

УДК 532.529.013.4 + 541.183

© 2006 г. В. Л. ЗЕЛЕНКО, Е. А. МАКЕЕВ, Л. И. ХЕЙФЕЦ

КОНВЕКТИВНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА АДСОРБЦИИ

Показана монотонная неустойчивость фронта адсорбции, образующегося при фильтрации в вертикальном направлении двухкомпонентного газа через неподвижный слой адсорбента. Вычислено пороговое значение адсорбционного критерия Архимеда и рассмотрено соответствующее критическое течение газа.

Ключевые слова: адсорбция, неустойчивость, фильтрация, сила тяжести.

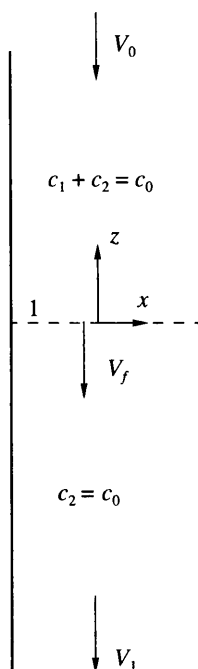
Адсорбционный метод разделения газовых смесей основан на фильтрации газа через неподвижный зернистый слой адсорбента, обладающего избирательной сорбцией по отношению к различным компонентам газовой смеси. Наиболее распространенной формой реализации адсорбционного метода разделения в промышленности является короткоцикловая адсорбция [1, 2]. При фильтрации газа в слое адсорбента формируются переходные области с большими градиентами концентрации, называемые фронтами. Размытие фронта, т.е. его расширение, приводит к снижению таких важных показателей, как чистота разделения смесей и производительность аппарата. Поэтому необходимо исследование всех встречающихся в производственной и лабораторной практике эффектов, способствующих этому размытию.

Для предотвращения эффекта локального псевдооживления и, как следствие, истирания гранул в промышленных адсорберах, характеризующихся большими газовыми потоками, подачу исходной газовой смеси иногда осуществляют в верхнее сечение вертикально расположенного адсорбера, а очищенный газ выводят через нижнее сечение [2]. Если преимущественно сорбируется более тяжелый компонент, то в адсорбере реализуется инверсное по плотности распределение газа, что может привести к конвективной неустойчивости и дополнительному размытию фронта адсорбции. В качестве примера можно указать на экономически важный процесс очистки водорода от углекислого газа [3]. Также в промышленных реакторах с зернистым слоем катализатора с верхним вводом реагентов наблюдается конвективная неустойчивость, обусловленная локальной вариацией температуры [4]. Цель настоящей работы – определение критерия возникновения конвективной неустойчивости в изотермических условиях в зернистом слое адсорбента.

1. Рассматривается изотермическое течение через бесконечно протяженный зернистый слой адсорбента идеального двухкомпонентного газа, подчиняющегося уравнению состояния совершенного газа и в случае стационарных движений и однородного состава закону фильтрации Дарси

$$V = -\frac{K}{\varepsilon\mu} \nabla p \quad p = RTc_g \quad (1.1)$$

где p – давление, Па, T – температура, °К, $R = 8.31 \cdot 10^3$ Дж/кмоль °К – универсальная газовая постоянная, c_g – суммарная мольная концентрация обоих компонентов, кмоль/м³, V – скорость фильтрации в свободном объеме слоя, м/с, μ – вязкость газа, Па с, предпологаемая постоянной, K – проницаемость слоя, м².



Фиг. 1. Схема фильтрации газа через слой адсорбента: 1 – фронт адсорбции, V_0 , V_1 , V_f – скорости газового потока и фронта, c_i – концентрация газа

Ограничиваясь рассмотрением медленных течений ($V \leq 10^{-2}$ м/с) через слой зерен адсорбента достаточно большого диаметра ($\delta \geq 10^{-3}$ м), будем предполагать, что $\Delta p/p_0 \ll 1$, где Δp – перепад давления на масштабе фронта L , обусловленный фильтрацией газа, p_0 – среднее давление в слое. Вследствие этого всюду в слое мольная концентрация газа c_g постоянна, $c_g = p_0/RT = c_0$, а мольные концентрации компонентов в газовой фазе c_{1g} , c_{2g} удовлетворяют соотношению

$$c_{1g} + c_{2g} = c_0 \quad (1.2)$$

При фильтрации газа через слой адсорбента имеет место массообмен между газовой фазой и твердой фазой адсорбента. В случае медленных течений можно пренебречь диффузионным сопротивлением частиц и считать выполненным межфазное равновесие по обоим компонентам газовой смеси [2, 5], описываемое далее линейными изотермами Генри $c_{is} = \chi_i c_{ig}$, где c_{is} – мольная концентрация i -го компонента в фазе адсорбента, χ_i константа Генри i -го компонента, причем $\chi_2 < \chi_1$.

2. Рассмотрим одномерную задачу. В процессе фильтрации газовой смеси через слой адсорбента фронт перемещается со скоростью $V_f < V_0$, где V_0 – скорость газа вдали от фронта (на входе в слой), предполагаемая постоянной. Для нахождения скорости фронта можно пренебречь толщиной фронта. В прямоугольной системе координат, связанной с фронтом (фиг. 1) и имеющей оси x , z , направленные вдоль горизонтали и вверх по вертикали, составив баланс массы 1-го компонента, нетрудно получить

$$V_f = \frac{\varepsilon V_0}{\varepsilon + \chi_1(1 - \varepsilon)} \quad (2.1)$$

В системе координат, связанной с фронтом, в рамках диффузионной модели потоки компонентов можно представить в форме

$$J_i = J_{ig} + J_{is}, \quad J_{is} = (1 - \varepsilon)V_f \chi_{is} c_{ig} \mathbf{e}, \quad J_{ig} = \varepsilon \mathbf{u}_g c_{ig} - E \nabla c_{ig} \quad (2.2)$$

где J_i, J_{ig}, J_{is} – полный мольный поток и мольные потоки i -го компонента в газовой и твердой фазах, \mathbf{e} – единичный вектор вдоль оси z , \mathbf{u}_g – скорость газа в свободном объеме слоя, \mathbf{u}_s – скорость твердой фазы $\mathbf{u}_s = V_f \mathbf{e}$, E – коэффициент дисперсии, м²/с. Для не слишком больших чисел Пекле, $Pe = V_0 \delta / D$, между коэффициентом дисперсии и коэффициентом молекулярной диффузии D имеет место простое соотношение $E = \xi D$, где ξ – фактор извилистости зернистого слоя адсорбента, причем для хаотической насадки часто принимают $\xi \approx 0.5$ [6]. При больших числах Пекле коэффициент дисперсии является возрастающей функцией скорости потока \mathbf{u}_g [7, 8]. В настоящей работе для простоты коэффициент дисперсии предполагается постоянной величиной. Уравнение сохранения массы i -го компонента имеет вид

$$[\varepsilon + \chi_i(1 - \varepsilon)] \frac{\partial c_{ig}}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i = 0 \quad (2.3)$$

С учетом (1.1) уравнение движения газовой смеси можно представить в форме [9, 10]

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}_g}{\partial t} = -\nabla p - \frac{\mu}{K}(\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s) - \rho g \mathbf{e} \quad (2.4)$$

$$\rho = c_{1g} M_1 + c_{2g} M_2$$

где ρ – массовая плотность газа, кг/м³, M_i – молекулярная масса i -го компонента, кг/кмоль, g – ускорение силы тяжести, м/с².

Уравнения (2.3), (2.4) с учетом (1.2), (2.2) составляют замкнутую систему уравнений относительно c_{ig}, \mathbf{u}_g, p . После введения модифицированного давления $p_1 = p - z_1(\mu V_f / K - \rho_2 g)$, здесь ρ_2 – массовая плотность чистого второго (более легкого) компонента, а также с помощью (1.2) исключаются постоянная скорость \mathbf{u}_s , гидростатическая составляющая давления и c_{2g} .

Используя (2.1), целесообразно ввести новые масштабы скорости $V = V_0 - V_f$, времени – $\tau = K \rho_2 / \mu$, давления $\mu V L / K$, концентрации $c_{10}, c_{10} = c_{1g} z = \infty$. Масштаб длины L определяется из выражения

$$L = \frac{E}{V_0 \varepsilon (1 - \varepsilon) \alpha (1 - b) \chi_1}, \quad b = \frac{\chi_2}{\chi_1}, \quad \alpha = \frac{c_{10}}{c_0} \quad (2.5)$$

Заменив первое уравнение (2.3) суммой этих уравнений, с помощью введенных масштабов систему уравнений (2.3), (2.4) можно представить в безразмерном виде

$$A_2 \frac{\partial c}{\partial \theta} = -\alpha(1 - b) \frac{\partial c}{\partial z} - \text{div} \mathbf{u} \quad (2.6)$$

$$A_1 \frac{\partial c}{\partial \theta} = -\alpha b \frac{\partial c}{\partial z} + \text{div}[(1 - \alpha c) \mathbf{u} + \alpha^2 (1 - b) \nabla c] \quad (2.7)$$

$$[1 + \alpha(\beta - 1)c] \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \theta} = -\nabla \Pi - \mathbf{u} - G c \mathbf{e} \quad (2.8)$$

$$\theta = \frac{t}{\tau}, \quad \beta = \frac{M_1}{M_2}, \quad c = \frac{c_{1g}}{c_{10}}, \quad u = \frac{u_g}{V}$$

$$\Pi = \frac{p_1 K}{\mu \nu L}, \quad G = \frac{\alpha \tau (\beta - 1) g}{V}, \quad \tau_f = \frac{L}{V}$$

$$A_1 = \frac{\alpha^2 [\varepsilon + \chi_2 (1 - \varepsilon)] \tau_f}{\varepsilon \tau}, \quad A_2 = \frac{\alpha (1 - \varepsilon) \chi_1 (1 - b) \tau_f}{\varepsilon \tau}$$

Система (2.6)–(2.8) имеет стационарное решение вида $c = c^{(0)}(z)$, $u_z = u^{(0)}(z)$, $u_x = 0$, здесь u_z , u_x – компоненты скорости u . Это решение удовлетворяет граничным условиям $c^{(0)} \rightarrow 1$ $u^{(0)} \rightarrow 1$ $z \rightarrow +\infty$, $c^{(0)} \rightarrow 0$ $z \rightarrow -\infty$, благодаря которым из (2.6), (2.7) следует уравнение

$$\frac{dc^{(0)}}{dz} = c^{(0)}(1 - c^{(0)}) \quad (2.9)$$

Положение начала связанной с фронтом системы координат x , z является произвольным, в частности его можно поместить в середине фронта концентрации, т.е. задать $c^{(0)}(0) = 0.5$. При использовании этого условия в качестве граничного условия (2.9) получается невозмущенное стационарное распределение концентрации и скорости на фронте

$$c^{(0)} = \frac{e^z}{1 + e^z}, \quad u^{(0)} = -1 + \frac{(1 - b)\alpha}{1 + e^z} \quad (2.10)$$

После подстановки (2.10) в (2.8) можно получить невозмущенное распределение модифицированного давления $\Pi^{(0)}$.

Следует заметить, что (2.10) – следствие уравнений сохранения масс компонентов без использования уравнения движения, и поэтому (2.10) не зависит от g . Распределение (2.10) в случае, когда второй компонент является инертным ($b = 0$), получено в [9] в результате анализа более сложной нестационарной задачи в неподвижной системе координат.

На фиг. 2 показан график концентрации (2.10). В силу симметрии этого графика относительно середины фронта масштаб L (2.5) можно рассматривать как масштаб полуширины фронта адсорбции.

3. Введем отмечаемые штрихом малые возмущения величин: $\mathbf{u} = u^{(0)}\mathbf{e} + \mathbf{u}'$, $c = c^{(0)} + c'$, $\Pi = \Pi^{(0)} + \Pi'$ и после линеаризации (2.6)–(2.8) получим систему уравнений относительно малых возмущений

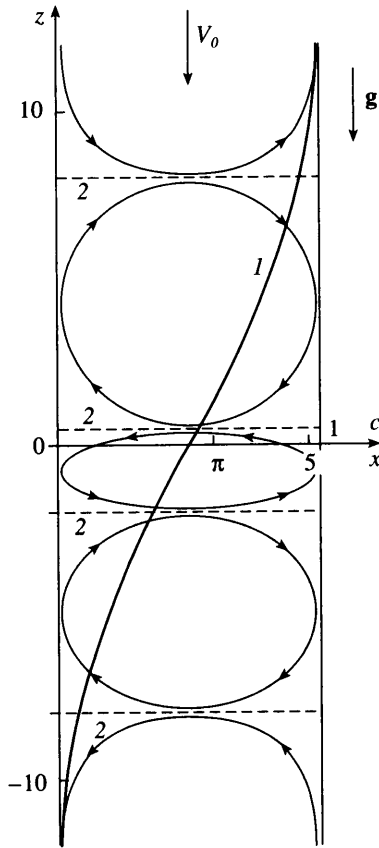
$$A_2 \frac{\partial c'}{\partial \theta} = -\alpha(1 - b) \frac{\partial c'}{\partial z} - \text{div} \mathbf{u}' \quad (3.1)$$

$$A_1 \frac{\partial c'}{\partial \theta} = -\alpha b \frac{\partial c'}{\partial z} + \text{div} [(1 - \alpha c^{(0)}) \mathbf{u}' + \alpha u^{(0)} c' \mathbf{e} + \alpha^2 (1 - b) \nabla c'] \quad (3.2)$$

$$[1 + \alpha(\beta - 1)c^{(0)}] \frac{\partial \mathbf{u}'}{\partial \theta} = -\nabla \Pi' - \mathbf{u}' - Gc' \mathbf{e}' \quad (3.3)$$

В силу линейности и отсутствия явной зависимости коэффициентов от времени и горизонтальных координат частные решения этой системы можно представить в виде нормальных возмущений:

$$u' = U(z)\varphi, \quad c' = C(z)\varphi, \quad \Pi' = \Pi_1(z)\varphi, \quad \varphi = \exp(-\lambda\theta + ik_1x + ik_2y)$$



Фиг. 2. Стационарный фронт и собственные движения газа, $Ar_a = 18.01$ и $k = 0.604$ (показан полупериод): 1 – невозмущенный стационарный фронт адсорбции, 2 – границы вихревых зон

При рассмотрении монотонных возмущений, которым соответствуют действительные λ , наибольший интерес представляет нейтральная кривая устойчивости: ($\lambda = 0$).

Для исключения давления и горизонтальных составляющих вектора скорости, следуя [10, 11], применим к уравнению (3.3) оператор $rot\,rot$, далее с помощью (3.1) и (3.2) получается уравнение, содержащее лишь амплитуду концентрации

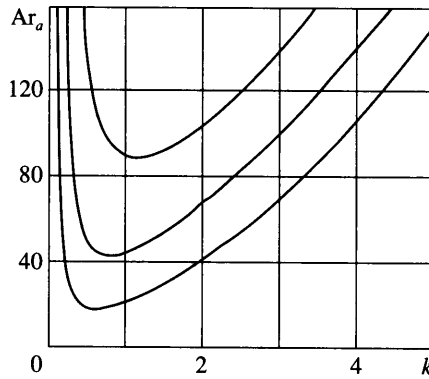
$$\sum D_j \frac{d^j C}{dz^j} = 0 \tag{3.4}$$

$$D_0 = k^2 [2(1 + chz)k^2 - 2chz - 1 - Ar_a], \quad D_1 = 2(1 - 3k^2)shz$$

$$D_2 = 2[1 + 3chz - 2(1 + chz)k^2], \quad D_3 = 6shz \quad D_4 = 2(1 + chz) \tag{3.5}$$

$$Ar_a = \frac{\rho_2 K (\beta - 1) g [\epsilon + (1 - \epsilon) \chi_1]}{\mu V_0 \chi_1 (1 - \epsilon) (1 - b)} \quad \rho_2 = \frac{p_0 M_2}{RT}$$

В качестве граничных условий принимается $z \rightarrow \pm\infty \quad C \rightarrow 0$.



Фиг. 3. Нейтральные кривые, соответствующие первым трем уровням неустойчивости

Таким образом, поставлена задача о собственных значениях: при фиксированном значении волнового числа k найти такие значения адсорбционного числа Архимеда Ar_a , являющиеся собственными значениями задачи, при которых уравнение (3.4) имеет ненулевое, исчезающее на бесконечности решение.

4. Для нахождения собственных значений Ar_a задачи (3.4) использован метод Галеркина [10]. В качестве ортонормированного базиса выбрана система функций параболического цилиндра φ_i [12], связанных с полиномами Эрмита. После подстановки аппроксимации S по этим функциям в (3.4) и замены равенства нулю требованием ортогональности левой части (3.4) к базисным функциям φ_i , получается однородная линейная система уравнений относительно коэффициентов разложения. Равенство нулю определителя системы служит уравнением для определения Ar_a .

Для решения этого уравнения был применен программный комплекс MARPLE. Максимальное число используемых в расчете функций φ_i равнялось 52. Расчет показал, что каждому значению k соответствует последовательность собственных значений $Ar_{ai} > 0$.

На фиг. 3 показаны нейтральные кривые, соответствующие первым трем уровням неустойчивости. Минимальное критическое значение $Ar_{a \min} = 18.01 \pm 0.01$ достигается при $k_{\min} = 0.604$. Таким образом, при $Ar_a > 18.01$ фронтальная адсорбция теряет устойчивость по отношению к возмущениям с волновым числом k_{\min} . Собственная функция $S(z)$, соответствующая найденным критическим параметрам, несимметрична относительно $z = 0$ и содержит три экстремума. Течение, соответствующее этой собственной функции, и потому наиболее опасное с точки зрения потери устойчивости, состоит из трех замкнутых вихрей, расположенных в области фронта (фиг. 2) и двух вихрей, замкнутых на $+\infty$ и $-\infty$. Собственные движения газа, соответствующие более высоким уровням неустойчивости, аналогичны показанным на фиг. 2, однако с ростом уровня неустойчивости растет вертикальный масштаб вихрей.

В области $\chi_1 < \varepsilon$ с увеличением коэффициента Генри χ_1 параметр Ar_a убывает, т.е. адсорбция оказывает стабилизирующее воздействие. В наиболее интересном случае сильной адсорбции $\chi_1 \gg 1$ коэффициент Генри χ_1 выпадает из числа параметров, определяющих устойчивость. Поскольку вязкость μ , рассматриваемая как параметр, слабо зависит от давления, то p_0 является дестабилизирующим фактором. С ростом V_0 одновременно убывают L и Ar_a , т.е. фронт становится более острым и устойчивым. С другой стороны, определяющие характерный масштаб L параметры E и α выпали из Ar_a и поэтому не оказывают влияния на устойчивость.

Для сравнения полученного результата с известными результатами об устойчивости горизонтального слоя газа в пористой среде по отношению к возникновению тепловой или концентрационной конвекции следует выразить, используя (2.5), V_0 через L и подставить в Ar_a (3.5), благодаря чему Ar_a приобретает более простой вид

$$Ar_a = \frac{\rho_2 \alpha (\beta - 1) K g L}{\mu E}, \quad \rho_2 = \frac{p_0 M_2}{RT} \quad (4.1)$$

В этой форме записи число Архимеда Ar_a совпадает с числом Релея Rr , если под L понимать полуширину горизонтального слоя, ограниченного пластинами, причем более тяжелый компонент подводится к верхней пластине, а на нижней пластине реализуется граничное условие поглощения этого компонента. Согласно классическому исследованию [13], минимальное критическое число Релея в пересчете на полуширину горизонтального слоя равно $Rr^* = 19.75$. Принимая во внимание условность принятого в настоящей работе масштаба L протяженности фронта, а также отличие распределения концентрации (2.10) от линейного распределения в горизонтальном слое пористого материала и отсутствие твердых границ в задаче об устойчивости фронта, можно считать близкими значения $Rr^* = 19.75$ и вычисленное в настоящей работе значение $Ar_{a \min} = 18.01$.

Таким образом, имеется, по крайней мере, качественная аналогия между конвективной неустойчивостью фронта адсорбции и неустойчивостью горизонтального слоя флюида в пористой среде. Преимуществом формы представления Ar_a в виде (4.1) является возможность прогноза неустойчивости на основе непосредственных экспериментальных данных об L , без использования информации об изотермах адсорбции.

Заключение. В результате линейного анализа устойчивости течения двухкомпонентного газа в слое адсорбента получен ответственный за наступление неустойчивости безразмерный критерий подобия: адсорбционное число Архимеда и вычислено его критическое значение. Адсорбционное число Архимеда представлено также в форме числа Релея, содержащего полуширину фронта адсорбции, благодаря чему оказалось возможным сравнить найденное критическое значение с известным критическим числом Релея горизонтального слоя пористой среды, заполненного жидкостью. Отличие оказалось менее 10%, что позволило сделать вывод об аналогии конвективной неустойчивости фронта адсорбции и горизонтального слоя. Рассмотрена многовихревая структура собственных движений газа, соответствующих минимальному критическому адсорбционному числу Архимеда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. White D.H., Barkley P.G. The design of pressure swing adsorption systems // Chem. Eng. Progr. 1989. V. 85. № 1. P. 25–33.
2. Ruthven D.M., Farooq S., Knabel K.S. Pressure Swing Adsorption. N.Y.: VCH Publ. Inc., 1994.
3. Sircar S., Golden T.C., Rao M.B. Activated carbon for gas separation and storage // Carbon. 1996. V. 34. № 1. P. 1–12.
4. Nguyen B.D., Balakotaiah V. Reaction-driven instabilities in down-flow packed beds // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1995. V. 450. № 1938. P. 1–21.
5. Knaebel K.S., Hill F.B. Pressure swing adsorption: development of an equilibrium theory for gas separations // Chem Eng. Sci. 1985. V. 40. № 12. P. 2351–2360.
6. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972. 462 с.
7. Benneker A.H., Kronberg A.E., Post J.W., Van Der Ham A.G.J., Westerterp K.R. Axial dispersion in gases flowing through a packed bed at elevated pressures // Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51. № 10. P. 2099–2108.

8. *Balakotaiah V., Chang H.-C.* Dispersion of chemical solutes in chromatographs and reactors // *Phil. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A.* 1995. V. 351. № 1695. P. 39–75.
9. *Schay G.* Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie. Berlin: VEB Deutsch. Ver. Wissen. 1960. 250 P. = *Шай Г.* Теоретические основы хроматографии газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 382 с.
10. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
11. *Зеленко В.Л.* Неустойчивость горизонтального пузырькового слоя с межфазным массообменом // *Изв. РАН. МЖГ.* 1994. № 1. С. 65–70.
12. *Janke E., Emde F., Lösch F.* Tafeln Höherer Funktionen. Stuttgart: Teubner, 1960. = *Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф.* Специальные функции: формулы, графики, таблицы. М.: Наука, 1977. 342 с.
13. *Horton C.W., Rogers F.T.* Convection currents in a porous medium // *J. Appl. Phys.* 1945. V. 16. № 6. P. 367–370.

Москва

Поступила в редакцию
19.X.2005