

Колпаков Михаил Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ КСЕНОНА НА
ПРОМЫШЛЕННЫХ СОРБЕНТАХ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ КСЕНОНОСОДЕРЖАЩЕЙ СМЕСИ НА
ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ**

Специальность 05 04 03 Машины, аппараты и процессы холодильной и
криогенной техники, системы кондиционирования
и жизнеобеспечения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Работа выполнена в Московском государственном техническом
университете им Н Э Баумана

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент
Савинов Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты доктор технических наук, профессор
Борзенко Евгений Иванович

кандидат технических наук, доцент
Никифоров Юрий Валентинович

Ведущая организация ОАО «НПО Гелиймаш»

Защита диссертации состоится «17» окт 2007 г в 19 час 30 мин
на заседании диссертационного совета Д212 141 16 при Московском
государственном техническом университете им Н Э Баумана по адресу
107005, Москва, Лефортовская набережная, д 1, корпус факультета
«Энергомашиностроение»

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им Н Э Баумана

Автореферат диссертации разослан «17» сентября 2007 г

Желающие присутствовать на защите должны заблаговременно известить
Совет письмами заинтересованных организаций на имя председателя
Совета

Ученый секретарь
диссертационного Совета Д212 141 16
кандидат технических наук



Глухов С Д

Общая характеристика работы

Актуальность темы В настоящее время активно внедряется ряд технологий, потребляющих значительное количество ксенона высокой чистоты. Мировое производство чистого ксенона составляет около 9 млн литров в год, из них около 2,6 млн литров приходится на Россию и страны СНГ, что явно недостаточно для удовлетворения растущего спроса. Основным сырьем для получения ксенона сегодня является криптоно-ксеноновая смесь, получаемая на крупных воздухоразделительных установках (ВРУ). При создании крупных кислородных и азотных производств по экономическим соображениям часть установок ВРУ не оснащалась узлами концентрирования тяжелых инертных газов. В середине девяностых годов были проведены расчетные и экспериментальные исследования по распределению криптона и ксенона в аппаратах ВРУ, в том числе и ВРУ, не оснащенных узлами первичного концентрирования криптона. На основании этих исследований был сделан вывод о возможности извлечения ксенона из потока «грязного» кислорода, выводящего взрывоопасные примеси с целью обеспечения требований по взрывобезопасности ВРУ, с концентрацией по ксенону 50–100 ppm.

Цель работы Разработка и создание технологии производства ксеноносодержащей смеси из потока «грязного» кислорода, выводящего взрывоопасные примеси из ВРУ, не оснащенных узлами первичного концентрирования криптона (ПКК), создание промышленной установки и оптимизация ее технологических параметров.

Основные задачи

- 1 Исследование сорбции ксенона из смеси с кислородом при температуре ниже тройной точки ксенона на различных типах промышленных сорбентов, при различных зернениях сорбента, температурах, расходах и входных концентрациях ксенона.
- 2 Создание методики расчета коэффициента диффузии по выходной кривой процесса адсорбции.
- 3 Определение зависимости времени защитного действия слоя сорбента по ксенону от технологических параметров.
- 4 Определение закона распределения результатов измерения низких концентраций ксенона в газовых смесях.
- 5 Разработка технологии получения ксеноносодержащей смеси на ВРУ и создание промышленной установки для получения азотно-ксеноновой смеси на ВРУ, не имеющих в своем составе узлов ПКК.
- 6 Сравнение выходных характеристик адсорбера, полученных при испытаниях в промышленных условиях, с расчетными, полученными из предложенных аналитических зависимостей.
- 7 Определение условий взрывобезопасной работы промышленного адсорбера при низких температурах.

Научная новизна работы

- Проведено исследование сорбции ксенона при температурах 95–140 К и получены данные по сорбции ксенона на различных типах сорбентов, при различных зернениях, температурах, расходах и входных концентрациях
- Получена зависимость расчета времени защитного действия адсорбционного слоя по ксенону от параметров технологического процесса, необходимая при проектировании промышленных адсорберов
- Предложен метод расчета коэффициента диффузии с применением аналитического выражения для выходной кривой, что позволило повысить точность обработки результатов эксперимента

Практическая значимость работы В результате исследований получены зависимости, на основании которых спроектирован адсорбер для извлечения ксенона и выпущена партия установок X-0,06. На протяжении десяти лет на этих установках производится около 250 м³/год ксенона в виде азотно-ксеноновой смеси (ТУ 2114-00-002-09364-99), что составляет около 10 % от объема получаемого ксенона в России и странах СНГ и порядка 3 % от объема его мирового производства.

Внедрение результатов работы Установка X-0,06 внедрена в производственный процесс извлечения ксенона на предприятиях ОАО «Куйбышев Азот», г. Тольятти, ОАО «Новомосковск Азот», г. Новомосковск, ОАО «Щекино Азот», г. Щекино, ОАО «Mittal steel – Temirtau», г. Темиртау (Казахстан), АО «Азот», г. Северодонецк (Украина), Запорожский металлургический комбинат, г. Запорожье (Украина), металлургический комбинат «Mittal steel-Galati», г. Галац (Румыния).

Достоверность полученных данных обеспечивалась применением аттестованных измерительных средств в лаборатории, аттестованной Госстандартом России ФГУ «Владимирский ЦСМ» Муромский филиал, Свидетельство №107 и аттестованной методики измерения ФР 1 31 2005 01932.

Апробация работы Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались в МГТУ им. Н.Э. Баумана, на научных семинарах фирм ООО «Хром» и ООО «Айсблик», специализирующихся на выпуске инертных газов, на XXII международном конгрессе по холоду (август 2007 г. в Пекине, Китай).

Личный вклад автора заключается в проведении теоретических и экспериментальных исследований, в разработке и исследовании экспериментальной адсорбционной установки для извлечения ксенона.

Публикации По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 патента России, Украины и Казахстана.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и приложений. Содержит стр. основного текста, 32 рисунка, 19 таблиц и приложение на 42 стр. Список литературы содержит 202 наименования.

Содержание работы

Во введении показана актуальность работы в условиях значительного превышения спроса ксенона над его предложением из-за отсутствия достаточной сырьевой базы. Определена цель и сформулированы задачи исследования.

В первой главе приведен обзор различных методов, применяемых при производстве криптона и ксенона, основными из которых являются ректификация и адсорбция.

В пятидесятые годы НИИКИМАСом прорабатывалась технология получения криптоно-ксеноновой смеси адсорбционным методом, и был сделан вывод о ее неконкурентоспособности перед ректификационным способом. Однако, при решении задачи извлечения из кислорода только ксенона, адсорбционный метод в сравнении с ректификацией дает ряд существенных преимуществ, а именно:

- низкие капитальные затраты,
- низкие затраты энергоносителей,
- простота обслуживания и, соответственно, отсутствие специализированного персонала на основном по времени этапе нанесения ксенона.

В связи с этим, по технико-экономическим соображениям для дальнейших исследований и разработок технологии извлечения ксенона из кислорода был выбран адсорбционный метод.

Во второй главе рассмотрены основные вопросы динамики адсорбции газов на неподвижных слоях сорбента, которые позволяют обоснованно поставить эксперимент по динамике адсорбционного обогащения ксенона из «грязного» кислорода, отбираемого из ВРУ.

В качестве решения общей задачи динамики адсорбции было выбрано решение Жуховицкого, Забежинского и Тихонова (Ж-З-Т) для внешнEDIффузионной кинетики и постоянном коэффициенте внешней диффузии β вдоль всей длины работающего слоя для линейной изотермы.

Это решение представлено в виде следующей зависимости:

$$\sqrt{t} = \sqrt{\Gamma x / \alpha_p} - b \sqrt{\Gamma / \beta} \quad (1)$$

где b – функция обратная функции $\operatorname{erf}(z)$, при $z = 1 - C / (0,54 C_0)$,

t – время, с,

$\Gamma = \alpha_p t_0 54 / X$ – коэффициент Генри,

x – длина слоя сорбента, м,

α_p – линейная скорость газа в рабочих условиях, отнесенная к полному сечению адсорбера, м/с,

β – кинетический коэффициент, 1/с.

Зависимость коэффициента β от внешних параметров была выбрана в виде

$$\beta \sim \alpha_p^n d_{\text{зер}}^{-m} \quad (2)$$

где $d_{\text{зер}}$ - размер зерна, м

В третьей главе приведены экспериментальные данные по сорбции ксенона из кислород-ксеноновой смеси при различных типах сорбента, зерниях сорбента, температурах, расходах и входных концентрациях ксенона

Лабораторные эксперименты проводились на стенде Стенд (рис 1) позволяет термостатировать испытываемые образцы при температурах 95–145 К с использованием жидких хладагентов (азота или аргона), находящихся под давлением

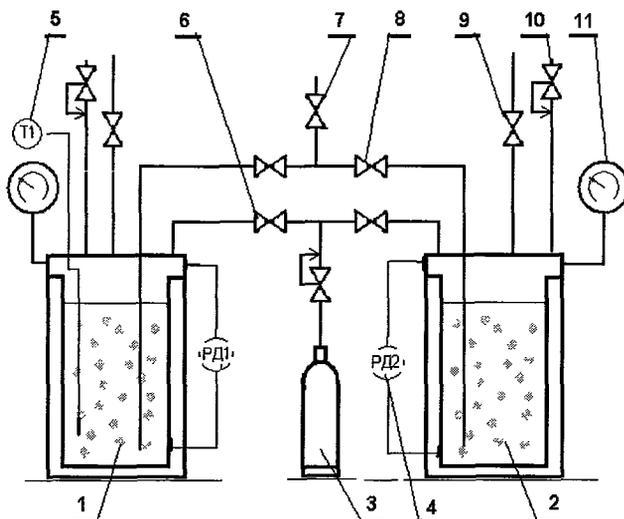


Рис. 1 Схема стенда системы термостатирования

- 1 - рабочий криостат, 2 - вспомогательный криостат,
- 3 - баллон с газообразным хладагентом (азот, аргон),
- 4 - преобразователь давления «Сапфир-22МТ»,
- 5 - термометр сопротивления, 6 - вентиль, 7 - заправочный вентиль,
- 8 - вентиль для подачи-выдачи жидкого хладагента,
- 9 - регулировочный вентиль, 10 - предохранительный клапан,
- 11 - образцовый манометр,

Эксперименты проводились на смеси, состав которой указан в табл 1

Таблица 1
Составы экспериментальной смеси и «грязного» кислорода из ВРУ

п/п	Компонент	Экспериментальная смесь, об. %	Средний состав «грязного» кислорода, об. %
1	Ксенон	0,001 0,05	0,003 0,03
2	Криптон (не более)	0,0001	0,02 0,05
3	Метан (не более)	0,0001	0,04-0,1
4	Этан (не более)	0,0001	0,002-0,005
5	Азот (не более)	0,0001	0,01
6	Кислород	остальное	остальное

Метрологическое обеспечение эксперимента позволило достигнуть относительные погрешности измеряемых величин, приведенных в таблице 2

Таблица 2
Относительная погрешность при косвенных измерениях

Относительная погрешность расчетов, %			
Расход смеси	Скорость	Коеф Генри	Время
2,94	4,87	6,90	12,33

Для проверки закона распределения (требование ГОСТ 8 207-76) результатов измерения концентраций был выбран критерий χ^2 Пирсона

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(E_i - M_i)^2}{M_i} \quad (3)$$

где E_i – экспериментальные значения частот,

M_i – значения частот в том же столбце, соответствующее выбранной модели,

m – число столбцов гистограммы

В качестве моделей законов распределения был выбран класс экспоненциальных распределений с показателем $\alpha = 2$ (нормальное распределение) и $\alpha = 0,5$

$$p(x) = A \exp \left[-\frac{(|x - X_0|)^\alpha}{b} \right] \quad (4)$$

Критерий χ^2 Пирсона для нормального закона распределения получился равным 59,21, а для модели с $\alpha = 0,5$ $\chi^2 = 0,75$ Таким образом, распределение погрешности измерения низких концентраций ксенона в газовых смесях наиболее близко к экспоненциальному закону с показателем степени, равным 0,5

Исходными данными для обработки экспериментальных значений служат

- 1 - массив с данными времени и соответствующий ему массив с данными по измеренной концентрации,
- 2 - предположение о линейности изотермы сорбции при низких концентрациях сорбируемого вещества (ксенона) в среде кислорода. Решение для линейной изотермы представленное в виде уравнения Ж-З-Т (1)

В качестве модели для обработки экспериментальных данных выходной кривой выбрана следующая функция

$$C/C_0 = 0,5(1 + \operatorname{erf}(a(t - t_{0,5}))) \quad (5)$$

где a – эмпирический коэффициент, определяемый при обработке экспериментальных данных, $1/c$,

$t_{0,5}$ – время, при котором выходная концентрация достигает значения $0,5C_0$, с

Принятое уравнение (5) для описания выходной кривой удовлетворительно отображает результаты экспериментов (рис 2). Эксперименты проводились при следующих параметрах: зернение сорбента $d_{\text{зеп}} = 0,25 - 0,315$ мм, $T = 105$ К, расход $V_n = 30$ нл/час, диаметр адсорбера $0,01$ м, длина адсорбера $0,1$ м, давление на входе $P = 0,12$ МПа, смесь «кислород-ксенон» при $C_{\text{Xe}} = 50$ ppm

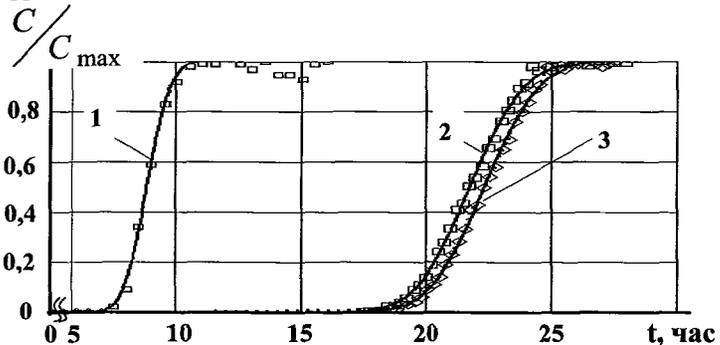


Рис 2 Расчетные и экспериментальные зависимости времени выхода от концентрации

1 - активная окись алюминия, 2 - цеолит, 3 - силикагель

Коэффициент β вычисляется на ЭВМ с использованием математического пакета, позволяющего работать с неявно заданными функциями по формуле

$$\beta = \Gamma b^2 / (\sqrt{t_{0,54}} - \sqrt{t})^2 \quad (6)$$

На рис 3 приведена зависимость β от C/C_0 при параметрах проведенных экспериментов. Получено, что β имеет примерно постоянную величину в пределах проскоковых концентраций $(C/C_0)_{\text{Xe}} = 0 - 0,5$

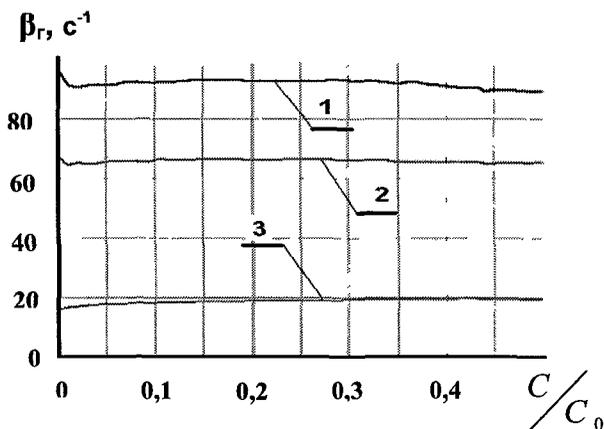


Рис 3 Зависимость коэффициента внешней диффузии, рассчитанная прямым методом по аналитическому выражению выходной кривой 1-силикагель, 2- цеолит, 3- активная окись алюминия

Для сравнения была проведена обработка выходных кривых широко распространенным графическим методом по уравнению Ж-З-Т

В таблице 3 сведены значения коэффициента внешней диффузии для обоих вариантов расчета в случае экспериментов с тремя типами сорбентов. Расхождения объясняются тем, что графическая методика менее защищена от случайностей эксперимента, неустойчива к объему выборки и, как следствие, дает значительную погрешность. Но ее преимущество состоит в минимальных трудозатратах при адекватном отображении динамики процесса. Поэтому, в зависимости от целей постановки того или иного эксперимента выбирался и способ расчета коэффициента диффузии.

Таблица 3

Значения коэффициента внешней диффузии в зависимости от методов расчета на различных типах сорбентов

Тип сорбента	Коэффициент внешней диффузии, с^{-1}		Расхождение методов расчета, %
	Аналитический метод	Графический метод	
Al_2O_3	18,9	21,2	12,2
KCM	66,2	60,6	8,4
NaX	92,1	89,7	2,6

Для выбора оптимального сорбента были проведены опыты на 4-х типах промышленных сорбентов в одинаковых условиях.

Эффективность сорбентов оценивалась по их емкости на единицу объема сорбента. Испытанные образцы заняли следующие места в порядке возрастания адсорбционной емкости: активная окись алюминия, цеолит

NaX, силикагель КСМ и уголь СКТ-4А Выходные кривые на различных типах сорбентов при температуре 105 К, расходе смеси 30 нл/час, диаметре слоя сорбента 0,01 м, длине 0,1 м, давлении 0,12 МПа приведены на рис 4

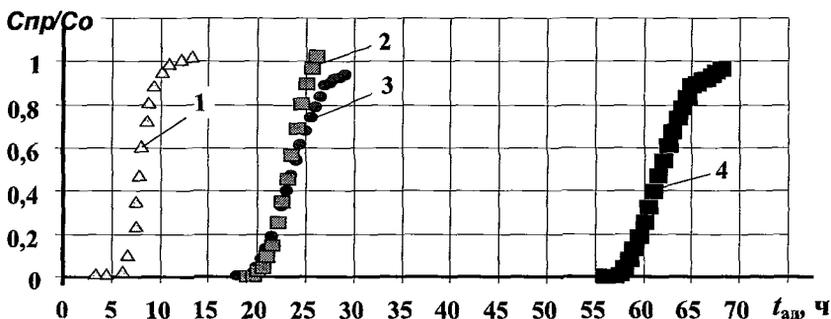


Рис 4 Выходные кривые на различных типах сорбентов
1 - активная окись алюминия, 2 - цеолит NaX,
3 - силикагель КСМ, 4 - уголь СКТ-4А

Поскольку применение угля вызывает обоснованные опасения с точки зрения взрывоопасности при его использовании в кислородной среде, для дальнейших исследований был выбран силикагель марки КСМг

В случае появления на рынке сорбентов с характеристиками по удельной поверхности, превышающими силикагель, и одновременно безопасными при работе в кислородной среде, их применение будет предпочтительным

Результаты, полученные в опытах на силикагеле, показывают, что общий коэффициент диффузии β_0 обратно пропорционален диаметру зерна

$$\beta_0 = 6,175 / d_{\text{экв}} \quad (7)$$

Экспериментальные данные и результаты расчета по зависимости (7) представлена на рис 5

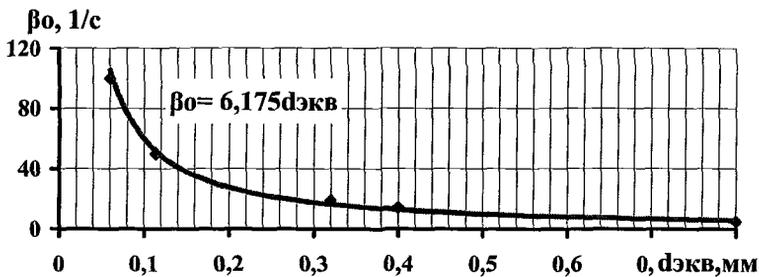


Рис 5 Влияние размера зерна $d_{\text{экв}}$ на β_0

Аппроксимирующие выражения полученных данных для основных параметров динамики адсорбции ксенона из смесей с кислородом при переменной температуре приведены ниже

Для коэффициента Генри

$$\Gamma = -63530 \ln T + 328700 \quad (8)$$

Для статической адсорбционной емкости в динамических условиях

$$a_{ст} = -13,56 \ln T + 68,72 \quad (9)$$

Для динамической адсорбционной емкости (при проскоке $C/C_0 = 0,1$)

$$a_{дин} = -11,938 \ln T + 60,25 \quad (10)$$

Экспериментальные данные и зависимости (8–10) представлены на рис. 6. В экспериментах получено, что содержание ксенона в исходной смеси не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на время защитного действия адсорбера, определяемого из условия $C/C_0 = 0,1$. В опытах начальное содержание ксенона в кислороде варьировалось в пределах 30–300 ppm, что соответствует диапазону концентраций ксенона в «грязном» кислороде, отбираемом из ВРУ в адсорбер.

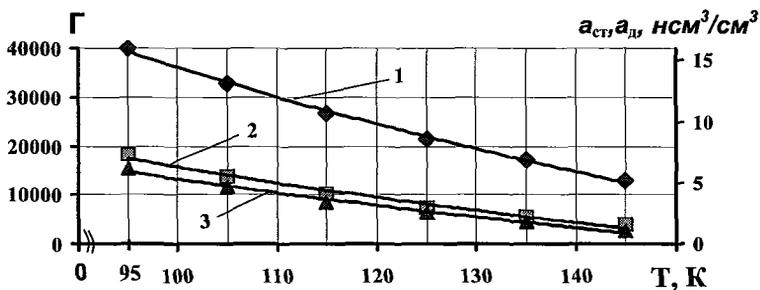


Рис. 6 Влияние температуры на коэффициент Генри и емкость КСМГ
1 – Г; 2 – а_{ст}; 3 – а_{дин}

На рис. 7 представлены результаты этих опытов, проведенных на силикагеле КСМГ при температуре $T = 105$ К, длине слоя $l_{сл} = 0,1$ м, линейной скорости нанесения в рабочих условиях $\alpha_p = 0,038$ м/с и давлении 0,12 МПа.

Значения линейных скоростей в опытах лежали в диапазоне от 0,01 до 0,04 м/с, что соответствует области критериев Рейнольдса от $Re = 2,5$ при $d_{зеп} = 0,15$ мм до $Re = 61$ при $d_{зеп} = 1,5$ мм. На рис. 8 приведены зависимости β_0 от линейной скорости α_p для 4 типов зёрнения $d_{зеп}$ соответственно равен 0,15, 0,285, 0,6, 1,0.

Спр/Со

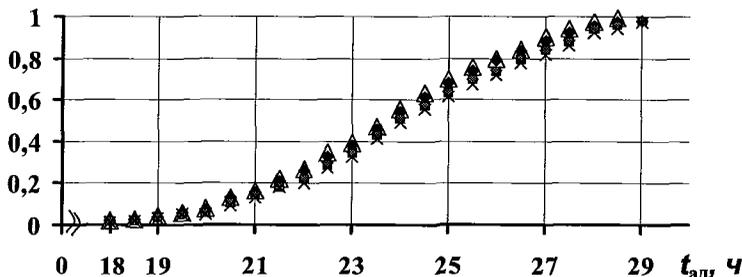


Рис 7 Выходные кривые на КСМг при $C = \text{var}$

Δ - $C_0 = 30$ ppm Xe, \blacklozenge - $C_0 = 50$ ppm Xe,

\blacksquare - $C_0 = 100$ ppm Xe, \times - $C_0 = 300$ ppm Xe,

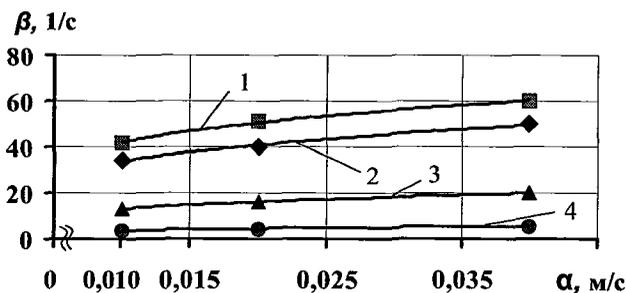


Рис 8 Влияние α_p на β_0

$$1 - \beta \sim \alpha^{0,26}, 2 - \beta \sim \alpha^{0,28}, 3 - \beta \sim \alpha^{0,31}, 4 - \beta \sim \alpha^{0,33},$$

Показатель степени «n» в уравнении (2) плавно изменялся от минимального значения 0,26 для зерна $d_{\text{зер}} = 0,15$ мм до максимального значения 0,31 для зерна $d_{\text{зер}} = 1$ мм. В общем виде зависимость показателя «n» от величины эквивалентного зерна силикагеля аппроксимируется выражением

$$n = 0,025 \ln(d_{\text{экв}}) + 0,333 \quad (11)$$

Зависимость β_0 от изменения линейной скорости α_p через слой сорбента и независимость β_0 от начальной концентрации C_0 свидетельствует о том, что влияние внешнедиффузионной кинетики является определяющим

При определении относительного свободного объема за геометрию зерна была принята сферическая и цилиндрическая формы. Полученные выражения для расчета для различных типов засыпки в зависимости от размера зерна и диаметра адсорбера представлены в таблице 4.

Таблица 4

Расчет относительного свободного объема в зависимости от формы зерна и типа засыпки

Форма зерна	Тип засыпки	Выражение для расчета относительного свободного объема, ϵ
Сфера	Плотная	$0,302 + 0,187 \frac{d}{D_a} - 0,129 \frac{d^2}{D_a^2}$
	Неплотная	$0,395 + 0,162 \frac{d}{D_a} - 0,224 \frac{d^2}{D_a^2}$
Цилиндр	Плотная	$0,093 + 0,243 \frac{d}{D_a} - 0,336 \frac{d^2}{D_a^2}$
	Неплотная	$1 - \frac{\pi}{4} \left(1 - \frac{d}{D_a}\right)$

В реальности хаотичность засыпки приводит к тому, что доля свободного объема выше, чем в случае упорядоченной засыпки. С практической точки зрения имеет значение плотность засыпки – т.е. насколько близко реальная доля свободного объема приближается к расчетной. Общеизвестно, что качество засыпки оказывает значительное влияние на характеристики адсорбера и при пересчете экспериментальных данных на промышленные типы сорбентов необходимо учитывать изменение геометрии зерна, а при изготовлении адсорбера принять меры для упорядочивания засыпки и отдавать предпочтение цилиндрической форме зерна.

Результаты проведенных экспериментов аппроксимировались выражением следующего вида

$$t = \left(\sqrt{\frac{\Gamma^* x}{\alpha_p}} - b \sqrt{\frac{\Gamma}{\beta_o (\alpha_p / 0,038)^n}} \right)^2 \quad (12)$$

Уравнение действительно для следующего диапазона параметров

$C_0 = 10 - 500$ ppm Xe, $\alpha_p = 0,01 - 0,04$ м/с, $T = 95 - 150$ К, $d_{зеп} = 0,1 - 4$ мм

В четвертой главе приводится описание установки X-0,06, исходными данными для расчета которой послужили результаты проведенных экспериментов. Принципиальная схема установки приведена на рис. 9.

Основные характеристики адсорбера установки X-0,06

Диаметр адсорбера – 0,6 м, высота слоя сорбента – 5 м, количество засыпаемого силикагеля – 1,2 тонны, рабочая температура – 105 К, рабочее

давление – 0,12 МПа, время защитного действия – 90 суток, расход потока грязного кислорода – 50 нм³/час

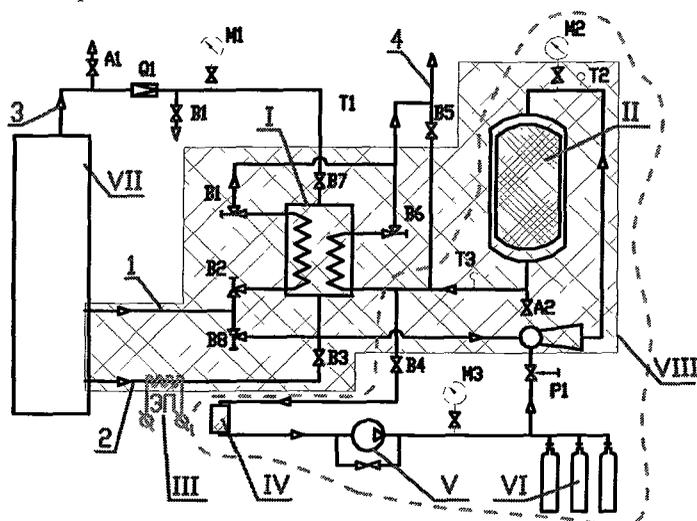


Рис 9 Принципиальная схема установки X-0,06

I - теплообменник, II - адсорбер ксенона, III - электронагреватель, IV - водяной подогреватель, V - мембранный компрессор, VI - наполнительная рампа, VII - ВРУ, VIII - циркуляционный контур, 1 - холодный азот, 2 - теплый азот, 3 - грязный кислород из ВРУ, 4 - сброс в атмосферу

Для обеспечения высокотемпературной регенерации сорбента была применена специальная экрановакуумная изоляция

Технологический цикл работы адсорбера состоит из следующих последовательных этапов

- нанесение - наиболее длительный этап занимает 80–90 суток,
- замещение - производится замена кислорода азотом процесс прекращается после падения концентрации кислорода до 0,1 %, время замещения составляет 3 до 6 часов,
- разделение - к адсорберу подстыковывается транспортный модуль (рис 10), который обеспечивает работу последующих этапов, выполняется хроматермографическое разделение адсорбированной в циркуляционном контуре смеси с отбором азотно-ксеноновой смеси в производционные баллоны (циркуляционный контур включает в себя мембранный компрессор производительностью 8 м³/час и узел эжекции, позволяющий увеличить расход циркуляционного потока до 45 м³/час, что приводит к шестикратному сокращению продолжительности этапа),

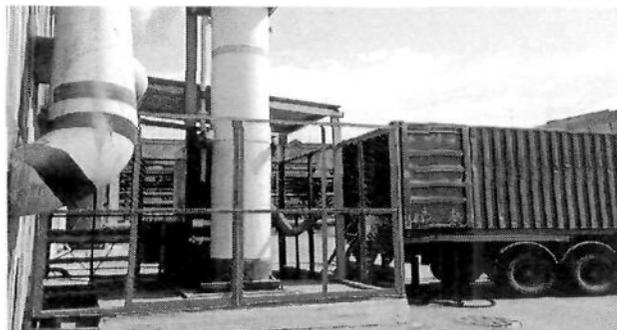


Рис. 10. Стыковка транспортного модуля с установкой

- вытеснение - отключается циркуляционный контур и происходит вытеснение ксенона азотом с закачкой производственной азотно-ксеноновой смеси в баллоны; этап заканчивается при снижении содержания ксенона в выходящем газе до значений ниже 0,8 %; продолжительность этого этапа составляет 5...7 часов.

После завершения перечисленных выше этапов проводится регенерация адсорбера с расходом до 300 м³/час. Нагрев до 180 °С занимает двое суток и ещё семь часов занимает охлаждение насадки холодным азотом.

Таким образом, технологический цикл скачки укладывается в рабочую неделю с понедельника по пятницу, позволяя в субботу и воскресенье доставить модуль к следующему объекту. Обогащённая по ксенону до 10...35 % азотно-ксеноновая смесь, собранная на объектах, доставляется на предприятие для последующей её переработки с получением чистого ксенона.

На этапе нанесения, концентрация метана в кислородной среде на сорбенте обычно далека от предельных значений нижнего предела распространения пламени в кислороде. Тем не менее, на основании расчетов нами были ужесточены требования на содержание метана в кислороде. В техническую документацию на установку X-0,06 переработки «грязного» кислорода было внесено дополнительное ограничение по содержанию метана в «грязном» кислороде, подаваемом в адсорбер, величиной 0,5 % против существующих 1,2 % метана.

В ходе проведения экспериментов на промышленной установке ставилась задача получения выходных кривых для определения времени защитного действия адсорбера, коэффициента Генри, коэффициента общей диффузии, а так же сравнение полученных данных с результатами расчётов по зависимости (12).

На рис. 11 представлена одна из типичных выходных кривых этапа нанесения промышленного адсорбера в графической форме в координатах уравнения Ж-З-Т: « $b - \sqrt{t}$ » (параметры опыта: $T_{\text{адс}} = 105,3 \text{ К}$; $\alpha_p = 0,0154 \text{ м/с}$; $P_{\text{адс}} = 0,12 \text{ МПа}$).

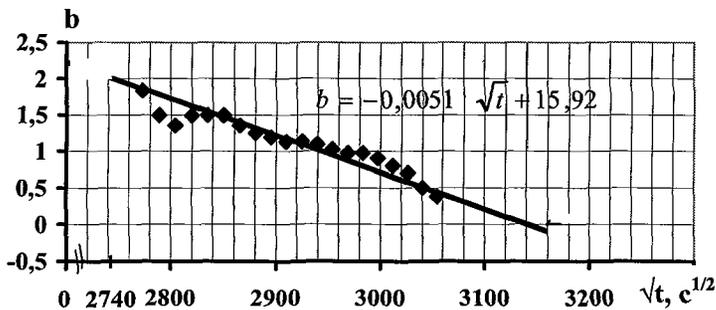


Рис 11 Выходная кривая нанесения на промышленном адсорбере

Результаты расчета по уравнению (12), а также экспериментальные данные, полученные из опытов, сведены в таблицу 5. Опыты проводились на 2-х промышленных объектах.

В ходе промышленных испытаний варьировались следующие параметры:

- температура адсорбции ($T_{адс}$) от 102,3 до 119,4 К,
- линейная скорость газа через полное сечение адсорбера, отнесенная к рабочим условиям α_p , в диапазоне от 0,015 до 0,025 м/с,
- содержание ксенона в «грязном» кислороде на входе в адсорбер (C_0) в диапазоне от 32 до 307 ppm Xe.

Средние отклонения расчетных значений от опытных величин для 15 режимов, представленных в таблице 5, составили:

- для параметра $t_{пр}$ (продолжительность работы адсорбера до проскока $C/C_0 = 0,1$) от -9,5 % до +7,5 %,
- для коэффициента Генри диапазон отклонений составил от -4,4 до +7,3 %,
- для β_0 (коэффициент общей диффузии) диапазон отклонений составил от -23,4 % до +33,3 %.

Хорошее совпадение результатов промышленных испытаний с экспериментальными данными свидетельствует о правомерности принятого ранее допущения о том, что побочные компоненты, количество которых в «грязном кислороде» было выше, чем в исходной смеси (см. табл. 1), не оказывают существенного влияния на характеристики адсорбционного процесса в промышленном адсорбере.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о возможности практического применения предложенной в настоящей работе расчетной методики, при проектировании промышленных адсорбционных установок.

Текст диссертации дополнен четырьмя приложениями.

В приложении 1 приведена методика обработки результатов экспериментов и расчета коэффициента внешней диффузии

В приложении 2 приведены данные по работе установки X-0,06 при переработке потока «грязного» кислорода с установок КАр-30 и КтК-35 на одном из металлургических комбинатов

В приложении 3 приведены данные по работе установки X-0,06 при переработке потока «грязного» кислорода с установок типа КАр-15

В приложении 4 приведены данные по выходному составу газа из установки X-0,06 в режиме ее аварийной остановки

Выводы

- 1 Проведены экспериментальные исследования динамики адсорбции ксенона из смеси ксенона с кислородом на различных типах промышленных сорбентов. В качестве оптимального сорбента выбран отечественный гранулированный силикагель марки КСМг
- 2 Предложена методика расчета коэффициента внешнего массообмена с применением аналитической функции, описывающей характер выходной кривой, которая повышает точность расчетов
- 3 Исследовано влияние внешних параметров на скорость протекания адсорбционного процесса насыщения сорбента ксеноном. Получены зависимости коэффициента массообмена от величины зренения, линейной скорости и температуры газового потока. Показано, что начальная концентрация ксенона в диапазоне значений от 10 до 500 ppm Xe не оказывает значительного влияния на величину общего коэффициента массообмена. Установлено, что скорость процесса массообмена при низкотемпературной адсорбции ксенона из кислорода лимитируется внешней диффузией
- 4 На основании проведенных исследований получены зависимости, позволяющие рассчитать основные характеристики процесса массообмена при адсорбционном обогащении ксенона из кислорода: время защитного действия, коэффициент общей диффузии и коэффициент Генри
- 5 Определено, что распределение погрешности измерения низких концентраций ксенона в газовых смесях подчиняется экспоненциальному закону с показателем степени, равным 0,5
- 6 Разработана технология адсорбционного получения ксенона из «грязного» кислорода, отбираемого из ВРУ по условиям взрывобезопасности, и создана промышленная установка X-0,06
- 7 Получены данные по времени защитного действия, коэффициенту общей диффузии и коэффициенту Генри при испытании адсорбера промышленной установки X-0,06. Сравнение полученных данных с результатами расчетов по предложенным зависимостям показало их хорошее соответствие
- 8 На основании проведенных расчетов были ужесточены требования на содержание метана в «грязном» кислороде. В техническую документацию

на установку X-0,06 было внесено ограничение на предельное содержания метана в исходной смеси, подаваемой в адсорбер, величиной 0,5% против существующих 1,2 %

Публикации по теме диссертации

- 1 Промышленная установка извлечения ксенона из хвостовых потоков ВРУ / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Химическое и нефтегазовое машиностроение – 2004 – №10 – С 14 – 16
- 2 Автоматизированная система хроматографического анализа при промышленной переработке криптоно-ксеноновой смеси / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Химическое и нефтегазовое машиностроение – 2004 – №11 – С 15 – 17
- 3 Адсорбционная низкотемпературная очистка ксенона от примесей гексафторэтана / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Химическое и нефтегазовое машиностроение – 2005 – №8 – С 24 – 26
- 4 Адсорбционная низкотемпературная очистка ксенона от примесей тетрафторметана / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Холодильная техника – 2005 – №10 – С 24 – 27
- 5 Исследование процесса адсорбционного нанесения на промышленной установке извлечения ксенона из потоков ВРУ / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Химическое и нефтегазовое машиностроение – 2007 – №6 – С 21 – 23
- 6 Исследование процесса адсорбционного нанесения на экспериментальном стенде применительно к технологии низкотемпературного извлечения ксенона из хвостовых потоков ВРУ / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Химическое и нефтегазовое машиностроение – 2007 – №8 – С 35 – 38.
- 7 Пат 2129904 РФ, МКИ F25 J3/04 Способ получения ксенонового концентрата на воздухоразделительной установке / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Б И – 1998 – №7
- 8 Пат 43466 Украина, МКИ F25 J3/04 Способ одержания ксенонового концентрату / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Б И – 2001 – №11
- 9 Пат 12352 Казахстан, МКИ F25 J3/04 Способ получения ксенонового концентрата / А М Архаров, М Ю Савинов, М Ю Колпаков, и др // Б И – 2002 – №7
- 10 Study of process of adsorptive bringing on commercial plant of extraction of xenon from streams of ASP / A Arkharov, M Savinov, M Kolpakov at all // IIR International Congress of Refrigeration, - Beijing (P R China), 2007 – P 124–129

Подписано к печати 12 09 07 Заказ № 618
Объем 1,0 печ л Тираж 100 экз
Типография МГТУ им Н Э Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская ул , д 5
263-62-01