

*К 150-летию Научно-учебного комплекса  
«Энергомашиностроение»*

# **Техническая физика и энергомашиностроение**



## **Редакционный совет**

А.А. Александров (председатель), д-р техн. наук

А.А. Жердев (зам. председателя), д-р техн. наук

В.Л. Бондаренко, д-р техн. наук

А.Ю. Вараксин, д-р физ.-мат. наук, член-корреспондент РАН

К.Е. Демихов, д-р техн. наук

Ю.Г. Драгунов, д-р техн. наук, член-корреспондент РАН

В.А. Марков, д-р техн. наук

В.И. Крылов, канд. техн. наук

М.К. Марахтанов, д-р техн. наук

С.Е. Семенов, канд. техн. наук

В.И. Хвесюк, д-р техн. наук

Д.А. Ягодников, д-р техн. наук

Ю.В. Никифоров, А.А. Казакова, М.Б. Алехина

# Диффузия и адсорбция газов и паров в инженерных задачах

*Под общей редакцией доктора технических наук,  
профессора В.Л. Бондаренко*



Москва

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МГТУ им. Н. Э. Баумана

2 0 1 7

УДК 541.183  
ББК 24.5я73  
Н62

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор *С.Б. Нестеров*;  
кандидат технических наук, доцент *Н.П. Лосяков*

**Никифоров, Ю. В.**

Н62 Диффузия и адсорбция газов и паров в инженерных задачах / Ю. В. Никифоров, А. А. Казакова, М. Б. Алехина ; под ред. доктора технических наук, профессора В. Л. Бондаренко. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2017. — 165, [1] с. : ил.

ISBN 978-5-7038-4746-6

Изложены теоретические основы мембранных и адсорбционных технологий и даны примеры расчета соответствующих процессов и аппаратов.

Для специалистов в области очистки и разделения газовых смесей.

УДК 541.183  
ББК 24.5я73



*Все права защищены. Никакая часть данного издания не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку Издательства обеспечивает Адвокатское бюро «Сергей Москаленко и партнеры».*

© Никифоров Ю.В., Казакова А.А.,  
Алехина М.Б., 2017

© Оформление. Издательство  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

ISBN 978-5-7038-4746-6

## Предисловие

Монография посвящена одному из важных прикладных разделов общей теории массопередачи — расчету процессов и аппаратов для очистки и разделения газовых смесей. Процессы разделения и очистки газовых смесей являются основополагающими при проектировании систем криогенной техники и систем жизнеобеспечения (СЖО). Если для решения основных задач криогенной техники наиболее широко используются процессы ректификации, сорбции, дистилляции, сублимации и диффузии, то в системах СЖО для нормального функционирования блоков обеспечения газового состава чаще применяются процессы адсорбции, диффузии и электролиза.

При организации крупнотоннажных процессов разделения и очистки газовых смесей, особенно низкокипящих газов, следует отдавать предпочтение процессам, использующим газожидкостные фазы — ректификации, дистилляции и абсорбции, в первую очередь из-за масштабного фактора аппаратов. При снижении производительности газоразделительных установок конкурентоспособными становятся адсорбционные процессы. С их помощью процессы разделения и очистки в некоторых случаях успешно реализуются даже при температуре окружающей среды. Кроме того, для адсорбционных процессов характерна меньшая инерционность, чем для тепловых. Важным преимуществом применения адсорбционных процессов по сравнению с ректификационными является также более высокая степень пожаровзрывобезопасности, особенно в воздухоразделительных установках (ВРУ).

Вопросы ректификации достаточно хорошо отражены в литературе, например в [1, 3]. Кроме того, в 1977 г. вышло в свет издание «Примеры расчетов процессов и аппаратов и установок глубокого охлаждения», материал которого не утратил своего значения и в настоящее время [17].

Теоретические основы адсорбционных процессов для инженеров и технологов газоразделительных систем и установок представлены в литературе [2], ставшей, увы, малодоступной, а инженерные методы расчета адсорбционных процессов разделения и очистки газовых смесей приведены в работах [30, 71], а сейчас подобные издания, увы, практически отсутствуют.

Систематическое изложение теоретических основ адсорбционных процессов можно найти в монографиях [20, 36, 38, 50, 51], которые в настоящее время стали библиографической редкостью.

Монография написана на основе результатов исследований, выполненных в МГТУ им. Н.Э. Баумана, ИФХ РАН и ГЕОХИ РАН, в которых авторы принимали непосредственное участие. Часть примеров основана на расчетах, взятых из материалов периодических публикаций, в этом случае в тексте даны необходимые ссылки.

В приведенных примерах авторы стремились, прежде всего, предельно ясно показать физическую картину процесса и разъяснить принимаемые допущения при составлении уравнений, аппроксимирующих процесс. В список литературы включены фундаментальные справочники и монографии по рассмотренным вопросам, что поможет получить наиболее полную информацию, необходимую для выполнения расчетов процессов и аппаратов разделения и очистки газовых смесей. Для проведения расчетов использовались пакеты *MATHLAB* и *MathCAD*.

В отдельных примерах применялись внесистемные единицы измерения физических величин, которые до сих пор достаточно широко употребляются, поскольку наглядны и просты для понимания. Для приведения таких единиц к принятым СИ в приложении даны их соотношения.

Выражаем благодарность В.Б. Воротынцеву за неоценимую помощь в работе над рукописью.

# ГЛАВА 1. РАСЧЕТ ДИФФУЗИОННЫХ И МЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

## 1.1. Общие положения диффузионного разделения газовых смесей

*Диффузия* — это процесс переноса молекул вещества из одной области в другую в пределах одной фазы при отсутствии перемешивания компонентов смеси механическим способом или конвекцией.

Процесс диффузии происходит при наличии градиента концентрации компонента (или парциального давления), температуры или полей внешних сил.

Диффузионный поток компонента  $a$  ( $j_a$ , кг/с) в случае одномерной задачи при изотермических условиях и отсутствии конвективного движения определяется *законом Фика*

$$j_a = -D_{a,m} S \frac{d}{dx}(c_a), \quad (1.1)$$

где  $D_{a,m}$  — коэффициент молекулярной диффузии,  $\text{м}^2/(\text{с})$ ;  $S$  — площадь поверхности, нормальной диффузионному потоку,  $\text{м}^2$ ;  $x$  — координата, направленная в ту же сторону, что и диффузионный поток, м;  $c_a$  — концентрация компонента  $a$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Коэффициент диффузии является функцией свойств компонентов среды, ее температуры и давления. Диффузия в газовой смеси — процесс взаимный; для бинарной смеси идеальных газов  $j_a \equiv j_b$ , в этом случае  $D_{a,b} = D_{b,a}$ , т. е. коэффициент взаимной диффузии не зависит от концентрации компонентов в рассматриваемой смеси.

При вычислении коэффициента молекулярной взаимной диффузии в бинарной газовой смеси в области невысоких давлений достаточно хорошим приближением является *соотношение Фуллера — Шлеттера — Гиддингса* [101]

$$D_{1,2} = \frac{10^{-7} T^{1,75} [(\mu_1 + \mu_2) / \mu_1 \mu_2]^{0,5}}{p \left[ \left( \sum v_i \right)_1^{1/3} + \left( \sum v_i \right)_2^{1/3} \right]^2}, \quad (1.2)$$

где  $D_{1,2}$  — коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $T$  — температура, К;  $\mu_1, \mu_2$  — молярные массы компонентов смеси, кг/кмоль;  $p$  — давление, ата;  $(\sum v_i)_1, (\sum v_i)_2$  — диффузионные объемы молекул компонентов 1 и 2.

Для трехкомпонентной смеси коэффициент диффузии компонента  $i$  удовлетворительно описывается *соотношением Бланка*

$$D_{i,m} = \sum_{j, j \neq i}^{m=3} \frac{x_j}{D_{i,j}}. \quad (1.3)$$

Более подробно данный вопрос рассмотрен в работах [98, 101].

Скорость достижения равновесного распределения компоненты в диффузионном потоке определяется уравнением нестационарной диффузии (одномерная задача)

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (1.4)$$

где  $\tau$  — время, с.

Как правило, задачи нестационарной диффузии решают численными методами.

### **Пористые мембраны**

Наиболее широко пористые полимерные мембраны применяют для разделения жидких растворов (до 80 % от общего производства). В газовых смесях пористые мембраны используют для разделения воздуха. Для получения воздуха, обогащенного кислородом (до 40 %), применяют мембраны из полидиметилсилокс-

сана, полисульфона, ацетата целлюлозы и др. При обогащении воздуха кислородом (до 70...90 %) используют мембраны с эмульгированными поверхностно-активными веществами. Для получения азота используют полиамидные полые волокна.

При расчете мембранных аппаратов разделения газовых смесей с пористыми мембранами применение диффузионной модели по уравнению (1.1) в ряде случаев может привести к ошибкам. Это связано, в первую очередь, со значительной скоростью движения газовой фазы в напорном и дренажном каналах. Диффузионный поток  $j_a$  можно представить так:

$$j_a = \mu_a \left( N_a - y_a \sum_{i=1}^n y_i w_i / \sum_{i=1}^n y_i \right), \quad (1.5)$$

где  $N_a = y_a w_a$ ;  $y_a \equiv \left( \frac{22,4}{\mu_a} \right) c_a$ ;  $y_i \equiv \left( \frac{22,4}{\mu_i} \right) c_i$ ;  $w_a, w_i$  — молярные скорости компонента  $a$  в системе координат, связанной с неподвижной мембраной, кмоль/с;  $y_a, y_i$  — молярные доли компонентов.

Как следует из формулы (1.5), при измерении концентрации диффундирующего через мембрану компонента газовой смеси определяют величину  $N_a$ , а не диффузионный поток  $j_a$ . При диффузии чистого газа (компонента  $a$ ) через мембрану последняя будет действовать как второй компонент (м) [5]. В этом случае несложно получить соотношения между потоками  $j_a$  и  $N_a$ , используя выражения (1.1), (1.5) и учитывая, что  $w_m \equiv 0$ :

$$\left( \frac{1}{\mu_a} \right) j_a = -D_a \left( \frac{1}{\mu_a} \right) \frac{d}{dx} (c_a) = N_a \left( 1 - \frac{y_a}{y_a + y_m} \right). \quad (1.6)$$

В инженерных расчетах используют среднюю интегральную характеристику процесса «проникания» газа через пористую мембрану — коэффициент проницаемости  $\Lambda$ :

$$\Lambda \approx q \frac{\delta_m}{\Delta p} \frac{1}{S}, \quad (1.7)$$

где  $q$  — массовый (объемный) расход разделяемой смеси;  $\delta_m$  — толщина мембраны;  $\Delta p$  — перепад парциальных давлений компонента над мембраной;  $S$  — площадь поверхности мембраны.

Для оценочного расчета простейших одноступенчатых аппаратов с пористыми мембранами используют систему алгебраических уравнений материального баланса. Например, для разделения бинарной смеси газов на полимерной мембране эта система (см. рис. 1.3) имеет вид

$$\begin{aligned}Vy_V &= \Lambda_1 S(p_H \bar{x} - p_{др} y_V); \\V(1 - y_V) &= \Lambda_2 S[p_H(1 - \bar{x}) - p_{др}(1 - y_V)]; \\(V/F) &= \theta = \text{const},\end{aligned}\tag{1.8}$$

где  $\Lambda_1$  и  $\Lambda_2$  — коэффициенты проницаемости компонентов (см. уравнение (1.7));  $S$  — площадь поверхности мембраны;  $V$  — объем смеси газов;  $y_V$  — молярная доля компонента;  $p_H, p_{др}$  — давление газовой смеси в напорном и дренажном канале соответственно;  $\bar{x}$  — средняя концентрация компонента в напорном канале;  $\theta$  — степень извлечения компонента.

Для решения системы (1.8) относительно  $y_V$  необходимо задать значение величины  $\theta$  и распределение объемной доли более проникающего компонента (БПК) по длине мембраны в напорном и дренажном каналах, которое, в свою очередь, зависит от скорости потоков в напорном и дренажном каналах.

Ориентировочные значения коэффициентов проницаемости  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CO_2$  в пористой мембране Nuclepore представлены в [37, табл. 2.3];  $SO_2$  в полимерных пористых мембранах — в [37, табл. 3.1];  $CO_2$ ,  $CH_4$  и  $C_3H_8$  в полимерных пористых мембранах — в [37, табл. 3.3].

Для получения чистого целевого компонента (пермеата или ретанга) используют многоступенчатые установки, состоящие из последовательно расположенных аппаратов. Для повышения эффективности многоступенчатых установок применяют циркуляцию потоков между аппаратами установки. Схемы таких установок и методы расчета приведены в [1, 5].

### *Непористые материалы (кварц и металлические пленки)*

**Проницаемость газов в кварце и стекле.** Известно, что через стенки сосудов из стекла и кварца проникают He,  $H_2$  и некоторые другие газы. Заметная проницаемость этих газов наблю-

дается лишь при значительных температурах. Механизм проникновения газов через кварц и стекло по Р. Бэрреру [22] может быть объяснен присутствием в кварцевом стекле двух типов активированной диффузии:

- чувствительная к структуре диффузия вдоль дефектов и трещин молекулярных размеров;
- нечувствительная к структуре диффузия сквозь анионную решетку самого стекла, соответствующая процессу растворения; характерна для гелия, водорода и неона.

Следует отметить интересный факт, что проницаемость He через кварц превышает проницаемость других газов на 2–3 порядка и более. Перспективно использовать кварцевые мембраны для решения инженерных задач выделения He из газовых смесей. Расход газов через кварцевые мембраны (проницаемость) может быть аппроксимирован уравнением

$$q \approx \Lambda \frac{S \Delta p}{\delta_m}, \quad (1.9)$$

$$\Lambda \approx \Lambda_0 \exp[-E / (RT)], \quad (1.10)$$

где  $\Lambda_0$  — коэффициент проницаемости при температуре  $T_0$ ;  $E$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Значения коэффициента проницаемости He в кварце в зависимости от температуры  $\Lambda(T)$  представлены в [38, с. 434].

Коэффициент проницаемости можно определять [22, 38] по соотношению

$$\lg \Lambda \approx A - \frac{B}{T}, \quad (1.11)$$

где  $A$ ,  $B$  — константы, значения которых для определения коэффициентов проницаемости He, Ne и N<sub>2</sub> в кварце приведены в [38, с. 436].

Уравнение (1.9) справедливо также для диффузии газов через кремний, алюмосиликаты и другие материалы.

**Проницаемость газов в металлах.** Диффузия газов в металле происходит в виде движения атомов (или протонов) по междоузлиям решетки. При диффузии газов через металлическую

мембрану используют термин «проницаемость», а не «поток газа». Измерение количества вещества часто выполняют в единицах, используемых в вакуумной технике: мм рт. ст. · дм<sup>3</sup> или атм · см<sup>3</sup> при температуре  $t = 0$  °С.

При оценке проницаемости газов, особенно двухатомных (Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, СО и др.), через металлические пленки хорошее приближение дает уравнение

$$q \approx \Lambda_{\text{мет}} \frac{S}{\delta_{\text{м}}} \left( \sqrt{p_{\text{н}}} - \sqrt{p_{\text{др}}} \right), \quad (1.12)$$

где  $\Lambda_{\text{мет}}$  — коэффициент проницаемости для рассматриваемой системы «газ — металл»,  $\frac{\text{нсм}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot (\text{атм})^{1/2}}$ ;  $S$  — площадь поверхности мембраны, см<sup>2</sup>;  $p_{\text{н}}$ ,  $p_{\text{др}}$  — давление в напорных и дренажных каналах соответственно, атм;  $\delta_{\text{м}}$  — толщина мембраны, см.

Графики зависимости коэффициентов проницаемости Н<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и О<sub>2</sub> в различных металлах от температуры представлены в [31, фиг. 3.21].

При рассмотрении процесса диффузии газов через плоские металлические пленки, принимая  $\sqrt{p_{\text{др}}} \approx 0$ , имеем

$$q \approx \Lambda_{\text{мет}} \frac{S}{\delta_{\text{м}}} \sqrt{p_{\text{н}}}.$$

Зависимость проницаемости от температуры отражена в уравнении Ричардсона [38, 74]

$$q \approx q_0 \sqrt{T} \exp[E_0 / (RT)], \quad (1.13)$$

где  $q_0$  — постоянная величина для рассматриваемой системы «газ — металл»;  $E_0$  — теплота диффузии, кал/моль.

Хорошее приближение и удобное для практических расчетов проницаемости газов в металле дает уравнение Смителлса

$$\bar{q}_{\text{уд}} \approx k_0 \frac{1}{\delta_{\text{м}}} \sqrt{p_{\text{н}}} \exp[-E_0 / (RT)], \quad (1.14)$$

где  $\bar{q}_{\text{уд}}$  — удельная проницаемость металлической пленки (мембраны) при температуре  $t = 0^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм (760 мм рт. ст.),

$$(\text{мторр} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{мм}) / (\text{см}^2 \cdot \text{мин}); \quad k_0 \text{ — константа, } k_0 = D \left[ \frac{(V_{\text{г}})_0}{\sqrt{p_{\text{н}}}} \right]_{x=0}$$

( $D$  — коэффициент диффузии газа в металле,  $\text{нсм}^3 / (\text{см} \cdot \text{мин})$ );  $(V_{\text{г}})_0$  — объем газа в единице объема металла у поверхностей, граничащих с газом, при высоком давлении,  $(\text{нсм}^3)_{\text{г}} / (\text{см}^3)_{\text{мет}}$ ).

Экспериментальные значения констант  $E_0$  и  $k_0$  для ряда систем «газ — металл» приведены в монографии [38, 74]. Например, для системы « $\text{H}_2$  — Pd» согласно [38]

$$E_0 \approx 9,148H, \quad (1.15)$$

где  $H$  — константа,  $H \approx 2318$ .

В работе [38] даны значения  $\bar{q}_{\text{уд}}$  в интервале 0,1...100 (мторр  $\times$   $\text{дм}^3 \cdot \text{мм}) / (\text{см}^2 \cdot \text{мин})$  при температуре  $t = 0^\circ\text{C}$ , по которым несложно определить константу  $k_0$ .

Уравнения (1.12), (1.14) справедливы при сравнительно высоких значениях давления. При давлении ниже атмосферного скорость диффузии падает. Это происходит вследствие предшествующей адсорбции проникающего компонента на поверхности металлической пленки (мембраны). Для введения поправки, учитывающей долю поверхности, покрытую адсорбированным газом, удобно использовать уравнение Лэнгмюра

$$\theta_s = \frac{a}{a_m} = \frac{c(T)p_{\text{н}}}{1 + c(T)p_{\text{н}}}, \quad (1.16)$$

где  $a$  — адсорбция компонента при заданных значениях температуры и давлении, моль/г;  $a_m$  — предельная адсорбция компонента при образовании монослоя на поверхности мембраны при заданной выше температуре, моль/г;  $c(T)$  — константа.

Константа  $c(T)$  может быть аппроксимирована уравнением

$$c(T) \approx c_0(T_0) \exp\left[-\left(E_{0\text{адс}} / (RT)\right)\right], \quad (1.17)$$

где  $E_{0\text{адс}}$  — теплота адсорбции, кал/моль.

Тогда уравнение (1.14) принимает вид

$$\bar{q}_{\text{уд}} \approx \theta_s k_0 \frac{1}{\delta} \sqrt{p_{\text{н}}} \exp\left[-E_0 / (RT)\right]. \quad (1.18)$$

Свойство значительно более высокой проницаемости водорода через палладий по сравнению с другими газами используется как для введения чистого водорода в вакуумные системы, так и для очистки газовых смесей от водорода.

Посторонние атомы, присутствующие в металле, в виде загрязнений или составных частей сплава оказывают влияние на проницаемость атомов газа через решетку. На практике для изготовления мембран для аппаратов удаления водорода из газовых смесей используют сплавы на основе палладия, например, сплав В1 с добавками Ag (~15,0 %), Au (~2,0 %), Pt (~0,75 %), Ru (~0,70 %) и Al (~0,20 %), механические свойства некоторых палладиевых сплавов представлены в монографии [37, табл. 3.12]; допустимые значения рабочих температур этих сплавов — в работе [59].

Для расчета проточной части аппарата при известной проницаемости водорода через мембрану необходимо определить коэффициент внешней массоотдачи водорода  $\beta_g$  от ядра потока к поверхностному слою мембраны. Коэффициент  $\beta_g$  определяют по критериальному уравнению:

при ламинарном режиме

$$\text{Nu}_d \approx 0,33 \text{Re}^{0,5} \text{Pr}_d^{0,33}; \quad (1.19)$$

при турбулентном режиме

$$\text{Nu}_d \approx 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}_d^{0,33}, \quad (1.20)$$

где  $\text{Nu}_d$  — диффузионное число Нуссельта,  $\text{Nu}_d = (\beta_g d_3 / D_{\text{H}_2-m})$  ( $d_3$  — эквивалентный размер;  $D_{\text{H}_2-m}$  — коэффи-

циент взаимной молекулярной диффузии);  $Re$  — число Рейнольдса;  $Pr_d$  — диффузионное число Прандтля,  $Pr_d = \nu / D_{H_2-m}$  ( $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости).

Значение коэффициента  $\beta_g$  при этом должно быть достаточным для обновления диффундирующего водорода на поверхности мембраны:

$$q_0 \leq \beta_g (x_y - x_s) S, \quad (1.21)$$

где  $x_y, x_s$  — концентрация водорода в ядре потока и на поверхности мембраны соответственно.

### *Твердоэлектролитные мембраны*

В последние годы в технологии разделения газовых смесей и системах газового анализа используют твердоэлектролитные мембраны — материалы, обладающие кислород-ионной проводимостью. В этих материалах массоперенос (передвижение ионов кислорода) через кристаллическую мембрану обеспечивает совокупность собственных и примесных дефектов в кристаллах. Переход кислорода в ионную форму осуществляется путем нагрева мембраны твердоэлектролитной ячейки (ТЭЯ) до температуры 650...750 °С. Основы теории массопереноса через твердоэлектролитные мембраны изложены в [1, 3, 82], характеристика материалов, используемых для изготовления твердоэлектролитных мембран, — в работе [23].

При изготовлении ячеек ТЭЯ на поверхность твердоэлектролитных мембран напыляют металлические электроды. В качестве материала для электродов, как правило, используют платину, что ограничивает область применения ТЭЯ по экономическим соображениям.

Твердоэлектролитные ячейки могут быть использованы как дозаторы кислорода. При этом происходит его самопроизвольный перенос из зоны с более высоким парциальным давлением кислорода в зону с более низким давлением. Также их применяют для переноса кислорода из зоны с низким парциальным давлением кислорода в зону с более высоким давлением — в этом случае

необходимо поменять полярность на электродах мембраны (подаваемое электрическое напряжение должно обеспечивать заданный ток ионов кислорода через мембрану).

Количество кислорода  $m$ , прошедшего через мембрану ТЭЯ, определяется законами Фарадея:

$$m = Kr = K \int_0^{\tau} I_{\text{яч}} dt, \quad (1.22)$$

$$K = \frac{1}{F_{\Phi}} \left( \frac{A}{z} \right), \quad (1.23)$$

где  $K$  — электрохимический эквивалент;  $r$  — заряд ионов кислорода, прошедших через мембрану;  $I$  — сила тока, протекающего через мембрану;  $\tau$  — время;  $F_{\Phi}$  — число Фарадея;  $A$  — атомная масса;  $z$  — валентность кислорода.

Решающим фактором при выборе материала мембраны ТЭЯ служит значение ее кислород-ионной проводимости при максимально допустимых рабочих температурах.

Для инженерных расчетов аппаратов с ТЭЯ удобно использовать выражения

$$g = \frac{1}{F_{\Phi}} \left( \frac{A}{z} \right) I; \quad (1.24)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp(4F_{\Phi} \Delta U / RT), \quad (1.25)$$

где  $g$  — молярный расход кислорода, переносимого через мембрану, моль/с;  $p_1, p_2$  — парциальное давление кислорода перед мембраной и после мембраны соответственно;  $\Delta U$  — напряжение на электродах мембраны, В;  $I$  — сила тока, А;  $F_{\Phi} = 96\,500$  Кл/моль.

Минимально необходимая работа для переноса 1 моля кислорода:

$$l_{\text{уд}} = \frac{I_{\text{яч}} \Delta U_{\text{яч}}}{g}. \quad (1.26)$$

Минимально необходимая площадь удельной поверхности электродов  $S_{уд}$ , см<sup>2</sup>/моль, отнесенная к единице диффундирующего кислорода через твердоэлектролитную мембрану:

$$S_{уд} \approx 2F_{\Phi} [\rho_{уд}(T)\delta_m] \frac{I}{\Delta U(A/z)}, \quad (1.27)$$

где  $\rho_{уд}(T)$  — удельная электрическая проводимость (кислород-ионная проводимость) материала мембраны, Ом·мм/см<sup>2</sup>.

## 1.2. Примеры расчета диффузионных и мембранных аппаратов

**Задача 1.2.1.** Рассчитать газодинамический затвор для предотвращения попадания кислорода из атмосферного воздуха в зону реактора (рис. 1.1, а).

I. Определить геометрические размеры и равновесное распределение компонентов газовой фазы газодинамического затвора.

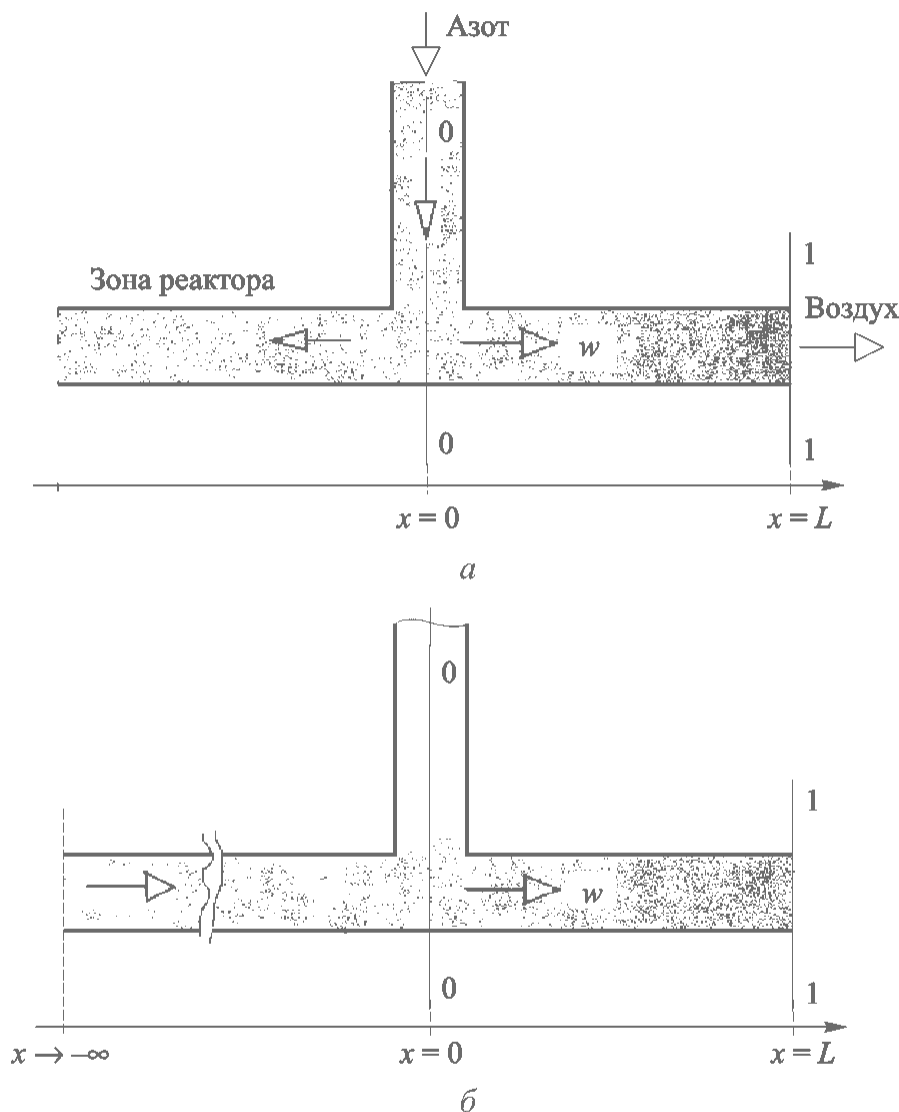
II. Определить скорость изменения концентрации компонентов газовой фазы по длине газодинамического затвора.

*Допущения.* В качестве газа-вытеснителя используют высокочистый азот (остаточное содержание кислорода  $c_{\min} = 0$ ), который подают в затвор в сечении 0–0. Одна часть азота поступает в зону реактора, а другая выходит в атмосферу (сечение 1–1). Давление азота составляет 1 ата, температура — 300 К, скорость движения в зоне между сечениями 0–0 и 1–1 —  $w$  (см/с).

I. 1. Для решения задачи схему затвора (см. рис. 1.1, а) представим в виде, показанном на рис. 1.1, б.

2. Будем считать, что в сечении 1–1 ( $x = L$ ), на конце газодинамического затвора, через который нейтральный газ выходит в атмосферу, объемное содержание кислорода всегда равно  $c(x = L) = 0,21 = c_0$ . Будем также считать, что в сечении, бесконечно удаленном от сечения 1–1, содержание кислорода равно нулю:  $c(x \rightarrow -\infty) = 0$ . При этом будем искать функцию  $c(x)$ , а конкретно, ее значение в точке  $x = 0$ , т. е. будем определять по заданному значению минимально допустимого содержания кис-

лорода  $c_{\min}(x=0)$  необходимую длину  $L$  газодинамического затвора при заданных значениях скорости нейтрального газа ( $w$ ) и диаметре ( $d_{\text{тр}}$ ) трубки газодинамического затвора.



**Рис. 1.1.** Схема газодинамического затвора (а) и его расчетная схема (б)

3. Используя закон Фика (1.1), несложно составить уравнение материального баланса для стационарного режима с установившимся распределением содержания кислорода по длине затвора. Уравнение состоит из двух членов, учитывающих диффузионный поток кислорода из атмосферного воздуха и поток азота, который выносит кислород обратно в атмосферу.

При постоянном значении коэффициента диффузии для рассматриваемой задачи уравнение материального баланса имеет вид

$$w \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) - D_{\text{N}_2\text{-O}_2} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = 0, \quad (1.28)$$

где  $w$  — линейная скорость высокочистого азота, см/с;  $c$  — объемная доля кислорода, см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>;  $x$  — координата (текущая длина затвора), см;  $D_{\text{N}_2\text{-O}_2}$  — коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с.

Решение линейного дифференциального уравнения имеет вид

$$c(x) = A_1 + A_2 \exp \left( \frac{w}{D_{\text{N}_2\text{-O}_2}} x \right). \quad (1.29)$$

Граничные условия для данного случая:

$$c(x) = c_0 = 0,21 = \text{const} \text{ при } x = L;$$

$$c(x) = 0 = \text{const} \text{ при } x \rightarrow -\infty.$$

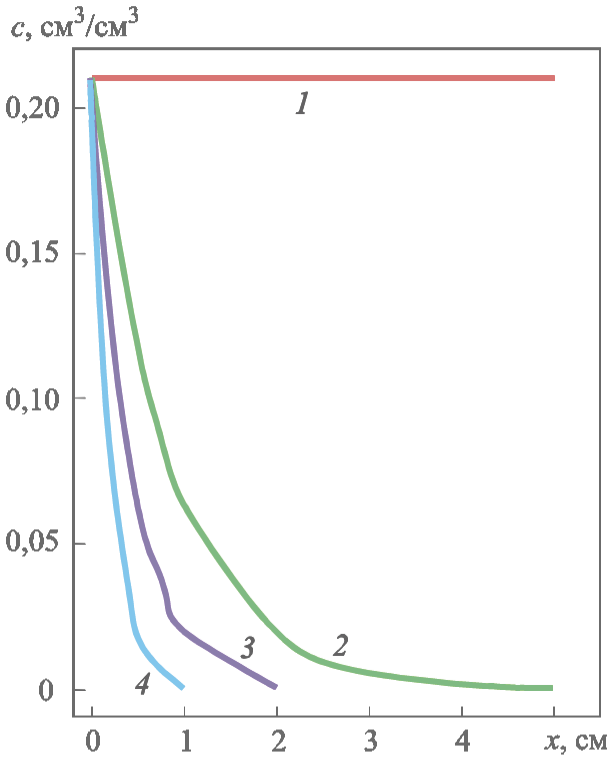
При данных граничных условиях решение уравнения (1.28) примет вид

$$c(x) = c_0 \exp \left( \frac{w}{D_{\text{N}_2\text{-O}_2}} (x - L) \right). \quad (1.30)$$

4. Учитывая возможные реальные параметры газодинамического затвора, примем пределы изменения линейной скорости 0...2 см/с.

5. Результаты расчета распределения объемной доли кислорода по длине затвора для случая равновесной диффузии кислорода представлены в графической форме при  $T_0 = 300$  К на рис. 1.2. Определение коэффициента диффузии кислорода в азоте, входящего в уравнение (1.28), выполнено по уравнению (1.2) при  $D_{\text{N}_2\text{-O}_2} = 0,21$  см<sup>2</sup>/с.

П. 1. Уравнение материального баланса для нестационарного распределения концентрации кислорода в газодинамическом затворе было рассмотрено в работах [61, 76].



**Рис. 1.2.** Результаты расчета равновесного распределения содержания кислорода  $c$  по длине газодинамического затвора  $x$ , при скорости  $w$ ,  $\text{см}/\text{с}$ :  
 1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,50;  
 4 — 1,0

Уравнение материального баланса для рассматриваемой задачи имеет вид

$$-w \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) + D_{\text{N}_2\text{-O}_2} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial \tau}, \quad (1.31)$$

где  $\tau$  — текущее время, остальные обозначения соответствуют ранее принятым в уравнении (1.28).

2. Начальное и граничные условия для данного случая:

$$c(x, \tau) = c_0 = \text{const} \quad (\text{начальное условие}) \quad \text{при } \tau = 0;$$

$$c(x, \tau) = c_{\min} = \text{const} \quad (\text{граничное условие}) \quad \text{при } x = 0;$$

$$c(x, \tau) = c_0 = \text{const} \quad (\text{граничное условие}) \quad \text{при } x = L.$$

В работах [61, 76] при заданных граничных условиях было получено асимптотическое решение уравнения (1.31) путем замены переменной  $c(x, \tau) = c_1(x, \tau) \exp(ax - b\tau)$  и приведением исходного уравнения к виду (1.4) при постоянном значении  $D_{\text{N}_2\text{-O}_2}$ :

$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} = D_{N_2-O_2} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}. \quad (1.32)$$

3. В данном случае решение задачи выполнено численным методом.

4. Начальные и граничные условия для численного решения уравнения (1.31):

$$c(x, \tau) = c_0 = \text{const}, c_{\max} = c_0 = 0,21 \text{ при } \tau = 0;$$

$$c(x, \tau) = c_{\min} = \text{const}, c_{\min} = 1 \cdot 10^{-7} = 0,1 \text{ ppm}^* \text{ при } x = 0;$$

$$c(x, \tau) = c_0 = \text{const}, c_0 = 0,21 \text{ при } x = L.$$

Начальные и граничные условия для уравнения (1.31) отражают следующую ситуацию. В начальный момент времени ( $\tau = 0$ ) весь объем газодинамического затвора заполнен воздухом с объемной долей кислорода  $c_0 = 0,21$ . При  $\tau > 0$  идет продувка затвора азотом с остаточной объемной долей кислорода  $c_{\min} = 0,10 \text{ ppm}$  и линейной скоростью  $w$ . Объемная доля кислорода в сечении  $0-0$  (см. рис. 1.1, б) скачкообразно падает от  $c_0$  до  $c_{\min}$ . В газодинамическом затворе по его длине (координата  $x$ ) начинает устанавливаться новое распределение объемной доли кислорода, которое будет стремиться к равновесному состоянию (см. рис. 1.2).

*Единственное противоречие принятых начального и граничных условий в схеме затвора, изображенной на рис. 1.1, — наличие зоны с отрицательным значением координаты  $x$ . В этом случае при  $x \rightarrow -\infty$  нарушается однозначность функции  $c(x, \tau)$ , поэтому будем рассматривать только правую часть затвора:  $0 \leq x \leq L$ , считая, что его левая часть ( $x < 0$ ) при  $\tau = 0$  заполняется азотом с объемной долей кислорода  $c_{\min}$ . В этом случае функция  $c(x, \tau)$  на участке  $0 \leq x \leq L$  будет однозначной и дифференцируемой. Такое дополнительное упрощение расчетной модели затвора вполне оправдано, поскольку равновесное распределение кислорода от  $c_0 = c_{\max}$  до  $c_{\min}$  даже при весьма малых скоростях нейтрального газа (азота) достигается на незначительной длине (см. рис. 1.2).*

\*  $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$  (одна миллионная часть).

5. Решение данной задачи можно выполнить методом Эйлера, суть которого заключается в том, чтобы разбить область исследуемых параметров ( $x, \tau$ ) на сетку и составить разностные уравнения. Основным недостатком метода (кроме того, что он может оказаться недостаточно точным) состоит в возможной несходимости итераций при определенных соотношениях шагов по времени и пространственной координате. С учетом результата расчета равновесного распределения объемной доли кислорода в затворе (см. рис. 1.2) выбираем значения шага по времени ( $\Delta\tau$ ) и число шагов ( $k$ ):  $\Delta\tau=0,02$  с и  $K = 30$  ( $k = 1, 2, \dots, K$ ); при  $\tau = 0$  соответственно  $k = 0$ .

Выбор числа ячеек и шага по пространственной координате выполняется согласно уравнению  $M(\Delta x) = L$ ,  $m = 1, 2, \dots, M$  и условию сходимости:

$$2D_{N_2-O_2} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} < 1. \quad (1.33)$$

Уравнение (1.33) следует из (1.31), а также из следующих уравнений:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c_{(k+1),m} - c_{(k-1),m}}{2\Delta x}; \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{c_{(k+1),m} + c_{(k-1),m} - 2c_{k,m}}{(\Delta x)^2}; \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} \approx \frac{c_{k,(m+1)} - c_{k,m}}{\Delta\tau}. \quad (1.36)$$

При температуре  $T = 300$  К и давлении 0,1 МПа значение шага  $\Delta x > \sqrt{2D_{N_2-O_2} \Delta\tau}$ . Учитывая значение коэффициента диффузии ( $D_{N_2-O_2} \approx 0,21$  см<sup>2</sup>/с), принимаем  $\Delta x = 0,15$  см.

Функция для вычисления объемной доли кислорода в ячейках сетки в момент времени  $\tau_{k+1}$  имеет вид

$$\begin{aligned}
c_{(k+1),m} \approx & \left( 1 - 2D_{N_2-O_2} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} \right) c_{k,m} + \\
& + \left( D_{N_2-O_2} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} + \frac{w}{2} \frac{\Delta\tau}{\Delta x} \right) c_{(k-1),m} + \\
& + \left( D_{N_2-O_2} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} - \frac{w}{2} \frac{\Delta\tau}{\Delta x} \right) c_{(k+1),m}.
\end{aligned} \tag{1.37}$$

Начальное распределение объемной доли кислорода в пространстве газодинамического затвора  $c(x, \tau = 0) \approx c_{1,m} = c_0 = c_{\max} = \text{const} = 0,21$  при  $1 \leq m \leq M$ . В момент времени  $\tau = 0$  происходит скачкообразное изменение объемной доли кислорода на границе первой ячейки пространственной координаты ( $m = 1$  в точке  $x = 0$ ) от  $c_{\max}$  до  $c_{\min}$ . Данное условие имеет следующий аналитический вид:  $c_{k,0} = c_{\min} = \text{const}$ ,  $k = 1, 2, \dots, K$ .

Используя уравнение (1.37), несложно получить распределение объемной доли кислорода в газодинамическом затворе по координате  $x$  в зависимости от времени  $\tau = k(\Delta\tau)$ .

**Задача 1.2.2.** Рассчитать мембранный аппарат для разделения воздуха на полимерной мембране.

I. Определить содержание кислорода в конечном продукте (обогащенный кислородом воздух) при разделении воздуха на полимерной мембране с фактором разделения  $\alpha \approx 2,2$ .

II. Определить степень извлечения кислорода, удельные энергозатраты на единицу получаемого продукта, степень термодинамического совершенства. Расчет выполнить для двух вариантов работы аппарата:

1) полное перемешивание компонентов в напорном и дренажном каналах;

2) содержание кислорода в напорном канале равно среднему арифметическому молярных долей на входе и выходе из напорного канала.

*Допущения.* Давление в дренажном канале  $p_{др} = 0,12$  МПа. Перепад давлений между напорным и дренажным каналами находится в интервале  $\Delta p = 0,3 \dots 1,5$  МПа. Воздух будем считать

бинарной смесью азота и кислорода. Компоненты газовой смеси не оказывают взаимного влияния на проницаемость.

1. По заданному значению фактора разделения  $\alpha \approx 2,2$   $\left[ \alpha = \frac{\Lambda_{O_2}}{\Lambda_{N_2}}, \alpha > 1 \right]$  определяем, что продуктовым потоком будет пермеат, т. е. поток, выходящий из дренажного канала.

2. Схема мембранного аппарата для разделения воздуха показана на рис. 1.3.

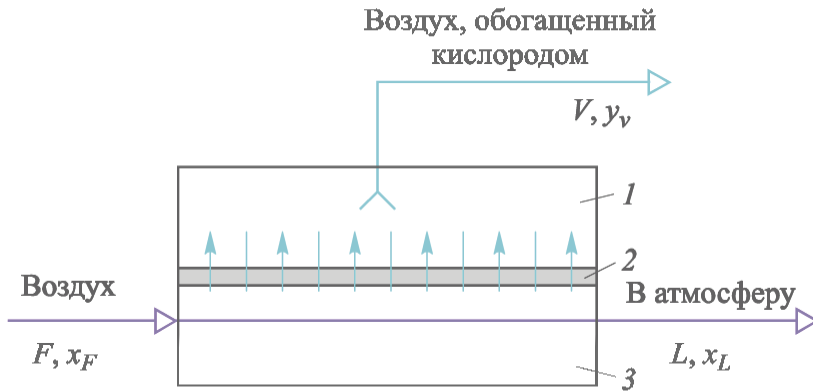


Рис. 1.3. Схема мембранного аппарата:

1 — дренажный канал; 2 — проницаемая мембрана; 3 — напорный канал

3. Определяем содержание кислорода в продуктивном потоке по зависимостям от  $\alpha$  и  $p_{др}$  при различных значениях  $\Delta p$  и  $\theta$  и полном перемешивании компонентов из системы уравнений (1.8), получая после несложных алгебраических преобразований:

$$\theta = V / F; \quad (1.38)$$

$$x_F \equiv 0,21 = \theta y_V + (1 - \theta)x_L; \quad (1.39)$$

$$\frac{y_V}{1 - y_V} = \alpha \frac{\bar{x} - y_V \frac{p_{др}}{p_{др} + \Delta p}}{(1 - \bar{x}) - (1 - y_V) \frac{p_{др}}{p_{др} + \Delta p}}, \quad (1.40)$$

где  $\bar{x}$  — среднее значение объемной доли кислорода в напорном канале,  $\bar{x} \equiv x_L = \text{const}$  (допущение определения идеального перемешивания),  $y_V \approx \text{const}$ .

Уравнение (1.40) получено делением уравнений проницаемости через мембрану кислорода и азота (1.7), (1.8). Решение уравнений (1.38), (1.40) относительно  $y_V$  имеет вид

$$(y_V)^2 - \frac{1}{(\pi + \gamma)} \left[ \pi + \left( \frac{x_F}{1 - \theta} \right) + \frac{\alpha \gamma}{(\alpha - 1)} + \frac{1}{(\alpha - 1)} \right] y_V + \frac{\alpha x_F}{(1 - \theta)(\pi + \gamma)(\alpha - 1)} = 0, \quad (1.41)$$

где  $\pi = \frac{P_{др}}{P_{др} + \Delta p}$ ;  $\gamma = \frac{\theta}{1 - \theta}$ .

Принятые значения  $\theta$  и  $\Delta p$  представлены в табл. 1.1; вычисленные значения функции  $y_V = y_V(\Delta p)_\theta$  ( $\theta = \text{const}$ ) для восьми значений  $\theta$  приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.1

Задаваемые параметры  $\theta$  и  $\Delta p$  для расчета величин  $y_V$  и  $\bar{x}$

№ п/п	$\theta$	$\Delta p$ , МПа						
		1	2	3	4	5	6	7
1	0,02	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
2	0,05	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
3	0,10	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
4	0,15	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
5	0,25	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
6	0,40	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
7	0,50	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
8	0,60	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
9	0,75	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5

График зависимости  $y_V = y_V(\theta)_{\Delta p}$  показан на рис. 1.4.

Таблица 1.2

**Результаты расчета значений функции  $y_V = y_V(\Delta p)_\theta$   
(идеальное перемешивание компонентов  
в напорном и дренажном каналах)**

№ п/п	$\theta$	$y_V$ , МОЛЬ/МОЛЬ						
		$\Delta p = 0,3$	$\Delta p = 0,5$	$\Delta p = 0,6$	$\Delta p = 0,8$	$\Delta p = 1,0$	$\Delta p = 1,2$	$\Delta p = 1,5$
1	0,01	0,3091	0,3265	0,3318	0,3391	0,3439	0,3479	0,3489
2	0,02	0,3078	0,3249	0,3301	0,3373	0,3405	0,3454	0,3489
3	0,05	0,3038	0,3202	0,3252	0,3320	0,3365	0,3397	0,3430
4	0,10	0,2975	0,3125	0,3171	0,3234	0,3275	0,3305	0,3335
5	0,15	0,2913	0,3051	0,3093	0,3151	0,3188	0,3215	0,3243
6	0,25	0,2794	0,2909	0,2943	0,2991	0,3022	0,3044	0,3067
7	0,40	0,2629	0,2712	0,2737	0,2772	0,2794	0,2810	0,2826
8	0,50	0,2527	0,2592	0,2611	0,2638	0,2655	0,2668	0,2680
$x_L$ , МОЛЬ/МОЛЬ								
1	0,01	0,2090	0,2088	0,2088	0,2087	0,2086	0,2086	0,2086
2	0,02	0,2080	0,2077	0,2075	0,2074	0,2073	0,2072	0,2072
3	0,05	0,2051	0,2042	0,2039	0,2036	0,2033	0,2032	0,2030
4	0,10	0,2003	0,1986	0,1981	0,1974	0,1969	0,1966	0,1963
5	0,15	0,1957	0,1932	0,1925	0,1915	0,1908	0,1903	0,1898
6	0,25	0,1869	0,1830	0,1819	0,1803	0,1793	0,1785	0,1778
7	0,40	0,1747	0,1692	0,1675	0,1652	0,1637	0,1627	0,1616
8	0,50	0,1673	0,1608	0,1589	0,1562	0,1545	0,1532	0,1520

4. Определяем степень извлечения кислорода по соотношениям

$$\varphi_\theta = \frac{V_{y_V}}{F x_F} = \theta \frac{y_V(\pi)_\theta}{x_F}; \quad (1.42)$$

$$\varphi_\pi = \frac{V_{y_V}}{F x_F} = \theta \frac{y_V(\theta)_\pi}{x_F}, \quad (1.43)$$

где  $\varphi_\theta$  — степень извлечения кислорода при  $\theta = \text{const}$ ,  $\varphi_\theta = \varphi(\pi)$ ;  
 $\varphi_\pi$  — степень извлечения кислорода при  $\pi = \text{const}$ ,  $\varphi_\pi = \varphi(\theta)$ .

Результаты расчета степени извлечения кислорода представлены в виде зависимости  $\varphi_\theta = \varphi(\Delta p)_\theta$ , которую легко получить используя (1.41). Эта зависимость показана на рис. 1.5.

**Рис. 1.4.** Содержание кислорода в пермеате при идеальном перемешивании компонентов в напорном и дренажном каналах при различной степени извлечения пермеата  $\theta$  ( $\bar{x} \equiv x_L$ ,

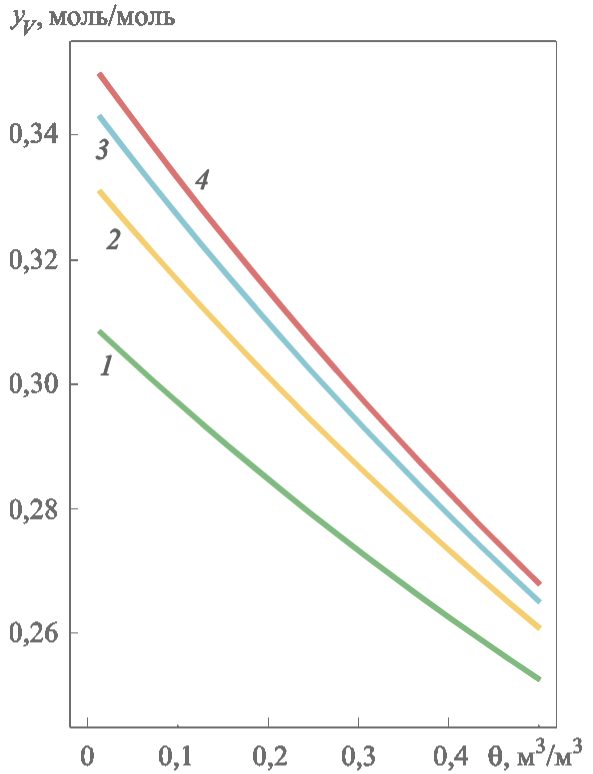
$$y_V \approx \text{const}, \alpha = 2, 2):$$

1 —  $\pi = 0,2857$  ( $\Delta p = 0,3 \text{ МПа}$ );

2 —  $\pi = 0,1667$  ( $\Delta p = 0,6 \text{ МПа}$ );

3 —  $\pi = 0,1071$  ( $\Delta p = 1,0 \text{ МПа}$ );

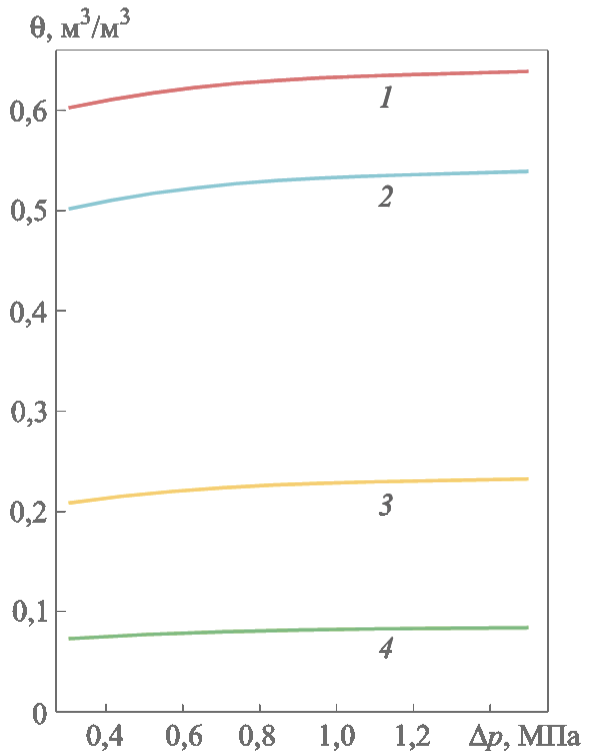
4 —  $\pi = 0,0741$  ( $\Delta p = 1,5 \text{ МПа}$ )



**Рис. 1.5.** Зависимость степени извлечения кислорода  $\theta$  при идеальном перемешивании компонентов в напорном и дренажном каналах при различном перепаде давления ( $\alpha = 2, 2$ ):

1 — 0,50; 2 — 0,40; 3 — 0,15;

4 — 0,05

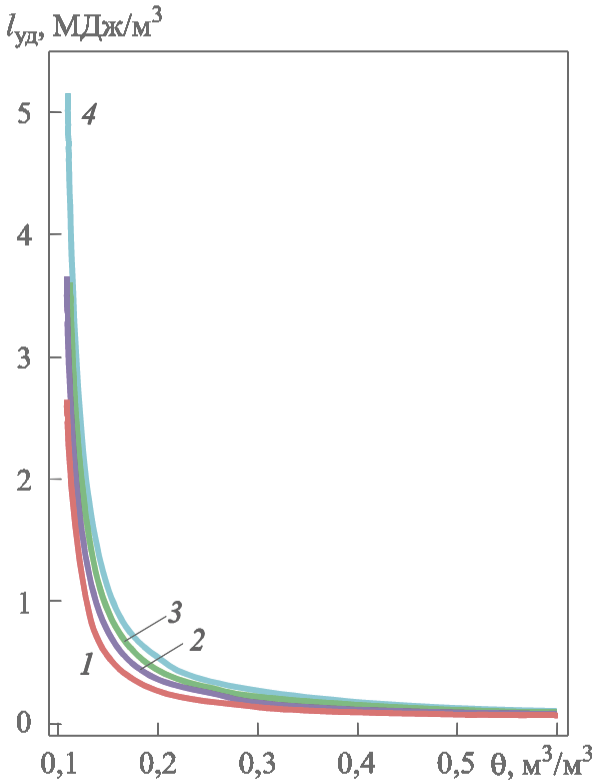


5. Определяем удельную работу разделения на  $1 \text{ м}^3$  получаемого продукта по уравнению

$$l_{\text{уд}} = \frac{1}{22,4\theta} \left[ \frac{RT \ln \left[ \frac{p_{\text{др}} + \Delta p}{p_{\text{о.с}}} \right]}{\eta_{\text{из}}} \right], \quad (1.44)$$

где  $p_{\text{о.с}}$  — давление окружающей среды;  $\eta_{\text{из}}$  — КПД работы сжатия изотермического компрессора.

Результаты расчета  $l_{\text{уд}}$  в зависимости от  $\theta$  для различных значений  $\Delta p$  представлены на рис. 1.6 и в зависимости от  $y_V$  для различных значений  $\Delta p$  показаны на рис. 1.7.



**Рис. 1.6.** Удельная работа разделения на 1 м<sup>3</sup> пермеата при идеальном перемешивании компонентов смеси в напорном и дренажном каналах ( $\alpha=2, 2$ ):

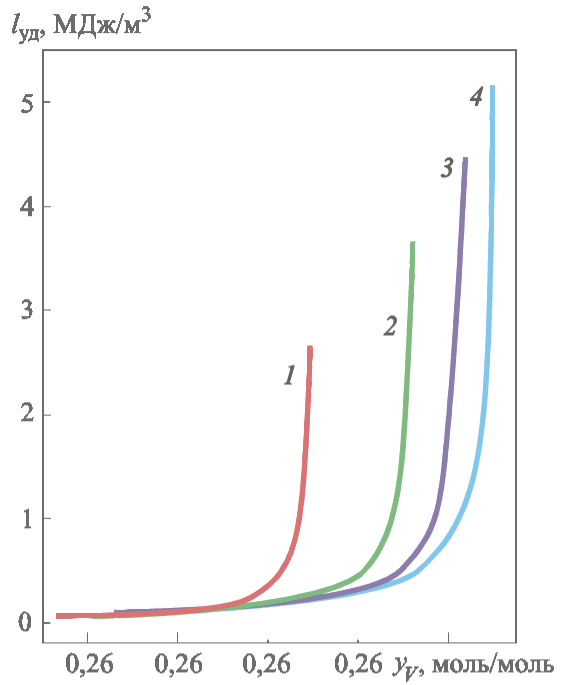
- 1 —  $\pi=0,2857$  ( $\Delta p=0,3$  МПа);
- 2 —  $\pi=0,1667$  ( $\Delta p=0,6$  МПа);
- 3 —  $\pi=0,1071$  ( $\Delta p=1,0$  МПа);
- 4 —  $\pi=0,0741$  ( $\Delta p=1,5$  МПа)

6. Определяем степень термодинамического совершенства процесса  $\eta_t$ :

$$\eta_t = l_{\text{min}} / l_{\text{д}}; \quad (1.45)$$

$$l_{\text{min}} \approx RT \left[ x_L \ln \left[ \frac{x_L (p_{\text{др}} + \Delta p)}{x_F p_{\text{о.с}}} \right] + (1 - x_L) \ln \left[ \frac{(1 - x_L) (p_{\text{др}} + \Delta p)}{(1 - x_F) p_{\text{о.с}}} \right] \right]. \quad (1.46)$$

**Рис. 1.7.** Зависимость удельной работы разделения  $l_{уд}$  от молярной доли кислорода в пермеате  $y_V$  при идеальном перемешивании компонентов смеси в напорном и дренажном каналах ( $\alpha = 2, 2$ ):  
 1 —  $\pi = 0,2857$  ( $\Delta p = 0,3$  МПа);  
 2 —  $\pi = 0,1667$  ( $\Delta p = 0,6$  МПа);  
 3 —  $\pi = 0,1071$  ( $\Delta p = 1,0$  МПа);  
 4 —  $\pi = 0,0741$  ( $\Delta p = 1,5$  МПа)

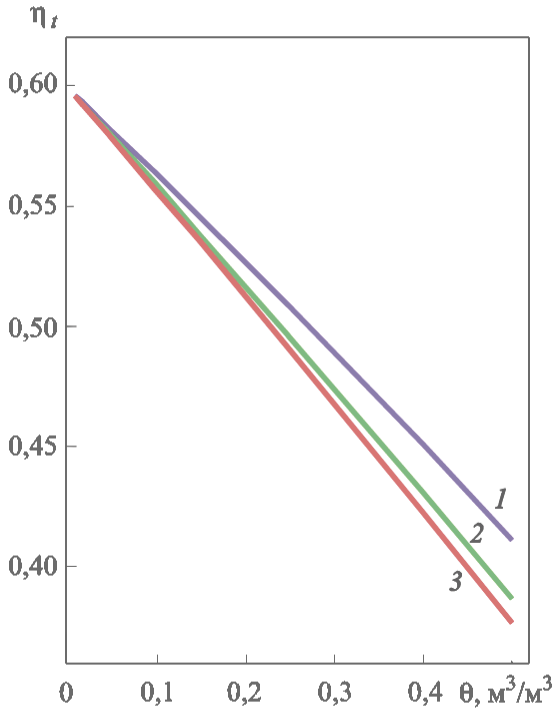


Уравнение (1.46) определяет значение  $l_{min}$  при полном разделении бинарной смеси газов (получение чистых компонентов). Для неполного разделения бинарной смеси из выражения (1.46) следует:

$$\begin{aligned}
 l_{min} \approx RT \left\{ \theta \left[ y_V \ln \left[ \frac{y_V p_{др}}{x_F p_{o.c}} \right] + (1 - y_V) \ln \left[ \frac{(1 - y_V) p_{др}}{(1 - x_F) p_{o.c}} \right] \right] + \right. \\
 \left. + (1 - \theta) \left[ x_L \ln \left[ \frac{x_L (p_{др} + \Delta p)}{x_F p_{o.c}} \right] + (1 - x_L) \ln \left[ \frac{(1 - x_L) (p_{др} + \Delta p)}{(1 - x_F) p_{o.c}} \right] \right] \right\}; \quad (1.47) \\
 l_{д} \approx \frac{1}{\eta_{из}} RT \ln \left[ \frac{p_{др} + \Delta p}{p_{o.c}} \right]. \quad (1.48)
 \end{aligned}$$

7. Значение  $\eta_t$  определяется как отношение минимальной работы разделения бинарной смеси азот–кислород к работе сжатия изотермического реального компрессора с КПД, составляющего  $\eta_{из}$ . Минимальная работа разделения в (1.41), (1.42) вычислена как работа сжатия азота и кислорода в идеальном изотермическом компрессоре ( $\eta_{из} \approx 1$ ) от их парциальных давлений на входе в аппарат до давления окружающей среды. В расчете принято значение изотермического КПД реального компрессора  $\eta_{из} = 0,6$ .

Результаты расчета степени термодинамического совершенства в зависимости от  $\theta$  представлены на рис. 1.8. Необходимо подчеркнуть, что значения  $\theta$  и  $y_V$  имеют взаимно однозначное соответствие при  $\alpha = \text{const}$  (см. рис. 1.4). Влияние фактора разделения  $\alpha$  на объемную долю кислорода в пермеате при постоянных степени извлечения  $\theta$  и значениях  $\Delta p = 0,6$  МПа показано на рис. 1.9.



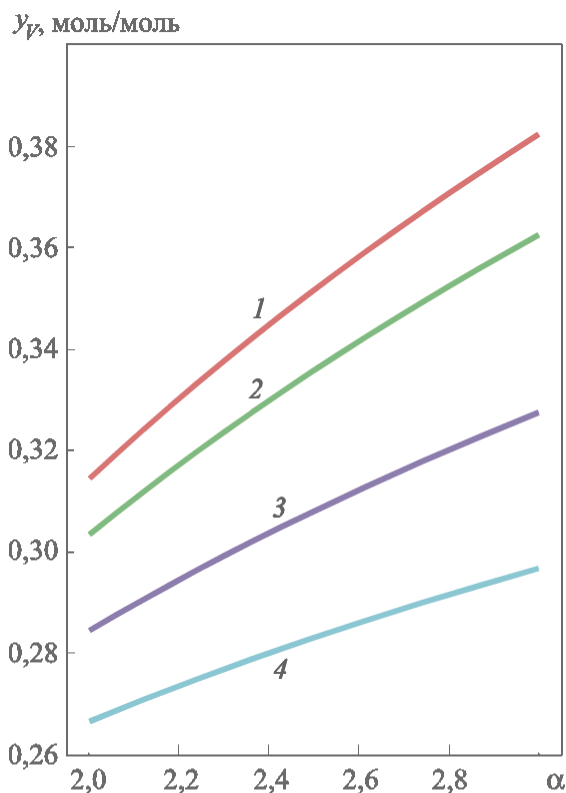
**Рис. 1.8.** Зависимость степени термодинамического совершенства  $\eta_1$  разделения смеси газов от степени извлечения пермеата при идеальном перемешивании компонентов в напорном и дренажном каналах при  $\alpha = 2,2$  и  $p_H$ , МПа: 1 — 0,62; 2 — 0,92; 3 — 1,62

Для характеристики необратимых потерь энергии в процессе мембранного разделения газовых смесей также используется функция эксергия [18].

8. Необходимая поверхность мембраны  $S$  и требуемый расход воздуха  $F$ , подаваемого в напорный канал, определяются по известным значениям продуктового потока  $V$  (пермеат), доли кислорода в продуктивном потоке  $y_V$ , доли кислорода во входном потоке  $x_F$  (воздух) и коэффициенту проницаемости кислорода (или азота):

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{1}{\Lambda_{\text{O}_2}} \frac{(Vy_V(\theta, \pi))\delta}{p_H \bar{x}(\theta, \pi) - p_{\text{др}} y_V(\theta, \pi)} = \\
 &= \frac{1}{\Lambda_{\text{N}_2}} \frac{[V(1 - y_V(\theta, \pi))]\delta}{p_H [1 - \bar{x}(\theta, \pi)] - p_{\text{др}} [1 - y_V(\theta, \pi)]}.
 \end{aligned}
 \tag{1.49}$$

**Рис. 1.9.** Влияние фактора разделения  $\alpha$  на долю кислорода в пермеате при идеальном перемешивании компонентов смеси в напорном и дренажном каналах ( $\Delta p = 0,6$  МПа) при степени извлечения кислорода  $\theta$ :  
 1 — 0,02; 2 — 0,10; 3 — 0,25;  
 4 — 0,40



II. Содержание кислорода в напорном канале:  $\bar{x} \approx 0,5(x_F + x_L)$ .

Рассмотрение двух случаев распределения доли кислорода по длине напорного канала связано с различными конструктивными особенностями мембранных аппаратов. Первый случай, рассмотренный выше, характерен для аппаратов с плоскими мембранами, имеющими соизмеримые размеры по ширине и длине (см. рис. 1.3). Второй случай типичен для аппаратов с полыми волокнами, в которых пучок полимерных трубок навивается на цилиндрический каркас аналогично витому теплообменному аппарату. В этом случае длина напорного канала значительно превышает его диаметр ( $L \gg d$ ), а в дренажном канале не реализуется режим идеального перемешивания.

Определяем содержание кислорода в продуктовом потоке в зависимости от  $\alpha$  и  $p_{др}$  при различных значениях  $\Delta p$  и  $\theta$  (табл. 1.3) при среднем арифметическом значении содержания кислорода в напорном канале, определяемом согласно (1.45) с учетом (1.8):

$$\bar{x}_L = 0,5(x_F + x_L) = 0,5 \left[ x_F + (x_F - \theta y_V) \frac{1}{1 - \theta} \right]. \quad (1.50)$$

Таблица 1.3

**Результаты расчета величины  $y_V$  для процесса разделения воздуха (содержание кислорода в напорном канале равно среднему арифметическому от мольных долей на входе и выходе из напорного канала)**

№ п/п	$\theta$	$y_V$ , МОЛЬ/МОЛЬ						
		$\Delta p = 0,3$	$\Delta p = 0,5$	$\Delta p = 0,6$	$\Delta p = 0,8$	$\Delta p = 1,0$	$\Delta p = 1,2$	$\Delta p = 1,5$
1	0,01	0,38019	0,40487	0,41232	0,42253	0,42918	0,43386	0,43874
2	0,02	0,37925	0,40373	0,41113	0,42127	0,42788	0,43252	0,43737
3	0,05	0,37637	0,40029	0,40752	0,41743	0,42389	0,42844	0,43318
4	0,10	0,37142	0,39436	0,40130	0,41082	0,41703	0,42140	0,42597
5	0,15	0,36629	0,38820	0,39484	0,40394	0,40989	0,41407	0,41845
6	0,25	0,35540	0,37515	0,38113	0,38935	0,39471	0,39850	0,40245
7	0,40	0,33744	0,35361	0,35851	0,36523	0,36963	0,37180	0,37597
8	0,50	0,32427	0,33787	0,34198	0,34762	0,35131	0,35391	0,35663
$x_L$ , МОЛЬ/МОЛЬ								
1	0,01	0,20828	0,20803	0,20796	0,20785	0,20779	0,20774	0,20769
2	0,02	0,20655	0,2060	0,20590	0,20569	0,20555	0,20546	0,20536
3	0,05	0,20124	0,19998	0,19960	0,19908	0,19874	0,19850	0,19825
4	0,10	0,19206	0,18952	0,18874	0,18769	0,18700	0,18651	0,18600
5	0,15	0,18242	0,17855	0,17738	0,17578	0,17473	0,17399	0,17321
6	0,25	0,16153	0,15495	0,15296	0,15022	0,14843	0,14717	0,14585
7	0,40	0,12504	0,11426	0,11099	0,10651	0,10358	0,10213	0,09935
8	0,50	0,09573	0,08213	0,07802	0,07238	0,06869	0,06609	0,06337

В рассматриваемом случае уравнение (1.41) преобразуется к виду

$$(y_V)^2 - \frac{1}{(2\pi + \gamma)} \left[ 2\pi + \frac{2 + \gamma\alpha}{(\alpha - 1)} \right] y_V + \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} \frac{x_F}{(2\pi + \gamma)} \left( 1 + \frac{1}{1 - \theta} \right) = 0. \quad (1.51)$$

Значения  $y_V$  в зависимости от  $\theta$  ( $\Delta p = \text{const}$ ,  $\alpha = 2,2$ ), рассчитанные по (1.51), представлены в табличной форме (см. табл. 1.3). На рис. 1.10 представлена зависимость  $y_V(\theta)_{\Delta p}$ ; штриховой линией показана зависимость для случая идеального (полного) перемешивания азота и кислорода в напорном канале.

$y_V$ , МОЛЬ/МОЛЬ

**Рис. 1.10.** Содержание кислорода в пермеате при среднем арифметическом давлении компонентов в напорном канале:

1–4 — неполное перемешивание компонентов ( $\bar{x} \approx 0,5(x_F + x_L)$ ,

$y_V \approx \text{const}$ ); 5 — полное перемешивание компонентов,  $\bar{x} = x_F = x_L$ ;

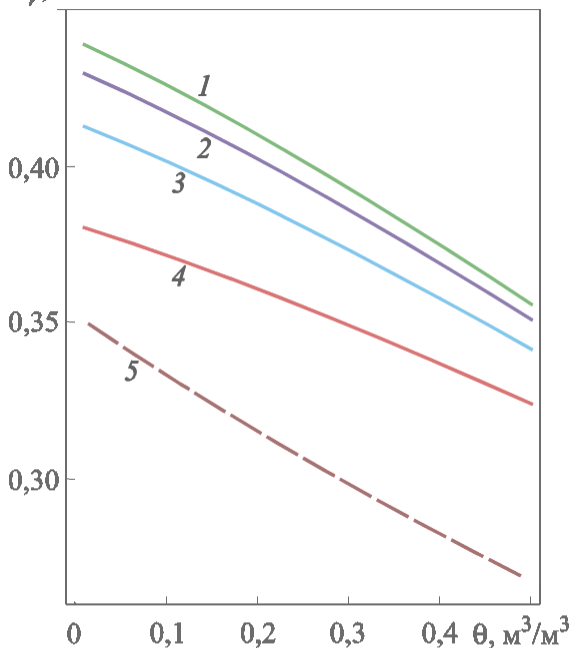
1 —  $\pi = 0,2857$  ( $\Delta p = 0,3$  МПа),

2 —  $\pi = 0,1667$  ( $\Delta p = 0,6$  МПа),

3 —  $\pi = 0,1071$  ( $\Delta p = 1,0$  МПа),

4 —  $\pi = 0,0741$  ( $\Delta p = 1,5$  МПа),

5 —  $\pi = 0,0741$  ( $\Delta p = 1,5$  МПа)



**Задача 1.2.3.** Рассчитать аппарат для разделения бинарной смеси (неон–гелий) на базе кварцевого модуля [13].

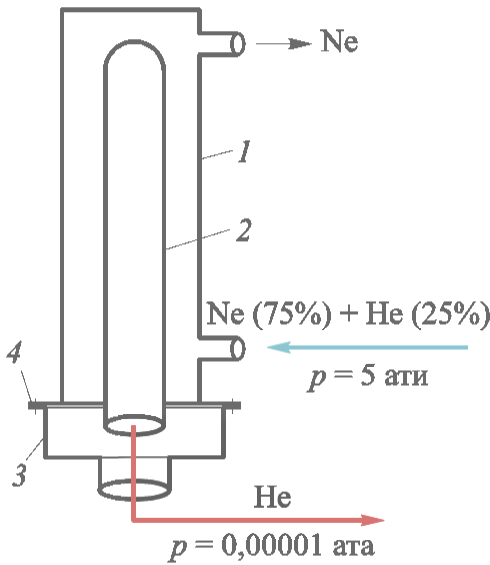
Определить распределение содержания гелия по длине напорного канала и его содержание в ретанте и пермеате при разделении бинарной смеси газов неон — гелий на кварцевой мембране.

*Допущения.* Компоненты газовой смеси не оказывают взаимного влияния на проницаемость. В дренажном канале происходит полное перемешивание компонентов. (Случай неполного перемешивания компонентов характерен для мембран типа полое волокно. Случай полного перемешивания компонентов характерен для обычных пленочных плоских мембран.) Абсолютное значение давления в дренажном канале мембранного аппарата  $p_{др} = 1,05 \cdot 10^5 \dots 1,3$  Па (800...0,01 мм рт. ст.), в напорном канале —  $p_{нап} = 6 \cdot 10^5$  Па. Состав смеси: гелий — 25, неон — 75 об. %. Площадь удельной поверхности кварцевой мембраны  $f_{уд} \approx \approx 830 \text{ м}^2 / \text{м}^3$ . Давление в дренажном канале и температуру процесса разделения позволительно выбрать самостоятельно.

Использование кварцевых стекол в качестве полупроницаемых мембран может представлять практический интерес при необходимости выделить гелий из смеси газов. Это обусловлено

высокой относительной проницаемостью гелия через кварцевые стекла по сравнению с другими газами (более чем на два порядка!). Однако абсолютная проницаемость гелия через кварцевые стекла невелика, поэтому процесс разделения бинарной смеси газов целесообразно проводить при повышенных температурах с рекуперацией теплоты.

1. Схема мембранного модуля для разделения смеси неон — гелий показана на рис. 1.11. Продуктовый газ (неон) выходит из напорного канала в виде сбросного потока  $L$ .



**Рис. 1.11.** Схема аппарата для разделения смеси неон-гелий на кварцевой мембране:

1 — стакан; 2 — кварцевая мембрана; 3 — дно; 4 — герметичная прокладка

2. Для оценки коэффициентов проницаемости гелия и неона через кварцевое стекло в зависимости от температуры процесса разделения смеси воспользуемся уравнением (1.10) и экспериментальными данными проницаемости неона и гелия в кварце [38], которые приведены также в [31, фиг. 3.21].

Согласно [38, табл. 7.28] имеем:

$$\lg \Lambda_{\text{He}} \approx -6,450 - \frac{1163}{T}; \quad (1.52)$$

$$\lg \Lambda_{\text{Ne}} \approx -7,056 - \frac{1296}{T}; \quad (1.53)$$

$$\lg \Lambda_{\text{Ne}} \approx -7,1361 - \frac{2094}{T}, \quad (1.54)$$

где  $\Lambda_{\text{He}}$ ,  $\Lambda_{\text{Ne}}$  — коэффициенты проницаемости гелия и неона соответственно,  $\text{нсм}^3 \cdot \text{мм} / [\text{с} \cdot \text{см}^2 (\text{см рт. ст.})]$ ;  $T$  — температура, К.

Рассчитанные по формулам (1.52)–(1.54) значения коэффициентов проницаемости и фактора разделения в зависимости от температуры, а также экспериментальные данные, полученные в МГТУ им. Н.Э. Баумана в 1995 г., представлены в табл. 1.4 и на рис. 1.12.

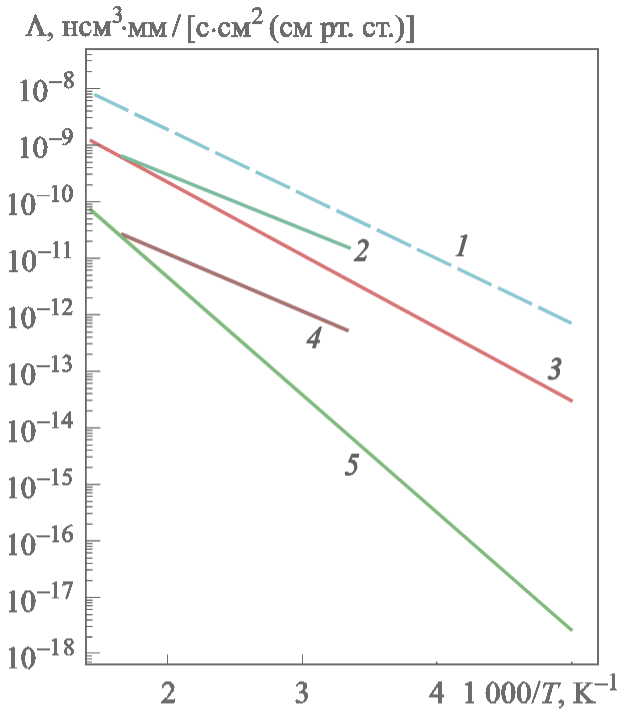
Результаты экспериментального исследования, выполненного в МГТУ им. Н.Э. Баумана, представлены в работе [13].

Таблица 1.4

**Зависимость коэффициентов проницаемости гелия и неона от температуры**

№ п/п	T, К	Коэффициент проницаемости, [нсм <sup>3</sup> ·мм]/[с·см <sup>2</sup> (см рт. ст.)]		α
		Λ <sub>He</sub>	Λ <sub>Ne</sub>	
1	100	$\frac{1,54 \cdot 10^{-18}}{1,00 \cdot 10^{-20}}$	$8,39 \cdot 10^{-29}$	—
2	200	$\frac{7,39 \cdot 10^{-13}}{2,90 \cdot 10^{-14}}$	$2,48 \cdot 10^{-18}$	11 694
3	300	$\frac{5,79 \cdot 10^{-11}}{4,19 \cdot 10^{-12}}$ (1,60·10 <sup>11</sup> )	$7,65 \cdot 10^{-15}$ (5,20·10 <sup>13</sup> )	— 547,7 (30,7)
4	400	$\frac{5,12 \cdot 10^{-10}}{5,05 \cdot 10^{-11}}$ (1,00·10 <sup>10</sup> )	$4,26 \cdot 10^{-13}$ (3,84·10 <sup>12</sup> )	$\frac{1202}{118,5}$ (26,0)
5	500	$\frac{1,89 \cdot 10^{-9}}{2,25 \cdot 10^{-10}}$ (3,16·10 <sup>10</sup> )	$4,74 \cdot 10^{-12}$ (1,20·10 <sup>11</sup> )	$\frac{398,7}{47,47}$ (26,3)
6	600	$\frac{4,53 \cdot 10^{-9}}{6,07 \cdot 10^{-10}}$ (6,68·10 <sup>10</sup> )	$2,37 \cdot 10^{-11}$ (2,79·10 <sup>10</sup> )	$\frac{191,1}{25,61}$ (23,9)
7	700	$\frac{8,45 \cdot 10^{-9}}{1,24 \cdot 10^{-9}}$	$7,46 \cdot 10^{-11}$	113,2 (16,62)
8	800	$\frac{1,35 \cdot 10^{-8}}{2,11 \cdot 10^{-9}}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$\frac{81,65}{12,00}$
9	900	$\frac{1,94 \cdot 10^{-8}}{3,19 \cdot 10^{-9}}$	$3,45 \cdot 10^{-10}$	$\frac{56,23}{9,25}$

*Примечание.* В числителе — значения коэффициентов проницаемости, рассчитанные по формуле (1.52), а в знаменателе — (1.53) для гелия и по формуле (1.54) — для неона; в скобках — экспериментальные значения, полученные в МГТУ им. Н.Э. Баумана.



**Рис. 1.12.** Зависимость коэффициентов проницаемости гелия и неона через кварцевую мембрану от обратной температуры:

1, 3, 5 — значения коэффициента проницаемости, рассчитанные по формулам (51)–(53) соответственно (1 —  $\Lambda_{1\text{He}}$ ; 3 —  $\Lambda_{2\text{He}}$ ; 5 —  $\Lambda_{\text{Ne}}$ ; 2, 4 — значения для гелия и неона соответственно, полученные в МГТУ им. Н.Э. Баумана)

При изменении температуры от 300 до 600 К проницаемость гелия возрастает примерно на порядок, а неона — на четыре порядка, что приводит к значительному снижению величины  $\alpha$ . Вероятно, наиболее благоприятные условия для разделения неон-гелиевой смеси будут находиться в области температур не ниже  $T > 300$  К и при давлении гелия в дренажном канале, соответствующему форвакууму.

3. Определяем максимально возможное (теоретическое) содержание гелия в пермеате в зависимости от температуры по формуле

$$\frac{y_V^{\max}}{1 - y_V^{\max}} = \alpha(T) \lim_{\pi \rightarrow 0} \left\{ \frac{x_F - \pi y_V}{(1 - x_F) - (1 - y_V)\pi} \right\}. \quad (1.55)$$

После преобразования (1.55) имеем

$$y_{\text{He}}^{\max} \equiv y_V^{\max}(\alpha, x_F) = \alpha \frac{x_F}{1 - x_F} \left( 1 + \alpha \frac{x_F}{1 - x_F} \right)^{-1}. \quad (1.56)$$

Результаты расчета представлены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

**Максимально возможное содержание гелия в пермеате  
в зависимости от температуры**

№ п/п	Температура, К	Данные, полученные в МГТУ им. Н.Э. Баумана		Данные работы [38]	
		$\alpha$	$y_{\text{He}}^{\text{max}}$	$\alpha$	$y_{\text{He}}^{\text{max}}$
1	200	—	—	11 694	0,9997
2	300	30,7	0,9110	547,7	0,9946
3	400	26,0	0,8966	118,5	0,9753
4	500	26,3 (24,5)	0,8976 (0,8909)	47,5	0,9406
5	600	23,9	0,8885	25,6	0,8951
6	700	—	—	16,6	0,8469

*Примечание.* В скобках указано исправленное интерполяцией значение экспериментальных результатов.

4. В дренажном канале аппарата при разделении смеси неона с гелием содержится достаточно большое количество неона (см. табл. 1.5), поэтому выбираем значение давления в дренажном канале  $p_{\text{др}} \approx 1,3 \text{ Па}$  (0,01 ммрт. ст.). При повышении температуры процесса, с одной стороны, увеличиваются потери неона в дренажном канале (см. табл. 1.4, 1.5), с другой — наблюдается заметный рост коэффициента проницаемости гелия и неона, так что выбираем значение температуры  $T = 300 \text{ К}$ .

5. Для проведения расчета принимаем следующие значения параметров:

$$p_{\text{н}} \approx 5 \cdot 10^5 \text{ Па}; p_{\text{др}} \approx 1,33 \text{ Па}; d \approx 0,4 \text{ мм}; \delta \approx 0,05 \text{ мм};$$

$$n = 1000 \text{ шт.}; x_{\text{He}} = 0,25; \alpha_1 (T = 300 \text{ К}) \approx 30,7;$$

$$\Lambda_{1\text{He}} \approx 1,6 \cdot 10^{-11} [\text{нсм}^3 \cdot \text{мм}] / [\text{с} \cdot \text{см}^2 (\text{см рт. ст.})]; \alpha_2 (T = 400 \text{ К}) \approx 26,0;$$

$$\Lambda_{2\text{He}} \approx 1,0 \cdot 10^{-10} [\text{нсм}^3 \cdot \text{мм}] / [\text{с} \cdot \text{см}^2 (\text{см рт. ст.})];$$

$$\varepsilon \approx 830 \text{ м}^2 / \text{м}^3; \Delta h = 10 \text{ см.}$$

Удельная поверхность мембраны в аппарате на 1 см длины

$$l_{\text{уд}} \approx 1,256 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 / \text{см.}$$

Здесь  $\Delta h_i$  — длина капиллярной трубки  $i$ -го участка;  $d$  — диаметр капилляра;  $\delta$  — толщина стенки капилляра;  $\alpha = \Lambda_{\text{He}} / \Lambda_{\text{Ne}}$ ;  $n$  — число капиллярных кварцевых трубок в модуле.

6. Выполним приближительную оценку диаметра аппарата по формуле

$$D \approx 2\sqrt{(nd/f_{уд})} \approx 44 \text{ мм.}$$

7. Проведем расчет остаточного содержания гелия в выходном сечении напорного канала в зависимости от длины канала.

Пусть напорный канал разбит по длине на  $N$  участков с равной поверхности мембраны на каждом участке. На первый участок поступает смесь неона и гелия с объемным расходом  $F \approx Q_{\text{He-Ne}}$  и содержанием гелия  $x_F \approx x_0 = 0,25$ , а выходит из него — смесь с содержанием гелия  $x_1$ . Количество гелия и неона, проникающего на первом участке через поверхность  $\Delta S_1$ , составят соответственно

$$\Delta Q_{1,\text{He}} = \lambda (p_{\text{H}} x_0 - p_{\text{др}} y_V); \quad (1.57)$$

$$\Delta Q_{1,\text{Ne}} = \frac{\lambda}{\alpha} [p_{\text{H}}(1 - x_0) - p_{\text{др}}(1 - y_V)]; \quad (1.58)$$

$$\lambda = \Lambda_{\text{He}} \frac{n(\pi d)}{\delta} \Delta h_1; \quad (1.59)$$

$$y_V \approx \alpha \frac{x_0}{1 - x_0} \left[ \frac{1}{1 + \alpha \frac{x_0}{1 - x_0}} \right]; \quad (1.60)$$

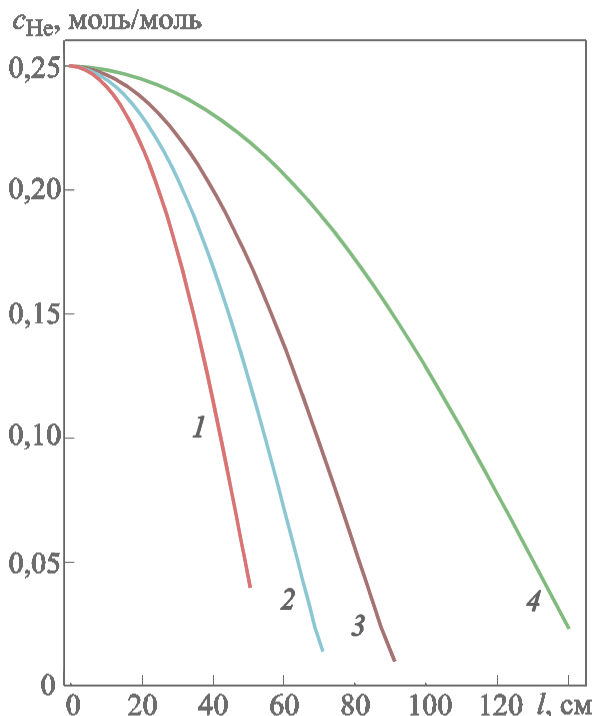
$$x_1 = \frac{x_0 - \frac{\lambda}{Q_{\text{He-Ne}}} [p_{\text{H}} x_0 - p_{\text{др}} y_V]}{1 - \frac{\lambda}{Q_{\text{He-Ne}}} \left[ p_{\text{H}} \left( x_0 + \frac{1 - x_0}{\alpha} \right) - p_{\text{др}} \left( y_V + \frac{1 - y_V}{\alpha} \right) \right]}. \quad (1.61)$$

Из формул (1.57)–(1.61) следует

$$x_N = \frac{x_0 - \frac{\lambda}{Q_{\text{He-Ne}}} \left[ p_{\text{H}} \sum_{i=0}^{N-1} x_i - N p_{\text{др}} y_V \right]}{1 - \frac{\lambda}{Q_{\text{He-Ne}}} \left[ p_{\text{H}} \left( \sum_{i=0}^{N-1} x_i + \frac{1}{\alpha} \sum_{i=0}^{N-1} (1 - x_i) \right) - N p_{\text{др}} \left( y_V + \frac{1 - y_V}{\alpha} \right) \right]}; \quad (1.62)$$

$$h_{\max} = \sum_{i=1}^N \Delta h_i. \quad (1.63)$$

Результаты расчета представлены в графическом виде (рис. 1.13) для четырех значений расхода смеси: 0,015; 0,025; 0,040; 0,10 ндм<sup>3</sup>/ч [13].



**Рис. 1.13.** Зависимость содержания гелия в ретантате от длины аппарата ( $l_{\text{уд}} \approx 1,256 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 / \text{см}$ ) при расходе газовой смеси, л/ч:  
1 — 0,015; 2 — 0,025; 3 — 0,04;  
4 — 0,1

**Задача 1.2.4.** Рассчитать аппарат для очистки азота от водорода на палладиевой мембране.

Содержание водорода на входе в аппарат — 10 об. %, на выходе из аппарата — не более 1 об. %. Давление смеси на входе в аппарат — 6,0 ати. Расход смеси на входе в аппарат  $Q_0 = 200 \text{ ндм}^3/\text{ч}$ .

Удаление водорода из газовых смесей через металлическую палладиевую пленку осуществляют при температуре  $t \approx 400 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении исходной газовой смеси до  $p_0 = 6 \dots 8 \text{ атм}$ . Продиффундировавший в полость низкого давления (дренажную полость) водород удаляется смывочным нейтральным газом, например азотом. Мембраны обычно изготавливают в виде тонкостенных трубок диаметром 1,0...2,5 мм с толщиной стенки  $\delta_m \approx 0,1 \text{ мм}$ .

*Допущения:*

- материал мембраны и палладий имеют равные значения водородопроницаемости;

- толщина мембраны  $\delta_m \approx 0,1$  мм; температура процесса  $T = 800$  К;
- удельная водородопроницаемость мембраны определяется как среднее логарифмическое ее значений на входе и выходе газовой смеси в напорном канале аппарата (см. рис. 1.3):

$$\bar{q}_{\text{уд}} \approx \frac{(q_{\text{уд}})_F - (q_{\text{уд}})_L}{\ln[(q_{\text{уд}})_F / (q_{\text{уд}})_L]}; \quad (1.64)$$

$$S_{\text{уд}} \approx \frac{1}{\bar{q}_{\text{уд}}}, \quad (1.65)$$

где  $\bar{q}_{\text{уд}}$ ,  $(q_{\text{уд}})_F$ ,  $(q_{\text{уд}})_L$ ,  $\frac{\text{ндм}^3}{\text{мин} \cdot \text{дм}^2}$ ;  $S_{\text{уд}}$  — площадь удельной поверхности,  $\frac{\text{дм}^2}{\text{ндм}^3 / \text{мин}}$ .

Вычисляемые значения для входа в напорный канал аппарата имеют индекс  $F$ , а для выхода из него — индекс  $L$ .

1. Определяем абсолютное давление газовой смеси  $p_{\text{см}}$  в мембранном аппарате:

$$(p_{\text{см}})_F \approx (p_{\text{см}})_L \approx (p_{\text{см}})_0 \approx 7 \text{ атм.}$$

2. Находим объемный расход азота и водорода на входе в напорный канал аппарата и на выходе из него:

$$(Q_{\text{N}_2})_F \approx 200 - 20 = 180 \text{ ндм}^3 / \text{ч}; \quad (Q_{\text{H}_2})_F \approx 200 \cdot 0,1 = 20 \text{ ндм}^3 / \text{ч};$$

$$(Q_{\text{N}_2})_L = 180 \text{ ндм}^3 / \text{ч}; \quad (Q_{\text{H}_2})_L \approx \frac{0,01}{9,99} (Q_{\text{N}_2})_L \approx 1,82 \text{ ндм}^3 / \text{ч.}$$

3. Вычисляем парциальное давление азота и водорода на входе в напорный канал аппарата и на выходе из него:

$$(p_{\text{N}_2})_F = 7,0 \cdot 0,9 = 6,30 \text{ атм}; \quad (p_{\text{H}_2})_F = 7,0 \cdot 0,1 = 0,70 \text{ атм};$$

$$(p_{\text{N}_2})_L = 7,0 \cdot 0,99 = 6,93 \text{ атм}; \quad (p_{\text{H}_2})_L = 7,0 \cdot 0,01 = 0,07 \text{ атм.}$$

4. Определяем удельную проницаемость водорода через мембрану на входе в напорный канал аппарата и выходе из него по формулам (1.12), (1.14) с учетом данных, приведенных в [31, фиг. 3.21]:

$$\Lambda_{\text{метH}_2\text{-Pd}}(T = 800 \text{ К}) \approx 1,025 \cdot 10^{-3} \frac{\text{нсм}^3}{\text{с}} \cdot \frac{\text{см}}{\text{см}^2 \cdot (\text{атм})^{1/2}};$$

$$\begin{aligned} (q_{\text{уд}})_F &\approx \Lambda_{\text{метH}_2\text{-Pd}}(T = 800 \text{ К}) \frac{\sqrt{(p_{\text{H}_2})_F}}{\delta_{\text{м}}} \approx 1,025 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\sqrt{0,7}}{0,01} \approx \\ &\approx 8,576 \cdot 10^{-2} \frac{\text{нсм}^3 / \text{с}}{\text{см}^2} \approx 0,515 \frac{\text{ндм}^3 / \text{мин}}{\text{дм}^2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (q_{\text{уд}})_L &\approx \Lambda_{\text{метH}_2\text{-Pd}}(T = 800 \text{ К}) \frac{\sqrt{(p_{\text{H}_2})_L}}{\delta_{\text{м}}} \approx 1,025 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\sqrt{0,07}}{0,01} \approx \\ &\approx 2,712 \cdot 10^{-2} \frac{\text{нсм}^3 / \text{с}}{\text{см}^2} \approx 0,163 \frac{\text{ндм}^3 / \text{мин}}{\text{дм}^2}. \end{aligned}$$

5. Находим среднее логарифмическое значение удельной проницаемости водорода через мембрану аппарата:

$$\bar{q}_{\text{уд}} \approx \frac{(0,515 - 0,163)}{\ln(0,515/0,163)} \approx 0,306 \frac{\text{ндм}^3 / \text{мин}}{\text{дм}^2}.$$

6. Рассчитываем необходимую площадь поверхности мембраны:

$$S \approx \frac{1}{\bar{q}_{\text{уд}}} \left[ (Q_{\text{H}_2})_F - (Q_{\text{H}_2})_L \right] \approx \frac{1}{60 \cdot 0,306} [20 - 1,82] \approx 0,99 \text{ дм}^2.$$

7. Конструктивные особенности:

- мембрана выполнена в виде тонкостенной трубки диаметром  $d_{\text{тр}} = 2,5 \text{ мм}$  и толщиной  $\delta_{\text{м}} = 0,1 \text{ мм}$ ;

- удаление водорода из дренажного канала аппарата осуществляется с помощью нейтрального «смывочного» газа;
- скорость газовой фазы в аппарате следует выбирать из следующего условия: процесс массообмена на поверхности мембраны лимитируется диффузией водорода через нее.

Расчеты необходимой площади поверхности мембраны по экспериментальным данным V. Lombard (1923–1933) и R.M. Varger (1936), которые в табличном виде представлены в работе [38], дают расхождение с полученным в рассматриваемой задаче значением до  $\sim 50\%$ . Расхождение результатов расчета по данным указанных авторов также значительно — оно составляет около  $40\%$ .

Выполненный расчет площади необходимой поверхности мембраны носит характер предварительного, он применяется для быстрой оценки целесообразности использования рассмотренного метода удаления водорода из газовых смесей. Для более точного расчета требуются дополнительные экспериментальные данные. Углубленное изучение данного метода удаления водорода из газовых смесей с учетом реальных факторов, оказывающих влияние на процесс диффузии водорода через палладиевую мембрану, проводилось в Институте азотной промышленности.

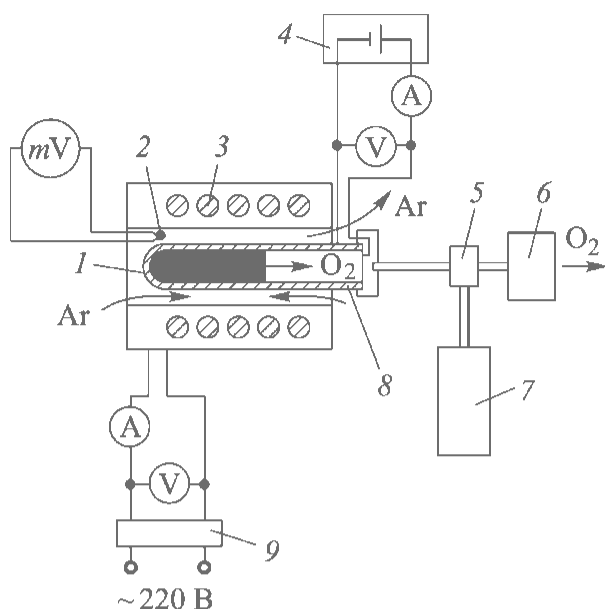
**Задача 1.2.5.** Сделать расчет аппарата для выделения кислорода из воздуха с помощью твердоэлектролитной ячейки.

Расчитать генератор кислорода на базе твердоэлектролитной ячейки по экспериментальной зависимости электрической проводимости твердоэлектролитной мембраны от обратного значения температуры. Площадь поверхности мембраны  $S \approx 6,3 \text{ см}^2$ , толщина мембраны  $\delta \approx 0,8 \text{ мм}$ , рабочая температура  $t \approx 750 \text{ }^\circ\text{C}$ , давление воздуха, поступающего в ТЭЯ,  $p_{\text{возд}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ , давление кислорода, выходящего из ТЭЯ,  $p_{\text{O}_2} \equiv p_1 = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Принципиальная схема установки показана на рис. 1.14. Твердоэлектролитная мембрана с электродами размещается в нагревательном элементе. На электроды ячейки подается напряжение от стабилизатора напряжения. На электроды нагревательного элемента через регулятор напряжения подается переменное напряжение. Кислород выходит в атмосферу через расходомер. Часть выходящего кислорода через дроссель поступает в газоанализатор.

**Рис. 1.14.** Схема генератора кислорода на базе ТЭЯ (Ar — воздух):

1 — электрод; 2 — термопара; 3 — нагревательный элемент; 4 — стабилизатор напряжения; 5 — делитель потока; 6 — расходомер; 7 — газоанализатор; 8 — твердоэлектродлитная мембрана; 9 — источник переменного напряжения



Зависимость электрической проводимости твердоэлектродлитной мембраны от обратной температуры хорошо аппроксимируется линейной функцией

$$\ln \chi \approx -7,278(1000 / T) + 1,521, \quad (1.66)$$

где  $\chi$  — электрическая проводимость мембраны,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Согласно формуле (1.66) при температуре  $t \approx 750$  °С ( $T = 1023$  К)  $\chi \approx 3,7225 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  или  $\rho = \chi^{-1} \approx 268,6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см}^{-1}$ .

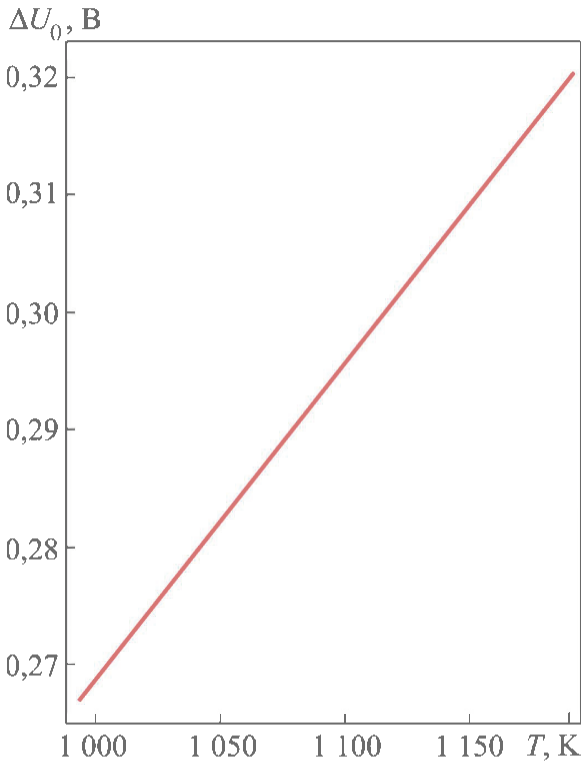
При получении кислорода из воздуха с помощью ТЭЯ осуществляется его перенос из зоны с меньшим парциальным давлением кислорода в зону с более высоким давлением. Поэтому необходимо на электродах ТЭЯ поддерживать напряжение  $\Delta U$ , Ом,  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_0$ .

Значение  $\Delta U_0$  с учетом (1.20) определяется по формуле

$$\Delta U_0 \approx \frac{1}{\mu_{\text{O}_2}} \frac{1}{F_{\Phi}} \left[ \frac{A}{z} \right] RT \ln \left\{ \frac{p_{\text{O}_2}}{0,21 p_{\text{возд}}} \right\}, \quad (1.67)$$

где  $F_{\Phi} = 96\,500$  кл/моль;  $(A/z) = 16/2 = 8$  г/моль;  $\mu_{\text{O}_2}$  — молярная масса кислорода,  $\mu_{\text{O}_2} = 32$  г/моль;  $R = 8,314$  Дж/(моль·К).

Рассчитанная по формуле (1.67) зависимость  $\Delta U_0(T)$  при заданных значениях давления воздуха и кислорода показана на рис. 1.15.



**Рис. 1.15.** Зависимость минимального напряжения на электродах ячейки  $\Delta U_0$  при получении кислорода из воздуха от температуры ячейки  $T$  ( $p_{\text{возд}} = p_{\text{O}_2} = 760$  мм рт. ст.)

Напряжение  $\Delta U_1$  определяется по току, образованному ионами кислорода, перетекающими через твердоэлектролитную мембрану при заданном расходе продуктового кислорода.

Генератор кислорода рассчитывается в следующем порядке.

1. По заданному расходу продуктового кислорода  $q$ , см<sup>3</sup>/мин, определяем необходимый ток, проходящий через твердоэлектролитную мембрану:

$$I = \frac{10^{-3}}{60} \frac{\mu_{\text{O}_2}}{22,4} F_{\Phi} \frac{1}{(A/z)} q. \quad (1.68)$$

2. Находим необходимое напряжение на электродах твердоэлектролитной мембраны:

$$\Delta U_1 = \{I(q)R(T)\} + \Delta U_0(T) = \left\{ I(q) \left[ \frac{1}{\chi(T)} \frac{\delta}{S} \right] \right\} + \Delta U_0(T). \quad (1.69)$$

3. Рассчитываем значение мощности на электродах твердо-электролитной мембраны по формуле

$$N(q, T) = I(q) \Delta U_1(q, T). \quad (1.70)$$

Результаты расчета для трех значений температур представлены в табличной (табл. 1.6, 1.7) и графической (рис. 1.16) формах.

Таблица 1.6

**Параметры твердоэлектролитной мембраны  
в зависимости от температуры**

№ п/п	T, К	R, Ом	$\Delta U_0$ , В	$\chi \cdot 10^{-3}$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	$\rho$ , Ом · см
1	993	4,2293	0,2669	3,0025	333,05
2	1023	3,4113	0,2750	3,7225	268,64
3	1043	2,9763	0,2804	4,2666	234,38
4	1093	2,1629	0,2938	5,8710	170,33
5	1143	1,6164	0,3072	7,8562	127,29
6	1193	1,2377	0,3207	1,0259	97,47

Таблица 1.7

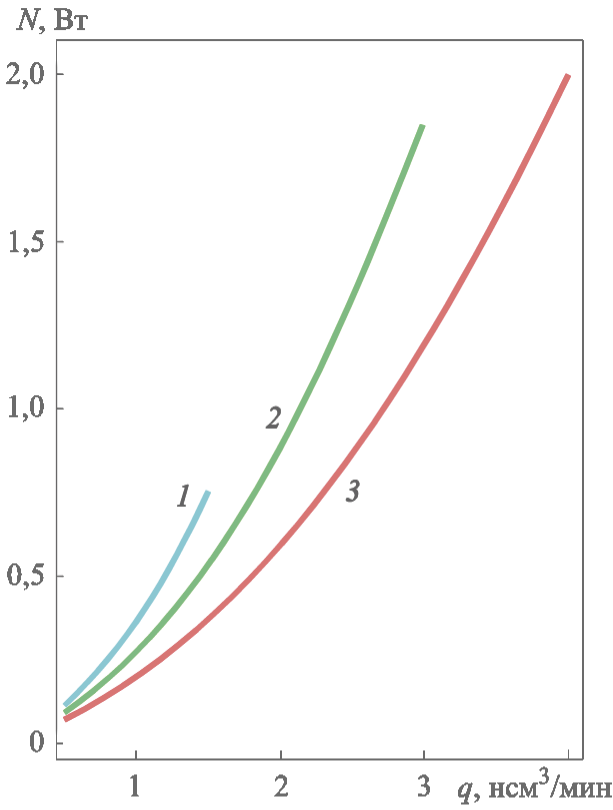
**Зависимость тока, проходящего через ТЭЯ,  
от расхода продуктового кислорода**

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$q$ , см <sup>3</sup> /мин	0,5	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
I, мА	143,6	215,4	287,2	359,0	430,8	502,6	574,4	718,0	861,6	1005,2	1148,8

По представленным результатам легко определить удельные характеристики генератора, отнесенные к единице расхода получаемого кислорода.

Более подробная информация об экспериментальном стенде и его возможностях приведена в работе [14].

Зависимости электрической проводимости от обратной температуры для ряда других материалов, обладающих кислородной проводимостью, приведены в работе [23].



**Рис. 1.16.** Зависимость мощности  $N$  на электродах ТЭЯ от расхода кислорода  $q$  при различной температуре, °C: 1 — 750; 2 — 820; 3 — 920

**Задача 1.2.6.** Определить необходимое число диффузионных ячеек для разделения бинарной смеси изотопов неона  $^{20}\text{Ne}$  и  $^{22}\text{Ne}$  по методу Г.Л. Герца (1932).

В 1932 г. нобелевский лауреат по физике (1925) Г.Л. Герц опубликовал работу, в которой предложил осуществлять процесс разделения смеси газов с близкими значениями молярных масс на каскаде диффузионных ячеек [87].

Принимая допущение, что коэффициент разделения  $K_p$  при постоянном давлении разделяемой смеси постоянен, т. е.  $K_p = \text{const}$  при  $p_{\text{см}} = \text{const}$ , для каскада из  $n$  диффузионных ячеек имеем

$$n \approx \frac{1}{\ln(K_p)} \ln \left( \frac{y_{\text{к}}}{1 - y_{\text{к}}} \frac{1 - y_{\text{н}}}{y_{\text{н}}} \right), \quad (1.71)$$

где  $y_{\text{н}}, y_{\text{к}}$  — молярные доли изотопа  $^{22}\text{Ne}$  на входе в каскад диффузионных ячеек и выходе из него соответственно;  $n$  — число диффузионных ячеек (число ступеней контакта).

Пояснение уравнения (1.71) приведено в [54].

Известна эмпирическая зависимость для оценки коэффициента разделения бинарной смеси методом диффузии:

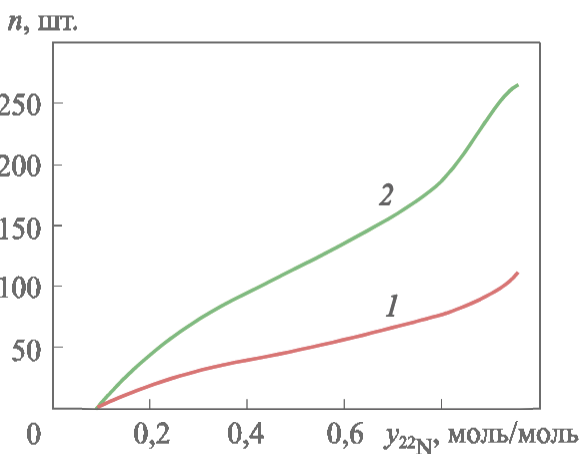
$$K_p \approx \sqrt{\frac{M_T}{M_L}}, \quad (1.72)$$

где  $M_T$ ,  $M_L$  — молярная масса тяжелого и легкого компонента соответственно.

Вывод уравнения (1.72) приведен в работе [79].

Для рассматриваемой изотопной смеси  $^{20}\text{Ne}$  —  $^{22}\text{Ne}$  значение коэффициента разделения  $K_p \approx 1,0488$  [79].

Результаты расчета зависимости необходимого числа диффузионных ячеек (ступеней контакта) от чистоты получаемого  $^{22}\text{Ne}$  представлены на рис. 1.17.



**Рис. 1.17.** Число диффузионных ячеек при разделении смеси изотопов  $^{20}\text{Ne}$  —  $^{22}\text{Ne}$  при различных значениях коэффициента разделения  $K_p$ :  
1 — 1,0488; 2 — 1,0200

## ГЛАВА 2. РАСЧЕТ АДСОРБЦИОННЫХ АППАРАТОВ И УСТАНОВОК РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

### 2.1. Общие положения разделения и очистки газов методом адсорбции

*Адсорбция* — поглощение веществ, входящих в состав одной фазы, веществом другой фазы, обычно более плотной.

Поглощаемое вещество, находящееся в газовой или жидкой фазе, называют *адсорбтивом*, а после перехода в адсорбированное состояние — *адсорбатом*. Вещество, на поверхности или в объеме которого произошло концентрирование поглощаемого вещества, называют *адсорбентом*.

Физическая сорбция, или адсорбция, не сопровождается образованием новых химических соединений, она обусловлена физическими силами взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Адсорбция — процесс, полностью обратимый. Обратный процесс, т. е. удаление молекул адсорбата из адсорбента, называют *десорбцией*. В подавляющем большинстве случаев адсорбция — процесс экзотермический, выделяющаяся при этом теплота называется теплотой адсорбции; в некоторых случаях, например при адсорбции на полимерах, процесс адсорбции является эндотермическим.

Все адсорбенты, природные и синтезированные, подразделяют на непористые и пористые. В промышленной технологии разделения газовых смесей главным образом используют пористые адсорбенты с эффективным радиусом пор менее 100 нм. На поверхности мезопор (размер 1,8...100 нм, удельная поверхность 10...600 м<sup>2</sup>/г) происходит как мономолекулярная, так и полимолекулярная адсорбция, завершающаяся объемным заполне-

нием пор по механизму капиллярной конденсации. В микропорах (размер менее 1,5...1,6 нм, удельный объем 0,1...0,8 см<sup>3</sup>/г) происходит их объемное заполнение. Более крупные поры (макропоры) играют главным образом транспортную роль.

К пористым адсорбентам относятся активные угли, силикагели, алюмогели и гидратированные алюмосиликаты (цеолиты); именно пористые адсорбенты наиболее широко используются в различных технологических процессах очистки и разделения газов и жидкостей. Промышленные адсорбенты выпускают, главным образом, в гранулированном виде с размером гранул 0,5...5 мм (сферической, цилиндрической и произвольной формы). Для специальных задач производят адсорбенты в виде углеродных тканей, различных поверхностей с напыленным мелкодисперсным адсорбентом, спеченного адсорбента с металлической пудрой, полимерных пластин и волокон, в пористую структуру которых импрегнирован адсорбент, и др. Более подробные характеристики промышленных адсорбентов приведены в монографиях [2, 6, 7, 9, 19, 47, 52 и др.]. Масса адсорбата  $m$ , поглощенная единицей массы адсорбента  $M_c$  в произвольный момент времени, называется величиной адсорбции,  $a = (m/M_c)$ . Адсорбция является функцией таких параметров процесса, как давление  $p$ , температура  $T$  и время  $t$ .

### *Равновесная адсорбция*

К моменту установления термодинамического равновесия адсорбционной системы (*адсорбтив–адсорбат–адсорбент*) при  $t \rightarrow \infty$  адсорбцию  $a$  называют равновесной адсорбцией (или статической емкостью адсорбента).

Зависимость между равновесной адсорбцией  $a$ , давлением адсорбтива  $p$  (или концентрацией  $c$ ) и температурой  $T$  называют термическим уравнением адсорбции:

$$F(a, p, T) = 0. \quad (2.1)$$

В частных случаях для адсорбции чистого вещества и постоянном значении  $T$ ,  $p$  или  $a$  имеем следующие термические уравнения:

- изотерма адсорбции:  $F(a, p)_{T = \text{const}} = 0$ ;



сил адсорбционного взаимодействия и при их отсутствии. Соотношение между абсолютной  $a$  и избыточной  $\Gamma$  адсорбцией определяется так:

$$a \approx \Gamma + W \rho_g \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_g}, \quad (2.3)$$

где  $W$  — объем системы сравнения,  $\text{дм}^3 / \text{кг}_{\text{сорб}}$ ;  $\rho_g$  — плотность адсорбтива в системе сравнения,  $\text{кг} / \text{дм}^3$ ;  $\mu_g$  — молярная масса адсорбтива,  $\text{кг} / \text{кмоль}$ .

Понятие избыточной адсорбции связано с методами экспериментального измерения изотерм адсорбции. При измерении изотерм адсорбции из общего количества газа, поданного в адсорбционный аппарат, вычитают количество адсорбтива, содержащегося в мертвом объеме адсорбера  $V_{\text{м.о}}$ . Чтобы определить мертвый объем слоя и пор гранулы адсорбента, используют инертный (несорбирующийся) по отношению к адсорбенту газ, при этом объем вычисляют по уравнению состояния идеального газа. Как следует из (2.3), в области малых давлений значения избыточной и абсолютной адсорбции практически совпадают. С увеличением давления газовой фазы значение избыточной адсорбции будет сначала возрастать, затем достигнет максимума и начнет уменьшаться. Напротив, изотерма абсолютной адсорбции будет во всем интервале давлений только возрастать.

Несмотря на то что экспериментально измеряют изотерму избыточной адсорбции, практически все теории равновесной адсорбции используют величину абсолютной адсорбции. В уравнении (2.3) заложена неопределенность, связанная с произвольным выбором  $W$ ; часто при вычислении  $a$  значение  $W$  принимают равным объему микропор гранулы адсорбента  $W_0$ .

Для инженерных расчетов процессов разделения и очистки смесей при использовании современной вычислительной техники на первый план выступает задача получения термического уравнения адсорбции (2.1), аппроксимированного алгебраической функцией произвольного вида. Поэтому использование уравнений различных равновесных теорий адсорбции может быть весьма полезно при отсутствии достаточного объема экспериментальной информации. Например, теория объемного заполнения

микропор (ТОЗМ), с одной стороны, по структурным константам адсорбента, парохорам и давлению насыщенного пара (при  $T \leq T_{кр}$ ) или критическим параметрам (при  $T \geq T_{кр}$ ) адсорбтива позволяет по известной изотерме стандартного вещества построить изотермы для нового компонента, с другой — по структурным константам адсорбента прогнозировать эффективность использования того или иного адсорбента в технологическом процессе разделения и очистки газовых смесей.

Большой практический интерес представляет уравнение (1.65), выраженное в виде  $F(p, T)_{a=\text{const}} = 0$ . Изостеры абсолютной адсорбции линейны в широкой области температур и давлений в координатах  $\ln p - (1/T)$ , поэтому, имея семейство изостер, легко получить изотерму адсорбции при требуемой температуре. Кроме того, тангенс угла наклона изостеры адсорбции в координатах  $\ln p - (1/T)$  позволяет легко определить дифференциальную теплоту адсорбции по формуле (2.3).

Для построения математической модели динамического процесса разделения и очистки газовых смесей важна лишь алгебраическая функция, аппроксимирующая изотерму адсорбции. Наиболее распространенными и удобными являются аппроксимации изотерм адсорбции индивидуальных веществ уравнениями вида

$$a \approx Kp; \quad (2.4)$$

$$a \approx A \frac{Bp}{1 + Bp}, \quad (2.5)$$

где  $K$ ,  $A$ ,  $B$  — константы, зависящие от температуры и химической природы компонентов системы адсорбент — адсорбат.

Из рис. 2.1 следует, что процесс создания расчетного аппарата (модели) адсорбционного равновесия достаточно сложен и требует введения ряда допущений. Поэтому на практике часто непосредственно измеряют изотермы адсорбции при заданной температуре процесса и используют их для расчета самого процесса.

Далее рассмотрены простейшие методы расчета адсорбционного равновесия бинарных газовых смесей и адсорбента.

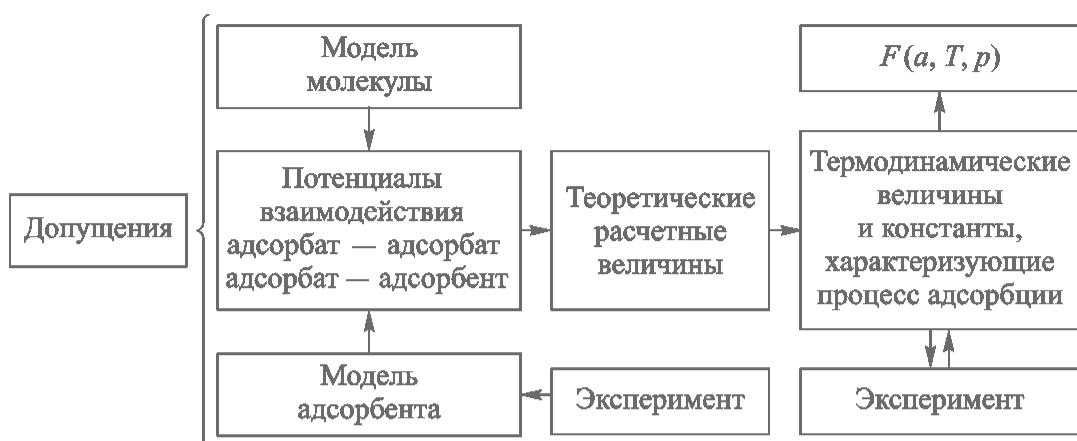


Рис. 2.1. Схема процедуры расчета адсорбционного равновесия

Процессы очистки и разделения газов подразумевают наличие в адсорбтиве как минимум двух компонентов. Экспериментальное изучение адсорбции даже бинарных смесей чрезвычайно трудоемко, сложно и требует больших финансовых затрат, поэтому в большинстве случаев используют расчетные методы. Известно много теоретических и полуэмпирических подходов для расчета адсорбционного равновесия бинарных смесей (Хюккель, 1928; Маркгем и Бентон, 1932; Льюис, 1950; Басмаджан, 1960; Беринг — Серпинский — Суринова, 1963; Майерс — Праусниц, 1965; Ривен, 1971; Ли, 1973; Ситарский, 1975; Толмачев, 1976; Серпинский — Якубов, 1978 и др.).

Разделение смеси газов при равновесных условиях возможно, если адсорбент избирательно поглощает один из компонентов смеси. Равновесное состояние системы характеризует термодинамический коэффициент разделения

$$K_p = \frac{y_1}{y_2} \bigg/ \frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1}{1 - y_1} \bigg/ \frac{x_1}{1 - x_1}, \quad (2.6)$$

где  $K_p \equiv K_p(y_1, p_{\text{см}}, T)$  — коэффициент разделения;  $y_1, y_2$  — молярные доли компонентов адсорбтива;  $x_1, x_2$  — молярные доли компонентов адсорбата.

Для большинства изученных систем коэффициент разделения имеет линейную зависимость от обратной температуры в координатах  $\ln p - 1/T$  [1, 2].

Для расчета адсорбции бинарной смеси газов на реальных адсорбентах в ряде случаев можно получить удовлетворительное приближение, используя изотермы адсорбции индивидуальных компонентов совместно с уравнением Льюиса:

$$\frac{a_1}{a_1^0(p_{\text{см}})} + \frac{a_2}{a_2^0(p_{\text{см}})} = 1, \quad (2.7)$$

где  $a_1^0(p_{\text{см}})$ ,  $a_2^0(p_{\text{см}})$  — адсорбция «чистых» компонентов 1 и 2 соответственно;  $a_1$ ,  $a_2$  — парциальная адсорбция компонентов 1 и 2.

Уравнение (2.7) фактически означает, что все возможные значения адсорбции компонентов бинарной смеси при давлении  $p_{\text{см}}$  находятся на прямой, проходящей через две точки  $a_1^0(p_{\text{см}})$  и  $a_2^0(p_{\text{см}})$  в декартовой системе координат  $a_1$  —  $a_2$ .

### Теплота адсорбции

Межмолекулярные взаимодействия (адсорбат — адсорбент) в адсорбционной системе отражает теплота адсорбции, которая может оказывать заметное влияние на процесс адсорбции и технологию. Значение теплоты адсорбции (десорбции) обычно в 1,5–2 раза выше, чем теплоты конденсации. Для некоторых адсорбционных систем теплота адсорбции достигает 30...40 кДж/моль. Такие значения теплоты адсорбции необходимо учитывать в общем тепловом балансе технологического процесса.

Различают две группы теплоты адсорбции, связанные с методом их определения:

- первая — теплота, получаемая из равновесных данных, например, изотерм адсорбции по уравнению фазового равновесия Клапейрона — Клаузиуса;

- вторая — теплота калориметрическая, измеряемая в неравновесном адсорбционно-калориметрическом опыте.

В дальнейшем ограничимся рассмотрением равновесной изостерической теплоты, которую разделяют на интегральную и дифференциальную теплоту адсорбции:

$$q_{\text{инт}} \cong \int_0^a \frac{\partial q_{st}(a)}{\partial a} da; \quad (2.8)$$

$$q_{\text{диф}} \equiv (q_{st})_{a=\text{const}}. \quad (2.9)$$

Уравнение для вычисления дифференциальной теплоты адсорбции имеет вид

$$q_{st} = -Rz \left( \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_a \left( 1 - \frac{v_a}{v_g} \right). \quad (2.10)$$

На практике, при относительно невысоком давлении адсорбтива, часто ограничиваются приближенным уравнением ( $v_g \gg v_a$  и  $z \approx 1$ )

$$q_{st} \approx -R \left( \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_a, \quad (2.11)$$

где  $z$  — коэффициент сжимаемости адсорбтива;  $v_a, v_g$  — молярные объемы адсорбата и адсорбтива соответственно.

### *Кинетика и динамика адсорбции*

Для количественного описания процесса динамики адсорбции обычно используют феноменологический метод. Он реализуется путем составления системы дифференциальных уравнений, которые учитывают материальный и тепловой балансы тепломассообменных процессов и их кинетику. При составлении системы уравнений принимаются допущения, упрощающие картину процесса. Однако адекватное количественное решение реальной задачи невозможно без привлечения первичной экспериментальной информации при любых упрощающих допущениях. Как правило, основными допущениями являются:

- процесс динамики адсорбции — непрерывный;
- движение потока осуществляется в одном направлении (по координате  $x$ );
- слой адсорбента рассматривается как проницаемая для газа (жидкости) фаза, в которой существует определенное распределение поглощенного вещества по каждому компоненту  $a_i = a_i(x, \tau)$  по координате  $x$  в направлении движения газа и по времени  $\tau$ ;

- в газовой фазе при ее перемещении по слою адсорбента устанавливается распределение плотности компонентов:  $\rho_i = \rho_i(x, \tau)$ ;
- гидравлическое сопротивление слоя адсорбента пренебрежимо мало.

В качестве первичной информации используют изотермы адсорбции и кинетические кривые, по которым рассчитывают коэффициенты массопереноса. Основной задачей динамики адсорбции является нахождение функций  $a_i = a_i(x, \tau)$  и  $\rho_i = \rho_i(x, \tau)$  путем решения системы дифференциальных уравнений при заданных граничных и начальных условиях. При решении многих инженерных проблем основная задача динамики адсорбции сводится к нахождению функции вида  $\rho_i = \rho_i(x = L, \tau)$ . Зависимость  $\rho_i(\tau)_{x=L}$  называется выходной кривой. Максимально допустимое значение  $\rho_{\text{доп}}$ , которое задают согласно условиям поставленной задачи, именуется проскоковой концентрацией. Время  $\tau_{3,д}$ , соответствующее  $\rho_{\text{доп}}$ , называется временем защитного действия слоя адсорбента.

В общем случае система состоит из дифференциальных уравнений материального и теплового балансов, уравнения скорости массопередачи из потока газа в гранулы адсорбента, уравнения условий равновесия между адсорбтивом и адсорбатом и уравнения состояния газовой фазы.

*Уравнение материального баланса:*

$$\begin{aligned} \rho_{\text{нас}} \frac{\partial a_i}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i} + \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i} \frac{\partial (w\rho_i)}{\partial x} = \\ = D_{\text{пр}} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2} \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

где  $\rho_{\text{нас}}$  — насыпная плотность адсорбента,  $\text{кг} / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ ;  $a_i$  — текущее значение парциальной адсорбции компонента  $i$ ,  $\text{ндм}^3 / \text{кг}_{\text{сл}}$ ;  $\rho_i$  — текущее значение плотности компонента  $i$  в адсорбтиве,  $\text{кг} / \text{дм}^3$ ;  $\varepsilon$  — порозность слоя адсорбента,  $\text{дм}^3 / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ ;  $w$  — фиктивная скорость газовой фазы,  $\text{ндм}^3 / (\text{дм}^2_{\text{сл}} \cdot \text{с})$ ;  $D_{\text{пр}}$  — коэффици-

ент продольного переноса, ндм<sup>3</sup> / (дм·с));  $\tau$  — текущее значение времени, с;  $\mu_i$  — молярная масса компонента  $i$ , г/моль.

Различают фиктивную и истинную скорости адсорбтива в слое адсорбента. Фиктивная скорость  $w$  — объемный расход адсорбтива, поступающего в слой адсорбента при нормальных давлении  $p_{н.у}$  и температуре  $T_{н.у}$ , отнесенный к поперечному сечению этого слоя адсорбента. Истинная скорость  $w_{ист}$  — линейная скорость адсорбтива в свободном объеме слоя адсорбента при рабочих условиях (давлении  $p$  и температуре  $T$ ).

В области преобладания внешней массопередачи, как правило, продольная диффузия не оказывает существенного влияния, поэтому членом  $D_{пр} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2}$  можно пренебречь.

Массоперенос путем термической диффузии, как правило, весьма мал и в большинстве инженерных задач не оказывает заметного влияния, поэтому в уравнении (2.12) он не учитывается.

В случае адсорбции многокомпонентных смесей необходимо записать уравнение вида (2.12) для каждого компонента.

*Уравнение теплового баланса для адиабатического процесса:*

$$\rho_{нас} \frac{\partial C_{pa} T_a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial (C_{pg} \rho_g T_g)}{\partial \tau} + \rho_{нас} \frac{10^{-3}}{22,4} \cdot \frac{\partial (q_{st} a_{см})}{\partial \tau} +$$

$$+ \varepsilon \frac{p_{н.у}}{T_{н.у}} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{w \rho_g C_{pg} (T_g)^2}{p} \right] \approx 0, \quad (2.13)$$

где  $C_{pa}, C_{pg}$  — теплоемкости адсорбента и газа, Дж / (кг<sub>сл</sub>·К) и Дж / (кг·К);  $T_a, T_g$  — температуры адсорбента и газа, К;  $q_{st}$  — изостерическая теплота адсорбции, кДж / моль;  $a_{см} = a_{см}(x, \tau)$  — текущее значение адсорбции компонентов адсорбтива, ндм<sup>3</sup> / кг<sub>сл</sub>.

В инженерных расчетах принимают следующие допущения:

- термическое сопротивление в грануле адсорбента пренебрежимо мало;
- конвективный перенос теплоты по слою (по координате  $x$ ) пренебрежимо мал;

• теплоемкость адсорбента не зависит от температуры,  $C_{pa} = \text{const}$ .

В этом случае уравнение (2.13) упрощается и принимает вид

$$C_{pa} \frac{\partial T_a}{\partial \tau} + \alpha_{a-g} (T_a - T_g) \frac{f_{уд}}{\rho_{нас}} = \frac{10^{-3}}{22,4} q_{st} \frac{\partial a}{\partial \tau}, \quad (2.14)$$

где  $\alpha_{a-g}$  — коэффициент теплоотдачи от адсорбента к газу (адсорбтиву), Дж / (дм<sup>2</sup><sub>s-a</sub> · с · К);  $f_{уд}$  — удельная поверхность адсорбента, дм<sup>2</sup><sub>s-a</sub> / дм<sup>3</sup><sub>сл</sub>.

### Уравнение кинетики адсорбции

Кинетика адсорбции — это скорость насыщения адсорбента адсорбатом. Уравнения кинетики адсорбции описывают скорость диффузии поглощаемых компонентов из потока смеси веществ к поверхности гранул адсорбента и последующей диффузии внутри гранул адсорбента.

В инженерных расчетах в качестве уравнений кинетики адсорбции, как правило, используют эмпирические соотношения. Диффузию компонентов к поверхности гранул характеризуют уравнениями внешнего массопереноса (массоотдачи), а диффузию внутри гранулы адсорбента — уравнениями внутренней теплопроводности.

*Внешняя массопередача.* Если скорость поглощения адсорбтива слоем адсорбента полностью определяется внешней массопередачей [2, 21, 44, 60, 71] (массопередачей из ядра потока газовой фазы к поверхности адсорбента), то уравнение кинетики адсорбции имеет вид

$$\rho_{нас} \frac{\partial a_i}{\partial \tau} \approx (\beta_{gi} f_{уд}) (\rho_i - \rho_i^*) \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i} \epsilon, \quad (2.15)$$

где  $\beta_{gi}$  — коэффициент внешней массотдачи из потока адсорбтива к поверхности адсорбента, отнесенный к единице движущей силы, ндм<sup>3</sup> / (дм<sup>2</sup><sub>адс</sub> · с);  $\rho_i^*$  — текущее значение плотности компонента  $i$  в адсорбтиве, равновесное с текущим значением адсорбции  $a_i$ , кг / дм<sup>3</sup>.

В этом случае принимают  $\beta_{ai} \gg (\beta_{gi} f_{уд})$ ,  $\beta_{gi} = \text{const}$ . Это допущение означает, что скорость процесса массопередачи полностью определяется значением коэффициента  $\beta_{gi}$  ( $\beta_{ai}$  — коэффициент массопроводности в грануле адсорбента).

Коэффициент массоотдачи  $\beta_{gi}$  в инженерных расчетах находят по эмпирическому уравнению

$$\text{Nu}_d = A \text{Re}^n (\text{Pr}_d)^m, \quad (2.16)$$

где  $\text{Nu}_d$ ,  $\text{Pr}_d$  — диффузионные числа Нуссельта и Прандтля соответственно;  $\text{Re}$  — число Рейнольдса;  $A$ ,  $m$ ,  $n$  — коэффициенты.

*Внутренняя массопередача.* Если скорость поглощения адсорбтива слоем адсорбента полностью определяется массопроводностью внутри гранул адсорбента (массопередачей внутри гранулы адсорбента), то приближенное уравнение кинетики адсорбции имеет вид

$$\frac{\partial a_i}{\partial \tau} \approx \beta_{ai} (a_i^* - a_i) + \left(1 - \frac{\pi}{15}\right)^2 \frac{da_i^*}{d\tau}, \quad (2.17)$$

где  $\beta_{ai}$  — коэффициент массопроводности (внутренней массопередачи) внутри гранулы адсорбента,  $a_i^*$  — равновесная адсорбция компонента  $i$  на поверхности гранулы адсорбента, соответствующая текущему значению плотности  $\rho_i$  в газовой фазе.

В инженерных расчетах выражение (2.17), как правило, упрощают еще больше:

$$\frac{\partial a_i}{\partial \tau} \approx \beta_{ai} (a_i^* - a_i). \quad (2.18)$$

В уравнениях (2.17), (2.18) принято допущение  $(\beta_{gi} f_{уд}) \gg \beta_{ai}$ ,  $\beta_{ai} = \text{const}$ . Коэффициент внутренней массопередачи  $\beta_{ai}$  ориентировочно можно рассчитать по уравнениям (2.21, 2.22).

Более точно коэффициент  $\beta_{ai}$  определяют по кинетическим кривым с помощью метода статистических моментов [46].

*Смешанная массопередача.* Для расчета скорости массопередачи при соизмеримых значениях  $(\beta_{gi}f_{уд})$  и  $\beta_{ai}$  используют приближенное уравнение

$$\rho_{нас} \frac{\partial a_i}{\partial \tau} \approx \beta_3 (\rho_i^* - \bar{\rho}(a)_i) \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_i} \varepsilon, \quad (2.19)$$

где  $\bar{\rho}(a)_i$  — значение плотности компонента  $i$  в адсорбтиве, равновесное с текущим значением адсорбции ( $\bar{\rho}(a)_i \leq \rho_i^*$ ).

Коэффициент массопереноса  $\beta_3$  ориентировочно определяют при  $\beta_{ai} = \text{const}$ ,  $\beta_{gi} = \text{const}$ ,  $D_{пр} = \text{const}$  по уравнению

$$\frac{1}{\beta_3} \approx \frac{1}{(\beta_{gi}f_{уд})} + \frac{1}{\beta_{ai}} + \frac{(w_{ист})^2}{D_{пр}}; \quad (2.20)$$

$$D_{пр} \approx 0,5 w_{ист} d_{гр}^{эКВ},$$

где  $D_{пр}$  — коэффициент продольной диффузии, ндм<sup>3</sup> / (дм·с);  $d_{гр}^{эКВ}$  — эквивалентный диаметр гранулы, дм.

Учитывая зависимость коэффициента массопередачи  $\beta_{ai}$  от заполнения при смешанном массопереносе ( $\beta_{ai} \neq \text{const}$ ), эффективный коэффициент  $\beta_3$  определяют так:

$$\beta_{ai} = \beta_{\infty i} \frac{\partial a_i}{\partial \rho_i^*}; \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{\beta_3} \approx \frac{1}{(\beta_{gi}f_{уд})} + \frac{1}{\beta_{\infty i} \frac{\partial a_i}{\partial \rho_i^*}}. \quad (2.22)$$

Коэффициент  $\beta_{\infty i}$  рассчитывают по коэффициенту  $\beta_{ai}(\sigma)$ , определяемому из выходной кривой. Данный метод определения  $\beta_3$  изложен в работе А.С. Гузенберга, опубликованной в [32].

Для приближенной оценки значения коэффициента массопроводности гранулы адсорбента (внутренней массопередачи) используют соотношения, приведенные, например, в работах [1, 2, 22, 37]:

$$\beta_{ai} \approx \frac{4\pi^2 D_e}{(d_{\text{ЭКВ}})^2}; \quad (2.23)$$

$$D_e \approx \frac{K_{\phi} r^2}{(\pi^2 \tau_{0,5})}, \quad (2.24)$$

где  $D_e$  — коэффициент эффективной диффузии,  $\text{дм}^3 / (\text{дм} \cdot \text{с})$ ;  $K_{\phi}$  — коэффициент формы гранулы (для сферической гранулы  $K_{\phi} = 0,308$ ;  $r$  — радиус гранулы,  $\text{дм}$ ;  $d_{\text{ЭКВ}}$  — эквивалентный диаметр гранулы,  $\text{дм}$ ;  $\tau_{0,5}$  — время полуотработки гранулы адсорбента, определяемое по экспериментальной кинетической кривой  $a = a(\tau)_p$  при  $p = \text{const}$ , с.

### *Уравнение изотермы адсорбции*

В качестве уравнения изотермы адсорбции (абсолютной) принимают произвольную алгебраическую функцию с одной, двумя или тремя константами, адекватно описывающую экспериментальную изотерму адсорбции. Для этой цели наиболее часто используют функции вида (2.4) или (2.5).

### *Уравнение состояния газовой фазы*

Уравнение состояния газовой фазы необходимо учитывать в составе системы дифференциальных уравнений, моделирующих процесс адсорбции, но лишь в том случае, когда в уравнении (2.9)  $w \neq \text{const}$ . Непостоянство скорости газового потока характерно при адсорбции смеси газов с соизмеримыми парциальными плотностями поглощаемых слоев адсорбента компонентов. При малом значении гидравлического сопротивления слоя адсорбента давление в нем не будет зависеть от координаты  $x$ , но может зависеть от времени  $\tau$ , т. е.  $p = p(\tau)$ . В области относительно невысоких значений давления смеси газовой фазы, как правило, принимают уравнение состояния идеального газа

$$p(\tau) = RT \sum \frac{\rho_i(x, \tau)}{\mu_i}. \quad (2.25)$$

**Решения системы дифференциальных уравнений (2.12)–(2.25)**

Решение этой системы уравнений выполняется исключительно численными методами. Приближенное аналитическое решение системы уравнений получено лишь при упрощающих допущениях. Пионерские работы в этом направлении были выполнены А.А. Жуховицким, Я.Л. Забежинским, А.Н. Тихоновым в 1945–1946 гг. [39, 77].

В указанных работах были приняты следующие допущения:

- смесь газов состоит из двух компонентов, при этом  $y_1 \gg y_2$  ( $y_1$  и  $y_2$  — объемные доли компонентов); компонент 1 является газом-носителем, в слое адсорбента поддерживается постоянная скорость адсорбтива  $w \approx \text{const}$ ;
- изотерма адсорбции соответствует уравнению (2.4) [вариант 1 (2.26)] или (2.5) [вариант 2 (2.27)];
- скорость процесса массопередачи имеет конечное значение, при этом  $\beta_{g2} f_{уд} \ll \beta_{a2}$ ;
- давление компонентов газовой смеси на входе в слой адсорбента постоянно:  $p_1 = \text{const}$ ,  $p_2 = \text{const}$ ; процесс адсорбции происходит при постоянной температуре:  $T = \text{const}$ ;
- для компонентов смеси справедливо уравнение состояния идеального газа.

Решение имеет вид:

$$\sqrt{\tau_{3,д}} \approx \sqrt{\frac{L}{w} K} - b \sqrt{\frac{K}{\beta_{g2} f_{уд}}}; \quad (2.26)$$

$$\tau_{3,д} \approx K_{пр} \frac{a_2^0(p_{см} y_2)}{w \rho_{2нач}} \times \quad (2.27)$$

$$\times \left\{ L - \frac{w}{(\beta_{g2} f_{уд})} \left[ m \ln \left( \frac{\rho_{2н}}{\rho_{2к}} - 1 \right) + \ln \left( \frac{\rho_{2н}}{\rho_{2к}} \right) - 1 \right] \right\},$$

где  $K$  — константа Генри;  $K_{пр}$  — коэффициент приведения единиц измерения физических величин,  $K_{пр} = \rho_{нас} \frac{\mu_2}{22,4} \cdot \frac{1}{\varepsilon}$ ;  $m$  —

коэффициент, определяемый по изотерме адсорбции поглощаемого компонента,  $m = (\rho_{2H})_{0,5} / (\rho_{2H})$ , ( $(\rho_{2H})_{0,5}$  — плотность, соответствующая адсорбции, равной половине равновесного значения);  $b$  — коэффициент, определяемый через функцию Гаусса,  $b = b \left( \frac{\rho_{2K}}{\rho_{2H}} \right)$ .

В 1982 г. коллектив ученых ЛТИ им. Ленсовета опубликовал работу, в которой приведено аналитическое решение задачи поглощения одного из компонентов бинарной смеси газов с соизмеримыми объемными долями ( $w \neq \text{const}$ ) при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ). Задача была решена для трех случаев массообмена [89]:

- 1)  $T = \text{const}$ ;  $w \neq \text{const}$ ;  $\beta_{ai} \gg (\beta_{gi} f_{уд})$ ;
- 2)  $T = \text{const}$ ;  $w \neq \text{const}$ ;  $\beta_{ai} \ll (\beta_{gi} f_{уд})$ ;
- 3)  $T = \text{const}$ ;  $w \neq \text{const}$ ;  $\beta_{ai} \approx (\beta_{gi} f_{уд})$ .

Уравнения материального баланса имеют вид

$$\rho_{\text{нас}} \frac{\partial a_1}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial \rho_1}{\partial \tau} \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_1} + \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_1} \cdot \frac{\partial (w\rho_1)}{\partial x} \approx 0; \quad (2.28)$$

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_2}{\partial \tau} \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_2} + \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_2} \cdot \frac{\partial (w\rho_2)}{\partial x} \approx 0. \quad (2.29)$$

Уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$a \approx \Gamma \rho \left[ 22,4 \varepsilon \frac{1}{\mu \rho_{\text{нас}}} \right]; \quad (2.30)$$

$$a \approx a_{\infty} \frac{B \rho_1 \left[ \frac{10^{-3} R_y T}{\mu_1} \right]}{1 + B \rho_1 \left[ \frac{10^{-3} R_y T}{\mu_1} \right]} \quad \text{или} \quad a \approx a_{\infty} \frac{B p_1}{1 + B p_1}, \quad (2.31)$$

где  $\Gamma$  — константа.

Уравнение состояния газовой фазы имеет вид

$$\left[ \frac{\rho_1}{\mu_1} + \frac{\rho_2}{\mu_2} \right] = \frac{p}{RT}, \quad (2.32)$$

а уравнения кинетики адсорбции имеют вид

- при  $T = \text{const}$ ,  $w \neq \text{const}$ ,  $\beta_a \gg (\beta_g f_{\text{уд}})$  используется (2.15);
- при  $T = \text{const}$ ,  $w \neq \text{const}$ ,  $\beta_a \ll (\beta_g f_{\text{уд}})$  используется (2.19);
- при  $T = \text{const}$ ,  $w \neq \text{const}$ ,  $(\beta_g f_{\text{уд}}) \approx \beta_a$  используется уравнение вида

$$\rho_{\text{нас}} \frac{\partial a}{\partial \tau} \approx \beta_a \rho_1 \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_1} \varepsilon \left( 1 - \frac{a}{a_\infty} \right) - \beta_a \frac{1}{B} \left( \frac{22,4}{RT} \right) \frac{a}{a_\infty}, \quad (2.33)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  — плотности адсорбируемого и неадсорбируемого компонентов, кг / дм<sup>3</sup>;  $a_1$  — адсорбция компонента, ндм<sup>3</sup> / кг<sub>сд</sub>;  $B$  — константа уравнения изотермы адсорбции типа Лэнгмюра, (МПа)<sup>-1</sup>.

При разделении бинарной смеси газов с соизмеримыми молярными долями компонентов в адсорбтиве и поглощении слоем адсорбента обоих компонентов для оценочных расчетов допустимо воспользоваться уравнением Акулова — Устинова, которое было получено из материального баланса компонентов в работе [11].

Указанная работа позволяет создать инженерную методику расчета адсорбционных аппаратов циклически работающих установок разделения бинарных газовых смесей по методу безнагревной адсорбции (установки PSA, в отечественной литературе — КБА) [12, 51, 72]. Разделение компонентов смеси происходит за счет их различной равновесной адсорбции, при этом предполагается, что коэффициенты массопередачи компонентов велики.

Для уравнений (2.34), (2.35), полученных в работе [11] из двух уравнений материального баланса для более адсорбируемого компонента (БСК) и менее адсорбируемого компонента (МСК), также предполагается, что установка разделения газов включает в себя два адсорбционных аппарата, работающих по циклу, который состоит из двух режимов, и продуктовым потоком является смесь,

обогащенная МСК. Работа, необходимая для разделения смеси, проводится путем предварительной компрессии адсорбтива и последующей вакуумной регенерации слоя адсорбента.

Циклическая производительность  $1 \text{ дм}^3_{\text{сл}}$  слоя адсорбента

$$q_m = \frac{1 - (y_{\text{БСК}})_н}{(y_{\text{БСК}})_н - (y_{\text{БСК}})_к} [(a_{\text{БСК}})_{\text{max}} - (a_{\text{БСК}})_{\text{min}}] + \quad (2.34)$$

$$+ \frac{(y_{\text{БСК}})_н}{(y_{\text{БСК}})_н - (y_{\text{БСК}})_к} [(a_{\text{МСК}})_{\text{max}} - (a_{\text{МСК}})_{\text{min}}],$$

где  $(a_{\text{БСК}})_{\text{max}}$ ,  $(a_{\text{МСК}})_{\text{max}}$  — максимальная адсорбция компонентов в цикле,  $\text{ндм}^3 / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ ;  $(a_{\text{БСК}})_{\text{min}}$ ,  $(a_{\text{МСК}})_{\text{min}}$  — минимальная адсорбция компонентов в цикле,  $\text{ндм}^3 / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ ;  $(y_{\text{БСК}})_н$ ,  $(y_{\text{БСК}})_к$  — объемная доля компонента БСК в газовой фазе на входе в слой адсорбента и выходе из него.

В реальных процессах коэффициенты массопередачи имеют конечное значение, поэтому реальная производительность адсорбента  $q_p$  будет ниже на величину  $\Delta q$  ( $q_p \approx q_m - \Delta q$ ). Величина  $\Delta q$  имеет характерное значение для каждой адсорбционной системы и зависит от ее свойств и параметров процесса.

Цикл адсорбционного аппарата состоит из режима продуцирования и режима регенерации. Чтобы обеспечить непрерывное продуцирование целевого компонента установки, желательно иметь как минимум два адсорбционных аппарата с равной длительностью режимов. Применение большего числа адсорбционных аппаратов позволяет относительно легко реализовать несимметричную длительность режимов.

Теоретическое значение расхода газовой смеси  $Q_m(q_m)$ , подаваемой после компрессии на входе в установку,  $\text{нм}^3 / \text{мин}$ :

$$Q_m \approx \frac{0,06 NV_{\text{сл}}}{\tau_{\text{ц}}} \left[ q_m + \varepsilon \frac{p_{\text{max}} - p_{\text{min}}}{p_{\text{н.у}}} \frac{T_{\text{н.у}}}{T} + \Delta a_{\text{БСК}} + \Delta a_{\text{МСК}} \right], \quad (2.35)$$

где  $N$  — число адсорбционных аппаратов;  $V_{\text{сл}}$  — объем слоя адсорбента,  $\text{дм}^3$ ;  $\tau_{\text{ц}}$  — длительность цикла, с;  $p_{\text{max}}$ ,  $p_{\text{min}}$  — мак-

симальное и минимальное давление адсорбтива в цикле, атм;  
 $\Delta a_{\text{БСК}}$ ,  $\Delta a_{\text{МСК}}$  — разность значений максимальной и минимальной адсорбции за цикл, ндм<sup>3</sup> / дм<sup>3</sup><sub>сл.</sub>.

Оценка значения реального расхода  $Q_p$  достаточно сложна, так как реальные (конечные) значения коэффициентов массопередачи компонентов адсорбтива приводят не только к уменьшению циклической производительности  $q_m$ , но и к снижению длительности режима продуцирования при сохранении объемной доли целевого компонента в продукте.

При решении задач разделения и очистки газовых смесей адсорбционным методом в настоящее время чаще составляют систему уравнений, моделирующих реальный процесс, и решают ее численными методами. Выбор начальных и граничных условий для системы уравнений определяются поставленной задачей. Для адекватного моделирования реальной системы необходима первичная экспериментальная информация (изотермы адсорбции и кинетические коэффициенты компонентов). При проектировании сложных систем, как правило, результаты расчета дополнительно подвергают экспериментальной проверке на пилотной установке.

Для самостоятельного изучения основ теории адсорбционных процессов можно рекомендовать, например, работы [2, 20, 50, 63, 71].

## 2.2. Примеры расчета процессов равновесной адсорбции

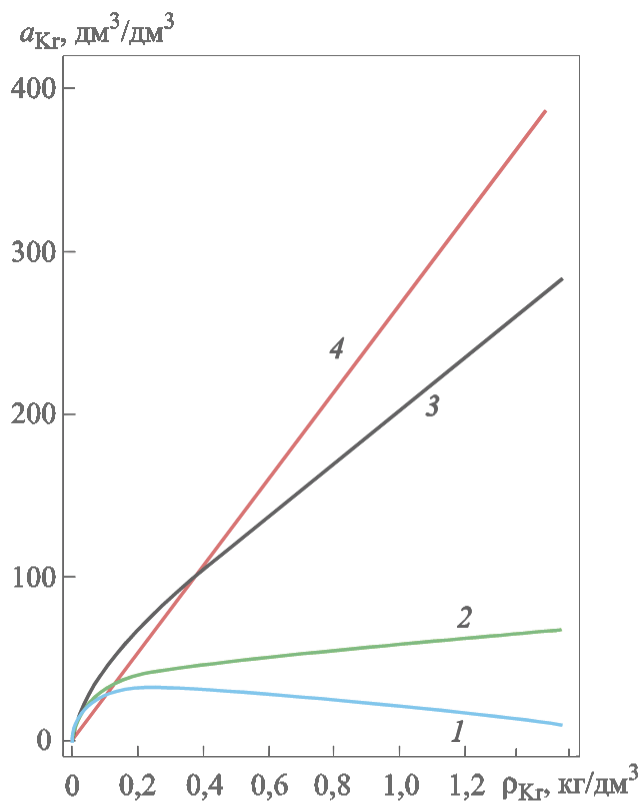
**Задача 2.2.1.** Рассчитать изотерму абсолютной адсорбции криптона на цеолите NaA по экспериментальной изотерме избыточной адсорбции.

Экспериментальная изотерма избыточной адсорбции криптона на цеолите NaA при температуре  $T = 334$  К, которая была получена в работе [62], показана на рис. 2.2. Изотерма адсорбции имеет максимум в области давлений около 50 атм. В соответствии с определением избыточной и абсолютной адсорбции по уравнению (2.3) имеем

$$a_{\text{абс}} \approx a_{\text{эксп}} + W_0 \rho_g, \quad a_{\text{эксп}} \approx a_{\text{изб}}. \quad (2.36)$$

**Рис. 2.2.** Изотермы адсорбции криптона на цеолите NaA при температуре  $T = 334$  К:

1 — изотерма избыточной адсорбции; 2 — изотерма абсолютной адсорбции; 3 — объем криптона в  $1 \text{ дм}^3$  слоя; 4 — объем криптона в  $1 \text{ дм}^3$  пустого адсорбера



Значение величины  $W_0$  является характерным для каждого адсорбента. Константа  $W_0$  может иметь различные значения в зависимости от метода ее определения. В инженерных расчетах чаще используют значения  $W_0$ , определенные по изотерме адсорбции стандартного вещества с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор ТОЗМ. Для промышленного цеолита NaA принято значение  $W_0 \approx 0,205 \text{ см}^3 / \text{г}$ . Расчетные точки избыточной изотермы адсорбции получены путем оцифровки графика изотермы и переведены в единицы  $\text{ндм}^3 / \text{дм}^3$ . Изотерма абсолютной адсорбции, рассчитанная по уравнению (2.36), показана на рис. 2.2.

На практике в некоторых случаях, например при хранении метана или какого-либо другого вещества в адсорбированном состоянии в замкнутом объеме, следует учитывать значение полного содержания вещества в адсорбере. При этом массу вещества  $m$  (кг) следует определять как сумму масс абсолютной адсорбции и вещества, содержащегося в транспортных порах и межгранульном пространстве:

$$m \approx V_{\text{сл}} \left\{ \left( a_{\text{изб}} \frac{10^{-3} \mu_{\text{Kr}}}{22,4} + W_0 \rho_{\text{Kr}} \right) \rho_{\text{нас}} + (W_{\text{тр}} \rho_{\text{нас}} + \varepsilon) \rho_{\text{Kr}} \right\}, \quad (2.37)$$

где  $V_{\text{сл}}$  — объем слоя адсорбента,  $\text{дм}^3_{\text{сл}}$ ;  $a_{\text{изб}}$  — избыточная адсорбция,  $\text{ндм}^3 / \text{кг}_{\text{сл}}$ ;  $\mu_{\text{Kr}}$  — молярная масса криптона,  $\text{кг}/\text{кмоль}$ ;  $W_0$  — объем микропор в адсорбенте,  $\text{дм}^3 / \text{кг}_{\text{сл}}$ ;  $W_{\text{тр}}$  — объем транспортных пор в адсорбенте,  $\text{дм}^3 / \text{кг}_{\text{сл}}$ ;  $\rho_{\text{Kr}}$  — плотность криптона в адсорбтиве,  $\text{кг} / \text{дм}^3$ ;  $\rho_{\text{нас}}$  — насыпная плотность адсорбента (цеолита NaA),  $\text{кг} / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ ;  $\varepsilon$  — порозность слоя адсорбента,  $\text{дм}^3 / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ .

Из уравнения (2.37) легко получить выражение для оценочного вычисления общего количества вещества, содержащегося в  $1 \text{ дм}^3$  адсорбента, используя значение истинной плотности адсорбента вместо параметров  $W_0$  и  $W_{\text{тр}}$ . Для цеолита NaA допустимо принять следующие значения насыпной и истинной плотности:  $\rho_{\text{нас}} \approx 0,7 \text{ кг} / \text{дм}^3_{\text{сл}}$  и  $\rho_{\text{ист}} \approx 2,1 \text{ кг} / \text{дм}^3_{\text{сл}}$ , и тогда объем пор можно определить по формуле

$$W_{\text{пор}} \approx \left( \frac{1}{\rho_{\text{нас}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ист}}} \right). \quad (2.38)$$

В этом случае полное содержание криптона в адсорбере определяется по формуле

$$(V_{\text{уд}})_{\text{Kr}} \approx \left[ \rho_{\text{нас}} a_{\text{изб}} + \frac{22,4 \cdot 10^3}{\mu_{\text{Kr}}} \rho_{\text{Kr}} \left\{ 1 - \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_{\text{ист}}} \right\} \right], \quad (2.39)$$

где  $(V_{\text{уд}})_{\text{Kr}}$  — полное содержание криптона в адсорбере объемом  $1 \text{ дм}^3$ ,  $\text{ндм}^3 / \text{дм}^3$ ;  $\rho_{\text{Kr}}$  — плотность криптона в газовой фазе,  $\text{кг}/\text{дм}^3$ ;  $\mu_{\text{Kr}}$  — молярная масса криптона,  $\text{кг}/\text{кмоль}$ ;  $a_{\text{изб}}$  — избыточная адсорбция,  $\text{ндм}^3 / \text{кг}_{\text{сл}}$ .

Рассчитанная по (2.39) зависимость  $(V_{\text{уд}})_{\text{Kr}}$  от  $\rho_{\text{Kr}}$  также показана на рис. 2.2. Объем криптона в  $1 \text{ дм}^3$  пустого адсорбционного аппарата (без адсорбента) определяется по соотношению

$$(V_0)_{\text{Kr}} \approx \frac{10^3 \cdot 22,4}{\mu_{\text{Kr}}} \rho_{\text{Kr}}. \quad (2.40)$$

Из рис. 2.2 следует, что в области относительно невысоких давлений в аппарате, заполненном адсорбентом, содержание криптона превышает его содержание в аппарате без адсорбента. При плотности адсорбтива около  $0,4 \text{ кг/дм}^3$  содержание криптона в пустом аппарате становится равным его содержанию в аппарате с адсорбентом. При дальнейшем повышении давления присутствие адсорбента в аппарате не увеличивает, а наоборот, снижает общее содержание криптона в последнем. Адсорбент (цеолит NaA) занимает около 30 % объема аппарата, а остальной приходится на объем пор гранул и межгранульное пространство.

Следует подчеркнуть, что суммарный объем пор в грануле адсорбента, определенный через его истинную и кажущуюся (насыпную) плотности, может отличаться от значения  $W_0$ . Для принятых значений насыпной и истинной плотностей и порозности слоя ( $\epsilon \approx 0,4$ ) объем пор  $W_{\text{пор}} \approx 0,38 \text{ см}^3 / \text{г}$ . Для цеолита NaA значение константы  $W_0 = 0,205 \text{ см}^3 / \text{г}$  [19]. Такое различие между значениями объемов  $W_0$  и  $W_{\text{пор}}$  при определении полного содержания криптона в слое адсорбента, особенно при высоких давлениях, может давать заметную погрешность.

**Задача 2.2.2.** Рассчитать изотерму адсорбции воды на силикагеле С1 при температуре  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  по известной изотерме воды на том же адсорбенте при температуре  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Измерение изотерм адсорбции паров воды вблизи комнатных температур и выше них бывает очень затруднено в связи с возможной конденсацией паров воды на поверхности магистралей установки. В этом случае для определения изотермы адсорбции допустимо измерить ее при низких заполнениях при заданной температуре и рассчитать значения адсорбции при высоких заполнениях по изотерме адсорбции, снятой при более низкой температуре. Для расчета адсорбции паров воды при высоких относительных заполнениях  $(p/p_s) \leq 1$  допустимо использовать расчетный аппарат теории М. Поляни [1, 2, 20, 71]:

$$\beta_{\text{аф}} RT_1 \ln \left( \frac{p_{s1}}{p_1} \right) = RT_2 \ln \left( \frac{p_{s2}}{p_2} \right); \quad (2.41)$$

$$\frac{\rho_{\text{ж1}}}{22,4} a_1 V_{\text{ж1}} = \frac{\rho_{\text{ж2}}}{22,4} a_2 V_{\text{ж2}}, \quad (2.42)$$

где  $\beta_{\text{аф}}$  — коэффициент аффинности;  $T_1, T_2$  — температуры известной изотермы адсорбции компонента 1 и рассчитываемой изотермы компонента 2 соответственно, К;  $p_{S1}, p_{S2}$  — давление насыщенных паров компонентов 1 и 2 при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , мм рт. ст.;  $p_1, p_2$  — давление компонентов для известной точки изотермы компонента 1 и для рассчитываемой точки компонента 2, мм рт. ст.;  $\rho_{\text{ж}1}, \rho_{\text{ж}2}$  — плотность жидкости компонентов 1 и 2 при соответствующих температурах, г/см<sup>3</sup>;  $a_1, a_2$  — адсорбция компонента 1 при  $T_1, p_1$  и компонента 2 при  $T_2, p_2$ , ндм<sup>3</sup>/кг;  $V_{\text{ж}1}, V_{\text{ж}2}$  — молярный объем жидкости компонента 1 при  $T_1$  и компонента 2 при  $T_2$ , см<sup>3</sup>/моль.

Согласно (2.41)–(2.42) имеем расчетные соотношения:

$$p(T = 313) = p_S(T = 313) \left[ \frac{p(T = 293)}{p_S(T = 293)} \right]^{293/313}; \quad (2.43)$$

$$a^0(T = 313) = a^0(T = 293) \frac{V_{\text{ж}(T=293)}}{V_{\text{ж}(T=313)}}. \quad (2.44)$$

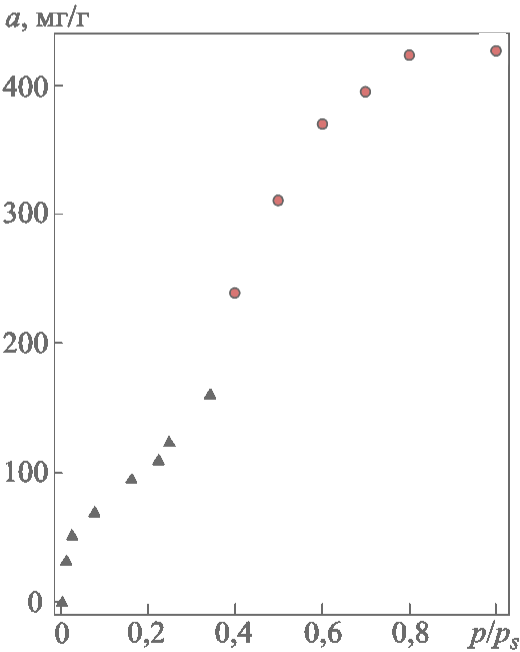


Рис. 2.3. Изотерма адсорбции паров воды на силикагеле С1:  
▲, ● — экспериментальные и расчетные данные

1. Определяем по [95] давление насыщенных паров воды при температурах  $T = 293$  К и  $T = 313$  К. Табличные значения давления насыщенного пара:  $p_S(T = 293) = 17,54$  мм рт. ст. и  $p_S(T = 313) = 54,90$  мм рт. ст.

2. Определяем значения молярного объема воды при температурах  $T = 293$  К и  $T = 313$  К. Следовательно, имеем  $V_{\text{ж}}(T = 293) = 1,0007$  дм<sup>3</sup>/кг;  $V_{\text{ж}}(T = 313) = 1,0078$  дм<sup>3</sup>/кг.

3. По экспериментальным точкам изотермы адсорбции паров воды на силикагеле С1, определенным в области больших заполнений при  $T = 293$  К

по уравнениям (2.25), (2.26) рассчитываем соответствующие точки изотермы при  $T = 313$  К. Результаты расчета представлены на рис. 2.3 и в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Равновесная адсорбция паров воды на силикагеле С1  
при температуре  $T = 313$  К**

№ п/п	Давление, $p$ , кПа	Давление, $p$ , мм рт. ст.	Относительное давление $p/p_s$	Адсорбция $a^0$ , мг/г
<i>Изотерма адсорбции паров воды при <math>t = 20</math> °С (экспериментальная)</i>				
1	0,934	7,02	0,4	240
2	1,166	8,77	0,5	313
3	1,399	10,52	0,6	373
4	1,633	12,28	0,7	400
5	1,866	14,03	0,8	427
6	2,333	17,54	1,0	430
<i>Изотерма адсорбции паров воды при <math>t = 40</math> °С (экспериментальная)</i>				
1	0,000	0	0	0
2	0,098	0,737	0,0134	30,8
3	0,194	1,457	0,0265	51,0
4	0,569	4,278	0,0779	68,6
5	1,190	8,947	0,1630	94,5
6	1,640	12,331	0,2246	109,0
7	1,820	13,684	0,2493	123,0
8	2,510	18,872	0,3438	160,0
<i>Изотерма адсорбции паров воды при <math>t = 40</math> °С (расчет по (2.42), (2.43))</i>				
9	3,096	23,28	0,4	238
10	3,816	28,69	0,5	311
11	4,526	34,03	0,6	370
12	5,230	39,32	0,7	397
13	5,925	44,55	0,8	424
14	7,302	54,90	1,0	427

**Задача 2.2.3.** Рассчитать изотеры адсорбции этанола и метанола на адсорбенте АГ-2. По изотермам адсорбции метанола выполнить приближенный расчет массы адсорбента для адсорбционного холодильника периодического действия.

В холодильной технике проявляют высокий интерес к метанолу и к этанолу как к рабочему веществу, поскольку их теплота испарения соизмерима с таковыми для воды и аммиака, а давление насыщенного пара имеет более высокие значения, чем у воды, при одной и той же температуре.

Расчет изотерм адсорбции этанола и метанола при наличии хотя бы одной известной изотермы адсорбции другого вещества на том же самом образце адсорбента можно выполнить по теории М. Поляни (см. задачу 2.2.2). В случае отсутствия такой изотермы расчет проводится по уравнению теории ТОЗМ [2, 36]. Для решения настоящей задачи уравнение изотермы имеет вид

$$a \approx \frac{W_{01}}{v_{ж}} \exp \left[ -B_1 \left( \frac{T}{\beta_{аф}} \right)^2 \left[ \lg \left( \frac{p_S}{p} \right) \right]^2 \right] + \quad (2.45)$$

$$+ \frac{W_{02}}{v_{ж}} \exp \left[ -B_2 \left( \frac{T}{\beta_{аф}} \right)^2 \left[ \lg \left( \frac{p_S}{p} \right) \right]^2 \right],$$

где  $W_{01}$ ,  $W_{02}$  — предельный объем адсорбционного пространства первой и второй микропористой структуры,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $\beta_{аф}$  — коэффициент аффинности;  $v_{ж}$  — молярный объем жидкости,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;  $T$  — температура, К;  $p_S$ ,  $p$  — давление насыщенного пара и задаваемое значение давления адсорбтива, мм рт.ст., соответственно.

Значения констант пористой структуры, определенные по изотерме бензола, для адсорбента АГ-2 (активированный уголь) составляют  $W_{01} = 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $W_{02} = 0,13 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $B_1 = 0,67 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$ ,  $B_2 = 2,50 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$  [47, 52].

Определим коэффициенты аффинности этанола и метанола (стандартное вещество — бензол) по отношению паракоров [36]. Значения паракоров вычислим по методу Мак-Гоуэна [99]:

$$(\beta_{аф})_{эт} \approx \frac{ph_{эт}}{ph_0} \approx \frac{(47,6 \cdot 2 + 24,7 \cdot 5 + 32,3 + 24,7) - 19 \cdot 8}{(47,6 + 24,7) \cdot 6 - 19 \cdot 12} \approx 0,601;$$

$$(\beta_{\text{аф}})_{\text{мет}} \approx \frac{ph_{\text{мет}}}{ph_0} \approx \frac{(47,6 + 24,7 \cdot 3 + 32,3 + 24,7) - 19 \cdot 5}{(47,6 + 24,7) \cdot 6 - 19 \cdot 12} \approx 0,406,$$

где  $ph_{\text{эт}}$  — парахор этанола,  $ph_0$  — парахор бензола;  $ph_{\text{мет}}$  — парахор метанола.

Порядок вычисления парахоров, согласно [99], следующий: по таблицам [99, табл. 1.3] определяют сумму атомных долей парахора, из которой вычитают по 19 долей на любую (одинарную, двойную или тройную) связь в молекуле. Погрешность расчета составляет около 1,5 %. Для сравнения приведем экспериментально полученное значение коэффициента аффинности метанола  $(\beta_{\text{аф}})_{\text{мет}} \approx 0,4$  (2.44) [71].

Значения давления насыщенного пара этанола и метанола приведены в работе [94].

Как правило, изотермы адсорбции, рассчитанные по (2.45), совпадают с экспериментом в интервале относительных давлений  $0,05 \leq (p/p_s) \leq 0,95$ . Причиной расхождения значений адсорбции, рассчитанных по (2.45), с экспериментальными данными может быть наличие переходной пористой структуры, в которой происходит капиллярная конденсация.

Давление насыщенных паров метанола выше, чем у этанола, при одной и той же температуре (например, при  $t = 25$  °С  $(p_s)_{\text{мет}} \approx 95,6$  мм рт. ст. и  $(p_s)_{\text{эт}} \approx 70,5$  мм рт. ст.). Более того, температура тройной точки метанола ниже, чем у этанола в азеотропной точке. Поэтому метанол является более перспективным хладагентом, чем этанол.

В табл. 2.2 и на рис. 2.4 приведены результаты расчета изотермы адсорбции метанола по формуле (2.45) на адсорбенте АГ-2 при температуре  $t = 20$  °С.

Экспериментально измеренные хроматограммы и изотермы адсорбции этанола и метанола на различных углеродных адсорбентах приведены в работе [57].

Таблица 2.2

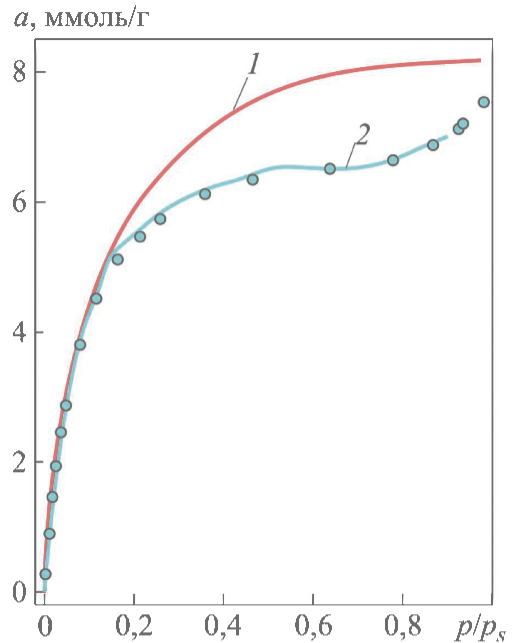
**Изотерма адсорбции метанола на углеродном адсорбенте АГ-2  
при температуре  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Расчетные данные по уравнению (2.45)				Экспериментальные данные			
№ п/п	Давление, мм рт. ст.	Адсорбция, моль/г	$p/P_s$	№ п/п	Давление, мм рт. ст.	Адсорбция, моль/г	$p/P_s$
1	(0)	(0)	(0)	1	0,10	0,28	0,001046
2	0,0956	0,196	0,0010	2	0,73	0,90	0,007636
3	0,4780	0,744	0,0050	3	1,45	1,45	0,015167
4	0,9560	1,195	0,0100	4	2,24	1,94	0,023431
5	1,9120	1,826	0,0200	5	3,28	2,45	0,034310
6	2,8680	2,300	0,0300	6	4,26	2,87	0,044561
7	4,3020	2,867	0,0450	7	7,37	3,81	0,077092
8	7,1700	3,736	0,0750	8	10,90	4,51	0,11402
9	9,5600	4,303	0,1000	9	15,40	5,11	0,16109
10	14,340	5,178	0,1500	10	20,10	5,44	0,21025
11	19,120	5,828	0,2000	11	24,80	5,74	0,25941
12	23,900	6,328	0,2500	12	33,94	6,11	0,35506
13	33,460	7,031	0,3500	13	44,20	6,35	0,46234
14	43,020	7,481	0,4500	14	60,70	6,50	0,63494
15	57,360	7,876	0,6000	15	74,30	6,62	0,77720
16	66,920	8,024	0,7000	16	83,10	6,86	0,86925
17	76,480	8,111	0,8000	17	88,10	7,12	0,92155
18	86,040	8,155	0,9000	18	89,10	7,21	0,93201
19	88,430	8,161	0,9250	19	93,70	7,54	0,98013
20	90,820	8,165	0,9500		—	—	—
21	93,210	8,167	0,9750		—	—	—
22	93,688	8,167	0,9800		—	—	—

Схема макета адсорбционной холодильной машины (АХМ) и результаты его исследования приведены в работе [58].

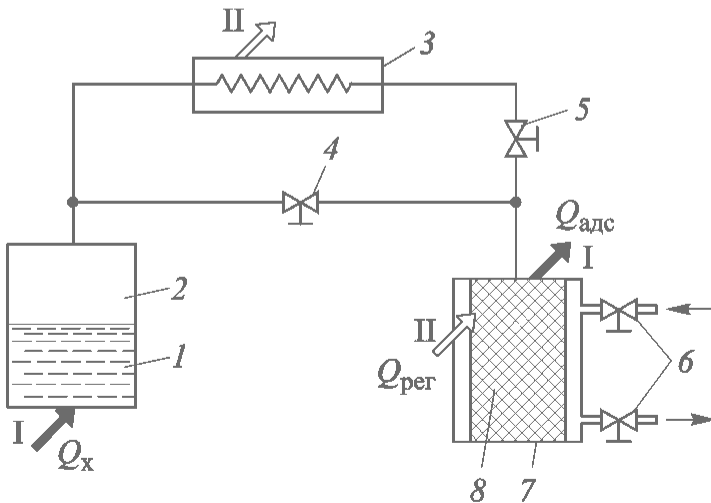
Упрощенная схема АХМ показана на рис. 2.5. Принцип действия АХМ следующий. Хладагент 1 (метанол) находится в жидком состоянии в испарителе 2 при температуре окружающей среды  $t_{o,c} \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$  и соответствующем давлении насыщенного пара  $(p_s)_{\text{мет}} = [p_s(t = t_{o,c})]_{\text{мет}}$ .

Роль конденсатора и компрессора выполняет адсорбер 7. В начальном состоянии слой адсорбента 8 (АГ-2) без адсорбата находится при температуре  $t = t_{o,c}$  и остаточном давлении метанола над адсорбентом  $p = [p_s(t = t_{\text{рег}})]_{\text{мет}}$  ( $t_{\text{рег}}$  — температура регенерации адсорбента).



**Рис. 2.4.** Изотерма адсорбции метанола на активированном углеродном адсорбенте АГ-2:

1, 2 — расчетные данные по формуле (2.45) и по М. Поляни (по изотерме этанола) соответственно; ○ — экспериментальные данные



**Рис. 2.5.** Упрощенная схема АХМ

Вентили 4, 5 находятся в закрытом положении. После открытия вентиля 5 в испарителе 2 начинается испарение метанола и поглощение его пара адсорбентом в адсорбере 7. Если допустить изотермичность процесса адсорбции (равенство и постоянство температур слоя адсорбента 8 и корпуса адсорбционного аппарата), одинаковую температуру метанола 1 по всему объему испарителя 2 и равенство температур испарителя и хладагента ( $T_{мет} \approx T_к \approx T_х$ ), балансовое уравнение теплоты испарителя будет иметь вид

$$M_к \sum_{i=1}^N [(C_{p,i}) \Delta T_i]_к + (M_0 - \sum_{i=1}^N \Delta M_i)_{мет} \sum_{i=1}^N [(C_{p,i}) \Delta T_i]_{мет} = \sum_{i=1}^N [r_i(T) \Delta M_i]_{мет}, \quad (2.46)$$

где  $M_к, M_0$  — масса конструкции испарителя и масса метанола в испарителе перед началом процесса его испарения, кг;  $\Delta M_i$  — масса испарившегося метанола при понижении температуры испарителя и оставшегося в нем хладагента на  $\Delta T_i$  (от  $T_{i-1}$  до  $T_i, T_{i-1} > T_i$ ), кг;  $[r_i(T)]_{мет}$  — теплота испарения метанола в интервале температур  $\Delta T_i$ , кДж/кг;  $(C_{p,i})_к, (C_{p,i})_{мет}$  — теплоемкость материала испарителя и метанола в интервале температур  $\Delta T_i$ , кДж / (кг·Т).

В первом приближении для оценочных расчетов допустимо считать  $r_{мет} = \text{const} [r_{мет} \neq r_{мет}(T)], (C_p)_к = \text{const}, (C_p)_{мет} = \text{const}$ . В этом случае выражение (2.46) упрощается и после алгебраических преобразований принимает вид

$$\frac{\Delta M_{мет}}{M_0} \approx \Delta T \left[ \frac{M_к (C_p)_к}{M_0 (C_p)_{мет}} + 1 \right] \frac{1}{[r_{мет} / (C_p)_{мет}] + \Delta T}. \quad (2.47)$$

И тогда в адсорбере АХМ несложно определить массу адсорбента

$$M_{адс} = \frac{V_{сл}}{\rho_{нас}} \approx \frac{\mu_{мет} \Delta M_{мет}}{a_{мет}[T = T_{0.с}, p = p_s(T_х)] - a_{мет}[T = T_{рег}, p = p_s(T_{0.с})]}. \quad (2.48)$$

При выполнении оценочного расчета параметров АХМ допустимо принять равенство потенциалов М. Поляни  $\varepsilon[T_{o.c.}, [p_s(T_{o.c.})/p_s(T_x)]]_{мет} = \varepsilon[T_{рег}, [p_s(T_{рег})/p_s(T_{o.c.})]]_{мет}$  для изотерм адсорбции метанола при  $T = T_{o.c.}$  и  $T = T_{рег}$ :

$$T_{o.c.} \ln \left[ \frac{p_s(T_{o.c.})}{p_s(T_x)} \right]_{мет} = T_{рег} \ln \left[ \frac{p_s(T_{рег})}{p_s(T_{o.c.})} \right]_{мет}. \quad (2.49)$$

Совместное решение уравнений (2.45)–(2.49) позволяет определить:

- минимальную температуру метанола в испарителе  $T_x$ , К;
- оставшуюся в испарителе при температуре  $T_x$  массу метанола  $(M_x)_{мет} = (M_0 - \Delta M_{мет})$ , кг;
- массу метанола в испарителе при температуре  $T_{o.c.}$  перед началом процесса его охлаждения,  $M_0$ , кг;
- массу адсорбента в адсорбционном аппарате АХМ,  $M_0$ , кг;
- температуру регенерации адсорбента,  $T_{рег}$ , К.

**Задача 2.2.4.** Рассчитать изотерму адсорбции метана на угле СКТ-4Б при температуре 303 К по известным значениям параметров пористой структуры угля.

Расчет изотерм адсорбции газов ( $T > T_{кр}$ ) по уравнению Дубинина — Радужкевича [2, 71] дает удовлетворительное совпадение с данными, полученными экспериментальным путем. Уравнение имеет вид

$$a \approx \frac{W_{01}}{b} \exp \left[ -B_{01} \left( \frac{T}{\beta_{аф}} \right)^2 \left[ \lg(\tau^2 \pi) \right]^2 \right], \quad (2.50)$$

где  $W_{01}$  — предельный объем адсорбционного пространства микропористой структуры, см<sup>3</sup>/г;  $B_{01}$  — константа, К<sup>-2</sup>;  $\tau = (T/T_{кр})$ ;  $T_{кр}$ ,  $T$  — критическая и расчетная температуры, К;  $b$  — констан-

та уравнения Ван-дер-Ваальса,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;  $\beta_{\text{аф}}$  — коэффициент аффинности;  $\pi = (p_{\text{кр}} / p)$ ;  $p_{\text{кр}}$ ,  $p$  — критическое и расчетное давление адсорбтива соответственно, МПа.

Средние значения констант пористой структуры для углеродного адсорбента СКТ-4Б имеют значения [47, 52]:  $W_{01} = 0,44 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $B_{01} = 0,84 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}$ .

Для решения задачи принимаем для метана значения постоянных:  $p_{\text{кр}} = 4,64 \text{ МПа}$ ;  $T_{\text{кр}} = 191,04 \text{ К}$ ;  $b = 42,8 \text{ см}^3/\text{моль}$  [111]; плотность жидкого метана  $(\rho_{\text{ж}})_{\text{CH}_4} \approx 0,4245 \text{ кг}/\text{дм}^3$  при нормальном давлении и плотность жидкого бензола  $(\rho_{\text{ж}})_{\text{C}_6\text{H}_6} \approx 0,786 \text{ кг}/\text{дм}^3$  при нормальном давлении. Вычисленное значение константы  $b = \frac{1}{3}(v_{\text{кр}})_{\text{CH}_4} \approx 33,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Выражение  $b = \frac{1}{3}(v_{\text{кр}})_{\text{CH}_4}$  следует из приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса [1, 101, 102].

Вместе с тем следует иметь в виду, что, согласно гипотезе твердых сфер, собственный объем молекул 1 моля газа  $b_0 = \frac{2}{3} N_A (\sigma_{\text{CH}_4})^3 \approx 66,98 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Здесь  $\sigma_{\text{CH}_4}$  — расстояние между молекулами метана в момент наибольшего сближения,  $\sigma_{\text{CH}_4} \approx 3,78 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Данный вопрос подробно изложен в работах [1, 29]. В справочнике [102] рекомендуется использовать значение  $b \approx 42,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ , которое и будет применяться в дальнейшем.

Коэффициент аффинности метана относительно бензола

$$(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx \frac{ph_{\text{CH}_4}}{ph_0} \approx \frac{(47,6 \cdot 2 + 24,7 \cdot 4) - 19 \cdot 4}{(47,6 + 24,7) \cdot 6 - 19 \cdot 12} \approx 0,342.$$

Коэффициент аффинности метана относительно азота

$$(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx \frac{ph_{\text{CH}_4}}{ph_0} \approx \frac{(47,6 + 24,7 \cdot 4) - 19 \cdot 4}{41,9 \cdot 2 - 19 \cdot 1} \approx 1,086.$$

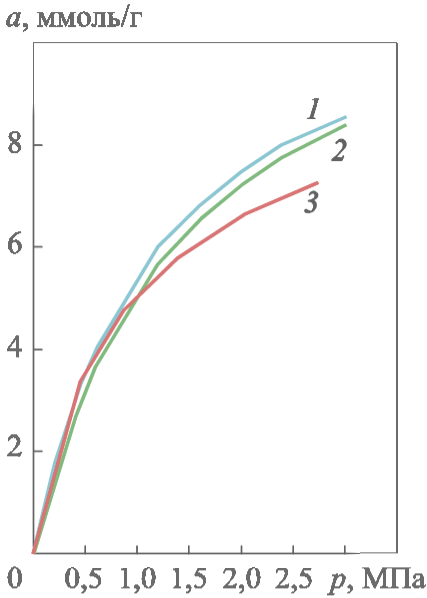
Вычисление коэффициента аффинности  $(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4}$  как отношения молярных объемов соответствующих жидкостей дает значение  $(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx 0,370$  (относительно бензола) и  $(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx 0,948$  (относительно азота).

Результаты расчета изотермы адсорбции метана на адсорбенте СКТ-4Б приведены в табл. 2.3 и на рис. 2.6. Расчет изотерм адсорбции метана по уравнению Дубинина — Радускевича дает удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных точек.

Таблица 2.3

**Изотерма адсорбции метана на углеродном адсорбенте СКТ-4Б  
при температуре 30 °С**

Расчетные данные по уравнению (2.50)				Экспериментальные данные		
№ п/п	Давление, МПа	Адсорбция, ммоль/г при $b \approx 42,8 \text{ см}^3/\text{моль}$		№ п/п	Давление, МПа	Адсорбция, моль/г
		$(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx 0,342$	$(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4} \approx 0,360$			
1	[0,00]	[0,000]	[0,000]	1	[0,00]	[0,00]
2	0,20	1,428	1,731	2	0,44	3,35
3	0,40	2,674	3,049	3	0,86	4,75
4	0,60	3,650	4,038	4	1,40	5,80
5	0,80	4,285	4,670	5	2,03	6,65
6	1,20	5,655	5,994	6	2,73	7,25
7	1,60	6,548	6,842	—	—	—
8	2,00	7,233	7,485	—	—	—
9	2,40	7,773	7,988	—	—	—
10	3,00	8,396	8,563	—	—	—



**Рис. 2.6.** Изотерма адсорбции метана на активированном углеродном адсорбенте СКТ-4Б: 1 — коэффициент аффинности 0,342; 2 — коэффициент аффинности 0,360; 3 — экспериментальные данные

СаА. Рассчитать термоадсорбционный компрессор диоксида углерода.

Изостеры адсорбции, как правило, строят по изотермам адсорбции. Для подавляющего большинства адсорбционных систем выполняется линейность изостер абсолютной адсорбции в координатах  $\ln p - T^{-1}$ . Указанная закономерность выполняется в широком интервале температур: от температуры тройной точки до критической и выше. Расчет семейства изостер адсорбции диоксида углерода на цеолите СаА выполняем по шести изотермам адсорбции при следующих температурах:  $T_1 = 273$  К,  $T_2 = 298$  К,  $T_3 = 323$  К,  $T_4 = 373$  К,  $T_5 = 473$  К,  $T_6 = 573$  К. Изотермы адсорбции диоксида углерода представлены в табличной форме (табл. 2.4) и на рис. 2.7. Для аппроксимации изотерм адсорбции может быть использовано уравнение типа уравнения Лэнгмюра

В работе [55] сделана попытка описать полученные изотермы адсорбции метана на различных углеродных адсорбентах, в том числе и на СКТ-4Б, при температурах  $T_1 = 243$  К,  $T_2 = 256$  К,  $T_3 = 273$  К,  $T_4 = 288$  К,  $T_5 = 303$  К и  $T_6 = 323$  К (всего 29 точек) уравнением вида (2.50). При этом первоначально задавали произвольные значения констант  $W_{01}$ ,  $B_{01}$  и  $(\beta_{\text{аф}})_{\text{CH}_4}$ , а их окончательные значения определяли методом градиентного спуска.

**Задача 2.2.5.** Рассчитать и построить изостеры абсолютной адсорбции диоксида углерода на цеолите СаА по шести известным изотермам адсорбции. Определить изостерическую теплоту адсорбции диоксида углерода на цеолите

$$a \approx \frac{Ab_0 \exp \left[ -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] p}{1 + b_0 \exp \left[ -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] p}, \quad (2.51)$$

где  $\Delta H$  — дифференциальная теплота адсорбции; согласно работе [94] для рассматриваемой системы это значение можно принять равным примерно 10 ккал/моль (или 41,8 кДж/моль).

Также обычно принимают  $T_0 = 293$  К.

Использование выражения (2.51) для расчета изостер адсорбции автоматически приводит к постоянству значений изостерической теплоты адсорбции. Действительно, в области малых и больших заполнений адсорбента значения теплоты адсорбции могут значительно отклоняться от среднего значения. Кроме того, следует учитывать возможность некорректного определения изотерм адсорбции (как правило, при использовании неравновесных данных). Поэтому для построения изостер адсорбции правильнее выбрать графические методы.

Изотермы адсорбции представлены в графической форме на рис. 2.7 в координатах  $a$  —  $\lg p$ . На рис. 2.8 показано семейство изостер адсорбции в координатах  $\ln p$  —  $1000/T$ , которые хорошо аппроксимируются линейными зависимостями.

Таблица 11

### Изотермы адсорбции диоксида углерода на цеолите СаА

Давление, мм рт. ст.	Адсорбция, г/кг, при температуре, К					
	273	298	323	373	473	573
2	—	51,0	—	—	—	—
4	82,0	64,9	22,5	5,6	—	—
7	111,0	75,0	31,0	8,6	—	—
10	124,8	83,5	37,0	11,3	4,8	4,0
20	144,0	109,0	53,0	18,0	6,0	4,1
40	158,0	134,0	80,0	28,2	8,0	5,2
70	166,0	147,2	103,7	39,0	10,0	6,8
100	172,0	155,7	117,5	50,5	11,0	7,0
200	183,0	169,2	140,0	82,0	15,0	10,0
400	191,0	180,0	158,0	120,0	19,0	12,5
700	195,0	187,0	171,5	141,0	22,5	14,0

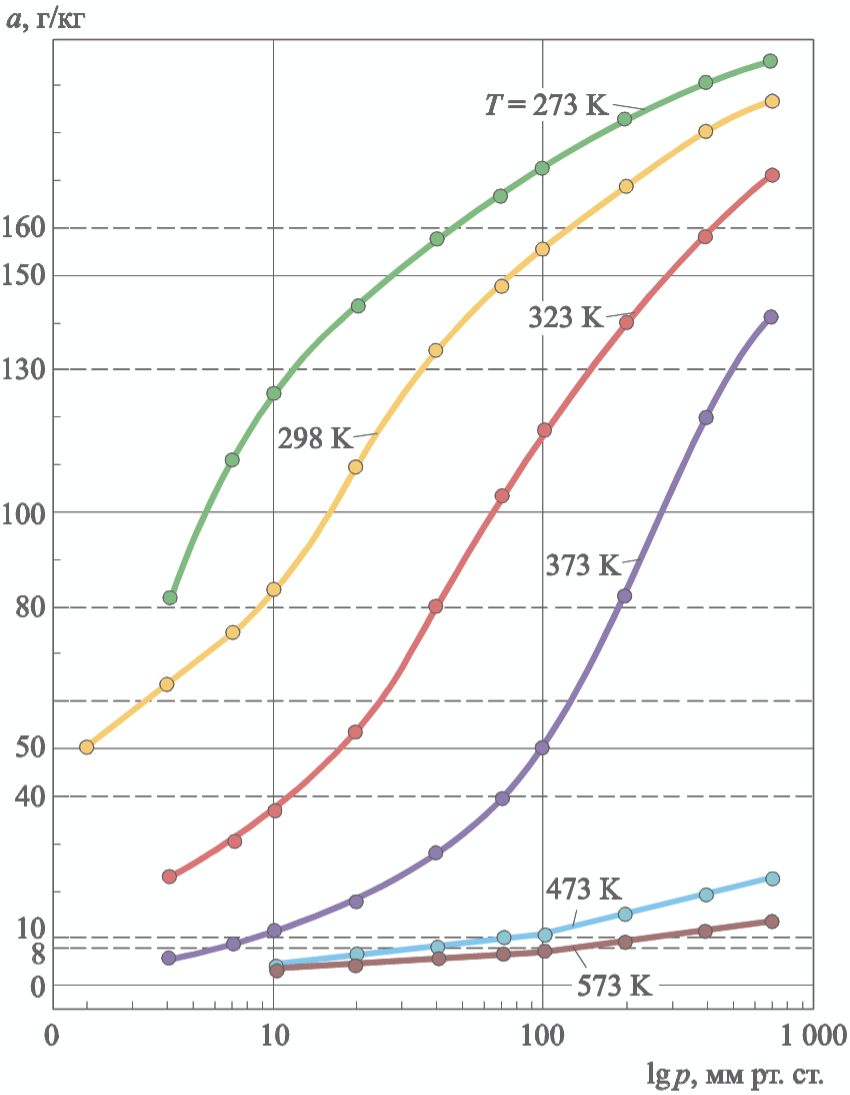


Рис. 2.7. Изотермы адсорбции диоксида углерода на цеолите CaA

Свойство линейности изостер адсорбции наблюдается для большого числа систем в широком интервале температур и давлений. Поэтому экстраполяцией изостер можно получить искомую изотерму без дополнительного эксперимента.

Для расчета изостерической теплоты адсорбции воспользуемся уравнением (2.11). С учетом линейности изостер расчетное уравнение принимает вид

$$q_{st} \approx -8,314 \cdot 10^{-6} \left[ \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \right] \frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)}, \quad (2.52)$$

где  $q_{st}$  имеет размерность кДж/моль.

Результаты расчета теплоты адсорбции в зависимости от заполнения представлены ниже:

Адсорбция, г/кг .....	40	80	100	130	160
Теплота адсорбции, кДж/моль .....	35,05	36,88	33,38	31,63	34,07

Полученные значения теплоты адсорбции дают хорошее совпадение с экспериментальными данными, приведенными в работе [75].

Известно о применении термоадсорбционного компрессора для решения ряда технических задач. Например, он используется в системах жизнеобеспечения (СЖО) летательных аппаратов для сжатия диоксида углерода, десорбируемого из системы очистки герметичной кабины. Сжатый диоксид углерода обеспечивает выделение из него кислорода. В регенерационных системах СЖО диоксид углерода выделяют из потока очищаемого воздуха через слой адсорбента при парциальном давлении 8...10 мм рт. ст.

Расчет термосорбционного компрессора в области невысоких давлений газовой фазы удобно выполнять с помощью семейства изостер адсорбции. Принцип работы термоадсорбционного компрессора заключается в адсорбции сжимаемого компонента при низких давлении и температуре и последующем нагреве герметично закрытого адсорбционного аппарата, в котором вследствие всего этого повышается давление. Зная размеры адсорбционного аппарата и применяя уравнение состояния газовой фазы, легко определить давление, температуру и количество отбираемого газа высокого давления.

На рис. 2.9 показан *идеальный цикл* термоадсорбционного компрессора. Изотермическая адсорбция диоксида углерода происходит при температуре  $T = 298$  К (линия  $AB$ ). Точка  $A$  определяется условиями начала процесса адсорбции при температуре  $T = 298$  К и давлении  $p = p_{\min} = 11$  мм рт. ст. Точка  $B$  соответствует состоянию адсорбтива при температуре  $T = 298$  К и давлении  $p = 37$  мм рт. ст. Процесс сжатия диоксида углерода в компрессоре происходит при нагревании системы (линия  $BC$ ). Точка  $C$  соответствует окончанию процесса нагревания системы «адсорбтив — адсорбат — адсорбент» от температуры  $T_A = T_B = 298$  К до  $T_C = 373$  К; при этом давление изменяется в конце процесса адсорбции диоксида углерода до  $p_B = 37$  мм рт. ст., а при нагревании растет до  $p_C = p_{\max} = 505$  мм рт. ст. Процесс сжатия диоксида углерода проводят в герметично закрытой адсорбционной системе (для массообмена).

Значения температуры и давления адсорбтива в реальной адсорбционной системе при равновесии близки соответствующим значениям изостеры адсорбции при  $a \approx 130$  г/кг. В точке *C* начинается продуцирование сжатого диоксида углерода при давлении  $p = p_C = 505$  мм рт. ст. В точке *D* заканчивается процесс продуцирования сжатого диоксида углерода при давлении  $p = p_D = 198$  мм рт. ст. Далее адсорбционная система охлаждается и возвращается в исходное состояние (точка *A*). Затем цикл адсорбционной системы повторяется.

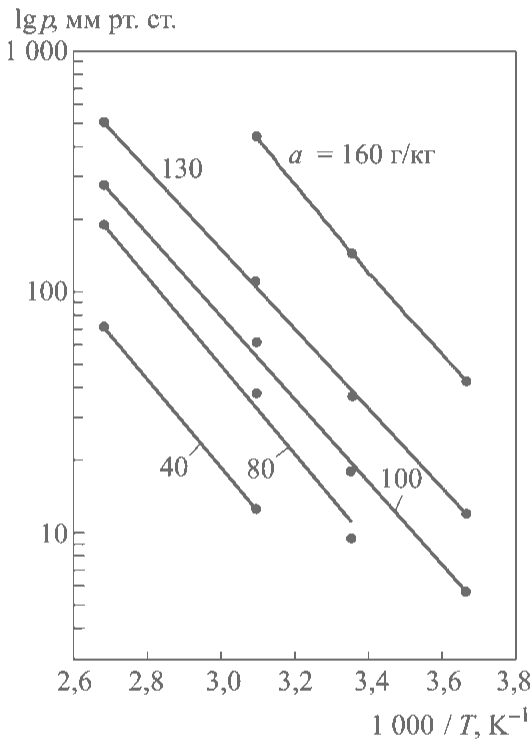


Рис. 2.8. Изостеры адсорбции диоксида углерода на цеолите CaA

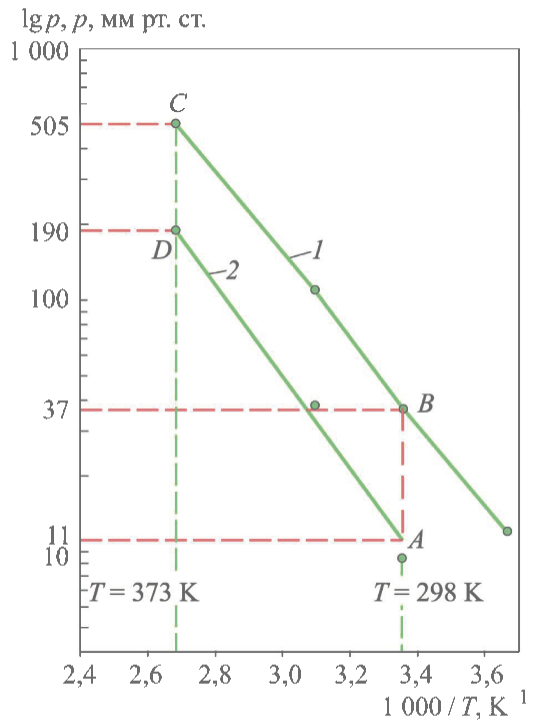


Рис. 2.9. Идеальный цикл термоадсорбционного компрессора для сжатия диоксида углерода при  $a$ , г/кг:  
1 — 130; 2 — 80

Интересно отметить возможность достижения высокой степени сжатия с помощью термоадсорбционного компрессора; например, в рассмотренной задаче  $\epsilon_p \geq 18$ .

Следует указать, что при составлении задачи 2.2.5 была использована работа [73].

**Задача 2.2.6.** Рассчитать продолжительность процесса откачки адсорбата (азота) из адсорбционного аппарата по изотерме адсорбции и рабочей характеристике вакуумного насоса.

Исходные данные:

- адсорбент — цеолит NaX, масса адсорбента  $M_{\text{адс}} \approx 5,0$  кг, его насыпная плотность  $\rho_{\text{нас}} \approx 0,7$  кг/дм<sup>3</sup>;
- температура процесса  $t = 21$  °С, начальное давление азота над адсорбентом  $p_{\text{нач}} = 760$  мм рт. ст.;
- вакуумный насос НВМ-3 производства ОАО «Вакууммаш» (г. Казань);
- перепад давлений газа в трубопроводе между адсорбционным аппаратом и вакуумным насосом равен нулю;
- значения температур адсорбента и насоса постоянны и равны температуре окружающей среды  $T_{\text{о.с}}$ ;
- в процессе десорбции адсорбата давление десорбированного газа над адсорбентом не зависит от длины слоя.

В качестве изотермы адсорбции азота допустимо принять таковую на отечественном адсорбенте типа Порелит производства ГОЗВНИИ НП (ПО «Сорбент»).

Уравнение изотермы адсорбции азота при температуре  $t = 21$  °С имеет вид

$$a_{\text{N}_2}^0 \approx 65,92 \frac{7,41 \cdot 10^{-2} p_{\text{N}_2}}{1 + 7,41 \cdot 10^{-2} p_{\text{N}_2}}, \quad (2.53)$$

где  $a_{\text{N}_2}^0$  — адсорбция азота, нсм<sup>3</sup> / г;  $p_{\text{N}_2}$  — давление азота, атм.

Изотерма адсорбции, соответствующая уравнению (2.53), показана на рис. 2.10, а зависимость быстроты действия насоса НВМ-3 от входного давления при параллельном и последовательном соединении ступеней — на рис. 2.11.

При расчете продолжительности процесса вакуумной регенерации цеолита типа порелит от азота принимаем допущение, что кинетические факторы пренебрежимо малы. При значении остаточного давления азота примерно до 40...50 мм

$a, (\text{ндм})^3 / (\text{дм}_{\text{сл}})^3$

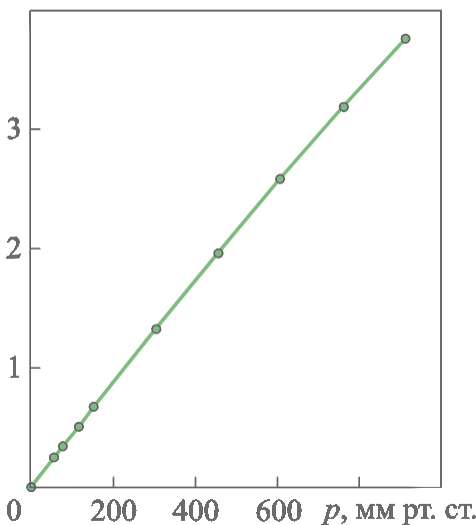
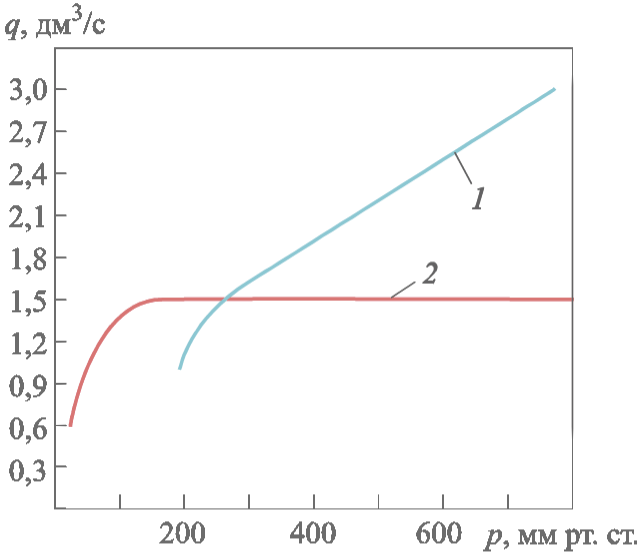


Рис. 2.10. Изотерма адсорбции азота на цеолите типа порелит при  $t = 21$  °С

рт. ст. это допущение будет вполне оправданным для подбора вакуумного оборудования при расчете и проектировании адсорбционных установок.



**Рис. 2.11.** Зависимость скорости действия насоса от давления на входе при соединении ступеней: 1 — параллельном; 2 — последовательном

Данная методика расчета изложена в работе [43].

На изотерме адсорбции (см. рис. 2.10) и рабочей характеристике насоса (рис. 2.11) выделим участки давлений от  $p_{нач} = 760$  мм рт. ст. до  $p_{к} = 50$  мм рт. ст. и разобьем их на 12 интервалов ( $N = 12, i = 1, 2, \dots, N$ ). Общая продолжительность процесса понижения давления в адсорбционном аппарате

$$\tau \approx \sum_{i=1}^N \Delta\tau_i, \tag{2.54}$$

где  $\Delta\tau_i$  — продолжительность процесса понижения давления в адсорбционном аппарате на участке  $i$ , с, определяется по формуле

$$\Delta\tau_i \cong p_{н.у} \frac{T_{сл}}{T_{н.у}} V_{сл} \left[ \frac{\epsilon \frac{\bar{p}_i}{p_{н.у}} \frac{T_{н.у}}{T_{сл}} + \Delta a_i}{q(\bar{p}_i) \bar{p}_i} \right]; \tag{2.55}$$

$$\bar{q}_i \approx q(\bar{p}_i) \frac{\bar{p}_i}{p_{н.у}} \frac{T_{н.у}}{T_{сл}}; T_{сл} \approx T_{о.с} \approx 294 \text{ К}; \tag{2.56}$$

$$\bar{p}_i \approx \frac{[(p_{\max})_i + (p_{\min})_i]}{2}, \quad (p_{\max})_{i=1} \equiv p_{\text{нач}} = 760 \text{ мм рт. ст.}; \quad (2.57)$$

$$\Delta a_i \approx a[(p_{\max})_i] - a[(p_{\min})_i], \quad (2.58)$$

где  $(p_{\max})_i$ ,  $(p_{\min})_i$  — максимальное и минимальное значение давления на участке  $i$ , мм рт. ст.;  $q(\bar{p}_i)$  — значение быстроты действия вакуумного насоса при  $\bar{p}_i$  в соответствии с рис. 2.11,  $\text{дм}^3 / \text{с}$  (при  $\bar{p}_i$  и  $T_{\text{сл}}$ );  $\bar{q}_i$  — значение быстроты действия вакуумного насоса на участке  $i$  при давлении  $\bar{p}_i$ ,  $\text{дм}^3 / \text{с}$  (при нормальных условиях);  $V_{\text{сл}}$  — объем адсорбента,  $\text{дм}^3$ ;  $\Delta a_i$  — изменение адсорбционной емкости адсорбента на участке  $i$ ,  $\text{ндм}^3 / (\text{дм}^3)_{\text{сл}}$ .

Результаты расчета представлены в табличном (табл. 2.5) и в графическом (рис. 2.12) виде.

Таблица 2.5

**Продолжительность вакуумной откачки адсорбата (азота)  
из адсорбционного аппарата (адсорбент — цеолит порелит)**

Давление, мм рт. ст.			$q(\bar{p}_i)$ , $\text{дм}^3 / \text{с}$	$\bar{q}_i$ , $\text{ндм}^3 / \text{с}$	$\Delta a_i$ , $(\text{ндм}^3 / (\text{дм}^3)_{\text{сл}})$	$\Delta \tau_i$ , с
$(p_{\max})_i$	$(p_{\min})_i$	$\bar{p}_i$				
760	700	730	1,45	1,2933	0,2513	20,15
700	600	650	1,45	1,1515	0,4188	27,41
600	500	550	1,45	0,9744	0,4188	30,24
500	400	450	1,45	0,7972	0,4188	34,34
400	300	350	1,45	0,6201	0,4188	40,77
300	250	275	1,45	0,4872	0,2044	29,80
250	200	225	1,45	0,3986	0,2044	33,80
200	150	175	1,45	0,3100	0,2044	40,08
150	100	125	1,40	0,2138	0,2044	53,20
100	80	90	1,30	0,1430	0,08376	38,30
80	60	70	1,00	0,0855	0,08376	59,11
60	50	55	0,90	0,0606	0,04188	48,72
<i>Итого</i>						455,7

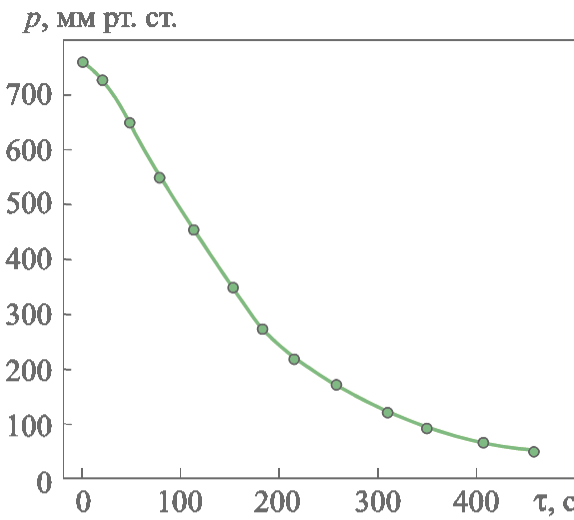


Рис. 2.12. Продолжительность процесса вакуумной откачки адсорбата из адсорбционного аппарата

**Задача 2.2.7.** Рассчитать адсорбцию неона и гелия из их смеси на активированном угле АГ-2 при температуре кипения жидкого азота по методам Маркгема — Бентона, Льюиса и Майеса — Праусница.

При расчете адсорбционных аппаратов разделения газовых смесей обычно ставятся следующие задачи.

**Задача 2.2.7, а.** При известных значениях парциальной равновесной адсорбции компонентов смеси, температуре процесса и известных изотермах адсорбции «чистых» компонентов требуется определить давление и состав газовой смеси.

**Задача 2.2.7, б.** При известных значениях парциальных давлений компонентов разделяемой смеси, температуре процесса и известных изотермах адсорбции «чистых» компонентов требуется определить значения парциальной равновесной адсорбции компонентов смеси.

Для решения этих задач необходимо знать изотермы адсорбции неона и гелия при температуре процесса разделения смеси. Воспользуемся экспериментальными данными из работы В.Г. Фастовского и А.Е. Ровинского [66], где приведены первичные экспериментальные результаты измерения изотерм адсорбции неона и гелия на активированном угле марки АГ-2 при температуре кипения жидкого азота под атмосферным давлением ( $T \approx 77,4 \text{ К}$ ) и под вакуумом ( $T \approx 63,3 \text{ К}$ ) [66].

1. *Решение задач 2.2.7, а и 2.2.7, б по теории Майерса — Праусница.* Для термодинамической системы «адсорбат — адсорбент» дифференциал функции Гиббса  $G$  имеет вид [4, 35, 48, 70]:

$$dG = -s dT + \nu dp - \pi d\omega + \mu_a dn_a + \sum_{i=1}^{N=2} \mu_i dn_i, \quad (2.59)$$

где  $T$  — температура;  $s$  — энтропия системы;  $p$  — давление адсорбтива;  $\nu$  — объем системы;  $\pi$  — двумерное давление на по-

верхности раздела фаз;  $\omega$  — поверхность раздела фаз;  $\mu_a$  — химический потенциал адсорбента;  $n_a$  — число молей адсорбента;  $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$  адсорбата;  $n_i$  — число молей компонента  $i$  в адсорбате.

При изотермно-изобарном равновесии уравнение (2.59) после преобразований переходит в уравнение

$$\sum_{I=1}^{N=2} a_i d\mu_i = \frac{\omega d\pi}{n_a} + d\mu_a, \quad (2.60)$$

где  $a_i = a_i(p_i)$  — парциальная адсорбция компонента  $i$ ;  $p_i$  — парциальное давление компонента  $i$ ,  $a_i = (n_i/n_a)$ .

Если  $\mu_a^0 = \mu_a = \text{const}$  (инертный адсорбент), то роль адсорбента сводится только к созданию внешнего адсорбционного поля по отношению к адсорбату. При этом уравнение (2.61) упрощается, так как  $d\mu_a = 0$ . Далее, допуская постоянство двумерного давления  $\pi$  на поверхности раздела фаз и принимая во внимание определение химического потенциала, получаем

$$a_1 d(\ln p_1) + a_2 d(\ln p_2) = 0. \quad (2.61)$$

Уравнение (2.61), записанное для системы адсорбат — адсорбент (адсорбат — бинарная смесь поглощенных компонентов), аналогично уравнению Гиббса — Дюгема для объемных растворов. Добавив к (2.61) соотношения, аналогичные закону Рауля для каждого компонента (2.62), (2.63), Майерс и Праусниц получили систему уравнений, которая устанавливает связь между парциальными давлениями компонентов адсорбтива и их равновесной адсорбцией:

$$p_1 = x_1 p_1^0; \quad (2.62)$$

$$p_2 = x_2 p_2^0, \quad (2.63)$$

где  $x_1 = a_1 / (a_1 + a_2)$ ;  $x_2 = a_2 / (a_1 + a_2)$ ;  $x_1 + x_2 = 1$ ;  $y_1 = p_1 / (p_1 + p_2)$ ;  $y_2 = p_2 / (p_1 + p_2)$ ;  $y_1 + y_2 = 1$ ;  $p_1 + p_2 = p_{\text{см}}$ ;  $a_1 = f_1(p_1^0)$ ;  $a_2^0 = f_2(p_2^0)$ ;  $x_1, x_2$  — молярные доли компонентов в адсорбате;  $y_1, y_2$  — молярные (объемные) доли компонентов в газовой фазе;  $p_{\text{см}}$  — давление

газовой фазы (смеси);  $p_1^0, p_2^0$  — давление «чистых» компонентов смеси;  $a_1^0 = f_1(p_1^0), a_2^0 = f_2(p_2^0)$  — уравнения изотерм адсорбции «чистых» компонентов смеси;  $\mu_a^0$  — химический потенциал «чистого» адсорбента (без адсорбата).

Достаточным условием однозначности всех физических величин в системе уравнений (2.61)–(2.63) является соотношение (2.64), которое строго выполняется для идеальных адсорбционных растворов ( $T = \text{const}, \pi = \text{const}, v_1 = 1, v_2 = 1$ ):

$$a_1 = a_1^0 - \frac{a_1^0}{a_2^0} a_2. \quad (2.64)$$

Из уравнения (2.64) следует, что значения парциальной адсорбции компонентов смеси в декартовой системе координат  $\{a_1 - a_2\}$  в произвольной точке лежат на прямой, соединяющей точки на осях координат  $a_1^0(p_1^0)$  и  $a_2^0(p_2^0)$ , при этом для всех точек прямой двумерное давление  $\pi$  постоянно.

Следует подчеркнуть, что в уравнении (2.64) некорректно принимать  $a_1^0 = a_1^0(p_{\text{см}})$  и  $a_2^0 = a_2^0(p_{\text{см}})$ , так как из этого следует противоречие. Если  $p_1^0 = p_2^0 = p_{\text{см}}$ , то, с одной стороны, из уравнений (2.62), (2.63) вытекает  $x_1 = p_1/p_1^0 = p_1/p_{\text{см}}$  и  $x_2 = p_2/p_2^0 = p_2/p_{\text{см}}$ , а с другой —  $y_1 = p_1/p_{\text{см}}$  и  $y_2 = p_2/p_{\text{см}}$ . При условии равенства молярных долей каждого компонента в адсорбтиве и адсорбате разделение газовой смеси невозможно.

Для выполнения расчета адсорбционного равновесия системы была введена новая функция

$$\Phi = \omega \pi / n_a - (\mu_a - \mu_a^0), \quad (2.65)$$

где  $\mu_a^0$  — химический потенциал «чистого» адсорбента.

Из уравнений (2.60)–(2.65) следует

$$\Phi_1^0 = \Phi_2^0 \quad \text{или} \quad \int_0^{p_1^0} \frac{a_1^0(p_1^0)}{p_1^0} dp_1^0 = \int_0^{p_2^0} \frac{a_2^0(p_2^0)}{p_2^0} dp_2^0. \quad (2.66)$$

При известных функциях изотерм адсорбции «чистых» компонентов  $a_1^0(p_1^0)$  и  $a_2^0(p_2^0)$  уравнение (2.66) дает дополнительное соотношение между  $p_1^0$  и  $p_2^0$ , характерное для любых значений  $\pi$ . В этом случае становится возможным однозначное решение системы уравнений (2.61)–(2.63).

Решение поставленных выше задач значительно упрощается, если изотермы адсорбции имеют вид

$$\text{а) } a_1^0(p_1^0) = \Gamma_1 p_1^0 \text{ и } a_2^0(p_2^0) = \Gamma_2 p_2^0;$$

$$\text{б) } a_1^0(p_1^0) = K_1 (p_1^0)^{m_1} \text{ и } a_2^0(p_2^0) = K_2 (p_2^0)^{m_2}.$$

В этом случае значения функций  $\Phi_1^0$  и  $\Phi_2^0$  соответственно равны:

$$\text{а) } \Phi_1^0 = R_y T \Gamma_1 p_1^0 \text{ и } \Phi_2^0 = R_y T \Gamma_2 p_2^0, \text{ тогда } p_1^0 = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} p_2^0;$$

$$\text{б) } \Phi_1^0 = R_y T \frac{K_1}{m_1} (p_1^0)^{m_1} \text{ и } \Phi_2^0 = R_y T \frac{K_2}{m_2} (p_2^0)^{m_2},$$

тогда

$$\frac{a_1^0(p_1^0)}{m_1} = \frac{a_2^0(p_2^0)}{m_2}.$$

Рассмотренный расчетный аппарат может быть полезен для ряда адсорбционных систем. В качестве примера рассмотрим решение задачи расчета адсорбционного равновесия системы «неон — гелий — активированный уголь АГ-2» при температуре  $T = 63,3 \text{ К}$ .

Изотермы неона и гелия при  $T = 63,3 \text{ К}$ :

- $a_{\text{Ne}}^0 \approx 0,79 (p_{\text{Ne}}^0)^{0,68}$ ;  $T = 63,3 \text{ К}$ ;  $p \leq 743 \text{ мм рт. ст.}$ ;

- $a_{\text{He}}^0 \approx 0,01 (p_{\text{He}}^0)^{0,93}$ ;  $T = 63,3 \text{ К}$ ;  $p \leq 647 \text{ мм рт. ст.}$

*Решение задачи 2.2.7, а.*

Из уравнений (2.60)–(2.66) с учетом вида изотерм адсорбции неона и гелия после алгебраических преобразований получим

$$p_{\text{Ne}} = \frac{a_{\text{Ne}}}{(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}})} \left[ \frac{1}{K_{\text{Ne}}} \left( a_{\text{Ne}} + \frac{m_{\text{Ne}}}{m_{\text{He}}} a_{\text{He}} \right) \right]^{(m_{\text{Ne}})^{-1}}; \quad (2.67)$$

$$p_{\text{He}} = \frac{a_{\text{He}}}{(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}})} \left[ \frac{1}{K_{\text{He}}} \left( a_{\text{He}} + \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{Ne}}} a_{\text{Ne}} \right) \right]^{(m_{\text{He}})^{-1}}. \quad (2.68)$$

Решение задачи 2.2.7, б.

В уравнениях (2.67), (2.68) введем новые переменные  $(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}}) = a_{\text{см}}$ ,  $\frac{a_{\text{Ne}}}{(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}})} = x_{\text{Ne}}$ ,  $\frac{a_{\text{He}}}{(a_{\text{Ne}} + a_{\text{He}})} = (1 - x_{\text{Ne}})$  и, разделив уравнение (2.67) на (2.68), получим

$$\left[ \frac{p_{\text{Ne}}}{x_{\text{Ne}}} \right]^{m_{\text{Ne}}} \left[ \frac{1 - x_{\text{Ne}}}{p_{\text{He}}} \right]^{m_{\text{He}}} = \frac{K_{\text{He}}}{K_{\text{Ne}}} \cdot \frac{x_{\text{Ne}} + \frac{m_{\text{Ne}}}{m_{\text{He}}} (1 - x_{\text{Ne}})}{(1 - x_{\text{Ne}}) + \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{Ne}}} x_{\text{Ne}}}. \quad (2.69)$$

Из уравнения (2.69) несложно определить значение  $x_{\text{Ne}}$ . Далее значение адсорбции смеси

$$a_{\text{см}} = \frac{K_{\text{Ne}} K_{\text{He}} (p_{\text{Ne}} + p_{\text{He}})^{m_{\text{He}}}}{x_{\text{Ne}} K_{\text{He}} (p_{\text{He}} + p_{\text{Ne}})^{(m_{\text{He}} - m_{\text{Ne}})} + (1 - x_{\text{Ne}}) K_{\text{Ne}}}. \quad (2.70)$$

Основные положения теории Майерса — Праусница, изложенные в работах [70, 91], могут быть использованы для расчета значений парциальных давлений при равновесной адсорбции бинарных газовых смесей пористыми адсорбентами в случае наличия поверхности раздела фаз «адсорбтив — адсорбат» и образования адсорбатом идеального раствора.

2. Решение задач 2.2.7, а и 2.2.7, б по методу Маркгема — Бентона. Для применения данного метода необходимы изотермы адсорбции неона и гелия в виде уравнения Лэнгмюра. Экспериментальные данные А.Е. Ровинского и В.Г. Фастовского [66] были аппроксимированы функциями типа изотермы Лэнгмюра:

$$a_{\text{Ne}}^0 \approx \frac{A_{\text{Ne}} b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}}^0}{1 + b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}}^0} \quad \text{и} \quad a_{\text{He}}^0 \approx \frac{A_{\text{He}} b_{\text{He}} p_{\text{He}}^0}{1 + b_{\text{He}} p_{\text{He}}^0},$$

где  $A_{\text{Ne}} = 21 \text{ нсм}^3/\text{г}$ ;  $b_{\text{Ne}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}^{-1}$ ;  $A_{\text{He}} = 34 \text{ нсм}^3/\text{г}$ ;  $b_{\text{He}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}^{-1}$ .

Решение задачи 2.2.7, а имеет вид

$$p_{\text{Ne}} = \frac{1}{A_{\text{Ne}}} \left[ \frac{a_{\text{Ne}}}{b_{\text{Ne}}} \right] \left( 1 - \frac{a_{\text{Ne}}}{A_{\text{Ne}}} - \frac{a_{\text{He}}}{A_{\text{He}}} \right); \quad (2.71)$$

$$p_{\text{He}} = \frac{1}{A_{\text{He}}} \left[ \frac{a_{\text{He}}}{b_{\text{He}}} \right] \left( 1 - \frac{a_{\text{He}}}{A_{\text{He}}} - \frac{a_{\text{Ne}}}{A_{\text{Ne}}} \right). \quad (2.72)$$

Решение задачи 2.2.7, б имеет вид

$$a_{\text{Ne}} = A_{\text{Ne}} \frac{b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}}}{1 + b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}} + b_{\text{He}} p_{\text{He}}}; \quad (2.73)$$

$$a_{\text{He}} = A_{\text{He}} \frac{b_{\text{He}} p_{\text{He}}}{1 + b_{\text{He}} p_{\text{He}} + b_{\text{Ne}} p_{\text{Ne}}}. \quad (2.74)$$

Данный метод расчета подробно изложен, например, в работах [1–4].

3. Решение задачи 2.2.7, а по методу Льюиса.

Расчет адсорбционного равновесия бинарной смеси газов с адсорбентом по методу Льюиса ни в СССР, ни в России не получил широкого распространения, поэтому в данной работе рассмотрено решение только задачи 2.2.7, а, поскольку она имеет более простое решение. В предложенном методе Льюис определил относительную летучесть:

$$[\alpha_{\text{Ne}}]_{p_{\text{см}}=\text{const}} = \frac{y_{\text{Ne}}}{y_{\text{He}}} \frac{x_{\text{He}}}{x_{\text{Ne}}} = \frac{p_{\text{Ne}}}{p_{\text{He}}} \frac{a_{\text{He}}}{a_{\text{Ne}}}, \quad (2.75)$$

где  $\alpha_{\text{Ne}}$  — относительная летучесть по Льюису.

Для расчета равновесия адсорбата с адсорбтивом (бинарная газовая смесь) при изотермических условиях Льюис принял допущение постоянства коэффициента относительной летучести. Это фактически означает независимость этой величины от состава смеси в газовой фазе. Данное допущение, как правило, может быть оправдано лишь для узкого диапазона изменения состава газовой фазы.

Вторым допущением в методе Льюиса является утверждение справедливости полуэмпирического уравнения Льюиса — Джилленда, которое для данной задачи имеет вид

$$\frac{a_{\text{Ne}}}{a_{\text{Ne}}^0 (p_{\text{Ne}}^0 = p_{\text{см}})} + \frac{a_{\text{He}}}{a_{\text{He}}^0 (p_{\text{He}}^0 = p_{\text{см}})} = 1. \quad (2.76)$$

При заданных значениях парциальной адсорбции неона и гелия и их изотермах адсорбции соотношение (2.76) однозначно определяет давление смеси ( $p_{см}$ ).

Объединив уравнения (2.75) и (2.76) и изотермы адсорбции «чистых» компонентов (в виде уравнений Фрейндлиха) с уравнением Броутона, Льюис получил уравнение, позволяющее определить относительную летучесть при условии постоянства давления смеси ( $p_{см} = \text{const}$ ):

$$\frac{\theta(\alpha_{\text{Ne}} - 1)}{\theta\alpha_{\text{Ne}} - 1} \ln(\theta\alpha_{\text{Ne}}) + (\theta - 1) \ln(p_{см}) =$$

$$= \frac{1}{a_{\text{He}}^0(p_{см})} \left\{ a_{\text{Ne}}^0(p_{см}) \int_0^{a_{\text{Ne}}^0(p_{см})} \ln(p_{\text{Ne}}^0 d(a_{\text{Ne}}^0)) - a_{\text{He}}^0(p_{см}) \int_0^{a_{\text{He}}^0(p_{см})} \ln(p_{\text{He}}^0 d(a_{\text{He}}^0)) \right\}, \quad (2.77)$$

где  $\theta = \frac{a_{\text{Ne}}^0(p_{см})}{a_{\text{He}}^0(p_{см})}$  или  $\theta = \frac{K_{\text{Ne}}}{K_{\text{He}}} (p_{см})^{(m_{\text{Ne}} - m_{\text{He}})}$ .

С учетом  $\int \ln x dx = x \ln x - x$  и согласно допущениям Броутона и Льюиса  $p_{\text{Ne}}^0 = \left[ \frac{1}{K_{\text{Ne}}} a_{\text{Ne}} \right]^{1/m_{\text{Ne}}}$ ,  $p_{\text{He}}^0 = \left[ \frac{1}{K_{\text{He}}} a_{\text{He}} \right]^{1/m_{\text{He}}}$  можно по уравнению (2.77) определить относительную летучесть  $\alpha_{\text{Ne}}$  и значение парциальной адсорбции компонентов.

Подробный вывод уравнения Броутона приведен в работе [86].

В серии работ, опубликованных в 1950 г., W.K. Lewis, E.R. Gililand, В. Chertow, W.H. Hoffman предложили рассмотренный метод.

Сравнительный анализ трех представленных методов был выполнен в работе [54].

В табл. 2.6 приведены рассчитанные по трем методам значения парциальных давлений неона и гелия при адсорбции их бинарной смеси на активированном угле марки АГ-2:  $a_{\text{Ne}} = 1,5 \text{ нсм}^3/\text{г}$ ,  $a_{\text{He}} = 0,6 \text{ нсм}^3/\text{г}$  и  $a_{\text{Ne}} = 1,5 \text{ нсм}^3/\text{г}$ ,  $a_{\text{He}} = 1,0 \text{ нсм}^3/\text{г}$ .

Таблица 2.6

**Результаты расчета равновесных парциальных давлений неона и гелия при адсорбции смеси неон — гелий на активированном угле АГ-2 при температуре  $T = 63,3$  К**

Метод расчета	Исходные данные		Результаты расчета			
	Адсорбция, нсм <sup>3</sup> /г		Давление, мм рт. ст.			$y_{\text{Ne}}$ , об. %
	$a_{\text{Ne}}$	$a_{\text{He}}$	$p_{\text{см}}$	$p_{\text{Ne}}$	$p_{\text{He}}$	
Майерса —	1,5	0,6	117,97	2,67	115,30	2,26
Праусница	1,5	1,0	191,25	2,75	188,50	1,44
Маркгема —	1,5	0,6	99,57	2,71	96,85	2,72
Бентона	1,5	1,0	166,91	3,31	163,60	1,98
Льюиса	1,5	0,6	90,14	2,65	87,49	2,94
	1,5	1,0	155,00	2,78	152,22	1,79

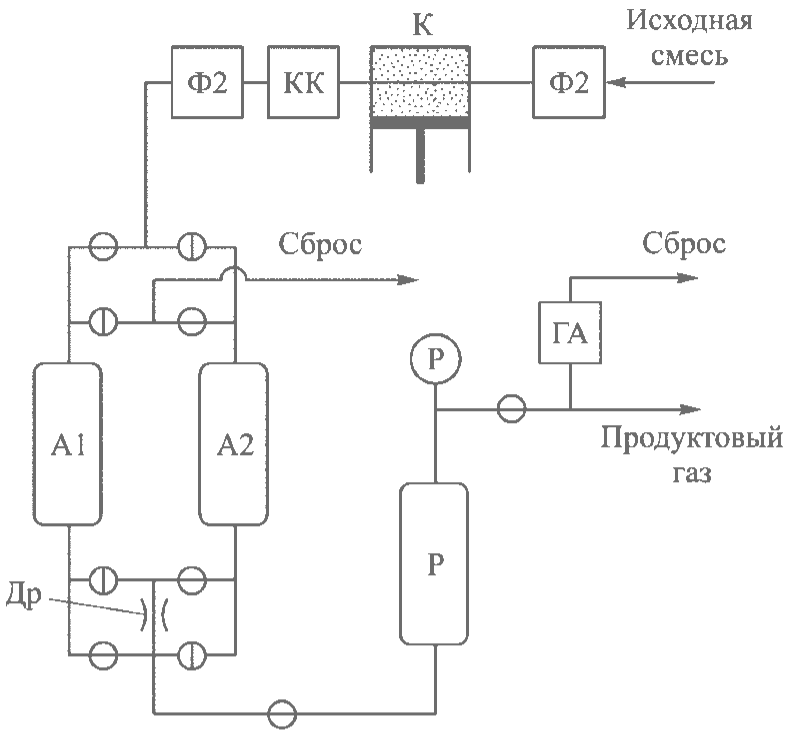
**Задача 2.2.8.** Рассчитать установку осушки метана непрерывного действия, работающую по технологии PSA (КБА).

*Исходные данные:*

- адсорбент — силикагель КСМГ, насыпная плотность — 750 кг/м<sup>3</sup>, размер гранул — 3,5 мм;
- расход метана на входе в установку — 1000 нм<sup>3</sup>/ч;
- температура процесса —  $T = 303$  К;
- давление метана на входе в установку — 1,0 атм; давление после компрессора — 10 атм при температуре  $T = 303$  К;
- давление регенерации — 1,1 атм;
- относительная влажность метана на входе в установку — 100 % (при давлении 1 атм и температуре  $T = 303$  К);
- влагосодержание метана на выходе из установки соответствует температуре точки росы  $-40$  °С;
- расход осушенного компремированного метана — не менее 850 нм<sup>3</sup>/ч.

Технология PSA (КБА) изложена, например, в работах [2, 51, 56, 72]. Основополагающие принципы работы и расчета установок были представлены в учебном пособии МХТИ им. Д.С. Менделеева, написанном Ю.И. Шумяцким и А.И. Сидоровым еще в 1972 г. [72].

Схема установки осушки метана, работающей по технологии PSA, показана на рис. 2.13. Влажный газ (в данном случае — метан) при давлении 1 атм поступает через противопыльный фильтр Ф1 в компрессор К, в котором сжимается до 10 атм. После компрессора



**Рис. 2.13.** Схема установки для осушки метана, работающей на основе технологии PSA

сжатый газ проходит через конденсатоотводчик КК и фильтр Ф2 и поступает в адсорбер А1, где и происходит поглощение паров воды. Осушенный метан поступает в ресивер Р и затем идет к потребителю. В адсорбере А2 происходит регенерация адсорбента частью осушенного газа при низком давлении, близком к атмосферному. Сухой газ из ресивера Р через дроссель Др поступает в адсорбер А2.

*Решение.* Количество сухого газа, отбираемого на регенерацию, определяют из условия равенства скоростей газа в аппаратах А1 и А2. Продолжительности режима адсорбции паров воды и режима регенерации равны.

Количество осушенного метана, направляемого на регенерацию ( $V_{обр}$ ,  $\text{нм}^3/\text{ч}$ ), определяется по формуле

$$V_{обр} = K_{изб} V_{пр} \frac{P_{дес}}{P_{адс}}, \quad (2.78)$$

где  $K_{изб}$  — коэффициент избытка, равный отношению скоростей потока газа в процессах адсорбции и регенерации, обычно значе-

ние  $K_{изб} = 1,05...1,2$ ;  $p_{адс}$  — давление адсорбции;  $V_{пр}$  — объемный расход влажного метана на входе в установку (при нормальных условиях),  $нм^3/ч$ ;  $p_{дес}$  — давление регенерации (десорбции).

Расчет установок короткоцикловой адсорбции осушки газов на силикагелях часто выполняют по эмпирическим соотношениям, полученным Ю.А. Серегиним и Ю.И. Шумяцким [72]:

$$\lg\left(\frac{d}{d_{нач}}\right) \approx -K_{CH_4} T_{пр} (\tau_{шц})^{-0,5} (d_{ср})^{-1,0}; \quad (2.79)$$

$$K_{CH_4} \approx K_{возд} \sqrt{\frac{D_{H_2O-CH_4}}{D_{H_2O-возд}}}. \quad (2.80)$$

Здесь зависимость коэффициента  $K_{возд}$  от давления при температуре  $t \approx 30$  °С приблизительно определяется соотношением [72]

$$K_{возд} \approx (0,343K_{изб} - 0,147)(p_{адс})^{-0,5}. \quad (2.81)$$

Цикл работы каждого из адсорберов состоит из двух режимов, а соотношение продолжительности режимов работы каждого из адсорберов

$$\tau_{адс} = \tau_{дес} = \tau_{шц} = \text{const}. \quad (2.82)$$

В выражениях (2.79)–(2.82) приняты следующие обозначения:  $\tau_{шц}$  — время полуцикла, с;  $\tau_{адс}$ ,  $\tau_{дес}$  — продолжительность режимов адсорбции и регенерации, с;  $d_{ср}$  — средний размер гранул адсорбента, мм;  $d$ ,  $d_{нач}$  — влагосодержание осушаемого газа на выходе и входе в слой адсорбента, г/кг;  $T_{пр}$  — время пребывания (время прохождения слоя адсорбента при скорости движения  $w$ ), с;  $K_{изб}$ ,  $K_{возд}$ ,  $K_{CH_4}$  — коэффициенты;  $D_{H_2O-возд}$ ,  $D_{H_2O-CH_4}$  — коэффициенты молекулярной диффузии паров воды в воздухе и метане,  $см^2/с$ ;  $p_{адс}$  — давление в процессе адсорбции, атм.

При заданных условиях задачи, выбранном адсорбенте типа силикагеля и параметрах  $\tau_{\text{пц}}$  и  $K_{\text{изб}}$  по уравнениям (2.79)–(2.81) определяют значение  $T_{\text{пр}}$  и геометрические размеры слоя адсорбента:

$$L_{\text{сл}} = 100 T_{\text{пр}} w; \quad (2.83)$$

$$D_{\text{сл}} \approx \frac{10^3}{30} \sqrt{\frac{1}{\pi} \frac{1}{w} V_{\text{пр}} \left[ \frac{p_{\text{н.у}}}{p_{\text{адс}}} \frac{T}{T_{\text{н.у}}} \right]}; \quad (2.84)$$

$$M_{\text{адс}} \approx 10^{-5} \frac{\pi}{4} (D_{\text{адс}})^2 L_{\text{сл}} \rho_{\text{нас}}, \quad (2.85)$$

где  $w$  — истинная скорость метана в слое адсорбента, м/с;  $L_{\text{сл}}$  — длина слоя адсорбента, см;  $D_{\text{сл}}$  — диаметр слоя адсорбента, мм;  $M_{\text{адс}}$  — масса адсорбента, кг;

Выбираем значение коэффициента избытка  $K_{\text{изб}}$  исходя из условия необходимого значения расхода осушенного метана:

$$(K_{\text{изб}})_{\text{max}} = \frac{V_{\text{обр}}}{V_{\text{пр}}} \frac{p_{\text{адс}}}{p_{\text{дес}}}, \quad (V_{\text{пр}} - V_{\text{обр}}) \geq 850 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Принимаем значение коэффициента избытка  $K_{\text{изб}} = 1,2$ , при этом  $V_{\text{обр}} = 132 \text{ нм}^3/\text{ч}$ . Применяв уравнение (2.81), получаем  $K_{\text{возд}} = 0,08367$ .

Для определения значения коэффициента  $K_{\text{СН}_4}$  необходимо внести специфическую поправку в соотношение (2.80). В этом случае для вычисления коэффициентов диффузии можно воспользоваться уравнением (1.2). Значения диффузионных объемов молекул воды и метана приведены в [99, 101]. Можно использовать табличные значения коэффициентов диффузии, приведенные в работе [71, табл. 3 а],  $D_{\text{H}_2\text{O}-\text{возд}} \approx 0,234 \text{ см}^2 \cdot \text{с}$  при температуре  $T = 273 \text{ К}$  и давлении  $p = 1,0 \text{ атм}$ ;  $D_{\text{H}_2\text{O}-\text{СН}_4} \approx 0,257 \text{ см}^2/\text{с}$  при температуре  $T = 273 \text{ К}$  и давлении  $p = 1,0 \text{ атм}$ .

$$\text{Коэффициент } K_{\text{CH}_4} \approx 0,08367 \sqrt{\frac{0,257}{0,234}} \approx 0,08769.$$

При сжатии влажного газа с относительной влажностью  $\phi$  около 100 % в изотермическом компрессоре конденсируются пары воды, так как давление насыщенного пара зависит только от температуры. В течение этого процесса происходит снижение абсолютного влагосодержания  $d$ . Допуская идеальность сжимаемой газовой смеси, имеем

$$d_0 = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{CH}_4}} p_{\text{H}_2\text{O}} \left[ \frac{1}{(p_{\text{см}})_0 - p_{\text{H}_2\text{O}}} \right]; \quad (2.86)$$

$$\Delta d = d_0 - d_{\text{нач}} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{CH}_4}} p_{\text{H}_2\text{O}} \left[ \frac{1}{(p_{\text{см}})_0 - p_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{(p_{\text{см}})_{\text{нач}} - p_{\text{H}_2\text{O}}} \right]; \quad (2.87)$$

$$d_{\text{нач}} = d_0 - \Delta d. \quad (2.88)$$

Применив (2.86)–(2.88), получим  $d_0 \approx 49,83$  г/кг и  $d_{\text{нач}} \approx 4,789$  г/кг.

Далее определяем время пребывания  $T_{\text{пр}}$ . Выбираем значение истинной линейной скорости газового потока в слое адсорбента:  $w = 0,21$  м/с. Такой выбор обусловлен характером массообмена в слое адсорбента [72]. Принимаем значение длительности полуцикла  $\tau_{\text{шц}} = 480$  с:

$$\begin{aligned} d_{(t=-40^\circ\text{C})} &= \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{CH}_4}} \left[ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{(p_{\text{см}})_{\text{нач}} - p_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \approx \\ &\approx \frac{18}{16} \left[ \frac{0,0966}{7600} \right] \cdot 10^3 \approx 0,01430 \text{ г/кг}; \end{aligned}$$

$$T_{\text{пр}} = \frac{(-1) \lg \left[ \frac{0,01430}{4,789} \right]}{0,08769} \sqrt{480} \cdot 3,5 \cdot 10^{-3} \approx 2,2071 \text{ с.}$$

Длина слоя адсорбента определяется по (2.77):

$$L_{\text{сл}} \approx 100 \cdot 2,2071 \cdot 0,21 \approx 46,3491 \approx 47,0 \text{ см.}$$

Диаметр слоя адсорбента определяется по формуле (2.78):

$$D_{\text{сл}} \approx \frac{10^3}{30} \sqrt{\frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{0,21} \cdot 1000 \cdot \left[ \frac{1}{10} \cdot \frac{303}{273} \right]} \approx 432,46 \approx 430 \text{ мм.}$$

Объем слоя адсорбента

$$V_{\text{сл}} = \frac{\pi}{4} (D_{\text{сл}})^2 L_{\text{сл}} \approx \frac{\pi}{4} \cdot (4,3)^2 \cdot 4,7 \approx 68,2 \text{ дм}^3.$$

Масса слоя адсорбента  $M_{\text{сл}} \approx 61,5$  кг.

В слой адсорбента за время полуцикла  $\tau_{\text{шц}}$  поступает масса паров воды

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \approx \frac{V_{\text{пр}}}{3600} \tau_{\text{шц}} \rho_{\text{CH}_4} d_{\text{нач}} \approx \frac{1000}{3600} \cdot 480 \cdot 0,67 \cdot 4,789 \approx 430 \text{ г.}$$

За время полуцикла  $\tau_{\text{шц}}$  удельная нагрузка слоя адсорбента парами воды

$$\phi = \frac{10^{-3} m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{сл}}} \approx \frac{10^{-3} \cdot 430}{61,5} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ кг}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{кг}_{\text{сл}}.$$

Равномерное распределение потока газа по сечению слоя адсорбента достигается, как правило, при значении  $(L_{\text{сл}} / D_{\text{сл}})$  более чем от 2 до 4. В рассматриваемой задаче  $(L_{\text{сл}} / D_{\text{сл}}) \approx 1,09$ . В данной ситуации допустимо разделить массу слоя адсорбента  $M_{\text{адс}}$  на  $N$  частей, и тогда диаметр слоя адсорбента равен

$$D_{\text{адс}} = 2 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{1}{N \pi} \frac{0,1 M_{\text{сл}}}{L_{\text{сл}} \rho_{\text{нас}}}} \approx 2000 \sqrt{\frac{0,1 \cdot 61,5}{4\pi \cdot 47 \cdot 0,75}} \approx 236 \text{ мм.}$$

При этих значениях  $D_{\text{сл}}$  и  $L_{\text{сл}}$  параметр  $\phi \approx 2$ .

**Задача 2.2.9.** Рассчитать адсорбционный генератор кислорода по заданной производительности и чистоте получаемого кислорода.

*Исходные данные:*

- адсорбент — цеолит типа NaX, насыпная плотность —  $750 \text{ кг/м}^3$ ;
- температура процесса постоянна и равна  $293 \text{ К}$ ;
- давление воздуха на входе в установку —  $1,0 \text{ атм}$ ; давление после компрессора —  $6,0 \text{ атм}$ ; давление регенерации —  $1,05 \text{ атм}$ ;
- воздух рассматривается как бинарная смесь азота и кислорода;
- объемный расход воздуха, обогащенного кислородом, — до  $10 \text{ ндм}^3/\text{мин}$ .

Для решения данной задачи в качестве генератора кислорода целесообразно использовать установку АВРУ-К напорного или вакуумно-напорного типа.

Основополагающие принципы расчета таких установок изложены в диссертации А.К. Акулова [12].

Изложенный ниже метод расчета установок типа АВРУ-К приведен в работе [11].

Для решения задачи необходимо знать изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолите типа NaX при заданной температуре  $T = 293 \text{ К}$ . В качестве таких изотерм допустимо принять:

$$a_{\text{N}_2}^0 \approx 46,14 \cdot \frac{0,0741p}{1 + 0,0741p}; \quad (2.89)$$

$$a_{\text{O}_2}^0 \approx 70,54 \cdot \frac{0,0214p}{1 + 0,0214p}, \quad (2.90)$$

где  $a_{\text{N}_2}^0$ ,  $a_{\text{O}_2}^0$  — равновесная адсорбция чистого азота и кислорода,  $\text{ндм}^3 / (\text{дм}^3)_{\text{сн}}$ ;  $p$  — давление, атм.

Допуская адекватность соотношений Маркгэма — Бентона для рассматриваемой адсорбционной системы и отсутствие влияния кинетических факторов при обрывном фронте, можно вычислить удельную циклическую производительность адсорбента  $q_m$

по (2.34). Необходимый расход воздуха на входе в компрессор установки определяется по уравнению (2.35).

Для двухадсорберной установки необходимый объем слоя адсорбента:

$$V_{\text{сл}} = Q_{\text{прод}} \frac{\tau_{\text{шц}}}{60q_m}, \quad (2.91)$$

где  $Q_{\text{прод}}$  — расход продуктового газа, ндм<sup>3</sup>/мин;  $\tau_{\text{шц}}$  — время полуцикла, с.

При производительности установки около 10 ндм<sup>3</sup>/мин длительность полуцикла  $\tau_{\text{шц}}$  составляет 10...20 с. Выбор скорости воздуха в слое адсорбента определяется областью минимальной ширины адсорбционного фронта.

Результат расчета установки напорного типа для двух способов проведения режима регенерации адсорбента представлен в табл. 2.7 и 2.8.

Таблица 2.7

**Параметры расчета установки АВРК-К напорного типа  
(в конце процесса регенерации адсорбент находится  
в равновесии с воздухом)**

Параметр	Смесь	Азот	Кислород
Давление на входе, атм	6,00	4,74	1,26
Давление регенерации, атм	1,0500	0,8295	0,2205
Адсорбция, $a_{\text{адс}}$ , ндм <sup>3</sup> /(дм <sup>3</sup> ) <sub>сл</sub>	—	11,730	1,550
Регенерация, $a_{\text{рег}}$ , ндм <sup>3</sup> /(дм <sup>3</sup> ) <sub>сл</sub>	—	2,658	0,351
Производительность за цикл, $q_m$ , ндм <sup>3</sup> /(дм <sup>3</sup> ) <sub>сл</sub>	1,24		
Объем слоя адсорбента, (дм <sup>3</sup> ) <sub>сл</sub>	2,70		
Расход воздуха на входе в компрессор, м <sup>3</sup> /мин	0,1112		
Диаметр слоя, $D_{\text{сл}}$ , мм	120	75	
$L_{\text{сл}} / D_{\text{сл}}$	2,00	816	

Таблица 2.8

**Параметры расчета установки АВРК-К напорного типа  
(в конце процесса регенерации адсорбент находится в равновесии  
с обогащенным кислородом воздухом — продуктовым газом)**

Параметр	Смесь	Азот	Кислород
Давление на входе, атм	6,00	4,74	1,26
Давление регенерации, атм	1,0500	0,0840	0,9660
Адсорбция, $a_{\text{адс}}$ , ндм <sup>3</sup> /(дм <sup>3</sup> ) <sub>сл</sub>	—	11,730	1,550
Регенерация, $a_{\text{рег}}$ , ндм <sup>3</sup> /(дм <sup>3</sup> ) <sub>сл</sub>	—	0,2790	1,5952
Производительность за цикл, $q_m$ , ндм <sup>3</sup> /(дм <sup>3</sup> ) <sub>сл</sub>	3,44		
Объем слоя адсорбента, (дм <sup>3</sup> ) <sub>сл</sub>	1,33		
Расход воздуха на входе в компрессор, м <sup>3</sup> /мин	0,0307		
Диаметр слоя, $D_{\text{сл}}$ , мм	96	60	
$L_{\text{сл}} / D_{\text{сл}}$	1,93	7,87	

Для работы по второй схеме определение необходимого объема слоя адсорбента выполняется следующим образом:

$$V_{\text{сл}} \approx Q_{\text{прод}} \frac{\tau_{\text{шц}}}{60 q_m} + (\Delta Q_{\text{доп}}) \frac{\tau_{\text{шц}}}{60 q_m}; \quad (2.92)$$

$$\Delta Q_{\text{доп}} \approx \Delta Q_{\text{O}_2} + \Delta Q_{\text{N}_2} + \Delta Q_{\text{м.о}}; \quad (2.93)$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{доп}} &\approx \frac{(1,595 - 0,351)}{0,92} + (2,268 - 0,279) + \\ &+ 0,4 \cdot \frac{1,05}{1} \cdot \frac{273}{293} \approx 3,733 \text{ ндм}^3 / (\text{дм}^3)_{\text{сл}}; \end{aligned}$$

$$V_{\text{сл}} \approx (10 + 3,733) \cdot \frac{20}{60} \cdot \frac{1}{3,44} \approx 1,33 (\text{дм}^3)_{\text{сл}}.$$

**Задача 2.2.10.** Рассчитать время защитного действия слоя адсорбента при очистке воздуха от диоксида углерода.

Расчет времени защитного действия при решении данной задачи, как правило, выполняется по уравнениям (2.26), (2.27). В качестве адсорбента обычно используют цеолит типа NaX. Данная задача характерна для криогенной техники.

Подробный анализ установок данного типа и их расчет приведены в работе [30].

Такая задача, представляющая интерес в учебном плане, широко рассмотрена в отечественной учебной литературе [10, 17, 71 и др.], а также в монографиях, изданных во второй половине XX в., и поэтому здесь приведены лишь ссылки на источники с указанной задачей.

## **ГЛАВА 3. ИЗМЕРЕНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

### **3.1. Экспериментальная установка для измерения изотерм адсорбции в диапазоне давлений 0,001...760 мм рт. ст. и широком интервале температур**

Для измерения изотерм адсорбции, как правило, используют объемный и весовой методы [85]. Результат измерения адсорбции объемным методом фактически соответствует избыточной адсорбции вследствие введения поправок на «мертвый» объем (см. гл. 2.1.). При использовании весового метода измерения адсорбции также получается результат, соответствующий избыточной адсорбции вследствие воздействия выталкивающей силы на люльку с адсорбентом.

Одна из установок такого типа, разработанная и изготовленная в ИФХ РАН еще в конце XX в., сохранилась в рабочем состоянии до настоящего времени. В ней использованы электромагнитные вакуумные весы коромыслового типа.

Ниже рассмотрена экспериментальная установка весового типа, в состав которой входят:

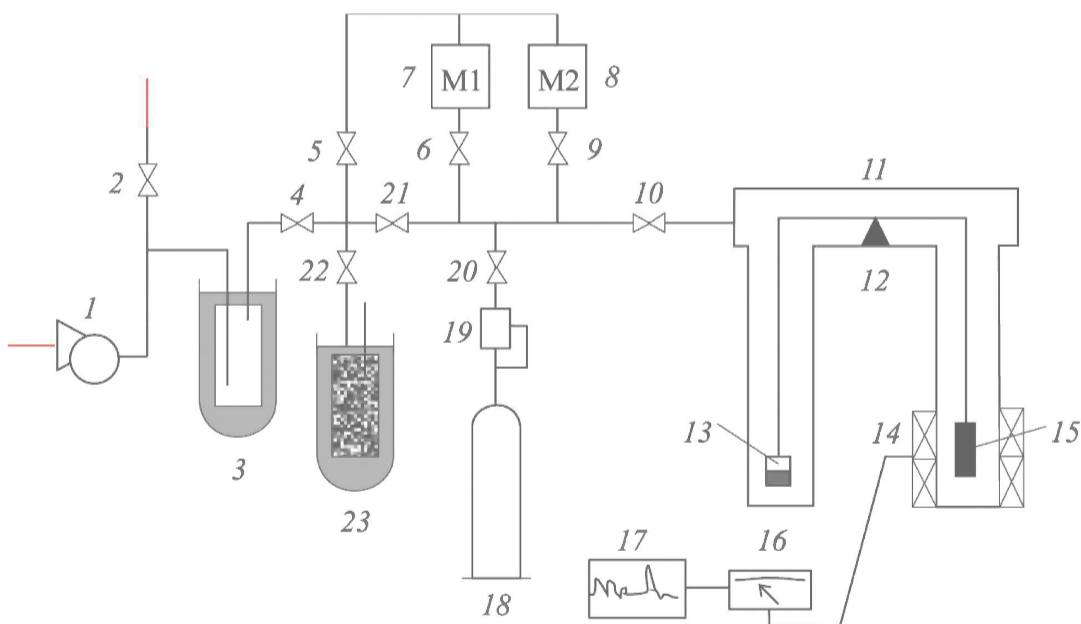
- вакуумный блок, включающий в себя форвакуумный 1 и криоадсорбционный 23 насосы и азотную ловушку 3;
- манометры 7, 8;
- измерительный блок, имеющий герметичную емкость 11 с микровесами-коромыслом, на плечах которого закреплены люлька 13 с исследуемым адсорбентом и магнитный сердечник электромагнита 15;

- дозирующая система, содержащая компоненты 18, 19, 20;
- электронный блок управления 16, автоматически поддерживающий равновесие микровесов путем непрерывной компенсации разбаланса, вызванного увеличением адсорбции исследуемого вещества.

Температура адсорбента контролируется с помощью термопар, закрепленных на наружной поверхности съемной ампулы измерительного блока, охлаждаемого циркулирующей жидкостью.

Герметичная часть установки изготовлена из стекла.

Манометр М1 7 предназначен для измерения давлений  $p \leq 1,0$  мм рт. ст., а манометр М2 8 —  $1,0 \leq p < 760$  мм рт. ст. Важным элементом установки являются электромагнитные вакуумные весы типа коромысла. Принцип их действия приведен в работе [85, с. 65–77].



**Рис. 3.1.** Экспериментальная установка весового типа для измерения адсорбции газов в области давления ниже атмосферного:

1 — вакуумный насос; 2, 4, 5, 6, 9, 10, 20, 21, 22 — вентили; 3 — азотная ловушка; 7 — манометр для измерения давлений до 10 мм рт. ст.; 8 — манометр для измерения давления до 760 мм рт. ст.; 11 — корпус коромысловых весов; 12 — опора; 13 — чашечка с адсорбентом; 14 — катушки электромагнита; 15 — магнитный сердечник; 16 — усилитель сигнала; 17 — самописец; 18 — баллон с газом; 19 — редуктор; 23 — криоадсорбционный насос

*Техническая характеристика*

Диапазон рабочих температур (погрешность измерения температуры зависит от конструкции весов и давления адсорбтива над адсорбентом) .....	77–670 К
Диапазон измерения давления адсорбтива над адсорбентом (погрешность определяется классом применяемых манометров) .....	0,001–760 мм рт. ст.
Максимальное значение массы исследуемого образца адсорбента (как правило, на установках такого типа) .....	Не более 4–5 г

*Подготовка установки к проведению испытаний*

• Этап I — подготовка к проведению испытаний криоадсорбционного насоса 23 (термовакuumная регенерация последнего).

• Этап II — подготовка адсорбента, который загружается непосредственно в чашечку микровесов. Доступ к ней обеспечен разъемным соединением стеклянного корпуса 11 весов. После снятия этого корпуса на чашечку загружают 0,3...0,8 г предварительно взвешенного адсорбента и подвешивают ее к тяге коромысла весов. Затем герметично подсоединяют стеклянную ампулу и начинают непосредственно регенерацию адсорбента.

• Этап III — регенерация испытываемого адсорбента и создание вакуума в герметичной части установки. На трубку 11 надевают электрическую печь, включают ее и вакуумные насосы, а затем начинают откачку измерительного блока установки. Температура регенерации адсорбента зависит от его типа.

Перед началом испытаний зону стеклянной трубки вблизи чашечки с адсорбентом 15 помещают в сосуд с проточным жидким хладагентом, температура которого поддерживается специальным термостатом. Когда установится заданная температура адсорбента, проводят непосредственные измерения адсорбции адсорбтива во время падения давления, фиксируемого манометром, и прироста адсорбции, регистрируемого электронным блоком управления.

Для адсорбентов, имеющих характерную петлю гистерезиса, зачастую приходится снимать десорбционную кривую. В этом случае адсорбент предварительно насыщается адсорбатом при

давлении, весьма близком к максимальному, полученному на стадии адсорбции. Измерение десорбционной изотермы проводится аналогично описанному выше. При этом ступенчато понижают давление до совпадения адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы.

Представленная установка также позволяет измерять кинетические кривые адсорбции путем поддержания над адсорбентом квазипостоянного давления. Кроме того, на ней можно измерять вакуумные дериватограммы. В этом случае после насыщения адсорбента поглощаемым веществом проводится повышение температуры адсорбента при заданном темпе нагрева и одновременном понижении давления.

### **3.2. Экспериментальная установка для исследования кинетики десорбции кислорода и горючих газов**

Экспериментальные методы исследования кинетики адсорбции довольно хорошо известны [2, 75], однако экспериментальные методы и установки для изучения кинетики десорбции адсорбата из гранулы адсорбента, к сожалению, практически отсутствуют.

Ниже представлена схема экспериментальной установки для исследования кинетики десорбции кислорода и горючих газов из гранул различных адсорбентов, которая создана на базе процесса диффузии ионов кислорода через твердые электролиты [1, 82]. Твердоэлектролитные ячейки (ТЭЯ) в данной установке обеспечивают:

- доочистку газа-носителя (гелия или аргона) с остаточным содержанием кислорода вплоть до 0,5 ppm (ТЭЯ работает в кулонометрическом режиме);
- изменение количества десорбированного адсорбата как функцию времени (ТЭЯ работает в кулонометрическом режиме);
- измерение количества подаваемого в газ-носитель кислорода, необходимого для окисления десорбированного горючего газа (ТЭЯ работает в кулонометрическом режиме).

Следует отметить, что установка имеет газодинамический затвор для ввода гранул из полости адсорбции в рабочую зону, где и происходит десорбция адсорбата.

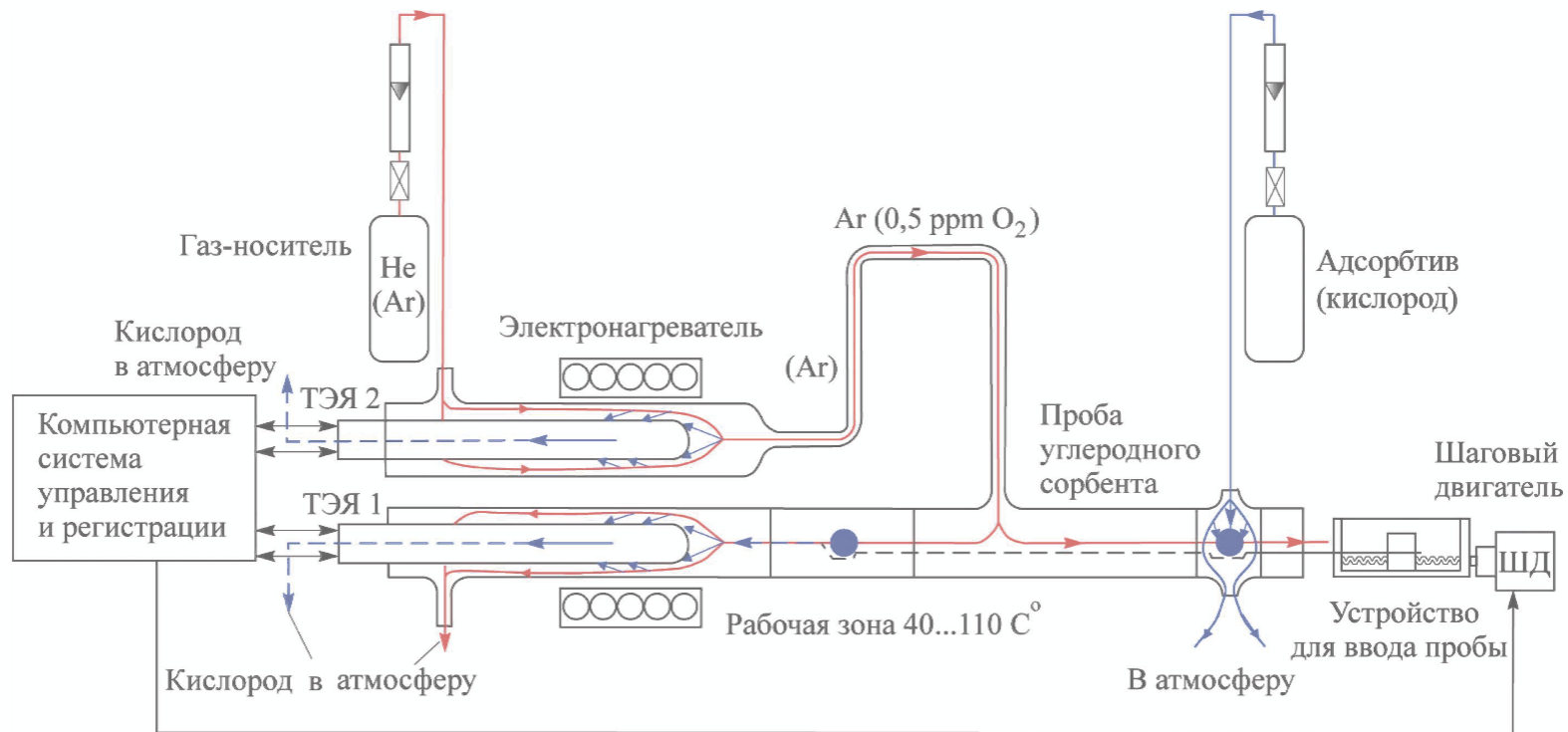
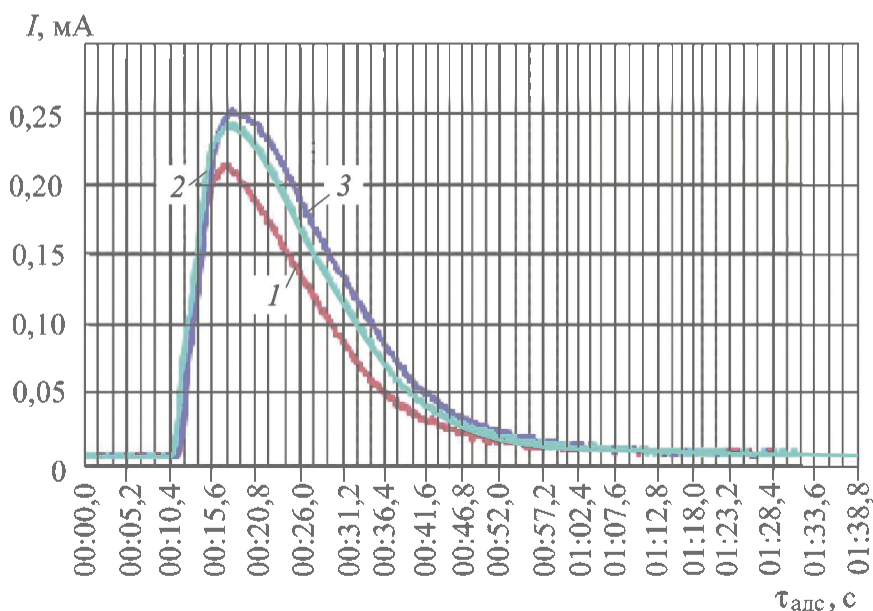


Рис. 3.2. Схема экспериментальной установки для измерения кинетики десорбции кислорода

## Техническая характеристика

Чувствительность датчика регистрируемого кислорода при работе в кулонометрическом режиме .....	1–3 мкгО <sub>2</sub> /с
Интервал рабочих температур десорбции .....	40–110 °С
Время выхода установки на рабочий режим .....	Не более 30 мин
Давление нейтрального газа-носителя с адсорбтивом .....	0,1–0,12 МПа
Мольная доля адсорбтива (в пересчете на кислород) в потоке газа-носителя .....	0,1–1,0
Остаточное содержание кислорода в потоке газа-носителя .....	Не более 0,5 ppm
Разброс значений измеряемой площади пиков, характеризующих количество адсорбированного кислорода (адсорбтив — кислород воздуха с давлением 0,11 МПа и температурой $t = 20$ °С) .....	Не более 8%

На рис. 3.2 представлена схема экспериментальной установки для измерения кинетических кривых десорбции кислорода. На нем были проведены испытания только углеродных адсорбентов типа УМС. В качестве адсорбтива во всех опытах применялся кислород (ГОСТ 5583).



**Рис. 3.3.** Зависимость силы тока  $I$  от времени адсорбции  $\tau$  на образце УМС-1 (адсорбтив — «чистый» кислород;  $t_{\text{адс}} = 21$  °С;

$t_{\text{дес}} = 50$  °С;  $U_{\text{яч}} = 0,9$  В;  $t_{\text{яч}} = 780$  °С):

1 —  $\tau_{\text{адс}} = 20$  с; 2 —  $\tau_{\text{адс}} = 40$  с; 3 —  $\tau_{\text{адс}} = 60$  с

Для примера на рис. 3.3 приведены первичные данные измерения кинетических кривых десорбции кислорода.

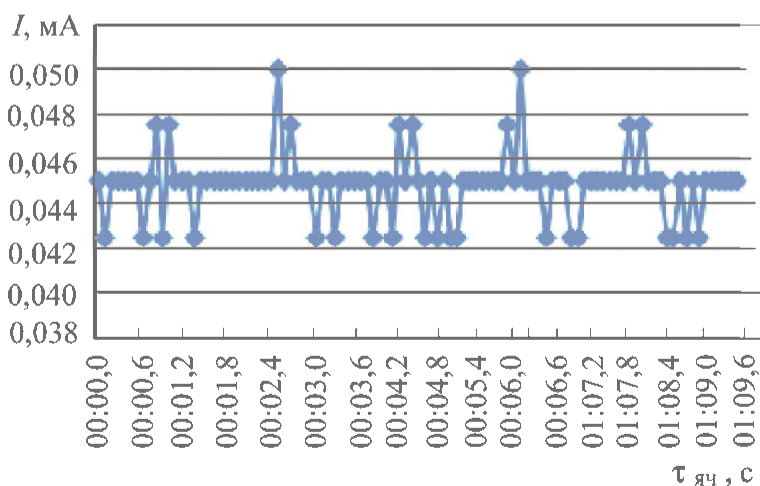
Интегрируя функцию  $I(\tau)$  (зависимость тока от времени), вычисляют количество десорбированного кислорода:

$$m_{O_2} = \frac{1}{F_{\Phi}} \left( \frac{A}{z} \right) \int_{\tau_1}^{\tau_2} (I(\tau) - I_{\Phi}) d\tau, \quad (3.1)$$

где  $F_{\Phi}$  — число Фарадея;  $A$  — атомарная масса, г;  $I_{\Phi}$  — фоновый ток, мА;  $I(\tau)$  — текущее значение тока, проходящего через ТЭЯ 1, мА;  $\tau$  — текущее время от начала десорбции, с.

### *Влияние очистки инертного газа-носителя аргона на работу ТЭЯ 1*

Остаточный кислород в потоке газа-носителя аргона, инициирующий фоновый ток через регистрирующую ТЭЯ 1, составляет  $3,7 \text{ мкг } O_2 / \text{см}^3$  для фонового тока  $0,045 \text{ мА}$ , т. е. при остаточном содержании кислорода в потоке газа-носителя ( $\sim 0,5 \text{ ppm}$ ) и скорости газа-носителя  $\sim 1 \text{ см}^3/\text{с}$  фоновый ток составляет  $\sim 0,045 \text{ мА}$  (рис. 3.4).

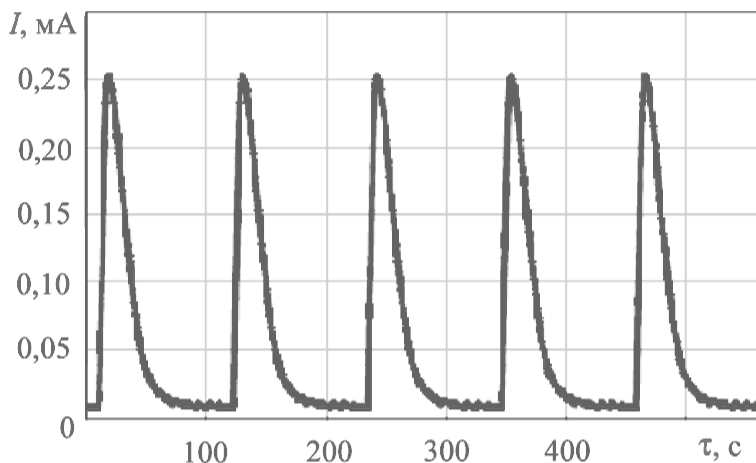


**Рис. 3.4.** Флуктуации измеряемой величины тока, создаваемого десорбированным кислородом в потоке газа-носителя:

$$U_{\text{яч}} = 0,9 \text{ В}; t_{\text{яч}} = 780 \text{ }^\circ\text{С}; p = 0,1 \text{ МПа}; y_{O_2} < 0,5 \text{ ppm}$$

Ошибка, вызванная фоновым током, при его значении не более  $I \approx 0,045$  мА составляет  $\varepsilon_I^{\text{сист}} \approx 7\%$ . Однако она существенно не повлияет на ошибку измерения массы кислорода, прошедшей через ТЭЯ 1, так как его основная масса проходит при гораздо больших значениях тока.

Воспроизводимость результатов измерений для выборки из пяти наблюдений показана на рис. 3.5.



**Рис. 3.5.** Воспроизводимость результатов измерения количества десорбированного кислорода на адсорбенте УМС-1 (адсорбтив — «чистый» кислород) при  $t_{\text{адс}} = 21$  °С;  $t_{\text{дес}} = 50$  °С;  $\tau_{\text{адс}} = 60$  с;  $U_{\text{яч}} = 0,9$  В;  $t_{\text{яч}} = 780$  °С

Следует отметить, что использование в качестве чувствительных элементов твердоэлектролитных ячеек позволяет с помощью данной установки измерять кинетику десорбции ряда горючих газов из гранулы адсорбента.

Описание данной установки представлено в статье [42].

### 3.3. Экспериментальная установка для исследования процесса криосорбции кислорода из потока разреженного воздуха

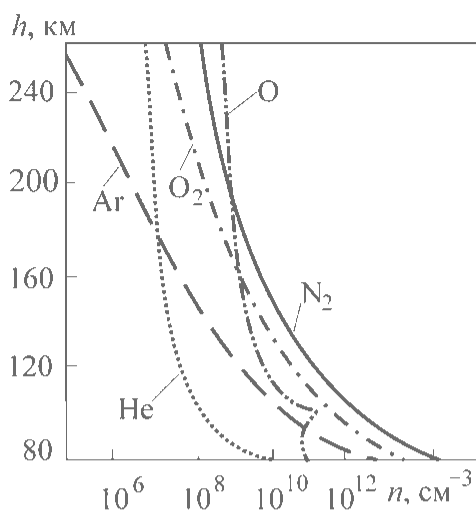
В 60–70-е гг. XX в. в СССР проводили научные работы с целью создания системы захвата воздуха и его разделения на летательном аппарате (ЛА) в условиях орбитального полета.

Содержание числа молекул и атомов кислорода, азота, аргона и гелия в  $1 \text{ см}^3$  воздуха в зависимости от высоты полета аппарата показано на рис. 3.6.

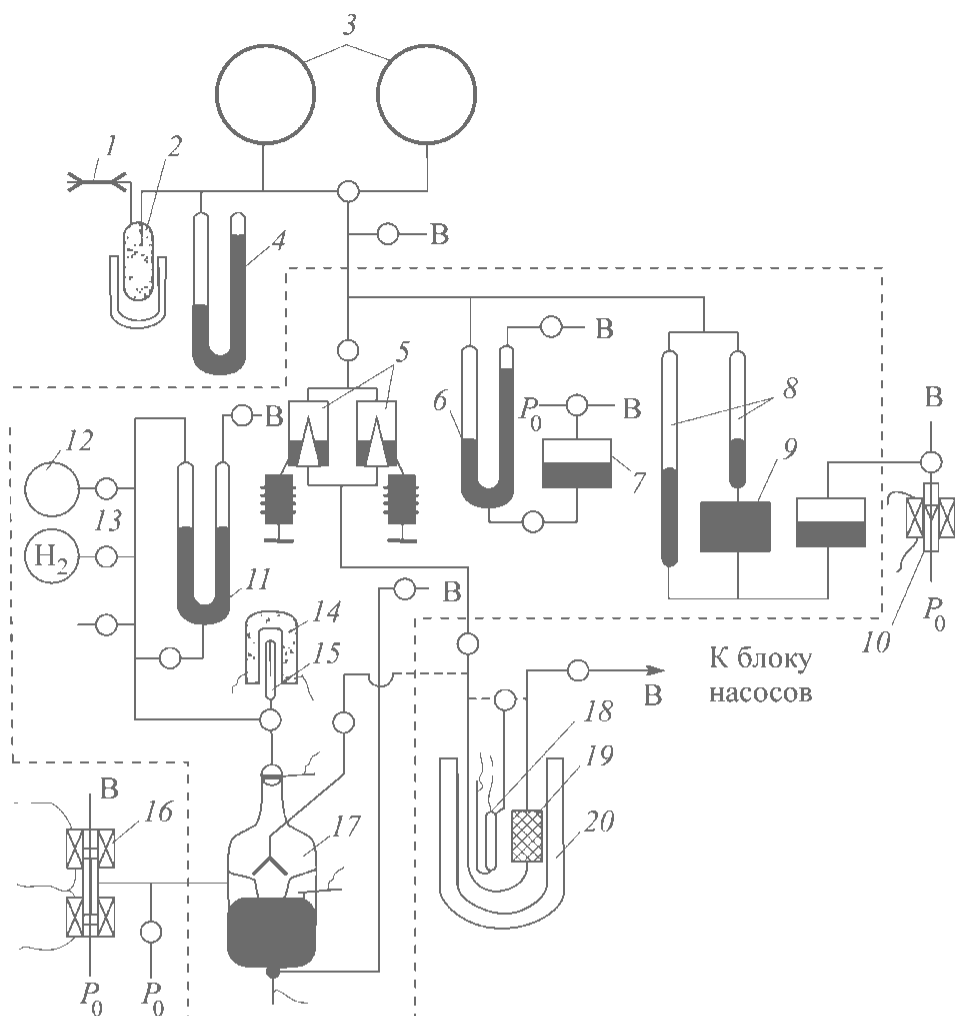
Скорость летательного аппарата была достаточно велика для того, чтобы процесс накопления массы кислорода во время его полета оказался реальным. Один из способов улавливания кислорода из потока разреженного воздуха — применение процесса низкотемпературной адсорбции.

Чтобы исследовать процесс неравновесной адсорбции кислорода из потока разреженного воздуха, в ИФХ АН СССР совместно с МВТУ им. Н.Э. Баумана была создана экспериментальная установка (рис. 3.7). Ее герметичная часть была изготовлена из стекла, за исключением ртутных баллонов 7, 9, сделанных из нержавеющей стали. Для соединений металл — стекло использовали коваровые переходники. Пунктирной линией на рис. 3.7 обведены элементы установки, находящиеся в воздушном термостате. Конструкции насоса Топлера 17, манометра Пирани 18 и кислородного газоанализатора 15 также были разработаны авторами установки и изготовлены в ИФХ АН СССР. При создании их конструкций авторы руководствовались монографией [38] и работой [90].

В качестве адсорбента был использован цеолит NaA. Это было обусловлено тем, что при криогенных температурах его микропористая структура практически перестает поглощать азот. На установке были проведены опыты с разными массами навески адсорбента. Например, масса навески цеолита NaA в нескольких опытах составляла  $M_1 \approx 1,8 \text{ г}$  при длине слоя адсорбента  $L_1 \approx 1,6 \text{ см}$ .



**Рис. 3.6.** Зависимость числа молекул и атомов газов в  $1 \text{ см}^3$  воздуха от расстояния относительно Земли



**Рис. 3.7.** Схема экспериментальной установки для исследования адсорбции кислорода из потока разреженного воздуха ( $p_0$  — давление окружающей среды,  $B$  — давление, создаваемое вакуумным механическим насосом):

1 — капилляр; 2 — азотная ловушка; 3, 13 — ресиверы; 4, 11 — дифференциальные ртутные манометры; 5 — вакуумный редуктор (натекатели воздуха); 6 — контактный манометр; 7 — ртутный баллон; 8 — трубки маностата; 9 — ртутный баллон маностата; 10, 16 — электромагнитные клапаны; 12 — калиброванный сосуд; 14 — печь; 15 — кислородный газоанализатор; 17 — насос Топлера; 18 — манометр Пирани; 19 — адсорбент; 20 — криостат

Эксперимент проводился при статическом давлении воздуха до слоя адсорбента  $p \approx 0,10 \dots 0,50$  мм рт. ст.

### **Последовательность выполнения эксперимента**

- Воздух из ресиверов 2 через редуктор 4 поступал в манометр Пирани 18 и адсорбер 19, в котором и происходило преимущественное поглощение кислорода. Неадсорбированные слоем адсорбента азот и кислород сбрасывались в атмосферу через блок вакуумных насосов.

- По завершении процесса адсорбции выполнялись десорбция адсорбата и измерение его количества и состава.

- Процесс десорбции адсорбата проходил при повышении температуры адсорбента. Адсорбат откачивался с помощью насоса Топлера 17 в калиброванный ресивер, где давление газа измерялось манометром 11. Поскольку ресивер и манометр находятся в воздушном термостате, по уравнению состояния для идеального газа определяли число молей десорбированного газа.

- После поглощения кислорода из десорбированного газа химическим газоанализатором 15, зная остаточное давление в калиброванном ресивере, определяли состав адсорбата.

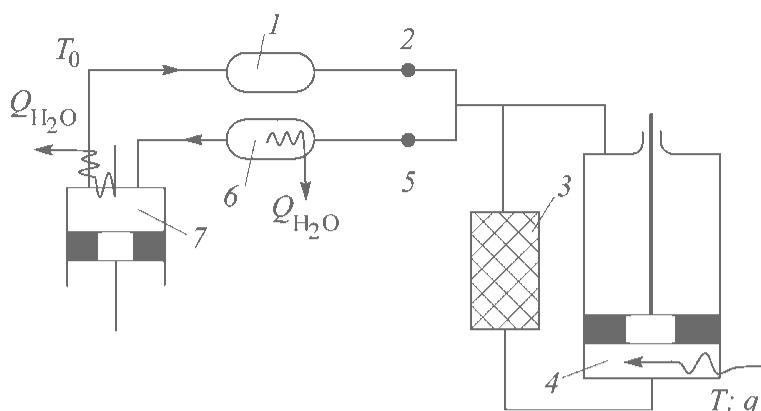
- Контактный манометр 6, ртутный баллон 7 и маностат 9 обеспечивали постоянное давление воздуха перед редуктором. Десорбированный газ из калиброванного ресивера подкачивался насосом Топлера в емкость с химическим газоанализатором.

Описание установки представлено в работе [15].

### **3.4. Экспериментальная установка для исследования процесса получения кислорода методом криосорбции в газовой машине Джиффорда — Мак-Магона**

В 1959 г. на X конгрессе МИХ (Международный институт холода), который проходил в Копенгагене, Джиффорд и Мак-Магон представили доклад, посвященный созданию новой холодильной установки [25].

Особенность холодильной машины Джиффорда — Мак-Магона — применение неравновесного расширения рабочего тела (процесс выхлопа,  $U \approx \text{const}$ ). Схема холодильной машины Джиффорда — Мак-Магона приведена на рис. 3.8.



**Рис. 3.8.** Схема газовой холодильной машины

Джиффорда — Мак-Магона:

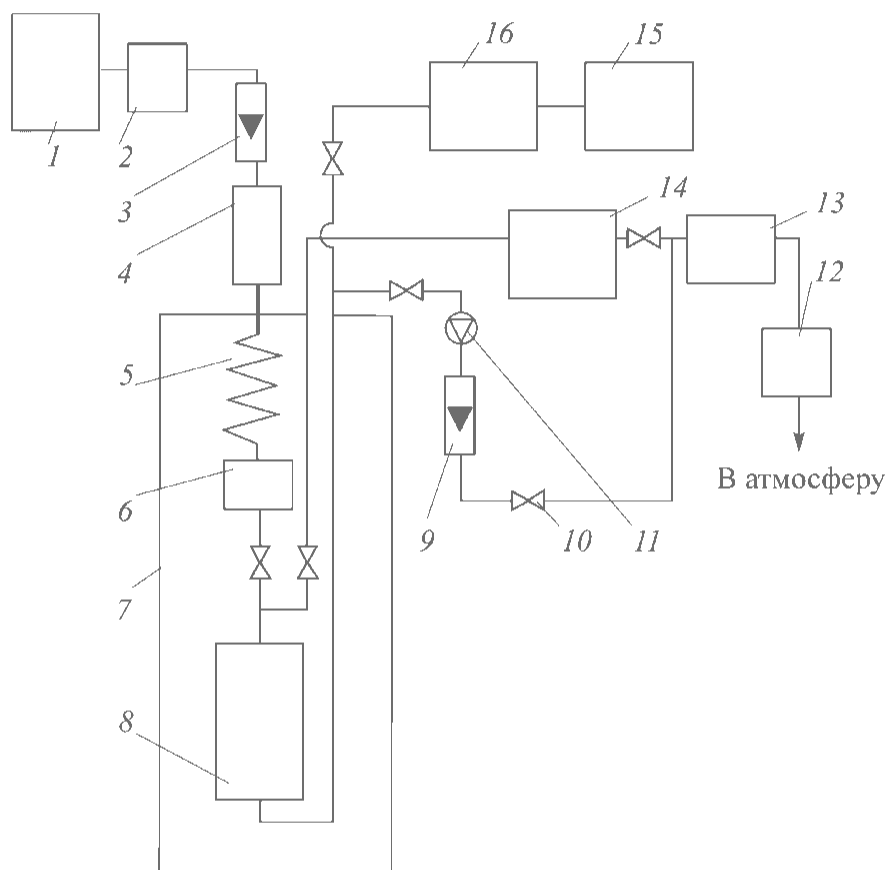
1, 6 — ресиверы; 2 — впускной клапан; 3 — регенератор; 4 — цилиндр с вытеснителем; 5 — выпускной клапан; 7 — компрессор

### *Последовательность работы холодильной машины*

- Рабочее тело (газ, имеющий температуру  $T_0$  и давление  $p_1$ ) через открытый впускной клапан 2 заполняет теплую полость цилиндра 4 и регенератор 3.
- В процессе заполнения (впуска газа) температура повышается от  $T_0$  до  $T_{нач}$ .
- Вытеснитель (поршень) поднимается при открытом впускном клапане 2 и втягивает газ в холодную зону.
- Вытеснитель достигает ВМТ (верхняя мертвая точка), и в этот же момент происходит закрытие впускного клапана 2 и открытие выпускного клапана 5. Происходит процесс выхлопа ( $U \approx const$ ) практически при адиабатных условиях.
- Теплота, выделившаяся при впуске рабочего тела (газа) за счет сжатия остаточного газа, будет полностью вынесена и передана в окружающую среду, после чего насадка регенератора 3 охладится.

Оценить значение холодильного коэффициента газовой холодильной машины Джиффорда — Мак-Магона можно по соотношению

$$\varepsilon \approx \frac{T_x \left( \frac{p_1}{p_2} - 1 \right)}{\left( T_0 \frac{p_1}{p_2} - T_x \right) \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right)}. \quad (3.2)$$



**Рис. 3.9.** Схема экспериментальной установки для получения кислорода из воздуха методом криосорбции:

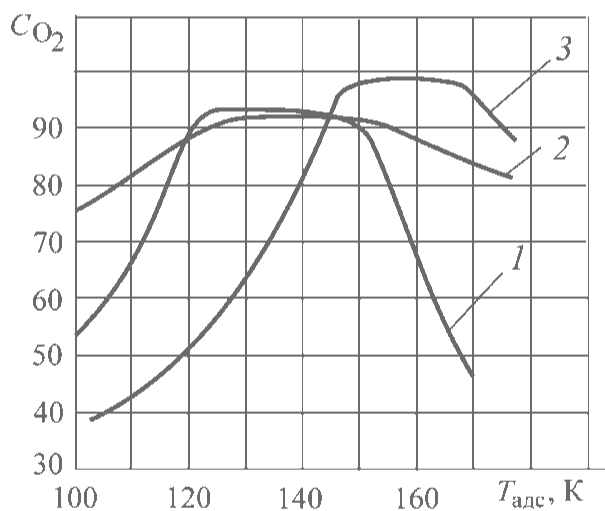
1 — ресивер сжатого воздуха; 2 — фильтр; 3, 9 — расходомеры; 4 — поглотитель диоксида углерода и паров воды; 5 — теплообменник; 6 — фильтр; 7 — криостат; 8 — адсорбер; 10 — электромагнитный управляемый клапан; 11 — редуктор; 12 — газовый счетчик; 13 — газоанализатор; 14 — вакуумный насос для откачки кислорода; 15 — вакуумная система; 16 — ресивер

Эффективность работы таких машин в значительной степени зависит от теплофизических свойств насадки регенератора. Теплофизические свойства цеолитов позволяют использовать их в качестве насадки регенератора газовой холодильной машины

Джиффорда — Мак-Магона и в одноступенчатой схеме достигнуть криогенных температур. Это обстоятельство позволило использовать цеолиты в качестве насадки регенератора газовой холодильной машины, чтобы создать адсорбционный генератор кислорода.

В 1979 г. на XV Международном конгрессе по холоду, который проходил в Венеции, был сделан доклад. В нем были представлены экспериментальная воздухоразделительная установка и полученные результаты. Работу коллектива, разработавшего эту установку, представлял профессор А.М. Архаров (*Air Separation by Criosorption / A. Arkharov, G. Voronin, M. Dubinin, I. Kalinikova, Y. Nikiforov, V. Serpinsky, N. Fedoseeva*).

На рис. 3.9 показана схема экспериментальной установки, на рис. 3.10 — полученные на ней результаты.



**Рис. 3.10.** Зависимость объемной доли кислорода в продукте (цеолит NaA-6) при давлении в конце процесса выхлопа  $p_2 \leq 0,1$  МПа от температуры и давления воздуха  $p_1$ , МПа:

1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,4

В экспериментах в качестве адсорбента использовали промышленные образцы цеолитов NaA-2КТ (средний размер гранул — 1,5...2,0 мм) и NaA-6 (средний размер гранул — 2,0...3,0 мм). Выбор

цеолита этого типа был обусловлен тем, что при криогенных температурах его микропористая структура практически перестает поглощать азот.

### *Режимы эксперимента*

- Заполнение сжатым воздухом адсорбера 8 из ресивера 1, в котором в течение данного режима поддерживалось постоянное давление  $p_1 \approx \text{const}$  (источник сжатого воздуха на рис. 3.11 не показан).

- Сброс газовой фазы (процесс выхлопа,  $U \approx \text{const}$ ) из адсорбера 8 в окружающую среду через ресивер 16, в котором с помощью вакуумной системы 15 поддерживается постоянное давление  $p_2 \approx \text{const}$ ; при снижении температуры адсорбента и газовой фазы происходит преимущественно адсорбция кислорода.

- Продуцирование воздуха, обогащенного кислородом, кислородным вакуумным насосом 14, а затем воздух, обогащенный кислородом, через газоанализатор 13 содержания кислорода и газовый счетчик 12 выходит в атмосферу.

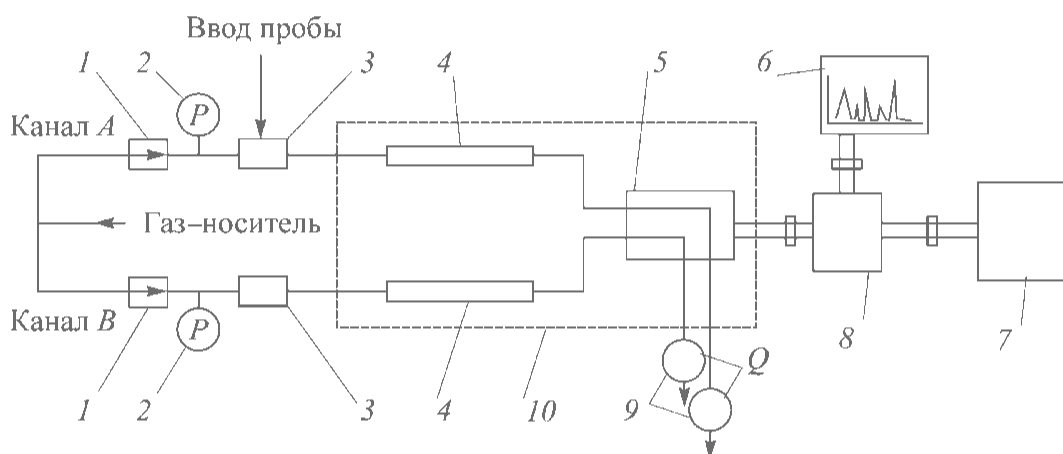
### **3.5. Экспериментальное определение коэффициента диффузии вещества в газовой фазе**

Измерение коэффициента диффузии какого-либо компонента, например, первого, в газовой смеси со вторым компонентом (бинарная смесь газов) несложно выполнить на газовом хроматографе, к которому можно подсоединить аналитические колонки длиной  $L \approx 1 \dots 3$  м, свободных от адсорбента. В качестве детектора удобно использовать детектор по теплопроводности (ДТП). На рис. 3.11 приведена схема газового хроматографа.

В качестве газа-носителя следует выбрать второй компонент. В нем определяют коэффициент диффузии первого, который в качестве пробы вводят в поток газа-носителя второго компонента. На выходе из колонки детектор зафиксировывает пик первого компонента (пробы). По нему вычисляют высоту теоретической тарелки в зависимости от скорости газа-носителя:

$$H \approx \frac{1}{8} L \left[ \frac{\Delta V_R}{V_R} \right]^2, \quad (3.3)$$

где  $H$  — высота эквивалентной теоретической тарелки, см;  $L$  — длина колонки, см;  $V_R$  — измеренный по пику объем удерживания, см<sup>3</sup>;  $\Delta V_R$  — ширина пика на высоте  $(1/e) \approx 0,368$ , выраженная в единицах объема, см<sup>3</sup> ( $\Delta V_R = 2(V - V_R)$ ).



**Рис. 3.11.** Схема газового хроматографа:

1 — регулятор расхода; 2 — манометр; 3 — дозиметр пробы; 4 — колонка, не заполненная адсорбентом; 5 — детектор по теплопроводности; 6 — самописец; 7 — РС-компьютер; 8 — преобразователь аналогового сигнала датчика; 9 — расходомеры; 10 — термостат

Далее по уравнению Голя для капиллярной или незаполненной хроматографической колонки определяют искомый коэффициент диффузии

$$H = \frac{2D}{w} + \frac{1}{24} \frac{wr^2}{D}, \quad (3.4)$$

где  $H$  — высота эквивалентной теоретической тарелки, см;  $w$  — линейная скорость газа-носителя, см/мин;  $r$  — радиус хроматографической колонки, см;  $D$  — коэффициент диффузии в газовой фазе, м<sup>2</sup>·с.

В учебном пособии Д.А. Вяхирева, А.Ф. Шушунова (Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1975, с. 209–210) приведен пример определения коэффициента диффузии бутана в водороде, в гелии и в азоте.

Определение коэффициента диффузии паров циклогексана в аргоне дано в монографии [24].

Изотерму адсорбции также определяют методом газовой хроматографии. Примеры построения изотерм адсорбции с помощью хроматографических измерений приведены в работе [24, стр. 184–187] и в издании Д.А. Вяхирева, А.Ф. Шушунова (Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1975, с. 188–192).

## ГЛАВА 4. АДСОРБЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ И АППАРАТЫ В КРИОГЕННОЙ ТЕХНИКЕ, СИСТЕМАХ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ И ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

### 4.1. Установка для очистки воды плавательного бассейна МГТУ им. Н.Э. Баумана методом озонирования

В состав Спортивного комбината МГТУ им. Н.Э. Баумана входит один из крупнейших бассейнов Москвы; вместимость его ванны составляет около  $2500 \text{ м}^3$ .

До начала 90-х г. XX в. воду в бассейне очищали методом хлорирования. Выполнялась дозированная подача жидкого хлора в непрерывно циркулирующий поток воды из ванны бассейна (расход циркулирующего потока составлял  $\sim 200 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Данный метод обеззараживания воды, с одной стороны, имеет ограничения по технике безопасности (хранение и работа с жидким хлором), с другой — в России во второй половине XX в. начали широко внедрять более совершенные методы очистки гигиенической воды.

Следует отметить, что еще в 1901 г. V Русский водопроводный съезд принял постановление о применении в России озонирования для обеззараживания воды. Для различных групп бактерий, находящихся в воде, после их контакта с критической дозой озона ( $0,4 \dots 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ) его бактерицидное действие проявляется более резко, чем у хлора. Окислительное действие озона обусловлено неустойчивостью его молекул. В табл. 4.1 приведены значения окислительных потенциалов  $E_0$  для четырех окислителей по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при температуре  $t = +25 \text{ }^\circ\text{C}$ , которые можно взять из работы [97] или из Справочника окислительно-восстановительных

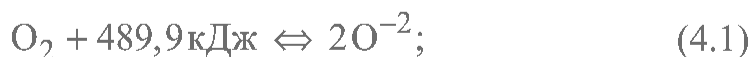
потенциалов [<http://www.chem-astu.ru/science/reference/potentials/>]. Значения растворимости кислорода и галогенов в воде в табл. 4.1 взяты из энциклопедии [103].

Таблица 4.1

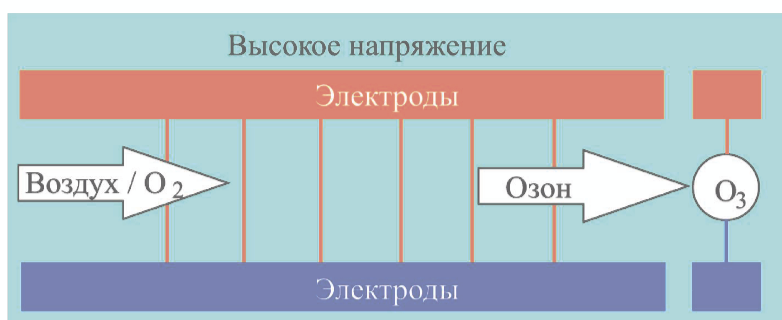
**Окислительные потенциалы фтора, озона, хлора, брома и кислорода**

Вещество	Окислительный потенциал $E_0$ , В	Растворимость в воде при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$
Водород ( $\text{H}_2$ )	0,000 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ )	
Фтор ( $\text{F}_2$ )	3,06 ( $\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{HF}$ )	Фтор реагирует с водой: $4\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$
	2,87 ( $\text{F}_2 + 2\cdot\text{e} \rightarrow 2\cdot\text{F}^-$ )	
Озон ( $\text{O}_3$ )	2,07 ( $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )	0,21 $\text{см}^3/\text{см}^3$ , или ~390,3 $\text{мг}/\text{дм}^3$
	1,511 ( $\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ )	
	1,24 ( $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ )	
Хлор ( $\text{Cl}_2$ )	1,359 ( $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$ )	0,711 % (мас.), или ~7,11 $\text{г}/\text{дм}^3$
Бром ( $\text{Br}_2$ )	1,0652 ( $\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$ )	3,58 г на 100 г, или ~35,8 $\text{г}/\text{дм}^3$
Кислород ( $\text{O}_2$ )	1,228 ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ )	0,031 $\text{см}^3/\text{см}^3$ , или ~41,3 $\text{мг}/\text{дм}^3$
	0,682 ( $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$ )	
	0,401 ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ )	

В основе получения озона лежит реакция разложения молекул кислорода на атомы при воздействии электрического разряда и присоединения к молекуле одного атома кислорода:



На рис. 4.1 показана схема образования озона при воздействии на молекулы кислорода электрического разряда (ПФК «ОзонЭко-Строй», <http://ozon-bios.ru/helpful-information/what-is-ozone>).



**Рис. 4.1.** Схема получения озона в высоковольтном озонаторе

В установке обеззараживания воды бассейна МГТУ им. Н.Э. Баумана были использованы трубчатые высоковольтные озонаторы. (Их конструкция была разработана на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством профессоров Ю.В. Филиппова и В.А. Вобликовой.) На электроды озонаторов подавалось переменное напряжение  $U \approx 3,0 \dots 6,5$  кВ частотой  $f = 3000$  Гц.

Зависимость объемной доли озона в получаемой смеси газов от отношения активной мощности разряда озонатора, отнесенной к расходу подаваемого воздуха (кислорода), приведена в монографии [49, рис. 194]. Указанная зависимость наглядно поясняет, что при получении озона из кислорода требуется меньшее значение мощности разряда для образования единицы массы озона (без учета энергозатрат на получение кислорода). Значение необходимой мощности для получения 1 г озона из воздуха  $N_{\text{уд}} = 20 \dots 30$  Вт/г $O_3$ , а из кислорода —  $N_{\text{уд}} = 10 \dots 15$  Вт/г $O_3$ . Поэтому в установке обеззараживания воды на вход озонаторов подавали воздух, обогащенный кислородом. Объемная доля кислорода  $y_{O_2} \approx 60 \dots 80$  %. Масса озона в газообразной смеси, подаваемой в циркуляционный поток воды из ванны бассейна, достигала  $\sim 200 \dots 240$  г/(м<sup>3</sup>) $H_2O$ .

Разработали проект установки и провели пусковые работы сотрудники кафедры «Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» и Спортивного комбината МГТУ им. Н.Э. Баумана в течение 1991–1994 гг. Переход на новую технологию очистки воды был реализован при нормальном режиме функционирования бассейна.

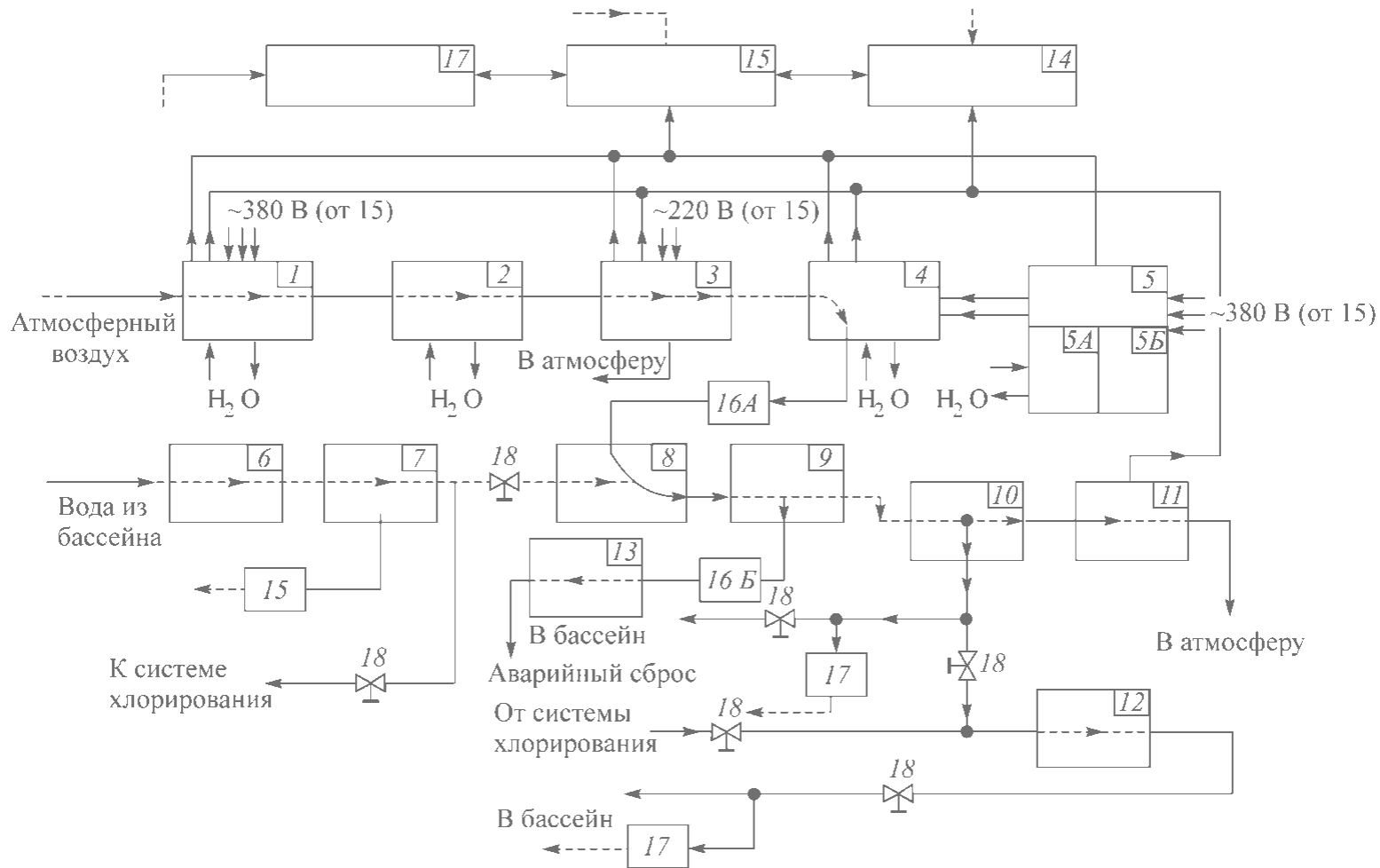


Рис. 4.2. Схема очистки воды плавательного бассейна МГТУ им. Н.Э. Баумана методом озонирования

Схема установки для очистки воды приведена на рис. 4.2. Из ванны бассейна циркуляционный поток воды (до 10% от вместимости ванны) через фильтр воды грубой очистки 6 и фильтр воды тонкой очистки 7 блоком насосов подается в камеру смешения 8, где происходит контакт воды с газовой смесью, обогащенной озоном.

В емкостях отстойника воды 9 предусмотрен аварийный сброс газовой фазы в атмосферу через управляемый аварийный клапан 16 Б и фильтр разложения озона 13 на случай возникновения гидравлического удара для аварийного сброса газа из отстойника 9. Далее двухфазная смесь из отстойника 9 проходит через дегазатор 10, где газовая фаза отделяется и через гофрированный фильтр разложения остаточного озона 11 выбрасывается в атмосферу. Очищенная вода поступает в ванну бассейна.

Необходимое количество озона вырабатывается в блоке из шести озонаторов 4. Корпус озонатора охлаждается с помощью водяной рубашки; сопротивление воды по длине напорного и сливного шлангов — не менее 10 мОм. Необходимые параметры переменного напряжения, подаваемого на электроды озонатора, обеспечивает преобразователь частоты и напряжения 5. Воздух, обогащенный кислородом, получают из атмосферного воздуха, который сжимается в блоке компрессоров 1. Далее сжатый воздух через масляный фильтр 2 поступает в адсорбционную воздуходелительную установку (АВРУ-К) 3.

Воздух, обогащенный кислородом, подается в блок озонаторов, а воздух, обогащенный азотом, выбрасывается в атмосферу. Система анализа состава газовой фазы (кислорода и озона) включает в себя газоаналитическую аппаратуру для измерения в потоке и окружающей среде концентрации озона, объемной доли кислорода и влагосодержания (блок 14). Непрерывный контроль остаточного содержания озона в воде и его концентрации в воздухе помещений бассейна выполняются приборами блока 17. Блок 15 обеспечивает управление и контроль работы установки.

Разработку схемы установки и изготовление аппаратов проводили с учетом ГОСТ 18301, регламентирующего допустимое значение остаточного содержания озона в воде.

Энергопотребление установки в рабочем режиме достигает ~25,0 кВт. В ней предусмотрена возможность быстрого переключения режима очистки воды методом озонирования на старый режим с помощью трех задвижек 18.

Описание установки очистки воды плавательного бассейна МГТУ дано в публикации [16].

В составе машин и аппаратов рассмотренной выше установки очистки воды методом озонирования основная доля энергопотребления приходится на адсорбционную установку АВРУ-К, имеющую трехадсорберную схему. Продолжительности полного цикла каждого из трех адсорбционных аппаратов равны:  $(\tau_{ц})_1 = (\tau_{ц})_2 = (\tau_{ц})_3$ . Также для всех аппаратов равны длительности режимов продуцирования и регенерации слоя адсорбента. Поэтому в этом случае удастся достигнуть совмещения режимов двух аппаратов. В качестве адсорбента был использован цеолит типа NaX производства ТНИХИ (г. Тамбов). Потребление сжатого воздуха составляет до 2,5–3,5  $\text{м}^3/\text{мин}$ .

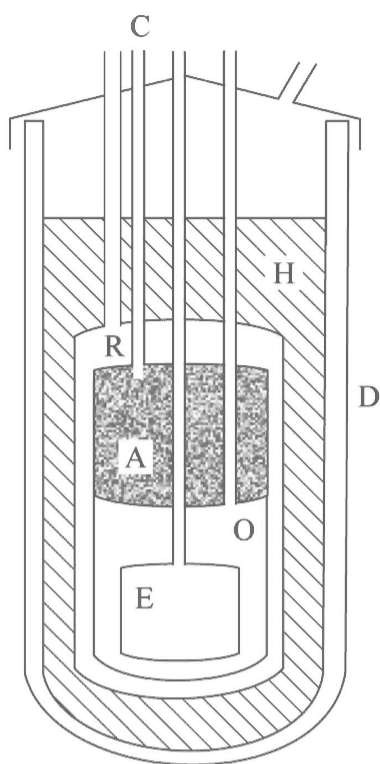
Пример ориентировочного расчета АВРУ-К приведен выше, в задаче 2.2.9.

#### 4.2. Десорбционный аппарат Симона — Ланге для получения жидкого гелия

В 1926 г. немецкий физик Ф. Симон опубликовал статью, в которой рассмотрел возможность достижения температур ниже  $T \approx 13$  К за счет адиабатической десорбции гелия из углеродных адсорбентов [93]. Он получил лучший результат на адсорбенте марки АКТ концерна «ИГ Фарбениндустри», произведенного в г. Леверкузен (Adsorptionskohle АКТ). При адсорбции  $V_{\text{адс}} \sim 8 \text{ дм}^3$  гелия (при нормальных условиях) на  $\sim 15$  г адсорбента при температуре  $T \approx 13$  К, давлении гелия  $p = 1,3$  атм и последующей адиабатической десорбции этого гелия температура упала ниже 4 К.

В статье 1926 г. Ф. Симон подчеркнул, что температура термостатирования адсорбера А при адсорбции гелия ( $T \approx 13$  К) была ниже температуры плавления водорода ( $T \approx 14$  К). Однако установка, на которой получены данные результаты, была представлена лишь в работе 1927 г. (F. Simon. *Zeitschrift für geselshaften Kalteindustrie*, b. 34 (1927), s. 217).

На рис. 4.3 показана упрощенная схема десорбционного аппарата Симона — Ланге из монографии [45]. После регенерации адсорбента (углеродный адсорбент,  $m_{\text{адс}} \approx 15$  г) в адсорбере А



**Рис. 4.3.** Схема аппарата

Симона — Ланге:

С — крышка сосуда Дьюара;  
 Н — водород; R — вакуумный  
 кожух; А — адсорбер; О — ем-  
 кость под вакуумным кожухом;  
 D — сосуд Дьюара; Е — емкость  
 для тестируемого образца

сосуд Дьюара D заполняли жидким водородом H, который находился под вакуумом. Далее осуществлялся процесс изотермической адсорбции гелия при давлении  $p \approx 1,3$  атм. Емкость O под вакуумным кожухом R была заполнена гелием при давлении около  $p \approx 1$  атм для отвода от адсорбера A выделяющейся теплоты адсорбции гелия. После насыщения адсорбента гелием из емкости O под вакуумным кожухом R откачивался гелий до давления  $p \approx 10^{-5}$  ммрт. ст. Затем следовал процесс адиабатической десорбции гелия, в котором происходило падение температуры адсорбента и, следовательно, корпуса адсорбера A. Емкость E предназначалась для размещения в ней объектов исследования.

Давление гелия над адсорбентом в процессе адсорбции, вероятно, не превышало нормального значения из-за значительной разности температур гелия в установке. Чтобы определить значение поправки, учитывающей

данный эффект, требуется наличие информации о размерах трубопровода, соединяющего адсорбент в адсорбере A с теплой зоной.

При условии полной десорбции адсорбированного гелия, мгновенного охлаждения адсорбента и корпуса адсорбера до температуры  $T_{\min}$  и происходящего далее повышения их температуры в зависимости от продолжительности эксперимента за счет теплопритоков от кожуха R и камеры E должно выполняться соотношение

$$q_{\text{адс}} \left[ \frac{V_a}{V_{\mu}} \right] \cong (T_{\text{нач}} - T_{\min})_{\text{адс}} \left[ (m_{a-\text{га}} c_{p, a-\text{га}}) + (m_{\text{к}} c_{p, \text{к}}) \right], \quad (4.3)$$

где  $q_{\text{адс}}$  — теплота адсорбции, Дж/моль;  $T_{\text{нач}}$  — температура начала процесса изотермической адсорбции, К;  $T_{\text{min}}$  — минимальная температура адсорбента и корпуса адсорбера, К;  $m_{\text{а-га}}$  — масса адсорбента, г;  $c_{p, \text{а-га}}$  — теплоемкость адсорбента, Дж/(г·К);  $m_{\text{к}}$  — масса материала корпуса адсорбера, г;  $c_{p, \text{к}}$  — теплоемкость материала корпуса адсорбера Дж/(г·К);  $V_{\text{а}}$  — объем адсорбированного гелия (при нормальных условиях), ндм<sup>3</sup>;  $V_{\mu}$  — объем 1 (одного) моля идеального газа при нормальных условиях,  $V_{\mu} = 22,4136$  ндм<sup>3</sup>.

Для оценки количества теплоты, отводимой от адсорбента в процессе десорбции гелия, необходимо знать приблизительное значение теплоты адсорбции гелия на активированном угле, которое по правилу Трутона [71] определяется отношением

$$\frac{q_{\text{адс}}}{\sqrt{T_{\text{к}}}} \approx 520, \quad (4.4)$$

где  $q_{\text{адс}}$  — теплота адсорбции, ккал/кмоль;  $T_{\text{к}}$  — температура кипения жидкого адсорбтива под нормальным давлением, К.

При значении температуры кипения гелия  $T_{\text{к}} = 4,224$  К [1] получаем  $q_{\text{адс}} \approx 1068,7$  ккал/кмоль или  $q_{\text{адс}} \approx 4476,4$  Дж/моль. Значение теплоты адсорбции  $q_{\text{адс}}$ , определенное по правилу Трутона, не коррелирует с приведенными в монографии [102] данными ( $q_{\text{адс}}$  составляет  $\sim 580$  Дж/моль, а теплота испарения при температуре кипения под нормальным давлением  $q_{\text{исп}} \approx 81,3$  Дж/моль). Допуская равенство теплоты адсорбции и десорбции и полную десорбцию адсорбата и принимая  $q_{\text{адс}} \approx 580$  Дж/моль, имеем

$$Q_{\text{дес. а. у}} \approx q_{\text{адс}} \left[ \frac{V_{\text{а}}}{V_{\mu}} \right] \approx 580 \left[ \frac{8}{22,4} \right] \approx 207 \text{ Дж.} \quad (4.5)$$

Здесь необходимо обратить внимание, что Ф. Симон и Ф. Ланге проводили свой эксперимент в 1926 г. В то время в качестве углеродного адсорбента использовали древесный уголь, на котором теп-

лота адсорбции гелия  $q_{\text{адс}} \approx 20 \dots 40$  кал/моль. В этом случае для активированного угля при  $q_{\text{адс}} = 20$  кал/моль

$$Q_{\text{дес.а.у}} \approx q_{\text{адс}} \left[ \frac{V_{\text{а}}}{V_{\mu}} \right] \approx 4,1868 \cdot 20 \cdot \left[ \frac{8}{22,4} \right] \approx 25,6 \text{ Дж.} \quad (4.6)$$

В 1938–1939 гг. Ван Итербеек и другие опубликовали экспериментальные изотермы адсорбции гелия на древесном угле при температурах ниже  $T \leq 20$  К. Указанные изотермы адсорбции были аппроксимированы уравнением Вильямса

$$\ln \left[ \frac{a}{p} \right] = B + C a, \quad (4.7)$$

где  $B = b_1 + b_2 T^{-1}$ ;  $C = c_1 + c_2 T^{-1}$ ;  $b_1, b_2, c_1, c_2$  — коэффициенты;  $a$  — адсорбция гелия, нсм<sup>3</sup>/г;  $p$  — давление адсорбтива, мм рт. ст.;  $T$  — температура, К.

Изотермы адсорбции гелия на древесном угле при  $T \leq 20$  К также можно найти в монографии В. Кеезома [45, с. 154–55].

Для количественной оценки теплоты, отводимой от адсорбента при снижении его температуры в процессе адиабатической десорбции гелия (см. рис. 4.3) от  $T_{\text{нач}} = 13$  К до  $T_{\text{мин}}$  (в статье 1926 г. Ф. Симон указал о достижении температуры ниже  $T \leq 4$  К), необходимо знать приблизительное значение теплоемкости адсорбента и его массы.

При температуре  $t \approx 30$  °С теплоемкость сухого активного угля  $c_p \approx 0,84$  кДж/(кг·К) или  $c_p \approx 0,20$  ккал/(кг·К) [71]. Для модификаций углерода характерны относительно высокие значения температуры Дебая, поэтому допустимо предположить, что при температурах  $T \leq 13$  К значение теплоемкости  $c_v$  адсорбента будет достаточно мало. Вследствие незначительного теплового расширения твердых тел разность теплоемкостей ( $c_p - c_v$ ) мала. В работе [102, табл. 4.93] приведено значение теплоемкости графита  $c \approx 0,144 \cdot 10^{-3}$  Дж / (г·К) при температуре  $T = 4$  К.

Допуская равномерное распределение температуры по слою адсорбента, определяем количество теплоты, отводимой от адсорбента при его охлаждении от  $T_{\text{нач}} = 13 \text{ К}$  до  $T = 4,0 \text{ К}$ :

$$\begin{aligned} Q_{\text{а-га}} &\cong (T_{\text{нач}} - T) m_{\text{адс}} c_{p, \text{адс}} \approx \\ &\approx (13 - 4) \cdot 15 \cdot 0,000144 \approx 0,0194 \text{ Дж}, \\ &(Q_{\text{а-га}} \ll Q_{\text{дес.а.у}}). \end{aligned} \quad (4.8)$$

При охлаждении корпуса адсорбера А и корпуса камеры Е от температуры  $T_{\text{нач}} = 13 \text{ К}$  до  $T = 4,0 \text{ К}$  также отводится весьма малое количество теплоты, так как температура Дебая возможных конструкционных материалов установки достаточно высока (см. ниже):  $Q_{\text{к}} \ll Q_{\text{дес.а.у}}$  и  $Q_{\text{к}} \ll Q_{\text{дес.д.у}}$ ,  $Q_{\text{к}}$  — количество теплоты, необходимой для охлаждения конструкционного материала.

*Выполненные выше оценки позволяют предположить следующие особенности процессов теплообмена, происходящих при охлаждении адсорбента, корпуса адсорбера и камеры Е ниже температуры  $T = 13 \text{ К}$ :*

- скорость десорбции гелия имеет конечное значение, при этом температура адсорбента в течение эксперимента понижается от  $T_{\text{нач}} = 13 \text{ К}$  до  $T_{\text{мин}}$ ;

- после окончания процесса десорбции гелия температура адсорбента повышается, асимптотически приближаясь к значению  $T_{\text{нач}} = 13 \text{ К}$ ;

- в процессе десорбции гелия значение теплопритоков к адсорберу А от кожуха R и камеры Е имеет весьма близкое значение к отводимой от адсорбента теплоте десорбции гелия в единицу времени.

Количество теплоты, подводимой к поверхности адсорбера А за 1 ч в результате излучения от поверхности кожуха R, также незначительно. Его можно оценить по соотношению

$$Q_{\text{изл}} \approx \sigma_{\text{St-B}} (T_{\text{нач}})^4 S_{\text{к}} \Delta\tau, \quad (4.9)$$

где  $\sigma_{\text{St-B}}$  — постоянная Стефана — Больцмана, Дж/(К<sup>4</sup>·см<sup>2</sup>·мин),  
 $\sigma_{\text{St-B}} = 3,4022 \cdot 10^{-10}$ ;  $S_{\text{к}}$  — поверхность адсорбера А, см<sup>2</sup>;  
 $\Delta\tau = 60 \text{ мин}$ ;  $T_{\text{нач}} = 13 \text{ К}$ .

При насыпной плотности активированного угля  $\rho_{\text{нас}} = 0,3 \dots 0,4 \text{ г/см}^3$  и соотношении геометрических размеров слоя адсорбента  $0,5 \leq \frac{L}{D} \leq 2,0$  площадь поверхности адсорбера  $A$  составляет  $S_{\text{к}} = 75 \dots 80 \text{ см}^2$ .

В этом случае

$$Q_{\text{изл}} \approx 4,664 \cdot 10^{-2} \text{ Дж}, \quad Q_{\text{изл}} \ll Q_{\text{дес.а.у.}}$$

Для количественной оценки теплопритока от поверхности вакуумного кожуха  $R$  к адсорберу  $A$  по двум трубопроводам, соединяющим адсорбент и камеру  $E$  с окружающей средой, в первом приближении допустимо воспользоваться уравнением

$$q_{\text{тепл}} \approx \lambda_{\text{мат}} S_{\text{тр}} \frac{\delta T}{\delta l_{\text{тр}}}, \quad (4.10)$$

где  $\lambda_{\text{мат}}$  — коэффициент теплопроводности материала трубок, Дж/(см·К·мин);  $S_{\text{тр}}$  — сумма площадей поперечного сечения двух трубок, см<sup>2</sup>;  $l_{\text{тр}}$  — длина трубок от кожуха  $R$  до адсорбера  $A$ , см.

До середины XX в. для изготовления подобных лабораторных научно-исследовательских экспериментальных установок и аппаратов в качестве конструкционных материалов использовали стекло или медь.

В работе [102] приведены следующие значения коэффициентов теплопроводности кварцевого стекла [табл. 4.75] и меди [табл. 4.69] в интервале температур  $4,2 \leq T \leq 20 \text{ К}$  и теплоемкости [табл. 4.90 и табл. 4.92]:

- у кварцевого стекла ( $\text{SiO}_2 \geq 99,95 \%$ ) при температурах  $T_{\text{нач}} \approx 13 \text{ К}$  и  $T = 4 \text{ К}$  коэффициенты теплопроводности  $\lambda_{\text{кв}}(T \approx 13 \text{ К}) \approx 0,148 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ ,  $\lambda_{\text{кв}}(T \approx 4 \text{ К}) \approx 0,128 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  соответственно;

- у пирексового стекла ( $\text{SiO}_2 > 80,0 \%$ ) при температурах  $T_{\text{нач}} \approx 13 \text{ К}$  и  $T = 4 \text{ К}$  коэффициенты теплопроводности:  $\lambda_{\text{п}}(T \approx 13 \text{ К}) \approx 0,136 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  и  $\lambda_{\text{п}}(T \approx 4 \text{ К}) \approx 0,118 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ;

- для кварцевого стекла температура Дебая  $[\theta_D]_{\text{кв}} \approx 1500 \text{ К}$ ;

- у кварцевого стекла при температурах  $T_{\text{нач}} \approx 13 \text{ К}$  и  $T \approx 4 \text{ К}$  теплоемкости  $c_v = c_v [\theta_D/T_{\text{нач}}] \approx c_v(115,4) \approx 0,00257$  и  $c_v = c_v [\theta_D/T_{\text{нач}}] \approx c_v(375) \approx 0,00257$ ;

- плотности кварцевого и пирексового стекла  $\rho_{\text{КВ}} = 2,20 \text{ г/см}^3$  и  $\rho_{\text{П}} = 2,50 \text{ г/см}^3$ , молярная масса кварцевого стекла  $\mu_{\text{КВ}} = 60,1 \text{ г/моль}$ ;

- при температурах  $T_{\text{нач}} \approx 13 \text{ К}$  и  $T \approx 4 \text{ К}$  коэффициенты температуропроводности кварцевого стекла  $a_{\text{Si}}(T_{\text{нач}} = 13 \text{ К}) \approx 8,88 \cdot 10^4$  и  $a_{\text{Si}}(T = 4 \text{ К}) \approx 7,70 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{мин}$ ;

- у неотожженной меди  $\lambda = 149,9 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ;

- у отожженной меди  $\lambda = 217,7 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ;

- для меди температура Дебая  $[\theta_D]_{\text{Cu}} = 344,5 \text{ К}$ ;

- при температурах  $T_{\text{нач}} \approx 13 \text{ К}$  и  $T \approx 4 \text{ К}$  теплоемкость меди  $c_v = c_v [\theta_D/T_{\text{нач}}] \approx c_v(26,5) \approx 0,10445$ ,  $c_v = c_v [\theta_D/T] \approx c_v(86,1) \approx 0,0041 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ;

- плотность меди  $\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ г/см}^3$ , молярная масса меди  $\mu_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ г/моль}$ ;

Для количественной оценки теплопритока к адсорберу А по двум трубкам, идущим от кожуха R, принимаем ориентировочные размеры:

— наружный диаметр трубок  $D_{\text{трR-A}} \approx 10 \text{ мм}$ ,  $D_{\text{трR-E}} \approx 6 \text{ мм}$ ;

— внутренний диаметр медных трубок  $d_{\text{трR-A}} \approx 9,2 \text{ мм}$ ,  $d_{\text{трR-E}} \approx 5,4 \text{ мм}$ ;

— внутренний диаметр трубок из кварцевого стекла  $d_{\text{трR-A}} \approx 8 \text{ мм}$ ,  $d_{\text{трR-E}} \approx 4 \text{ мм}$ ;

— площадь поперечного сечения медных трубок  $S_{\text{тр}D=10} \approx 0,121 \text{ см}^2$ ,  $S_{\text{тр}D=6} \approx 0,054 \text{ см}^2$ ;

— площадь поперечного сечения трубок из кварцевого стекла равна:  $S_{\text{тр}D=10} \approx 0,283 \text{ см}^2$ ,  $S_{\text{тр}D=6} \approx 0,157 \text{ см}^2$ ;

— длина трубок  $l_{\text{тр}} \approx 40 \text{ мм}$ ;

— теплоприток к адсорберу А от кожуха R по медным трубкам  $q_{\text{тепл}} \approx 5,618 \Delta T \text{ Дж/мин}$ , здесь  $\Delta T = T_{\text{нач}} - T_A(\tau)$ , ( $\Delta T < 13 \text{ К}$ );

— теплоприток к адсорберу А от кожуха R по кварцевым трубкам  $q_{\text{тепл}} \approx (58...62) \Delta T$ , Дж/мин, здесь  $\Delta T = T_{\text{нач}} - T_A(\tau)$  ( $\Delta T < 13 \text{ К}$ ).

Уменьшить значение  $q_{\text{тепл}}$  можно путем увеличения длины трубок между кожухом R и адсорбером А. Выполненная оценка значений  $q_{\text{тепл}}$  позволяет предположить, что адсорбер А, камера Е и подводящие к ним трубопроводы были сделаны из пирексового стекла (с легирующими добавками).

Коэффициент теплопроводности газообразного гелия, находящегося в трубке, соединяющей камеру Е с теплой зоной, даже при температуре  $T < 13 \text{ К}$  и давлении 760 мм рт. ст. имеет малое значение по сравнению с коэффициентами теплопроводности конструкционных материалов, и поэтому теплопритоком по гелию при выполнении оценочного расчета можно пренебречь. При выборе геометрических размеров соединительной трубки, определяющей теплоприток от камеры Е к адсорберу А, необходимо учитывать массу гелия, находящегося в камере Е.

Используя метод Симона — Ланге для получения  $1 \text{ см}^3$  (1 мл) жидкого гелия (при нормальном давлении газовой фазы) при охлаждении газовой фазы гелия от температуры  $T \approx 13 \text{ К}$  и последующей конденсации требуется  $Q_{\text{He}}$ , равное  $\sim 8,5 \text{ Дж}$ . Масса 1 мл жидкого гелия, кипящего под нормальным давлением,  $m_{\text{He}} \approx 125 \text{ мг}$ , что соответствует объему газообразного гелия при температуре  $T \approx 4,224 \text{ К}$  и давлении  $p \approx 760 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $V_{\text{He}} \approx 7,5 \text{ см}^3$ .

Выполненные в настоящей задаче оценочные расчеты адекватны результатам эксперимента Ф. Симона — Ф. Ланге лишь при использовании в качестве адсорбента древесных углей с относительно невысокой теплотой адсорбции гелия.

Позднее, в 1935 г., в лаборатории университета г. Лейдена (Голландия) данным методом была достигнута температура  $T = 2,32 \text{ К}$ .

Работы Ф. Симона 1926–1927 гг. не только показывают возможности сорбционных процессов (применения процесса десорбции гелия для получения температур ниже  $T \leq 4 \text{ К}$ ), но и являются примером фундаментального исследования, которое в течение многих лет сохраняет свою актуальность. Ф. Симон практически сформулировал для современных исследователей следующие вопросы.

- *Какова кинетика десорбции гелия при температурах ниже  $T \leq 13 \text{ К}$ ?*

- *Какие аналитические методы корректно предсказывают теплоту адсорбции гелия на микропористых адсорбентах при температурах ниже  $T \leq 13 \text{ К}$ ?*

- *Каким методом Ф. Симон охлаждал водород, кипящий под вакуумом вблизи тройной точки ( $T_{\text{тр.т}} \approx 14 \text{ К}$ ) до температуры  $T = 13 \text{ К}$ ?*

- *Какое минимальное значение температуры достиг Ф. Симон в своих опытах в 1926–1927 гг.?*

### **4.3. Адсорбционные блоки и аппараты в воздухоразделительных установках**

Воздухоразделительные установки (ВРУ) предназначены для получения газообразного и жидкого азота (ГОСТ 9293), газообразного (ГОСТ 5583) и жидкого кислорода (ГОСТ 6331), газообразного и жидкого аргона (ГОСТ 10157).

Разделение воздуха на установках ВРУ выполняется методом низкотемпературной ректификации. Атмосферный воздух, поступающий на разделение, должен быть осушен ( $t_{\text{т.р.}} \approx -80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), очищен от диоксида углерода ( $y_{\text{CO}_2}$  менее 0,1 ppm) и микропримесей тяжелых углеводородов. Наличие больших объемов жидкого кислорода в конденсаторе и кубе колонны высокого давления требует дополнительной тщательной очистки жидкого кислорода. Возможное содержание некоторых углеводородов в ат-

мосферном воздухе вблизи промышленных предприятий представлено в табл. 4.2. Предельно допустимая концентрация (ПДК) микропримесей углеводородов и окислов азота в воздухе, поступающем на разделение, зависит от средств защиты в технологической схеме ВРУ. Типовые значения предельного содержания примесей в перерабатываемом воздухе на входе в ВРУ представлены в табл. 4.3.

В табл. 4.4 даны предельно допустимые значения содержания взрывоопасных примесей в жидком кислороде в аппаратах, входящих в установки разделения воздуха.

Таблица 4.2

### Содержание микропримесей углеводородов в воздухе [64, табл. 6]

Вещество	Химическая формула	Значение содержания микропримеси, ppm	
		среднее по 85 анализам	максимальное
Ацетилен	$C_2H_2$	0,04	0,33
Этан	$C_2H_6$	0,10	1,27
Этилен	$C_2H_4$	0,08	0,59
Пропан	$C_3H_8$	0,03	0,32
Пропилен	$C_3H_6$	0,02	0,17
N-бутан	$C_4H_{10}$	0,03	0,49
Бутилен	$C_4H_8$	0,08	0,57
Метан	$CH_4$	1,14 (значение объемной доли метана в сухом воздухе, ppm [1]) обычно задается в пределах 1–20 ppm в зависимости от наличия вредных примесей вблизи предприятия	

Таблица 4.3

### Типовые значения предельного содержания примесей в перерабатываемом воздухе на входе в ВРУ

Примеси	Химическая формула	Предельное содержание	
		мг/м <sup>3</sup>	ppm или см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
Двуокись углерода	$CO_2$	900	450
Оксид углерода	$CO$	0,76	0,6
Ацетилен	$C_2H_2$	1,18	1,0

Окончание табл. 4.3

Примеси	Химическая формула	Предельное содержание	
		мг/м <sup>3</sup>	ppm или см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
Метан, этан, этилен. Пропан в сумме (в пересчете на метан)	CH <sub>4</sub>	14,3	20,0
Углеводороды парафинового ряда, содержащие четыре и более атомов углерода в сумме (в пересчете на бутан)	—	2,7	1,0
Углеводороды ацетиленового ряда в сумме (в пересчете на метилацетилен)	—	0,088	0,075
Водород	H <sub>2</sub>	0,07	0,75
Аммиак	NH <sub>3</sub>	3,85	5,0
Сероводород	H <sub>2</sub> S	0,15	0,1
Сероуглерод	CS <sub>2</sub>	0,2	0,06
Окислы серы (в пересчете на SO <sub>2</sub> )	SO <sub>2г</sub>	4,4	1,5
Закись азота (в пересчете на N <sub>2</sub> O)	N <sub>2</sub> O	0,8	0,4
Окислы азота (в пересчете на NO <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub>	0,2	0,1
Хлор	Cl <sub>2</sub>	0,32	0,1
Хлористый водород	HCl	1,6	0,5
Фреоны и другие галогено-содержащие соединения (в пересчете на CF <sub>4</sub> )	CF <sub>4</sub>	3,9	1,0
Масло	—	0,02	—

Указанные задачи очистки воздуха в ВРУ разных типов решаются преимущественно адсорбционным способом. В задаче 2.2.10 дан список литературы, в которой приводится расчет адсорбционных аппаратов блока комплексной очистки воздуха (БКО) для ВРУ высокого давления.

Таблица 4.4

**Предельно допустимое содержание взрывоопасных примесей  
в жидком кислороде в аппаратах установок  
разделения воздуха [33, табл. 20]**

Примесь	ПДС на 1 дм <sup>3</sup> жидкого кислорода	
	см <sup>3</sup>	мг С*
Ацетилен	0,2	0,22
Высшие ацетиленовые углеводороды (в сумме не более)	0,1 (в пересчете на метилацетилен)	0,15
Предельные и непредельные углеводороды с малой растворимостью в жидком кислороде С <sub>5</sub> –С <sub>6</sub> (в сумме не более)	0,3 (в пересчете на н-гексан)	1,0
Предельные и непредельные углеводороды со средней растворимостью в жидком кислороде (пропилен, изобутан, изобутилен, н-бутан, бутен-1), в сумме не более	5,0 (в пересчете на изобутилен)	11,0
Предельные и непредельные углеводороды с хорошей растворимостью в жидком кислороде (метан, этан, этилен, пропан), в сумме не более	800 (в пересчете на метан)	430
Сероуглерод	0,04	0,12 (мг)
Масло	—	0,4 (мг)

\*мг С — масса углерода, миллиграммы

При очистке воздуха, поступающего в ВРУ на разделение, от двуокиси углерода в регенераторах, часть охлаждаемого воздуха отводится из середины регенераторов в адсорбер. Температура отводимого воздуха и его расход зависят от условий работы регенераторов без забиваемости твердой фазой. В современных установках ВРУ данный способ очистки практически не используется. Для решения указанного примера применяют БКО, работающие при комнатных температурах.

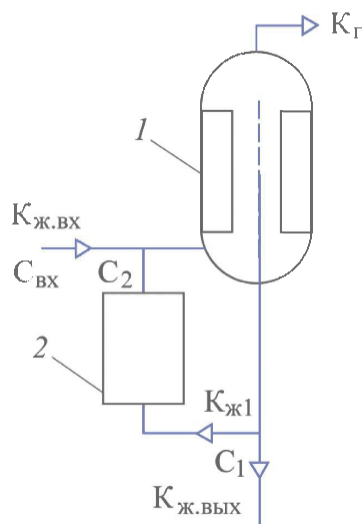
В установках ВРУ предусмотрены дополнительные адсорбционные аппараты для очистки от углеводородов жидкого кисло-

рода и кубовой жидкости. В качестве адсорбентов используют, как правило, силикагели марки КСМг. При скорости фильтрации  $\approx 0,025 \dots 0,50 \text{ дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$  их адсорбционная емкость по ацетилену составляет  $\approx 1,8 \dots 2,2 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ . Изотермы адсорбции ацетилена из его смеси с азотом при криогенных температурах представлены в справочнике [102, рис. 5.60].

Адсорбционные аппараты для очистки от углеводородов жидкого кислорода, поступающего в выносной конденсатор-испаритель, устанавливаются как на входе в последний, так и в циркуляционном контуре. На рис. 4.4 показана схема очистки жидкого кислорода в адсорбере, установленном в циркуляционном контуре выносного конденсатора-испарителя.

**Рис. 4.4.** Схема очистки жидкого кислорода, поступающего в выносной конденсатор-испаритель в циркуляционном контуре:

1 — выносной конденсатор-испаритель; 2 — адсорбер петлевого потока жидкого кислорода;  $K_{\text{ж.вх}}$ ,  $K_{\text{ж.вых}}$ ,  $K_{\text{ж1}}$  — расходы жидкого кислорода,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $C_{\text{вх}}$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  — содержание примеси в потоке кислорода,  $\text{см}^3/\text{м}^3$



Перед загрузкой силикагеля в адсорбер выполняется его регенерация при температуре  $t \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$  в токе сухого азота. Адсорберы для очистки жидкого кислорода и кубовой жидкости от углеводородов рассчитаны на продолжительность непрерывной работы не более десяти суток. Однако в ВРУ с адсорбционной очисткой воздуха, особенно ВРУ высокого и среднего давлений, оснащенных цеолитовыми блоками комплексной очистки воздуха, адсорберы, предназначенные для очистки от углеводородов кубовой жидкости, непрерывно работают более 30 дней. После отработки слоя адсорбента выполняется его регенерация. Она начинается со слива жидкости и продувки слоя адсорбента сухим азотом в течение 2 ч. Далее постепенно подогревают азот до тем-

пературы  $t \approx 100...110$  °С, скорость подъема температуры зависит от объема слоя адсорбента.

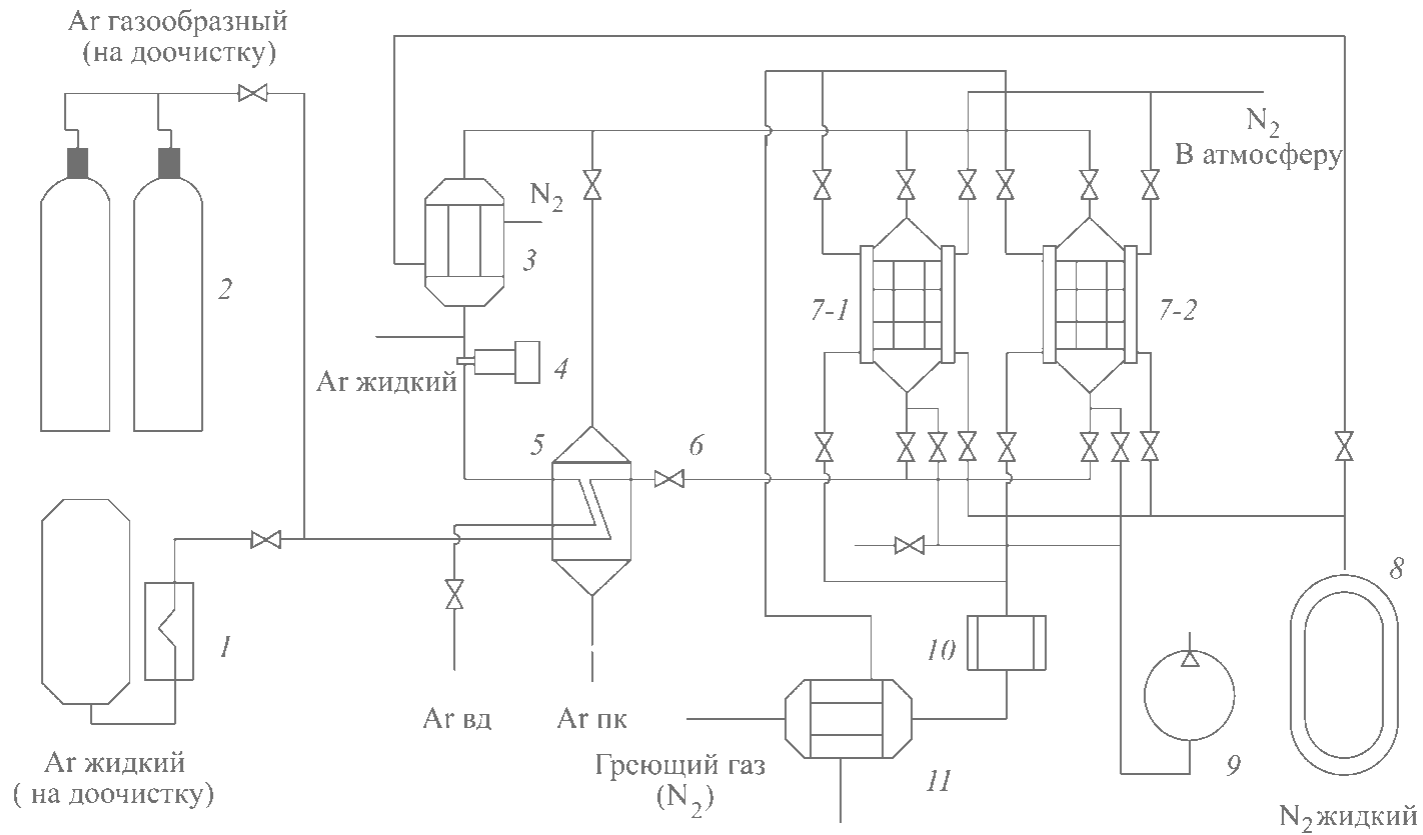
Скорость горячего азота, поступающего на регенерацию адсорбента,  $\omega \approx 0,2...1,5$  дм<sup>3</sup>/(мин·см<sup>2</sup>). Когда на выходе из адсорбционного аппарата температура азота достигает  $t \approx 80...90$  °С, процесс регенерации продолжают до полного выхода ацетилен и тяжелых углеводородов. Далее нагреватель азота отключают, а продувку слоя адсорбента азотом продолжают до тех пор, пока температура газа на выходе из адсорбера не понизится до значения  $t \approx 20...25$  °С.

В середине 70-х гг. XX в. в СССР под руководством профессора Г.А. Головки была разработана технология глубокой адсорбционной очистки аргона от кислорода применительно к ВРУ двух давлений для получения технического кислорода КТ-1000 (1 т/ч) и ВРУ высокого давления модели КжАр-1,6 (1,6 т/ч) для получения жидкого кислорода. В современных ВРУ очистка аргона от кислорода осуществляется главным образом методом ректификации в дополнительной колонне.

Метод удаления кислорода из потока газовой смеси, основанный на изменении селективности поглощения кислорода цеолитом типа NaA при криогенных температурах, представляет несомненный интерес (см. задачи 3.3–3.4). В конце XX в. в НПО «Криогенмаш» были выполнены научно-исследовательские работы с целью разработки адсорбционных систем очистки аргона от кислорода, производящих от 100 до 1000 м<sup>3</sup> аргона в час. Частично результаты работы отражены в диссертации А.Н. Федорова [80].

Принципиальная схема экспериментальной установки для доочистки сырого аргона с использованием низкотемпературной адсорбции рассмотрена в работе [40, с. 70–81]. Технологическая схема установки для глубокой очистки аргона приведена в работе [30, с. 251]. Однако в настоящее время эта технология не используется ни в России, ни за рубежом.

На рис. 4.5 показана схема экспериментальной установки, предназначенной для получения аргона с остаточным содержанием кислорода  $y_{O_2} \leq 1$  ppm. Очищаемый аргон ( $y_{O_2} \approx 2,5...4,0$  %)



**Рис. 4.5.** Схема экспериментальной установки для глубокой очистки аргона:

1 — газификатор; 2 — рампа; 3 — конденсатор аргона; 4 — насос жидкого аргона; 5 — теплообменник; 6 — дроссель; 7-1, 7-2 — адсорберы; 8 — емкость с жидким азотом; 9 — блок вакуумных насосов; 10 — нагреватель азота для регенерации адсорбента; 11 — теплообменник-рекуператор

из газификатора 1 или баллонной рампы 2 направляют в теплообменник 5 и далее в дроссель 6. После дросселя аргон с температурой  $T \approx 95 \dots 105$  К и давлением  $p \approx 0,05 \dots 0,25$  МПа со скоростью  $\omega \approx 1,0$  м/мин (в расчете на полную площадь сечения слоя адсорбента) поступает в адсорбер 7-1. Термостатирование слоя адсорбента в адсорбере осуществляется газообразным азотом, температура которого на входе в адсорбер  $T \approx 93 \dots 105$  К. Жидкий азот кипит в емкости 8 под давлением  $p \approx 4,6 \dots 1,5$  атм. Часть очищенного аргона поступает в конденсатор 3 и выходит оттуда в виде жидкого продукта. Другая часть жидкого аргона сжимается жидкостным насосом 4, направляется в теплообменник 5 и выходит в виде газа высокого давления. Очищенный аргон низкого давления выходит из теплообменника 5.

В адсорберы 7-1 и 7-2 загружались несколько марок цеолита типа NaA. Термовакuumная регенерация цеолита выполнялась путем нагрева корпуса адсорберов азотом до температуры  $t \approx 400$  °С при одновременном понижении давления над адсорбентом с помощью блока вакуумных насосов 9.

В лабораториях цехов разделения воздуха используют газовые хроматографы для анализа содержания микропримесей углеводородов в газообразном и жидком воздухе и кислороде, чтобы обеспечить соответствие ОСТ 26-04-2573-80. В нем подробно изложены методика подготовки хроматографических колонок, приготовления поверочной смеси с эталонными компонентами, порядок отбора проб и последовательность проведения анализа. При разработке этого нормативного документа его авторы ориентировались на возможности газоаналитических приборов середины XX в. Метод хроматографии для анализа содержания взрывоопасных микропримесей в разделяемом воздухе, кубовой жидкости и жидком кислороде достаточно надежен.

Для контроля остаточного содержания паров воды и кислорода в аргоне используются газоаналитические приборы, работа которых основана на проводимости ионов кислорода твердоэлектродными материалами (см. задачу 1.2.5). Описание таких измерительных приборов дано в работе [30].

#### 4.4. Система очистки атмосферы обитаемого герметичного объекта методом адсорбции

Системы обеспечения жизнедеятельности (СОЖ) герметично замкнутых объемов объектов специального назначения для функционирования в них персонала обеспечивают:

- очистку и контроль состава атмосферы замкнутого объема объекта от диоксида углерода, паров воды и нормируемых микропримесей;
- контроль и поддержание заданных значений температуры и давления атмосферы в замкнутом объеме объекта;
- подачу кислорода в замкнутый объем объекта для компенсации его количества, потребленного персоналом;
- радиационную защиту персонала, находящегося в замкнутом объеме объекта;
- возможность соблюдения личной гигиены, полноценного отдыха и питания персонала;
- мониторинг медицинского состояния персонала.

Все виды подсистемы СОЖ обеспечения газового состава (СГС) достаточно сложны. Выбор типа СГС и основных физико-химических процессов для построения ее схемы зависит от многих факторов, в том числе:

- массогабаритных показателей СГС в расчете на одного человека в день;
- затрат энергии, необходимой для непрерывной работы СГС, в расчете на одного человека в день;
- пиковых энергетических и механических нагрузок при эксплуатации СГС в режиме внештатной работы.

В организме человека непрерывно происходят процессы массообмена, в результате которых выделяются продукты окисления: диоксид углерода, вода, мочевины и др. Осмотическое давление диоксида углерода в альвеолярном воздухе человека в среднем составляет  $\approx 50$  мм рт. ст.

Если в атмосфере замкнутого объема парциальное давление диоксида углерода превысит это значение, то в организме человека перестанут происходить процессы массообмена. Парциальное давление диоксида углерода в воздухе атмосферы при нормальных условиях равно  $0,22 \dots 0,24$  мм рт. ст.

В табл. 4.5 приведены простейшие реакции окисления, поясняющие выделение значительного количества диоксида углерода и воды из организма человека. Средние значения выделения человеком в сутки диоксида углерода и воды представлены в табл. 4.6, а значения объема потребляемого человеком кислорода в зависимости от физической нагрузки — в табл. 4.7. Значения предельно допустимых концентраций вредных микропримесей в атмосфере замкнутого объема даны в табл. 4.8.

Таблица 4.5

**Реакции окисления простейших углеводов, жиров и белков [69, с. 10]**

Продукт	Простейший вид	Реакция окисления	Суточная примерная норма потребления человеком, г
Углевод	Глюкоза (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 17,2 кДж/г	420
Жир	Триолеин (C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub> )	C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub> → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 39,0 кДж/г	80
Белок	Аланин (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ON)	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ON → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 17,2 (кДж/г)	100

Таблица 4.6

**Среднесуточные значения массы выделения человеком диоксида углерода и воды при норме энергозатрат 145 Вт [69, с. 15]**

Компонент	Среднее значение величины		
	кг/сутки	ндм <sup>3</sup> /ч	
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	1,0	≈20	
Вода (H <sub>2</sub> O)	Среднее значение величины, кг, в сутки		
	паров H <sub>2</sub> O	урины	твердых отходов
	1,20	1,55	0,15
	Итого: 2,9 кг/сутки		

*Примечание.* Авторы считают, термин «энергозатраты человека», выраженные в единицах мощности (Вт), не слишком удачен.

Таблица 4.7

**Значения энергозатрат человека и потребляемого им кислорода [69, с. 12]**

Физическое состояние человека	Энергозатраты, Вт	Потребление кислорода, ндм <sup>3</sup> /ч
Покой	85–100	15–18
Очень легкая работа	100–175	18–30
Легкая работа	175–350	30–60
Работа средней тяжести	350–520	60–90
Тяжелая работа	520–700	90–100

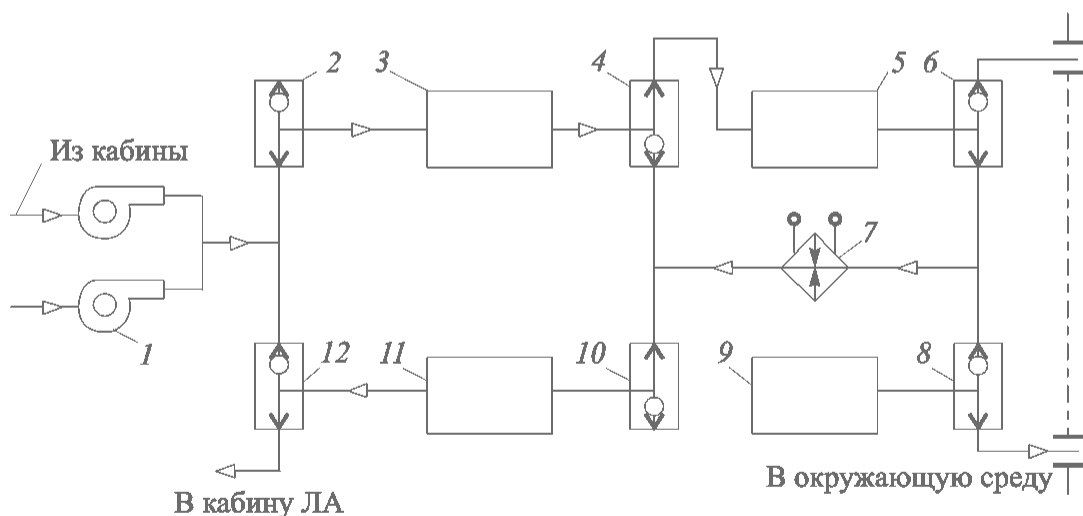
Таблица 4.8

**Предельно допустимые концентрации вредных микропримесей в атмосфере замкнутого объема [69]**

Вещество	ПДК <sup>1</sup> , мг/м <sup>3</sup>	Тип фильтра <sup>2</sup>
Окись углерода, CO	5–10	КО <sup>3</sup>
Сероводород, H <sub>2</sub> S	0,5	АУ
Метан, CH <sub>4</sub>	0,5 % (об.)	КО
Окислы азота (в сумме), N <sub>2</sub> O, NO, N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NO	1	АУ
Углеводороды (суммарное содержание по углероду)	10–86	КО
Альдегиды	1	АУ
Жирные кислоты (уксусная кислота, CH <sub>3</sub> -CO-OH)	2–5	АУ
Кетоны (ацетон, CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub> )	4	АУ
Амины (аммиак, NH <sub>3</sub> )	5	АУ
Меркаптаны	0,2÷2,0	КО
Индол, скатол (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N и C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N)	0,5	АУ
Бактерии	Не более 1000 шт./м <sup>3</sup>	—
Пыль	Не более 0,1 мг/м <sup>3</sup>	—

*Примечания.* 1. Большее значение ПДК относится к нахождению человека в объекте не более 10–15 суток. 2. АУ — активированный уголь. 3. КО — каталитический окислитель.

На рис. 4.6 показана схема очистки атмосферы космического летательного аппарата от диоксида углерода и микропримесей на твердых регенерируемых поглотителях [69, с. 51]. Воздух атмосферы замкнутого объема направляется вентилятором 1 через распределительный клапан 2 в адсорбер 3, заполненный силикагелем, где и происходит поглощение паров воды до остаточного влагосодержания, соответствующего температуре точки росы  $T_{т.р} \approx 220...230$  К. Далее через распределительный клапан 4 воздух поступает в адсорбционный аппарат 5, где происходит поглощение диоксида углерода. Затем через распределительный клапан 6, нагреватель 7 и распределительный клапан 10 воздух попадает в адсорбционный аппарат 11. После нагревателя его температура  $T \approx 350...370$  К. Поглощенные ранее пары воды возвращаются обратно в атмосферу замкнутого объема, где частично используются для получения кислорода. Адсорбированные в адсорбере 9 диоксид углерода и микропримеси через распределительный клапан 8 выбрасываются в окружающую среду, не нагревая слой адсорбента.



**Рис. 4.6.** Схема системы очистки атмосферы космического летательного аппарата от диоксида углерода, паров воды и микропримесей:

1 — блок вентиляторов; 2, 4, 6, 8, 10, 12 — распределительные клапаны; 3, 11 — адсорбционные аппараты паров воды; 5, 9 — адсорбционные аппараты диоксида углерода и микропримесей; 7 — нагреватель

Ориентировочные сравнительные значения поглотительной способности различных адсорбентов по диоксиду углерода в за-

висимости от температуры при давлении  $p_{\text{CO}_2} \approx 65$  ГПа ( $p_{\text{CO}_2} \approx 48,9$  мм рт. ст.) приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

**Сравнительные значения поглотительной емкости  
диоксида углерода различными адсорбентами  
при давлении  $p_{\text{CO}_2} \approx 65$  ГПа [69, с. 49]**

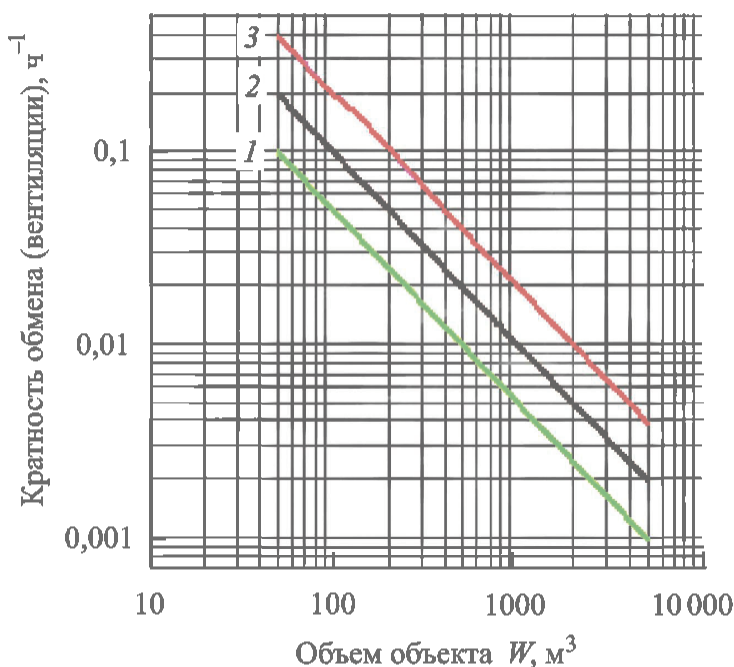
Адсорбент	Относительная адсорбционная емкость различных адсорбентов по диоксиду углерода при $T, K$ , равном			
	273	293	323	353
Активированный уголь СКТ	4,0	2,0	1,00	0,6
Силикагель КСМ	0,4	0,3	0,2	0,1
Цеолит типа 4А	11,4	9,0	7,5	6,0
Цеолит типа 5А	15,7	13,8	7,6	5,0

Размеры адсорбционных аппаратов системы СГС зависят от объема помещения, кратности вентиляции и заданного времени защитного действия. Кратность обмена воздуха в помещении,  $\alpha_{\text{в}}$ , для удаления диоксида углерода, выделяемого находящимися в нем людьми, в зависимости от его объема  $W$  допустимо оценить по соотношению

$$\alpha_{\text{в}} \approx \frac{1}{W} \frac{[10^{-3} N q_{\text{CO}_2}]/22,4}{[(133 p_{\text{CO}_2})/RT]} \quad (\text{при } p_{\text{CO}_2} \gg p_{\text{CO}_2}^{\text{пр}}), \quad (4.11)$$

где  $N$  — численность членов экипажа;  $q_{\text{CO}_2}$  — норма выделения двуоксида углерода одним человеком в единицу времени,  $\text{дм}^3/\text{ч}$ , ( $q_{\text{CO}_2} = 20 \text{ дм}^3/\text{ч}$ );  $p_{\text{CO}_2}$  — максимальное значение парциального давления диоксида углерода в атмосфере объекта, мм рт. ст.;  $p_{\text{CO}_2}^{\text{пр}}$  — заданное предельное (максимальное) значение парциального давления диоксида углерода после адсорбера 5 (9), мм рт. ст.;  $R$  — газовая постоянная,  $R = 8314 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ ;  $T$  — температура, К.

На рис. 4.7 показана рассчитанная по (4.11) зависимость  $\alpha_v(W)$  для экипажа объекта из 3, 6 и 12 человек.



**Рис. 4.7.** Зависимость  $\alpha_v(W)$  для экипажа объекта:

1 — из 3 чел. (60 дм<sup>3</sup>/ч); 2 — 6 чел. (120 дм<sup>3</sup>/ч);  
3 — 12 чел. (180 дм<sup>3</sup>/ч)

Зная кратность вентиляции и устанавливая значения скорости воздуха в слое адсорбента и время защитного действия, определяют ориентировочные размеры адсорбционного аппарата.

Избыточное количество паров воды в атмосфере герметичного объекта конденсируется, а затем из конденсата получают кислород.

#### 4.5. Капиллярная колонка с каналами некруглого сечения для анализа микропримесей в воздухе

В замкнутых объемах объектов специального назначения для нормального функционирования специалистов необходимо проводить контроль состава атмосферы воздуха. Как правило, вы-

полняют непрерывный контроль содержания кислорода, диоксида углерода и паров воды, а периодический — спектра микропримесей веществ (более 100 наименований), выделяемых как членами коллектива сотрудников объекта, так и предметами, находящимися в нем, в том числе корпусом объекта.

Одним из универсальных методов контроля нормируемого содержания микропримесей веществ в атмосфере объекта является капиллярная хроматография. Возможность его использования для разделения группы веществ и последующего анализа их содержания и идентификации определяется достижением необходимого разделения за время, допустимое для выполнения анализа. На выходе из колонки детектор хроматографа фиксирует пикообразное изменение содержания вещества в несорбирующемся газе-носителе (см. рис. 3.11).

По аналогии с процессом ректификации разделительная способность хроматографической колонки будет тем выше, чем больше в ней теоретических тарелок. Отрезок длины хроматографической колонки, приходящийся на одну теоретическую тарелку, называют высотой эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ). В газовой хроматографии значение ВЭТТ ( $H$ ) при вводе пробы компонента наиболее часто определяют в соответствии с гиперболическим уравнением Ван Деемтера:

$$H = A + \frac{B}{w} + Cw, \quad (4.12)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — постоянные, характерные для конкретной адсорбционной системы;  $w$  — линейная скорость газа-носителя.

Уравнение (4.12) является уравнением гиперболы, имеющей минимум при  $w_{\text{opt}} = \sqrt{B/C}$  и  $H_{\text{min}} = A + 2\sqrt{BC}$ .

В монографии [68] показана зависимость необходимого числа теоретических тарелок  $n_{\text{т.т}}$  при разделении двух веществ от их относительной летучести  $\alpha$  при заданном значении степени разделения  $R$ :

$$R = 2 \frac{V_{R_2} - V_{R_1}}{(\Delta V_1)_{\text{осн}} + (\Delta V_2)_{\text{осн}}}; \quad V_R = q_{\text{изм}} t_c; \quad \alpha = \frac{V_{R_2}}{V_{R_1}};$$

$$\bar{V}_R = q_{\text{изм}} (t_c - t_0); \quad t_R = (t_c - t_0); \quad (4.13)$$

$$n_{т.т} = \left[ 2R \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right]^2, \quad (4.14)$$

где  $q_{изм}$  — объемный расход газа на выходе из колонки, см<sup>3</sup>/мин;  $V_R$  — удерживаемый объем компонента, см<sup>3</sup>;  $\bar{V}_R$  — исправленный удерживаемый объем компонента, см<sup>3</sup>;  $t_0$  — время удерживания несорбирующегося компонента (газа-носителя), мин;  $t_c$  — время удерживания компонента, определенное в момент достижения хроматографическим пиком максимальной высоты, мин;  $t_R$  — исправленное время удерживания компонента, мин;  $(\Delta V)_{осн}$  — ширина хроматографического пика в основании, выраженная в единицах объема, см<sup>3</sup>.

Например, при  $R = 1$  разделение двух пиков равной площади составляет  $\approx 98\%$  полного разделения, при  $R = 1,5$  достигается их разделение  $\approx 99,7\%$ .

При движении газа по длине хроматографической колонки учитывают влияние гидравлического сопротивления канала колонки. Скорость газа-носителя вследствие его сжимаемости изменяется по длине колонки, поэтому потом вводят поправку на его сжимаемость. Аналитическое выражение данной поправки было получено еще в 1952 г. [88]. С ее учетом исправленный удерживаемый объем

$$\bar{V}_R = q_{испр}(t_c - t_0); \quad (4.15)$$

$$q_{испр} = q_{изм} \lambda, \quad \lambda = \lambda_1 \lambda_2 = \frac{3 [(p_{вх}/p_{вых})^2 - 1] T_T}{2 [(p_{вх}/p_{вых})^3 - 1] T_{изм}}, \quad (4.16)$$

где  $p_{вх}$ ,  $p_{вых}$  — давление газа на входе и выходе из колонки соответственно;  $T_{изм}$  — температура газа на выходе из колонки, К;  $T_T$  — температура термостата колонки, К;  $q_{испр}$  — объемный расход газа на выходе из колонки с учетом поправки Джеймса — Маптина ( $\lambda_1$ ), а также разности температур между термостатом и окружающей средой ( $\lambda_2$ ), см<sup>3</sup>/мин.

В герметично замкнутом пространстве обитаемого объекта, как правило, проводится непрерывный контроль только трех компонентов его воздушной среды: кислорода, диоксида углеро-

да и паров воды. Анализ содержания компонентов — микропримесей в воздушной среде объекта осуществляется периодически с расшифровкой проб воздушной среды вне объекта. Спектр веществ, которые выделяются в воздушную среду объекта как его персоналом, так и конструкционными материалами самого объекта, достаточно велик. Эти микропримеси частично удаляются при очистке воздушной среды объекта. Для мониторинга состава воздушной среды объекта необходимо непосредственно на нем в процессе его эксплуатации обеспечивать высокоэффективное разделение компонентов пробы газовой смеси на хроматографической колонке с большим числом теоретических ступеней контакта. Одним из возможных путей решения этой задачи является использование капиллярных колонок.

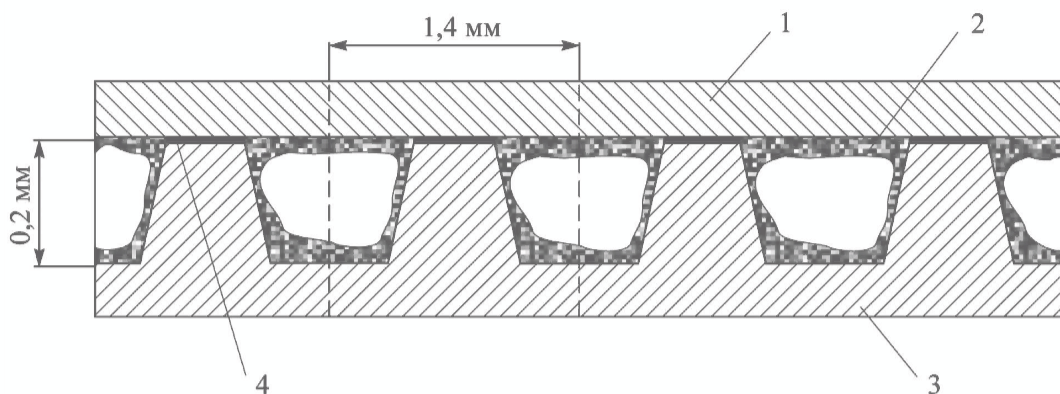
Еще в 1961 г. М.Дж. Голей предположил, что у капиллярных колонок с каналами со щелевидным сечением должна быть более высокая эффективность, чем у аналогичных колонок с каналами круглого сечения, диаметр которого равен меньшему размеру щелевидного сечения. При равной площади поперечного сечения капиллярная колонка с каналами некруглого сечения имеет большую поверхность для нанесения неподвижной фазы, чем у колонки с каналами круглого сечения.

Учитывая прочностные требования, предъявляемые к комплекующим объектам специального назначения, можно использовать компактную капиллярную колонку, сделанную из нержавеющей стали, с некруглым профилем канала. Конструкция колонки и ее характеристики представлены в работе [67, с. 111], где также рассмотрены два варианта конструкции колонки. Ниже будет представлен лишь один вариант конструкции.

Канал капиллярной колонки, имеющий поперечное сечение трапециевидной формы, образован на тонкой плоской пластине из нержавеющей стали. Компактность колонки обеспечивается расположением канала по спирали Архимеда. К пластине с образованным на ней каналом колонки диффузионной сваркой приварена крышка (тонкая пластина из нержавеющей стали). На поверхность капилляра колонки была нанесена неподвижная жидкая фаза.

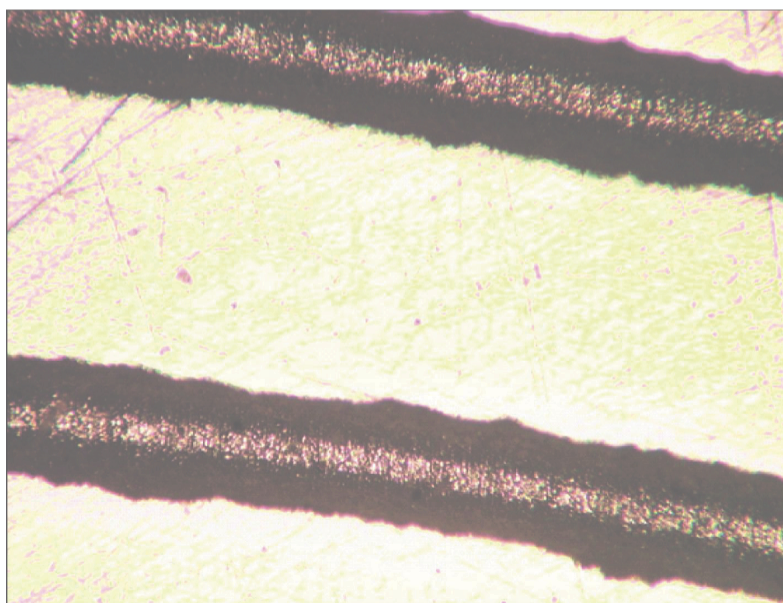
На рис. 4.8 показано поперечное сечение капиллярной колонки некруглого сечения, а на рис. 4.9 представлена фотография ее канала. На рис. 4.10 приведена хроматограмма смеси алканов, получен-

ная на экспериментальном образце колонки (неподвижная фаза — денонилфталат, длина колонки  $L \approx 3,8$  м, газ-носитель — азот, детектор — ДИП (детектор ионизации в пламени)).

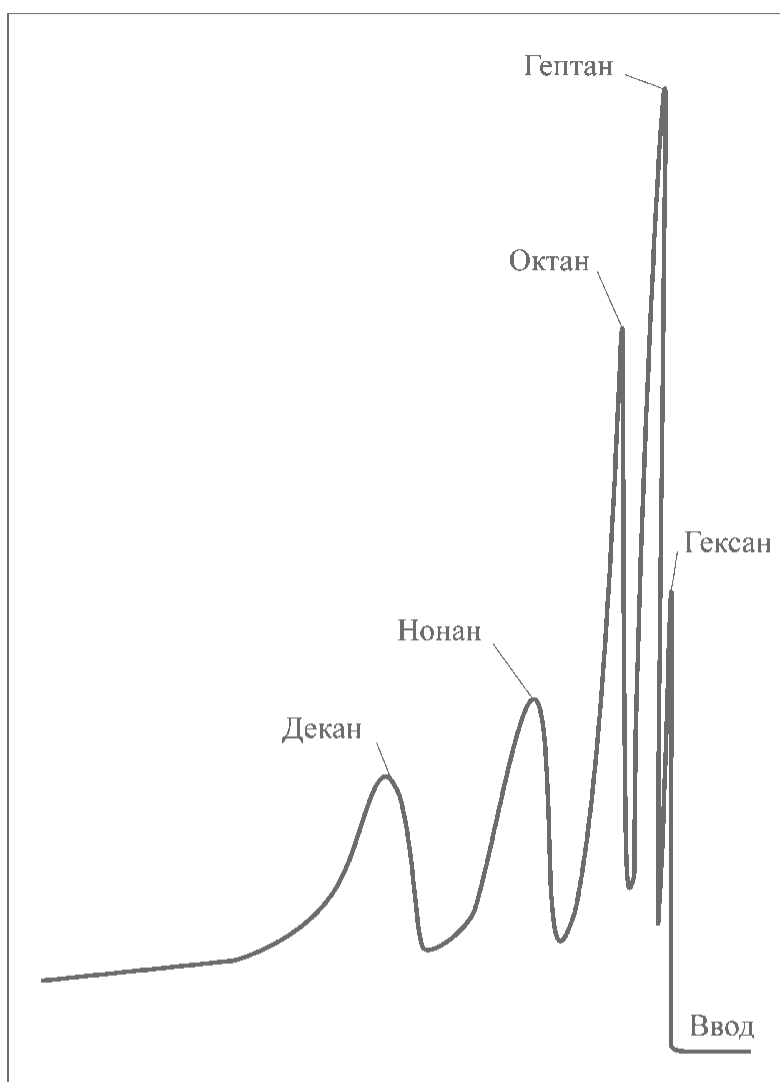


**Рис. 4.8.** Поперечное сечение капиллярной колонки из стали марки X18H10T с каналами некруглого сечения:

1 — крышка; 2 — неподвижная фаза; 3 — пластина с капиллярными каналами некруглого сечения; 4 — шов диффузионной сварки



**Рис. 4.9.** Фотография канала капиллярной колонки из стали марки X18H10T с каналами некруглого сечения



**Рис. 4.10.** Хроматограмма смеси алканов на экспериментальной капиллярной колонке с каналами некруглого сечения (неподвижная фаза — денонилфталат):

объем пробы  $V_{\text{пр}} = 0,2$  мкл; деление потока на входе 1 : 20;  
газ-носитель — азот

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И.* Криогенные системы. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 376 с.
2. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
3. *Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 т. / под ред. В.Г. Айнштейна.* М.: Логос — Высшая школа, 2002. 1760 с.
4. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика: пер. с англ. Ю.А. Данилова, В.В. Белого / под ред. Е.П. Агеева. М.: Мир, 2002. 464 с.
5. *Хванг С.-Т., Каммермайер К.* Мембранные процесса разделения: пер. с англ. / под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.
6. *Адсорбция в микропорах.* М.: Изд-во АН СССР–ИФХ АН СССР–Наука, 1983. 216 с.
7. *Адсорбция и пористость // Тр. IV Всесоюз. конф. по теоретич. вопросам адсорбции.* М.: Наука, 1976. 360 с.
8. *Активные угли. Каталог.* М., 1993. 16 с.
9. *Алехина М.Б.* Промышленные адсорбенты. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 116 с.
10. *Акулов Л.А. и др.* Расчет криогенных установок / под ред. С.С. Будневича. Л.: Машиностроение, 1979. 368 с.
11. *Акулов А.К., Устинов Е.А.* Динамика адсорбции бинарной смеси газов в случае стационарного фронта // ЖПХ, № 6, с. 1245–1249.
12. *Акулов А.К.* Моделирование разделения бинарных газовых смесей методом адсорбции с колеблющимся давлением: Диссертация, представленная на соискание д-ра техн. наук. СПб.: СПб ГТИ, 1996. 340 с.
13. *Архаров А.М. и др.* Исследование процесса разделения смеси Не–Не на мембране из кварцевого стекла // Химическое и нефтяное машиностроение, 1995, № 5, с. 24–26.
14. *Архаров А.М., Зуев Б.К. и др.* Энергетическая эффективность получения кислорода из воздуха с помощью твердоэлектролитных мембран // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998, спец. вып. Криогенная и холодильная техника, с. 174–181.
15. *Архаров А.М., Калинин И.А., Никифоров Ю.В., Серпинский В.В.* Исследование неравновесной адсорбции смеси азота с кислородом на цеолитах // ЖФХ, т. 52, 1978, № 3, с. 791–794.

16. *Архаров А.М., Никифоров Ю.В., Ажнин М.П., Киселев А.И., Носков В.П.* Установка для очистки воды бассейна МГТУ им. Н.Э. Баумана методом озонирования // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, сер. Машиностроение, 1995, с. 120–122.

17. *Бакланова В.Г., Левченко В.Я.* Примеры расчетов процессов и аппаратов установок глубокого охлаждения: в 2 ч. Ч. 2. М.: МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1977. 80 с.

18. *Брижан И.М., Лейтес И.Л.* Эксергетический анализ мембранного разделения газовых смесей // Химическая промышленность, 1987, с. 462–466.

19. *Брэк Д.* Цеолитовые молекулярные сита: пер. с англ. А.Л. Клячко, И.В. Мишина, В.И. Якорсона. М.: Мир, 1976. 784 с.

20. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров: пер. с англ. / под ред. М.М. Дубинина. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 784 с.

21. *Бэрд Р., Стьюарт В., Лайфут Е.* Явления переноса: пер. с англ. / под ред. Н.М. Жаворонкова, В.А. Малюкова. М.: Химия, 1974. 688 с.

22. *Бэррер Р.* Диффузия газов в твердых телах: пер. с англ. / под ред. З.С. Суворовой. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 504 с.

23. *Вечер А.А., Жук П.П.* Химические сенсоры. Минск: Изд-во «Университетское», 1990. 54 с.

24. *Вигдергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 278 с.

25. Вопросы глубокого охлаждения: сб. статей: пер. с англ. В.Е. Кейлина, А.И. Гуляева / под ред. М.П. Малкова. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 61–69.

26. *Воронин Г.И., Поливода А.И.* Жизнеобеспечение экипажей космических кораблей. М.: Машиностроение, 1967. 212 с.

27. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Уравнение состояния реальных газов. М.-Киев: Гос. энергет. изд-во, 1948. 340 с.

28. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы: пер. с англ. / под ред. В.К. Семенченко. М.-Л.: Гос. изд-во технико-теоретической лит., 1950. 492 с.

29. *Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Бэрд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей: пер. с англ. / под ред. Е.В. Ступаченко. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 592 с.

30. *Головка Г.А.* Криогенное производство инертных газов. Л.: Химия, 1983. 416 с.

31. *Грошковский Я.* Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975. 624 с.

32. *Гузенберг А.С.* Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 247–248.

33. *Денисенко Г.Ф., Файнштейн В.И.* Техника безопасности при производстве кислорода. М.: Metallurgy, 1975. 272 с.

34. *Джонс К., Ферри В.* Разделение изотопов методом термодиффузии: пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1947. 168 с.
35. *Додж Б.Ф.* Химическая термодинамика: пер. с англ. / под ред. В.А. Киреева. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 786 с.
36. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 128 с.
37. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Кармаганов Г.Г.* Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. 344 с.
38. *Дэшман С.* Научные основы вакуумной техники: пер. с англ. / под ред. М.М. Меньшикова. М.: Мир, 1964. 716 с.
39. *Жуховицкий А.А., Забежинский Я.Л., Тихонов А.Н.* Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала // ЖФХ, 1945, № 6, с. 253–261.
40. *Игнатов Ю.Я., Головкин Г.А.* Производство особо чистых продуктов комплексного разделения воздуха. Криогенная техника — 82: Сб. науч. докл. III Всесоюзной научно-техн. конф. по криогенной технике. Ч. 1. М.: НПО «Криогенмаш», 1983. 198 с.
41. Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Изд-во АН СССР—АН Уз. ССР—ФАН, 1979. 324 с.
42. *Казакова А.А., Никифоров Ю.В., Зуев Б.К.* Экспериментальное исследование кинетики десорбции кислорода из гранулы адсорбента // Нефтяное и химическое машиностроение, 2015, № 2, с. 8–10.
43. *Казакова А.А., Никифоров Ю.В., Дегтярев Т.С.* Расчет скорости откачки адсорбционного аппарата по рабочей характеристике вакуумного насоса // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008, спец. вып., с. 170–176.
44. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1962. 656 с.
45. *Кеезом В.* Гелий: пер. с англ. / под общ. ред. А.И. Шальникова. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 542 с.
46. Кинетика и динамика физической адсорбции // Тр. III Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. 288 с.
47. *Кольшикин Д.А., Михайлова К.К.* Активные угли. Л.: Химия, 1972. 56 с.
48. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. 140 с.
49. *Кульский Л.А.* теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наукова думка, 1983. 528 с.
50. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
51. *Лукин В.Д., Новосельский А.В.* Циклические адсорбционные процессы. Л.: Химия, 1989. 256 с.
52. *Мухин В.Н., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 350 с.

53. *Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.* Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.

54. *Никифоров О.В., Воротынцев В.Б.* К вопросу о расчете равновесной адсорбции бинарных газовых смесей // Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2013, № 5, с. 23–26.

55. *Никифоров О.В., Горбунов М.Б.* и др. Исследование адсорбции метана на пористых углеродных адсорбентах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, сер. Машиностроение, 2000, с. 87–93.

56. *Никифоров Ю.В., Казакова А.А., Алехина М.Б.* Адсорбционные воздухоразделительные установки для получения газообразного и жидкого азота. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 63 с.

57. *Никифоров О.В., Синицын В.А., Фомкин А.А.* Исследование процесса адсорбции этанола в холодильном адсорбционном цикле // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1995, вып. 2, с. 55–60.

58. *Никифоров О.В., Соловов Н.А., Шишов В.В., Лукьянов П.А.* Исследование макета адсорбционной холодильной машины // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998, спец. вып., с. 160–165.

59. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.

60. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. 576 с.

61. *Плавинский Е.Б., Тихонов П.Г.* Диффузия газа в капилляре // Вопросы атомной науки и техники, сер. Общая и ядерная физика, ХФТИ, 1980, 4 (14), с. 77–78.

62. *Прибылов А.А., Якубов Т.С.* Адсорбционные явления при высоких давлениях и температурах: Сообщ. 4. Изотермы избыточной и абсолютной адсорбции криптона на цеолите NaA // Изв. АН СССР, 1966, сер. Химическая, № 8, с. 1946–1950.

63. *Протодьяконов И.О., Сипаров С.В.* Механика процесса адсорбции в системах газ — твердое тело. Л.: Наука, 1985. 300 с.

64. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения: Т. 2 / под ред. В.И. Епифановой, Л.С. Аксельрода. М.: Машиностроение. 568 с.

65. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 136.

66. *Ровинский А.Е., Фастовский В.Г.* Исследование адсорбции редких и сопутствующих газов: сб. Низкие температуры и редкие газы. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1958. 288 с., с. 48–66.

67. *Руденко Б.А., Зуев Б.К., Никифоров Ю.В.* и др. Капиллярные хроматографические колонки некруглого сечения // ЖАХ, 2005, № 7, с. 111.

68. *Руденко Б.А., Руденко Г.И.* Высокоэффективные хроматографические процессы. Газовая хроматография. Т. 1. М.: Наука, 2009, 432 с.

69. *Серебряков В.Н.* Основы проектирования систем жизнеобеспечения экипажа космических летательных аппаратов. М.: Машиностроение, 1983. 160 с.

70. *Серпинский В.В.* Термодинамика адсорбции и термодинамика растворов: сб. Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов / под ред. М.М. Дубинина, Э.Ф. Арипова, В.В. Серпинского. Ташкент, ФАН Узб. ССР, 1979. 324 с., с. 37–41.

71. *Серпионова Е.Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1969. 416 с.

72. *Сидоров А.И., Шумяцкий Ю.И.* Адсорбционная осушка газов. М.: Изд-во МХТИ, 1972. 104 с.

73. *Смирнов И.А.* и др. Термосорбционное сжатие диоксида углерода для систем регенерации кислорода: сб. Современное состояние и перспективы развития теории адсорбционных процессов. М.: Изд-во РАН, 2001. С. 53.

74. *Смитэллс К.* Газы и металлы: пер. с англ. М.-Л.: Гос. Изд-во научно-техн. лит., 1940. 228 с.

75. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 250 с.

76. *Тихонов П.Г., Плавинский Е.Б.* Исследование обратного диффузионного потока в капилляре // Вопросы атомной науки и техники, сер. Общая и ядерная физика, ХФТИ, 1980, № 4 (14), с. 79–80.

77. *Тихонов А.Н., Жуховицкий А.А., Забежинский Я.Л.* Поглощение газа из потока воздуха слоем зернистого материала // ЖФХ, 1946, № 20, с. 1119–1126.

78. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 т.: пер. с англ. / под ред. В.С. Бескова. М.: Мир, 1989. 664 с.

79. *Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В.* Инертные газы / под ред. В.Г. Фастовского. М.: Атомиздат, 1964. 304 с.

80. *Федоров А.Н.* Повышение эффективности криогенной адсорбционной очистки аргона от кислорода для установок большой производительности. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НПО «Криогенмаш», 1990. 135 с.

81. *Харитонов В.П.* Адсорбция в кондиционировании на холодильниках для плодов и овощей. М.: Пищевая промышленность, 1978. 192 с.

82. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1980. 232 с.

83. *Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч.* Массопередача: пер. с англ. / под ред. В.А. Малюкова. М.: Химия, 1982. 696 с.

84. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 448 с.

85. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 320 с.

86. *Broughton D.B.* Adsorption isotherms for Binary gas Mixtures // *Ind. Engng Chem.*, A40, 1948, no. 8, p. 1506–1508.

87. *Hertz G.L.* Ein Verfahren zur Trennung von gasformigen Isotopengemischen und seine Anwendung durch auf die Isotopen des Neons. Berlin: *Zeitschrift für Physik*, 79, 1932. S. 108–121.

88. *James A.T., Martin A.J.P.* Gas — Liquid Partition Chromatography: the Separation and Micro-estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid // *Biochemistry Journal*, 1952, vol. 50, p. 679–690.

89. *Kolin V.L., Ustinov E.A., Taganov I.N.* On dynamic theory for great concentrations of adsorbed component // *The dynamics of sorption processes*. Berlin: Akademie Verlag, 1982. 210 s.

90. *Lambert B., Peel D.H.P.* Studies on Gas — Solid Equilibria. Part V, Pressure concentration on Gas — Solid Equilibria between silicagel (1) oxygen, (2) nitrogen, (3) mixture of oxygen and nitrogen determined isothermally at 0°C. *Proceeding of the Royal Society*, 1934, vol. A144, no. 851, p. 235–295.

91. *Myers A.L., Prausnitz J.M.* Thermodynamics of mixed-gas adsorption // *A.F.Ch.E.J.*, 1965, vol. 11, no. 1, p. 121–125.

92. *Prausnitz J.M., Chuen P.L.* Computer Calculation for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria. Prentice-Hall // Inc. Endlwood Cliffs, 1968, no. 1, 239 p.

93. *Simon F.* Ein neue einfaches Verfahren zyr Erzeugung serh tiefer Temperaturen (Nach Versuchen gemainsam mit F. Lange) *Pyisikalische Zeitschrift*, b. XXVII (1926). S. 790–792.

94. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

95. *Деньгуб В.М., Смирнов В.Г.* Единицы измерения. Словарь-справочник. М.: Изд-во стандартов, 1990. 220 с.

96. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике: пер. с англ. / под ред. И.Г. Арамановича. М.: Наука, 1974. 832 с.

97. Краткий справочник по химии / под ред. О.Д. Куриленко. Киев: Наукова думка, 1965. 836 г.

98. *Метьюз Дж.Г., Финк Д.К.* Численные методы. Использование Матлаб. М.-СПб.-Киев: Изд-во «Вильямс», 2001. 714 с.

99. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика: в 2 т.: пер. с англ. / под ред. Н.М. Жаворонкова и П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1969. 640 с. (Т. 1); 502 с. (Т. 2).

100. *Пилс А.И., Сливина Н.А.* MATHCAD: математический практикум. М.: Изд-во «Финансы и статистика», 1969. 656 с.

- 
101. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: пер. с англ. / под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
102. Справочник по теплофизическим основам криогеники / под ред. М.П. Малкова. М.: Энергоатомиздат, 1985. 432 с.
103. Химическая энциклопедия: в 5 т. М.: Советская энциклопедия — Большая Российская энциклопедия, 1988–1998. 624 с. (1 т.), 672 с. (2 т.), 640 с. (3 т.), 640 с. (4 т.), 784 с. (5 т.).

## Пересчет значений физических величин при переводе в единицы СИ

Линейные размеры  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ .

Время 1 мин = 60 с, 1 ч = 3600 с.

Температура.

Соотношение между температурными шкалами Цельсия и абсолютной шкалой Кельвина выражается линейной зависимостью:  $t = T - 273,15$ ;  $t [^{\circ}\text{C}]$ ,  $T [\text{K}]$ ;  $t = 0^{\circ}\text{C}$  (нормальная температура).

Соотношение между температурными шкалами Цельсия и Реомюра выражается линейной зависимостью  $t = 1,25 t_{\text{R}}$ , где  $t$ ,  $t_{\text{R}}$  — значения температур по шкале Цельсия ( $t$ ) и по шкале Реомюра ( $t_{\text{R}}$ ) соответственно.

Соотношение между температурными шкалами Цельсия и Ранкина выражается линейной зависимостью  $t = \frac{5}{9} (t_{\text{Ra}} - 491,69)$ , где  $t$ ,  $t_{\text{Ra}}$  — значения температур по шкале Цельсия ( $t$ ) и по шкале Ранкина ( $t_{\text{Ra}}$ ) соответственно.

Давление:

- *миллиметр ртутного столба*, мм рт. ст.:

1 мм рт. ст.  $\approx 133,3 \text{ Па}$ ;

760 мм рт. ст.  $\approx 0,101325 \text{ МПа}$  (нормальное давление);

1 тор (Т, Тор, торр, Tr, Tor, torr) = 1 мм рт. ст.  $\approx 133,3 \text{ Па}$ ;

- *атмосфера абсолютная*, атм, кгс/см<sup>2</sup>:

1 атм  $\approx 760 \text{ мм рт. ст.}$  (физическая);

1 кгс/см<sup>2</sup>  $\approx 735,559 \text{ мм рт. ст.}$  (техническая);

- *атмосфера избыточная*, ати.

*Избыточное давление равно разности значений давления абсолютного и давления окружающей среды.*

Поток газа (проницаемость):

$1 \text{ (мтор} \cdot \text{л) / с} = 1 \text{ (тор} \cdot \text{см}^3) / \text{с} \approx 1,316 \cdot 10^{-3} \text{ (атм} \cdot \text{см}^3) / \text{с} \approx 1,333 \cdot 10^2 \text{ (Па} \cdot \text{см}^3) / \text{с} \approx 1,333 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}$ ;

$1 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / \text{с} = 60 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / \text{мин}$ .

В вакуумной технике до настоящего времени используются понятия «быстрота откачки объекта» и «быстрота действия насоса» и соответствующие единицы. Быстрота действия насоса есть объем газа, поступающий в единицу времени в насос при давлении  $p$  и температуре  $t$  на входе в него. Поэтому поток вещества (поток газа, проницаемость)  $1 \text{ (атм} \cdot \text{см}^3) / \text{с}$  при температуре  $t=0 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $p=760 \text{ тор (мм рт. ст.)}$  соответствует молярному потоку

$$\frac{1}{22,4} \approx 4,464 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/с или } 1 \text{ нсм}^3 / \text{с}.$$

Удельный поток газа: поток газа через единицу поверхности:

$$1 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{см}^2) = 1 \cdot 10^4 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{дм}^2);$$

$$1 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / (\text{мин} \cdot \text{см}^2) \approx 1,667 \cdot 10^2 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{дм}^2).$$

Теплота (энергия, работа):

- *калория* (кал):

$$1 \text{ кал} \approx 4,1868 \text{ Дж};$$

- *киловатт-час*, (кВт·ч):

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Объемный расход:

$$1 \text{ м}^3 / \text{ч} \approx 2,778 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Коэффициент проницаемости мембраны:

$$1 \frac{\text{нсм}^3}{\text{с}} \cdot \frac{\text{мм}}{\text{см}^2} \cdot \frac{1}{\text{атм}} \approx 1,0135 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \cdot \frac{1}{\text{МПа}};$$

$$1 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \cdot \frac{\text{мм}}{\text{см}^2} \cdot \frac{1}{\text{ата}} \approx 1,0135 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \cdot \frac{1}{\text{МПа}}.$$

Коэффициент диффузии:

$$1 \text{ см}^3 / \text{см} \cdot \text{мин} = 1 \text{ см}^2 / \text{мин} = \frac{1}{60} \text{ см}^2 / \text{с}.$$

Коэффициент массоотдачи (внешней массопередачи):

$$1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}) = 1 \text{ м/ч} \approx 0,2778 \text{ мм/с}.$$

Адсорбция:

$$1 \text{ нсм}^3/\text{г} = \frac{1}{22,4} \text{ ммоль/г}, \text{ где } 1 \text{ нсм}^3 \text{ — объем газа, приведен-}$$

ный к нормальным давлению и температуре.

Универсальная газовая постоянная:

$$R = 8314 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}) \approx 1985,8 \text{ кал}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}) \approx \\ \approx 0,082055 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

Постоянная Стефана — Больцмана:

$$\sigma_{\text{St-B}} = 5,67032 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4} = 5,67032 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}.$$

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	5
<b>ГЛАВА 1.</b> Расчет диффузионных и мембранных аппаратов разделения газовых смесей .....	7
1.1. Общие положения диффузионного разделения газовых смесей..	7
1.2. Примеры расчета диффузионных и мембранных аппаратов .....	17
<b>ГЛАВА 2.</b> Расчет адсорбционных аппаратов и установок разделения газовых смесей .....	48
2.1. Общие положения разделения и очистки газов методом адсорбции .....	48
2.2. Примеры расчета процессов равновесной адсорбции.....	66
<b>ГЛАВА 3.</b> Измерение адсорбции газов и паров на пористых адсорбентах. Экспериментальные установки для исследования адсорбционных процессов специального назначения .....	105
3.1. Экспериментальная установка для измерения изотерм адсорбции в диапазоне давлений 0,001...760 мм рт. ст. и широком интервале температур .....	105
3.2. Экспериментальная установка для исследования кинетики десорбции кислорода и горючих газов .....	108
3.3. Экспериментальная установка для исследования процесса криосорбции кислорода из потока разреженного воздуха .....	112
3.4. Экспериментальная установка для исследования процесса получения кислорода методом криосорбции в газовой машине Джиффорда — Мак-Магона .....	115
3.5. Экспериментальное определение коэффициента диффузии вещества в газовой фазе .....	119
<b>ГЛАВА 4.</b> Адсорбционные установки и аппараты в криогенной технике, системах кондиционирования и жизнеобеспечения .....	122
4.1. Установка для очистки воды плавательного бассейна МГТУ им. Н.Э. Баумана методом озонирования .....	122
4.2. Десорбционный аппарат Симона — Ланге для получения жидкого гелия .....	127
4.3. Адсорбционные блоки и аппараты в воздухоразделительных установках .....	135

---

4.4. Система очистки атмосферы обитаемого герметичного объекта методом адсорбции .....	143
4.5. Капиллярная колонка с каналами некруглого сечения для анализа микропримесей в воздухе .....	148
Литература .....	154
Приложение. Пересчет значений физических величин при переводе в единицы СИ.....	161

*Научное издание*

**Никифоров Юрий Валентинович**  
**Казакова Анастасия Александровна**  
**Алехина Марина Борисовна**

**Диффузия и адсорбция**  
**газов и паров**  
**в инженерных задачах**

Корректор *О.В. Новикова*  
Художник *Э.Ш. Мурадова*  
Компьютерная графика *О.В. Левашовой*  
Компьютерная верстка *Г.Ю. Молотковой*

В оформлении использованы шрифты  
Студии Артемия Лебедева.

Оригинал-макет подготовлен  
в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Подписано в печать 26.09.2017. Формат 60×90/16.  
Усл. печ. л. 10,375. Тираж 150 экз. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.  
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.  
[press@bmstu.ru](mailto:press@bmstu.ru)  
[www.baumanpress.ru](http://www.baumanpress.ru)

Отпечатано в ПАО «Т8 Издательские Технологии»  
109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корп. 5.