

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В УСТАНОВКЕ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ

Е.И. Акулинин¹, Д.С. Дворецкий¹, С.И. Дворецкий¹,
А.А. Ермаков¹, С.И. Симаненков²

*Кафедра «Технологическое оборудование и пищевые технологии»,
ГОУ ВПО «ТГТУ» (1); ОАО «Корпорация «Росхимзащита»,
г. Тамбов (2); mail@roshimzachita.ru*

Ключевые слова и фразы: компьютерное моделирование; короткоцикловая адсорбция; обогащение воздуха кислородом; цеолит.

Аннотация: Разработана математическая модель динамики процесса обогащения кислородом воздуха, осуществляемого в установке короткоцикловой адсорбции (КЦА). Адекватность модели оценивалась сопоставлением расчетных и экспериментальных значений концентрации кислорода на выходе из адсорбера установки КЦА. Максимальное рассогласование в течение всего цикла не превышало 15 %.

Приведены результаты компьютерного моделирования совмещенных процессов тепло- и массообмена при обогащении воздуха кислородом в адсорбере установки КЦА. Получены зависимости концентрации кислорода на выходе из адсорбера от режимных переменных (длительности цикла, коэффициента обратной промывки) процесса КЦА, а также конструктивных параметров адсорбера (длины слоя и диаметра частиц адсорбента). С использованием математической модели разработана методика технологического расчета портативных установок по обогащению воздуха кислородом на основе технологии КЦА и даны рекомендации по их проектированию.

Обозначения

a_{N_2} – концентрация азота в адсорбенте, кмоль·м ⁻³ ;	$D_{O_2}^a$ – коэффициент диффузии кислорода в адсорбенте, м ² ·с ⁻¹ ;
a_{O_2} – концентрация кислорода в адсорбенте, кмоль·м ⁻³ ;	c_{N_2} – концентрация азота в газовой фазе, % об.;
$a_{N_2}^*$ – предельная величина адсорбции азота, кмоль·м ⁻³ ;	c_{O_2} – концентрация кислорода в газовой фазе, % об.;
$a_{O_2}^*$ – предельная величина адсорбции кислорода, кмоль·м ⁻³ ;	P – давление в адсорбере, Па;
$D_{N_2}^g$ – коэффициент диффузии азота в газовой фазе, м ² ·с ⁻¹ ;	T_g – температура газовой фазы в адсорбере, К;
$D_{O_2}^g$ – коэффициент диффузии кислорода в газовой фазе, м ² ·с ⁻¹ ;	T_a – температура адсорбента, К;
$D_{N_2}^a$ – коэффициент диффузии азота в адсорбенте, м ² ·с ⁻¹ ;	$Q(a_{N_2})$ – тепловой эффект адсорбции по азоту, Дж·моль ⁻¹ ;
	$Q(a_{O_2})$ – тепловой эффект адсорбции по кислороду, Дж·моль ⁻¹ ;
	w – скорость газового потока, м·с ⁻¹ .

Введение

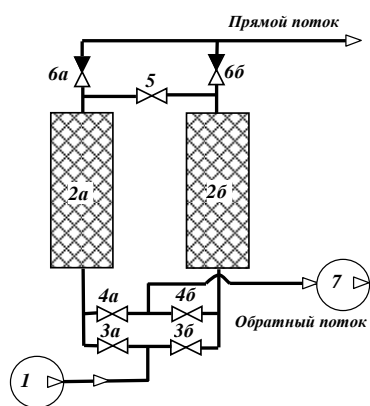


Рис. 1. Схема установки КЦА:

1 – компрессор; 2а, 2б – адсорберы; 3а, 3б, 4а, 4б – управляемые клапаны; 5 – дросселирующий вентиль; 6а, 6б – обратные клапаны; 7 – вакуум-насос

Интенсивное развитие техники и технологии КЦА позволило вплотную подойти к созданию высокоэффективных и одновременно достаточно простых и дешевых установок по обогащению воздуха кислородом [1–3]. Важное значение приобретает создание портативных дыхательных установок для использования в медицинских целях. При этом требуется проведение широкого круга исследований и достижение минимально возможных габаритов и высокого уровня энергосбережения установки [4, 5].

Принцип работы установки КЦА заключается в циклическом чередовании осуществления процессов адсорбции и десорбции азота в параллельно работающих адсорберах. В результате обеспечивается непрерывный поток воздуха, обогащенного кислородом, на выходе из установки

(рис. 1). На входе в установку поток газовой смеси сжимается компрессором 1 и подается в адсорбер 2а, заполненный цеолитовым адсорбентом. Процесс адсорбции азота осуществляется адсорбентом послойно при нарастании давления от 0 до P_2 на отрезке времени от 0 до $t_{ц}/2$ (рис. 2 зависимость $P_{ад}(t)$), обогащая при этом газозвушную смесь кислородом (прямой поток на выходе из установки). Процесс адсорбции азота в слое адсорбента протекает с выделением тепла, которое накапливается в слое и используется для его последующей регенерации наряду с противоточной промывкой.

Часть прямого потока газовой смеси дросселируют до пониженного давления, создаваемого вакуум-насосом 7 с помощью дросселирующего вентиля 5 и направляют противотоком в адсорбер 2б для промывки – десорбции азота из адсорбента при понижении давления от величины P_2 до 0 на отрезке времени от $t_{ц}/2$ до $t_{ц}$ (см. рис. 2 зависимость $P_{дес}(t)$). В результате адсорбент в адсорбере 2б регенерируется.

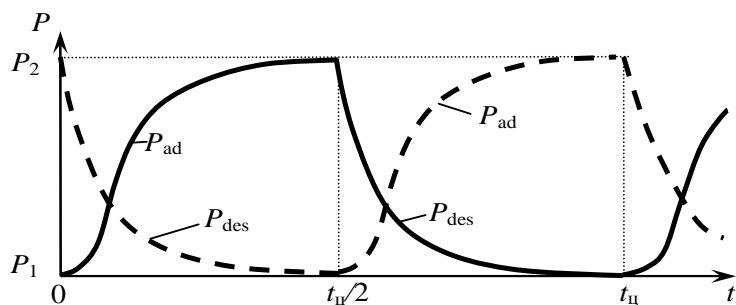


Рис. 2. Циклограмма работы установки КЦА:

— 2а; - - - 2б

При закрытии клапанов *3a* и *4b* и открытии клапанов *3b* и *4a* адсорберы установки КЦА меняют назначение: в адсорбере *2a* осуществляется десорбция азота, а в адсорбере *2b* – адсорбция азота и обогащение воздуха кислородом. При обратном действии клапанов цикл повторяется.

Вывод уравнений математической модели динамики адсорбции

Конечной целью моделирования процесса КЦА является отыскание искомых функций распределения адсорбата (в разной степени сорбируются оба компонента) по длине слоя адсорбента. При выводе уравнений математической модели процесса обогащения воздуха кислородом в установке короткоциклового безнагревной адсорбции были приняты следующие допущения.

1. Давление и температура воздуха в адсорбере, температура адсорбента, а также концентрации азота и кислорода в газовой и твердой фазах изменяются только в продольном направлении адсорбера.

2. Объем адсорбента состоит из элементарных слоев с толщиной слоя, равной среднему эквивалентному диаметру частицы адсорбента.

3. Коэффициент диффузии зависит от величины адсорбции компонентов и температуры адсорбента.

4. Адсорбционное равновесие в адсорбенте подчиняется закономерностям теории объемного заполнения микропор (**ТОЗМ**) для бинарной смеси газов.

С учетом сделанных допущений выпишем уравнения диффузии азота и кислорода в газовой и твердой фазах [6]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{N_2}}{\partial \tau} + \frac{\partial c_{N_2}}{\partial \tau} + \frac{\partial (wc_{N_2})}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{N_2}^g \frac{\partial c_{N_2}}{\partial x} \right); \\ \frac{\partial a_{O_2}}{\partial \tau} + \frac{\partial c_{O_2}}{\partial \tau} + \frac{\partial (wc_{O_2})}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{O_2}^g \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \right); \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial a_{N_2}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{N_2}^a \frac{\partial a_{N_2}}{\partial x} \right); \quad \frac{\partial a_{O_2}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{O_2}^a \frac{\partial a_{O_2}}{\partial x} \right), \quad (2)$$

и уравнения кинетики адсорбции азота и кислорода:

$$\frac{\partial a_{N_2}}{\partial \tau} = \beta_{N_2} (c_{N_2} - c_{N_2}^*); \quad \frac{\partial a_{O_2}}{\partial \tau} = \beta_{O_2} (c_{O_2} - c_{O_2}^*), \quad (3)$$

где $c_{N_2}^*$, $c_{O_2}^*$ – равновесные концентрации азота и кислорода в газовой фазе, % об.; β_{N_2} , β_{O_2} – коэффициенты внешней массоотдачи по азоту и кислороду, отнесенные к единице объема адсорбента соответственно, кмоль·м⁻³·с⁻¹.

Уравнения теплопроводности (в газовой фазе и адсорбенте) и теплопередачи тепла в слое можно записать в виде:

$$C_p^a \rho_a \frac{\partial T_a}{\partial \tau} = -C_p^g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial \tau} - \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - w C_p^g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial x}; \quad (4)$$

$$C_p^a \rho_a \frac{\partial T_a}{\partial \tau} = \lambda_a \frac{\partial^2 T_a}{\partial x^2}; \quad (5)$$

$$C_p^a \rho_a \frac{\partial T_a}{\partial \tau} = Q(a_{N_2}) \beta_{N_2} (c_{N_2} - c_{N_2}^*) + Q(a_{O_2}) \beta_{O_2} (c_{O_2} - c_{O_2}^*) + \alpha_g (T_a - T_g), \quad (6)$$

где C_p^g, C_p^a – теплоемкость газовой фазы и адсорбента соответственно, Дж(кг·К) $^{-1}$; ρ_g, ρ_a – плотность газовой и твердой фаз соответственно, кг·м $^{-3}$; λ_g, λ_a – коэффициенты теплопроводности для газовой фазы и адсорбента, Вт(м·К) $^{-1}$; α_g – объемный коэффициент теплоотдачи, Вт(м 3 ·К) $^{-1}$.

Уравнения материального и теплового балансов (1)–(6) необходимо дополнить уравнением, учитывающим изменение давления в адсорбере в течение цикла. Запишем уравнение непрерывности потока в адсорбере с учетом величин адсорбции азота и кислорода:

$$\frac{\partial \rho_{N_2}}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} (w \rho_{N_2}) = \frac{\partial a_{N_2}}{\partial \tau}; \quad \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} (w \rho_{O_2}) = \frac{\partial a_{O_2}}{\partial \tau}, \quad (7)$$

где ρ_{N_2}, ρ_{O_2} – плотности азота и кислорода; ε – порозность слоя адсорбента. Подставим из уравнения состояния для идеального газа

$$\rho_i = \frac{P_i M}{RT},$$

где M – молекулярная масса воздуха, кг·кмоль $^{-1}$, $i = N_2, O_2$. Поделим обе части на $\frac{M}{RT}$. Учтем, что сумма парциальных давлений компонентов равна общему давлению смеси

$$P = P_{N_2} + P_{O_2},$$

где P_{N_2}, P_{O_2} – парциальные давления азота и кислорода в потоке.

С учетом преобразований и уравнений кинетики адсорбции (3) уравнения (7) можно переписать в виде

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} (wP) = RT \left(\beta_{N_2} (c_{N_2} - c_{N_2}^*) + \beta_{O_2} (c_{O_2} - c_{O_2}^*) \right). \quad (8)$$

Запишем граничные и начальные условия для системы уравнений (1)–(6), (8): в случае адсорбционного процесса

$$\begin{aligned} c_{N_2}(0, \tau) = c_{N_2 0}; \quad c_{O_2}(0, \tau) = c_{O_2 0}; \quad a_{N_2}(0, \tau) = a_{N_2} |_{x=0}; \quad a_{O_2}(0, \tau) = a_{O_2} |_{x=0}; \\ T_g(0, \tau) = T_0 |_{x=0}; \quad T_a(0, \tau) = T_a |_{x=0}; \quad P(0, \tau) = P |_{x=0}, \end{aligned}$$

при $x = 0$;

(9)

$$-D_{N_2}^g \frac{\partial c_{N_2}(L, \tau)}{\partial x} = w(c_{N_2} - c_{N_2}^{вых}); \quad -D_{O_2}^g \frac{\partial c_{O_2}(L, \tau)}{\partial x} = w(c_{O_2} - c_{O_2}^{вых});$$

$$a_{N_2}(L, \tau) = a_{N_2} |_{x=L}; \quad a_{O_2}(L, \tau) = a_{O_2} |_{x=L};$$

$$-\lambda_g \frac{\partial T_g(L, \tau)}{\partial x} + w C_p^g \rho T_g = \alpha_g (T_a - T_g); \quad T_a(L, \tau) = T_a |_{x=L};$$

$$\varepsilon w \frac{\partial P}{\partial x} = RT \left(\beta_{N_2} (c_{N_2} - c_{N_2}^*) + \beta_{O_2} (c_{O_2} - c_{O_2}^*) \right) |_{x=L},$$

при $x = L$;

(10)

в случае десорбционного процесса

$$\begin{aligned}
 -D_{N_2}^g \frac{\partial c_{N_2}(0, \tau)}{\partial x} &= w(c_{N_2}^{BX} - c_{N_2}); & -D_{O_2}^g \frac{\partial c_{O_2}(0, \tau)}{\partial x} &= w(c_{O_2}^{BX} - c_{O_2}); \\
 a_{N_2}(0, \tau) &= a_{N_2}|_{x=0}; & a_{O_2}(0, \tau) &= a_{O_2}|_{x=0}; & -\lambda_g \frac{\partial T_g(L, \tau)}{\partial x} + w C_{Pg} \rho T_g &= \alpha_g (T_a - T_g); \\
 T_a(0, \tau) &= T_a|_{x=0}; & \varepsilon w \frac{\partial P}{\partial x} &= RT(\beta_{N_2}(c_{N_2}^* - c_{N_2}) + \beta_{O_2}(c_{O_2}^* - c_{O_2}))|_{x=0}, \\
 & & \text{при } x &= 0;
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 c_{N_2}(L, \tau) &= c_{N_2}(L, \tau_{ad}); & c_{O_2}(L, \tau) &= c_{O_2}(L, \tau_{ad}); & a_{N_2}(L, \tau) &= a_{N_2}|_{x=L}; \\
 a_{O_2}(L, \tau) &= a_{O_2}|_{x=L}; & T_g(L, \tau) &= T_g(L, \tau_{ad})|_{x=L}; & T_a(L, \tau) &= T_a|_{x=L}; \\
 P(L, \tau) &= P|_{x=L}, \\
 & \text{при } x = L,
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

начальные условия для первого адсорбционного цикла:

$$\begin{aligned}
 c_{N_2}(x, 0) &= c_{N_2,0}; & c_{O_2}(x, 0) &= c_{O_2,0}; & a_{N_2}(x, 0) &= 0; \\
 a_{O_2}(x, 0) &= 0; & T_g(x, 0) &= T_0; & T_a(x, 0) &= T_0; & P(x, 0) &= P_0,
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

начальные условия для последующих циклов:

$$\begin{aligned}
 c_{N_2}(x, 0) &= c_{N_2}(x, \tau_{ad}); & c_{O_2}(x, 0) &= c_{O_2}(x, \tau_{ad}); \\
 a_{N_2}(x, 0) &= a_{N_2}(x, \tau_{ad}); & a_{O_2}(x, 0) &= a_{O_2}(x, \tau_{ad}); \\
 T_g(x, 0) &= T_g(x, \tau_{ad}); & T_a(x, 0) &= T_a(x, \tau_{ad}); & P(x, 0) &= P(x, \tau_{ad}).
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Уравнения (1)–(6), (8) с граничными (9)–(12) и начальными (13), (14) условиями образуют замкнутую систему дифференциальных уравнений в частных производных, описывающую динамику процессов адсорбции-десорбции при обогащении газовой смеси кислородом в установке КЦА.

Данные для расчета коэффициентов модели представлены в табл.1.

Таблица 1

Формулы для расчета коэффициентов модели

Коэффициент модели	Расчетная формула
1	2
Коэффициент диффузии в газовой фазе (формула Фуллера, Шлеттера и Гиддингса [7]), $m^2 \cdot c^{-1}$	$D_i^g = \frac{10^{-8} T_g^{1,75} [(M_{N_2} + M_{O_2}) / (M_{N_2} M_{O_2})]^{0,5}}{P \left[(v_{N_2})^{\frac{1}{3}} + (v_{O_2})^{\frac{1}{3}} \right]^2},$ <p>$i = N_2, O_2$</p>

1	2
Коэффициент диффузии в адсорбенте, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [8]	$D_i^{\text{ад}} = \frac{E_0^2 \tau_0 T_{\text{ад}}^{0,7}}{M_i (1 - (1/2) \ln(\epsilon_1)) (1 - \epsilon_2) n R} \left(\ln \left(\frac{a_i^*}{a_i} \right) \right)^{\frac{1}{n} - 1} \times$ $\times \exp \left(- \frac{Q(a_i)}{2 R T_{\text{ад}}} \right), \quad i = \text{N}_2, \text{O}_2$
Молярный объем азота и кислорода, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$	$v_i = \frac{M_i}{\rho_{\text{кр},i} \exp(\phi(T_{\text{кр},i} - T))}, \quad i = \text{N}_2, \text{O}_2$
Предельная величина адсорбции, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$	$a_i = \frac{W_0}{c_i v_i} \exp \left(- \frac{B T_{\text{ад}}^n}{(c_i \psi_i)^n} \left(\ln \left(\frac{P_i^*}{c_i P} \right) \right)^n \right), \quad i = \text{N}_2, \text{O}_2$
Давление насыщения, Па [9]	$P_i^* = \exp \left(A_i - \frac{B_i}{(T_g - C_i)} \right) 10^5 / 760, \quad i = \text{N}_2, \text{O}_2$
Тепловой эффект адсорбции, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$Q(a_i) = \gamma_i + E_0 \left[\left(\ln \left(\frac{a_i^*}{a_i} \right) \right)^{\frac{1}{n}} + \left(\frac{\phi T_{\text{ад}}}{n} \right) \left(\ln \left(\frac{a_i^*}{a_i} \right) \right)^{\frac{1}{n} - 1} \right],$ $i = \text{N}_2, \text{O}_2$
Тепловой эффект десорбции, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$Q(a_i) = \gamma_i + E_0 \left[1 + \left(\ln \left(\frac{a_i^*}{a_i} \right) \right)^{\frac{1}{n}} + \left(\frac{\phi T_{\text{ад}}}{n} \right) \left(\ln \left(\frac{a_i^*}{a_i} \right) \right)^{\frac{1}{n} - 1} \right],$ $i = \text{N}_2, \text{O}_2$

В рассматриваемых формулах: $M_{\text{N}_2}, M_{\text{O}_2}$ – молекулярные массы азота и кислорода в газовой фазе, $\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$; E_0 – характеристическая энергия адсорбции для данной адсорбционной системы, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$; τ_0 – среднее время «жизни» молекулы адсорбата в адсорбированном состоянии, с; ϵ_1 – относительный объем первичных пор; ϵ_2 – относительный объем вторичных пор; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}(\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$; γ_i – теплота конденсации-парообразования, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$; ϕ – термический коэффициент предельной адсорбции, определяется по методу, предложенному Дубининым и Николаевым [9]; n – показатель степени в уравнении ТОЗМ, B – параметр уравнения ТОЗМ, имеющий связь с характеристической энергией адсорбции, град^{-2} ; ψ – коэффициент аффинности; A_i, B_i, C_i – константы для данного газа.

Объемный коэффициент массоотдачи β_i может быть рассчитан из критериального уравнения для диффузионного критерия Нуссельта [10], коэффициент теплоотдачи α_i может быть рассчитан из критериального уравнения внешней теплоотдачи в зернистом слое [11], $i = \text{N}_2, \text{O}_2$.

Решение этой системы осуществлялось нами в программной среде MATLAB многошаговым методом Гира переменного порядка [12].

Примеры моделирования с использованием разработанной математической модели

Рассмотрим примеры моделирования с использованием разработанной математической модели в программной среде MATLAB [12].

Пусть требуется обеспечить концентрацию кислорода в 40% об. при заданной производительности на выходе из адсорбера $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (см. рис. 1). В качестве адсорбента в установке используется цеолит LiLSX [13] с диаметром гранул 0,6 мм. Основные константы модели представлены в табл. 2, характеристики адсорбента LiLSX – в табл. 3.

Результаты решения системы (1)–(6), (8) с начальными и граничными условиями, описывающими процессы адсорбции и десорбции, представлены на рис. 3–6.

Поскольку скорость адсорбции конечна, фронты адсорбции и десорбции размыты (см. рис. 4). Полученные распределения концентрации адсорбата и адсорбтива позволяют оценить время, в течение которого концентрация на выходе из адсорбера станет ниже допустимой. В рассматриваемом примере концентрация на выходе из адсорбера падает до 42 % об. в течение 1 с, что позволяет принять длительность стадии адсорбции равной 1 с и длительность цикла адсорбции–десорбции – 2 с.

Таблица 2

Константы модели

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
R , Дж·(моль·К) ⁻¹	8,31	$\rho_{\text{кр.О}_2}$, кг·м ⁻³	1,005
M_{N_2} , кг·кмоль ⁻¹	28	$T_{\text{кр.Н}_2}$, К	77,4
M_{O_2} , кг·кмоль ⁻¹	32	$T_{\text{кр.О}_2}$, К	90,2
γ_{N_2} , Дж·кг ⁻¹	5585,27	Φ_{N_2}	$2,149 \cdot 10^{-3}$
γ_{O_2} , Дж·кг ⁻¹	6829,70	Φ_{O_2}	$2,081 \cdot 10^{-3}$
$\rho_{\text{кр.Н}_2}$, кг·м ⁻³	0,804		

Таблица 3

Физико-химические и адсорбционные свойства адсорбента LiLSX

Характеристика	Значение
Характеристическая энергия адсорбции E_0 , Дж моль ⁻¹	12884
Относительный объем вторичных пор ε_2	0,25
Коэффициент в уравнении ТОЗМ B , град ⁻²	$1,08 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент аффинности: по азоту, Ψ_{N_2}	1
Коэффициент аффинности: по кислороду, Ψ_{O_2}	0,68
Предельный адсорбционный объем (W_0), см ³ ·кг ⁻¹	0,175
Теплоемкость адсорбента C_p , Дж (кг·град) ⁻¹	700
Плотность адсорбента ρ_a , кг·м ⁻³	700
Диаметр частиц адсорбента d_c , м	$6 \cdot 10^{-4}$

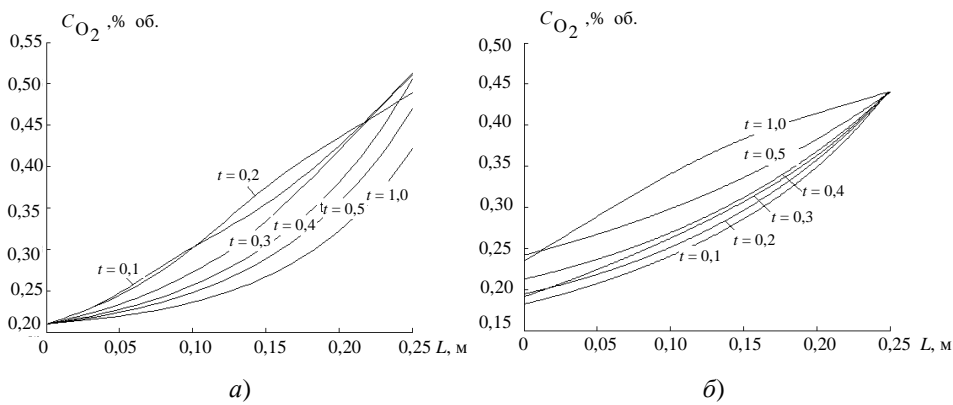


Рис. 3. Изменение концентрации кислорода в газовой фазе:
a – при адсорбции; *б* – при десорбции

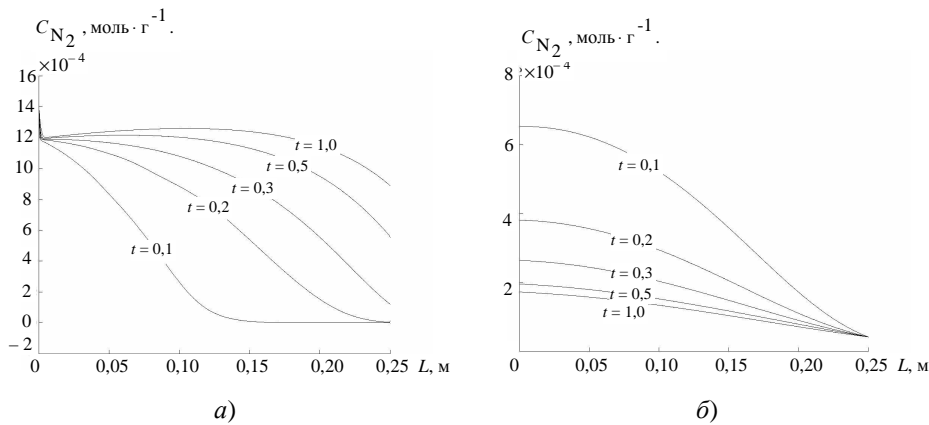


Рис. 4. Динамика фронта в адсорбенте:
a – при адсорбции азота; *б* – при десорбции азота

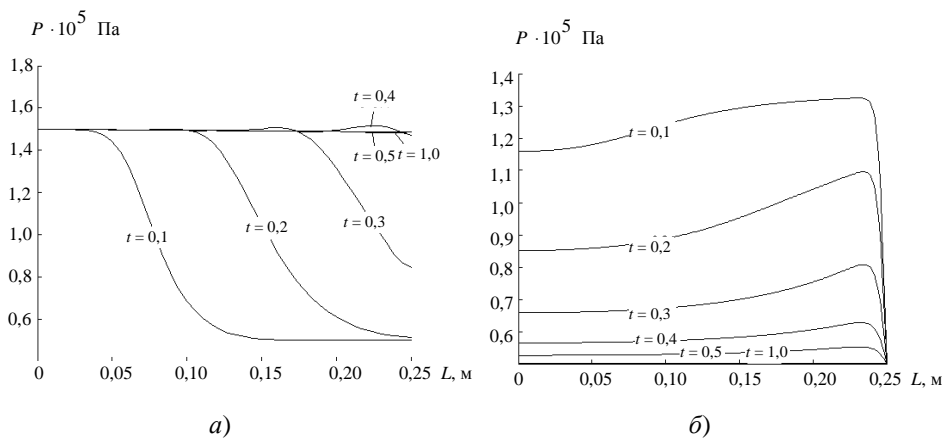


Рис. 5. Изменение давления газовой смеси:
a – при адсорбции; *б* – при десорбции

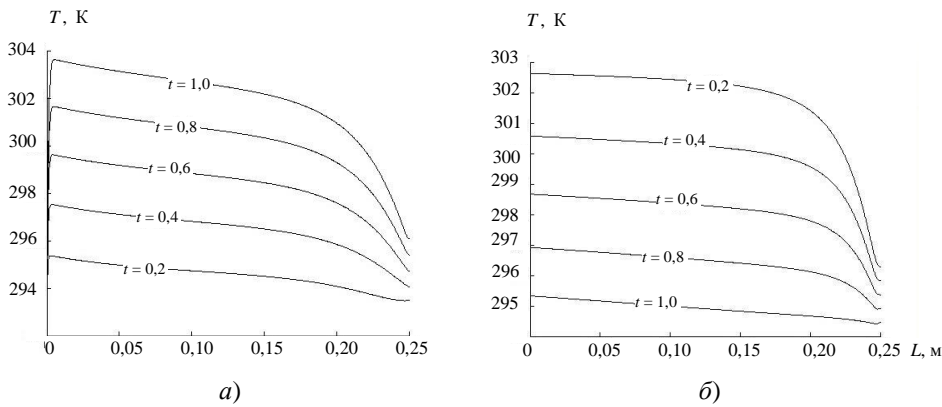


Рис. 6. Изменение температуры адсорбента:
a – при адсорбции; *б* – при десорбции

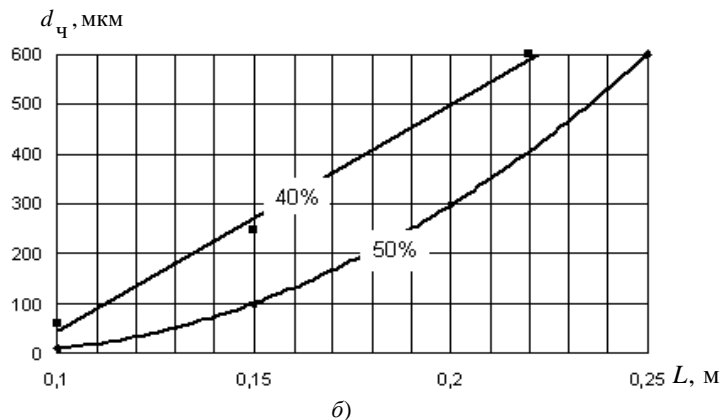
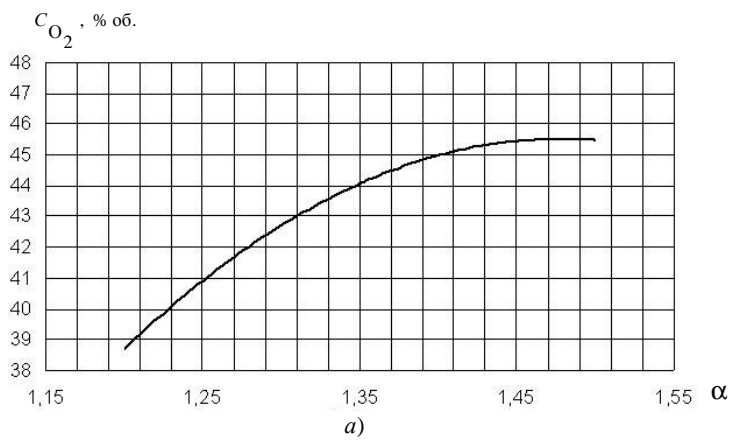


Рис. 7. Объемная доля кислорода в зависимости:
a – от α ; *б* – от длины слоя и диаметра частиц адсорбента

Для данного примера построены графики зависимостей концентрации кислорода на выходе из адсорбера: от коэффициента обратной промывки (см. рис. 7, *a*)

$$\alpha = Q_{\text{пр}} / Q_{\text{об}} ,$$

где $Q_{\text{пр}}$ – величина прямого потока, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $Q_{\text{об}}$ – величина обратного потока, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$;

от размера частиц и длины слоя адсорбента при длительности цикла $t_{\text{ц}} = 2$ с (рис. 7, б).

Коэффициент α следует увеличивать лишь до определенного предела (в данном примере до величины $\alpha = 1,4$), выше которого это увеличение теряет смысл (см. рис. 7, а). Уменьшение длины слоя адсорбента и рабочего объема адсорбера достигается использованием мелкогранулированного адсорбента (см. рис. 7, б). Например, при необходимости получения кислорода с концентрацией 40 % об., использование адсорбента с диаметром частиц 100 мкм вместо 600 мкм позволяет уменьшить рабочий объем адсорбера на 70 %. Использование адсорбента с диаметром частиц 50 мкм позволяет уменьшить рабочий объем адсорбера еще в 2 раза. Таким образом, концентрация кислорода на выходе из адсорбера прямо пропорциональна длине слоя адсорбента и обратно пропорциональна диаметру его частиц (гранул). Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работах [14, 15].

Значительного снижения размеров адсорберов можно добиться путем использования порошкообразного адсорбента с размером частиц 5...50 мкм. Однако, применение такого адсорбента в процессе КЦА может быть затруднено из-за увеличения гидравлического сопротивления слоя, которое при $d_{\text{ч}} = 6 \cdot 10^{-4}$ м составляет 900 Па, а при $d_{\text{ч}} = 6 \cdot 10^{-5}$ м – 90000 Па. Помимо этого, на практике наблюдаются уплотнение слоя, каналообразование и образование застойных зон. Эффективным средством борьбы с этими явлениями, на наш взгляд, является переход к использованию твердого монолитного адсорбента, реализованного в виде развернутой шихты. Использование монолитного адсорбента позволит избежать перечисленных выше явлений, а конструкция адсорбента в виде развернутой шихты позволит существенно снизить скоростной напор. При этом, для расчета портативной установки КЦА с монолитным адсорбентом может быть использована предложенная математическая модель, в которой вместо диаметра частиц гранулированного адсорбента используется эквивалентный диаметр частиц, рассчитанный по диаметру каналов в адсорбенте.

Адекватность построенной математической модели проверялась сравнением расчетного и экспериментального значений концентрации кислорода на выходе из адсорбера установки КЦА. Максимальное рассогласование в течение всего цикла не превышало 15 %.

Методика расчета портативной установки КЦА

Математическая модель может быть положена в основу методики технологического расчета установки короткоцикловой адсорбции – определение требуемой длины слоя адсорбента и значений режимных переменных процесса для обеспечения заданных величин производительности и концентрации кислорода.

В качестве исходных данных задаются величины производительности по продуктовому газу $Q_{\text{пр}} = 3,4 \cdot 10^{-4}$ м³·с⁻¹ и концентрации кислорода на выходе из адсорбера установки КЦА $c_{\text{O}_2}^{\text{пр}} = 40$ % об. Работа установки КЦА в нашем примере организована по вакуум–напорной схеме, в которой процесс адсорбции осуществляется при повышении давления $P_{\text{ад}}$ от $0,5 \cdot 10^5$ до $1,5 \cdot 10^5$ Па, десорбции – при понижении давления $P_{\text{дес}}$ от $1,5 \cdot 10^5$ до $0,5 \cdot 10^5$ Па. Перепад давлений в слое адсорбента не должен превышать $0,2 \cdot 10^5$ Па.

Шаг 1. Задать значения давлений адсорбции P_2 , десорбции P_1 (см. рис. 2), а также максимально допустимого перепада давлений в слое $\Delta P_{\text{доп}}$.

Шаг 2. Априори принять первоначальное значение длины слоя адсорбента L , рассчитать диаметр адсорбера D .

Предварительно принимаем длину слоя адсорбента равным 0,2 м. Проведенные ранее исследования показывают, что отношение длины слоя к диаметру слоя адсорбента желательно увеличивать, но до определенного предела, выше которого это увеличение теряет смысл. Оптимальное значение данного отношения равно 6 [16]. Тогда диаметр слоя составит 0,035 м.

Шаг 3. Задать диапазон (α_1, α_2) и шаг варьирования ($\Delta\alpha$) коэффициента обратной промывки α . Принять $\alpha = \alpha_1$.

Задаем диапазон (1,2; 1,6) и шаг варьирования (0,1) коэффициента обратной промывки α . Принимаем $\alpha = 1,2$.

Шаг 4. Рассчитать величины расхода исходной газовой смеси $Q_{исх}$, фиктивную скорость потока w_0 , величину перепада давлений в слое ΔP , минимальное время стадии адсорбции $t_{ад}^{min}$.

$$Q_{исх} = \frac{Q_{пр}}{1 - \alpha \frac{P_{des}}{P_{ад}}} = \frac{20}{1 - 1,2 \frac{0,5}{1,5}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Фиктивная скорость потока составит $0,56 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, величина перепада давлений в слое составляет $0,014 \cdot 10^5 \text{ Па}$, минимальное время стадии адсорбции $t_{ад}^{min} = 0,2/0,56 = 0,36 \text{ с}$.

Шаг 5. Решить систему (1)–(6), (8) с начальными (13) и граничными (9), (10) условиями, описывающую процесс адсорбции, и найти продолжительность процесса адсорбции $t_{ад}$, при которой концентрация кислорода на выходе из адсорбера максимальна.

Для этого построим зависимость концентрации кислорода на выходе из адсорбера от длительности стадии адсорбции $t_{ад}$ (рис. 8).

Проанализируем влияние уменьшения длительности стадии адсорбции на характеристики работы установки КЦА. Имеем два противоположно действующих фактора. С одной стороны, при той же минутной производительности каждый адсорбер выдает за цикл меньший объем обогащенного кислородом газа. Следовательно, концентрация кислорода в нем повышается. С другой стороны, на заполнение адсорбера входящим потоком требуется некоторое время. Чем меньше длительность стадии, тем большее время адсорбер «простаивает», заполняясь входящим воздухом. Это приводит к снижению концентрации кислорода на выходе из адсорбера. Таким образом, по длительности стадии адсорбции должен существовать оптимум. Расчетное значение оптимальной длительности стадии адсорбции при данной производительности адсорбера составляет 0,5 с (см. рис. 8). Принимаем $t_{ад}$ равным 0,5 с, а с учетом времени запаздывания срабатывания современных клапанов, которое составляет 0,1 с, $t_{ад}$ принимаем равным 0,6 с. Концентрация кислорода на выходе из адсорбера при этом составляет 51,2 % об.

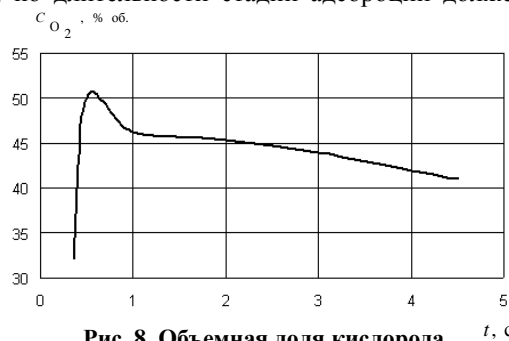


Рис. 8. Объемная доля кислорода в зависимости от продолжительности стадии адсорбции

Шаг 6. Осуществить сравнение величины остаточной концентрации азота после стадии десорбции $a_{N_2}^{ост}$ при времени десорбции $t_{des} = t_{ad}$ с максимальной концентрацией азота, достигнутой на стадии адсорбции $a_{N_2}^{max}$ (см. рис. 4, б). При выполнении условия $a_{N_2}^{ост} / a_{N_2}^{max} \leq \chi$ (χ – заданная наперед величина) принять, что адсорбент регенерирован. Время цикла $t_{ц}$ определить как $t_{ц} = t_{ad} + t_{des}$.

В рассматриваемом примере $a_{N_2}^{ост} / a_{N_2}^{max} = 1,8 \cdot 10^{-4} / 12 \cdot 10^{-4} < 0,2$, поэтому, принимаем, что адсорбент регенерирован, $t_{des} = t_{ad}$, и $t_{ц} = 1,2$ с.

Шаг 7. При выполнении условия $\alpha \geq \alpha_2$, перейти к шагу 8. В противном случае принять $\alpha = \alpha + \Delta\alpha$ и перейти к шагу 4.

Проверить: выходит ли текущее значение $\alpha = 1,2$ за пределы диапазона варьирования $\alpha = 1,6$. Поскольку значение 1,6 не превышено, вновь переходим к шагу 4, принимая $\alpha = 1,2 + 0,1 = 1,3$.

Шаг 8. Определить значение α , при котором концентрация кислорода на выходе из адсорбера максимальна и достигается минимум энергозатрат.

В результате проведенных расчетов получаем следующую таблицу значений концентрации кислорода на выходе из адсорбера при различных значениях коэффициента обратной промывки (табл. 4).

При выборе величины коэффициента обратной промывки на основе полученных данных необходимо руководствоваться не только величиной концентрации кислорода на выходе из адсорбера, но и величиной расхода исходной смеси $Q_{исх}$, так как она напрямую влияет на потребляемую мощность компрессора, а, соответственно, на продолжительность непрерывной работы портативной установки КЦА. Поскольку увеличение коэффициента обратной промывки позволяет добиться незначительного увеличения концентрации кислорода на выходе из адсорбера, из соображений сокращения энергозатрат, принимаем α равным минимальному значению 1,2.

Шаг 9. В случае выполнения условия $\Delta P < \Delta P_{доп}$, перейти к шагу 10. В противном случае принять $L = L - \Delta L$ и перейти к шагу 2.

В данном случае $0,014 \cdot 10^5 < 0,2 \cdot 10^5$ Па, поэтому переходим к шагу 10.

Шаг 10. В случае, если концентрация кислорода на выходе из адсорбера выше заданной, перейти к шагу 11. В противном случае необходимо либо изменить значения P_{ad} и P_{des} , либо перейти к использованию адсорбента с меньшим размером частиц, либо выбрать другой вид адсорбента и перейти к шагу 1.

Сравниваем значения расчетной и заданной концентрации кислорода на выходе из адсорбера. При требуемой концентрации $c_{O_2}^{тп} = 40$ % об., расчетная концентрация на выходе из адсорбера составила 46,2 %, то есть условие выполняется.

Шаг 11. В качестве рабочих параметров выбрать рассчитанные значения P_{ad} , P_{des} , L , D , $V_{раб}$, $Q_{исх}$, α , $t_{ц}$ и определить рабочий объем $V_{раб}$ адсорбера.

Определяем рабочий объем адсорбера $V_{раб}$, зная D и L . Он равен $2 \cdot 10^{-4}$ м³. В результате проведенных расчетов приняты следующие геометрические параметры: $L = 0,2$ м; $D = 0,035$ м. Режимные переменные: $P_{ad} = 1,5 \cdot 10^5$ Па; $P_{des} = 0,5 \cdot 10^5$ Па; $Q_{исх} = 5,6 \cdot 10^{-4}$ м³·с⁻¹; $\alpha = 1,2$; $t_{ц} = 1,2$ с.

**Расчетные значения концентрации кислорода на выходе из адсорбера
от коэффициента обратной промывки**

α	$Q_{исх}$, л/мин	w_0 , м/с	$\Delta P \cdot 10^5$, Па	$t_{ад}^{min}$, с	$t_{ад}$, с	t_{des} , с	$t_{ц}$, с	c_{O_2} , % об.
1,2	34	0,56	0,014	0,36	0,6	0,6	1,2	50,1
1,3	36	0,6	0,016	0,34	0,6	0,6	1,2	49,8
1,4	38	0,64	0,018	0,32	0,5	0,5	1	50,9
1,5	40	0,67	0,020	0,30	0,5	0,5	1	50,6
1,6	43	0,72	0,023	0,28	0,5	0,5	1	50,2

Выводы

Разработаны математическая модель динамики процессов адсорбции-десорбции и методика технологического расчета портативных установок по обогащению воздуха кислородом на основе технологии КЦА.

Анализ результатов проведенных исследований подтверждает вывод о том, что концентрация кислорода на выходе из адсорбера прямо пропорциональна длине слоя адсорбента и обратно пропорциональна диаметру его частиц (гранул). Значительного снижения размеров адсорберов можно добиться путем использования порошкообразного адсорбента с размером частиц 5...50 мкм. Однако наибольший эффект может быть достигнут при переходе к твердому монолитному адсорбенту. При этом для расчета портативной установки КЦА с монолитным адсорбентом может быть использована разработанная математическая модель, в которой вместо диаметра частиц гранулированного адсорбента используется эквивалентный диаметр частиц, рассчитанный по диаметру каналов в адсорбенте.

Список литературы

1. Кёпсель, К. Применение технологии короткоциклового адсорбции для получения азота и кислорода из воздуха / К. Кёпсель // Техн. газы. – 2001. – № 1. – С. 29–33.
2. Кёпсель, К. Разновидности установок для производства технического кислорода из воздуха с использованием короткоциклового адсорбции / К. Кёпсель // Техн. газы. – 2001. – № 4. – С. 33–37.
3. Кёпсель К. Основные направления совершенствования установок короткоциклового адсорбции для производства азота / К. Кёпсель // Техн. газы. – 2003. – № 1. – С. 37–42.
4. Пат. 6691702 США, МКИЗ B01D 128/202.26. Portable oxygen concentration system and method of using the same / Appel W.S., Winter D.P., Sward B.K., Sugano M., Salter E., Vixby J.A. ; заявитель и патентообладатель SeQual Technologies, Inc. (San Diego CA); Teijin Limited (Osaka, JP). – № 134868 ; заяв. 29.05.02 ; опубл. 17.02.04, Бюл. № 12. – 24 с.
5. Kopygorodsky, E.M. Mathematical modeling of ultra – rapid PSA : hereby submit this as part of the requirements for the degree Master of Science / E.M. Kopygorodsky. – MS, University of Cincinnati, Engineering : Chemical Engineering, 2001. – 112 p.

6. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
7. Громова, К.И. Установки безнагревной адсорбции / К.И. Громова // Хим. пром-ть за рубежом. – 1967. – № 7 (67). – С. 60–75.
8. Дубинин, М.М. Динамика адсорбции многокомпонентной смеси газов / М.М. Дубинин, М. Явич // Журн. приклад. химии. – 1936. – Т. 9, № 7. – С. 1191–1203.
9. Фролов, В.Ф. Динамика адсорбции многокомпонентной смеси / В.Ф. Фролов, Ю.С. Лезин // В кн. Кинетика и динамика физической адсорбции. – М. : Наука, 1973. – С. 264–271.
10. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. 9-е изд., испр. – М. : Химия, 1973. – 752 с.
11. Кулинченко, В.Р. Справочник по теплообменным расчетам / В.Р. Кулинченко. – Киев : Техника, 1990. – 165 с.
12. Дьяконов, В.В. Математические пакеты расширения MATLAB. : специальный справочник / В.В. Дьяконов, В.А. Круглов. – СПб. : Питер, 2001. – 480 с.
13. Salil, U. Limits for air separation by adsorption with LiX zeolite / U. Salil, R. Yang // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36. – P. 5358–5365.
14. Беккер, Б.И. Динамика короткоциклового проточной адсорбции / Б.И. Беккер, И.С. Торочешников, Ю.И. Шумяцкий // Теоретич. осн. химич. технол. – 1973. – Т. 7, № 3. – С. 359–364.
15. Динамика адсорбции паров воды в процессе безнагревного адсорбционного разделения воздуха. / Е.А. Устинов [и др.] // Журн. прикладной химии. – 1987. – Т. 60, № 1. – С. 74–78.
16. Акулов, А.К. Моделирование разделения бинарных газовых смесей методом адсорбции с колеблющимся давлением : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08 : защищена 22.02.96 : утв. 08.11.96 / Акулов Аркадий Клавдиевич. – СПб., 1996. – 304 с.

Mathematical Modeling of Air Oxygen Enrichment Process in Short-Cycle Adsorption Unit

E.I. Akulinin¹, D.S. Dvoretzky¹, S.I. Dvoretzky¹, A.A. Ermakov¹, S.I. Simanenkova²

*Department “Production equipment and Food Technologies”, TSTU (1);
Joint Stock Company “Corporation Roskhimzashchita” (2);
mail@roshimzashchita.ru*

Key words and phrases: air oxygen enrichment; calculation technique; computer modeling; portable unit; short-cycle adsorption; zeolite.

Abstract: Mathematical model of dynamics of air oxygen enrichment process implemented in the short-cycle adsorption unit is developed. The adequacy of model has been evaluated by comparing calculation and experimental values of oxygen concentration at the absorber outlet of short-cycle adsorption unit. Maximum discrepancy in the course of the whole cycle hasn't been higher than 15 %.

The results of computer modeling of combined processes of heat and mass transfer under air oxygen enrichment in the absorber of short-cycle adsorption unit are given. The correspondence of oxygen concentration at the absorber outlet and mode variables (cycle duration, back flushing coefficient) of short-cycle adsorption process as well as design parameters of the absorber (layer length and adsorbent particles diameter) are produced. Using mathematical model the technique of technological calculation of portable units of air oxygen enrichment on the basis of short-cycle adsorption is developed and recommendations on their designing are given.

Mathematische Modellierung des Prozesses der Anreicherung der Luft vom Sauerstoff in der Anlage der kurzzyklischen Adsorption

Zusammenfassung: Es ist das mathematische Modell der Dynamik des in der Anlage der kurzzyklischen Adsorption (KZA) verwirklichenden Prozesses der Anreicherung der Luft vom Sauerstoff entwickelt. Die Adäquatheit des Modells wurde durch die Vergleich der Rechen- und Experimentellkennwerte der Konzentration des Sauerstoffes am Ausgang aus dem Adsorber der KZA-Anlage eingeschätzt. Die maximalische Nichtanpassung während des Zyklus wurde nicht mehr als 15%.

Es werden die Ergebnisse der Computermodellierung der Gesamtprozessen des Wärme- und Masseaustausches bei der Anreicherung der Luft vom Sauerstoff im Adsorber der KZA-Anlage angeführt. Es sind die Abhängigkeiten der Konzentration des Sauerstoffes am Ausgang aus dem Adsorber von den Regimenvariablen (der Dauer des Zyklus, des Koeffizientes der Rückspülung) des KZA-Prozesses und auch von den konstruktiven Parametern des Adsorbers (der Schichtenlänge und des Durchmessers der Adsorbentteilchen) erhalten. Mit der Benutzung der mathematischen Modelle ist die Methodik der technologischen Berechnung der tragbaren Anlagen für die Anreicherung der Luft vom Sauerstoff auf Grund der KZA-Technologie erarbeitet. Es sind die Empfehlungen nach ihrer Projektierung angegeben.

Modélage mathématique du processus de l'enrichissement de l'air par l'oxygène dans une installation de l'absorption à court cycle

Résumé: Est élaboré le modèle mathématique de la dynamique du processus de l'enrichissement de l'air par l'oxygène réalisé dans une installation de l'absorption à court cycle (ACC). Le caractère adéquat du modèle était évalué par la correspondance des grandeurs de calcul et ceux d'expériment de la concentration de l'oxygène à la sortie de l'absorbeur de l'installation ACC. Le désaccord maximale au cours de tous le cycle n'augmentait pas 15%.

Sont cités les résultats du modélage informatique des processus communs de l'échange de masse et de chaleur lors de l'enrichissement de l'air par l'oxygène dans une installation ACC. Sont obtenues les dépendances de la concentration de l'oxygène à la sortie de l'absorbeur à partir des variantes de régime (durée du cycle, coefficient du lavage inverse) du processus ACC ainsi que les paramètres constructifs de l'absorbeur (longueur de la couche et diamètre des particules de l'absorbeur). Avec l'emploi du modèle mathématique est élaborée la méthode du calcul technologique des installations portatives de l'enrichissement de l'air par l'oxygène à la base de la technologie ACC et sont données les recommandations de leur conception.

Авторы: *Акулинин Евгений Игоревич* – аспирант кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии»; *Дворецкий Дмитрий Станиславович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии»; *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологическое оборудование и пищевые технологии»; *Ермаков Александр Анатольевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Симаненков Станислав Ильич* – заведующий лабораторией № 1, отдел химии и новых химических технологий ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов.

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия» ГОУ ВПО «ТГТУ».