

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ

УДК 66.011

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

А. С. Васильев, А. А. Ишин, С. А. Скворцов

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент д-р техн. наук, профессор В. А. Погонин

Ключевые слова и фразы: адсорбция; десорбция; регенерация.

Аннотация: Разработана математическая модель процесса получения водорода методом адсорбционного разделения газовой смеси. Приведены результаты численных имитационных расчетов динамических режимов работы установки.

Обозначения: a – коэффициент удельной поверхности гранул, $\text{м}^2/\text{м}^3$; b – параметр изотермы сорбции; c – концентрация газового компонента в смеси, $\text{моль}/\text{м}^3$; c_{pg} – удельная теплоемкость газовой фазы, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; c_{pt} – удельная теплоемкость твердой фазы, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; D_z – коэффициент продольной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; G – расход газа, $\text{моль}/\text{с}$; K – коэффициент теплопередачи, $\text{Дж}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; L – длина слоя адсорбента, м ; M – молярная масса, $\text{кг}/\text{моль}$; P – давление, бар ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; r – радиус гранул, м ; T_s – абсолютная температура твердой фазы, К ; T_g – абсолютная температура газовой фазы, К ; $V_{\text{рес}}$ – объем ресивера, м^3 ; w – концентрация газового компонента в адсорбенте, $\text{моль}/\text{кг}$; w^p – равновесная концентрация газового компонента в адсорбенте, $\text{моль}/\text{кг}$; y – концентрация газового компонента в смеси, $\text{моль}/\text{моль}$; β – кинетический коэффициент сорбции, с^{-1} ; ΔH – тепловой эффект адсорбции, $\text{Дж}/\text{моль}$; ε – порозность слоя, $\text{м}^3/\text{м}^3$; λ_z – коэффициент

Васильев Александр Сергеевич – соискатель кафедры «Информационные процессы и управление»; Ишин Андрей Анатольевич – аспирант кафедры «Информационные процессы и управление», e-mail: andrey-tamboff@yandex.ru; Скворцов Сергей Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационные процессы и управление», ТамбГТУ, г. Тамбов.

теплопроводности, Вт/(м·К); μ – динамическая вязкость газа, (Н·с)/м²; v_g – скорость газового потока, м/с; ρ_s – насыпная плотность адсорбента, кг/м³; ρ_g – плотность газовой смеси, моль/м³; τ – время процесса, с; ψ – коэффициент сферичности гранул.

В настоящее время особую значимость приобретают вопросы, связанные с получением чистых и концентрированных газов. Одной из важнейших задач для народного хозяйства является получение водорода из его смесей [1]. Для решения данной задачи в настоящее время широкое распространение получили адсорбционные методы, которые по своей сути являются сложными технологическими процессами. Глубокое изучение подобных процессов невозможно без построения их математических моделей.

На рисунке 1 представлена технологическая схема четырехадсорберной установки для получения водорода [3]. Согласованная работа адсорберов обеспечивается циклическим переключением клапанов. Циклограмма переключения клапанов представлена на рис. 2.

Исходная газовая смесь, состоящая из водорода (65 %), диоксида углерода (34 %) и оксида углерода (1 %), поступает на вход установки с избыточным давлением 21 бар и температурой 30 °С. Подъем давления в адсорберах A_1, \dots, A_4 производится открытием управляемых клапанов $K_{1.1}, K_{2.1}, K_{3.1}$ и $K_{4.1}$ соответственно, через которые газ подводится к слою адсорбента. В качестве адсорбента используется синтетический цеолит СаА.

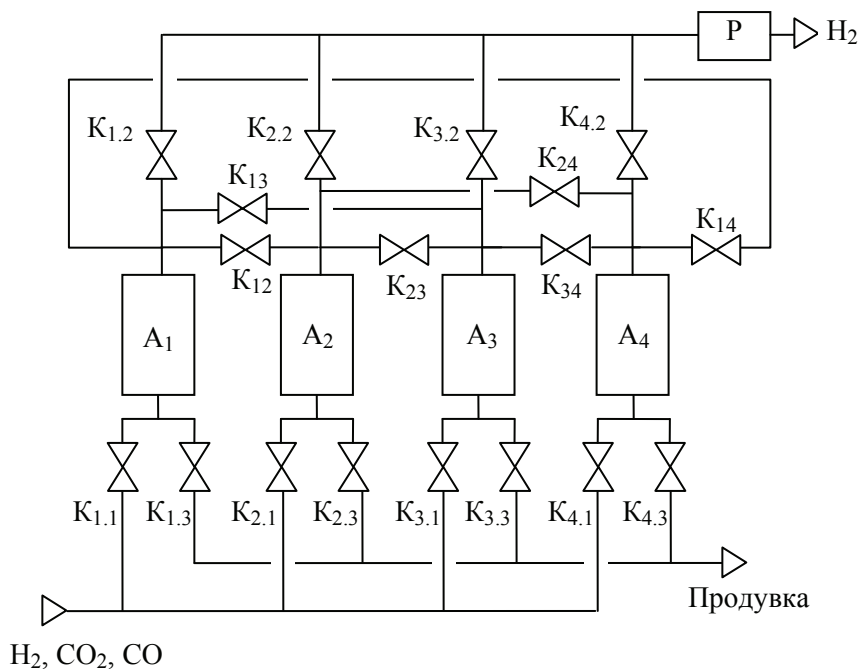


Рис. 1. Технологическая схема четырехадсорберной водородной установки:
 A_1, \dots, A_4 – адсорберы; К – управляемые клапаны; Р – ресивер

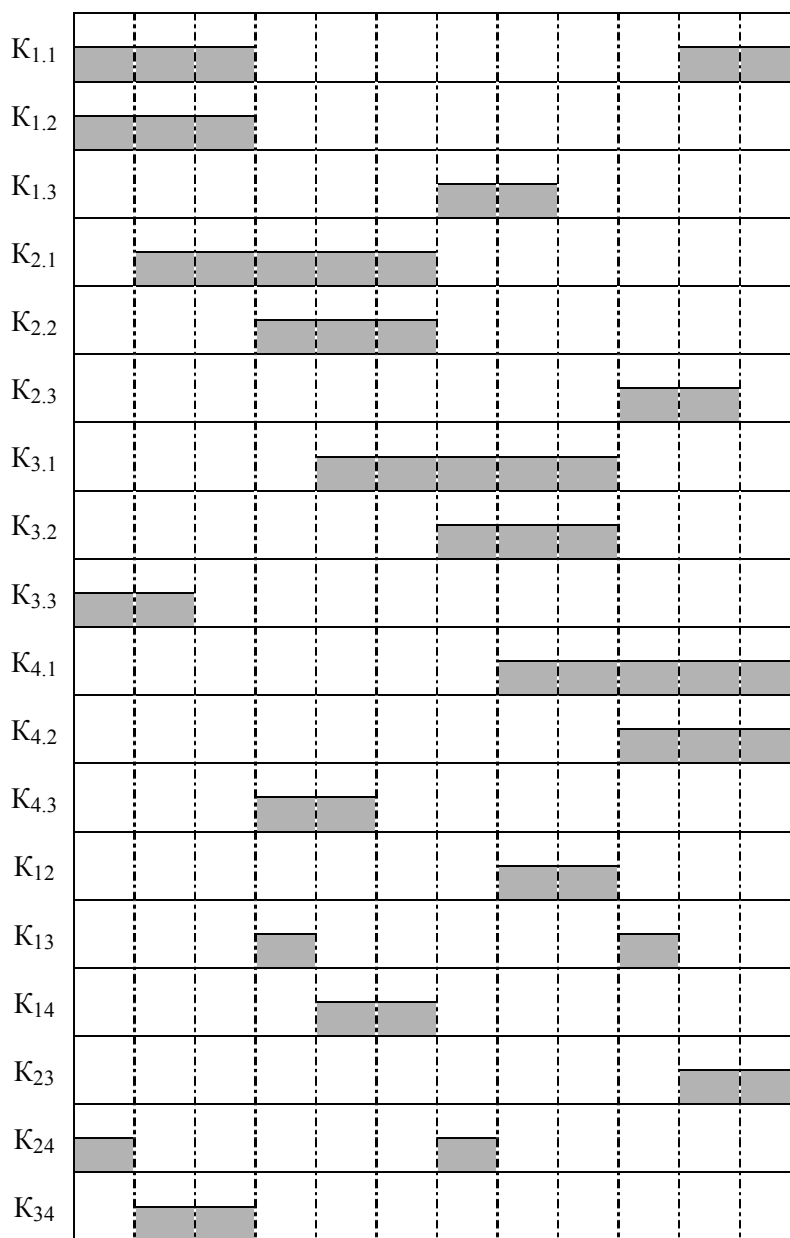


Рис. 2. Циклограмма работы клапанов:

■ – клапан открыт; □ – клапан закрыт

Продукционный водород выводится из адсорберов через управляемые клапаны K_{1.2}, K_{2.2}, K_{3.2} и K_{4.2} и направляется к потребителям через ресивер Р.

Противоточная регенерация слоя адсорбента в колоннах осуществляется с помощью клапанов K₁₂, K₁₃, K₁₄, K₂₃, K₂₄ и K₃₄. Через клапаны K_{1.3}, K_{2.3}, K_{3.3} и K_{4.3} осуществляется сброс продувочного газа на этапе регенерации.

В начальный момент времени (точка 1 на циклограмме, рис. 3) в адсорбере А₁ начинается стадия адсорбции. Через клапаны K_{1.1} и K_{1.2}

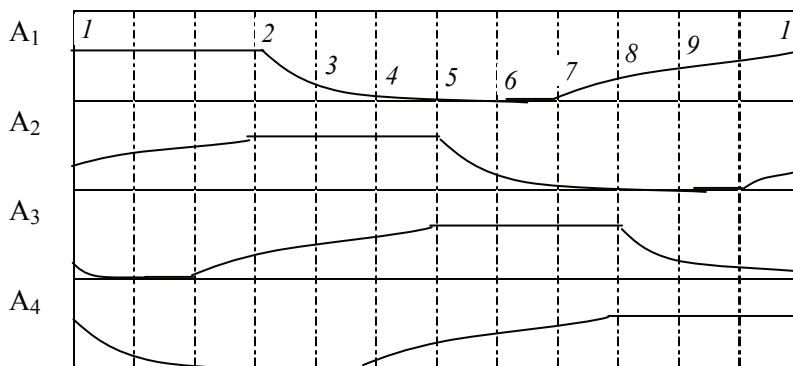


Рис. 3. Циклограмма изменения давления в адсорберах A_1, \dots, A_4

подается исходная смесь и продукционный водород соответственно. Водород последовательно производится в адсорберах A_1, \dots, A_4 , то есть процесс является непрерывным. В момент времени, соответствующий точке 2, стадия адсорбции в адсорбере A_1 завершается, заполняющий его газ сбрасывается через открытый клапан K_{13} в колонну A_3 , при этом давление в нем падает, а в колонне A_3 растет. В точке 3 клапан K_{13} закрывается, и оставшийся газ из колонны A_1 используется для противоточной продувки адсорбера A_4 через клапан K_{14} . Продувочный газ выводится через сбросной клапан K_{43} . Когда адсорбент в колонне A_4 будет регенерирован (точка 4), сбросной клапан K_{43} закрывается, давление в A_4 несколько повышается, а в A_1 продолжает падать. В точке 5 прекращается подача газа из колонны A_1 в A_4 (клапан K_{14} закрыт), остаток газа из A_1 противоточно сбрасывается в атмосферу через сбросной клапан K_{13} . Регенерация адсорбента в A_1 начинается в точке 6. Открывается клапан K_{12} и продукционный газ из колонны A_2 противоточно вводится в адсорбер A_1 . Продувочный газ выводится из колонны через открытый сбросной клапан K_{13} . Продувка завершается в точке 7, сбросной клапан закрывается и давление в адсорбере A_1 начинает расти, а в колонне A_2 падать. На отрезке 8–9 дальнейший подъем давления в A_1 производится газом из адсорбера A_3 . Клапан K_{12} закрывается, тогда как K_{13} , наоборот, открывается. На последнем участке 9–1 давление в адсорбере A_1 доводится до рабочего давления адсорбции подачей исходной газовой смеси через открытый клапан K_{11} , после чего вновь начинается стадия адсорбции (точка 1). Аналогичные, сдвинутые по времени циклические операции, проводятся в адсорберах A_2, A_3 и A_4 .

Математическая модель процесса получения водорода

При разработке математической модели используем прямоугольную систему координат $Oxyz$, при этом ось Oz совпадает с продольной осью адсорбера, а начало системы координат соответствует лобовому слою адсорбента (рис. 4).

При разработке математической модели принимаем допущения:

- слой адсорбента состоит из гранул одного размера;

- сорбционные свойства адсорбента постоянны;
- процесс массопереноса происходит вдоль оси Oz ;
- коэффициенты диффузии и массопереноса являются константами;
- термодиффузии в газовой и твердой фазах являются константами;
- тепловые потери в окружающую среду отсутствуют;
- исходная газовая смесь рассматривается как идеальный газ, состоящий из трех компонентов: водорода, диоксида и оксида углерода.

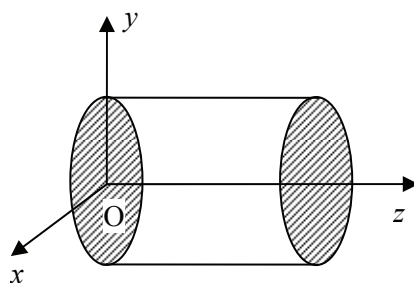


Рис. 4. Система координат $Oxyz$ в адсорбере

В соответствии с принятыми допущениями приведем математическое описание процесса получения водорода методом адсорбционного разделения газовой смеси.

Уравнение общего материального баланса для газовой смеси в общем виде:

$$\frac{\partial (v_g \rho_g)}{\partial z} + \rho_s \sum_{k=1}^{n_k} \frac{\partial w_k}{\partial \tau} + \frac{\partial \rho_g}{\partial \tau} = 0, \quad (1)$$

где n_k – число сорбируемых компонентов, $n_k = 3$; z – координата по длине слоя адсорбента.

Начальные условия:

$$\rho_g(z, 0) = \rho_g^0(z); \quad w_k(z, 0) = w_k^0(z); \quad k = \overline{1, n_k}; \quad \tau = 0, \quad 0 \leq z \leq L. \quad (2)$$

Граничные условия на стадии адсорбции:

$$\rho_g(0, \tau) = \rho_g^{\text{вх}}(\tau); \quad \frac{\partial \rho_g(L, \tau)}{\partial z} = 0.$$

Граничные условия на стадии десорбции:

$$\rho_g(L, \tau) = \rho_g^{\text{вых}}(\tau); \quad \frac{\partial \rho_g(0, \tau)}{\partial z} = 0.$$

Уравнение покомпонентного материального баланса

$$\frac{\partial (v_g c_k)}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial c_k}{\partial \tau} + \rho_s \frac{\partial w_k}{\partial \tau} - \varepsilon D_{zk} \frac{\partial^2 c_k}{\partial z^2} = 0. \quad (3)$$

Начальные условия:

$$c_k(z, 0) = c_k^0(z); \quad w_k(z, 0) = w_k^0(z); \quad k = \overline{1, n_k}; \quad \tau = 0; \quad 0 \leq z \leq L. \quad (4)$$

Граничные условия на стадии адсорбции:

$$c_k(0, \tau) = c_k^{\text{вх}}(\tau); \quad \frac{\partial c_k(L, \tau)}{\partial z} = 0, \quad k = \overline{1, n_k}. \quad (5)$$

Граничные условия на стадии десорбции:

$$c_k(L, \tau) = c_k^{\text{вых}}(\tau); \quad \frac{\partial c_k(0, \tau)}{\partial z} = 0, \quad k = \overline{1, n_k}. \quad (6)$$

Уравнение кинетики сорбции

$$\frac{\partial w_k}{\partial \tau} = \beta_k (w_k^p - w_k), \quad k = \overline{1, n_k}, \quad (7)$$

где w_k^p – равновесная величина сорбции k -го компонента.

В качестве уравнения изотермы сорбции используется модифицированное уравнение Ленгмюра

$$w_k^p = \frac{(b_{1,k} - b_{2,k} T_s) b_{3,k} e^{b_{4,k}/T_s} P_k^{(b_{5,k} + b_{6,k}/T_s)}}{1 + \sum_k b_{3,k} e^{b_{4,k}/T_s} P_k^{(b_{5,k} + b_{6,k}/T_s)}}, \quad k = \overline{1, n_k}. \quad (8)$$

Уравнение баланса количества движения представлено уравнением Эргуна

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-3} (1 - \varepsilon)^2}{(2r\psi)^2 \varepsilon^3} \mu v_g + 1,75 \cdot 10^{-5} M \rho_g \frac{(1 - \varepsilon)}{2r\psi \varepsilon^3} v_g \right). \quad (9)$$

Молярная масса газовой смеси

$$M = y^{\text{H}_2} M^{\text{H}_2} + y^{\text{CO}_2} M^{\text{CO}_2} + y^{\text{CO}} M^{\text{CO}}. \quad (10)$$

Динамическая вязкость газовой смеси

$$\psi = \psi(y^{\text{H}_2}, y^{\text{CO}_2}, y^{\text{CO}}, T_g). \quad (11)$$

Уравнение теплового баланса для газовой фазы

$$c_{pg} v_g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon c_{vg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial \tau} + P \frac{\partial v_g}{\partial z} - \varepsilon \lambda_{gz} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + Ka(T_g - T_s) = 0, \quad (12)$$

Начальные условия:

$$T_g(z, 0) = T_g^0(z); \quad \tau = 0, \quad 0 \leq z \leq L. \quad (13)$$

Граничные условия на стадии адсорбции $T_g(0, \tau) = T_g^{\text{BX}}(\tau)$.

Граничные условия на стадии десорбции $T_g(L, \tau) = T_g^{\text{ВЫХ}}(\tau)$.

Уравнение теплового баланса для твердой фазы

$$\rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial \tau} + \rho_s \sum_{k=1}^n (c_{ps} w_k) \frac{\partial T_s}{\partial \tau} + \rho_s \sum_{k=1}^n \left(\Delta H_k \frac{\partial w_k}{\partial \tau} \right) - \lambda_{sz} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - Ka(T_g - T_s) = 0, \quad (14)$$

Начальные условия:

$$T_s(0) = T_s^0; \quad \tau = 0. \quad (15)$$

Таким образом, уравнения (1) – (15) представляют собой математическое описание процессов адсорбции–десорбции в адсорберах A_1, \dots, A_4 .

Математическое описание режима работы клапанов представлено циклограммой, приведенной на рис. 2. Состояние клапана определяется компонентами вектора \mathbf{u} , которые являются дискретными переменными,

принимающими значения 0 или 1. Конкретный вид функции $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\tau)$ определяется на основании указанной циклограммы.

Расходы, пропускаемые отсечными клапанами, вычисляются с помощью уравнений связи:

$$\begin{aligned} G_{1.1} &= G^{\text{BX}} u_{1.1}; \quad G_{2.1} = G^{\text{BX}} u_{2.1}; \quad G_{3.1} = G^{\text{BX}} u_{3.1}; \quad G_{4.1} = G^{\text{BX}} u_{4.1}; \\ G_{1.3} &= v_g(\tau, 0) S u_{1.3}; \quad G_{2.3} = v_g(\tau, 0) S u_{2.3}; \quad G_{3.3} = v_g(\tau, 0) S u_{3.3}; \\ G_{4.3} &= v_g(\tau, 0) S u_{4.3}; \quad G_{1.2} = v_g(\tau, L) S u_{1.2}; \quad G_{2.2} = v_g(\tau, L) S u_{2.2}; \\ G_{3.2} &= v_g(\tau, L) S u_{3.2}; \quad G_{4.2} = v_g(\tau, L) S u_{4.2}; \\ G_{13} &= v_g(\tau, L) S u_{13}; \quad G_{14} = v_g(\tau, L) S u_{14}; \\ G_{24} &= v_g(\tau, L) S u_{24}; \quad G_{12} = v_g(\tau, L) S u_{12}; \\ G_{23} &= v_g(\tau, L) S u_{23}; \quad G_{34} = v_g(\tau, L) S u_{34}. \end{aligned} \quad (16)$$

Расходы газа через лобовое $G_{A_i}^{\text{BX}}$ и концевое $G_{A_i}^{\text{ВЫХ}}$ сечения адсорбента: для адсорбера A_1 :

$$G_{A_1}^{\text{BX}} = G_{1.1} u_{1.1} - G_{1.3} u_{1.3}; \quad G_{A_1}^{\text{ВЫХ}} = G_{1.2} u_{1.2} + G_{12} u_{12} + G_{13} u_{13} + G_{14} u_{14}; \quad (17)$$

для адсорбера A_2 :

$$G_{A_2}^{\text{BX}} = G_{2.1} u_{2.1} - G_{2.3} u_{2.3}; \quad G_{A_2}^{\text{ВЫХ}} = G_{2.2} u_{2.2} + G_{12} u_{12} + G_{24} u_{24} + G_{23} u_{23}; \quad (18)$$

для адсорбера A_3 :

$$G_{A_3}^{\text{BX}} = G_{3.1} u_{3.1} - G_{3.3} u_{3.3}; \quad G_{A_3}^{\text{ВЫХ}} = G_{3.2} u_{3.2} + G_{13} u_{13} + G_{23} u_{23} + G_{34} u_{34}; \quad (19)$$

для адсорбера A_4 :

$$G_{A_4}^{\text{BX}} = G_{4.1} u_{4.1} - G_{4.3} u_{4.3}; \quad G_{A_4}^{\text{ВЫХ}} = G_{4.2} u_{4.2} + G_{14} u_{14} + G_{24} u_{24} + G_{34} u_{34}. \quad (20)$$

Математическое описание ресивера включает в себя уравнения динамики давления и концентраций компонентов газовой смеси.

Уравнение динамики давления в ресивере

$$\frac{V_{\text{рес}}}{RT_g} \frac{dP_{\text{рес}}}{d\tau} = G^* - G_{\text{потр}}, \quad (21)$$

где $P_{\text{рес}}$ – давление в ресивере, бар; $G_{\text{потр}}$ – расход потребляемого продукционного газа, моль/с; G^* – расход продукционного газа из адсорберов A_1, \dots, A_4 , моль/с:

$$G^* = G_{1.2} u_{1.2} \vee G_{2.2} u_{2.2} \vee G_{3.2} u_{3.2} \vee G_{4.2} u_{4.2}. \quad (22)$$

Начальные условия:

$$P_{\text{рес}}(0) = P_{\text{потр}}. \quad (23)$$

Уравнение динамики концентраций в ресивере:

$$\frac{dc_{k_{\text{ВЫХ}}}^{\text{рес}}}{d\tau} = \frac{1}{V_{\text{рес}}} \left(G^* c_{k_{\text{ВХ}}}^{\text{рес}} - G_{\text{потр}} c_{k_{\text{ВЫХ}}}^{\text{рес}} \right), \quad k = \overline{1, n_k}. \quad (24)$$

Начальные условия:

$$c_{k_{\text{ВЫХ}}}^{\text{pec}}(0) = c_{k_{\text{ВЫХ}}}^{\text{pec}0} \quad (25)$$

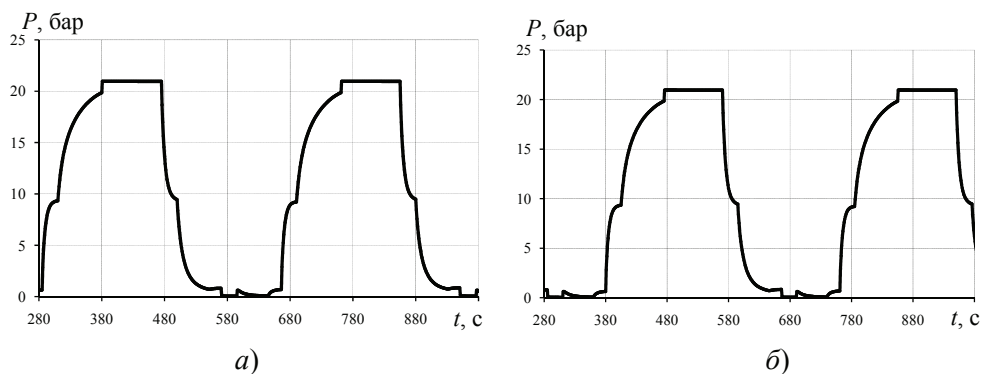


Рис. 5. Динамика изменения давления в адсорберах:
а – А₁; б – А₂

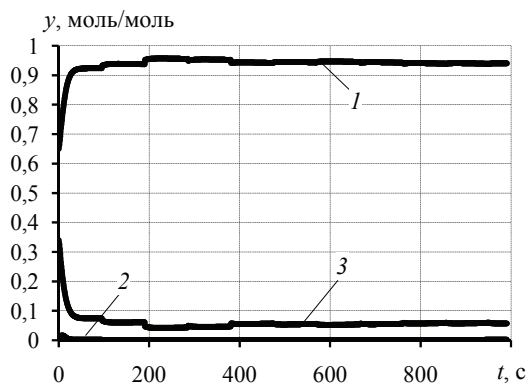


Рис. 6. Динамика изменения концентраций Н₂, СО₂, СО на выходе установки:
1 – Н₂; 2 – СО; 3 – СО₂

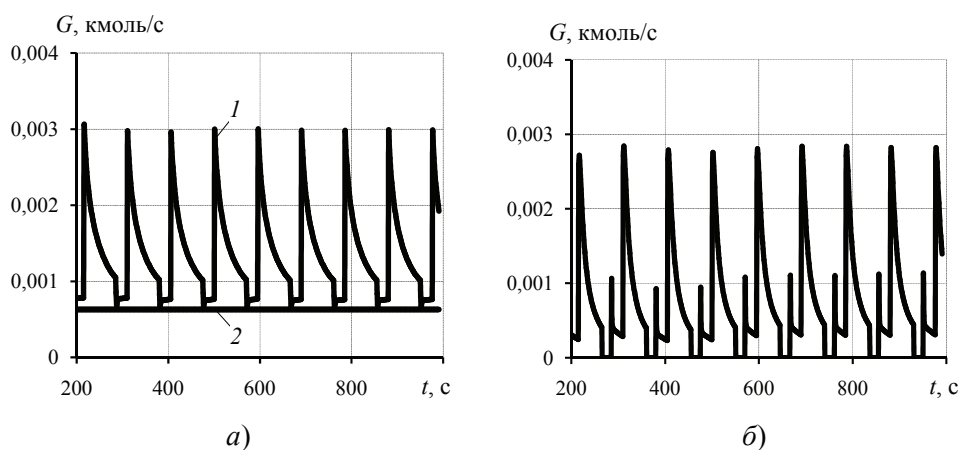


Рис. 7. Динамика изменения расхода:
исходной смеси и продукционного водорода (а); сбросной смеси (б):
1 – исходная смесь; 2 – водород

Математическое описание внешних воздействий выражается уравнениями, характеризующими параметры исходной смеси $P_g^{\text{BX}}(\tau)$, $T_g^{\text{BX}}(\tau)$, $c_k^{\text{BX}}(\tau)$. Давление, температура и состав исходной смеси являются функциями времени:

$$P_g^{\text{BX}} = P_g^{\text{BX}}(\tau), \quad (26)$$

$$T_g^{\text{BX}} = T_g^{\text{BX}}(\tau), \quad (27)$$

$$c_k^{\text{BX}} = c_k^{\text{BX}}(\tau), \quad k = \overline{1, n_k}. \quad (28)$$

Результаты имитационного исследования, проведенного по модели (1) – (28), представлены на рис. 5 – 7.

Таким образом, разработана математическая модель процесса получения водорода методом адсорбционного разделения газовой смеси, пригодная для решения задач численных имитационных исследований.

Список литературы

1. Построение системы показателей для оценки эффективности наукоемкой системы / В. Г. Матвейкин [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 1, № 2. – С. 278 – 284.
2. Серпионова, Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров / Е. Н. Серпионова. – М. : Высшая школа, 1969. – 416 с.
3. Шумяцкий, Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы : учеб. пособие / Ю. И. Шумяцкий. – М. : КолосС, 2009. – 183 с.

References

1. Matveikin V.G., Tatarenko S.I., Dmitrievskii B.S., Panchenko I.S. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2009, vol. 15, no. 2, pp. 278-284.
2. Serpionova E.N. *Promyshlennaya adsorbtsiya gazov i parov* (Industrial adsorption of gases and vapors), Moscow: Vysshaya shkola, 1969, 416 p.
3. Shumyatskii Yu.I. *Promyshlennye adsorbtsionnye protsessy* (Industrial adsorption processes), Moscow: KolosS, 2009, 183 p.

Mathematical Modeling of Hydrogen Production by Adsorption Separation of Gas Mixture

A. S. Vasiliyev, A. A. Ishin, S. A. Skvortsov

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: adsorption; desorption; regeneration.

Abstract: The paper describes a mathematical model of the process of producing hydrogen by adsorption separation of gas mixtures. The results of numerical simulations of dynamical modes of the plant are given.

© А. С. Васильев, А. А. Ишин, С. А. Скворцов, 2014

Статья поступила в редакцию 04.07.2014 г.