$ – молекулярная масса ОВ, $R = 62,36$ мм рт.ст.л/(К.моль) – газовая постоянная, $T = 293$ К – температура.

Относительная концентрация ОВ в поступающем воздухе равна: $C_o / C_s = 1,39 \cdot 10^{-6} / 3,3 = 4,2 \cdot 10^{-7}$.

4. Определим коэффициент аффинности: $\beta = P_{ОВ} / P_{БЕНЗОЛ} = 285 / 207 = 1,38$, где $P_{ОВ}$, $P_{БЕНЗОЛ}$ – паракоры ОВ и бензола.

5. Найдем равновесную величину адсорбции ОВ по уравнению ТОЗМ:

$$X(C_o) = W_p \cdot \exp[-B(T \cdot \lg(C_s/C)) / \beta]^2 =$$

$$= 0,3 \cdot 1,88 \exp[-1,097 \cdot 10^{-6} (293 \cdot \lg(1/4,2 \cdot 10^{-7}) / 1,36)^2] = 0,063 \text{ г/г угля,}$$

или $0,063 \cdot 450 = 28$ г/л, или $28 \cdot 10^3$ мг/л (450 г/л – насыпная масса угля).

6. Найдем предельную возможность слоя угля:

$$ПВ_c = X(C_o) / C_o = 28 \cdot 10^3 / 1,39 \cdot 10^{-6} = 2 \cdot 10^{10} \text{ л/л}$$

7. Относительная проскоковая концентрация $C/C_o = 0,5$ примерно соответствует «центру тяжести» выходной кривой. Следовательно, в данном случае предельная возможность соответствует реальной возможности. Определим, какое количество воздуха может быть очищено слоем угля объемом $0,26 \text{ м}^3$:

$$0,26 \cdot 2 \cdot 10^{10} = 5,2 \cdot 10^9 \text{ м}^3.$$

8. Найдем срок службы угля; он равен: $5,2 \cdot 10^9 / 2500 = 2 \cdot 10^6$. В году около 9000 ч и срок службы угля превысит 200 лет (!). Очевидно, что цех по уничтожению химического оружия так долго существовать не будет. Следовательно, если не произойдет аварии, уголь заменять не потребуется.

2.4. Циклические процессы с регенерацией адсорбента прямым вводом тепла теплоносителем – газом

2.4.1. Назначение и условия осуществимости

Этот тип циклических процессов (разновидность TSA) применяют для глубокой очистки промышленных (технологических) потоков любой мощности от микропримесей хорошо адсорбирующихся веществ. Организация процесса предусматривает использование части очищенного потока для регенерации слоя – его нагрева и охлаждения. Эта особенность вытекает из предназначенности метода: глубокая очистка требует, чтобы на стадиях регенерации адсорбента он был подготовлен с предельно возможной чистотой. Между тем, в условиях производства, как правило, отсутствует поток более чистый, чем газ, полученный в самой адсорбционной установке.

Из этих соображений вытекает схема организации процесса, приведенная на рис.2.5. Итак, пусть в установку под давлением поступает некоторый газ, предназначенный для очистки. При контакте с адсорбентом в одном из адсорберов он очищается и выводится из адсорбера.

Основная часть потока идет на потребление, а часть очищенного потока с помощью дросселя Д, понижающего давление газа, отбирают для того, чтобы с его помощью осуществить регенерацию адсорбента во втором адсорбере. Этот поток пропускают через нагреватель Н, газ нагревают и вводят во второй адсорбер в направлении, как правило, противоположном направлению газа при адсорбции. Адсорбент нагревается, примесь десорбируется и переходит в регенерирующий поток. Поток выводят из установки. После того, как нагрев и десорбция будут завершены, нагреватель выключат и в адсорбер начинает поступать холодный чистый поток: слой адсорбента охлаждается.

После охлаждения слоя осуществляют переключение адсорберов: первый из них, который к этому моменту времени насыщен примесью, ставят на регенерацию, а во втором начинают процесс адсорбции. Затем последует еще одно переключение адсорберов, еще одно и т.д. Установка в целом работает непрерывно и непрерывно выдает потребителю поток очищенного газа. Циклограмма работы этой двухадсорберной установки приведена на рис.2.6, а на рис.2.5 жирными линиями обозначены коммуникации, «задействованные» в первом полуцикле.

Итак, условие, обеспечивающее глубокую очистку потока, - это использование очищенного потока для регенерации адсорбента. Но для того, чтобы оно было выполнено, необходимо, чтобы количество газа, отбираемого на регенерацию, было меньше (желательно, во много раз меньше), чем количество очищенного потока. В противном случае установка будет работать сама на себя или с малым выходом очищенного газа.

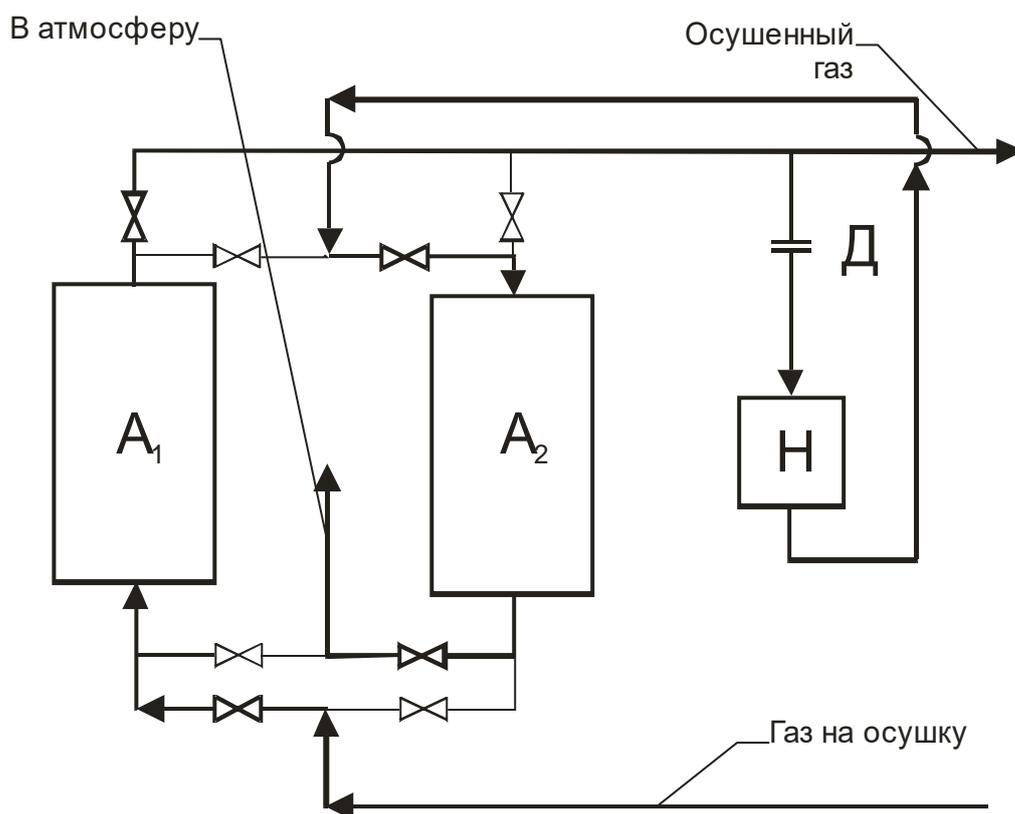


Рис.2.5. Схема типичного процесса с прямой регенерацией адсорбента теплоносителем – газом: А₁ и А₂ – адсорберы, заполненные некоторым адсорбентом, Н – нагреватель, Д – дроссель, цифрами обозначены клапаны, с помощью которых осуществляют управление процессом очистки.



Рис.2.6. Циклограмма работы двухадсорберной установки, схема которой приведена на рис.2.5: А – адсорбция, Н – нагрев, О – охлаждение.

Выше мы привели уравнения для расчета предельных возможностей слоя. Они таковы

- максимальная возможность при очистке $PВ_c$ - см. уравнение (1.23),
- минимальная возможность (потребность) при нагреве или охлаждении $PВ_t$ – см. уравнение (1.25),
- минимальная возможность (потребность) при нагреве, который сопровождается десорбцией ранее поглощенного вещества, $PВ_{td}$ – см. уравнение (1.32).

Очевидно, что для того, чтобы в процессе рассматриваемого типа выход очищенного газа превышал его расход на собственные нужды установки, необходимо соблюдение следующего условия:

$$ПВ_c > ПВ_t + ПВ_{td} \quad (2.5)$$

Подставим в уравнение (2.5) значения предельных возможностей:

$$(X^*_o + C_o)/C_o > 2[(H + h)/h] + [\Delta H \cdot X^*_o / (h \cdot \Delta T)]$$

Смысл неравенства не изменится, если из правой части исключить последнее слагаемое:

$$(X^*_o + C_o)/C_o \gg 2(H + h)/h \quad (2.6)$$

Уравнение (2.6) удобно тем, что в левой части его присутствуют только физико-химические свойства (концентрации) системы, а в правой – только свойства теплотехнические (теплоемкости). В примере Р.5 мы определили отношение теплоемкостей для типичного адсорбента и двухатомного газа, находящегося при атмосферном давлении; оно примерно равно $5 \cdot 10^2$. Таким образом, очистка этого газа от некоторой примеси в процессе с прямым вводом тепла теплоносителем-газом возможна, если отношение величины адсорбции примеси к ее исходному содержанию в потоке превышает $2.5 \cdot 10^2 = 1 \cdot 10^3$. Эта цифра и есть левое ограничение на область применения метода. Иными словами, очистка потока, в котором коэффициент распределения меньше 10^3 невозможна, так как расход потоков на регенерацию превысит производительность установки по очищенному газу.

Правым ограничением является та область, которая соответствует переходу от процессов с регенерируемым адсорбентом к процессам с адсорбентом реактивируемым. Выше мы определили ее в терминах, связанных с термостабильностью конструктивных материалов. Ее значение, оцененное по коэффициенту распределения (или предельной возможности при адсорбции) таково: $K < 10^5$. В этих двух порядках ($10^3 < K < 10^5$) и лежат реальные возможности рассматриваемого метода.

Расчеты к подразделу 2.4.1

Р.21. Возможна ли адсорбционная осушка воздуха, насыщенного водой, при атмосферном давлении и температуре 30°C ?

Концентрация воды в газе при 30°C в условиях насыщения составляет примерно 32 г/м^3 . Равновесная величина адсорбции воды свежим цеолитом или силикагелем примерно равна 20 г/100 г . В ходе эксплуатации активность из-за старения и дезактивации адсорбента (см. далее) понизится в 2-3 раза и составит примерно 7 г/100 г . Приведем размерность величины адсорбции к форме, сопоставимой с размерностью концентрации: $7 \cdot 10^{-2} \cdot 600 \cdot 10^3 = 4,2 \cdot 10^4$

г/м³ где 600 г/л – насыпная масса адсорбента. Коэффициент распределения равен:

$$K = (X^*o + Co) / Co = (4,2 \cdot 10^4 + 32) / 32 = 1,3 \cdot 10^3,$$

что практически равно левому ограничению на область применимости метода. Адсорбционная осушка в этих условиях не осуществима, так как почти весь произведенный ею сухой газ потребуется направить на регенерацию.

Р.22. Рассмотрим ту же задачу, что в примере Р.21, но при давлении 0,5 МПа. (В технологических расчетах адсорбции давление выражают в абсолютной шкале, и атмосферному давлению соответствует 0,1 МПа).

Концентрация паров воды в сжатом воздухе составляет примерно 32 г в расчете на 1 м³ сжатого воздуха. Величина адсорбции практически не изменится и составит 4,2·10⁴ г/м³. Отсюда коэффициент распределения воды равен $K = 1,3 \cdot 10^3$ м³ сжатого воздуха в расчете на 1 м³ адсорбента. Но на операции регенерации поступает воздух при атмосферном давлении. В расчете на атмосферное давление коэффициент распределения составит:

$$K = 1,3 \cdot 10^3 \cdot 0,5 / 0,1 = 6,5 \cdot 10^3.$$

Это значение заметно превышает левое ограничение и процесс осушки при давлении 0,5 МПа оказывается возможным.

Отметим, что с физической точки зрения, потенция к осушке появилась, благодаря тому, что в ходе сжатия газа из него было удалено (переведено в форму конденсата) примерно 4/5 первоначально содержащейся воды.

Р.23. Можно ли очистить от диоксида углерода сухой воздух, в котором содержится 0,03 об.% этого вещества?

Для определенности будем считать, что процесс очистки осуществляют при атмосферном давлении и 20⁰ С. Концентрацию диоксида углерода в газе выразим в более удобных размерностях:

$Co = 0,03 \cdot 10^{-2} \cdot 760 = 0,23$ мм рт.ст = $0,03 \cdot 10^{-2} \cdot 1,98 \cdot 10^3 = 0,6$ г/м³, где 1,98 кг/м³ – плотность диоксида углерода при нормальных условиях.

Для поглощения диоксида углерода при низких парциальных давлениях в газе пригодны только цеолиты. Их активность, согласно экспериментальным данным, составит примерно $1,5 \cdot 10^{-2}$ г/г, или $1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 600 \cdot 10^3 = 9 \cdot 10^3$ г/м³.

Отсюда коэффициент распределения $K = 9 \cdot 10^3 / 0,6 = 1,5 \cdot 10^4$.

Процесс очистки возможен.

Р.24. Можно ли очистить от диоксида углерода топочный газ, содержащий 12 % этой примеси (будем считать, что прочие загрязняющие компоненты в газе отсутствуют и единственным массовым компонентом топочного газа является не адсорбирующийся азот)? Давление очистки атмосферное, температура 20⁰ С.

Концентрация диоксида углерода в газе:

$$Co = 11,82 \cdot 10^{-2} \cdot 760 = 91$$
 мм рт.ст = $12 \cdot 10^{-2} \cdot 1,98 \cdot 10^3 = 240$ г/м³.

Адсорбент – цеолит. Его активность по диоксиду углерода – 0,1 г/г, или $0,1 \cdot 600 \cdot 10^3 = 6 \cdot 10^4$ г/м³.

Коэффициент распределения: $K = 6 \cdot 10^4 / 240 = 2,5 \cdot 10^2$, что много меньше, чем пороговое значение $1 \cdot 10^3$. Очистить топочный газ рассматриваемым методом невозможно.

2.4.2. Осушка газов

Характеристика влажных газовых сред. В современной технике глубокая осушка газов с помощью адсорбентов вытеснила практически все другие возможные методы.

В промышленности используют разные, в том числе специфические, способы выражения абсолютной концентрации паров воды в газах. Назовем их: массовая концентрация (г/м³), парциальное давление (мм рт. ст.), точка росы (°С), частей на 1 миллион, или пропромилле (эту концентрацию выражают в объемных и массовых единицах). Из четырех способов два тривиальны. Объясним смысл двух других. Точка росы – это температура, которая соответствует переходу газа, ненасыщенного парами воды, при охлаждении в состояние насыщенности. Очевидно, что понижение температуры ниже точки росы вызовет конденсацию паров – появление «росы». Пропромилле говорит о том, сколько единиц объема (массы) находится в 1 миллионе единиц объема (массы) сухой среды. Эту концентрацию записывают латинскими буквами ppm. Очевидно, что 1 ppm = 10⁻⁴ %. Все способы выражения концентраций взаимосвязаны и могут быть рассчитаны по уравнениям состояния газов. Результаты одного из таких расчетов приведены в таблице.

Таблица 2.1

Влагосодержание воздуха при атмосферном давлении

Точка росы, °С	Парциальное давл., мм рт.ст.	Массовая концентр., мг/м ³	Ppm (объемн.)	Ppm (весов.)
- 90	$7 \cdot 10^{-5}$	0,0735	0,0923	0,057
- 80	$4 \cdot 10^{-4}$	0,42	0,526	0,327
- 70	$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,4	2,55	1,58
- 60	$8 \cdot 10^{-2}$	8,47	10,6	6,6
- 50	$2,9 \cdot 10^{-2}$	31,5	39,4	24,6
- 40	$9,7 \cdot 10^{-2}$	103	127	79,1
- 30	$2,8 \cdot 10^{-1}$	300	376	234
- 20	$7,7 \cdot 10^{-1}$	815	1020	635
- 10	1,95	1720	2140	1340
0	4,58	4820	6020	3740

Абсолютное влагосодержание многих газов выше, чем воздуха. К числу таких газов относятся сероводород, диоксид углерода, углеводородные газы. Данные о нем приведены в специальной литературе и в справочниках. Абсолютное влагосодержание зависит от давления, при котором находится газ. До давлений порядка 6 – 10 МПа массовая концентрация понижается обратно пропорционально росту давления. Так как процессы осушки газов проводят при повышенных давлениях, а измерения влагосодержания обычно осуществляют при давлении атмосферном, то в значения показателей, характеризующих влагосодержание газа, необходимо вносить определенные поправки.

Покажем, как это делается. Пусть в трубопроводе находится воздух при давлении 1 МПа. В пробе этого воздуха, отобранной при атмосферном давлении (0,1 МПа), определено массовое содержание паров воды. Оно, предположим, составляет 50 мг/м³. Влагосодержание в других размерностях берется из таблицы: точка росы –50⁰ С, парциальное давление 0,03 мм рт.ст., ppm (объемные) 40, ppm (весовые) 25 (все цифры округленные). В трубопроводе газ имеет следующие показатели влагосодержания. Массовая концентрация составляет $50.1/0,1 = 500$ мг/м³, парциальное давление – $0,03.1/0,1 = 0,3$ мм рт.ст., точка росы, определенная по строчке в табл.1.3, которая отвечает парциальному давлению 0,3 мм рт.ст., равна – 30⁰ С. Пропромилле – это относительные концентрации, и их значения в сжатом газе такие же, как в расширенном: 40 и 25 ppm.

Адсорбенты. Для осушки газов применяют микро- (мелко-) пористые адсорбенты с гидрофильной поверхностью. К ним относятся цеолиты, силикагель, алюмогель. Обычно применяют следующие марки адсорбентов-осушителей: цеолит NaA, силикагель КСМ, технический алюмогель-осушитель. Физико-химическими характеристиками системы вода-адсорбент являются изотермы адсорбции, которые несут информацию о равновесной (предельной) влагоемкости адсорбентов (величине адсорбции паров воды) при разных температурах и разных концентрациях водяного пара в объемной фазе. Практическая влагоемкость, реализующаяся в процессе осушки, которую часто называют динамической активностью, значительно ниже влагоемкости равновесной. Ее значения примерно составляют 6 – 8 г/100 г для силикагеля и алюмогеля и 8 –12 г/100 г для цеолита. О причинах сильных отличий динамической влагоемкости от влагоемкости равновесной (20 г/100 г и более) будет сказано ниже.

Средняя теплота адсорбции паров воды составляет 2500 кДж/кг воды для силикагеля и алюмогеля и 4200 кДж/кг для цеолита.

В табл.2.2 приведено качественное сопоставление ряда свойств промышленных адсорбентов-осушителей. Данные таблицы содержат информацию, полезную для выбора конкретного адсорбента. Если технологические предпочтения отсутствуют, то используют самый дешевый адсорбент – силикагель.

В перечне свойств отсутствуют сведения об *остаточном содержании воды* в газе, выходящем из адсорбционной установки, или *степени осушки*.

Эти показатели связаны друг с другом: степень осушки = $(C_0 - C_{\text{ост}})/C_0$. К вопросу об их возможных значениях мы вернемся ниже. Здесь же покажем, что, вопреки распространенному мнению, равновесное давление паров воды над адсорбентом, достигающееся в ходе регенерации, в циклическом процессе не зависит от типа адсорбента.

На рис. 2.7 в полулогарифмических координатах представлены две изотермы адсорбции, соответствующие температурам T_a и T_r ($T_r > T_a$). Первую из температур будем рассматривать как температуру, при которой происходит адсорбция (осушка), вторую температуру – как температуру, соответствующую регенерации (нагреву).

Таблица 2.2
Технологические свойства промышленных адсорбентов

Свойство	Силикагель	Алюмогель	Цеолит
Равновесная влагоемкость при низких парциальных давлениях воды	Низкая	Низкая	Высокая
То же при высоких парциальных давлениях	Высокая	Высокая	Высокая
Пригодность для осушки горячих газовых сред	Не пригоден	Не пригоден	Пригоден
Устойчивость к капельной влаге	Не устойчив	Устойчив	Ограниченно устойчив
Устойчивость к присутствию в газе кислых компонентов	Устойчив	Не устойчив	Ограниченно устойчив
Каталитическая активность в реакциях полимеризации ненасыщенных соединений	Активен	Не активен	Активен
Механическая прочность	Прочный	Прочный	Ограниченно прочный
Стоимость	Низкая	Очень высокая	Высокая

Пусть начальное состояние системы отвечает точке 1: $T = T_a$, $X = X_1$, $C = C_1$. Нагрев адсорбента до температуры T_r газом, влагосодержание которого составляет C_1 , понижает величину адсорбции до X_2 , что дает точку 2 - условное состояние системы к концу нагрева. Охлаждение от T_r до T_a при $X_2 \approx \text{const}$ дает точку 3 – состояние адсорбента после первого цикла регенерации. Если через адсорбент, находящийся в этом состоянии, пропускать поток газа, то на выходе из слоя концентрация воды составит C_3 . После второго цикла регенерации из слоя при адсорбции будет выходить поток с концентрацией C_5 и так далее. Иными словами, чередование стадий в циклическом процесс обеспечивает стремление к неограниченно низкому

давлению насыщенного пара над адсорбентом. Так как мы выбрали произвольные (выпуклые) изотермы и произвольные значения характерных температур, то очевидно конечное равновесное влагосодержание газа над адсорбентом от них не зависит. Они определяют лишь темп, с которым давление насыщенного пара стремится к нулю.

Технологические схемы установок осушки. Технологическая схема установки осушки и циклограмма ее работы, приведенные соответственно на

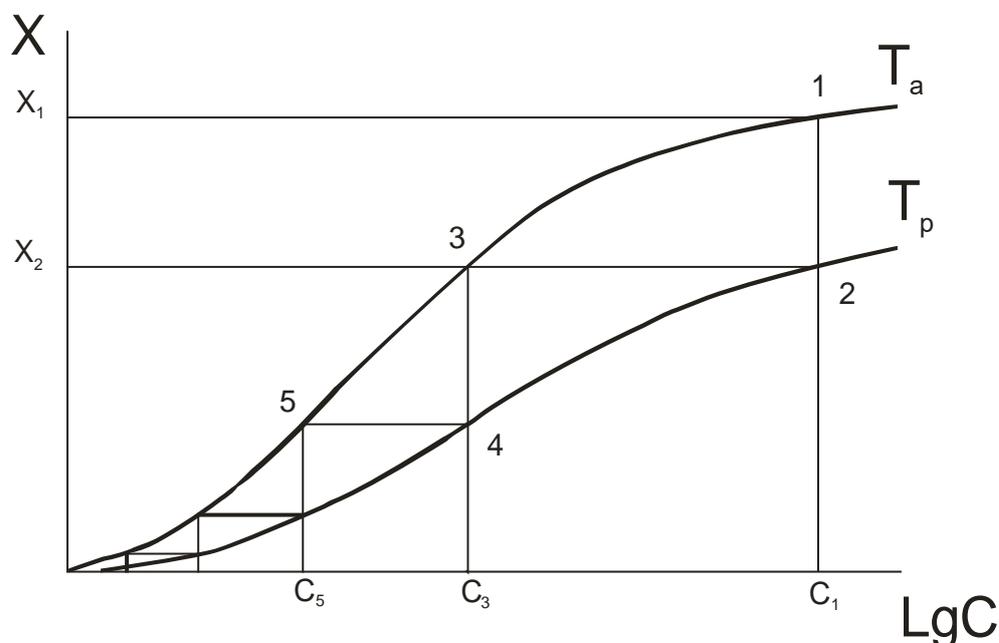


Рис.2.7. Понижение остаточного влагосодержания в циклическом процессе осушки газа.

рис.2.5 и рис.2.6, отвечают реальной установке осушки воздуха. Кроме двухадсорберных установок при осушке воздуха и других газов часто используют установки, в состав которых входит три аппарата. В каждом из них в данный момент времени осуществляется одна из стадий адсорбционного процесса: осушка (адсорбция), нагрев (десорбция) и охлаждение. Длительности всех стадий одинаковы и адсорберы заменяют один другого в очевидном порядке: тот, в котором завершилось охлаждение, ставится на осушку потока. Тот, в котором завершился нагрев, - на охлаждение, а тот, который отработал в стадии осушки, начинает нагреваться. Трехадсорберные установки сложнее и дороже, установок двухадсорберных и их применяют в объектах большой мощности для уменьшения мощности нагревателя или при использовании нагревателей, которые нежелательно часто включать и выключать. В установках этого типа нагреватель работает непрерывно.

Из соображений, которые обсуждены в примерах P.21 и P.22, на осушку почти всегда подают сжатый газ. Поэтому установки осушки, как правило, состоят из двух блоков: блока подготовки газа к осушке и собственно блока осушки, схема которого отражена на рис.2.5. В блок

подготовки входят компрессор для сжатия газа, промежуточные (между ступенями сжатия) и конечной холодильники, водо-маслоотделители для удаления гетерогенных примесей и ресивер сжатого газа.

При осушке газов более ценных, чем воздух, вместо схем с открытым циклом регенерации, пример которой был приведен на рис.2.5, применяют схемы с закрытым циклом. Один из вариантов схемы с закрытым циклом изображен на рис.2.8 В этой схеме газы регенерации (нагрева и охлаждения) охлаждаются и вводят во всасывающий патрубок компрессора. Они повторно поступают в установку осушки вместе с исходным газом. Содержащуюся в газах регенерации воду отделяют после холодильников. Таким образом, в установках с закрытым циклом регенерации отделение основного количества воды происходит после циркуляционного компрессора, а адсорбционная установка осуществляет удаление остаточных количеств ее.

Адсорберы. При глубокой очистке газов, в том числе при осушке, применяют цилиндрические вертикальные аппараты с большим отношением H/D , где H – высота слоя адсорбента, D – диаметр адсорбера. Обычно, $H/D = 2 - 10$. Адсорберы имеют штуцеры для входа и выхода газа, люки для загрузки и выгрузки адсорбента и некоторые другие элементы (распределительная и прижимная решетки, слой инертного материала, пробоотборники и т.п.). На рис.2.9. приведена конструктивная схема

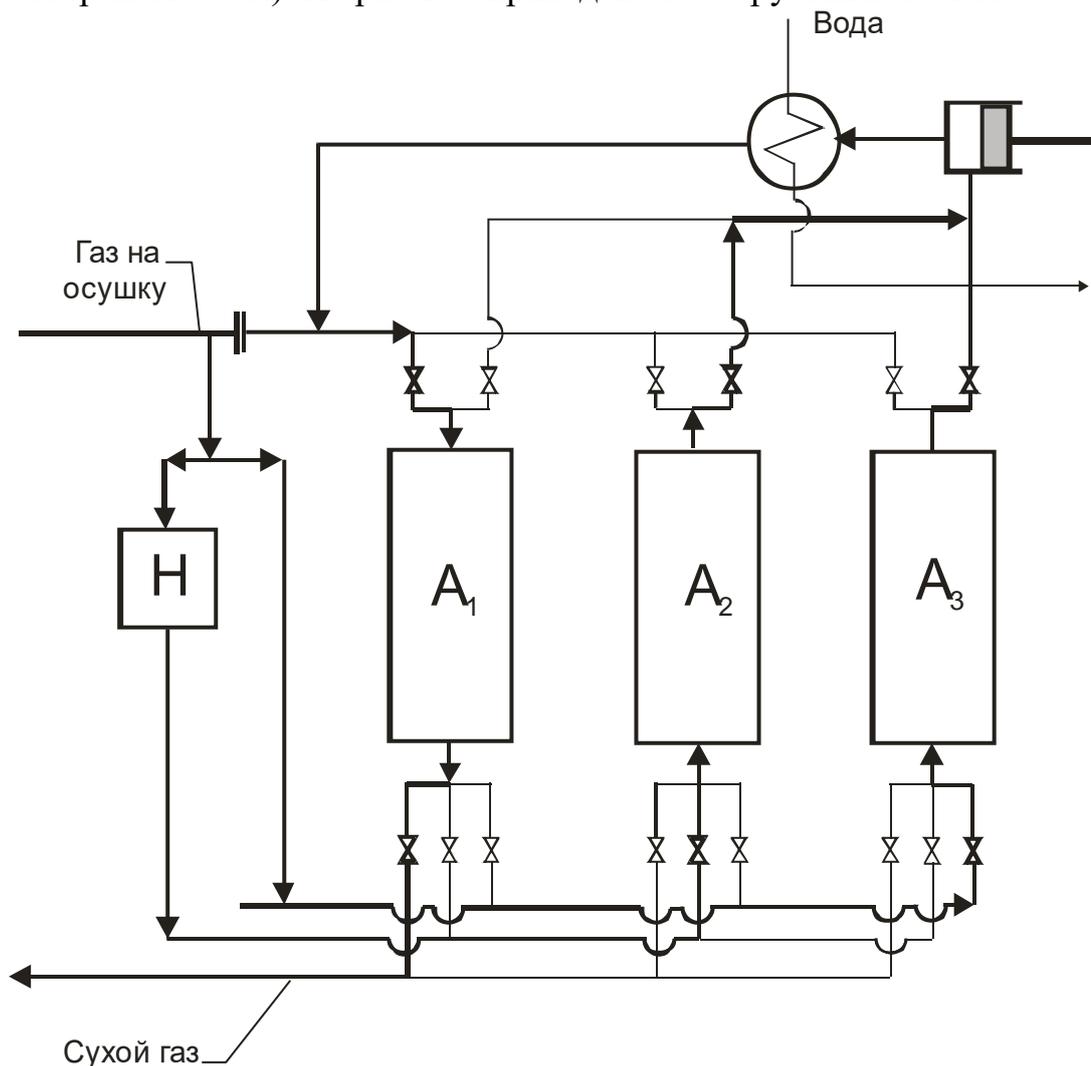


Рис.2.8. Технологическая схема трехадсорберной установки осушки газа с закрытым циклом регенерации адсорбента.

адсорбера, предназначенного для осушки воздуха при сравнительно низких давлениях (менее 1 МПа).

Адсорберы изготавливают из углеродистых сталей, если в газе отсутствуют коррозионно-опасные компоненты, или из нержавеющей сталей, если такие компоненты присутствуют.

Параметры процесса осушки. Осушку газов практически всегда проводят при повышенных давлениях. Уровень давления определяется основным производством, потребляющим сжатый и осушенный газ. Если в основном производстве используется газ, находящийся при атмосферном

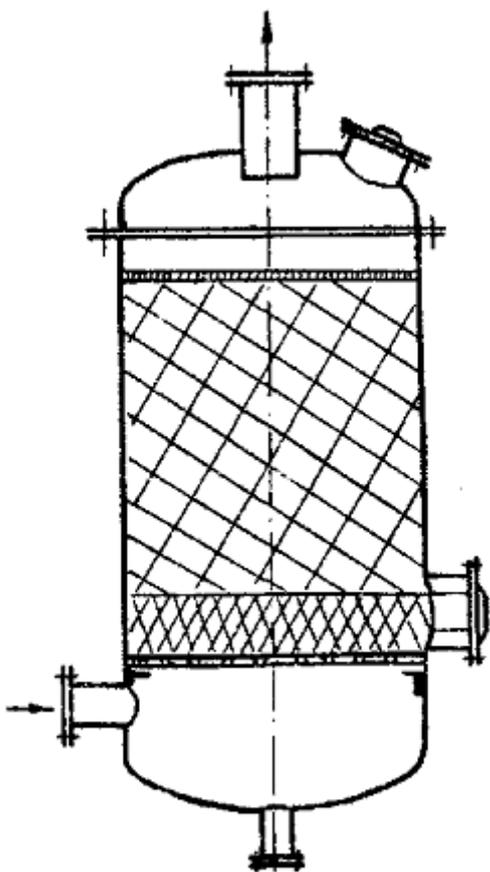


Рис.2.9. Конструктивная схема адсорбера.

давлении (например, в производстве озона), то газ сжимают ради успешного проведения самой осушки. Возможен другой вариант: перед поступлением в блок осушки газ, находящийся при атмосферном давлении, охлаждают до температур порядка $2 - 5^{\circ} \text{C}$, выделяя основное количество содержащейся в нем воды.

Температуру газа, подаваемого на нагрев адсорбента, стремятся держать на пределе термостабильности адсорбента, конструктивных

материалов и элементов конструкции. Ранее мы показали, что повышение температуры сокращает расход газа на нагрев. Практические цифры таковы: силикагель 200 –250, цеолит и алюмогель 300 –350 °С.

Диаметр адсорбера рассчитывают по обычным соотношениям, исходя из производительности установки, давления и скорости потока в стадии адсорбции. Верхнее значение скорости не должно превышать первой критической скорости, отвечающей разрыхлению слоя перед его псевдооживлением. Практические значения скорости потока при адсорбции в расчете на сжатый газ составляют 5 – 10 м/мин. Они редко опускаются ниже 5 м/мин, так как при понижении скорости возрастает влияние продольной диффузии и понижается качество осушки, но иногда поднимаются до 20 м/мин и даже выше. Для большинства сжатых газов в районе 10 м/мин лежит зона перехода внешнедиффузионного процесса во внутридиффузионный.

Скорости потоков на стадиях регенерации не задают: они складываются самопроизвольно, исходя из расходов потоков, идущих на нагрев и охлаждение слоя. Их определяют в ходе теплотехнических расчетов, пример которых приведен в конце подраздела.

Временные параметры процесса – длительности стадий связаны друг с другом соотношением, вытекающим из уравнения (2.4). Для двухадсорберной установки имеем:

$$\tau_a = \tau_n + \tau_o,$$

для трехадсорберной:

$$\tau_a = \tau_n = \tau_o,$$

в которых индексы «а», «н», «о» отвечают стадиям адсорбции, нагрева и охлаждения. В сущности, нужно выбрать длительность лишь одной стадии, так как длительности двух других либо равны ей (трехадсорберная установка), либо вытекают из теплотехнических расчетов. В качестве независимого параметра выбирают длительность стадии адсорбции.

Приведенные в разделе 4 математические модели позволяют рассчитать значения τ_a для любой высоты слоя адсорбента и любой наперед заданной концентрации (C_p) адсорбата в потоке, выходящем из адсорбере. Эта концентрация, как известно, носит название проскоковой. На рис.2.10 приведена зависимость τ_a от H при $C_p = \text{const}$. Она носит название шиловской кривой и названа в честь русского ученого Шилова, который внес много важного в техническую адсорбцию и, в том числе, предложил такой способ представления данных по фронтальной динамике адсорбции. Любая точка на кривой, обозначенной цифрой 1, удовлетворяет требованиям стадии

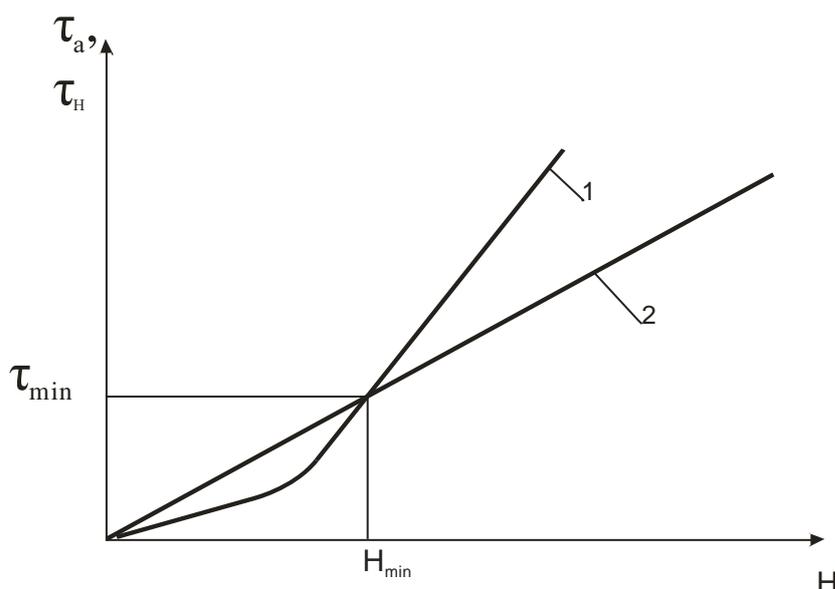
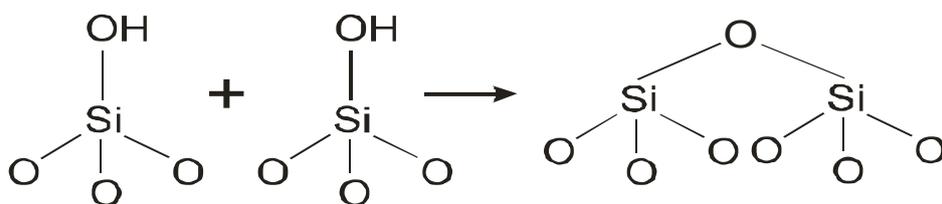


Рис.2.10. К выбору продолжительности стадий адсорбционного процесса

адсорбции. Остается неясным, однако, вопрос, удовлетворяет ли произвольно выбранная точка условиям стадий регенерации?

Математическая модель стадии охлаждения позволяет рассчитать зависимость τ_o от H при любой наперед заданной температуре газа, выходящего из слоя. Для стадии нагрева, сопровождающегося десорбцией, такая модельная определенность отсутствует. Однако выражение для скорости движения центра тяжести волны нагрева имеется (см. уравнение 1.32) и зависимость τ_H от H для этой температурной точки легко определяется. Она имеет вид прямой и на рис. 2.10 обозначена цифрой 2. Пересечение линий 1 и 2 дает некоторое парное значение τ_a (или τ_H , или τ_o) и H , которое отвечает условиям и стадии адсорбции, и стадий регенерации. Их можно назвать минимальной длительностью стадии адсорбции и минимальной высотой слоя. Реальные длительности и реальная высота превышают эти минимальные значения.

Старение и деактивация адсорбентов. Адсорбенты – высокодисперсные тела и в термодинамическом смысле они нестабильны. Их нестабильность проявляется, в первую очередь, в понижении равновесной влагоемкости. Установлено, что за каждые 4 года хранения силикагель, даже если он не используется, теряет 25 % своей активности. Причина старения силикагеля, видимо, состоит в том, что со временем происходит укрупнение глобул адсорбента и отщепление от них групп ОН, которые являются центрами адсорбции воды:



Известно также, что активность цеолита в течение первых циклов процесса осушки понижается до 70 % от начальной величины. Правда, затем, если осушке подвергается чистый газ, она долго не изменяется. Наличие углеводородов в осушаемом газе, особенно высококипящих, приводит к непрерывной дезактивации и цеолита, и силикагеля. Адсорбенты, таким образом, по истечении некоторого времени, надо заменять. Срок службы их определяется скоростью старения и дезактивации, количеством адсорбента в адсорбере и продолжительностью стадий адсорбционного цикла.

Будем рассматривать данные рис.2.10 как характеристики «свежего» адсорбента. С течением времени теплоемкость адсорбента не изменится и положение кривой 2 будет неизменно во времени. Однако, уменьшение активности приведет к изменению формы и положения кривой 1. Она, как показывают расчеты, будет иметь вид кривой 3, нанесенной на рис.2.11 Точка пересечения кривых 2 и 3 дает значения продолжительностей стадий и высоты слоя для завершающего периода работы адсорбента в адсорбере. В адсорберах промышленных установок в момент ввода в эксплуатацию имеется, следовательно, большой запас адсорбента, обеспечивающий долговременную работу этих установок без перегрузки адсорбента. Именно наличием запаса объясняются те большие расхождения в равновесной и динамической активностях, о которых мы говорили выше

Старение и дезактивация – плохо изученные процессы и количественные расчеты скорости их протекания и того влияния, которые они оказывают на параметры адсорбционного цикла, часто невозможны. При проектировании традиционных процессов эти неясности преодолеваются по опыту работы установок – аналогов. Проектирование новых процессов всегда идет в условиях риска.

В ходе эксплуатации гранулы адсорбентов трутся друг о друга, истираются, разрушаются и пылят. Поэтому в адсорберы с некоторой периодичностью добавляют свежий адсорбент. Годовая норма добавки для цеолита и алюмогеля составляет примерно 5 %. Норма добавки для силикагеля выше (10 – 15 %) из-за того, что этот адсорбент разрушается при попадании на него капельной влаги.

Срок службы цеолита (силикагеля) в установках с запасом составляет 5 –10 лет. Длительность стадии адсорбции равна 8 –12 ч и вряд ли она может быть существенно уменьшена.

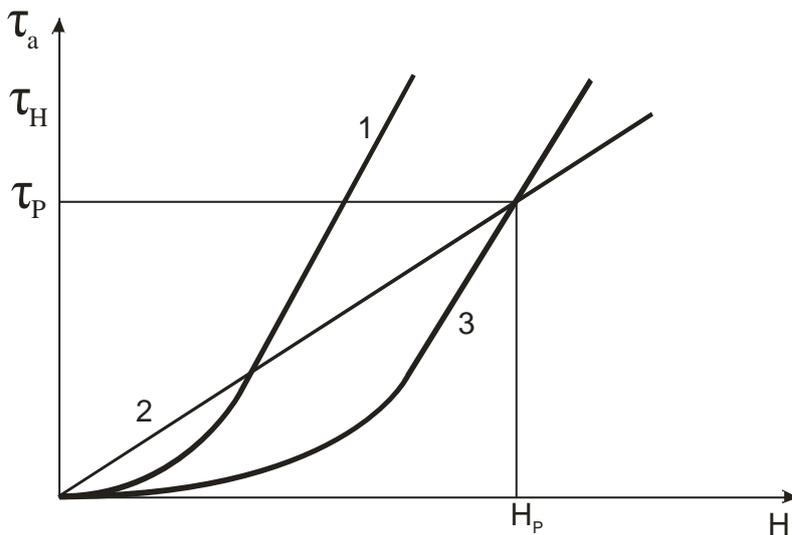


Рис.2.11. Старение адсорбента и выбор характеристик адсорбционного цикла.

Остаточное содержание воды в осушенном газе. Это самый важный и самый неопределенный показатель процесса осушки. Уточним, что же имеется в виду.

При заданных параметрах процесса осушки расчетным путем достаточно легко определить момент появления за слоем любой, сколь угодно низкой концентрации воды — проскоковой концентрации, при появлении которой стадия адсорбции должна быть прекращена. Однако практика эксплуатации установок осушки свидетельствует о том, что задолго до наступления проскока, практически сразу после начала стадии адсорбции, за слоем возникает некоторая фоновая концентрация воды в газе, которая не поддается управлению, а является характеристикой данной установки. Эту фоновую концентрацию и называют остаточным содержанием воды в осушенном газе. Иногда она выше желаемой, т.е. диктуемой технологическими требованиями, проскоковой концентрации, и работу установки, которая характеризуется таким соотношением между концентрациями, следует считать неудовлетворительной.

Величина остаточного влагосодержания определяет качество осушки, которая может быть умеренной (точка росы — 30 - -40 °С), глубокой (- 40 — - 60 °С) и сверхглубокой (ниже — 60 °). Почему же в целом идентичные установки часто проявляют разные качества? Тип адсорбента, как мы показали выше, сам по себе качество не определяет.

Одной из причин наличия фоновой концентрации, как кажется, является выделение тепла, всегда сопровождающего процесс адсорбции. Приведем данные одного из опытов по осушке воздуха силикагелем при атмосферном давлении (неопубликованные результаты И. Гордеева). Они схематично представлены на рис.2.12 в виде концентрационной и температурной выходных кривых. Начальная температура воздуха составляла 20 °С. В течение некоторого промежутка после начала процесса осушки времени такой же была температура газа на выходе из адсорбера.

Затем температура за слоем возросла до 50°C и более не изменялась. Такой вид температурной кривой является вполне естественным. Адсорбция сопровождается выделением тепла, скорость движения температурного фронта на несколько порядков выше, чем скорость движения концентрационного фронта. Следовательно, из слоя в течение почти всего процесса адсорбции выходит «горячий» газ.

Концентрационная волна отражает изменения, которые имели место на волне температурной. В течение того промежутка времени, когда из слоя выходил относительно холодный воздух, его влагосодержание отвечало точке росы -70°C . Появление за слоем сравнительно теплого воздуха привело к увеличению точки росы до -40°C . Поэтому можно

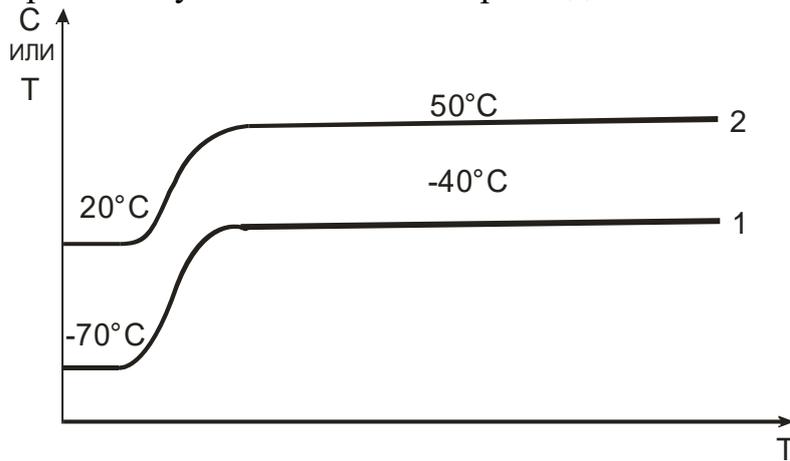


Рис.2.12. Концентрационная и температурная кривые, наблюдавшиеся при осушке атмосферного воздуха силикагелем: 1 – концентрационная выходная кривая, 2 – температурная выходная кривая. Можно предположить, что нагрев газа и адсорбента теплом, выделяющимся при адсорбции, привел к увеличению упругости паров воды, всегда присутствующей в адсорбенте, и вызвал повышение остаточного влагосодержания.

Дополнительным аргументом в пользу такой трактовки результатов является один из описанных в литературе опытов. В нем было показано, что охлаждение воздуха, вышедшего из адсорбера (точка росы -40°C), до комнатной температуры и пропускание его через второй слой силикагеля позволяет получить газ с фантастически низким остаточным влагосодержанием, равным -100°C .

С повышением давления возрастает теплоемкость газа и разогрев слоя и газа, обусловленный теплом адсорбции паров воды (см. уравнение (1.30)), уменьшается. При давлении 3 – 5 МПа он становится пренебрежимо малым. Однако для установок, работающих при высоких давлениях потока, также характерна сравнительно низкая глубина осушки. Следовательно, имеются и другие причины, кроме тепла, сопровождающего адсорбцию пара, которые определяют качество осушки. Такой причиной является наличие в потоке капельной влаги. Она образуется при охлаждении сжатого газа и в принципе должна быть удалена в системе водо-маслоотделения. Но аппаратам этой

вспомогательной системы не уделяют необходимого внимания и вода в виде капель в сжатом воздухе, как правило, присутствует.

Зернистый слой адсорбента, находящегося в адсорбере, по определению, является механическим фильтром. Он захватывает капли воды, которые переходят в адсорбент, что сопровождается выделением тепла смачивания и адсорбции. Дальнейший механизм понижения остаточного влагосодержания будет таким же, как и при адсорбции паров воды. Тепловая волна прогревает замыкающие слои адсорбента и повышает парциальное давление пара воды в них.

К сожалению, количественные закономерности влияния капельной воды на степень осушки газа не изучены и база для прогнозов, таким образом, отсутствует.

Следующую группу причин, негативно воздействующих на остаточное влагосодержание, можно назвать гидродинамической. Поток газа в адсорбере никогда не распределен равномерно по сечению адсорбера. Известны существенные факторы, влияющие на качество распределения. Это отношения D/d и H/D , где D , d , H – соответственно диаметр аппарата, диаметр зерен адсорбента и высота слоя. С увеличением этих отношений распределение потока по сечению становится более равномерным и степень осушки возрастает. Обычно рекомендуют следующие значения: $D/d > 20$, $H/D > 2$. В процессах глубокой очистки газов эти рекомендации, как правило, выполняются, что далеко не всегда приводит к желаемому эффекту.

Значительно хуже изучено влияние конструктивных особенностей аппарата. К ним относятся способы ввода и вывода газа, отношение диаметра входного (выходного) патрубка к диаметру аппарата, наличие или отсутствие в аппарате распределительных решеток, их конструкция и расположение и др. Между тем, неудачные решения конструктивных проблем оказывают очень большое воздействие на качество осушенного газа и могут обесценить достоинства самой хорошей технологии и самого совершенного адсорбента.

Соображения, которые мы привели, носят качественный характер. Удачные конструктивные решения в процессах глубокой очистки в значительной степени выявляются на интуитивном уровне. Поэтому можно сказать, что создание высокоэффективного процесса осушки сегодня скорее предмет искусства, чем науки.

Расчеты к подразделу 2.4.2.

Р.25. Завершим расчет установки, предназначенной для осушки природного газа цеолитом NaA. Ранее мы показали, что равновесная величина адсорбции воды цеолитом в условиях задачи составляет $X_0 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$, коэффициент массопередачи – 1,09 1/с (Р.4), разогрев мал и процесс адсорбции протекает в изотермических условиях (Р.11). При высоте слоя адсорбента 3 м, скорости потока 0,2 м/с (в расчете на рабочее давление, равное 6 МПа) остаточное содержание воды, равное 10 мг/м^3 ,

обеспечивается при продолжительности стадии адсорбции 8 ч (Р.9). Не будем вводить запас сорбента, компенсирующий потери емкости из-за старения (т.е. предусмотрим частое обновление адсорбента). Определим габариты адсорберов и их число, расходы потоков на стадиях регенерации и предложим технологическую схему процесса осушки.

Примем, что производительность установки по природному газу составляет $300000 \text{ м}^3/\text{ч}$ в расчете на атмосферное давление (0,1 МПа).

1. Определим сечение и диаметр адсорбера (S):

$$S = 300000 \cdot 0,1 / (6 \cdot 3600 \cdot 0,2) = 6,9 \text{ м}^2$$

2. Найдем диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{(6,9 \cdot 4 / \pi)} = 3 \text{ м.}$$

3. Количество адсорбента в одном адсорбере:

$$6,9 \cdot 3 = 20,7 \text{ м}^3 = 20,7 \cdot 0,6 = 12,4 \text{ т}$$

4. После выполнения этих несложных расчетов осуществляется предварительная проработка конструкции адсорбера. Один из вопросов ее – это определение толщины стенки аппарата. Из механического расчета аппарата вытекает, что она равна 100 мм. Внешний диаметр аппарата составляет $3 + 2 \cdot 0,1 = 3,2 \text{ м}$.

5. Масса адсорбера. Масса цилиндрической части:

$$7,8 \cdot 3 \cdot (\pi/4) \cdot (3,2^2 - 3^2) = 22,7 \text{ т}$$

Здесь 7,8 – плотность стали, $\text{т}/\text{м}^3$. Масса крышек и внутренних элементов адсорбера на этой стадии проектирования определяется приблизительно в виде некоторого коэффициента запаса, например, 1,5. Отсюда ожидаемая полная масса адсорбера: $1,5 \cdot 22,7 = 34 \text{ т}$.

6. Определим расход тепла на проведение стадии нагрева. Он складывается из следующих составляющих: расход тепла на нагрев адсорбента, то же на нагрев аппарата, то же на десорбцию воды, то же на нагрев изоляции, то же на компенсацию потерь в окружающую среду. В этих расчетах мы не будем учитывать расход тепла на нагрев изоляции, так как он невелик в сравнении с другими составляющими, и примем, что потери тепла в окружающую среду примерно равны 10 % от суммы первых трех составляющих.

- Расход тепла на нагрев адсорбента равен произведению массы адсорбента (12400 кг) на его теплоемкость (0,96 кДж/(кг·К)) и на разность температур адсорбента в конце и начале прогрева. Начальную температуру можно принять равной 20°С . Конечную температуру в технологических расчетах определяют как среднее арифметическое из значения температур в конце стадии нагрева. Температура адсорбента в верхней части адсорбера в конце стадии нагрева близка к температуре газа, поступающего на регенерацию, т.е. она равна 350°С . Адсорбент прогревают не полностью: ввод горячего газа в него прекращают в тот момент времени, когда температура на выходе достигнет $140 - 150^\circ \text{С}$. Предполагают, что глубокая дегидратация замыкающего слоя произойдет в результате перемещения тепла из прогретых слоев потоком газа, вводимого в адсорбер на стадии

охлаждения. Итак, средняя конечная температура на стадии нагрева равна $(350 + 150) / 2 = 250$ °С. Разность температур равна: $250 - 20 = 230$ °С.

Расход тепла на нагрев адсорбента: $12400 \cdot 0,96 \cdot 230 = 2740000$ кДж/стадию.

- Расход тепла на нагрев аппарата равен произведению его массы (34000 кг) на теплоемкость стали (0,5 кДж/кг) и разность температур (230 °С). Он таков:

$$34000 \cdot 0,5 \cdot 230 = 3910000 \text{ кДж/стадия.}$$

- За стадию длительностью 8 ч при расходе газа $300000 \text{ м}^3 / \text{ч}$ поглотилось воды:

$$8 \cdot 300000 \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1/6 = 1320 \text{ кг}$$

Расход тепла на десорбцию воды составит:

$$1320 \cdot 4200 = 5540000 \text{ кДж/стадия,}$$

где 4200 кДж/кг – теплота адсорбции воды цеолитом.

- Итого расход тепла по основным составляющим: $2740000 + 3910000 + 5540000 = 12190000$ кДж/стадия. Расход с учетом потерь в окружающую среду равен $1,1 \cdot 12190000 = 13400000$ кДж/стадия.

7. Определим расход природного газа на проведение стадии нагрева. Примем, что нагрев осуществляется при том же давлении (6 МПа), что и адсорбция воды. Он равен отношению количества необходимого тепла (13400000 кДж/стадия) к теплоемкости природного газа, которая при 6 Мпа и повышенных температурах составляет 65,4 кДж/м³К, и средней разности температур. Определим эту разность. Температуру на входе в адсорбер была принята, равной 350 °С. Температура газа на выходе переменна: она равна 20 °С в начале стадии нагрева и 150 °С в конце ее, средняя температура на выходе составляет $(20 + 150)/2 = 85$ °С. Отсюда средняя разность температур: $350 - 85 = 265$ °С

Расход природного газа на нагрев:

$$13400000 / (65,4 \cdot 265) = 773 \text{ м}^3/\text{стадия,}$$

или в расчете на газ, находящийся при атмосферном давлении $773 \cdot 6/0,1 = 46400$ м³/стадия.

8. Определим, сколько тепла надо отвести от адсорбера, чтобы охладить его. Учету, очевидно, подлежат две составляющие: тепло, отводимое от адсорбента, и тепло, отводимое от собственно адсорбера. Их сумма приближенно равна: $2740000 + 3910000 = 6650000$ кДж/стадия.

9. Определим расход природного газа на охлаждение адсорбера. Примем, что давление при охлаждении, такое же как при адсорбции и нагреве. При охлаждении на вход адсорбера поступает природный газ с температурой 20 °С. На выходе температура переменна: вначале выходит газ, имеющий температуру 150 °С, затем газ с температурой 350 °С, затем газ, поступавший на охлаждение (20 °С). Расчет таких сложных кривых затруднителен и обычно принимают, что средняя температура на выходе равна средней температуре слоя к концу стадии нагрева, т.е. 250 °С. Отсюда средняя разность температур: $250 - 20 = 230$ °С.

Расход природного газа на охлаждение равен: $6650000/(120.230) = 241$ м³/стадия, где 120 кДж/м³К – теплоемкость природного газа при 20 °С и давлении 6 МПа. Приведем расход к атмосферному давлению: $241.6/0,1 = 14460$ м³/стадия.

10. Определим расход природного газа на регенерацию: $46400 + 14460 = 60860$ м³/стадия, или $60860/8 = 7600$ м³/ч. Доля природного газа, идущего на регенерацию, составляет $7600.100/300000 = 0,25$ %. Расход мал и экономическая эффективность процесса должна быть высокой.

11. Технологическая схема. Примем к использованию установку, технологическая схема которой приведена на рис.2.8. Она включает три адсорбера. Регенерация производится по закрытому циклу.

12. Длительности всех стадий в трехадсорберной установке одинаковы и, следовательно, равны 8 ч.

(Если бы нами была выбрана двухадсорберная установка, то длительности стадий нагрева и охлаждения в ней следовало бы определять из условий постоянства расходов. Они были бы такими: $\tau_n = 8.46400/60860 = 6$ ч, а $\tau_o = 8.14460/60860 = 2$ ч).

13. Адсорбер. Толстостенный цилиндрический аппарат с мощной решеткой для поддержания зернистого слоя и люками для загрузки и выгрузки адсорбента.

Примеры Р.4, Р.9, Р.11 и Р.25 в своей совокупности образуют полный технологический расчет адсорбционной осушки газа. Примерно также рассчитывают многие другие адсорбционные установки.

Р.26. Установка, расчет которой приведен выше, имеет реальный промышленный прототип. Он был спроектирован и изготовлен крупной зарубежной фирмой. После монтажа и пуска установки выяснилось, что в течение первого года эксплуатации (после загрузки «свежего» цеолита) установка по всем показателям, кроме степени осушки, работала хорошо. Но степень осушки оказалась существенно более низкой, чем планировалось при проектировании. В порядке выполнения самостоятельного задания, определите, по какой причине требования к степени осушки (остаточному влагосодержанию газа) не удалось выполнить, и предложите меры по ее повышению.

2.4.3. Очистка газов

Специфика процессов очистки. При физической адсорбции поглощенное вещество не меняет свою химическую природу. После завершения стадии адсорбции оно переходит в регенерирующие потоки. Концентрация его в этих потоках выше, чем в исходном газе. Среднее значение концентрации можно определить из отношения расхода исходного потока к расходу регенерирующих потоков. Адсорбция, таким образом, перераспределяет примесь, но не уничтожает ее. Из этой особенности очистки газов в процессе с прямым нагревом слоя теплоносителем – газом вытекают два его ограничения. Первое: процессы рассматриваемого типа не

пригодны для санитарной очистки газовых выбросов, а могут быть использованы только для очистки промышленных (технологических) газов. Второе: установки адсорбционной очистки технологических газов, кроме тех из них, которые предназначены для удаления таких безвредных веществ, как вода и диоксид углерода, должны быть укомплектованы некоторыми дополнительными устройствами для химического обезвреживания веществ, содержащихся в регенерирующих потоках

Простейшим способом химического обезвреживания примесей, содержащихся в газах регенерации, является их сжигание в факеле или в топке. Так удаляют вещества органической природы и горючие неорганические газы (сероводород, монооксид углерода и др.). Более сложные способы обезвреживания - каталитическое разложение и каталитическое окисление. Разложение применяют, например, для удаления аммиака. Процесс ведут при 600 °С на железном катализаторе. Сероводород, после добавления воздуха, окисляют на алюмосиликатном катализаторе до нелетучей элементарной серы.

Объединение адсорбционной установки для очистки технологического газа с установкой химического обезвреживания примесей, перешедших в регенерирующий поток, отнюдь, не является простой задачей. Ее осложняет то обстоятельство, что концентрация примеси в газах регенерации непостоянна и изменяется по экстремальному закону. Аппарат химического обезвреживания, следовательно, будет работать в нестационарных условиях, что плохо сказывается на его показателях.

По этим причинам установки адсорбционной очистки, работающие по рассматриваемому методу, в промышленности имеются, но число их невелико. Исключение составляют установки осушки, которые были рассмотрены в предыдущем подразделе, и установки для удаления диоксида углерода. Эти установки самодостаточны и не нуждаются в комплектовании реакторами.

Очистка газов от диоксида углерода. Потребность в удалении этого вещества возникает в процессах низкотемпературного разделения воздуха, в производстве полиэтилена, при получении защитных атмосфер и иногда при очистке природного газа. В примере Р.24 мы показали, что из-за высокой концентрации диоксида углерода очистить топочный газ (сырье для получения защитного газа) в процессе с прямой регенерацией теплоносителем – газом невозможно. В трех других случаях исходная концентрация диоксида углерода достаточно низка (коэффициент распределения велик, предельная возможность значительна) и процессы очистки этих газов возможны (см. пример Р.23). Ниже рассмотрены особенности очистки воздуха перед его низкотемпературным разделением.

Этот промышленный процесс предназначен для получения кислорода, азота и аргона. Его осуществляют ректификацией жидкого воздуха на «азотном» уровне температур (77 К). Поступающий на разделение воздух должен быть освобожден от паров воды и диоксида углерода – веществ, легко переходящих в конденсированное состояние и забивающих

аппаратуру. Требования производства к остаточному содержанию примесей таковы: вода не более – 70 ° С по точке росы ($1,9 \cdot 10^{-3}$ г/м³), диоксид углерода не более 3 – 5 ppm.

В воздухе, поступающем на разделение, содержится примерно 20 г/м³ воды и 0,03 об. % диоксида углерода ($3 \cdot 10^4$ ppm). Степень очистки составляет: по воде – $(20 - 1,9 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 / 20 = 99,99$ % и по диоксиду углерода – $(30000 - 5) \cdot 100 / 30000 = 99,98$ %. Это высокие степени очистки.

Единственным типом адсорбента, обладающим большой поглотительной способностью и по воде, и по диоксиду углерода являются цеолиты. Вода прекрасно поглощается цеолитом в силу того, что это вещество является диполем, диоксид углерода - благодаря наличию у молекул квадрупольного момента. В паре «вода – диоксид углерода» вода всегда вытесняет диоксид. Вытесняющий эффект воды очень значителен. Условно можно считать, что диоксид углерода не адсорбируется до тех пор, пока в газе, пропускаемом через слой цеолита, содержание воды в газе не понизится до остаточного влагосодержания – 50 ° С. После этого начнется сорбция диоксида углерода: вначале конкурентная, а после того, как влажность газа упадет до – 70 ° С и ниже, почти такая же, как его адсорбция из газа с полным отсутствием воды.

Процесс одновременной осушки воздуха и очистки его в зернистом слое по соображениям, которые были приведены в предыдущем подразделе, проводят при повышенных давлениях; они равны 2 – 20 МПа. Наличие сравнительно высоких давлений предъявляет дополнительные требования к качеству адсорбента, который должен обладать хорошей диффузионной проницаемостью. Этому качеству лучше других отвечают сравнительно широкопористые цеолиты марки NaX. Однако выбор цеолита даже этого типа далеко не всегда обеспечивает успешное протекание процесса. Конкретную партию цеолита приходится подбирать в специальных опытах из мелко гранулированных (1,5 – 2 мм) партий адсорбента.

Отмечают, что требуемая степень осушки газа обеспечивается легче, чем степень очистки. Поэтому кажется, что различия в степенях очистки (осушки) связаны с особенностями диффузионного переноса воды и диоксида углерода в структуре гранул цеолита. Для воды, видимо, характерен преимущественный перенос по поверхности транспортных пор в виде конденсированного потока. Транспорт диоксида углерода осуществляется только в объеме вторичных пор. Давление не оказывает влияния на поверхностную диффузию, но очень сильно подавляет диффузию в объеме. Поэтому цеолит хорошего качества – это цеолит с большим объемом вторичных пор.

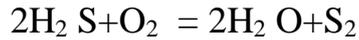
Технология и аппаратное оформление совмещенного процесса осушки-очистки во многом подобно тому, что имеет место в процессах только осушки. Единственное отличие заключается в использовании в качестве регенерирующего агента не части осушенного воздуха, а азота, выходящего из установок низкотемпературного разделения.

Количество адсорбента определяют по сумме потребностей – т.е. количество адсорбента определяют отдельно для воды, отдельно для диоксида углерода. Расходы регенерирующих потоков находят из тепловых балансов того же вида, который был приведен для процесса осушки.

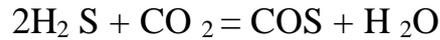
Очистка углеводородных потоков от серосодержащих соединений. Речь в первую очередь идет о природном газе, из которого сероводород должен быть удален и из соображений последующего использования природного газа, и потому, что присутствие этого вещества вызывает коррозию газовых магистралей. Токсичность сероводорода является причиной, из-за которой адсорбцию сравнительно редко используют в качестве метода очистки. Ее предпочитают в тех случаях, когда отношение диоксид углерода : сероводород в природном газе велико (более 2-3-х). Дело заключается в том, что в альтернативных адсорбции жидкостных методах очистки природного газа аминами или щелочами поглощаются оба кислых компонента и расход жидкого поглотителя при высоких отношении кислых компонентов оказывается слишком большим. Другие ограничения на адсорбционный метод – сравнительно низкая исходная концентрация сероводорода в газе и (или) небольшой объем очищаемых газов. Оба фактора определяют объем регенерирующих газов и количество содержащегося в них токсичного вещества – сероводорода. Газы регенерации направляют на сжигание и необходимо, чтобы в непосредственной близости от установки очистки находился достаточно крупный потребитель тепла. Более привлекательный метод утилизации сероводорода – получение из него элементарной серы применения не получил, во многом из-за того что, как отмечалось ранее, концентрация сероводорода в газах регенерации переменна.

В качестве адсорбента для очистки природного газа, как правило, применяют цеолит NaX. Природный газ – сложная система и в нем присутствует большое количество веществ. В связи с этим возникает ряд важных вопросов: в какой степени присутствующие в природном газе вещества будут оказывать влияние на адсорбцию нежелательного сероводорода, какие вещества и в какой степени будут удаляться одновременно с ним? Понятно, что адсорбируемость предельных углеводородов, присутствующих в природном газе, возрастает по мере увеличения молекулярной массы. Сероводород адсорбируется практически так же, как бутаны (диоксид углерода – так же, как пропан). Поэтому при очистке газов от сероводорода, попутно с ним, будут удалены бутаны, все предельные углеводороды, имеющие молекулярную массу выше, чем у бутана, и меркаптаны. Некоторое представление о цифрах, характеризующих совместную адсорбцию сероводорода и углеводородов, дают примеры Р.16 – Р.18. Одновременно с очисткой, происходит глубокая осушка природного газа, что также важно для его дальнего транспорта.

Цеолиты являются катализатором превращений сероводорода. Даже в присутствии следовых количеств кислорода между кислородом и сероводородом протекает реакция Клауса:

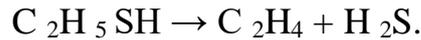


и сера откладывается в порах адсорбента. Взаимодействие с диоксидом углерода идет по реакции:



Серооксид углерода адсорбируется хуже, чем сероводород, и его образование приводит к понижению степени очистки газа от сероводорода.

Меркаптаны – вещества, адсорбирующиеся очень хорошо. Они накапливаются в лобовых слоях слоя цеолита. Во время регенерации при температурах 200 °С и выше они разлагаются по реакции:



Образующийся в ходе разложения этилен склонен к полимеризации и его образование является одной из причин закоксовывания слоя. Чтобы избежать этого нежелательного явления, пренебрегая экономическими соображениями, понижают температуру газов, вводимых на нагрев слоя.

Установка очистки природного газа обычно включает три адсорбера с цеолитами и работает в циклическом режиме. Давление при адсорбции близко к пластовому давлению природного газа (около 5 МПа), давление при регенерации поддерживают таким, чтобы газы регенерации могли быть использованы для местных топливных нужд. Большинство цеолитовых установок для очистки природного газа имеют производительность 150 – 300 тыс. м³/ч и обеспечивают остаточное содержание серосодержащих соединений на уровне 10 – 20 ppm.

Для удаления сернистых соединений (сероводород, меркаптаны, диметилсульфид) из жидких углеводородов также используют цеолиты NaX. Из-за высокой плотности жидкостей в сравнении с плотностью газов в циклограмму процесса вводят дополнительную стадию – удаление жидкой фазы из объема адсорбера. Ее проводят после стадии адсорбции и перед стадией нагрева-регенерации. Слив осуществляют под давлением, которое создают с помощью сухого газа – метана. Этим же газом, который всегда имеется на площадке нефтеперерабатывающего завода, осуществляют все операции по регенерации адсорбента.

Циклические процессы с прямым вводом тепла теплоносителем – газом широко представлены в промышленности. Область их применения ограничена двумя факторами: непригодностью для систем, в которых не соблюдается условие $10^3 < K < 10^5$, и непригодностью для выделения конденсированной фракции поглощенных адсорбентом веществ. Эти недостатки преодолены в процессах, которые рассмотрены в следующих разделах.

2.5. Циклические процессы с регенерацией адсорбента теплоносителем – паром

2.5.1. Область применения и условия применимости

Циклические процессы с прямой регенерацией адсорбента паром предназначены для очистки газов с одновременным извлечением из них концентрата адсорбируемой фазы. Процесс очистки газа в этом методе осуществляется так же, как в процессе, в котором в качестве теплоносителя применяется газ. Отличия между процессами начинаются со второй стадии. В рассматриваемом процессе в ходе нее в адсорбер с насыщенным адсорбентом, вместо нагретого газа, противоточно вводят водяной пар. Его температура составляет 100 -120 ° С. Контактирование пара с холодным адсорбентом сопровождается нагревом адсорбента, охлаждением и конденсацией пара. Десорбция поглощенных веществ идет в результате повышения температуры и смачивания адсорбента водой. Десорбат в виде паро-жидкостной смеси движется к холодному концу адсорбера и выводится из него. Он находится в концентрированном состоянии – в форме конденсата и легко утилизируется.

Для того, чтобы описанные выше процессы протекали успешно, необходимо, чтобы нормальная температура кипения (T_n) вещества, которое является десорбатом, лежала в интервале температур $20 < T_n < 190$ °С. Верхний из пределов был обоснован в предыдущем разделе: это нормальная температура кипения, выше которой осуществление процессов регенерации невозможно и они заменяются процессами реактивации. Нижний предел – это температура окружающей среды (в том числе, охлаждающей воды), которую приобретает адсорбат, выходящий из адсорбера. Если его нормальная температура кипения ниже 20 ° С, то, значит, адсорбат при атмосферном давлении и комнатных температурах не перейдет в конденсированное состояние и желаемый эффект концентрирования не будет достигнут.

Для паровой десорбции пригоден только один адсорбент – активный уголь. Он стабилен в присутствии водяного пара и гидрофобен, т.е. теплота адсорбции воды на нем ниже теплоты ее конденсации. Эта особенность угля важна в завершающих стадиях адсорбционного цикла – при сушке угля и его охлаждении. На сухом и холодном адсорбенте вновь проводят очистку потока. Таким образом, традиционный процесс с паровой регенерацией адсорбента состоит из четырех стадий: очистка потока, паровая регенерация адсорбента, сушка адсорбента, охлаждение адсорбента. Циклограмма его приведена на рис.2.13 для случая, когда длительности всех стадий одинаковы.



Рис.2.13. Циклограмма четырехстадийного процесса с паровой регенерацией адсорбента

Вещества, отвечающие температурным условиям осуществимости процесса, - это, как правило, углеводороды разных классов, широко используемые в промышленности в качестве летучих растворителей, и бензины. К растворителям относятся бензол, толуол, ксилол, ацетон, бутилацетат, трихлорэтилен, тетрахлоруглерод, метил- и этилацетаты, этанол и прочие спирты и многие другие вещества. Их применяют в ряде отраслей промышленности (машиностроение, производство искусственных волокон, производство кино-фотоматериалов и др.) и, ни будь адсорбции, многие сотни тысяч тонн этих веществ были бы подвергнуты уничтожению. В адсорбционном же процессе, в котором очистка газового потока сменяется паровой десорбцией, углеводороды переходят в форму конденсата и могут быть возвращены в основное производство и использованы повторно. Извлечение, целью которого является повторное использование, называют *рекуперацией*. Поэтому процессы рассматриваемого типа часто называют *углепаровыми процессами рекуперации летучих растворителей*.

Область применимости этих процессов ограничена также концентрационными пределами. Наличие нижнего предела связано с экономическими соображениями. Считают, что затраты на рекуперацию растворителя не должны превышать затраты на его синтез. Если это требование не соблюдается, то растворитель выгоднее сжечь, чем рекуперировать. Верхнее ограничение связано с пожаробезопасностью процесса рекуперации. Горючий уголь, угольная пыль, взрывоопасный углеводород, воздух – источник кислорода – в этом процессе присутствуют все составляющие, грозящие взрывом и пожаром. Требование безопасности, определяющее верхний предел, формулируется так: концентрация углеводорода в потоке не должна превышать 50 % от нижнего предела взрываемости (НПВ) углеводорода. Как видно из определений, оба ограничения на область применимости метода специфичны, т.е. зависят от типа углеводорода. Для грубой их оценки можно принять $2 < C_0 < 20 \text{ г/м}^3$, где C_0 – исходная концентрация извлекаемого вещества в воздухе, поступающем на очистку.

Ограничение по коэффициенту разделения (К), столь существенное в процессе с теплоносителем – газом, в данном случае смысла не имеет. Все потоки, используемые в процессе рекуперации, независимы друг от друга.

2.5.2. Технология процесса рекуперации

Адсорбент. В качестве адсорбента при рекуперации, как уже отмечалось, применяют активные угли. Рекуперация – очень широкая сфера и для нее производятся специальные сорта углеродных адсорбентов. К ним, в частности, относятся угли серии АР (активный рекуперационный): АР-А, АР-Б, АР-В, которые отличаются объемом и размерами микропор. В порядке перечисления объем и диаметр микропор убывают. Отличия в размерах микропор позволяют наилучшим образом подобрать уголь под физические свойства поглощаемого вещества, из которых самым важным является нормальная температура кипения. Вот как определяет завод – изготовитель углей область их применения: АР-А предназначен для улавливания паров растворителей с нормальной температурой кипения выше 100°C , АР-Б – то же с температурой $60 - 100^{\circ}\text{C}$, АР-В – то же с температурой ниже 60°C . Из цифр следует, что основным критерием в подборе марки угля является десорбция углеводорода. При прочих равных условиях она протекает тем легче, чем больше размер микропор.

При комнатных температурах и тех концентрациях, которые были указаны выше, равновесная активность углей очень велика. В зависимости от типа углеводорода и его концентрации она составляет от 20 до 35 г/100г. Но расчет установок рекуперации ведут в предположении, что реализуемая в процессе активность составит 5 – 10 г/100г. В заниженных значениях активности отражены два факта: старение сорбента и его завлажненность. О старении адсорбентов, о необходимости запаса адсорбента в адсорбере для продления срока службы загрузки, говорилось в предыдущем разделе. Высокая влажность угля на всех стадиях процесса рекуперации – дополнительный фактор, также требующий повышенных количеств адсорбента в аппаратах. Источником воды является пар, который не был полностью удален при сушке, и вода, поступающая в адсорбер вместе с очищаемым газом. Количество воды в адсорбенте, конечно, варьирует. Оно максимально в конце паровой десорбции и минимально в начале стадии очистки. Операции сушки и охлаждения в определенном смысле можно рассматривать в качестве стадий, управляющих содержанием воды в адсорбенте.

Состав блока подготовки растворителя к рекуперации. Структуру блока подготовки рассмотрим на примере машиностроительного предприятия, на котором производится окраска некоторого изделия. Первым аппаратом блока является капсулирующая камера. Так называют производственное помещение, в котором осуществляют окраску и (или) сушку изделия машиностроительной промышленности. Камера выполняет две функции: она защищает атмосферу цеха от попадания в нее краски и

растворителя и нормирует содержание растворителя в отсасываемом из камеры воздухе с тем, чтобы концентрация его лежала внутри указанных ранее концентрационных пределов. Эту нормировку производят путем регулирования расхода воздуха, проходящего через камеру, с помощью тех или иных жалюзийных приспособлений.

За камерой по ходу воздуха размещены следующие устройства: сетка для улавливания стружек, мелких металлических предметов и др., увлеченных воздухом из капсулирующей камеры, фильтр, огнепреградитель, калорифер, воздуходувка и, наконец, сама установка рекуперации. Конструкции этих элементов разнообразны и далее описаны не единственно возможные, а типичные решения.

Для удаления пыли и увлеченных потоком капель краски и растворителя часто применяют так называемый висциновый фильтр. Он представляет собой металлический короб, засыпанный кольцами Рашига и заполненный машинным маслом. Воздух проходит через эту насадку.

Схема одной из возможных конструкций огнепреградителя приведена

Рис 2.14. Огнепреградитель: 1 – корпус, 2 – сетчатый барабан, 3 – гравий, 4 – выхлопные мембраны, 5 – решетка, 6 – штуцер для спуска конденсата.

на рис.2.14. Направление движения воздуха через него обозначено стрелками. В корпусе огнепреградителя имеется гравийная подушка, гасящая взрыв, и выхлопные мембраны, разрушающиеся под действием взрывной волны. Эти два элемента понижают мощность взрыва, если он произошел, и способствуют сохранности остального оборудования.

Для отсоса воздуха и пропускания его через систему очистки предназначена воздуходувка. Ее производительность равна производительности системы очистки. Ее напор составляет 200 – 600 мм вод. ст. Сопротивление системы, естественно, не может превышать напор, создаваемый воздуходувкой.

Калорифер – теплообменник, обогреваемый паром, предназначен для небольшого (на 20 – 30 °) подогрева воздуха, поступающего в адсорбционную установку, для понижения относительного давления водяного пара в нем. Высокие относительные давления (50 – 100 %) воды плохо сказываются на процессе адсорбции растворителя и некоторое понижение относительного давления – полезная предварительная операция.

Установка рекуперации растворителя. Упрощенная технологическая схема четырехадсорберной установки рекуперации растворителя приведена на рис.2.15. Она выполнена так, как будто бы к каждому адсорберу подсоединена только одна технологическая линия. На самом деле к каждому аппарату подсоединены все коммуникации, сообщающиеся с аппаратом с помощью клапанов. Циклограмма процесса была ранее представлена на рис.2.13. Начнем рассмотрение установки и процесса с первой четверти циклограммы, когда процесс очистки проходит в адсорбере 1А. В этот

момент времени в адсорбере 1Б идет паровая десорбция растворителя, в 1В – сушка адсорбента, а в 1Г – его охлаждение.

Итак, в адсорбер 1А поступает газ, подлежащий очистке. Он проходит через слой активного угля, очищается и сбрасывается в атмосферу. В адсорбер 1Б поступает пар. Его источником может быть центральная сеть заводского пароснабжения или специальный парогенератор, которым оборудована установка рекуперации. Выходящая из адсорбера парожидкостная смесь воды и углеводорода поступает в конденсатор 2, затем в холодильник 3 и сепаратор 4. Если растворитель и вода взаимно нерастворимы, то в сепараторе они образуют две фазы: нижняя фаза с относительно высокой плотностью – вода, верхняя сравнительно легкая – растворитель. Фазы выводят из сепаратора: воду сбрасывают в канализацию, растворитель направляют на повторное использование. Если растворитель и вода растворяются друг в друге, то из сепаратора 4 выводят единый поток, который направляют на ректификацию.

В адсорбер 1В, регенерация адсорбента в котором завершена, вводят горячий воздух. Его подают воздуходувкой 5 и нагревают в калорифере 6. Поток из адсорбера сбрасывают в атмосферу. В адсорбер 1Г вводят холодный воздух. После адсорбера его так же сбрасывают в атмосферу.

На схеме не показан калорифер, который применяют для подогрева воздуха, идущего на очистку. Он применен далеко не всех установках рекуперации.

После завершения операций в каждом из адсорберов их переключают. Порядок переключения ясен из циклограммы.

Современные установки рекуперации полностью автоматизированы. Это означает, что технологический процесс подвергается полному автоматическому контролю, регулированию и управлению. Основным сигналом к управлению является концентрация паров углеводородов в воздухе, поступающем на очистку. Варьирование этого показателя приводит к изменению продолжительности стадии адсорбции, изменению расходов регенерирующих потоков и продолжительности стадий регенерации. Сигналы управления воспринимают автоматические клапаны, которые являются исполнительными механизмами. Автоматическая система управления одновременно осуществляет контроль безопасного протекания процесса. Основным показателем является температура в адсорбере и, если она превысит 150°C , адсорбер будет отключен от всех технологических магистралей.

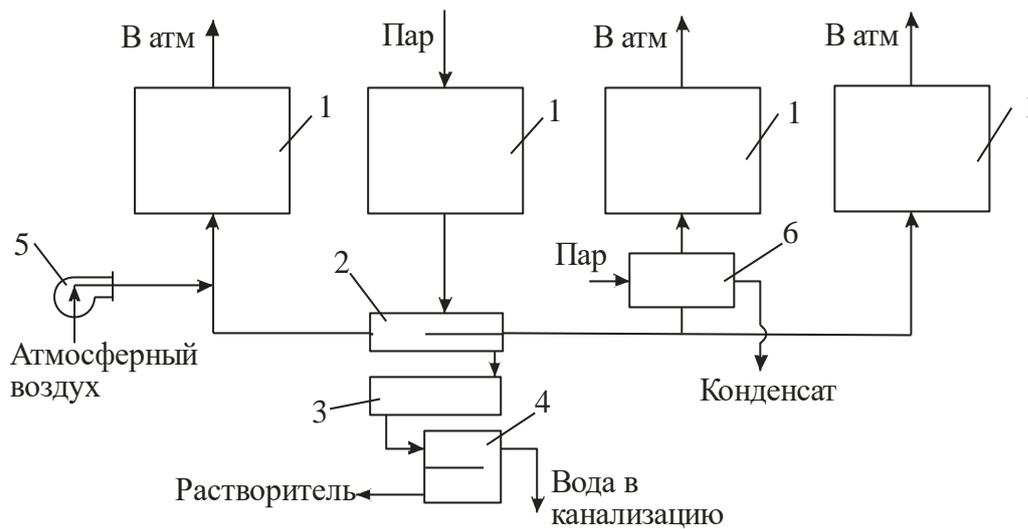


Рис.2.15. Технологическая схема четырехадсорберной установки рекуперации: 1- адсорбер, 2 – конденсатор, 3 – холодильник, 4 – сепаратор, 5 – воздуходувка, 6 – калорифер.

Параметры технологического режима. Процесс рекуперации осуществляют при атмосферном давлении, которое характерно для всех стадий его. Рекуперация, в сущности, - вариант санитарной очистки и использование повышенных давлений в ней экономически невыгодно. Температура воздуха, поступающего на очистку, лежит в интервале $20 - 50^{\circ} \text{C}$. Повышенные температуры, как уже указывалось, характерны для потоков с высоким исходным влагосодержанием. Температура пара и воздуха, подаваемого на осушку угля, составляет $100 - 110^{\circ} \text{C}$. Расходы регенерирующих потоков выбирают на основании тепловых балансов того вида, который был рассмотрен в примере Р.25. Продолжительность стадий составляет от десятка минут до нескольких часов.

Степень очистки и степень рекуперации. В четырехадсорберных установках степень очистки велика; она достигает 99 %. Степень извлечения углеводорода почти равна степени очистки воздуха.

Конструкция адсорбера. Лимитирующим фактором процесса рекуперации является гидравлическое сопротивление системы вообще и адсорбера в частности. Побудителями расхода служат воздуходувки, напор которых невелик, и в границы этого напора нужно «вписать» сопротивления всех аппаратов. В литературе по рекуперации рассматриваются три типа конструкций: горизонтальный адсорбер, вертикальный и кольцевой. Выбор конструкции связывают с производительностью установки. В установках производительностью по очищаемому воздуху $0,5 - 10$ тыс $\text{м}^3/\text{ч}$ применяют вертикальные адсорберы. В установках производительностью $3 - 20$ тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ – горизонтальные, а при производительности $20 - 40$ тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ предпочитают использовать радиальные адсорберы. На рис.2.16 приведена схема радиального адсорбера.

Рис.2.16. Схема радиального адсорбера

Как видно из рисунка, уголь в этом адсорбере размещен между двумя вертикальными перфорированными металлическими оболочками. Потoki воздуха и пара проходят через слой, попадая или в кольцевой зазор между внешней сеткой и корпусом, или, если они были введены в кольцевой зазор, то через центральную трубу большого диаметра.

Адсорберы изготавливают из углеродистой стали, если растворитель или продукты его гидролиза не вызывают ее коррозию, или из нержавеющей сталей, если коррозия возможна.

2.5.3. Прогресс в технике рекуперации

Угледаровая рекуперация летучих растворителей появилась очень давно и четырехфазный процесс, который мы описали выше, являлся ее первым воплощением. С течением времени потребность в установках рекуперации резко возросла и такая крупная, сложная и дорогая установка, как четырехадсорберная, не могла удовлетворить многочисленных потребителей процесса. Появилась необходимость в более простых и менее капиталоемких установках. Их создание шло по пути упрощения цикла и уменьшения количества адсорберов в установке. Первым шагом послужил переход от четырехадсорберной к трехадсорберной установке.

Предпосылка к ее созданию лежит в том факте, что предельная (минимальная) возможность слоя к охлаждению потоком ($PВ_t = 5 \cdot 10^2$) на два порядка меньше, чем предельная (максимальная) возможность слоя ($PВ_p = 5 \cdot 10^4$) в процессе очистки потока. Следовательно, если в слой горячего адсорбента будет введен холодный поток, содержащий пары рекуперированного углеводорода, то в слое перед фронтом сорбции образуется быстро движущаяся холодная зона и эффективность процесса очистки при исключенной отдельной стадии охлаждения будет почти такой же, как в слое специально охлажденного адсорбента. Циклограмма трехфазного процесса приведена на

Очистка, совмещенная с охл.	Паровая десорбция	Сушка угля
-----------------------------	-------------------	------------

Паровая десорбция	Сушка угля	Очистка, совмещенная с охл.
-------------------	------------	-----------------------------

Сушка угля	Очистка, совмещенная с охл.	Паровая десорбция
------------	-----------------------------	-------------------

Рис.2.17. Циклограмма трехфазного процесса

Следующим шагом явился переход к двухфазному циклу: из числа стадий была исключена стадия осушки горячего адсорбента. Соображения, на основании которых это было сделано, те же, что и при исключении стадии охлаждения. Предельная (минимальная) возможность для этой стадии примерно равна $PV_{oc} = 10^3$, что меньше, чем предельная возможность при очистке. Однако различия между предельными возможностями не так велики, как в случае очистки и охлаждения, что привело к заметному падению степени очистки. Из-за неполного удаления воды она уменьшилась от 99 до 95 %.

Пары летучих растворителей, как правило, не относятся к высоко токсичным веществам и понижение степени очистки, сопровождающее переход от четырех- или трехадсорберных установок к установке с двумя адсорберами, в подавляющем большинстве случаев применения рекуперационных процессов является допустимым. Выгоды же от такого перехода огромны: установки становятся проще, дешевле, и, самое главное, производство двухадсорберных установок может быть поставлено на поток. На их основе организуется серийное производство установок рекуперации, пригодных для любых производств, имеющих выбросы летучих растворителей. Тип вещества – летучего растворителя отходит на второй план. Угли пригодны для поглощения всех веществ этого класса, а различия в адсорбируемости нивелируются регулированием длительности цикла. Выпуск серийных установок рекуперации летучих растворителей имеется во многих странах. Был он и в Советском Союзе.

На рис.2.18 приведена циклограмма двухфазного процесса, а на рис.2.19 – схема серийной двухадсорберной установки.

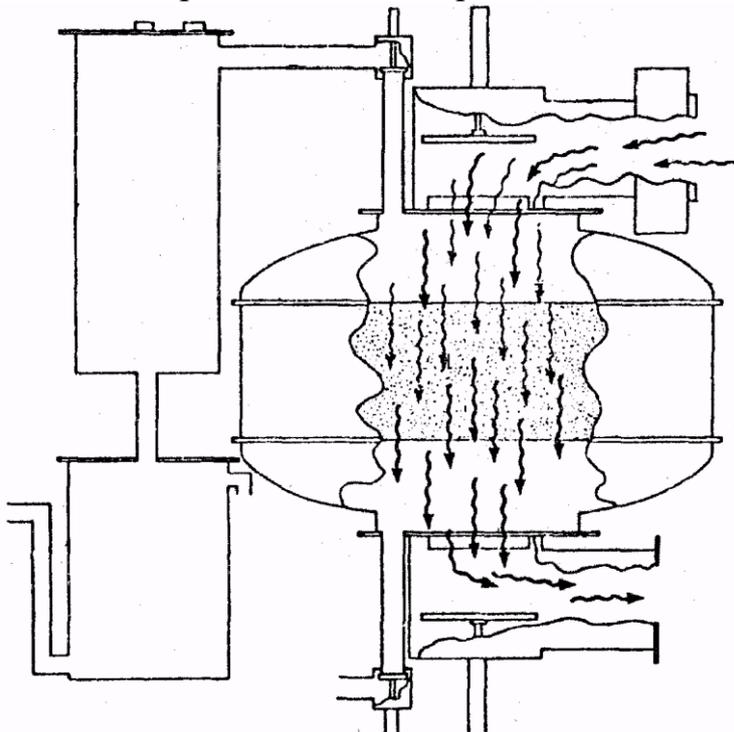


Рис.2.18. Циклограмма двухфазного процесса

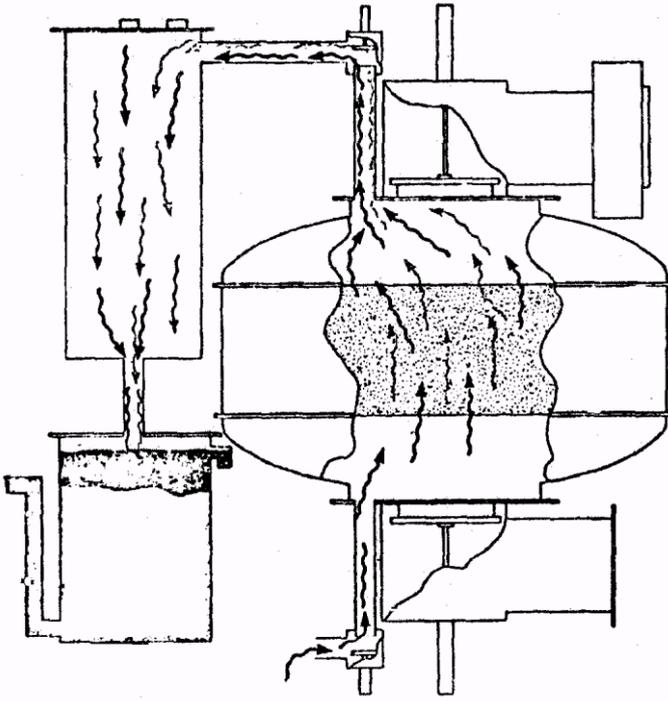
Второй недостаток рекуперационных установок состоит в том, что водный конденсат, образующийся в этих установках, загрязнен органическими веществами, которые были объектом рекуперации. В последние годы санитарные органы стали предъявлять пользователям установок определенные претензии и требовать устранить этот источник выбросов. Увы, хорошие способы ликвидации этого недостатка пока не найдены. Рассмотрены две возможности и обе они оказались не слишком удачными.

Первая возможность заключается в оборудовании установки рекуперации дополнительной установкой по очистке образующегося конденсата. Принципиальных трудностей здесь нет, но модифицированная установка рекуперации стала сложной, дорогой и энергоемкой. Затраты на рекуперацию единицы растворителя увеличились, а их рост не компенсируется количеством собранного вещества.

Вторая возможность заключается в отказе от пара как регенерирующего агента. Пар заменяют чистым азотом, который циркулирует в системе адсорбер – холодильник – конденсатор – нагреватель – адсорбер и т.п. Процесс рекуперации в этом случае состоит из двух этапов: нестационарного и стационарного. В нестационарном этапе в



а



б

Рис. 2.19. Двухадсорберная установка рекуперации в стадии адсорбции (а) и регенерации (б): 1 – адсорбер, 2 – конденсатор, 3 – сепаратор. циркулирующем азоте возрастает содержание углеводорода. Оно достигает некоторого значения, отвечающего точке насыщения газа парами растворителя при температуре конденсатора. После того, как насыщение азота парами растворителя завершится, из него начнется выделение (конденсация) дополнительных количеств растворителя. Концентрация растворителя в азоте перестает изменяться – процесс входит в стационарную стадию. Процесс, однако, имеет очень серьезный недостаток: в атмосферу в начале стадии адсорбции выбрасывается азот, содержащий значительные количества растворителя. Этот газ заполнял адсорбер во время стадии регенерации. Имеется также опасность накопления кислорода в петле регенерирующего угля азота. Следовательно, степень очистки и степень рекуперации растворителя в этом процессе относительно невелики, а уровень взрыво- пожароопасности повышенный.

Расчеты к разделу 2.5

Полный технологический расчет углепаровой адсорбционной установки, предназначенной для рекуперации органического растворителя, приведен в книге К.М.Николаевский «Проектирование рекуперации летучих растворителей с адсорберами периодического действия», М., Оборонгиз, 1968. Из нее заимствован приведенный ниже фрагмент, в котором представлен расчет самой специфической стадии процесса – стадии паровой десорбции.

Р.27. Определить расход водяного пара на десорбцию этилового спирта из активного угля АР. Количество угля в адсорбере составляет 7000 кг. В угле после завершения стадии адсорбции содержится 700 кг спирта и 350 кг воды. Вес адсорбера составляет 7300 кг (материал сталь), вес теплоизоляции 2500 кг. Температура системы перед десорбцией 30°C . На десорбцию поступает пар с давлением 0,4 МПа.

Расчет ведем для одной стадии.

Считают, что поступающий в адсорбер пар выполняет две функции: он служит греющим агентом и так называемым динамическим агентом. Пар во второй функции выносит из адсорбера десорбированный растворитель. От расхода динамического пара зависит остаточное содержание растворителя в активном угле. Расход динамического пара составляет примерно 3 кг в расчете на 1 кг десорбированного растворителя. Остаточное содержание спирта при таком расходе динамического агента, согласно экспериментальным данным, равно 2 %.

1. Определим остаточное содержание спирта в угле: $7000 \cdot 0,02 = 140$ кг.

2. Определим расход динамического пара: $3 \cdot (700 - 140) = 1680$ кг/стадия.

Расход греющего пара определяют по тепловым балансам примерно того же вида, как в примере Р.25. Определим составляющие теплового баланса стадии десорбции.

3. Расход тепла на нагрев угля: $700 \cdot 0,84 \cdot (100 - 30) = 410000$ кДж

4. Нагрев десорбируемого спирта: $560 \cdot 2,43 \cdot (78 - 30) = 65400$ кДж

5. Нагрев остаточного спирта: $140 \cdot 2,43 \cdot (100 - 30) = 23900$ кДж

6. Нагрев воды: $350 \cdot 4,19 \cdot (100 - 30) = 102000$ кДж

7. Нагрев адсорбера: $7300 \cdot 0,5 \cdot (100 - 30) = 257000$ кДж

8. Нагрев изоляции: $2500 \cdot 0,82 \cdot (70 - 30) = 83800$ кДж

Итого расход тепла по п.п.3 – 8 составляет: 942200 кДж/стадия. В этих уравнениях: 0,84, 2,43, 4,19, 0,5, 0,82 - теплоемкости угля, спирта, воды, стали, теплоизолирующего материала, кДж/кг.К; 100,78, 70 – температура греющего пара, равная нормальной температуре кипения воды, нормальная температура кипения спирта, средняя температура изоляции, $^{\circ}\text{C}$.

9. Расход тепла на десорбцию спирта: $(700 - 140) \cdot 1370 = 767000$ кДж/стадия, где 1370 кДж/кг – теплота адсорбции спирта углем.

10. Общий расход тепла без учета теплоты смачивания угля водяным конденсатом :

$1,05 \cdot (942300 + 767000) = 1794700$ кДж/стадия. Коэффициент 1,05 учитывает потери в окружающую среду.

12. Минимальный расход греющего пара составляет: $1794700 / (2740 - 419) = 773$ кг/стадия. В этом уравнении: 2740 – энтальпия пара при 0,4 МПа, 419 – энтальпия конденсата при 100°C и 0,1 МПа.

13. Определим количество воды, вводимой в виде греющего пара, которое остается в угле. По практическим данным, доля этой воды составляет 90 % от минимального количества греющего пара, или $0,9 \cdot 773 = 696$ кг/стадия.

14. Удельная теплота смачивания угля водой составляет 1814 кДж/кг. Она ниже, чем теплота конденсации пара ($2740 - 419 = 2331$ кДж/кг). Поэтому смачивание угля сопровождается дополнительным расходом тепла, которое равно: $696 \cdot (2331 - 1814) = 360\,000$ кДж/стадия.

15. Дополнительное количество пара составляет: $360\,000 / 2331 = 154$ кг/стадия.

16. Общий расход греющего пара равен: $773 + 154 = 927$ кг/стадия.

17. Общий расход пара на стадии десорбции равен сумме расходов греющего и динамического пара, или $927 + 1680 = 2610$ кг/стадия.

18. Пусть длительность стадии десорбции равна 40 мин/стадия. Тогда расход пара за 1 ч составит: $2610 \cdot 60 / 40 = 3920$ кг/ч.

2.6. Циклические процессы с косвенным вводом тепла

2.6.1. Области применения

В процессах этого типа тепло, потребное для регенерации адсорбента, вводят в слой через «стенку» аппарата. Поток газа или пара, если и используется, то только в качестве динамического агента – для сдвухи

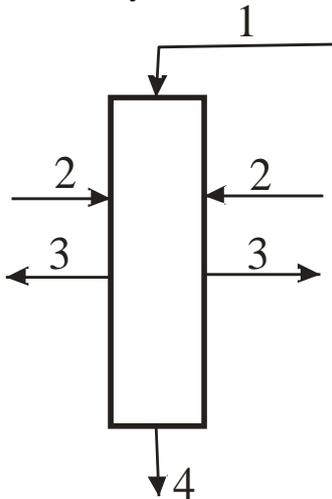


Рис.2.20. Поток газа и тепла в процессе с косвенным вводом тепла: 1 – поток очищаемого (очищенного) газа, 2 – подвод тепла, 3 – отвод тепла, 4 – отвод десорбата.

выделяющегося десорбата. Аналогичным образом проводят стадию охлаждения, отводя тепло из адсорбера во внешнюю среду через «стенку» аппарата. Стадии адсорбции в этом процессе и в процессах с прямым вводом тепла протекают одинаково: при прохождении потока через слой адсорбента. Схему потоков в процессе с косвенным вводом тепла иллюстрирует рис.2.20.

Отказ от ввода (отвода) тепла с помощью потоков, непосредственно вводимых в слой, устраняет нижнее ограничение на область применимости адсорбции: $K > 1,3 \cdot 10^3$. Напомним, что это ограничение было введено при сопоставлении предельных возможностей слоя при адсорбции и при нагреве

(охлаждении), проводимым потоком, проходящим сквозь слой. В данном случае аксиальные потоки газа при нагреве (охлаждении), как уже говорилось, исключены и заменены радиальными потоками тепла (холода). Ограничение на значение предельной возможности становится несущественным, и в этом процессе тонкой очистке могут быть подвергнуты потоки, содержащие вещества с коэффициентами распределения (K) более низкими, чем $1,3 \cdot 10^3$.

Отказ от потоков греющего (охлаждающего) газа имеет еще одно следствие: в процессе с косвенным вводом тепла, благодаря отсутствию разбавления десорбата, можно получить концентрат адсорбированного вещества, не прибегая к использованию пара. Это целесообразно в тех случаях, когда, например, адсорбент плохо дегидратируется или нестабилен в среде водяного пара.

Таким образом, процесс с косвенным вводом тепла предназначен для тонкой очистки потоков малой мощности от примесей веществ со сравнительно низким коэффициентом распределения и(или) получения концентрата адсорбирующихся веществ. Метод, однако, не свободен от недостатков, ограничивающих область его применимости. Они будут обсуждены в конце раздела.

2.6.2. Теплопроводность зернистого слоя

Теоретической основой стадии адсорбции в этом процессе, как и в процессах с прямым вводом тепла, являются закономерности конвективного теплообмена. Они были рассмотрены в 4 разделе. Теоретическая основа стадий нагрева и охлаждения – закономерности переноса тепла по слою в результате теплопроводности. Приведем их краткое описание.

Уравнения теплопроводности в твердых телах были записаны и решены еще 19-ом веке. Полученные соотношения сложны, но на их основе были составлены удобные для практического пользования номограммы. Вид номограмм зависит от формы твердого тела. На рис. 2.21. представлена номограмма для цилиндра бесконечной длины, помещенного в среду, температура которой постоянна и отличается от температуры цилиндра. Номограмма отражает изменения температуры цилиндра в разных точках удаленности от оси в зависимости от времени. Эту же номограмму можно использовать для расчета теплопроводности в цилиндре конечной длины, если $L/D > 10$, где L , D – длина и диаметр цилиндра. Аналогичные номограммы имеются для тел другой формы.

На этой номограмме:

$Y = (T^* - T)/(T^* - T_n)$ – безразмерная температура; T^* , T и T_n – температура окружающей среды, искомая температура в цилиндре, начальная температура цилиндра.

$X = (\lambda t)/(\rho H r_{cp}^2)$ – безразмерное время; λ – коэффициент теплопроводности материала цилиндра, t – время, H – теплоемкость материала цилиндра, ρ – плотность материала цилиндра, r_{cp} – средний радиус

цилиндра. Среднее относительное расстояние контрольной точки в цилиндре, для которой производятся вычисления, определяется отношением $n = r/r_{cp}$, где r – расстояние контрольной точки от оси цилиндра (см. в верхнем правом углу номограммы). Отношение скоростей подвода тепла к стенке и отвода его дает соотношение $m = \lambda / (\alpha r_{cp})$, где α – коэффициент теплоотдачи на границе «стенка цилиндра – внешняя среда».

Отметим, что во всех случаях, когда используется словосочетание «материал цилиндра», под ним подразумевается фактическая форма материала, а свойства зернистого слоя, конечно, отличаются от свойств того же материала, но в форме, например, монолита.

Расчет к подразделу 2.6.2

Р.28. Рассчитать продолжительность охлаждения слоя цеолитов, помещенных в цилиндрический адсорбер, радиусом $r_{cp} = 0,05$ м. Длина адсорбера значительна, теплопроводность материала стенок бесконечно велика. В начальный момент времени адсорбер, имевший температуру $T_H = 200$ °С, быстро помещен в среду, в которой поддерживается температура $T^* = 20$ °С. Процесс охлаждения считать законченным в тот момент времени, когда температура на оси слоя ($n = 0/r_{cp} = 0$) достигнет значения $T = 30$ °С

Физические свойства слоя: $\rho = 600$ кг/м³ – насыпная плотность зернистого слоя цеолитов, $H = 1$ кДж/кг.К - теплоемкость зернистого слоя цеолита. Теплопроводность зернистого слоя, подобно насыпной плотности и теплоемкости, существенно ниже, чем цеолита - монолитного материала; она примерно равна 0,5 кДж/м.К.ч. Коэффициент теплоотдачи на границе «газ-стенка» можно принять равным $\alpha = 20$ кДж/м²К.ч.

1. Определим параметр m : $m = \lambda / \alpha r_{cp} = 0,5 / 20 \cdot 0,05 = 0,5$.

2. Определим конечную относительную температуру: $Y = (T^* - T) / (T^* - T_H) = (20 - 30) / (20 - 200) = 0,05$.

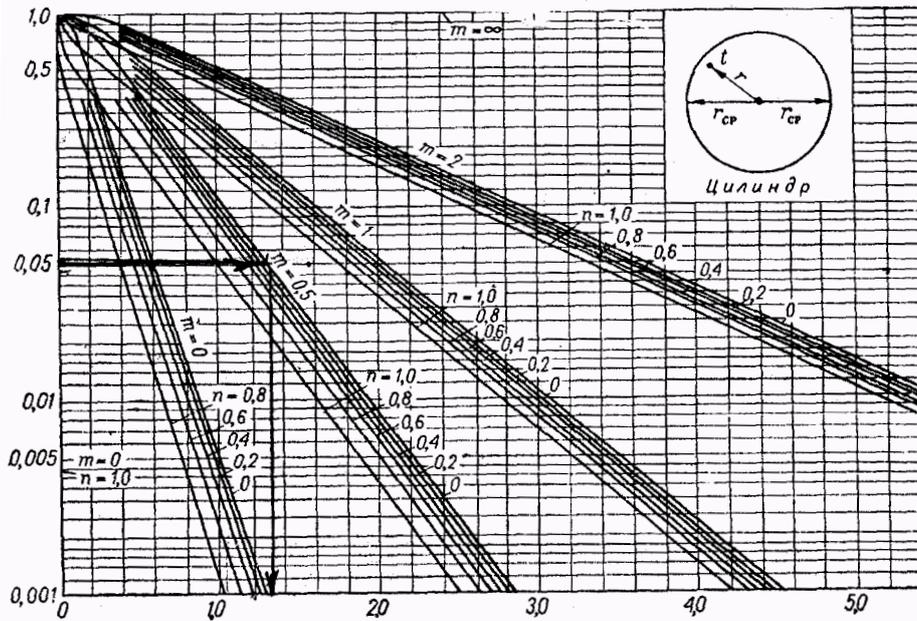


Рис.2.21. Номограмма для расчета теплопроводности в цилиндре бесконечной длины (Дж. Перри, Справочник инженера – химика, т. 1, 1969 г., Л., «Химия»).

3. По номограмме рис.1.45 найдем, какое значение X отвечает вычисленным значениям Y , m и n . (Соответствующие построения нанесены на номограмму): $X = 1,4$.

4. Определим продолжительность охлаждения: $t = Xr\text{Pr}^2_{\text{cp}}/\lambda = 1,4 \cdot 600 \cdot 1,0 \cdot 0,05^2 / 0,5 = 4,2$ ч.

2.6.3. Технология двух процессов

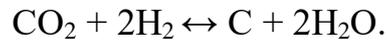
Концентрирование диоксида углерода. Концентрирование диоксида углерода – очень распространенная операция, но выполняется она, как правило, с использованием жидких щелочных поглотителей. Единственным приложением адсорбции является очистка атмосферы обитаемых космических объектов, когда применение жидких поглотителей из-за невесомости становится затруднительным.

Диоксид углерода попадает в атмосферу этих объектов как продукт жизнедеятельности космонавтов. Его предельная концентрация в атмосфере, обеспечивающая комфортное состояние людей в длительных полетах, принята равной 0,3 - 0,5 %. Поэтому воздух кабины непрерывно или эпизодически направляют в поглотительный патрон, например, с цеолитом, который эффективно поглощает нежелательное вещество. Очищенный воздух, выходящий из патрона, возвращают в атмосферу кабины космического корабля.

Поглощение диоксида углерода цеолитом идет только в условиях практического отсутствия в газе паров воды (точка росы – 50 °С и ниже). Потому до введения в цеолит воздух осушают. Для осушки, как правило, применяют силикагель.

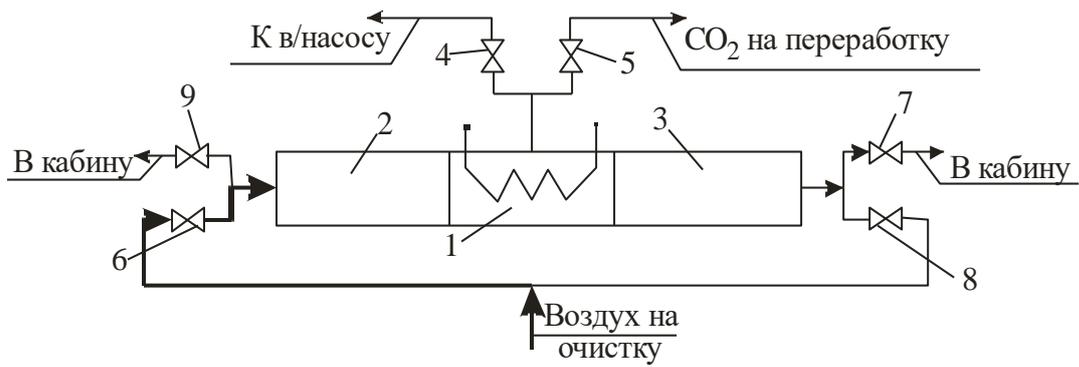
Адсорбенты подвергают термической регенерации. Диоксид углерода, выделение которого сопровождается нагрев, следует получить в виде чистого газа (не менее 98 % CO₂). Наличие макрокомпонентов воздуха (кислорода и особенно азота) в нем крайне нежелательно. Эти газы накапливаются в контуре переработки диоксида углерода и контур, по мере их накопления, приходится сообщать с космическим пространством. Газы контура рассеиваются в космосе, а их содержание в атмосфере кабины приходится пополнять из бортовых запасов этих газов. Концентрация диоксида углерода в десорбате, таким образом, определяет длительность пребывания корабля в космосе.

(Переработку диоксида углерода, выделенного из атмосферы кабины, осуществляют по реакции Сабатье:



Углерод выводят из цикла и консервируют; а воду подвергают электролизу, возвращая водород в контур переработки диоксида углерода, а кислород в атмосфере кабины).

Для нагрева цеолита и десорбции диоксида углерода применяют один из вариантов косвенного нагрева: с помощью введенных в слой электронагревательных элементов. Для экономии энергии силикагель – осушитель нагревают теплом, накопленным в слое цеолита. В целом получается довольно сложный процесс, дальнейшее рассмотрение которого целесообразно провести по схеме. Фрагмент схемы и циклограммы приведены на рис.2.22.



1	Регенерация	Охлаждение адсорбция	Регенерация	Охлаждение Адсорбция
2	Простой	Осушка	Простой	Нагрев Десорбция Охлаждение
3	Простой	Нагрев Десорбция Охлаждение	Простой	Осушка

Рис.2.22.Фрагменты схемы и циклограммы для потенциально возможной установки концентрирования диоксида углерода в космических кораблях.

На рис.2.22: 1 – адсорбер с цеолитом для поглощения диоксида углерода, 2, 3 – адсорберы с силикагелем для осушки очищаемого воздуха, цифры 1, 2 и 3 с правой стороны циклограмм - это номер соответствующего адсорбера. Операции, протекающие в каждом адсорбере, указаны в поле циклограмм.

Будем считать, что к условному моменту начала операций цеолит в адсорбере 1 насыщен диоксидом углерода, силикагель в адсорбере 3 насыщен водой, а силикагель в адсорбере 2 отрегенирован и охлажден. Началу операций отвечает подача злектротокa в электронагревательный элемент адсорбера 1. Одновременно открывается клапан 4 и система адсорберов на короткий промежуток времени (2-5 мин) сообщается с вакуум-насосом. Происходит удаление воздуха из свободного объема системы и адсорбентов. Газы, выделяющиеся при вакуумировании, сбрасывают в кабину космического корабля. Закрывают кран 4 и открывают кран 5: диоксид углерода, выделяющийся из цеолита, поступает в контур переработки. В этот период времени в адсорберах 2 и 3 операции не осуществляются – адсорберы находятся в состоянии простоя.

Через 30 – 60 мин после начала прогрева теплонагревательный элемент выключают, кран 5 закрывают, открывают краны 6 и 7 и в систему вводят воздух, подлежащий очистке. Он осушается в адсорбере 2. Сухой воздух охлаждает цеолит в адсорбере 1. Процесс охлаждения сопровождается

поглощением диоксида углерода. Горячий чистый воздух, покидающий адсорбер 1 в начальном периоде этой стадии «сносится» на силикагель, находящийся в адсорбере 3, и десорбирует содержащуюся в нем воду. В заключительном периоде этой стадии, после того как цеолит охладился, в адсорбер 3 поступает чистый холодный воздух. Силикагель охлаждается и, тем самым, становится пригодным для удаления воды в следующих стадиях. Очищенный от диоксида углерода воздух возвращают в кабину.

Через 30 – 60 мин краны 6 и 7 закрывают и цеолит вновь подвергают нагреву и вновь десорбируют из него диоксид углерода.

В стадии, завершающей этот цикл, воздух на осушку вводят через клапан 8 и выводят в кабину через клапан 9. Осушка воздуха идет в адсорбере 3. Силикагель в адсорбере 2 регенерируется. Операции многократно повторяют, изменяя направления движения очищаемого воздуха через систему адсорберов.

В периоды простоя силикагелевых адсорберов и выделения диоксида углерода из цеолита очистка газа идет в параллельной системе, работающей со сдвигом во времени на одну стадию.

Качество очистки воздуха от диоксида углерода из-за адсорбции его на горячем цеолите в этом процессе невелико. Но этот недостаток не является серьезным, ибо цель системы состоит не в том, чтобы очистить воздух, а в том, чтобы удалить из него то количество диоксида углерода, которое выдыхают люди. Низкую степень очистки компенсируют повышенным расходом воздуха, вводимого на очистку.

Процесс осуществляют при практически атмосферном давлении. Температура цеолита в конце стадии нагрева составляет 250 – 300 °С.

Известны и другие системы этого назначения. Самым существенным отличием некоторых из них от системы, рассмотренной выше, является ориентация на хемосорбенты, которые способны к карбонат-бикарбонатному переходу. Такими сорбентами являются, например анионообменные смолы. Реакция смолы с диоксидом углерода протекает по следующей обратимой реакции:



Вода, как видно из реакции, необходима для поглощения диоксида углерода. Ее предварительное удаление нецелесообразно. Система из-за отсутствия патронов с осушителем будто бы становится легче. Увы, скорость химической реакции сравнительно невелика, что нивелирует различия в весе систем с разными поглотителями.

Сероочистка природного газа. В промышленности прошлых лет (примерно до середины 70-х годов 20 века) очень широкой сферой применения процессов с косвенным нагревом адсорбента являлась очистка топочных газов, используемых в качестве защитных атмосфер, от диоксида углерода. Широта использования метода была связана с тем, что на каждом металлургическом и на многих машиностроительных заводах имелись установки этого назначения, использование которых обеспечивало высокое качество и сохранность металлов. Потребность в защитных газах не исчезла.

Наоборот, сфера их применения, благодаря расширенному производству качественных сталей, стала намного более значительной, но процесс с косвенным нагревом был полностью вытеснен безнагревными методами, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

Тот пример, касающийся сероочистки природного газа, который приведен ниже, не относится к процессам с широкой сферой применения. Это частный случай, обусловленный специфическими условиями работы одного из заводов. Он также относится к технике получения защитных газов. Этот газ получают в ходе каталитической конверсии природного газа, катализаторы которой дезактивируются в присутствии сероводорода и меркаптанов. Серосодержащие вещества, следовательно, должны быть удалены, что и обеспечивается работой адсорбционной установки.

Специфика завода, на котором располагается установка, заключается в том, что он не располагает магистральным природным газом, давление которого составляет 3 – 5 МПа. Давление газа в газовых коммуникациях завода всего 0,17 МПа (абсолютное давление). При этом давлении, как было показано в примере Р.18, предельная (максимальная) возможность цеолита NaX, используемого для сероочистки, составляет $8,1 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Практическая возможность будет, естественно, ниже. В этих же условиях сумма предельных (минимальных) возможностей для стадий регенерации (см. уравнение (1.43)) в термопродувочном методе составит $1 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Практические же возможности будут выше. Получается, что при ориентации на процесс с прямым вводом тепла нагретым газом на регенерацию цеолита потребуется израсходовать около 20 % природного газа от количества его поступившего на очистку. Чтобы избежать столь больших потерь, и была построена установка с вводом тепла через стенку адсорбера.

Схема двухадсорберной установки приведена на рис.2.23.. Она включает два адсорбера-теплообменника А и Б, вентилятор В, печь сжигания П, теплообменники Т1 и Т2. Цифрами на рисунке обозначены клапаны. Жирные линии выделяют те коммуникации, которые в рассматриваемый момент времени находятся в работе. Итак, природный газ через клапан 1А поступает в адсорбер А, контактирует с цеолитом, очищается от нежелательных примесей и выводится на потребление через клапан 2А. Небольшая часть очищенного газа отбирается от основного потока и через клапан 3Б вводится в адсорбер Б.

В адсорбере Б осуществляются операции, связанные с регенерацией адсорбента. Для их проведения и используют небольшую долю очищенного природного газа, о которой говорилось выше. Этот газ продувает адсорбент и через клапан 4Б выносит из него десорбируемые примеси. Газы десорбции поступают в печь П на сжигание.

В печи П газы десорбции смешиваются с воздухом, подаваемым вентилятором В, и сжигаются. Горячие топочные газы охлаждают в

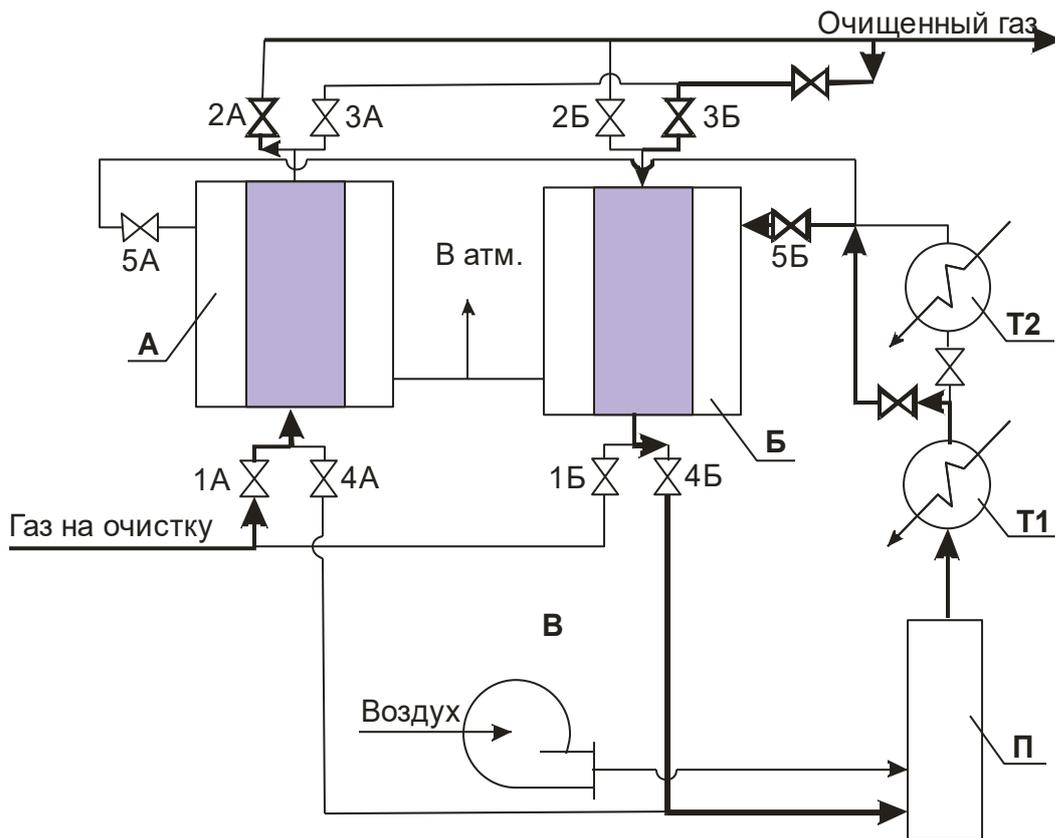


Рис.2.23. Двухадсорберная установка для сероочистки природного газа в процессе с косвенным вводом тепла.

теплообменнике Т1 до 250 °С и через клапан 5Б вводят в межтрубное пространство адсорбера-теплообменника. Под действием горячих газов адсорбент в адсорбере Б нагревается. Одновременное воздействие тепла и продувки приводит к десорбции ранее поглощенных примесей. Газы из межтрубного пространства сбрасывают в атмосферу.

После завершения нагрева и десорбции осуществляют охлаждение цеолита. Для этого газы после теплообменника Т1 пропускают через теплообменник Т2, охлаждают до 30 °с и вводят в межтрубное пространство адсорбера Б. Этот поток на выходе из адсорбера также сбрасывают в атмосферу.

Адсорберы переключают после того, как в А будет завершен процесс очистки, а в Б – процессы регенерации.

Ключевой аспект этого процесса – температура регенерации. Она выбирается так, чтобы в цеолите не возникали температуры более высокие, чем 200 °С. Выбор температуры связан с термической нестабильностью этилмеркаптана, при термическом разложении которого образуется этилен. Последний склонен к полимеризации, в ходе которой образуется кокс, забивающий поры адсорбента.

Некоторые другие нормы регламента процесса мы установим в ходе расчетов.

Расчет к подразделу 2.6.3

Р.29. На очистку при давлении 0,17 МПа (абсолютная шкала давлений) поступает природный газ, состав которого указан в примере Р.18. Предельная возможность цеолита по очищаемому потоку для сероводорода, согласно тому же примеру, равна $8,1 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Рассчитать двухадсорберную установку сероочистки производительностью $60 \text{ м}^3/\text{ч}$.

1.Количество адсорбента. Значение практической возможности связано, в первую очередь, с постепенным накоплением кокса в адсорбенте. Скорость этого процесса не известна и условно принимаем, что практическая возможность составляет $6 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Отсюда часовой «расход» сорбента: $60/6000 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{ч}$.

Принимаем, что длительность стадии адсорбции равна 24 ч. Тогда объем адсорбента в адсорбере составит: $1 \cdot 10^{-2} \cdot 24 = 0,25 \text{ м}^3$.

2.Габариты адсорбера. Принимаем, что скорость газа в адсорбере равна 5 м/мин в расчете на рабочее давление. Отсюда «живое» сечение адсорбера: $60 \cdot 0,1 / 0,17 \cdot 60 \cdot 5 = 0,12 \text{ м}^2$. (0,1 МПа – атмосферное давление). Принимаем, что диаметр труб, в которые засыпан адсорбент, равен 0,1 м. Сечение одной трубы равно: $3,14 \cdot 0,1^2 / 4 = 0,008 \text{ м}^2$.

Количество труб в адсорбере: $0,12 / 0,008 = 15$ шт.

Высота труб: $0,25 / 0,12 = 2$ м.

3.Продолжительность стадии охлаждения. Ее расчет был приведен в примере Р.28; она равна 4,2 ч.

4.Продолжительность стадии нагрева. Ее расчет проводим по номограмме рис.2.21. Параметры номограммы таковы: $m = 0,5$, $n = 0$. Найдем Y : $Y = (T^* - T) / (T^* - T_n) = (250 - 200) / (250 - 30) = 0,23$. Согласно номограмме: $X = 0,9$.

Определим теплоемкость материала. Так как он представляет собой зернистый адсорбент, насыщенный адсорбированными веществами, то теплоемкость его будет превышать теплоемкость «чистого» адсорбента, использованную в предыдущем примере. Приближенно исправленную (эффективную, H_f) теплоемкость можно определить по уравнению: $H_f = H + \Delta H \cdot X^* / \Delta T$, где X^* - величина адсорбции - насыщенность адсорбента всеми адсорбированными веществами, ΔH – средняя теплота адсорбции. Расчет X^* и ΔH достаточно трудоемок и мы его опускаем. Приводим конечный результат: $X^* = 0,1 \text{ кг/кг}$, $\Delta H = 1300 \text{ кДж/кг}$. Отсюда $H_f = 1 + (1300 \cdot 0,1) / (250 - 30) = 1,65$.

Из определения X находим продолжительность нагрева: $0,9 \cdot 600 \cdot 1,65 \cdot (0,05)^2 / 0,5 = 4,6$ ч.

Обсуждение результатов расчета. Суммарная продолжительность нагрева и охлаждения составляет примерно 9 ч. Продолжительность стадии адсорбции равна 24 ч. Нужно ли пересматривать продолжительность адсорбции с тем, чтобы уменьшить ее до продолжительности стадий

регенерации? Нет, не нужно. Процесс, как уже отмечалось, идет в условиях неконтролируемого закоксовывания адсорбента. Оно почти не влияет на продолжительность стадий регенерации, но непрерывно, от цикла к циклу, сокращает продолжительность эффективной очистки газа. Технолог в ходе эксплуатации установки, не изменяя продолжительность стадий регенерации, будет постепенно уменьшать продолжительность стадии адсорбции. Интервал изменения длительности этой стадии составляет от 24 до 9 ч. После достижения нижнего значения адсорбент должен быть заменен. Таким образом, мы заложили запас, который обеспечит некоторый срок службы установки до перегрузки адсорбента.

5. Количество и расход продувочного газа. Теоретическое (минимальное) количество продувочного газа определяется из изотермы адсорбции сероводорода, как предельная (минимальная) возможность слоя. При температуре 200 °С оно не велико и составляет $25 \text{ м}^3/\text{м}^3$ и должно быть введено за 9 ч, отвечающих продолжительности стадий регенерации. Двухкратный запас дает следующий расход продувочного газа: $2 \cdot 25/9 = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Чтобы не усложнять управление процессом, примем, что продувочный газ в этом количестве непрерывно поступает в один из адсорберов. Тогда относительные потери природного газа в ходе очистки составят: $5 \cdot 100/(60 + 5) = 8\%$, что существенно ниже, чем те 20 %, которые потребовалось бы израсходовать, если бы процесс очистки был организован по схеме процесса с прямым вводом тепла в адсорбер.

8. Тепловые расчеты, расход газа на нагрев и охлаждение адсорбера. Эти расчеты выполняются по тем же схемам, по которым выполнялись аналогичные расчеты в примере Р.25.

9. Температура топочных газов после печи сжигания П, расчеты теплообменников Т1 и Т2. Это типично теплотехнические расчеты, способ выполнения которых студентам известен. Выполнение их, как и расчетов, указанных в п.8, отнесем на самостоятельную работу студентов.

10. Конструкция адсорбера. На рис.2.24 приведена схема адсорбера - теплообменника, выполненного по схеме кожухотрубчатого аппарата. Известны и некоторые другие разновидности адсорберов этого типа: адсорбер с теплообменными трубками Фильда, адсорбер с пластинчатыми элементами. В технике адсорбционной очистки не применяют аппараты со змеевиковыми теплоэлементами. Дело в том, что вдоль нижней кромки змеевика образуется не уплотненная адсорбентом щель, через которую идет поток неочищенного газа. Степень очистки в аппаратах этого типа мала.

2.6.4. Ограничения метода

Технологическая схема процесса с косвенным нагревом, приведенная на рис.2.23, изящна, работа установки протекает вполне устойчиво, процесс экономичен. И, тем не менее, технологи не любят этот процесс и применяют

его только под давлением обстоятельств. Причина состоит в том, что адсорберы в процессе с косвенным нагревом не имеют хорошего

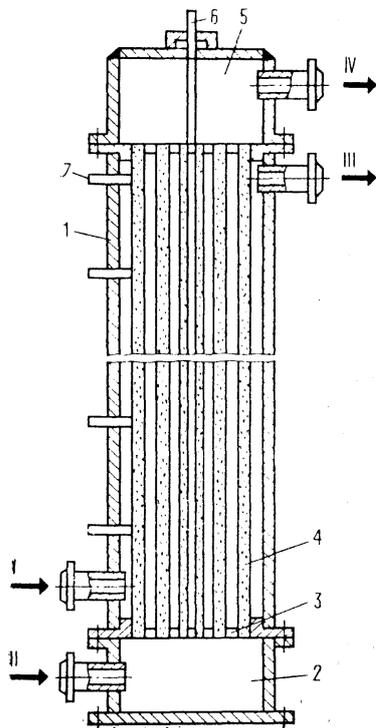


Рис.2.24.Адсорбер-теплообменник: 1 – корпус аппарата, 2,5 – входная и выходная полости для очищаемого газа, 3 – трубная решетка, 4 – трубка с адсорбентом, 6, 7 – термopарные карманы, римскими цифрами обозначены входные и выходные патрубки.

конструктивного воплощения. Рассмотрим недостатки конструкции на примере самого распространенного аппарата, изображенного на рис.2.24..

В аппарате, составленном из ряда труб, возникает проблема равномерного распределения потока по этим трубам. Если поток распределен неравномерно, то продолжительность очистки в трубах будет различна: в тех из них, в которых расход относительно мал, она будет велика и, наоборот, в трубах с большим расходом (низким гидравлическим сопротивлением) продолжительность очистки будет невелика. Выравнивание расходов (гидравлических сопротивлений труб) представляет сложную проблему, которую решают в ходе длительных предпусковых гидравлических испытаний.

Трубы аппарата работают в условиях существенных циклических изменений температуры. Это особенность предъявляет жесткие требования к плотности и прочности закрепления труб в трубных решетках. Можно хорошо закрепить одну трубу, десяток и, может быть, сотню. Но обеспечить качественное уплотнение более значительного числа элементов вряд ли возможно. В примере, который мы разобрали выше, производительность

аппарата, составленного из 15 труб, была равна $60 \text{ м}^3/\text{ч}$. Считают, что в аппаратах такой конструкции практически невозможно переработать поток, если его мощность превышает $300 - 500 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Нижний предел применимости процесса с прямым вводом тепла мы определили как $K > 1,3 \cdot 10^3$. Очевидно, что это значение коэффициента распределения при отсутствии особых обстоятельств есть верхний предел применимости процесса с косвенным нагревом.

Но для процесса с косвенным нагревом характерно и нижнее ограничение на свойства системы (т.е. на значение K). Оценим его. Коэффициент распределения K равен отношению равновесной активности адсорбента в условиях процесса к концентрации адсорбтива в потоке. Но одновременно, как было показано выше, он есть предельная (максимальная) возможность слоя объемом 1 м^3 . Произведение KW – это количество очищаемого потока в аппарате объемом W . Производительность такого аппарата составляет: $KW/\tau_a = \Pi$, где τ_a – продолжительность стадии адсорбции. Так как продолжительность адсорбции должна быть не менее, чем продолжительность нагрева, то следует записать $KW/\tau_p = \Pi$, где τ_p – продолжительность нагрева. Ранее мы показали, что производительность аппарата рассматриваемого типа не должна превышать $300 \text{ м}^3/\text{ч}$. Продолжительность стадии нагрева по порядку величин равна 5 ч. Отсюда $KW < 300 \cdot 5 = 1,5 \cdot 10^3 \text{ м}^3$.

Какой же максимальный объем может иметь адсорбер типа кожухотрубчатого теплообменника? Диаметр труб более $0,1 \text{ м}$ невозможен, длина труб более 10 м маловероятна, число труб не превышает 100 шт. Отсюда максимальный объем адсорбента в аппарате: $W = 0,1^2 \cdot 10 \cdot 100 = 10 \text{ м}^3$, а минимальное значение $K = 1,5 \cdot 10^3 / 10 = 1,5 \cdot 10^2$. Вот, в этом узком интервале ($K = 1,5 \cdot 10^2 - 1,5 \cdot 10^3$) лежат системы, которые можно перерабатывать в процессе с косвенным нагревом. Выход за нижний предел невозможен из-за того, что продолжительность адсорбции будет слишком мала в сравнении с продолжительностью нагрева. Выход за верхний предел, как правило, нецелесообразен, так как справа от этого предела расположена область применимости технологически более удобного процесса с прямым вводом тепла при регенерации.

2.7. Безнагревные циклические процессы очистки и разделения газов

2.7.1. Условия осуществимости

Свойства системы, совокупно отражаемые в параметре K – коэффициенте распределения, оказывают определяющее влияние на тип адсорбционного процесса. Если коэффициент распределения в системе адсорбент-адсорбат мал и его значение не превышает $1,5 \cdot 10^2$, то переработку потока нельзя осуществить с помощью процессов, основанных на применении тепла как регенерирующего начала. Очистку и разделение таких потоков проводят с помощью безнагревных методов.

Но парадокс возникновения безнагревных процессов заключается в том, что они вначале были предложены для осушки газов. Коэффициент распределения в системе вода – гидрофильный адсорбент примерно равен $1,5 \cdot 10^4$ и для выполнения этой операции широко использовался и продолжает использоваться метод с прямым вводом тепла с теплоносителем – газом. Возможность осуществления безнагревного процесса осушки казалось сомнительной. Однако Скарстром - изобретатель метода доказал, что такой процесс возможен. Его доказательства даны в виде двух ограничений: на продолжительность стадий безнагревного процесса и на количество очищенного газа, направляемого на регенерацию адсорбента. Схема потоков в процессе Скарстрема приведена на рис.2.25.

Согласно схеме, подлежащий осушке газ под давлением пропускают через один из адсорберов, содержащий адсорбент-осушитель. Осушенный газ выводят из адсорбера и разделяют на два потока. Первый из них под давлением направляют потребителю. Второй поток дросселируют до более низкого давления и противоточно вводят во второй адсорбер и только за счет продувки (т.е. без применения тепла) регенерируют находящийся в нем адсорбент. Потоки газов в адсорберах периодически переключают.

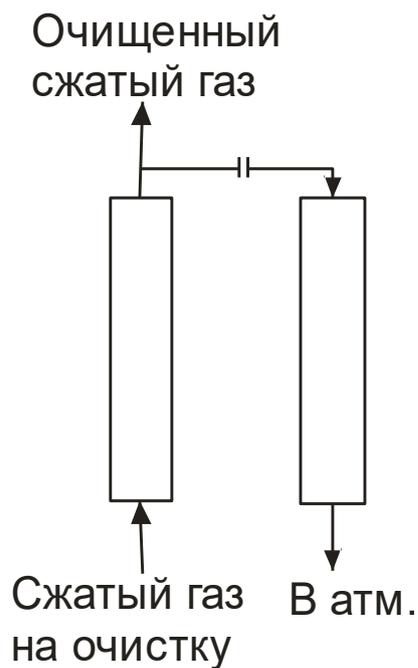


Рис.2.25.Схема потоков в безнагревном процессе осушки газов.

Итак, требуется определить максимально допустимую частоту переключения адсорберов и минимальную долю потока, направляемого на регенерацию.

Вопрос о продолжительности стадий, вообще говоря, является центральным вопросом любого адсорбционного процесса. В процессах традиционного типа он решается так: процесс очистки продолжается почти до исчерпывания адсорбционной способности слоя. В течение этого, как

правило, значительного времени идет послойная отработка адсорбента, которая сопровождается слабым нагревом адсорбента и потока за счет тепла адсорбции. Из адсорбера выходит очищенный и нагретый газ. Такой механизм очистки вытекает из закономерностей динамики адиабатической адсорбции при $K > H/h$, В этом режиме скорость движения тепловой волны превышает скорость волны адсорбционной. Адсорбер работает в условиях почти постоянной потери тепла адсорбции с потоком осушенного газа. Регенерацию проводят горячим газом и тепло этого газа компенсирует потери тепла на стадии адсорбции.

В безнагревном процессе возможность такой компенсации отсутствует, так как на регенерацию подают поток с температурой, практически не отличающейся от температуры осушаемого газа. Следовательно, для того, чтобы процесс с безнагревной регенерацией был возможен, необходимо как-то избежать потерь тепла с потоком осушенного газа на стадии адсорбции. Такая возможность имеется: до тех пор, пока нагретый теплом адсорбции поток, не достигнет замыкающих слоев адсорбента, потери тепла будут отсутствовать. Тепло адсорбции остается в слое и при противоточной продувке осушенным газом будет использовано для регенерации адсорбента – для десорбции ранее поглощенной воды.

Предельная продолжительность этого характерного времени была определена экспериментально. Ее значение для осушки воздуха оказалось равным: $\tau_a = \tau_d < 10$ мин, где τ_a и τ_d – продолжительности стадий адсорбции и регенерации. Это ограничение на возможность применения безнагревного метода, очевидно, не существенно для систем, в которых $K < H/h$. В таких системах тепловая волна не обгоняет волну концентрационную, а движется вместе с ней, что исключает потери тепла с потоком в циклах любой продолжительности.

Определим количество газа, которое необходимо подать на обратную продувку (регенерацию) адсорбента. Динамику безнагревного процесса можно представить, как возвратно-поступательное движение волн – кривых распределения адсорбата по слою адсорбента. Пусть в стадии адсорбции (очистки, разделения) волна движется слева направо до тех пор, пока у правого окончания слоя ни окажется некоторая концентрационная точка. В стадии регенерации (обратной продувки) волна совершает возвратное движение и в идеале конечное распределение концентраций в стадии регенерации должно совпасть с начальным распределением в стадии адсорбции. При таком воспроизведении граничных распределений в следующем цикле будут получены те же показатели, что и в цикле предшествующем. Процесс очистки будет стационарным и может продолжаться неограниченно долго.

Скорости движения произвольных концентрационных точек адсорбционного и десорбционного фронтов трудно поддаются определению. Но требование о совпадении распределений предполагает, что среди прочих точек совпадут и положения центров тяжести соответствующих фронтов. О скорости их движения имеется полная ясность – см. уравнение 1.21:

$$U_a = W_a C_{O_a} / (X_{O_a}^* + C_{O_a}),$$

$$U_d = W_d C_{O_d} / (X_{O_d}^* + C_{O_d})$$

$$U_a = U_d$$

где U_a , U_d – скорости движения центра тяжести в адсорбционном и десорбционном фронтах, индексы a и d обозначают стадии адсорбции и десорбции. Равенство скоростей точки, отвечающей центру тяжести, обеспечивает ее воспроизводящееся возвратно-поступательное движение, и, как можно предполагать, воспроизводящееся движение кривых в целом.

В безнагревном процессе стадии адсорбции и десорбции осуществляются при разных давлениях. Пусть эти давления равны P_a и P_d . Пусть при давлении P_a и соответствующих значениях концентрационных параметров C_{O_a} и $X_{O_a}^*$ скорость движения центра тяжести адсорбционной волны составляет U_a . Стадия адсорбции завершена, давление сброшено от P_a до P_d , и в обратном направлении начал двигаться фронт десорбции. Как обеспечить требуемое равенство скоростей движения?

При резком изменении давления в адсорбере величина адсорбции почти не изменяется: $X_{O_a}^* \approx X_{O_d}^*$. Парциальное давление адсорбата над адсорбентом определяется величиной адсорбции. Следовательно, при резком сбросе давления концентрации, линейно связанные с парциальными давлениями, также равны: $C_{O_a} \approx C_{O_d}$. Таким образом, условие $U_a = U_d$ соблюдается, если $W_a \approx W_d$.

Обозначим, весовой расход газа, поступающего на очистку, через G_a , а расход газа, вводимого на обратную продувку, – через G_d . Тогда скорость W_a пропорциональна G_a/P_a , а скорость W_d – G_d/P_d . Равенство скоростей движения фронтов обеспечивается, если на обратную продувку поступает следующее количество очищенного воздуха:

$$G_d = G_a P_d / P_a \quad (2.7)$$

В правую часть этого уравнения обычно вводят некоторый коэффициент запаса (избытка обратного потока) $K_n > 1$. Уравнение (2.7) и есть искомое уравнение для доли обратного потока в безнагревных процессах. Оно справедливо для всех адсорбатов, независимо от значения коэффициента распределения которым характеризуется величина их адсорбции.

Уравнение (2.7) и ограничение по продолжительности стадий для систем с $K > H/h$ – это условия осуществимости безнагревных процессов.

В безнагревных процессах отсутствует нижнее ограничение по K . Благодаря этому, их можно проводить при любой температуре. Те процессы, о которых идет речь ниже, как правило, на всех стадиях адсорбционного цикла осуществляют при комнатной температуре или даже при температурах более высоких, чем комнатная.

Верхнее ограничение по $K < 10^5$ – общее для всех процессов с регенерируемым адсорбентом. Его существование уже объяснялось: в мягких

условиях нельзя десорбировать вещество, практически необратимо связанное с поверхностью.

2.7.2. Осушка газов

Схема установки. Безнагревная адсорбция применяется для осушки всех газов, но чаще других объектом осушки является воздух. Процесс проводят в установке, схема которой приведена на рис.2.26. Сжатый воздух, подлежащий осушке, вводят в адсорбер (например, A_1) безнагревной установки. Пропускают через слой гидрофильного адсорбента, осушают и выводят на потребление. В ходе всех этих операций клапаны серии «а» открыты, но закрыты клапаны серии «б». Из потока осушенного воздуха с помощью диафрагмы Д отбирают часть осушенного газа. За диафрагмой его давление почти равно давлению атмосферному. Эту часть воздуха пропускают через адсорбер A_2 . Контактное взаимодействие адсорбента, насыщенного водой, с сухим воздухом, сопровождается десорбцией воды из адсорбента. Воздух, содержащий пары воды, сбрасывают в атмосферу. Если количество продувочного воздуха удовлетворяет уравнению (2.7), а продолжительность стадии адсорбции не слишком велика, то к концу стадии десорбции из адсорбера будет вынесено такое же количество воды, какое было внесено в него в предшествующий период адсорбции. В этот момент времени клапаны серии «а» закрывают и открывают клапаны серии «б». Ввод сжатого воздуха и осушка будут идти в адсорбере A_2 , а продувка и десорбция – в адсорбере A_1 . Затем клапаны переключают еще раз, еще раз и т.д. – процесс осушки идет в течение неограниченно долгого времени. Переключение адсорберов осуществляют по командам некоторого реле времени. Сегодня предложено большое число этих приборов: механических, пневматических, электронных.

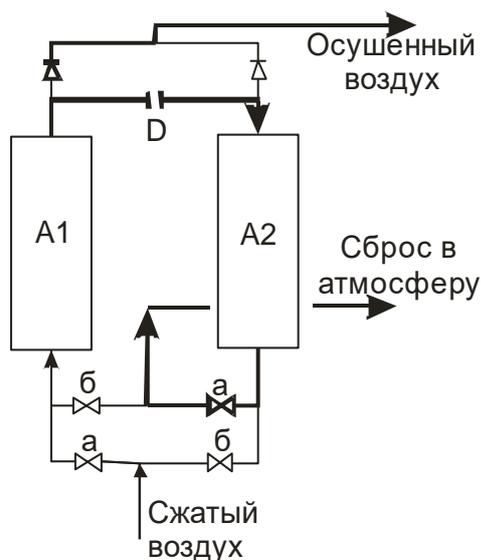


Рис.2.26.Схема установки осушки воздуха с безнагревной регенерацией адсорбента: 1 – сжатый воздух от компрессора, 2 – сжатый воздух на потребление, 3 – воздух в атмосферу.

При осушке воздуха сбрасываемый в атмосферу воздух не утилизируют. Если объектом осушки является газ более ценный, чем воздух, то обратный поток можно вернуть во всасывающий патрубок компрессора и, тем самым, избежать потерь осушаемого газа.

Для осушки газов безнагревным методом пригодны практически любые гидрофильные адсорбенты-осушители. Но лучшим из них является мелкопористый силикагель. Он обеспечивает низкое остаточное содержание воды в газе, доступен и дешев.

Особенности процесса. На рис. 2.27 приведена схема распределения воды по слою в адсорбере безнагревной установки в конце стадий адсорбции и десорбции. Как видно из рисунка, распределения адсорбата охватывают весь слой. Эти распределения принципиально отличаются от распределений, рассмотренных ранее, которые имели почти «обрывную» конфигурацию и изменения концентраций в которых охватывали небольшой участок слоя. С чем же связана особая конфигурация распределений при безнагревной осушке?

Массообмен при безнагревной осушке, как и при обычном процессе, может лимитироваться внутренней или внешней диффузиями. Распределения, приведенные на рис 2.27, характерны для внутридиффузионного режима, в котором степень отработки гранулы

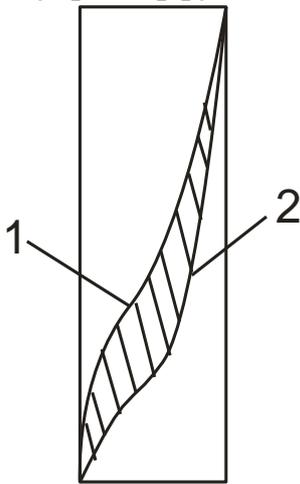


Рис.2.27. Распределения воды в адсорбере безнагревной установки: 1 – к концу стадии адсорбции, 2 – к концу стадии регенерации.

определяется значением критерия Фурье: $Fo = \pi^2 Dt / GR^2$. При значении $Fo = 1$ степень отработки адсорбционной емкости составляет примерно 30 %, а глубина отработки, например, сферической гранулы равна 10 % от его диаметра. Значение $Fo = 1$ часто рассматривают в качестве условной границы, разделяющей малые и большие степени отработки гранул, а время $t = t_x$, соответствующее $Fo = 1$, - в качестве некоторого характерного времени протекания диффузионного процесса.

Определим $t_x = \Gamma R^2 / \pi^2 D$ для типичного адсорбционного процесса осушки воздуха. В этом случае: $\Gamma = 1,5 \cdot 10^4$ – коэффициент Генри для линейных изотерм, который при нелинейных изотермах условно заменяют коэффициентом распределения, $R = 1 \cdot 10^{-3}$ – радиус гранулы адсорбента, $\pi^2 = 0,1$, D – коэффициент диффузии в порах адсорбента, $\text{м}^2/\text{с}$. Примем, что перенос вещества в порах гидрофильного адсорбента происходит по механизму нормальной диффузии и введем поправки на повышенное давление при адсорбции ($P_a = 5$ ата) и извилистость пор, которая учитывается отношением ε/K^2 , $\varepsilon = 0,4$ – пористость гранулы, $K = 1,5$ – коэффициент извилистости. Отсюда $D = D_n \cdot 0,4 / (1,5^2 \cdot 5) = 0,26 \cdot 10^{-4} \cdot 0,4 / (1,5^2 \cdot 5) = 9,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, где $D_n = 0,26 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии воды в воздухе при атмосферном давлении.

Подстановки дают следующее значение характерного времени, при котором $Fo < 1$: $t_x = 1,5 \cdot 10^4 \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2 / 3,14^2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-7} = 1700 \text{ с}$. Продолжительность стадий в процессе осушки, как уже указывалось, не превышает $\tau \leq 600 \text{ с}$. Так как $\tau \ll t_x$, то, следовательно, во внутридиффузионном безнагревном процессе осушки газов реализуются крайне низкие степени отработки емкости адсорбента. Вода в условиях этого процесса в стадии адсорбции поглощается тонким поверхностным слоем гранулы и в стадии десорбции из него же и удаляется. Пары, не поглотившиеся в некотором сечении, вместе с потоком переходят в другое сечение и в результате вместо «обрывного» образуется распределение, охватывающее весь слой.

На рис.2.27 заштрихована площадь, расположенная между предельными кривыми распределения. Она пропорциональна количеству воды, уловленному за одну стадию адсорбции, или, что то же самое, количеству ее, удаленному за одну стадию регенерации. Площадь невелика и безнагревная установка, следовательно, не может удалить много воды в течение единичного цикла. Но низкая производительность в единичном цикле компенсируется его малой продолжительностью и производительность (количество потока, переработанного в единицу времени) в безнагревных установках, как правило, выше, чем в установках нагревного типа

Характер распределений определяет и некоторые другие особенности этого безнагревного процесса. Как было показано выше, при осушке газов в нагревных адсорбционных установках стабильное остаточное содержание воды в осушенном газе достигается после небольшого количества циклов. В безнагревных установках осушки продолжительность выхода установки на стабильный режим крайне велика. Например, если в адсорберы безнагревной установки был помещен воздушно сухой адсорбент, то ожидаемое остаточное содержание воздуха – $70 \text{ }^\circ\text{C}$ будет достигнуто примерно через 7 суток непрерывной работы. Это говорит о том, что в адсорберах безнагревной установки в течение долгого времени протекают процессы перераспределения концентрации воды по слою адсорбера и по зерну адсорбента. Они составляют суть первого, нестационарного, этапа работы безнагревной установки. На втором этапе, который называют циклически

стационарном, установки работают устойчиво. Большая продолжительность этих процессов перераспределения не удивительна, так как в течение каждой единичной стадии изменения распределений малы.

Нагревные процессы осушки газов чрезвычайно инерционны. Изменения, например, скорости потока сразу не сказываются на остаточном влагосодержании газа. Они проявятся через некоторый промежуток времени. Отклик безнагревной установки на изменение технологических параметров мгновенен и изменение скорости или давления сразу же отражаются на основном показателе ее работы – остаточном содержании воды в осушенном газе. Высокая инерционность нагревных процессов является следствием того, что зона эффективного массообмена в них невелика в сравнении с длиной слоя адсорбента. В безнагревных процессах, которые ведут себя противоположным образом, в процессе осушки участвует весь зернистый слой.

В безнагревных установках осушки очень отчетливо проявляется тип стадии, лимитирующей массоперенос. Во внешнедиффузионном режиме небольшое изменение скорости потока (например, ее увеличение) приводит к сравнительно небольшому изменению остаточного влагосодержания газа. И, наоборот, во внутридиффузионной области изменения скорости, не компенсирующиеся увеличением интенсивности массообмена, влияют на массообмен значительно сильнее. Процесс осушки обычно ведут в начале внутридиффузионной области. В случае воздуха - при 0,2 м/с в расчете на условия стадии адсорбции.

Расчетные соотношения. Из-за небольших значений критерия Фурье для расчета безнагревных установок осушки газов, работающих во внутридиффузионной области, нельзя использовать модели, основанные на уравнениях кинетики адсорбции типа уравнения (1.15). Совершенно не оправдан подход, который мы широко применяли выше, основанный на предельной возможности слоя. В безнагревных процессах осушки, в которых распределения концентраций имеют вид кривых рис.2.27, реализуемая емкость на порядок-полтора порядка ниже, чем это следует из изотерм адсорбции. Моделирование и расчет безнагревного процесса осушки основаны на использовании уравнения внутридиффузионной кинетики. Приближенное решение его было получено для линейной изотермы сорбции и постоянного коэффициента диффузии. Оно имеет вид:

$$\text{Lg}(C/C_0) = - A \cdot T \cdot \tau^{-0,5} \cdot d^{-1,0} \quad (2.8)$$

В этом уравнении: C и C_0 – концентрация паров воды в осушенном воздухе и в газе, поступающем на осушку, г/м³, A – коэффициент уравнения, зависящий от температуры, типа адсорбента и коэффициента избытка обратного потока, м.с^{-0,5}, T – время пребывания потока в зернистом слое, с, τ – продолжительность стадии адсорбции (десорбции), с, d – диаметр гранулы адсорбента, м. При 30 °С, давлении адсорбции 0,4 МПа (абсолютное

давление) коэффициенте избытка обратного потока 1,2 для мелкопористого силикагеля КСМ значение A таково $A = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-0,5}$. Значение A пропорционально $(GD)^{-0,5}$, что используется для расчета A в иных, чем указано, условиях.

Сопоставление процессов осушки воздуха. Процессы осушки воздуха с термопродувочной и безнагревной регенерациями – типичные альтернативные технологические процессы. Установки, если они правильно спроектированы и изготовлены, вне зависимости от метода обеспечивают глубокую осушку газа. Энергозатраты несколько ниже в процессе с нагревной регенерацией, интенсивность выше в безнагревном методе. Главное же преимущество безнагревных установок осушки заключается в том, что они легко поддаются автоматизации и почти не требуют внимания со стороны обслуживающего персонала. Оба типа установок широко используются в промышленной практике.

Расчет к подразделу 2.7.2

Р.30. Выполнить расчет безнагревной установки осушки сжатого воздуха при следующих условиях: производительность $500 \text{ м}^3/\text{ч}$, избыточное давление газа при адсорбции $0,4 \text{ МПа}$, температура $30 \text{ }^\circ\text{C}$, допустимое остаточное влагосодержание – $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Адсорбент – силикагель ШСМ со средним диаметром гранул 3 мм . Длительность стадии адсорбции 300 с .

1. Проведем балансовые расчеты при коэффициенте избытка обратного потока $K_{\text{И}} = 1,1$. Доля обратного потока (α), согласно уравнению (2.7), равна:

$$\alpha = G_{\text{д}} / G_{\text{а}} = K_{\text{И}} P_{\text{д}} / P_{\text{а}} = 1,1 \cdot 0,1 / (0,1 + 0,4) = 0,22.$$

2. Определим расход газа, подаваемого на осушку; он складывается из расхода газа на регенерацию и расхода продуктового газа:

$$G_{\text{д}} + G_{\text{а}} = G_{\text{а}} / (1 - \alpha) = 500 / (1 - 0,22) = 640 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

3. Найдем сечение адсорбера и диаметр при скорости потока, отвечающей началу внутридиффузионной области $W = 0,2 \text{ м/с}$:

$$S = 640 \cdot 0,1 / (3600 \cdot 0,2 \cdot (0,1 + 0,4)) = 0,177 \text{ м}^2,$$

$$D = 0,47 \text{ м}$$

4. Концентрация паров воды в сжатом воздухе при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет примерно 30 г/м^3 . То же в расчете на расширенный газ равно: $30 \cdot 0,1 / 0,5 = 6 \text{ г/м}^3$. Концентрация воды, отвечающая – $70 \text{ }^\circ\text{C}$ по точке росы в расширенном газе составляет примерно $1 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^3$.

5. Определим время пребывания воздуха в адсорбере по уравнению (2.8):

$$T = - \lg(C/C_0) / (A \cdot \tau^{-0,5} d^{-1}) = - \lg(1 \cdot 10^{-3} / 6) / (2,6 \cdot 10^{-2} \cdot 300^{-0,5} \cdot (3 \cdot 10^{-3})^{-1}) = 7,5 \text{ с}$$

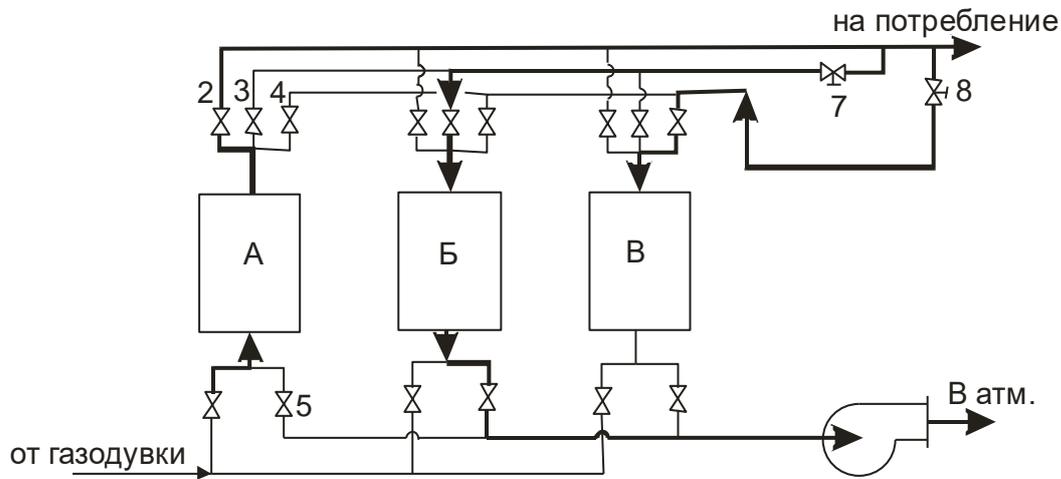
6. Определим длину зернистого слоя: $L = TW = 7,5 \cdot 0,2 = 1,5 \text{ м}$.

2.7.3. Очистка газов

Защитные газы. Рассмотрим применение безнагревных установок при получении защитных атмосфер. Так называют газовые среды, исключаящие контакт защищаемого объекта с воздухом. Они, как уже говорилось, применяются в различных отраслях промышленности и особенно широко в металлургии и машиностроении, в которых бескислородная среда предотвращает окисление расплавленного или раскаленного металла. Обычно бескислородный газ получают сжиганием природного газа при стехиометрической подаче топлива и воздуха в печь. Топочные газы, образующиеся в ходе такого сжигания, содержат около 12 % диоксида углерода, небольшие количества водорода и азот в качестве основного компонента. Газ насыщен парами воды. Перед потреблением его очищают от воды (остаточное влагосодержание - 60 °С по точке росы) и диоксида углерода (остаточное содержание 0,01 % и менее). Обе эти операции осуществляют за один проход в безнагревной адсорбционной установке.

Технологическая схема. Получение защитных газов широко распространенный процесс, поэтому конструкции безнагревных установок этого назначения крайне разнообразны. Среди них имеются двухадсорберные установки, работающие при повышенном давлении на стадии адсорбции и атмосферном давлении на стадии регенерации. Конструктивная схема таких установок не отличается от схемы установок осушки воздуха, пример которой был приведен на рис.2.26. Часто применяют многокорпусные установки, очистка в которых идет при атмосферном давлении, а регенерация адсорбента – под вакуумом. Известны также установки напорно-вакуумного типа (адсорбция под давлением, регенерация в вакууме).

На рис.2.28 представлена схема трехадсорберной установки и циклограмма ее работы. Очистка газа в ней идет практически при атмосферном давлении, регенерацию осуществляют в условиях обратной продувки с использованием вакуум-насоса. Как видно из циклограммы, процесс состоит из трех стадий: очистки потока, вакуумной откачки адсорбента и заполнения адсорбера газом. Пусть в рассматриваемый момент времени в адсорбере А идет очистка, в адсорбере Б – вакуумная откачка, а в В – заполнение. Подлежащий очистке газ поступает в адсорбер А через клапан 1А, проходит через слой сорбента, осушается и очищается. Чистый



А	Адсорбция	Регенерация	Заполнение	А
Б	Регенерация	Заполнение	Адсорбция	Р
В	Заполнение	Адсорбция	Регенерация	З

Рис.2.28. Установка для получения защитного газа и циклограмма ее работы: А, Б, В – адсорберы, 1(А-В) – 5(А-В) – клапаны, 6 – вакуум-насос, 7,8 – вентили для подачи очищенного газа на обратную продувку и заполнение.

сухой газ через клапан 2А выводят на потребление. В этот момент времени адсорбер Б подвергается откачке с помощью вакуум-насоса 6. Она производится через открытый клапан 3Б. Через клапан 4Б в адсорбер поступает необходимое количество продувочного газа, отобранного из линии чистого газа с помощью вентиля 7. Газы из вакуум-насоса 6 направляют в атмосферу. В этот же период времени адсорбер В через клапан 5В заполняют чистым газом, который отбирают с помощью вентиля 8. Через определенные промежутки времени адсорберы, в соответствии с циклограммой, переключают.

Адсорбент. Продуктом технологии, которая была описана выше, в сущности, является азот. Поэтому в качестве адсорбента стремятся применять адсорбент, который хорошо поглощал бы воду и диоксид углерода, но не поглощал бы азот. Этим требованиям лучше других адсорбентов, хотя и не в полном объеме, отвечает цеолит NaA.

В присутствии воды диоксид углерода и азот не поглощаются цеолитами. Адсорбция диоксида углерода начинается после того, как остаточное содержание воды в газе достигает значения – 50 ° С по точке росы. Поэтому головные слои адсорберов работают только как осушители. Объем этой части адсорбента сравнительно невелик и в основной массе цеолита протекает процесс очистки газа от диоксида углерода. Высокой емкостью по этому веществу и обязаны цеолиты своему применению. При комнатной температуре и атмосферном давлении многие цеолиты поглощают значительные количества азота (примерно 5 – 7 объемов на 1 объем адсорбента). Цеолит NaA является исключением. Диаметр пор, ведущих во внутренние полости этого цеолита, равен 0,4 нм. Кинетические размеры молекул диоксида углерода и азота таковы: диоксид углерода 3,1, азот 3,7 нм. Молекулы диоксида углерода быстро диффундируют в порах этого адсорбента. Молекулы азота в поры указанного размера проникают с трудом. Поэтому количество азота, поглощенного в условиях процесса этим адсорбентом, сравнительно невелико и оценивается примерно в один объем азота в расчете на один объем адсорбента.

По формулам, которые были приведены в предыдущем подразделе, оценим характерное время отработки цеолита по диоксиду углерода: $t_x = GR^2/\pi^2D$. При линейной интерполяции изотермы адсорбции диоксида углерода и парциальном давлении его 90 мм рт. ст. (12 % при атмосферном давлении) коэффициент Генри (коэффициент распределения) составит $\Gamma \approx 200$. Коэффициент нормальной диффузии диоксида углерода в азоте при атмосферном давлении, согласно справочным данным, равен $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Во вторичных порах цеолита при том же давлении он равен: $D = 4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Отсюда $t_x = 2 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot (10^{-3})^2 / 3,14^2 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \approx 5 \text{ с}$, что меньше продолжительности стадий. Следовательно, гранулы адсорбента в этом процессе по диоксиду углерода отрабатываются сравнительно глубоко. Для расчета процесса могут быть использованы уравнения смешанно-диффузионной кинетики (1.15) – (1.17), приведенные в разделе 1.3.

Технологические параметры процесса. В процессе очистки, схема которого приведена на рис.2.28, используют атмосферное давление на стадии адсорбции. Давление на стадии регенерации, создаваемое вакуум-насосом, изменяется обычно от 0,1 до 0,01 МПа (абсолютные давления). Давление 0,1 МПа - соответствует началу откачки. Давление 0,01 МПа – ее концу. В связи с тем, что давление на стадии откачки переменное, имеется некоторая неясность в определении количества газа, которое нужно подать на обратную продувку. Для этой цели в безнагревных процессах, в которых вакуум не используют, расчет ведут по уравнению (2.7) при $P_d = 0,1 \text{ МПа}$. В вакуумном процессе в качестве P_d , видимо, целесообразно применить среднегеометрическое значение давления при десорбции. В рассматриваемом примере оно равно $P_d = (0,1 - 0,01) / 2,3 \cdot \lg(0,1/0,01) = 0,045 \text{ МПа}$. Отношение давлений при адсорбции (0,1 МПа) и десорбции (0,045 МПа) мало и расход продувочного газа значителен.

Поток продувочного газа создает вакуум-насос. Так как его производительность неизменна, то управлять процессом регенерации в вакуумных установках практически невозможно. Манипуляции вентилем 7 (см. схему), действительно, меняют расход газа, поступающего в адсорбер и далее в вакуум-насос. Но при этом изменяется конечное давление в адсорбере; P_d возрастает, когда поток увеличивается, и убывает, когда поток уменьшается. Изменения давления, в соответствии с уравнением (2.45), нивелируют эффект изменения расхода. Управление регенерацией осуществляют на стадии проектирования установки путем выбора мощности вакуум-насоса. При определении ее учитывают и расход обратного потока, и количество десорбирующихся газов: диоксида углерода и азота.

Продолжительность стадий в этом процессе составляет 5 – 8 мин. Так как коэффициент распределения (K) меньше отношения теплоемкостей адсорбента и газа, то длительность стадий могла бы быть более значительной. Но с увеличением длительности стадий уменьшается интенсивность процесса и увеличиваются капитальные затраты, что, конечно, нежелательно.

Новым, по отношению ко всем рассмотренным ранее процессам, фактором является потребность в предварительной термической дегидратации цеолита. Безнагревная дегидратация цеолита в самой установке под воздействием обратного потока протекает крайне долго. Термическую дегидратацию проводит или изготовитель цеолита, который поставляет адсорбент в герметичной таре, или изготовитель установки. В последнем случае дегидратацию осуществляют в некоторых аналогах установок нагревной осушки, а адсорбент загружают в адсорберы безнагревной установки непосредственно перед их герметизацией. Предварительная термическая дегидратация – разовая операция и в ходе эксплуатации установки, какой бы продолжительной она ни была, ее не повторяют.

Адсорбер. На рис.2.29 приведена конструктивная схема адсорбера, используемого в этом процессе. Особенностью конструкции является отсутствие крупных фланцевых разъемов, через которые обычно загружают адсорбент. В адсорбере, схема которого приведена на рисунке, загрузку производят через патрубки 6 и 7 с помощью пневмотранспорта. Всасывающую линию пневмотранспорта, находящуюся под разрежением, подсоединяют к патрубку 7. Патрубок 6 соединяют с бочкой, в которой находится цеолит. Патрубок 5 во время операций загрузки адсорбента заглушен. Включают некоторое всасывающее устройство (например, пылесос). В адсорбере создается разрежение, цеолит через патрубок 6 поступает в адсорбер, отделяется от потока и падает вниз. Воздух, освобожденный от цеолита, через патрубок 7 и всасывающее устройство выбрасывают в атмосфере.

После загрузки патрубок 7 заглушают, а патрубки 5 и 6 подсоединяют к соответствующим технологическим коммуникациям.

Выгрузку адсорбента производят через люк 4.

Адсорбер, схема которого показана на рисунке, простой и сравнительно дешевый аппарат.

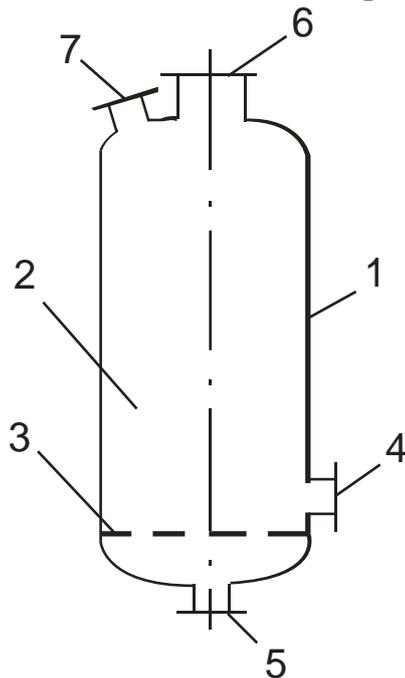


Рис.2.29. Адсорбер:1- корпус адсорбера, 2 – адсорбент, 3 – решетка, 4 – выгрузной люк, 5 – патрубок для входа газа, 6 – патрубок выхода газа, 7 – дополнительный патрубок.

Промышленный опыт. В технике получения защитных газов в течение многих лет использовались установки с косвенным вводом тепла. После появления безнагревных установок нагревные установки были вытеснены и ныне почти не используются. Безнагревные установки стали безальтернативным видом промышленной продукции. Основная причина, благодаря которой они вытеснили нагревные установки, состоит в конструктивном несовершенстве адсорберов установок с косвенным вводом тепла, о котором говорилось в разделе 2.6.

2.7.4. Выделение водорода

Постоянные газы. В промышленности имеется ряд водородсодержащих потоков и потребность в извлечении содержащегося в них водорода. К числу таких потоков относятся газы конверсии углеводородного топлива, нефтезаводские газы и др. Типичными веществами, сопутствующими водороду, являются азот, оксид углерода, метан, диоксид углерода. По отношению к водороду и многим сопутствующим ему газам применим термин «постоянные газы». Он заимствован из техники низкотемпературного разделения газов и означает,

что данное вещество не может быть переведено в жидкое состояние при комнатной температуре при любом, сколь угодно высоком, повышении давления. Оно предварительно должно быть охлаждено до температуры более низкой, чем температура критическая. До последнего времени не было простого промышленного способа разделения смесей постоянных газов, кроме низкотемпературной ректификации, и адсорбция в своем безнагревном исполнении, наряду с мембранной технологией, стала таким альтернативным методом.

Некоторые особенности адсорбции постоянных газов. Постоянные газы отличаются низкой нормальной температурой кипения и, следовательно, на всех адсорбентах адсорбируются плохо. Коэффициент распределения, например, азота при адсорбции на цеолитах более, чем на три - четыре порядка, ниже, чем коэффициент распределения воды. С другой стороны, способность постоянных газов не конденсироваться позволяет проводить адсорбционные процессы при давлениях значительно более высоких, чем давление, при котором производят удаление паров.

На рис.2.30 приведены изотермы адсорбции некоторых постоянных газов на микропористом активном угле при комнатной температуре. Те изотермы, которые приведены на рисунке, носят название изотерм избыточной адсорбции. Кроме них, существуют изотермы полной сорбции. Разница между величиной полной и избыточной адсорбции равна количеству

Рис.2.30. Изотермы избыточной адсорбции постоянных газов на микропористом адсорбенте при комнатной температуре. адсорбата, находящемуся в свободном объеме пор адсорбента. Так как с ростом давления плотность газа в объеме пор возрастает и его содержание в них увеличивается, то величина избыточной адсорбции проходит через максимум. Его положение слабо зависит от типа адсорбата и типа микропористого адсорбента: оно лежит между 4 – 5 МПа.

На начальном и среднем участках изотермы адсорбции газов почти линейны и достаточно строго характеризуются коэффициентами Генри. Благодаря линейности (почти линейности) изотерм, количество потока, очищаемого в течение единичной стадии адсорбции, не зависит от концентрации адсорбата в нем. При наличии в потоке двух и более

адсорбатов, если оба они имеют линейные изотермы адсорбции, то оба они адсорбируются независимо друг от друга. Эти особенности позволяют рассматривать процесс разделения многокомпонентной смеси постоянных газов, как процесс разделения условно бинарной смеси, которую образуют два вещества с самыми низкими значениями коэффициентов Генри.

Определим характерное время отработки гранулы для процесса очистки водорода от азота при комнатной температуре с помощью активного угля. Коэффициент Генри при адсорбции азота на угле равен: $\Gamma = 3$. Коэффициент нормальной диффузии азота в среде водорода при атмосферном давлении равен $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Процесс проходит при 3 МПа, и коэффициент диффузии в объеме пор при этом давлении будет равен: $D = (0,4/1,5^2)(7,6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1/3) = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Характерное время составит $t_x = 3 \cdot 10^{-6}/3,14^2 \cdot 4,5 \cdot 10^{-8} = 7 \text{ с}$. Длительность стадий в процессах выделения водорода составляет $\tau = 240 - 300 \text{ с}$. Поэтому можно считать, что гранулы адсорбента обрабатываются почти полностью.

Адсорбенты. В основе процессов выделения водорода лежит тот факт, что в смесях водородсодержащих газов все компоненты имеют более высокую молекулярную массу и адсорбируются лучше, чем водород. Выделение водорода идет, следовательно, в результате сорбции компонентов под действием неспецифических дисперсионных сил. Они одинаковы у всех пористых материалов и природа адсорбента, исключая один случай, о котором будет сказано ниже, не имеет значения. Важно только, чтобы адсорбент имел большую удельную поверхность, величина которой определяет величину адсорбции сопутствующих компонентов. В качестве поглотителей используют микропористые адсорбенты: активные угли и цеолиты NaX и CaA. Предпочтение отдают углям, которые дешевле и несколько проще в применении.

Исключение образуют смеси, содержащие азот. Дело в том, что из всех сопутствующих компонентов азот имеет самое низкое значение коэффициента Генри и, наряду с самим водородом, образует бинарную смесь ключевых компонентов. Показатели процесса в присутствии азота будут лучше для цеолита, чем угля. Цеолит, как отмечалось выше, поглощает азот под действием дисперсионных и квадрупольных сил. В случае цеолитов азот перестает быть ключевым компонентом и им в типичных водородсодержащих смесях становится метан.

Циклограмма и технологическая схема. Циклограмма и технологическая схема процесса выделения водорода приведены на рис.2.31 и рис.2.32. Они очень сложны и прежде, чем приступить к их рассмотрению, объясним, почему в данном случае нельзя иметь такие простые технические решения, как для процессов осушки и очистки.

Ответ заключается в значениях коэффициентов обогащения (коэффициентов Генри). Для воды, диоксида углерода и азота – ключевых компонентов трех процессов – они соответственно равны $1,5 \cdot 10^4$, $2 \cdot 10^2$ и 3. Объем адсорбера обратно пропорционален коэффициенту обогащения (коэффициенту Генри) и при сопоставимых производительностях объем

адсорбера, используемого для выделения водорода, будет на 3 - 4 порядка больше, чем объем адсорбера – осушителя, и на два порядка больше, чем объем адсорбера в процессе очистки. Соответствующим образом относятся объемы газов, выделяющихся при переходе от стадии очистки – адсорбции, проводимой при повышенных давлениях, к стадии обратной продувки, идущей при атмосферном давлении или в вакууме. Выделяющийся газ, особенно если это водород, надо экономить, а единственным способом экономии является перепуск газа из разгружаемого адсорбера в адсорберы, подготавливаемые к процессу адсорбции. Это определяет значительное количество адсорберов и сложные связи между ними.

В водородном процессе все перепуски осуществляются одинаково.

Рис.2.31. Циклограмма работы установки, предназначенной для выделения чистого водорода.

Водород из разгружаемого адсорбера выводят в том же направлении, в каком пропускался исходный газ, и направляют в параллельный адсорбер в направлении, противоположном направлению движения газа при адсорбции. Эти две связанные операции носят названия «прямоточного вывода» и «противоточного ввода». На циклограмме рис.2.31 они обозначены вертикальными стрелками. Принцип работы водородных установок проследим по циклограмме. Итак, в начальный момент времени, которому соответствует точка **a** на циклограмме, в адсорбере А начинается очистка водорода: исходный газ при давлении 1,5 - 4 МПа пропускают через этот адсорбер. Все компоненты газа поглощаются адсорбентом, но водород, имеющий очень низкий коэффициент Генри (для угля $\Gamma = 1,5$), поглощается

в наименьшем количестве и в виде чистого водорода выходит из адсорбера. Очистку продолжают в течение времени, которое для адсорбера А отвечает интервалу **аб**. Затем очищенный водород получают в адсорберах Б, В и Г, а затем снова в А. Процесс получения чистого водорода, таким образом, идет непрерывно.

В момент времени **б** адсорбент в адсорбере А начинают готовить к регенерации. Заполняющий его водород прямоточно стравливают в адсорбер В. Давление в А понижается, в В – возрастает. Этой операции отвечает участок **бв** на циклограмме. После этого газ, оставшийся в адсорбере А используют для регенерации адсорбента в адсорбере Г (участок **вг**). Регенерацию проводят в режиме обратной продувки. Для этого газ прямоточно выводят из адсорбера А, противоточно вводят в адсорбер Г, из которого газы продувки направляют на факел, на сжигание. После того, как через адсорбер Г будет пропущено необходимое количество продувочного газа, выходной клапан этого адсорбера закрывают. В адсорбер Г из А поступает дополнительное количество газа и давление в нем несколько повышается. В адсорбере А оно продолжает падать, что отражает участок **гд**. На этом прямоточные операции в адсорбере А завершаются и в нем начинают проводиться операции противоточные. Остаток газа из адсорбера А противоточно сбрасывают на факел (участок **де**). Газом, отбираемым из адсорбера Б, совершают обратную продувку адсорбента в адсорбере А (участок **еж**). Газом из того же адсорбера осуществляют первичный подъем давления (участок **жз**). Затем в адсорбере А поднимают давление газом, отбираемым из адсорбера В (участок **зи**), и, наконец, вводят в адсорбер А исходную газовую смесь, с помощью которой давление в нем поднимают до рабочего давления стадии адсорбции (участок **иа**).

Точно такие же операции проводят в трех других адсорберах. Они лишь сдвинуты во времени так, чтобы всегда имелись продуцирующий адсорбер и адсорберы, готовые поставить или принять сбросные и продувочные газы.

На технологической схеме жирными линиями выделены те коммуникации, которые задействованы в момент времени, обозначенный как сечение 1 – 1 на циклограмме. Ввод коммуникаций в действие

Рис.2.32 Схема установки, предназначенной для выделения чистого водорода.

осуществляется путем открытия соответствующих управляемых клапанов. Их включение и выключение осуществляет реле времени, в память которого заложены продолжительности стадий и адреса клапанов, принимающих сигналы управляющего устройства.

Технологический режим. Процесс характеризуется следующим набором давлений: $P_a = P_б, P_в, P_г, P_д, P_е = P_ж = 0,1$ МПа, $P_з, P_и$, в которых нижние индексы соответствуют индексам в обозначениях стадий на циклограмме. Разность давлений $P_в$ и $P_г$ отвечает количеству газа, отобранного для использования в качестве обратной продувки. Она задается уравнением (2.7) и примерно равна 0,5 – 0,7 МПа. Приближенные значения других характерных давлений рассчитывают из системы уравнений, отражающих выравнивание давлений между адсорберами. Ее можно записать так:

$$P_a = P_б - \text{заданное рабочее давление процесса,}$$

$$P_в = P_и,$$

$$P_г = P_в - 0,7,$$

$$P_д = P_з,$$

$$P_е = P_ж = 0,1,$$

$$P_г - P_д = P_з - P_ж,$$

$$P_б - P_в = P_и - P_з$$

Продолжительность стадии **аб** обычно составляет 4 – 5 мин. Продолжительность цикла в четырехадсорберной водородной установке - 16 – 20 мин. Длительность стадии **аб** определяется в основном продолжительностью перепускных стадий **бв** и **гд**. Выравнивание давления в адсорберах – процесс, идущий во времени, и, чтобы оно прошло достаточно полно, необходимо время порядка 40 с. Обратная продувка тоже должна осуществляться в течение некоторого разумного времени. Сокращение продолжительности этой операции увеличивает условный проход клапана, через который газы сбрасывают на факел, и увеличивает стоимость этого дорогого элемента оборудования.

Водородные установки имеют производительность до 150 тыс. м³/ч. Они производят водород чистотой 99,99 – 99,9999 %. Степень извлечения водорода зависит от его содержания в смеси, поступающей на разделение, и сокращается при уменьшении содержания. Для типичной смеси, содержащей 70 % H₂, она составляет 70 - 80 %.

Водородные установки с перепусками предложены американским изобретателем Батта. Они послужили прототипами большого числа многокорпусных установок разного назначения. Осуществляемый в них процесс вскоре после появления назвали Pressure Swing Adsorption (PSA) – процесс с циклически изменяющимся давлением. Очень скоро это название распространилось на все безнагревные процессы, а процессы с нагревной регенерацией, независимо от ее типа, стали называть Thermal Swing Adsorption (TSA), т.е. процессом с циклически изменяющейся температурой. В русскоязычной научной литературе распространены термины «безнагревная адсорбция», «короткоцикловая безнагревная адсорбция» (КБА).

Водородные и некоторые другие установки с циклически изменяющимся давлением не имеют промышленных альтернатив и

позволяют сделать то, что до их появления удавалось осуществить только в результате сложной и дорогой низкотемпературной техники.

2.7.5. Разделение воздуха – 1

Области применения. В настоящем разделе речь пойдет об безнагревных установках, предназначенных для получения кислорода из воздуха. Кислород – продукт большой химии и для его получения применяют разделение воздуха при низких температурах. Особенностью низкотемпературных процессов является сильная зависимость удельных энергозатрат от производительности. По мере понижения производительности габариты установок уменьшаются, возрастает их удельная поверхность (внешняя поверхность, приходящаяся на единицу объема), растут потери холода в окружающую среду и, как следствие, удельные затраты энергии. По этим причинам в промышленности стремятся сооружать крупные установки разделения воздуха.

Между тем, круг потребителей сравнительно небольших количеств кислорода очень широк. Потребности таких потребителей удовлетворялись завозом баллонов с газообразным и танков с жидким кислородом. Это дорого и неудобно. Для малых и средних потребителей кислорода, расход кислорода у которых не превышает 15 тыс. м³/ч, и предназначены адсорбционные генераторы этого газа. Они производят кислород в точке его потребления. Главными их потребителей являются процессы очистки воды, прудовое разведение рыб (обогащение воды кислородом воды сокращает время вызревания мальков), медицина, авиация, газосварочные работы, производство озона и др.

Адсорбенты и адсорбаты. На адсорбентах – цеолитах, поверхность которых несет большой положительный заряд, молекулы азота адсорбируются лучше, чем молекулы кислорода. Этим, как мы неоднократно отмечали, они обязаны своему сравнительно высокому квадрупольному моменту. Поэтому при пропускании потока воздуха через слой цеолита в нем преимущественно поглощается азот, а кислород выходит в виде продукта.

Величина адсорбции азота на цеолитах зависит от кремнеземового модуля, при понижении которого она возрастает. Поэтому, с точки зрения равновесной адсорбции, лучшими адсорбентами для получения кислорода являются цеолиты типа А: NaА и СаА. Однако скорость поглощения азота на цеолите NaА крайне низка и он не пригоден для использования в процессе получения кислорода. Цеолит СаА в качестве адсорбента рассматриваемого процесса применяется. Но по совокупности факторов, в число которых входят величина равновесной активности и скорость адсорбции, в современной технике адсорбционного разделения воздуха преимущественно используют цеолит NaX.

К числу макрокомпонентов воздуха, наряду с азотом и кислородом, относится аргон. Он имеет сравнительно высокую молекулярную массу и на аполярных адсорбентах (например, активных углях) адсорбируется лучше

азота и кислорода. На цеолитах кислород, который имеет небольшой квадрупольный заряд, адсорбируется так же, как аргон. При полном поглощении азота из слоя цеолитов выходит смесь кислорода и аргона, в которой отношение кислород : аргон такое же, как в атмосферном воздухе ($O_2:Ar = 20,95:0,932$). Следовательно, предельная чистота кислорода, произведенного в адсорбционных установках, составляет 95,7 %. (4,3 % приходится на аргон). Практически они производят кислород чистотой 90 – 95 %.

При атмосферном давлении коэффициент Генри для азота равен 6 – 7, для кислорода 2,5 – 3. С повышением давления коэффициент Генри у азота убывает и почти не изменяется у кислорода. Таким образом, коэффициент разделения, равный отношению коэффициентов Генри, в системе «цеолит – азот – кислород» с повышением давления понижается, что отрицательно сказывается на чистоте получаемого кислорода. По этой причине процесс адсорбционного разделения воздуха ведут при сравнительно низких давлениях на стадии адсорбции. Обычно оно составляет 0,2 – 0,4 МПа (абсолютные давления), а иногда даже понижается до 0,1 МПа. В последнем случае регенерацию адсорбентов проводят под вакуумом.

Перед использованием в процессе цеолит следует подвергать однократной термической регенерации или использовать специальный адсорбент, поставляемый в герметичной таре.

Вода и диоксид углерода, содержащиеся в разделяемом воздухе, очень хорошо поглощаются цеолитом и по этой причине практически не оказывают влияния на эффективность сорбции азота. Они улавливаются в лобовых зонах слоя, протяженность которых не превышает 10 % от общей длины зернистого слоя.

Технологическая схема и циклограмма. Область применения кислородных установок широка, диапазон производительностей велик. Эти факторы обуславливают большое разнообразие технологических схем и конструкций адсорбционных генераторов кислорода. Среди них есть двух-, трех и даже четырехадсорберные установки. На рис.2.32 приведены схема и циклограмма работы двухадсорберной установки.

Установка включает два адсорбера А и Б, ресивер Р, дроссель Д, вентиль В. Цикл работы каждого адсорбера включает стадию **аб** противоточного заполнения адсорбера, стадию **бв** дозаполнения – продуцирования, **вг** – прямоточного перепуска, **гд** – сброса, **да** – обратной продувки

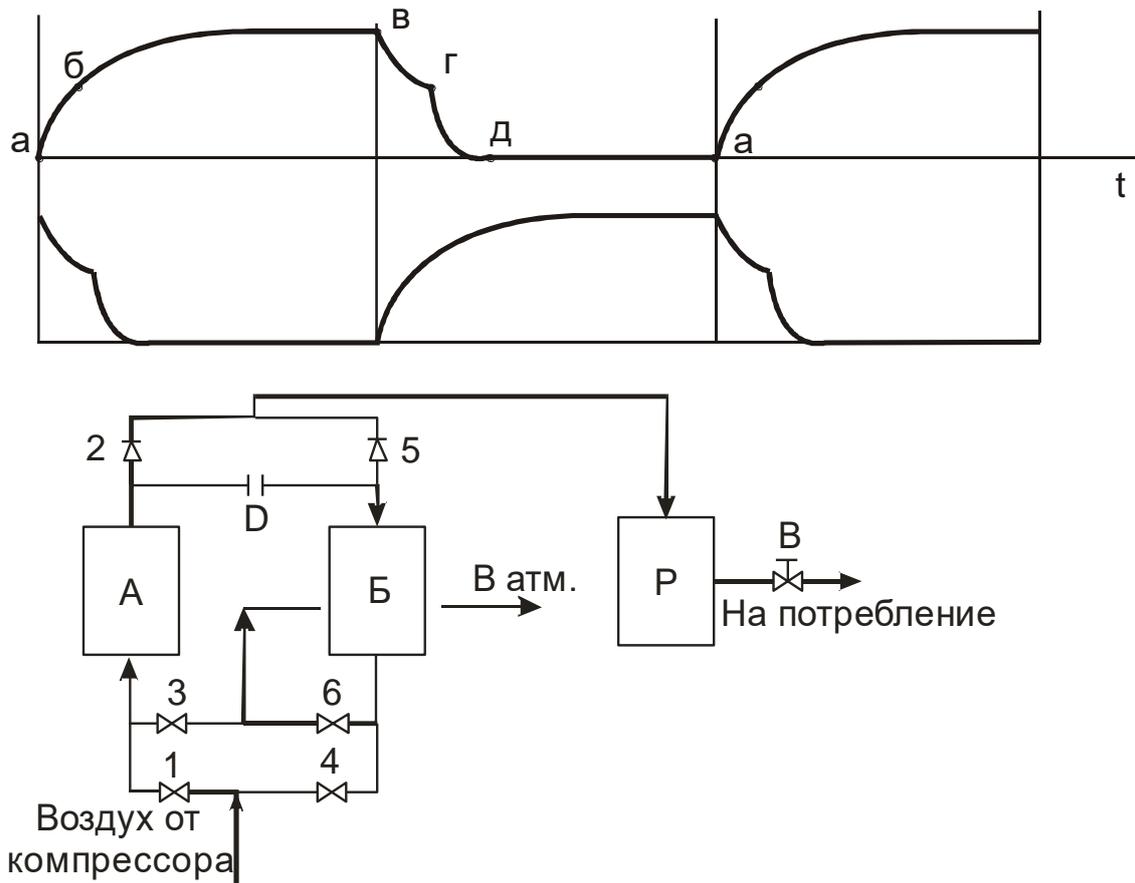


Рис.2.32. Технологическая схема и циклограмма работы двухадсорберной кислородной установки.

Предположим, что начальное состояние установки отвечает точке *a* на циклограмме: в адсорбере А начинается набор давления, а в адсорбере Б начинается перепуск. Эти операции осуществляются путем перехода газа из одного адсорбера в другой через дроссель Д. После выравнивания давления в адсорберах, открываются клапаны 1 и 6: в адсорбере А заполнение продолжается и постепенно оно переходит в продуцирование, признаком которого служит открывание обратного клапана 2, а в адсорбере Б происходит сброс газа в атмосферу. Через дроссель Д в адсорбер Б поступает кислород на обратную продувку. В атмосферу он сбрасывается через клапан 6. После завершения обратной продувки операции повторяются. На потребление кислород выводится из ресивера Р с помощью вентиля В.

Параметры и некоторые особенности процесса. Давление, с которым воздух поступает на продуцирование, как уже говорилось, составляет 0,2 – 0,4 МПа. Давление при обратной продувке практически равно атмосферному. Оно отличается от него на величину гидравлических сопротивлений выводящих клапана и коммуникаций. Так как расход газа на обратную продувку, согласно уравнению (2.7), возрастает при увеличении R_d , то величину этих сопротивлений стараются предельно уменьшить, увеличивая диаметры прохода и сокращая длину коммуникаций.

Продолжительность стадий в кислородных установках обычно составляет 0,5 – 2 мин. Стадии более значительной продолжительности, чем 2 мин, стараются не использовать, так как с их увеличением при заданной производительности возрастают габариты адсорберов. Длительность перепуска равна 20 – 40 с. При меньшей продолжительности количество перепускаемого газа слишком мало. При большой продолжительности перепуска приходится увеличивать объем ресивера. Но сам по себе перепуск в кислородных установках крайне важен. Расчеты показывают, что количество кислорода, вводимого в установку с разделяемым воздухом, и расход кислорода на собственные нужды (адсорбция и обратная продувка) различаются друг от друга не сильно, практически на величину перепуска, и перепуск в известной степени и есть тот кислород, который будет выведен из адсорбера в виде продукции.

Ряд особенностей процесса связан со спецификой массообмена в нем. Гранула адсорбента находится в среде массово поглощаемого вещества – азота. Скорость его подвода к поверхности, т.е. внешняя диффузия, не может лимитировать общую скорость процесса. Внутренняя диффузия, как можно предполагать, благодаря высокой концентрации, то же протекает быстро. Массообмен, видимо, лимитируется продольной диффузией и эффективность процесса сильно зависит от конструктивных особенностей установки и адсорбера.

Показателями качества кислородных установок, кроме концентрации кислорода в продукте (90 – 95 %), является отношение объема произведенного воздуха к количеству воздуха, поданного на разделение. В очень хороших установках оно составляет 1:15. В установках среднего класса равно 1 : 20.

Адсорбционные генераторы кислорода применяют при сравнительно небольших потребностях в кислороде: и в области своего предпочтительного применения они не имеют конкурентов. Ими не являются даже мембранные процессы, так как содержание кислорода в обогащенном воздухе, произведенном мембранной установкой, не превышает 40 – 60 %.

2.7.6. Разделение воздуха – 2

В безнагревных адсорбционных процессах целевым продуктом, как правило, является хуже адсорбирующийся компонент смеси, который выводится из установки в стадии адсорбции. Поэтому для выделения из воздуха азота применяют особый тип установок, в которых в качестве адсорбента применяют молекулярно-ситовой уголь с номинальным размером микропор 0,4 нм (МСУ- 4). Этот уголь имеет однородную пористую структуру, в которой представлены транспортные (макро- и мезопоры) и микропоры постоянного размера. Благодаря микропорам постоянного размера происходит ситовое разделение воздуха на адсорбирующийся кислород и не адсорбирующийся азот. На выходе из установки образуется продуктовый азотный поток.

В определенном смысле можно сказать, что адсорбционные установки для выделения азота из воздуха при комнатной температуре - это самые необычные адсорбционные установки. Действительно, разделение смеси (воздуха) в них происходит не в силу различной адсорбируемости компонентов, как имеет место при получении кислорода, а из-за различной скорости диффузии этих компонентов в структуре адсорбентов.

Промышленный процесс осуществляют в установках вакуумного типа, в напорных и напорно-вакуумных установках. Доминируют установки напорного типа, давление адсорбции в которых составляет 0,5 – 0,7 МПа. Азот чистотой 95 – 99,99 %, как правило, применяют в качестве защитных газов. Циклограмма работы и конструкция азотных установок не имеют принципиальных отличий от установок кислородных.

Специфика процесса заключается в особых свойствах адсорбента – угля. Необходимо отметить, что углеродный материал, имеющий однородные микропоры размером порядка 0,4 нм, сам по себе не используется в качестве адсорбента. Его рассматривают в качестве полупродукта и подвергают дополнительной обработке. Ее осуществляют путем адсорбции в транспортных порах угля бензола, который затем подвергают пиролизу. Образующаяся в ходе пиролиза кокс перекрывает устья микропор. Известно и второе направление получения молекулярно-ситовых углей; оно заключается в отложении в объеме транспортных пор высокомолекулярных соединений, которые также перекрывают устья микропор.

Потребность в модифицировании устьев микропор для обеспечения молекулярно-ситового разделения воздуха, возможно, свидетельствуют о том, что эффект разделения достигается не столько при прохождении молекул через устья микропор, сколько из-за различий в скорости миграции молекул азота и кислорода через толщу отложений кокса или других веществ на входе в устья микропор.

Азотные установки для разделения воздуха при комнатной температуре – промышленно освоенный тип адсорбционного оборудования. Лучшим адсорбентом для них являются ситовые угли, полученные в результате отложения кокса.

2.7.7. Разделение углеводов

Короткоцикловые безнагревные процессы – это технология переработки газов. Для жидкостей она, естественно, непригодна. Но жидкость можно испарить, а пары переработать так, как перерабатывается газ. Такая схема применяется при переработке двух углеводородных потоков: бензинов и керосинов.

Разделение бензиновых углеводов. Исходным сырьем служат бензины, получаемые при перегонке нефти и крекинге тяжелых нефтяных фракций. Бензины – смесь углеводов разного строения. Наличие некоторых из них в готовом продукте – моторном бензине желательно,

других нет. Первые это ароматические углеводороды и углеводороды парафинового ряда, имеющие изостроение. Они обладают высоким октановым числом и их сжигание в двигателе автомобиля позволяет развить сравнительно высокую мощность. В моторном бензине нежелательно присутствие нормальных парафиновых углеводородов: оно понижает октановое число и мощность, развиваемую двигателем.

Для разделения углеводородов бензинового ряда применяют цеолиты типа СаА. Размер окон, ведущих во внутренние полости этого цеолита, равен 0,5 нм. Критические диаметры молекул нормальных и изопарафиновых углеводородов соответственно равны 0,49 и 0,56 нм. Следовательно, нормальные углеводороды будут адсорбироваться этим цеолитом, а углеводороды изомерного строения адсорбироваться не будут. Критический размер молекулы бензола составляет 0,6 нм. Бензол и другие ароматические углеводороды также не адсорбируются цеолитом СаА.

Температура выкипания бензинов составляет 120 – 150 °С. Смесь паров перегревают до 270 – 350 °С и вводят в один из адсорберов двухадсорберной установки. В нем преимущественно поглощаются нормальные углеводороды, и из адсорбера выходит смесь углеводородов, обогащенная веществами, которые имеют высокие октановые числа. После охлаждения и конденсации эту смесь используют в качестве бензина высокого качества.

Регенерацию цеолита осуществляют при той же температуре 270 – 350 °С, подвергая слой вакуумированию или пропуская через него некоторый десорбирующий поток. В качестве такого потока используют вещества, которые легко отделяются от нормальных углеводородов при пониженных температурах. Например, это может быть метан. При охлаждении газов десорбции метан останется в газовой фазе, а нормальные углеводороды бензинового ряда перейдут в конденсат.

Фракция нормальных бензиновых углеводородов образует второй продукт рассматриваемого процесса. При отсутствии сбыта его подвергают каталитической изомеризации, в ходе которой углеводороды нормального строения превращаются в изоуглеводороды. Продукты изомеризации вновь направляют на разделение в адсорберах с цеолитами. Таким образом, весь низкокачественный бензин может быть превращен в бензин высокого качества.

Процесс разделения бензиновой фракции имеет большое промышленное значение, так как позволяет ограничить введение в бензины тетраэтилсвинца – вещества, добавление которого повышает октановое число бензина. Вещество это, однако, высоко токсично и его применение крайне нежелательно.

Разделение углеводородов керосинового ряда. Среди продуктов разделения керосиновой фракции главный интерес представляет фракция нормальных парафиновых углеводородов. Она идет на производство кормового белка, получаемого в ходе микробиологических процессов, и биоразлагаемых моющих средств.

Схемное решение установки, предназначенной для разделения керосиновой фракции такое же, как бензиновой установки: два циклически переключаемых адсорбера с цеолитом СаА. Процесс ведут при 300 – 400 °С, что, как и в бензиновой установке, существенно превышает температуру выкипания фракции. Перегрев углеводородов в этом и предыдущем случаях преследует две цели. Первая из них такова: благодаря перегреву устраняется опасность конденсации паров в некоторых точках системы. Вторая причина: повышение температуры пара понижает величину его адсорбции и линеаризирует изотерму адсорбции. Смесь, в обычных условиях хорошо адсорбирующихся веществ, становится возможным разделять, как смесь плохо сорбирующихся газов, например, воздуха. В безнагревной адсорбции переработка плохо адсорбирующихся газов протекает легче, чем хорошо адсорбирующихся паров.

Фракцию изо- и ароматических углеводородов применяют в качестве тяжелых моторных топлив для самолетов и тракторов. Целевую фракцию – нормальные углеводороды – десорбируют. Тяжелые керосиновые углеводороды даже при 300 – 400 ° десорбируются с трудом. Поэтому вакуумирования недостаточно, и в слой насыщенных керосином цеолитов вводят вытесняющий агент. Он представляет собой углеводороды бензинового ряда, аммиак или диоксид углерода. Отделение этих веществ от керосиновой фракции производят при дробном охлаждении продуктов десорбции. Десорбирующий агент почти без потерь циркулирует в адсорбционной системе разделения углеводородного сырья.

Появление безнагревных процессов позволяет использовать циклическую адсорбцию для переработки систем практически с любым значением коэффициента распределения: от 3 до 10^5 . Циклическая адсорбция, которая до появления безнагревных процессов, была методом тонкой очистки потоков от примесей микрокомпонентов, с ее появлением стала методом разделения и концентрирования, сохранив свои возможности метода тонкой очистки.

2.8 Периодические процессы с реактивируемым адсорбентом

2.8.1. Общие сведения

В процессах с реактивируемым адсорбентом его выгружают из адсорбера и подвергают некоторым операциям по восстановлению утраченных адсорбционных свойств. Эти процессы, как уже неоднократно указывалось, применяют в тех случаях, когда перерабатываемый поток содержит практически необратимо адсорбирующиеся вещества, для которых $K > 10^5$. Потребность в извлечении адсорбентов из адсорберов для реактивации связана с необходимостью применения высоких температур (углеродные сорбенты) или большого числа операций жидкофазной – экстракционной обработки адсорбента (цеолиты, минеральные адсорбенты).

Процессы этого типа можно классифицировать по способу выгрузки адсорбента из адсорбера. В периодическом процессе выгрузку осуществляют после дезактивации всего находящегося в адсорбере адсорбента. В непрерывном процессе непрерывно. Существует небольшое количество так называемых полунепрерывных процессов. В них адсорбент выгружают дробными порциями, составляющими заметную часть от общего количества адсорбента в адсорбере.

2.8.2. Водоподготовка

Водоподготовка будет рассмотрена как совокупность операций по получению питьевой воды из природных вод. Это сравнительно новый процесс, появившийся в 60-х годах 20-го века в связи с ухудшением экологической обстановки на планете. Водоподготовка - крайне важный процесс, о чем свидетельствует доля активного угля, используемого на его реализацию. В 1990 г. она составила 23 % от мирового производства углеродных адсорбентов.

В изложении этого раздела использованы рекламные материалы фирмы «Кемвирон Карбон» (Великобритания).

Вещества, загрязняющие воду. Естественной загрязняющей составляющей воды являются *природные органические вещества (ПОВ)*. Они являются продуктом распада растений, животных, бактерий, водорослей. В их число входит большое количество разнообразных соединений, которые трудно идентифицировать, и гумус. Содержание этих соединений определяют в форме обобщенных характеристик качества воды: общий органический углерод, растворенный органический углерод (РОУ). Подземные воды имеют низкое содержание ПОВ, до 2000 мкг/л. Поверхностные воды - сравнительно высокое, порядка 4000 мкг/л. Глубокое удаление ПОВ в ходе водоподготовки не производят, но ограничение их содержания крайне желательно для повышения качества питьевой воды и оно по возможности выполняется.

Запах и привкус воды обусловлены присутствием в природной воде очень низких концентраций веществ, которые являются продуктом жизнедеятельности сине-зеленых водорослей и одного из видов бактерий, обитающих в водоемах. Концентрация этих веществ не определена и их присутствие или отсутствие улавливают органолептически.

В грунтовых водах присутствуют *хлорсодержащие вещества*: тетрахлорэтилен, хлороформ и др. Их концентрация в грунтовых водах колеблется в пределах от 50 до 200 мкг/л. В поверхностных водах, благодаря испарению, эти вещества содержатся в более низких количествах и даже могут отсутствовать.

Таблица 2.3

Вещества, загрязняющие воду

Класс вещества	Концентрация,	Прием(совокупность)	Продолжительность
----------------	---------------	---------------------	-------------------

	Мкг/л	приемов), удаления	для работы адсорбента, год
Природные органические вещества	До 2000*, До 4000**	Биосорбция	Неограниченная (при степени очистки ~ 0,5)
Вещества, определяющие вкус и запах	Не установлена	Адсорбция	Более 4 лет
Низкомолекулярные галогенсодержащие углеводороды	50 – 200*, ~ 0 **	Удовлетворительные способы очистки отсутствуют	0,5 – 1,5 лет
Пестициды	0,1 – 1 (до 10)	Адсорбция в сочетании с озонированием	1,5 года без озонирования, более 3 лет с озонированием

*- подземные воды, ** - поверхностные воды

Пестициды – продукт сельскохозяйственной и промышленной деятельности человека. Их обнаруживают в поверхностных и грунтовых водах. Как правило, пестициды являются ароматическими веществами. Обычный уровень их концентрации в водах составляет от 0,1 до 1 мкг/л, но иногда достигает 5 - 10 мкг/л. Пестициды – основной класс соединений, для удаления которых применяют адсорбенты и водоподготовку.

На качество воды влияет также ее *цветность*, обусловленная веществами очень высокого молекулярного веса, *водорослевые токсины*, *дезинфицирующие вещества* и др.

В табл. 2.3 указаны типы веществ, загрязняющих воду,, их исходная концентрация и общая ситуация о методах очистки.

Процессы водоподготовки. Водоподготовка основана на использовании трех процессов: физической адсорбции, биосорбции и озонирования.

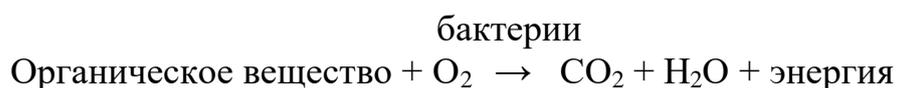
В процессах водоподготовки используют только активные угли, которые, обладают гидрофобной поверхностью и способны поглощать органические вещества из воды. Применение находят гранулированные и порошкообразные адсорбенты. В последние годы предпочтение отдают углям гранулированным, которые обладают рядом технологических и биологических преимуществ. К технологическим преимуществам относятся более низкий расход гранулированного угля, чем порошкообразного, возможность его реактивации и др. К биологическим – способность гранулированного угля к реализации на его основе процессов *биосорбции*. Порошкообразные адсорбенты используют на небольших установках и для ликвидации залповых поступлений загрязняющих веществ.

Гранулированные угли, выпускаемые в России для процессов водоподготовки, - это некоторые разновидности активных углей типа АГ. Они имеют сравнительно небольшой объем микропор (0,25 – 0,30 см³/г) и

хорошо развитые системы мезо – и макропор. Такая структура обеспечивает быструю диффузии растворенных в воде крупных органических молекул. Удельная поверхность углей АГ оценивается величиной порядка 800 – 1000 м²/г. Размер гранул этого адсорбента лежит в интервале от 0,5 до 2,5 мм.

Определяющими веществами процессов водоподготовки, как уже указывалось, являются пестициды и продукты их распада. С веществами этой группы связано предварительное озонирование воды. Озон способствует разрушению пестицидов и, окисляя поверхность угля, понижает конкурентную адсорбцию ПОВ. Сопоставление адсорбции пестицида – атразина из неозонированной и озонированной вод приведено на рис.2.33. Как видно из рисунка, срок службы угля до проскока пестицида в озонированной воде в два и более раза выше, чем в воде неозонированной. Время контактирования воды и угля обычно составляет 10 – 15 мин. Срок службы угля до замены его свежим адсорбентом при поглощении пестицидов равен 1 – 3 года.

Концентрация ПОВ в воде значительно выше концентрации пестицидов и проскок веществ этой группы происходит уже на первых часах эксплуатации адсорбционного фильтра. Но в дальнейшем концентрация ПОВ стабилизируется на уровне, примерно равном 50 % от исходной, и сохраняется на нем в течение очень долгого времени, практически в течение всего срока службы угля, как адсорбента, удаляющего пестициды. Такую динамику очистки связывают с протеканием биосорбции. Так называют биохимическую реакцию на поверхности угля, обусловленную действием иммобилизованных на ней аэробных бактерий. Схему этой реакции записывают так:



В этом микробиологическом процессе используют специальные культуры бактерий, адсорбирующиеся поверхностью угля. Иммобилизации бактерий способствует наличие в угле шероховатой поверхности. Кроме ПОВ, при биосорбции происходит удаление побочных продуктов озонирования, таких как альдегиды и кетоны.

Ликвидация привкусов и запахов из-за крайне низкой концентрации веществ, их обуславливающих, протекает в течение времени (2 – 4 года), превышающего срок службы угля при очистке воды от пестицидов. Очевидно, что специальная очистка воды от веществ этой группы не требуется.

Срок службы гранулированного угля, используемого для удаления низкомолекулярных хлорзамещенных углеводородов, составляет 0,5 – 1,5 года, что меньше, чем срок службы угля при очистке воды от пестицидов. Так как срок службы углей определяют пестициды, то чтобы уменьшить влияние низкомолекулярных хлорзамещенных углеводородов, подбирают такую точку отбора воды, в которой количество веществ этого класса мало.

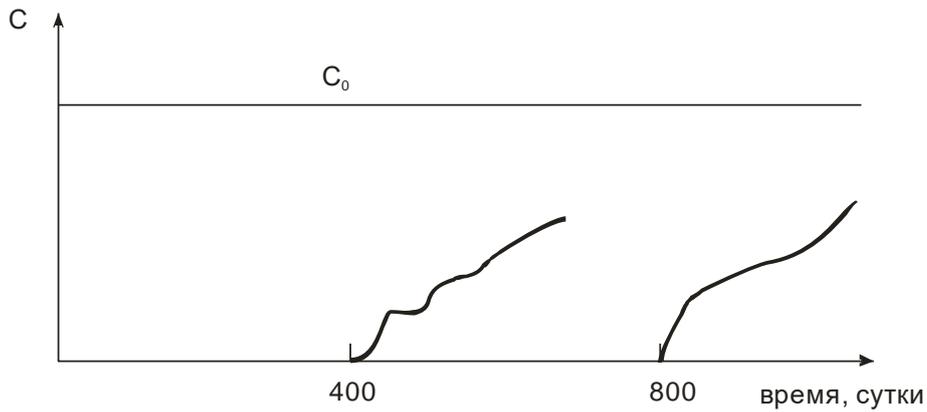


Рис.2.33 Удаление пестицида гранулированным активным углем из неозонированной (1) и озонированной (2) воды.

Технологическая схема установки водоподготовки. Два варианта схем водоподготовки фирмы «Кемвирон Карбон» (Великобритания) приведены на рис.2.34. Фирма специализируется на замене песчаных и песчано-антрацитовых фильтров на фильтры с активированным углем на старых (действующих) установках водоподготовки. На этих установках предусматривалось только удаление ила и механических примесей. Специалисты фирмы считают, что такая замена песка и антрацита выгодна, так как гранулированный активированный уголь в качестве фильтрационной среды так же эффективен, как старые материалы и даже превосходит их. Схема, приведенная на рисунке, отражает два варианта замены песка углем: в установке с двумя адсорберами и в установке с единственным адсорбером. В целом, как следует из приведенной схемы, водоподготовка - комплексный процесс, включающий кроме отмеченных выше, ряд других химических и физико-химических операций: флокуляцию и осветление, песчаную фильтрацию для удаления механических примесей, хлорирование, дезинфекцию.

Рис.2.34.Схемы установок водоподготовки фирмы «Кемвирон Карбон».

Типы адсорберов и технологический режим водоподготовки. Для водоподготовки применяют два вида адсорберов: стальной адсорбер, работающий под напором, и открытый гравитационный адсорбер, который обычно изготавливают из бетона. Первый из аппаратов представлен на рис.2.35, второй – на рис.2.36. Стальной адсорбер применяют при небольших расходах очищаемой воды, открытый бетонный – при расходах больших и очень больших. В бетонных бассейнах, например, осуществляют водоподготовку для обеспечения водой многомиллионных мегаполисов.

Загрузка угля в адсорберы – достаточно простой процесс: уголь часто доставляется в виде водной суспензии в цистернах. Под давлением, создаваемым в цистернах, он может быть поднят на высоту до 10 м и оттранспортирован по горизонтальному трубопроводу на расстояние до 200 м. В адсорбере, в который поступает суспензия, она разделяется: вода фильтруется, а уголь остается в аппарате.

Выгрузку угля, когда ей приходит срок, из закрытых адсорберов производят вместе с водой под давлением через расположенные в нижней части трубы. Из открытых адсорберов водо-угольную суспензию откачивают шламовыми насосами. Перед удалением угля слой его взрыхляют с помощью воды.

Рис.2.35. Стальной закрытый адсорбер: 1-подача воды на очистку, 2 – вывод очищенной воды, 3 – подача воды на взрыхление слоя, 4 - вывод взрыхляющей воды, 5 – загрузка угля, 6 – выгрузка угля 7 - слой гранулированного угля в рабочем состоянии, 8– увеличение объема угля при взрыхлении.

Рис.2.36 Открытый адсорбер (бассейн) из бетона: 1 – подача воды на очистку, 2 – вывод очищенной воды, 3 – подача воды на взрыхление слоя, 4 – вывод взрыхляющей воды, 5 – выгрузка угля, 6 – ввод взрыхляющего воздуха, 7 – слой угля в рабочем состоянии, 8 – увеличение объема угля при взрыхлении, 9 – переливной порожек.

В рабочем режиме очищаемую питьевую воду пропускают через слой угля в направлении сверху вниз со скоростью 5 –25 м/ч в закрытых и 5 - 15 м/ч в открытых аппаратах. В открытом аппарате поступающая вода переливается через порожек и распределяется по поверхности угля.

Время контактирования угля и воды составляет 6 –30 мин и при заданной мощности станции определяет габариты адсорбера. Периодически производят взрыхление слоя угля обратным потоком воды.

Различают первоначальную и эксплуатационную обратную промывку. Первую из них осуществляют после загрузки угля для удаления воздуха, пыли и мелких частиц. Это достаточно продолжительная операция, которая длится 30 – 45 мин. Эксплуатационную обратную промывку проводят после того, как сопротивление слоя увеличится до недопустимого уровня из-за накопления твердых отложений. Частотность ее зависит от содержания мути в воде и в зависимости от источника воды колеблется от 1 раза в месяц до нескольких раз в неделю. В биосорберах обратная промывка является эффективным способом вывода избыточного, образовавшегося в ходе эксплуатации, количества активного ила. Длительность эксплуатационной обратной промывки составляет 10 –15 мин. В ходе обратной промывки слой расширяется примерно на 20 % от своей первоначальной высоты.

В открытых адсорберах предусмотрена периодическая очистка угля с помощью воздуха. Эту операцию проводят нечасто перед некоторыми операциями эксплуатационной обратной промывки угля.

Количество адсорберов на станции водоподготовки рассчитывают с учетом проведения операций промывки, продувки, загрузки и выгрузки.

Реактивация угля. Реактивация – это совокупность операций по восстановлению поглотительных свойств угля, утраченных им в ходе эксплуатации. Для ее осуществления уголь извлекают из адсорбера и подвергают термическим операциям. Обычно это производят тогда, когда концентрация удаляемых веществ (например, пестицидов) за слоем приближается к предельно допустимому уровню. Реактивацию проводят в полочной или вращающейся печах, в которые поступает выгруженный из

адсорбера уголь. Процесс обработки включает 4 операции: сушку угля при 100 – 105 °С, десорбцию летучих веществ при 250 °С, пиролиз и карбонизацию при 200 – 750 °С и газификацию угля при 800 °С. Газификация – критическая операция этого цикла, в ходе которой должны разложиться адсорбированные органические соединения, но не должно происходить выжигание структуры угля и изменение структуры пор. Потери угля за счет газификации обычно составляют 10 %. К охлажденному реактивированному углю добавляют свежий адсорбент. Смесь загружают в адсорбер.

Качество реактивированных углей в целом сходно с качеством свежего адсорбента. После значительного числа реактиваций, количество которых, как отмечается, предсказать трудно, наступает момент, когда из-за накопления органических и минеральных соединений очередная реактивация угля становится нецелесообразной, и уголь направляют на сжигание.

Расчет к подразделу 1.12.2.

Р.31. Пользуясь цифрами, приведенными в тексте, оценить габариты адсорбера, предназначенного для очистки $1 \cdot 10^6$ м³ воды в 1 сутки, и значение коэффициента распределения.

Принимаем к установке открытый адсорбер, продолжительность его работы на озонированной воде составляет 900 суток, скорость фильтрации 10 м/ч, время пребывания воды в аппарате 12 мин.

1. Высота слоя угля: $H = 10 \cdot 12 / 60 = 2$ м
2. Объем слоя угля: $1 \cdot 10^6 \cdot 12 / (24 \cdot 60) = 8300$ м³
3. Сечение и диаметр адсорбера: $S = 8300 / 2 = 4200$ м², $D = 74$ м
4. Количество воды, очищенной за кампанию: $1 \cdot 10^6 \cdot 900 = 9 \cdot 10^8$ м³.
5. Примерное значение K : $9 \cdot 10^8 / 8300 = 1,08 \cdot 10^5$ м³/м³.

Это минимальное значение K , так как оно вычислено по данным рис.2.33 для момента проскока пестицида.

2.8.3. Периодические процессы в пищевой промышленности

Периодические процессы адсорбционной очистки жидких сред пищевой промышленности – самые старые адсорбционные процессы.

Для улучшения качества водки полупродукт производства, образующийся после смешения спирта и воды (он называется сортировкой), очищают активными углями растительного происхождения. Уголь извлекает примеси альдегидов, кетонов, сложных эфиров, карбоновых кислот и высокомолекулярных веществ, содержащихся в спирте-ректификате, и способствует каталитической деструкции ряда нежелательных соединений. Адсорбцию обычно осуществляют в неподвижном слое активного угля,

переключаемого на регенерацию 3-4 раза в 1 год. При регенерации используют сухой водяной пар под давлением при 115°C. Изредка при 800-850 °С проводят централизованную реактивацию адсорбента во вращающихся печах, которая полностью восстанавливает его свойства.

На заводах сравнительно небольшой мощности сортировку очищают в адсорберах типа реактор с мешалкой.

В производстве сахарных сиропов применяют двухступенчатую схему угольной очистки в адсорберах с мешалками, показанную на рис.2.37.

Свежий уголь загружают в мешалку второй ступени, отделяют от сиропа на фильтр-прессе и направляют на первую ступень, после которой уголь идет на реактивацию. Двухступенчатая противоточная очистка типа той, что показана на рис.2.37, способствует повышению степени очистки и (или) понижению расхода адсорбента. Реактивацию угля проводят только на крупных заводах. Она включает ряд операций. Уголь предварительно кипятят в слабом растворе соляной кислоты для удаления зольных элементов, затем – в слабом растворе едкого натра для извлечения красящих веществ. Затем подвергают термической обработке при 500 – 600 °С. Реактивированный уголь имеет активность на 10 –20 % более низкую, чем свежий.

Аналогичные по типу процессы используют в других производствах жидких сред пищевой промышленности.

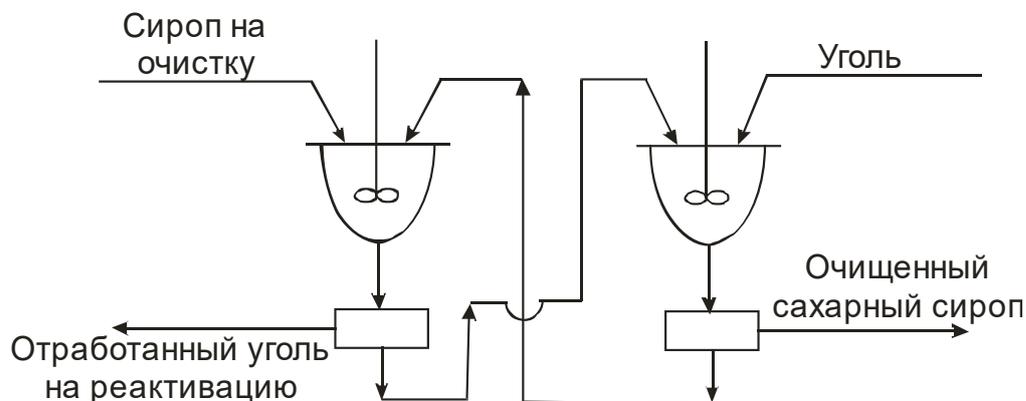


Рис.2.37. Схема двухступенчатой установки очистки сахарного сиропа.

2.9. Непрерывные адсорбционные процессы

2.9.1. Основания к выбору

Адсорбционный процесс, осуществляемый в аппарате, с неподвижным слоем адсорбента, в прошлом имел серьезный недостаток. Им являлось наличие клапанов, переключения которых обеспечивает протекание процесса. Клапаны – единственная движущаяся деталь адсорбционной установки и их выход из строя более вероятен, чем элементов, не

совершающих механических перемещений. Однако за годы освоения адсорбционных процессов в технике изготовления клапанов произошли большие перемены. Появились клапаны новых типов – с поворотными (дисковыми и шаровыми) запорными элементами, возросло качество материалов и качество обработки поверхностей. В результате инноваций надежность клапанов резко возросла, и показатель качества клапана, который называется наработкой до отказа, для современных клапанов достиг $1 \cdot 10^6$ включений/год. Это очень большая цифра, которая говорит о том, что даже при цикле длительностью 5–10 мин клапан работоспособен в течение 10 лет. Таким образом, в настоящее время надежность арматуры велика и сама по себе класс процесса не определяет.

Класс процесса определяет мощность адсорбционной установки. Чем выше мощность, тем больше диаметр трубопроводов и тем сложнее и дороже становятся клапаны. Для очень крупных установок они превращаются в лимитирующий элемент, который определяет переход от циклических установок к установкам непрерывного действия. В этих установках принципиальная потребность в клапанах отсутствует, так как непрерывный поток очищаемого газа или жидкости контактирует с непрерывным же потоком адсорбента.

Вторая группа причин, определяющих класс процесса, связана с составом потока, который подвергается очистке. Представим себе, что поток содержит подлежащее удалению вещество со средней величиной адсорбируемости ($K < 10^5$) и примесь вещества, которое адсорбируется практически необратимо ($K > 10^5$). Долговременная переработка адсорбента на такой смеси в ходе циклического процесса невозможна из-за накопления в нем примеси, которую невозможно удалить в ходе регенерации. Но в этом случае невозможным является применение и периодических процессов. В них, как было показано в предыдущем разделе, выгрузка адсорбента производится нечасто, а для вещества со средней величиной адсорбируемости редкие перегрузки неприемлемы. При наличии в составе потока веществ с такими различиями в адсорбционных свойствах применение непрерывных процессов становится неизбежным.

В непрерывном процессе реализуется та или иная форма движения адсорбента, что приводит к повышенной истираемости твердого материала. Чтобы она была не слишком велика, адсорбент должен иметь высокую прочность. Вплоть до последних времен высокую прочность промышленных адсорбентов, которые, по определению, должны быть высокопористыми телами, обеспечить не удавалось. По этой причине в реализованных непрерывных процессах, как правило, применяли не адсорбенты, а существенно более прочные мезопористые тела, например, катализаторы. В последние годы в производстве промышленных углеродных адсорбентов достигнут большой прогресс – был получен микропористый активный уголь ФАС с очень высокой прочностью. На его основе, возможно, произойдет освоение новых непрерывных адсорбционных процессов.

2.9.2. Конструктивные схемы непрерывных установок

В непрерывных установках, в которых применяются гранулированные адсорбенты, переработку потока осуществляют в движущемся или в кипящем слоях адсорбента. Оба типа аппарата известны из общеинженерных курсов. Адсорбер непрерывного типа дополняют секцией десорбции и реактивации, которая также является непрерывной. Часто все секции относятся к одному классу аппаратов с движущимся слоем адсорбента. Но иногда в оформлении разных секций реализованы разные принципы. Это происходит в тех случаях, когда расходы потоков на стадиях непрерывного процесса резко различаются. Такая ситуация, например, имела место в установке, которая предназначалась для очистки отходящих газов вискозного производства от сероуглерода и сероводорода. Производительность установки по очищаемым газам была огромной (1 – 2 млн. м³ газа в 1 час) и переработать такое количество можно было только в адсорбере кипящего слоя диаметром 16 м. Газовые потоки стадии реактивации сравнительно невелики, и эта стадия была оформлена в виде движущегося слоя адсорбента.

В некоторых непрерывных процессах использованы нетривиальные способы подвода тепла для регенерации-реактивации. Примером может служить рассмотренный ниже процесс фирмы «Бергбау-Форшунг», в котором нагрев сорбента осуществлен за счет смешения его с раскаленным песком. В других процессах вместо термических операций используют обработку отработанного адсорбента растворителями.

Порошкообразный и дробленый адсорбенты применяют в аппаратах кипящего слоя. Так, например, проводят очистку сточных вод активным углем. Вода и адсорбент противоточно контактируют в адсорбере. Очищенную воду выводят в систему потребления, а адсорбент освобождают от избытка воды и вводят в реактиватор, в котором его обрабатывают при 700 – 900 °С топочными газами. Адсорбент охлаждают водой и в виде суспензии возвращают в адсорбер.

В научно-технической литературе обсуждается вопрос о применении непрерывного процесса с фонтанирующим слоем адсорбента. В качестве объекта приложения обычно рассматривается очистка топочных газов теплоэлектростанций от диоксида серы. Предполагается, что порошкообразные сорбенты (твердые щелочные поглотители или некоторые сорта дешевых углеродных адсорбентов) будут инжесктированы в поток топочных газов. Передвигаясь вместе с потоком, они очистят его от вредных примесей, От потока они будут отделены в механических, например, рукавных фильтрах. Эта конструктивная схема в общих чертах воспроизводит технику сжигания пылевидного топлива в циклонных топках.

Непрерывные адсорбционные процессы из-за необходимости транспортировать твердый материал конструктивно очень сложны и их применяют тогда, когда адсорберы со неподвижным слоем использовать невозможно.

2.9.3. Технология непрерывных адсорбционных процессов

Гиперсорбция. Это авторское название непрерывного адсорбционного процесса, предложенного в начале 50-х годов группой американских инженеров под руководством Берга для разделения легких углеводородных газов. Он был реализован в виде шести промышленных установок. Крупная установка непрерывной адсорбции была сооружена также для выделения этилена из низко концентрированных газов. Опубликованы многочисленные данные об испытаниях других опытных и опытно-промышленных установок разделения газов этим методом.

Схема гиперсорбера - центрального аппарата рассматриваемого метода приведена на рис.2.38. В этом процессе использован высокоактивный и высокопрочный уголь, приготовленный из скорлупы кокосовых орехов. Как видно из схемы, адсорбент из бункера 1 движется в направлении сверху вниз по колонне, составленной из ряда аппаратов. Навстречу ему поднимаются потоки газов. Адсорбент охлаждается в теплообменнике 2 и поступает в адсорбер 3. В нижнюю часть этого аппарата подают исходную газовую смесь (например, нефтяной газ). Целевые компоненты газа поглощаются углем, и из адсорбера выходит так называемый сухой газ, в состав которого входят преимущественно метан и этан. Адсорбент, насыщенный углеводородами, поступает в ректификатор 4 и десорбер 5. В десорбере, благодаря нагреву адсорбента через теплообменные поверхности и подаче небольшого количества пара, углеводороды десорбируются. Пары десорбированных углеводородов поднимаются вверх и поступают в секции ректификатора 4. В этом аппарате происходит разделение смеси: хорошо адсорбирующийся бутан вытесняет из угля пропан. Бутан, в свою очередь, вытесняется пентаном, пентан – более тяжелыми углеводородами и т.п. Углеводороды, в соответствии со своей молекулярной массой, распределяются по высоте ректификационной колонны и могут быть отобраны в виде товарных фракций.

После десорбера 5 основную массу угля с помощью пневмоподъемника 6 поднимают на верх колонны, подают в бункер 1 и далее во все те аппараты, о которых говорилось выше. Некоторую часть угля направляют в реактиватор 7, в котором из угля в результате обработки его горячими топочными газами при 700-900 °С удаляют высокомолекулярные углеводороды – вещества, десорбция которых в атмосфере острого пара практически не происходит. Прошедший реактивацию адсорбент через бункер реактиватора 8 присоединяют к основной массе угля.

Таким образом, в одном гиперсорбере за один проход осуществляют извлечение целевых компонентов, их разделение на фракции и осуществляют восстановление поглотительных свойств адсорбента. Операции восстановления проводят в два этапа: в сравнительно мягких условиях, под действием водяного пара, осуществляют десорбцию веществ со сравнительно низкой адсорбируемостью и в жестких температурных условиях деструктурируют и, тем самым, удаляют вещества, которые адсорбируются

необратимо и отравляют адсорбент. Вещества первой группы выделяют в качестве фракционированных товарных продуктов.

Эти благоприятные особенности гиперсорбции, казалось бы, придают ей характер некоторого «абсолютного» метода очистки и разделения газов. Увы, это не так. Функционирование введенных в действие в 50-х годах гиперсорбционных установок со временем, видимо, было прекращено, а сведения о сооружении новых установок перестали появляться в научной литературе. Можно предполагать, что гиперсорберы в силу высокой конструктивной сложности и из-за значительных потерь дорогостоящего адсорбента не выдержали конкуренцию с более простыми и дешевыми абсорбционными методами разделения углеводородных газов

Рис.2.38. Гиперсорбер: 1.бункер, 2.холодильник, 3.адсорбер, 4.секции ректификации, 5.десорбер, 6. пневмоподъемник, 7.реактиватор, 8.бункер реактиватора, 9.фракции углеводородов.

Очистка газов от диоксида серы. Диоксид серы часто называют глобальным загрязнителем атмосферы. Он образуется при сжигании твердого топлива и в концентрации 0,1 – 0,3 % входит в состав топочных газов. Их количество чрезвычайно велико: одна теплоэлектростанция мощностью 1000 МВт сбрасывает в атмосферу около $3 \cdot 10^6$ м³/ч топочных газов. В топочных газах в небольших количествах содержится триоксид серы. В присутствии воды он образует в порах адсорбента практически нелетучую серную кислоту. Таким образом, при очистке топочных газов от диоксида серы реализуются те условия, в которых оправдано применение непрерывных методов: большая мощность по перерабатываемому потоку и наличие в потоке веществ с разной адсорбируемостью. Два таких метода предложены в Германии: это процессы фирмы «Райнлюфт» и фирмы «Бергбау –Форшунг».

Процесс «Райнлюфт» проводят в движущемся слое активного угля, который при 150° С поглощает оксиды серы, содержащиеся в восходящем потоке топочных газов. Насыщенный оксидами серы адсорбент поступает в так называемую каталитическую зону. В ней он контактирует с горячими газами, выходящими из десорбера и имеющими температуру 400 °С. При этой температуре происходит испарение серной кислоты из пор угля и ее восстановление до диоксида серы и серы. Восстанавливающим агентом служит сам активный уголь. Смесь серосодержащих продуктов (диоксид серы, серная кислота и элементарная сера) извлекают из газов десорбции и разделяют на товарные продукты.

Схема установки «Бергбау-Форшунг» приведена на рис 2.39. В этом процессе много нетрадиционных технических решений. Одно из них связано с выбором типа адсорбента: в данном процессе им является полукокс. Этот полупродукт коксования углей обладает заметной пористостью и его активность по диоксиду серы достаточно велика: она составляет примерно 1 г/100 г в условиях, характерных для процесса очистки топочного газа, что сопоставимо с активностью хороших образцов активных углей.

Другая инновация метода заключена в конструкции адсорбера 1. Он имеет вид прямоугольного короба, через противоположные стенки которого проходит поток очищаемых газов. Такая конструкция удобна при переработке газовых потоков большой мощности и большой запыленности.

Насыщенный оксидами серы при 130 °С полукокс транспортером 2 подается на верх установки и поступает в десорбер 5. Здесь, и это составляет главную «изюминку» метода, полукокс смешивают с песком, предварительно нагретым в печи 7 до 600 °С. Полукокс быстро разогревается, серная кислота разлагается, оксиды серы десорбируются и их отводят на переработку в серную кислоту. Разделение полукокса и песка производят в сепараторе 6,

который представляет собой механическое сито. Полукокс охлаждают в холодильнике 8 и возвращают в процесс очистки топочных газов. Песок, содержащий мелкий остаток полукокса, направляют в печь 7. Ее обогревают путем сжигания мазута. Песок нагревается, захваченный им полукокс выгорает. Горячий песок возвращают в процесс.

Процесс «Бергбау-Форшунг» прошел успешную промышленную апробацию. Появилось сообщение о том, что фирма сооружает вторую установку этого типа.

Очистка нефтепродуктов. Этот тип адсорбционных процессов используется для обеспечения заданного группового состава нефтепродуктов, улучшения их физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик. В ходе обработки из нефтепродуктов

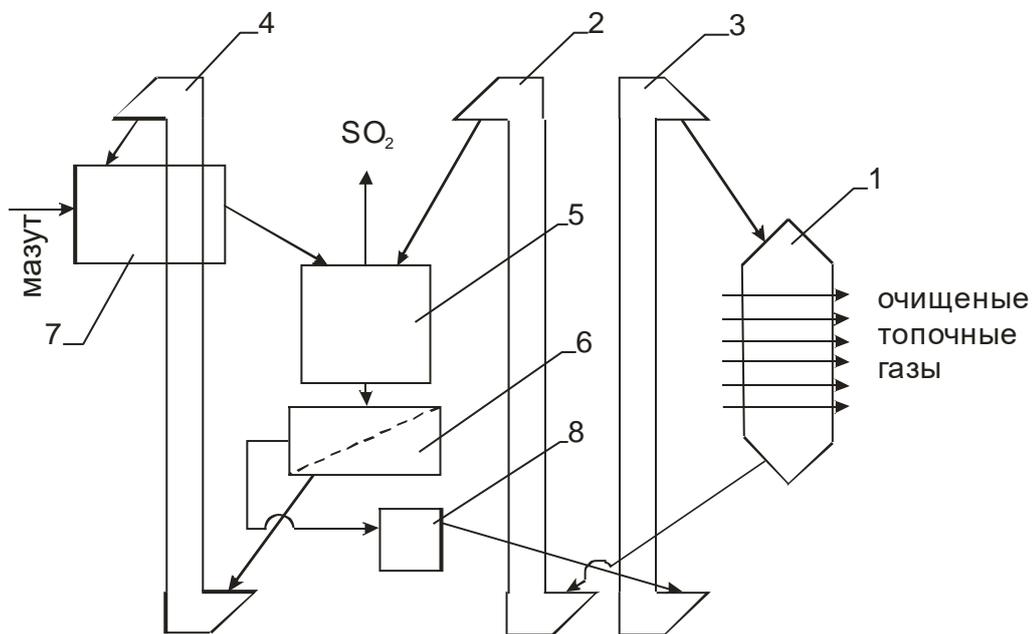


Рис.2.39. Схема установки очистки топочных газов по методу «Бергбау-Форшунг»: 1.адсорбер, 2, 3,, 4 – подъемники, 5 – десорбер, 6 – сепаратор (сито), 7 – печь, 8 – холодильник.

удаляют непредельные и ароматические углеводороды, смолисто-асфальтеновые вещества и другие соединения. В качестве адсорбентов применяют природные и синтетические материалы. Крупный успех этой техники был связан с использованием алюмосиликатного катализатора с размером зерен 0,25 – 0,8 мм. Прочность и благоприятный фракционный состав позволили на базе его организовать непрерывный процесс очистки, который был введен в эксплуатацию в СССР в 1969 г.

Процесс очистки, объектами которой являются масляные фракции различной вязкости, осуществляют в движущемся слое адсорбента. Для снижения вязкости в адсорбер вводят раствор фракции в бензине. Очищенные нефтепродукты отправляют в отпарные колонны, в которых

рекуперировать растворитель (бензины). Отработанный адсорбент подвергают промывке растворителями для десорбции примесей, сушке. Его реактивируют горячими топочными газами для удаления смолистых веществ. Все операции по восстановлению свойств адсорбента проводят в аппаратах кипящего слоя.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	2
<i>1. Физико-химические и инженерные основы адсорбционных процессов</i>	
1.1. Основные термины и определения	3
1.2. Промышленные адсорбенты. Математическое описание равновесной адсорбции паров	
1.2.1. Пористая структура адсорбентов	6
1.2.2. Краткие сведения об адсорбентах	10
1.2.3. Некоторые характеристики зернистого слоя	18
Расчеты к разделам 1.1 и 1.2.	19
1.3. Кинетика адсорбции	22
1.3.1. Внутридиффузионная кинетика адсорбции	22
1.3.2. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции	25
1.3.3. Смешаннодиффузионная кинетика адсорбции	26
Расчеты к разделу 1.3.	27
1.4. Конвективный тепло-массообмен в неподвижном зернистом слое	28
1.4.1. Объекты рассмотрения	28
1.4.2. Нагрев (охлаждение) зернистого слоя и динамика изотермической адсорбции при линейной изотерме адсорбции	30
Расчеты к подразделу 1.4.2.	36
1.4.3. Динамика изотермической адсорбции при произвольной изотерме адсорбции	37
Расчеты к подразделу 1.4.3.	42
1.4.4. Динамика адиабатической адсорбции	44
Расчеты к подразделу 1.4.4.	50
1.4.5. Динамика адиабатической десорбции	51
Расчеты к подразделу 1.4.5.	53
1.4.6. Динамика адсорбции смесей	54
Расчеты к подразделу 1.4.6.	57
<i>2. Технология адсорбционных процессов</i>	
2.1. Краткая историческая справка	60
2.2. Конструктивные схемы адсорберов и типы адсорбционных процессов	62
2.2.1. Конструкции адсорберов	62
Расчеты к подразделу 2.2.1.	65
2.2.2. Типы адсорбционных процессов	65
2.3. Процессы с однократно регенерируемым адсорбентом	67
Расчеты к разделу 2.3.	71

2.4.Циклические процессы с регенерацией адсорбента прямым вводом тепла теплоносителем- газом	73
2.4.1.Назначение и условия осуществления	73
Расчеты к подразделу 2.4.1.	75
2.4.2.Осушка газов	77
Расчеты к подразделу 2.4.2.	88
2.4.3.Очистка газов	91
2.5.Циклические процессы с регенерацией адсорбента теплоносителем – паром	95
2.5.1.Области применения и условия применимости	95
2.5.2.Технология процессов рекуперации	97
2.5.3.Прогресс в технике рекуперации	101
Расчеты к разделу 2.5.	105
2.6.Циклические процессы с косвенным вводом тепла	106
2.6.1.Область применения	106
2.6.2.Теплопроводность зернистого слоя	107
Расчеты к подразделу 2.6.2.	108
2.6.3.Технология двух процессов	110
Расчеты к подразделу 2.6.3.	115
2.6.4.Ограничения метода	116
2.7.Безнагревные циклические процессы очистки и разделения газов	118
2.7.1.Условия осуществимости	118
2.7.2.Осушка газов	121
Расчеты к подразделу 2.7.2.	125
2.7.3.Очистка газов	126
2.7.4.Выделение водорода	130
2.7.5.Разделение воздуха – 1	136
2.7.6.Разделение воздуха – 2	140
2.7.7.Разделение углеводородов	141
2.8.Периодические процессы с реактивируемым адсорбентом	143
2.8.1.Общие сведения	143
2.8.2.Водоподготовка	143
Расчеты к подразделу 2.8.2	151
2.8.3.Периодические процессы в пищевой промышленности	151
2.9.Непрерывные процессы	152
2.9.1.Основания к выбору	150
2.9.2.Конструктивные схемы непрерывных установок	152
2.9.3.Технология непрерывных процессов	153