

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ЦЕОЛИТАМИ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В.Г.Колобродов, Л.В.Карнацевич, М.А. Хажмурадов

Национальный Научный центр "Харьковский физико-технический институт"

Проведено дослідження адсорбції пар води з потоку біогазу (газова суміш метану і діоксида вуглецю) в динамічному режимі. Вимірювання виконані для ряду синтетичних і природних цеолітів при температурі 20°C на рівні висушування газу до вологості біля 1000 ppm. Вивчено вплив на величину динамічної адсорбції пар води таких характеристик процесу, як спосіб попередньої регенерації адсорбенту, тип адсорбенту, довжина шару адсорбенту, швидкість потоку газу через адсорбер. Вивчено вплив на процеси динамічної адсорбції пар води виду газу-носія (біогаз, повітря). Показано, що найкращими динамічними характеристиками адсорбції пар води при умовах проведення експериментів володіє синтетичний гранульований цеоліт без зв'язуючого типу NaA(до) виробництва інституту НІОХІМ.

Проведены исследования адсорбции паров воды из потока биогаза (газовая смесь метана и диоксида углерода) в динамическом режиме. Измерения выполнены для ряда синтетических и природных цеолитов при температуре 20°C на уровне осушки газа до влажности около 1000 ppm. Изучено влияние на величину динамической адсорбции паров воды таких характеристик процесса, как способ предварительной регенерации адсорбента, тип адсорбента, длина слоя адсорбента, скорость потока газа через адсорбер. Изучено влияние на процессы динамической адсорбции паров воды вида газа-носителя (биогаз, воздух). Показано, что наилучшими динамическими характеристиками адсорбции паров воды при условиях проведения экспериментов обладает синтетический гранулированный цеолит без связующего типа NaA(к) производства института НИОХИМ.

The researches of water vapour adsorption from a flow of biogas (gas mix of methane and carbon dioxide) in a dynamic mode are carried out. The measurements are executed for a number of synthetic and natural zeolites at temperature 20°C at a level of drying of gas down to humidity about 1000 ppm. The influence on value of dynamic adsorption of water vapour of such characteristics of process, as a way of preliminary regeneration of adsorbent, the adsorbent type, a length of a layer of adsorbent, a speed of a flow of gas through absorber is investigated. The influence on processes of dynamic adsorption of water vapour of a kind of the gas-carrier (biogas, air) is investigated. It is shown, that the best dynamic characteristics of adsorption of water vapour under conditions of realization of experiments has synthetic granulate zeolit without a binding of type NaA(к) of production of institute (НИОХИМ)

Введение

Как было показано в предыдущей статье¹ (далее статья I) для целей осушки технологических газов (в частности, биогаза) очень удобным является метод адсорбционной осушки с использованием украинских синтетических цеолитов производства НИОХИМ (г. Харьков). В I были описаны экспериментальные измерения полной статической влагоемкости различных марок цеолитов; показано влияние на их влагоемкость способа и условий регенерации.

Адсорбция паров воды цеолитами может обеспечить необходимую степень осушки технологических газов. Она позволяет получать точку росы осушенного газа ниже – 25 °С. Однако такая осушка производится, как правило, в динамическом режиме, т.е. при пропускании потока газа через заполненную адсорбентом емкость. Динамическая адсорбционная осушка газов имеет свои особенности по сравнению со статической осушкой. Исследованию некоторых динамических процессов глубокой осушки газов цеолитами и посвящена настоящая работа. Следует отметить, что большая часть экспериментов касалась осушки биогаза (смеси метана и диоксида углерода). Поэтому постановка экспериментов имела некото-

рые особенности, связанные с использованием именно биогаза, хотя основные выводы и рекомендации имеют общий характер для всех осушаемых газов.

В исходном биогазе в зависимости от источника его происхождения относительная влажность может колебаться от 50 % (для свалочного газа) до 100 % (для газа, полученного при анаэробном сбраживании жидких, т.е. разбавленных водой органических отходов). В связи с тем, что в биогазе содержится от 30 до 50 % диоксида углерода возможные давления и температуры биогаза в процессе его осушки ограничены в соответствии с фазовой диаграммой равновесия системы CH₄ – CO₂ [1]. При превышении давления газа выше давления его конденсации в твердую фазу при данной температуре или при понижении температуры газа ниже температуры выпадения твердой фазы при данном давлении она может блокировать трубопроводы, вентили и другие элементы газовых коммуникаций. Как следует из диаграммы равновесия системы CH₄ – CO₂, при комнатной температуре характерный уровень давления газа, при котором начинается выпадение твердой фазы, составляет 12...14 МПа. Таким образом, можно сжимать биогаз с целью предварительной осушки путем выделения капельной влаги до таких, достаточно высоких давлений. Однако применение мето-

¹ *Статья «Адсорбция паров воды различными цеолитами» Колобродова В.Г., Кулько В.Б., Карнацевича Л.В. и др. публикуется выше в этом же номере ВАНТ.*

да компримирования газа до высоких давлений осложняет конструкцию установки, требует дополнительного компрессионного оборудования, увеличивает его металлоемкость и, в целом является, по нашему мнению, неперспективным. Предварительное компримирование биогаза до давления около 0,5 МПа не вызывает существенного усложнения оборудования, но позволяет уменьшить абсолютную влажность биогаза примерно в 5 раз, переводя воду в капельное состояние. Капельную влагу можно задерживать микропористым фильтром на первой ступени очистки от влаги, снизив тем самым нагрузку на вторую адсорбционную ступень более глубокой очистки от паров воды. Снижение температуры биогаза для предварительной конденсации влаги ограничено условиями выпадения диоксида углерода.

Эффективность осушки газа зависит от теплоты адсорбции паров воды в порах цеолита, скорости потока газа, длины влагопоглощающего слоя цеолита, температуры цеолита, влагоемкости цеолита, степени его регенерации, состава осушаемого газа, степени заполнения адсорбционного пространства, скорости диффузии молекул воды с поверхности цеолита в поры и т.д. Практически все эти величины взаимосвязаны, поэтому изменение одной из них вызывает изменение другой. Так, например, понижение температуры цеолита, с одной стороны, увеличивает теплоту адсорбции, а с другой стороны, уменьшает коэффициент диффузии молекул воды в цеолите. Сложная зависимость между факторами, определяющими эффективность динамической адсорбционной осушки газов, затрудняет расчет влагопоглотителей для конкретных технологических устройств. Поэтому при расчетах влагопоглотителей для осушки газов необходимо иметь данные о величинах динамической адсорбции паров воды на цеолитах.

1. Экспериментальный измерительный стенд

Для изучения динамической адсорбции паров воды из биогаза при различных условиях был создан

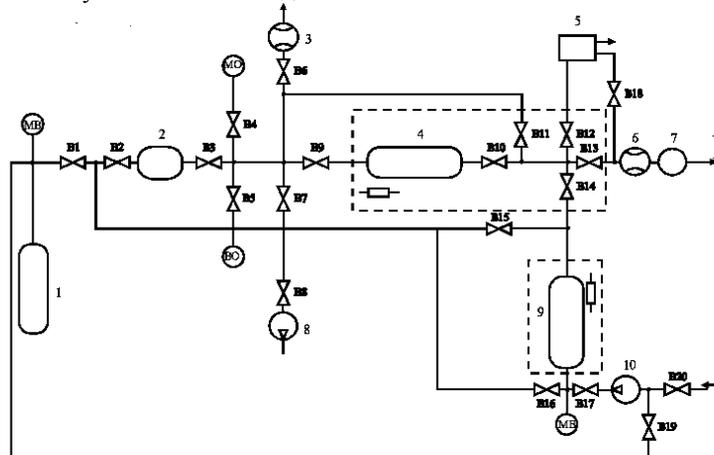


Рис. 1. Принципиальная схема стенда для изучения динамической адсорбции паров воды из биогаза: 1 – емкость с биогазом; 2 – увлажнитель; 3 – ротаметр; 4 – влагопоглотитель; 5 – гигрометр; 6 – ротаметр; 7 – газовый счетчик; 8 – форвакуумный насос; 9 – осушительная колонка; 10 – компрессор; B1 – B20 вентили; MB – мановакуумметры; BO – вакуумметр образцовый; MO – манометр образцовый

лабораторный стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Основными элементами стенда являются: влагопоглотитель, система создания и измерения газового потока, система регенерации, гигрометр, система охлаждения влагопоглотителя до низких температур.

Влагопоглотитель имеет цилиндрическую форму и изготовлен из нержавеющей стали. На стенде можно было использовать 4 сменных влагопоглотителя различных размеров: диаметром 30 мм и длиной 200 и 400 мм, а также диаметром 70 мм и длиной также 200 и 400 мм. Внутрь влагопоглотителей диаметром 70 мм введены спиральные трубки, через которые могут пропускаться холодные пары азота, что позволяет понижать температуру влагопоглотителя до 0°C. Влагопоглотитель подсоединяется к газовым коммуникациям через конусные уплотнения типа металл – металл, допускающими прогрев без нарушения герметичности до 400°C. Адсорбент, заполняющий влагопоглотитель, может заменяться в процессе исследований. На обоих концах влагопоглотителя установлены съемные фильтры из пористой меди для предотвращения выноса частиц адсорбента в газовые коммуникации.

Система создания и измерения газового потока позволяла определить величину потока и количество пропущенного газа, а также изменять его влажность. Ее составными элементами являются: емкость с биогазом, увлажнитель, компрессор, образцовый манометр, вакуумметры, ротаметр, газовый счетчик и вентили. Емкость с биогазом представляет собой сосуд низкого давления (до 0,25 МПа) объемом 200 л. Увлажнитель представляет собой стеклянную емкость с дистиллированной водой, через которую пропускается исследуемый газ. Увлажнитель находится в термостате и его температура может изменяться от комнатной до 0°C. Таким образом, можно изменять и определять влажность биогаза, поступающего во влагопоглотитель. С помощью компрессора можно поддерживать постоянный уровень давления газа, поступающего во влагопоглотитель, в процессе уменьшения давления биогаза в емкости.

Образцовый манометр на входе во влагопоглотитель имеет класс точности 0,15 (максимальное измеряемое давление 2,5 кгс/см²). Использовались ротаметр типа РМ-II и газовый счетчик ГСБ-400.

Система регенерации позволяла удалять воду из насыщенного влагопоглотителя, а также влагу, адсорбированную в трубопроводах и вентилях прогреваемой части стенда. В эту систему входят: форвакуумный насос 2НВР-5ДМ с азотной ловушкой, вакуумметр ВО, съемная электрическая печь, температуру которой можно регулировать в пределах от 20 до 400°С, вольтметр В7-21А, осушительная колонка, мановакуумметр, компрессор УК-1М, вентили.

Прогреваемая часть стенда выделена на рис. 1 пунктирной линией. Все элементы прогреваемой части изготовлены из нержавеющей стали, имеют сварные или паянные серебряным припоем соединения, штуцерные конусные уплотнения типа металл – металл. Вентили в этой части стенда имеют мембранную конструкцию и допускают прогрев до 400°С. Температура прогреваемой части стенда при включенной печи измеряется с помощью термопар медь – константан, расположенных на наружной части влагопоглотителя. Осушительная колонка служит для получения потока сухого воздуха, служащего для подготовки стенда к работе и регенерации влагопоглотителя при одном из режимов регенерации. Осушительная колонка представляет собой емкость, заполненную цеолитом СаА(к) в количестве 2 кг, которая обеспечивает осушку газа до 100 ppm.

Для измерения влажности биогаза, прошедшего через влагопоглотитель, использовался высокочувствительный кулонометрический гигрометр «Байкал-3М». Прибор позволяет измерять влажность газа в пределах 0...1000 ppm. Верхний предел измерений в 1000 ppm соответствует приблизительно относительной влажности в 4,5% при температуре 20°С и давлении 0,1 МПа. Чувствительность гигрометра в диапазоне 0...100 ppm составляет 0,1 ppm, а в диапазоне 100...1000 ppm – 1 ppm. Для уменьшения фонового значения влажности в гигрометре перед началом измерений все газовые коммуникации гигрометра продувались сухим воздухом через осушительную колонку.

Система охлаждения влагопоглотителя состоит из спиральной трубки внутри влагопоглотителя и переносного сосуда Дьюара с нагревателем внутри. Понижение температуры влагопоглотителя достигается путем продува холодных паров азота и регулируется величиной их потока из сосуда Дьюара. Измерения температуры осуществлялись с помощью термопары медь – константан.

2. Методика проведения экспериментов

При исследованиях эксперименты поглощения влаги цеолитами в динамическом режиме на стенде рис. 1 ставились следующим образом: изучаемый цеолит загружался во влагопоглотитель, который устанавливался на стенд, подсоединялся к системе газовых коммуникаций и подвергался регенерации. Регенерация цеолита производилась путем нагрева прогреваемой части стенда электрической печью до температуры 350°С с одновременным вакуумирова-

нием при помощи форвакуумного насоса. Эта процедура занимала примерно 2 ч. О завершении регенерации цеолита можно было судить по прекращению изменений показаний вакуумметра ВО. Использовался и другой режим регенерации цеолита путем нагрева влагопоглотителя до 350°С с одновременным противоточным продувом влагопоглотителя сухим воздухом при помощи компрессора через осушительную колонку. Регенерация производилась также 2 ч. Величина потока воздуха и его давление составляли соответственно 1 л/мин и 0,11 МПа. Были проведены эксперименты и при неполной регенерации цеолита при нагреве его только до 200°С с одновременным вакуумированием. При проведении этих экспериментов использовался биогаз с содержанием 60% CH₄ и 40% CO₂. Этот газ приготавливался искусственно объемным методом из природного метана чистотой 97% и пищевого диоксида углерода чистотой 99,9%. Биогаз подавался на увлажнитель, где приобретал влажность, заданную программой эксперимента. Эта влажность определялась температурой увлажнителя в термостате, которая могла изменяться от 20 до 0°С. Данные об абсолютной влажности газа насыщенными парами воды при давлении 0,1 МПа даны в статье 1.

Устанавливая определенную температуру термостата, мы получаем заданную влажность биогаза. При использованных величинах потоков биогаза (до 4 л/мин) отклонение истинной влажности биогаза от влажности, определяемой таким способом, составляло не более 2%, что проверялось зеркальным гигрометром. Описанная процедура увлажнения исходного биогаза позволяла изменять его влажность от 4,84 до 17,20 г/м³, что соответствует интервалу относительной влажности при 20°С от 28 до 100%. Схема стенда предусматривала также возможность подачи газа на влагопоглотитель, минуя увлажнитель, т.е. через вентили В1 и В7 при закрытых вентилях В2 и В3. После увлажнения поток биогаза пропускаться через влагопоглотитель. Затем дозированный поток биогаза направлялся для анализа на гигрометр «Байкал-3М», а основной поток биогаза выпускался в атмосферу через ротаметр и газовый счетчик. Давление газа во влагопоглотителе и величина газового потока через него могли регулироваться с помощью вентиля В1, В9, В10 и В11 и измеряться с помощью образцового манометра, ротаметра и газового счетчика.

3. Результаты экспериментов

В статье 1 было установлено, что из всех исследованных цеолитов максимальной статической адсорбционной емкостью при парциальных давлениях паров воды 1,3...2,6 кПа обладает цеолит NaX(к). Поэтому исследования динамической адсорбции паров воды проводились в основном на этом цеолите.

Прежде всего была изучена динамическая емкость этого цеолита в зависимости от условий его регенерации. На рис. 2 представлены кривые зависимости логарифма абсолютной влажности потока биогаза (С), измеряемой гигрометром на выходе влагопоглотителя, от количества пропущенного через поглотитель биогаза (Q). Рост влажности в газе

на выходе влагопоглотителя начинается после насыщения слоя цеолита влагой. Положение этой точки по Q определяет значение динамической влагоемкости цеолита. Количество цеолита NaX(k), загруженного во влагопоглотитель длиной 200 мм, составляло 72,4 г. Скорость потока биогаза была равна 0,11 м/с. Исходная влажность биогаза составляла 12,1 г/м³ (или 15100 ppm) (пунктирная линия на рис. 2). Кривая 1 соответствует регенерации при нагреве до 200°C при давлении 1 Па, кривая 2 – при продувке сухим воздухом в 100 ppm при давлении 0,1 МПа и величине потока воздуха 1 л/мин, кривая 3 – при прогреве до 350°C и под давлением 1 Па. Видно, что динамическая влагоемкость цеолита существенно зависит от способа его регенерации. Для регенерации с форвакуумной откачкой при температуре 350°C она в наших условиях составляет (при концентрации паров воды ~ 25 ppm) примерно 0,050 г/г, для 200°C – 0,017 г/г, а для регенерации продувкой сухим воздухом – 0,025 г/г. Т.е. в результате десорбции паров воды сухим воздухом реализуется 50% полной динамической емкости цеолита NaX(k) по воде при влажности осушаемого биогаза 25 ppm, а при нагреве до 200°C всего 30%. При увеличении влажности осушаемого газа до 1000 ppm это соотношение составляет соответственно ~ 60 и 40%. Это является довольно важным фактором для практического применения, так как во многих схемах осушительных установок регенерация влагопоглотителей, находящихся в режиме десорбции происходит частью осушенного газа, отбираемого с влагопоглотителя, находящегося в режиме адсорбции. Некоторое уменьшение влажности, измеряемое гигрометром, в начале продува биогаза объясняется тем, что осушительная колонка обеспечивает несколько худшие фоновые условия по влажности на стенде, чем сам влагопоглотитель.

Второй цикл исследований с цеолитом NaX(k) был связан с изучением влияния на динамическую влагоемкость адсорбента скорости потока биогаза через влагопоглотитель. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости $C(Q)$ для двух разных скоростей потока биогаза (V) 1...0,06 и 2...0,11 м/с. Регенерация цеолита проводилась при 350°C под откачкой. Остальные параметры эксперимента не отличались от указанных выше. Как видно, существенного отличия в динамической влагоемкости цеолита NaX(k) при этих скоростях не обнаружено. В области низких (10...30 ppm) и высоких (300...1000 ppm) влажностей биогаза кривые 1 и 2 полностью совпадают, а при влажности выходящего биогаза 30...300 ppm наблюдается отличие до 10%. Причем динамическая влагоемкость цеолита NaX(k) при скоростях газа 0,06 м/с меньше, чем при 0,11 м/с.

Было изучено влияния вида газа – носителя на динамическую влагоемкость цеолита NaX(k). Результаты измерений для воздуха и биогаза с одинаковой исходной влажностью 12,1 г/м³ в виде зависимости C от Q изображены на рис. 4.

Регенерация проводилась при $T=350^\circ\text{C}$ и $P=1$ Па, скорость газа во влагопоглотителе составляла 59

0,11 м/с. На начальном участке, при влажности C , ppm

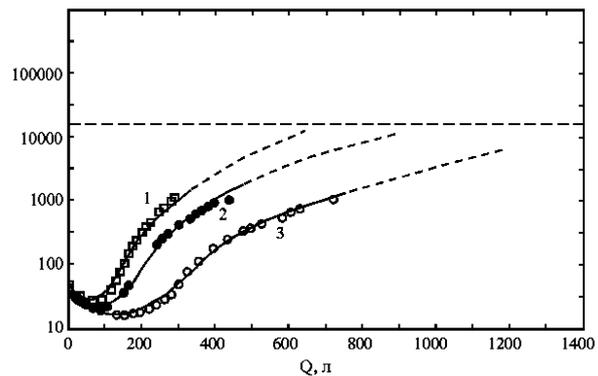


Рис. 2. Зависимость концентрации паров воды в осушенном биогазе от его количества, пропущенного через влагопоглотитель при различных режимах регенерации цеолита NaX(k): кривая 1 – $P=1$ Па; $T=200^\circ\text{C}$, кривая 2 – продувка сухим воздухом; $T=350^\circ\text{C}$; кривая 3 – $P=1$ Па, $T=350^\circ\text{C}$. Температура эксперимента – 20°C; скорость потока биогаза 0,11 м/с; длина слоя адсорбента – 200 мм. Пунктирная прямая – начальная влажность биогаза

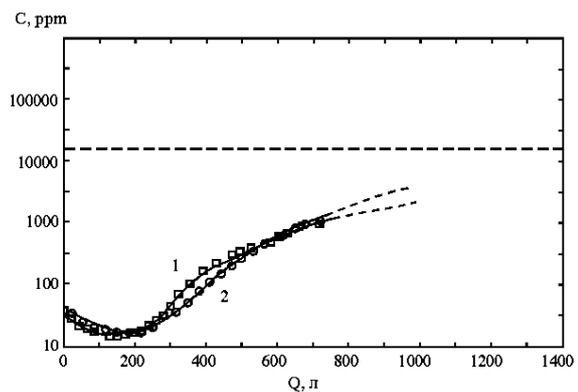


Рис. 3. Зависимость концентрации паров воды в осушенном биогазе от его количества, пропущенного через влагопоглотитель при различных скоростях потока через влагопоглотитель: кривая 1 – $V = 0,06$ м/с; кривая 2 – $V = 0,11$ м/с. Цеолит NaX(k); температура эксперимента 20°C; длина слоя адсорбента 200 мм; регенерация при прогреве до 350°C под откачкой. Пунктирная прямая – начальная влажность биогаза

осушаемого газа до 30 ppm, кривые полностью совпадают. При дальнейшем повышении влажности выходящего из влагопоглотителя газа наблюдается отличие в зависимости динамической влагоемкости цеолита NaX(k) от количества осушенного газа для различных газов-носителей. Для воздуха она примерно на 10...15% меньше, чем для биогаза. Это, по нашему мнению, вызвано следующими факторами.

В начальный период влагопоглотителя происходит адсорбция компонент газа-носителя по всей его длине. Затем в процессе осушения газа происходит вытеснительная десорбция, при которой молекулы воды вытесняют ранее адсорбированные молекулы компонент газа-носителя. Выделившаяся в начальный период теплота адсорбции компонент газа-но-

сителя рассеивается в цеолите, и в дальнейшем температура цеолита определяется разностью температур, ppm

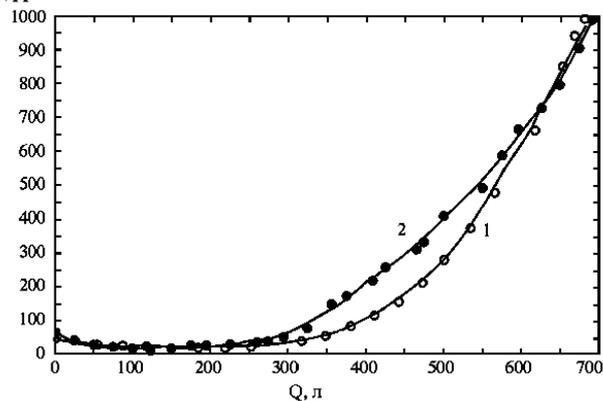


Рис. 4. Зависимость концентрации паров воды в осушенном газе от его количества, пропущенного через влагопоглотитель: кривая 1 – биогаз; кривая 2 – воздух. Цеолит NaX(к); температура эксперимента 20°C; длина слоя адсорбента 200 мм; регенерация при прогреве до 350°C под откачкой. Пунктирная прямая – начальная влажность биогаза

лот адсорбции воды и газа-носителя. Для биогаза главная дополнительная адсорбируемая, а затем десорбируемая компонента – диоксид углерода, а для воздуха – азот. Теплоты адсорбции воды, диоксида углерода и азота на цеолите NaX составляют соответственно 20 ккал/моль, 10 ккал/моль и 4,5 ккал/моль [2]. В процессе работы влагопоглотителя при поглощении паров воды из воздуха выделяется примерно 15,5 ккал/моль тепла, а из биогаза – 10 ккал/моль, что приводит к более высокой температуре работы цеолита при осушке воздуха и соответственно меньшей влагоемкости.

Исследование зависимости динамической влагоемкости цеолита от длины влагопоглотителя отображено на рис. 5. Регенерация проводилась при $T=350^\circ\text{C}$, $P=1$ Па, скорость газа 0,11 м/с. Видно, что увеличение длины влагопоглотителя в 2 раза приводит к увеличению примерно в 2 раза количества осушенного до одинаковой влажности биогаза. Кроме этого наблюдается более глубокая осушка до 10 ppm. Т.е. увеличение длины влагопоглотителя не изменяет динамическую влагоемкость цеолита в области высоких концентраций паров воды (300...1000 ppm) примерно на 30% увеличивает ее при концентрациях 20...30 ppm и обеспечивает более глубокую очистку газа.

В I было высказано предположение, что обладающий максимальной влагоемкостью при парциальных давлениях 1,3...2,6 кПа цеолит NaX(к) может не иметь преимущества в области малых парциальных давлений 13...0,13 Па. При таких давлениях возможно преимущество более микропористого цеолита. Это предположение было проверено в настоящей работе. На рис. 6 приведены зависимости концентрации паров воды в осушенном биогазе от количества пропущенного газа для различных цеолитов. В экспериментах использовался влагопоглотитель длиной 2 м, регенерация проводилась 2 ч при

температуре 350°C и давлении 1 Па, скорость газа во влагопоглотителе была равна 0,11 м/с.

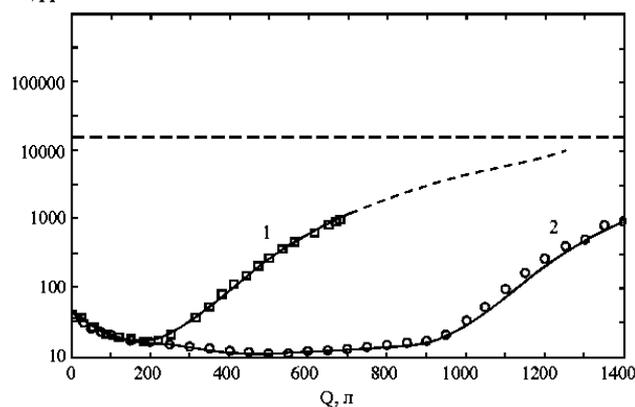


Рис. 5. Зависимость концентрации паров воды в осушенном биогазе от его количества, пропущенного через влагопоглотитель различной длины: кривая 1 – 0,2 м; кривая 2 – 0,4 м. Цеолит NaX(к); температура эксперимента 20°C; регенерация при прогреве до 350°C под откачкой. Пунктирная прямая – начальная влажность биогаза

Используемые цеолиты имеют следующие диаметры входных окон в поры: KA – 3 Å, клиноптилолит – 3 Å, NaX(к) – 9 Å, CaA(к) – 5 Å и NaA(к) – 4 Å. Видно, что в условиях нашего эксперимента наибольшей динамической влагоемкостью обладает цеолит NaA(к). Она примерно в 2...2,5 раза выше, чем у цеолита NaX(к) и CaA(к) и примерно в 6 раз превышает влагоемкость цеолита KA и клиноптилолита.

4. Обсуждение результатов

При адсорбции молекул воды цеолитами происходят следующие процессы: молекула подлетает к грануле цеолита, садится на ее поверхность и диффундирует в поры внутри гранулы. Таким образом, скорость процесса адсорбции зависит от быстроты транспортировки молекул к адсорбенту (внешняя диффузия), коэффициента аккомодации молекул на поверхности адсорбента, площади этой поверхности и скорости диффузии молекул в поры (внутренняя диффузия).

При изучении адсорбции воды на цеолитах в статическом режиме величина адсорбции будет зависеть от значений теплот адсорбции адсорбируемых газов, величины адсорбционного объема адсорбента, температуры адсорбента (т.е. коэффициента аккомодации молекул воды), концентрации молекул воды в газовой фазе. Величины коэффициентов диффузии в этом случае не играют роли. Соотношение между внутренней и внешней диффузией будет только определять время установления адсорбционного равновесия.

Для величины адсорбционной влагоемкости цеолита в динамическом режиме соотношение коэффициентов внутренней и внешней диффузии имеет определяющее значение. Если скорость внешней диффузии значительно меньше скорости внутренней диффузии, то динамическая и статическая влагоемко-

сти будут одинаковыми. Скорость перемещения адсорбционного фронта будет пропорциональна скорости потока газа. Динамическая влагоемкость адсор-

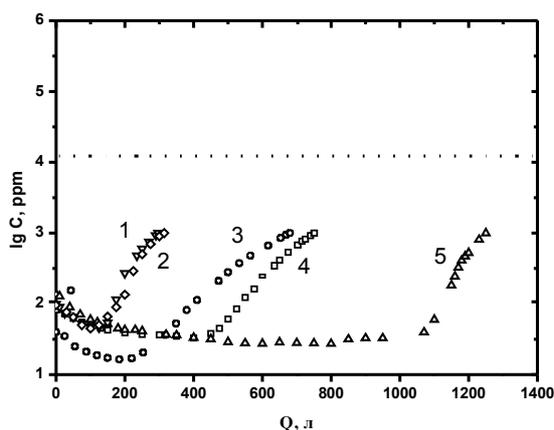


Рис. 6. Зависимость концентрации паров воды в осушенном биогазе от его количества, пропущенного через влагопоглотитель, заполненный различными цеолитами: 1 — КА; 2 — клиноптилолит; 3 — NaX(к); 4 — СаА(к); 5 — NaA(к). Длина слоя адсорбента — 200 мм; температура эксперимента 20°C; регенерация при прогреве до 350°C под откачкой. Пунктирная прямая — начальная влажность биогаза

бента, как функция исходной концентрации воды в газе, будет определяться изотермой адсорбции воды на данном цеолите. К сожалению, данных о статической равновесной адсорбции воды в широком интервале парциальных давлений паров воды (исходных влажностей газов) для исследованных нами цеолитов сейчас не имеется. Однако, зная, что распределения адсорбционного пространства по теплотам адсорбции для изученных цеолитов, безусловно, различны, вполне можно предполагать, что в описанном случае динамическая влагоемкость цеолитов будет зависеть и от типа цеолита, и от степени необходимой влажности осушенного газа. Поэтому не удивительно, что при парциальных давлениях паров воды 100...200 Па динамическая влагоемкость цеолитов NaA(к) и СаА(к) оказалась выше, чем у цеолита NaX(к), наиболее влагоемкого при парциальном давлении 1,2...2,3 кПа в статическом режиме.

Более сложные процессы происходят в том случае, когда скорость внутренней диффузии существенно меньше скорости внешней диффузии. Процесс движения газовой смеси в адсорбере (влагопоглотителе) можно условно разделить на три стадии [3]. На первой стадии адсорбции происходит формирование фронта распределения концентрации, который обычно имеет S-образную форму. На второй стадии начинается перемещение этого фронта по длине адсорбера. На третьей стадии, когда передняя часть фронта достигает конца адсорбера, начинается проскок поглощаемых молекул. Начало проскока определяет динамическую влагоемкость адсорбента. Очевидно, что в этом случае величина динамической адсорбции зависит от большего числа параметров: типа адсорбента (т.е. теплот адсорбции молекул воды и величины адсорбционного объема

адсорбента), геометрического расположения адсорбента относительно потока газа, температуры адсорбента, концентрации паров воды в газовой фазе, скорости потока газа, величин внутренней и внешней диффузии поглощаемых молекул воды. Другими словами, в этом случае существенную роль играет кинетика адсорбционных процессов, т.е. для каждого цеолита при прочих равных условиях определяющим фактором будет соотношение между внутренней и внешней диффузией молекул воды. Для очень узкопористых цеолитов (КА, клиноптилолит) малые коэффициенты внутренней диффузии, по нашему мнению, играют важную роль. Планируется провести более подробные исследования зависимости величины динамической влагоемкости цеолитов (особенно NaA(к)) от скорости потока газа через адсорбер. Такие исследования позволят подобрать для каждой практической задачи осушки газов такую технологически подходящую скорость, которая могла бы обеспечить использование максимально возможной адсорбционной емкости цеолита по воде.

Выводы

Изучено влияние режимов регенерации цеолита NaX(к) на его динамическую влагоемкость. Показано, что при регенерации цеолита продувкой сухим воздухом при температуре 350°C реализуется 60%, а при регенерации под форвакуумной откачкой при температуре 20°C — 40% его максимальной влагоемкости, достигаемой путем регенерации при 350°C под форвакуумной откачкой.

Установлено, что при условиях проведения экспериментов уменьшение транспортной скорости газовой смеси с 0,11 до 0,06 л/с не приводит к заметному изменению динамической влагоемкости цеолита NaX(к).

Показано, что при оценочных расчетах влагопоглотителей для осушки биогаза можно пользоваться данными по поглощению паров воды из воздуха.

Показано, что увеличение длины влагопоглотителя в 2 раза (с 0,2 до 0,4 м) при условиях проведения эксперимента не приводит к заметному изменению динамической емкости цеолита NaX(к), а лишь увеличивает глубину осушки биогаза.

Обнаружено существенное преимущество в динамической влагоемкости цеолита NaA(к) перед другими цеолитами при осушке газа до значений влажности около 1000 ppm.

Работа выполнена в рамках проекта НТЦУ №880

Литература

1. А.А. Шейнина, В.Г. Колобродов, Л.В. Карнацевич, Т.К. Григорова, М.А. Хажмурадов, В.П. Воробйова. Фазова діаграма бінарної системи $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$. // УФЖ. 1999, №7, т. 44, с. 818-823.
2. Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита. М.: «Мир», 1976, 781 с.
3. Е.Н. Серпионова. Промышленная адсорбция паров и газов. М.: «Высшая школа», 1969, 200 с.