

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 628.336.6

*Т. К. Петров**

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ РАСЧЕТА ВЕЛИЧИНЫ РАВНОВЕСНОЙ АДсорбЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

При анализе результатов численных расчетов процессов получения высокочистых газов, в частности, водорода, как правило, рассматривают влияние учета тепловых эффектов, условий массообмена, размерности модельного пространства на точность получаемых решений [1, 2]. Вопросы точности определения коэффициентов, входящих в уравнения модели или других используемых уравнений связи, в частности, уравнения состояния, исследуются существенно реже.

Целью данной работы является изучение влияния вида применяемого уравнения состояния на точность расчета давления адсорбции и, соответственно, точность расчета величины равновесной адсорбции $a^*(P_g, T_g)$, где P_g – давление адсорбции, Па, E_g – температура адсорбции, Па.

Используемые уравнения для описания состояния газов и смесей исходят из различных допущений. Газовая фаза может рассматриваться как идеальный или реальный газ. Уравнение состояния идеального газа имеет вид

$$P_g V_g = n_g R T_g, \quad n_g = m_g / M_g, \quad (1)$$

где V_g – объем газовой смеси, м³; n_g – количество газовой смеси, моль; m_g – масса газовой смеси, кг; M_g – молярная масса газовой смеси, кг/кмоль.

В моделях реальных газов предполагается, что частицы газа имеют внутреннюю структуру и протяженные размеры (частицы представляют собой эллипсоиды или сферы, соединенные упругими связями – например, двухатомные молекулы) [3].

В случае высоких давлений (более $5 \cdot 10^5$ Па) считается целесообразным применение полуэмпирического термического уравнения

* Работа выполнена под руководством доктора технических наук, доцента кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» ФГБОУ ВО «ТГТУ» Е. И. Акулинина.

состояния Ван-дер-Ваальса, в котором учитывается притяжение между молекулами:

$$\left(P_g + \frac{A_1 n_g^2}{V_g^{*2}} \right) (V_g^* - A_2 n_g) = n_g RT_g, \quad (2)$$

где поправка A_1 учитывает силы притяжения между молекулами; поправка A_2 – суммарный объем молекул газа.

Наряду с уравнением Ван-дер-Ваальса может быть использовано уравнение Дитеричи для описания реальных газов, в которых частицы имеют конечные размеры и взаимодействуют друг с другом. Уравнение Дитеричи имеет вид

$$P_g = \frac{n_g RT_g}{V_g - n_g A_2} \exp\left(-\frac{n_g A_1}{RT_g V_g}\right). \quad (3)$$

Считается, что уравнение Дитеричи описывает состояние газа в области давлений менее $5 \cdot 10^5$ Па лучше, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, а для областей высоких давлений непригодно [4].

Дальнейшие модификации уравнения (2) связаны с попытками улучшить точность описания поведения реальных газов, особенно в области двухфазных состояний. Например, предложено уравнение Редлиха–Квонга [5]:

$$P_g = \frac{n_g RT_g}{V_g - n_g A_2} - \frac{n_g^2 A_1}{T_g^{0.5} V_g (V_g + n_g A_2)}. \quad (4)$$

Анализ схем организации процессов адсорбционного разделения газов методом короткоциклового адсорбции (КЦА) и получения высокочистого водорода [6, 7] показал, что рабочие параметры процессов КЦА могут лежать в следующих пределах при разделении водородсодержащей газовой смеси: $T_g = [293 \dots 373]$; $P_g = [0,2 \dots 35] \cdot 10^5$ Па. Состав смеси может включать: CO_2 , CO , CH_4 , H_2 в концентрациях от десятых долей до десятков процентов.

Поскольку значение равновесной адсорбции a^* зависит от текущего P_g , точность расчета будем оценивать по величине максимального расхождения значений P_g , рассчитанных с использованием уравнений (1) – (4), по формуле

$$\Delta = (P^{\max} - P^{\min})/P^{\min} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где P^{\max} , P^{\min} – максимальное и минимальное значение давлений, рассчитанных по формулам (1) – (4) для T_g , концентрации компонента c_i .

Результаты расчетов приведены в табл. 1.

1. Результаты расчета давления водородсодержащей газовой смеси по различным уравнениям состояния

n_g , моль	T_g , К	c , об. %	P_g , Па, рассчитанное по уравнению состояния				Δ , %	
			(1)	(2)	(3)	(4)		
CO ₂								
35	293	50	1 903 367,5	1 897 068,2	1 905 169,8	1 898 045,3	0,43	
	373		2 423 058,3	2 423 058,3	2 425 358,4	2 418 826,0	0,27	
5	293		271 909,6	271 909,6	27 2167,1	271 149,3	0,38	
	373		346 151,2	346 151,2	346 479,8	345 547,1	0,27	
0,2	293		10 876,4	10 876,4	10 886,7	10 846,0	0,38	
	373		13 846,0	13 846,0	13 859,2	13 821,9	0,27	
CO								
35	293		20	761 347,0	760 966,0	761 609,6	761 253,7	0,08
	373	969 223,3		969 223,3	969 558,5	969 211,8	0,04	
5	293	108 763,9		108 763,9	108 801,4	108 750,5	0,05	
	373	138 460,5		138 460,5	138 508,4	138 458,8	0,04	
0,2	293	4350,6		4350,6	4352,1	5539,8	0,03	
	373	5538,4		5538,4	5540,3	4350,2	0,03	
CH ₄								
35	293	20		761 347,0	760 736,7	761 636,5	761 024,7	0,12
	373		969 223,3	969 223,3	969 592,8	969 016,2	0,06	
5	293		108 763,9	108 763,9	108 805,2	108 717,8	0,08	
	373		138 460,5	138 460,5	138 513,3	138 430,9	0,06	
0,2	293		4350,6	4350,6	4352,2	4348,7	0,08	
	373		5538,4	5538,4	5540,5	5537,2	0,06	
H ₂								
35	293		100	3 806 735,0	3 805 125,4	3 811 210,9	3 809 282,9	0,16
	373	4 846 116,5		4 846 116,5	4 851 828,8	4 849 588,1	0,12	
5	293	543 819,3		543 819,3	544 458,7	544 183,3	0,12	
	373	692 302,4		692 302,4	693 118,4	692 798,3	0,12	
0,2	293	21 752,8		21 752,8	21 778,3	21 767,3	0,16	
	373	27 692,1		27 692,1	27 724,7	27 711,9	0,07	
	373	1384,6		1384,6	1384,7	1384,7	0,01	

может быть использовано при описании адсорбции CO, для подавляющего большинства случаев использования CH₄, некоторых режимов для H₂ (табл. 1). Описание адсорбции CO₂ при заданных требованиях к чистоте водорода требует использования уравнения Ван-дер-Ваальса или Редлиха–Квонга.

Список литературы

1. To the problem of forming the equation system for pressure swing adsorption mathematical model. Chemical Product and Process Modeling / O. Golubyatnikov, E. Akulinin, S. Dvoretzky, D. Dvoretzky. – 2021.
2. Computational fluid dynamics modeling in a fixed adsorbent layer during separation of gas mixtures / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky // Journal of Physics: Conference Series. VI International Scientific and Practical Conference “Virtual Simulation, Prototyping and Industrial Design 2019, VSPID-2019”. – 2020. – P. 012004.
3. Белоконь, Н. И. Основные принципы термодинамики / Н. И. Белоконь. – М. : Недра, 1968. – 110 с
4. Сивухин, Д. В. Общий курс физики : в 2-х т. / Д. В. Сивухин. – 3-е изд., испр. и доп. – М. : Наука, 1990. – 592 с.
5. Redlich, O. On the three-parameter representation of the equation of state / O. Redlich // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1975. – V. 14, No. 3. – P. 257 – 260.
6. Современные подходы к разработке гибких короткоцикловых адсорбционных установок для разделения водородсодержащих газовых смесей / С. И. Дворецкий, Д. С. Дворецкий, Е. И. Акулинин и др. // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58, № 6. – С. 703 – 726.
7. Новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования циклических адсорбционных процессов и установок разделения многокомпонентных газовых смесей / С. И. Дворецкий, Д. С. Дворецкий, И. А. Авцинов, Е. И. Акулинин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2024. – Т. 30, № 3. – С. 364 – 387.

Кафедра «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» ФГБОУ ВО «ТГТУ»