

РАЗВИТИЕ АДсорбЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В КРИОГЕННОМ ОТДЕЛЕ ННЦ ХФТИ

В.Г. Колобродов

ННЦ «Харьковский физико-технический институт» г. Харьков, Украина

Рассмотрены основные направления развития адсорбционных исследований в криогенном отделе ННЦ ХФТИ. Исследования физической природы адсорбционных процессов, у истоков которых стоял академик Б.Г. Лазарев, находят успешное практическое развитие в настоящее время и используются в области экологии, ресурсосбережения и ядерной безопасности.

Исследования адсорбционных процессов в криогенной лаборатории УФТИ¹ тесно связаны с началом работы первых в СССР установок по ожижению азота, водорода и гелия [1]. Для хранения жидкого азота использовались импортные сосуды Дьюара, в которых в качестве адсорбента для обеспечения высокого вакуума в межстенном пространстве использовался активированный уголь из скорлупы кокосовых орехов. В 1933 году УФТИ, находящемуся во введении Наркомтяжпрома, было поручено разработать промышленную технологию производства металлических дьюаров ёмкостью до 50 л. Основной задачей разработки было изучение и выбор адсорбента для создания высокого вакуума при температуре 78 К. Изучалась адсорбционная способность в криогенных условиях ряда углей отечественного производства. На основании проведенных исследований был выбран косточковый уголь (из плодов абрикосов), который впоследствии был заменен берёзовым углем (БАУ). Азотные дьюары, разработанные в те годы, широко использовались до 80-х годов прошлого века как в ННЦ ХФТИ, так и во многих научно-производственных учреждениях бывшего СССР, имеющих криогенные участки. Позже они были заменены на легкие алюминиевые дьюары с порошковой теплоизоляцией.

Мощным импульсом к созданию криоадсорбционных насосов послужили работы, связанные с Программой И.В. Курчатова по урановому проекту. В рамках этой Программы была решена важная задача получения в больших количествах водорода высокой чистоты (примесь воздуха $< 10^{-4}$ %) путём адсорбции газовых примесей в адсорбере с активным углем БАУ, охлаждаемым жидким азотом. Все эти работы проводились под руководством академика Б.Г. Лазарева. Первые в мире публикации по криогенным насосам появились в конце 50-х годов, хотя основные результаты были получены существенно раньше. В криоадсорбционных насосах использовался тот факт, что при неполном заполнении адсорбционного пространства адсорбента парами адсорбата равновесное давление над адсорбентом всегда ниже упругости паров откачиваемых газов. Уже в первых работах [2] была определена основная

конструкционная особенность криоадсорбционных насосов – охлаждаемая полость с расположенным на внутренней стороне слоем адсорбента. Первые адсорбционные насосы охлаждались жидким азотом, затем последовало применение такого хладагента как жидкий водород. Основным достоинством такого типа насосов является то, что наряду с откачкой воздуха имело место откачка водорода. В 60-е годы сотрудниками криогенного отдела под руководством Б.Г. Лазарева был создан целый ряд адсорбционных насосов (хладагент-жидкий азот, водород и их комбинация) с различными производительностями, рассчитанных на широкий диапазон рабочих давлений. Изучение работы этих насосов позволило использовать их в качестве установок для изучения адсорбционных свойств различных адсорбентов. Произошла парадоксальная ситуация: адсорбционные насосы работали раньше, чем были изучены адсорбционные характеристики используемых адсорбентов. Стремясь максимально развить рабочую поверхность адсорбента, его стали располагать на всей внешней поверхности сосуда с охлаждающей жидкостью, а сам адсорбент закрывался холодным жалюзийным экраном. Малый расход охлаждающих жидкостей, простота эксплуатации, высокие параметры по скорости откачки, предельному вакууму и чистоте вакуума позволили широко использовать криоадсорбционные насосы для откачки технологических установок и физических приборов. Обобщением итогов исследований и разработок в области криоадсорбции за этот период стал обзор М.Ф. Федоровой [3]. Создание криовакуумных насосов и перевод аэрокосмического комплекса страны на жидководородное ракетное топливо явилось дополнительным стимулом развития в ХФТИ адсорбционных исследований при низких температурах и давлениях. С середины 60-х годов в рамках Программы академика С.П. Королева по освоению космического пространства и до конца 80-х годов были выполнены исследования адсорбционных характеристик в области низких температур практически для всех адсорбентов, которые в то время производились или разрабатывались в стране. Целью этих исследований являлся отбор наиболее эффективных адсорбентов для криооткачки вакуумного теплоизоляционного пространства бортовых и наземных хра-

¹Украинский физико-технический институт – 1-е название ННЦ ХФТИ

нилищ и трубопроводов жидководородного ракетного топлива. В ходе этих исследований были измерены изотермы адсорбции H_2 , N_2 , He на различных углеродных и алюмосиликатных адсорбентах в широком интервале температур от 4,2 до 78 К и при давлениях $10^{-2} \dots 10^{-10}$ мм рт.ст.; выяснены оптимальные режимы их регенерации; определены механические характеристики адсорбентов; выданы рекомендации по производству адсорбентов для вакуумной техники. Основная часть исследований адсорбционных процессов проводилась в лаборатории молекулярной физики, образованной в криогенном отделе в 60-е годы. Работы по криоадсорбции способствовали значительному расширению связей лаборатории с большим количеством ведущих научных организаций страны, многих промышленных предприятий. Это позволило получать и исследовать новейшие адсорбционные материалы и изделия (углеродные ткани, новые синтетические цеолиты, углеграфитовые композиты, цельноформованные углеродные изделия и т.д.), что способствовало широкому внедрению криоадсорбционных методов в самые различные отрасли науки и техники. В ходе выполнения адсорбционных исследований по аэрокосмической программе и в рамках собственных исследований были получены новые принципиальные результаты в области молекулярной физики (криоадсорбционные процессы). Прежде всего впервые удалось изучить кривые распределения адсорбционного потенциала адсорбентов в области самых малых пор, отвечающих наиболее высоким значениям теплот адсорбции. Такие фундаментальные результаты можно было получить только при исследовании криоадсорбционных процессов. Так, в частности, были проверены границы применения известной теории Дубинина – Ратушкевича как для разных адсорбентов, так и для разных областей заполнения адсорбционного пространства. Было выявлено существенное влияние кинетических эффектов на адсорбционные процессы при низких температурах. Эти эффекты проявлялись в больших временах установления равновесия в системе адсорбент-адсорбат; в «отогревных» эффектах, связанных с понижением практически установившегося давления над адсорбентом после временного нагрева системы; эффектов длительной «переконденсации» адсорбированных молекул из пор большого размера в более мелкие поры с постепенным понижением равновесного давления и других специфических эффектов, ранее неизвестных для случая адсорбции при комнатных и более высоких температурах. Результаты этих исследований и разработок обобщены в аналитическом обзоре В.С. Когана [4]. Существенный прогресс был достигнут и в разработке криоадсорбционных насосов различного назначения. Совместно с теоретическим отделом ННЦ ХФТИ были проанализированы термодинамические аспекты и исследованы способы повышения эффективности работы криоадсорбционных насосов с холодной полостью. Кроме того, были разработаны конструкции криоадсорбционных насосов с использованием новых угле-

родных адсорбентов на основе карбидов металлов, разработанных в ЛТИ им. Ленсовета, и активированных углеродных волокнистых материалов (АУВМ) типа «Днепр», разработанных ИПМ НАНУ. На основе последних в лаборатории молекулярной физики ИФТТМТ ННЦ ХФТИ был изготовлен криоадсорбционный насос для откачки паров He^3 в криостате для изучения неупругого рассеяния нейтронов на гелии-4, что позволило понизить температуру образца гелия объемом 4 литра до 0,35 К [5]. Криостат эффективно использовался в ОИЯИ РАН (г. Дубна) на реакторах ИБР-30, а затем на ИБР-2 в течение 20 лет (с 1980 до 2000 года). Результаты этих исследований находились и являются до настоящего времени на мировом уровне в области фундаментальных исследований, в частности, нейтронографических исследований фононных спектров конденсированных веществ. Совместно с учеными ОИЯИ (г. Дубна) и ФЭИ (г. Обнинск) были опубликованы десятки научных работ. Результаты нейтронографических исследований гелия обобщены в обзорной статье в журнале «Physical Review» [6].

Накопленный в криогенном отделе опыт криоадсорбционных исследований и развитие при этом экспериментальные методики были позднее распространены в область более высоких давлений и температур. Это нашло применение в решении задач атомной науки и техники. Были проведены измерения адсорбционных характеристик различных адсорбентов по газовым продуктам деления в ядерном энергетическом цикле. Адсорбция He и Kr некоторыми алюмосиликатными и углеродными адсорбентами исследовалась при давлениях до 10,0 МПа и температурах от 20 до 450°C. Полученные данные показали возможность снижения газового давления в твэле путем заполнения газосборника активным углем типа СКТ [7], что является существенным вкладом в решение проблем безопасности ядерных энергетических установок.

В последние годы исследования адсорбционных процессов были продолжены, хотя из-за отсутствия жидких гелия и водорода переместились в область более высоких температур. Основное внимание уделялось адсорбционным явлениям и газовым технологиям в области ядерной безопасности, экологии и ресурсосбережения. Остановимся на этих проблемах более подробно.

Одной из наиболее приоритетных и долговременных задач стали разработки по утилизации биогаза. Биогаз – газовая смесь, образующаяся в результате анаэробного сбраживания органических отходов в присутствии метанообразующих бактерий. Основными источниками биогаза являются свалки и полигоны твердых бытовых отходов, очистные сооружения, отходы сельского хозяйства и промышленности, содержащие органику. Выделение биогаза зависит от многих параметров: влажности, температуры, состава отходов, кислотности и т.д. Состав биогаза зависит от состава отходов и представляет собой газовую смесь метана (50...70%) и диоксида уг-

лерода. В зависимости от исходного сырья биогаз может содержать сероводород, азот, кислород, аммиак, водород, пары воды и другие примеси в незначительных количествах. Биогаз является горючей смесью, однако его теплотворная способность значительно (примерно на 50%) снижена из-за присутствия в его составе диоксида углерода, который является в нем ненужным балластом. Отрицательное влияние оказывает также наличие в составе биогаза сероводорода и паров воды, что может привести к образованию сернистой кислоты, вызывающей коррозию металлического оборудования. В настоящее время биогаз в основном используется в виде энергетического топлива для сжигания в тепловых котлах. Если биогаз не используется, то его факельно сжигают для предотвращения эмиссии метана в атмосферу. Эффективность использования биогаза в значительной степени зависит от его качества. Если повысить содержание метана в биогазе до 90%, то его можно использовать в качестве топлива для двигателей, работающих на метане. Увеличив содержание метана в биогазе до 96%, т.е. доведя его до качества природного газа, можно использовать биогаз вместо метана в различных технологических процессах. Существует много способов повышения качества биогаза путем снижения содержания примесей в нем. Основными из них являются адсорбционный, абсорбционный, криогенный, мембранный и некоторые другие. Использование адсорбционных процессов для повышения качества биогаза реализуется главным образом в виде адсорбционных установок периодического действия. Установки, применяемые для поглощения примесей из потока биогаза, обычно имеют две параллельные газовые линии, одна из которых находится в стадии адсорбции, а вторая – в стадии десорбции. После насыщения примесными компонентами первой линии в стадию адсорбции включается вторая линия, а первая – переходит в стадию десорбции. Продолжительность цикла может быть от нескольких секунд до нескольких десятков часов, в зависимости от производительности и конструкции адсорбционной установки. В криогенном отделе проведены исследования повышения качества биогаза при помощи адсорбции паров воды, сульфида водорода и диоксида углерода синтетическими цеолитами типа А и X. Цеолиты обладают рядом уникальных свойств, отличающих их от адсорбентов других типов, из которых для сорбции ранее указанных примесей (H_2O , H_2S и CO_2) первостепенное значение имеют следующие:

- ярко выраженная избирательность адсорбции полярных молекул;
- высокая адсорбционная емкость при комнатных температурах и малых парциальных давлениях сорбируемого компонента;
- близость диаметров входных окон в полости цеолита к размерам молекул, что позволяет осуществлять селективную адсорбцию.

По сорбируемости на цеолитах примеси могут быть расположены в ряд: $H_2O > H_2S > CO_2$. Наи-

большую теплоту адсорбции имеют пары воды, а наименьшую – диоксид углерода. Особенностью состава биогаза является очень высокое содержание примеси диоксида углерода (до 45%). Величина примеси сульфида водорода сильно зависит от источника биогаза и может достигать 2...3% (объемных), а паров воды – 10...20 г в нанометре кубическом.

Нами были исследованы адсорбционные характеристики по диоксиду углерода и парам воды синтетических цеолитов типа А и X производства Государственного научно-исследовательского и проектного института основной химии (НИОХИМ) г. Харькова. Эти цеолиты не содержали связующих веществ, которые уменьшают их адсорбционную емкость, и отличаются высокой прочностью. На рис. 1 изображены изотермы адсорбции диоксида углерода при комнатной температуре на цеолитах КА, NaA и CaA, полностью обезвоженных вследствие регенерации при температуре 350 °С и давлении 1 Па в течение 4 ч.

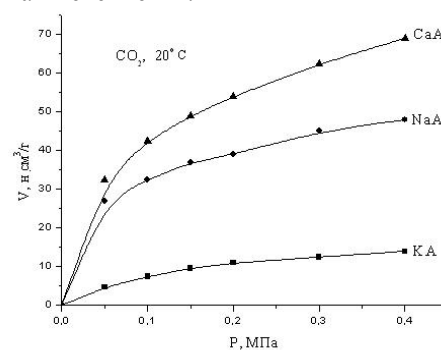


Рис. 1. Изотермы адсорбции диоксида углерода на цеолитах, отрегенированных при температуре 350 °С и давлении 1 Па в течение 4 ч

Видно, что наибольшей адсорбционной емкостью по диоксиду углерода обладает цеолит CaA. Примерно такое же соотношение наблюдается при адсорбции диоксида углерода из потока биогаза в динамическом режиме. Таким образом, можно утверждать, что цеолит CaA является наиболее эффективным адсорбентом для поглощения диоксида углерода из потока биогаза.

Адсорбционные характеристики различных цеолитов по парам воды в динамическом режиме показаны на рис. 2 в виде зависимости концентрации паров воды в осушенном биогазе от его количества, пропущенного через влагопоглотитель.

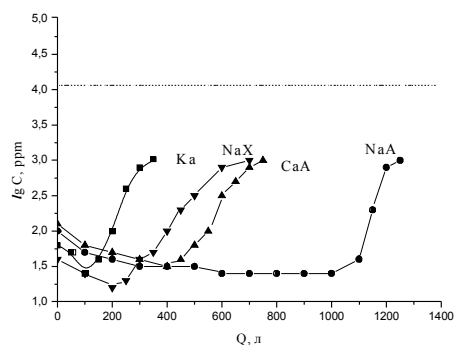


Рис. 2. Зависимость концентрации паров воды в осушенном биогазе от его количества, пропущенного через влагопоглотитель, заполненный различными адсорбентами. Длина слоя адсорбента 200 мм; температура эксперимента - 20°; регенерация в течение 4 ч при температуре 350 °С и давлении 1 Па

Видно, что существенным преимуществом по адсорбционной емкости обладает цеолит NaA, что делает его наиболее пригодным для глубокой осушки биогаза [8]. Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее эффективным адсорбентом для глубокой осушки биогаза является цеолит NaA.

Для очистки газов от соединений серы применяют цеолиты NaA, CaA и NaX, размеры входных окон в адсорбционные полости которых равны соответственно 4, 5 и 9 Å. Изотермы адсорбции сульфида водорода на этих цеолитах при комнатной температуре приведены на рис. 3 [9].

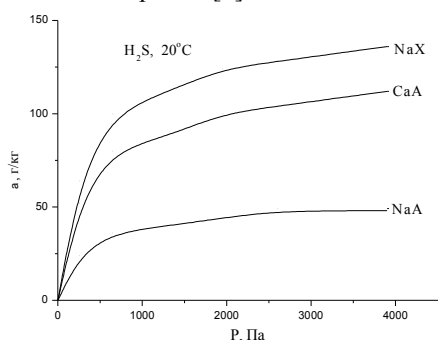


Рис. 3. Изотермы адсорбции сульфида водорода на различных цеолитах [9]

Видно, что наибольшей адсорбционной емкостью почти во всем интервале парциальных давлений сульфида водорода обладает цеолит NaX, а при давлениях до 100 Па величина адсорбции на цеолитах CaA и NaX примерно одинакова. Однако следует отметить, что несмотря на лучшие адсорбционные характеристики цеолита NaX по H₂S, целесообразность выбора того или иного типа цеолита для решения конкретных задач во многом определяется составом биогаза. Наличие в биогазе тяжелых углеводородов и других соединений, хорошо сорбируемых цеолитом, может существенно уменьшить величину адсорбционной емкости цеолита NaX по сульфиду водорода, что делает более предпочтительным применение цеолита CaA.

Основными энергозатратами при работе адсорбционной установки являются затраты на десорбцию примесных компонент. Десорбируемость с цеолитов паров воды и сульфида водорода при комнатной температуре весьма малая в результате высокой теплоты адсорбции (десорбции), поэтому их десорбцию осуществляют при повышенных температурах (до 350 °С) продувкой горячего воздуха или понижением давления над адсорбентом. Десорбция диоксида углерода с цеолитов при комнатной температуре довольно большая, поэтому его десорбцию можно осуществлять при комнатной температуре (рис. 4). Полученные данные особенно важны для работы короткоцикловых адсорбционных установок.

Из рис. 4 также видно, что наибольшая величина десорбции наблюдается для цеолита CaA. Учитывая то, что цеолит CaA имеет наибольшие среди исследованных цеолитов величины адсорбции и десорбции при комнатной температуре, был сделан важный в практическом плане вывод, что цеолит CaA является самым эффективным адсорбентом для очистки биогаза от диоксида углерода.

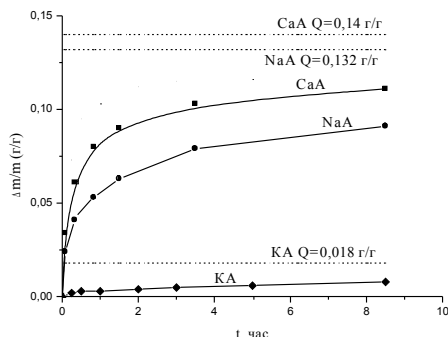


Рис. 4. Зависимость величины относительной десорбции диоксида углерода с различных адсорбентов от времени десорбции при температуре 20 °С и давлении 1 Па (пунктиром показана величина адсорбированного диоксида углерода)

На рис. 5 изображены изотермы адсорбции диоксида углерода на цеолите CaA при различных условиях предварительной подготовки адсорбента. Видно, что неполная регенерация цеолита CaA существенно снижает его адсорбционную емкость. Так, например, насыщенный влагой цеолит имеет адсорбционную емкость по CO₂ при давлении 0,1 МПа в 50 раз меньше, чем хорошо отрегенированный, а неполная десорбция с обезвоженного цеолита CaA диоксида углерода (T_{per}=20 °С, время форвакуумной откачки 3 мин.) уменьшает его адсорбционную емкость в 5 раз.

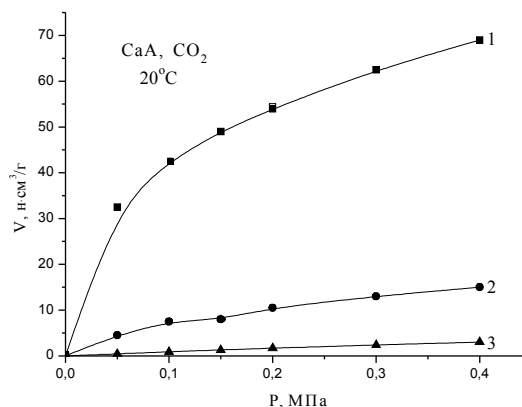


Рис. 5. Изотермы адсорбции диоксида углерода на цеолите CaA при различных условиях регенерации: 1 – цеолит обезвожен регенерацией при температуре 350°С и давлении 1 Па в течение 4 ч; 2 – цеолит обезвожен, насыщен CO₂ и проведена десорбция диоксида углерода при 20 °С в течение 3 мин; 3 – цеолит полностью насыщен атмосферной влагой

Из полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее эффективными цеолитами для поглощения примесей паров воды, сульфида водорода и диоксида углерода из потока биогаза являются соответственно NaA, CaA и СаА. При этом десорбцию паров воды и сульфида водорода надо проводить при повышенных температурах, а диоксида углерода – при комнатной. Можно конструктивно объединить адсорберы для поглощения H_2O и H_2S в один, заполнив первую по ходу движения биогаза часть цеолитом NaA, а вторую – CaA. Соотношение между массами различных цеолитов в адсорберах рационально подбирать с учетом концентрации примесей в биогазе и адсорбционной емкости цеолита по сорбируемому компоненту. Общая масса цеолитов в адсорберах определяется по заданной производительности установки. Необходимо отметить, что повышение качества биогаза при помощи адсорбционных процессов является перспективным направлением в технологиях утилизации биогаза, в частности, использование его как моторного топлива.

Кроме повышения качества биогаза путем поглощения компонент можно использовать схему полного разделения биогаза на основные компоненты. Утилизация биогаза в виде двух продуктов (метана и диоксида углерода), имеющих практическую ценность, вносит существенный вклад в решение таких важных для Украины проблем, как энергосберегающая и экологическая. На основе проведенных в криогенном отделе исследований были разработаны и созданы различные технологии разделения биогаза на основные компоненты. Одной из таких технологий, основанной на высокой селективности адсорбции диоксида углерода из потока биогаза при его пропускании через слой цеолита при пониженной температуре, является криоадсорбционная технология. Исследованы адсорбционные характеристики перспективных для этой цели цеолитов, выбраны оптимальные рабочие температуры, давления и скорости потока биогаза. Интересные результаты получены при разработке технологии криодистилляционного разделения биогаза. Идея метода заключается в том, что сконденсированный в жидкую или твердую фазу биогаз в соответствии с диаграммой состояния при отогреве и переходе системы в газовую фазу будет разделяться на метан и диоксид углерода. Нами изучена и построена фазовая диаграмма бинарной системы CH_4-CO_2 , исследованы процессы концентрационной релаксации в газовой системе метан-диоксид углерода, разработана технология криодистилляционного разделения и компримирования компонент биогаза. Для отработки технологии криодистилляционного разделения в

отделе была разработана и изготовлена установка с одним криокомпрессионным элементом. На основании проведенных исследований при участии сотрудников отдела разработаны и спроектированы опытно-промышленные установки по криоадсорбционному и криодистилляционному разделению биогаза на основные компоненты производительностью по биогазу $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ [10,11]. Спроектированные установки предусматривают модульное построение, т.е. состоят из отдельных модулей, из которых в зависимости от состава перерабатываемого биогаза и требований к производимым продуктам комплектуется установка. Для небольших и непостоянных источников биогаза предпочтительным является использование мобильных разделительных установок различной производительности. Наиболее перспективными для этого являются установки, использующие для разделения метод короткоциклового безнагревной адсорбции (метод качающегося давления). Этот метод разделения заключается в использовании различной концентрации компонент биогаза в газовой фазе при верхнем и нижнем уровнях давлений в адсорбере, обусловленной различной адсорбируемостью метана и диоксида углерода. Поэтому, осуществляя отбор газовой фазы с адсорбера при верхнем уровне давления, получаем смесь, обогащенную менее сорбируемым компонентом – метаном, а при нижнем – более сорбируемым – диоксидом углерода. При этом адсорбция и десорбция происходят при комнатной температуре, что существенно уменьшает энергоемкость процесса и позволяет сделать короткой (несколько минут) продолжительность цикла адсорбция – десорбция. Этот фактор, а также комнатная температура реализации процесса, позволяют создавать небольшие мобильные разделительные установки, которые в комплексе с двигателем-генератором, работающем на продуцируемом метане, обеспечивают автономную работу установки. Это особенно важно при их использовании на небольших свалках ТБО и биореакторах. В криогенном отделе осуществлена разработка технологии разделения биогаза на основные компоненты методом короткоциклового безнагревной адсорбции с использованием цеолитов производства Украины, где оптимизированы схема разделения, адсорбент для заполнения разделительных адсорберов, верхние и нижние уровни рабочих давлений. Кроме того, выбраны рабочая температура и временной режим работы адсорберов. В отделе была изготовлена разделительная установка производительностью по биогазу $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ [12]. Газовая схема установки изображена на рис. 6, схематический чертеж – на рис. 7.

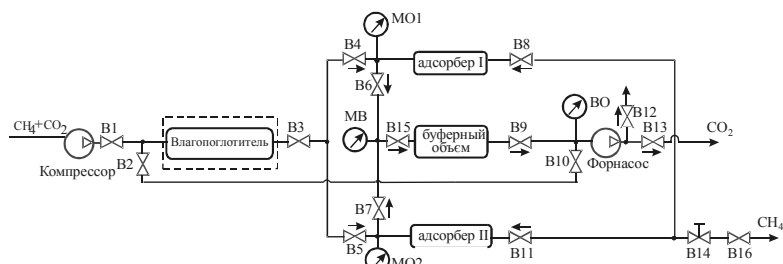


Рис. 6. Газовая схема опытно-промышленной установки по разделению биогаза на основные компоненты методом короткоцикловой безнагревной адсорбции

После пробной эксплуатации разделительной установки с участием сотрудников отдела создан эскизный проект опытно-промышленной установки для разделения биогаза на основные компоненты методом короткоцикловой безнагревной адсорбции производительностью 50 м³/ч.

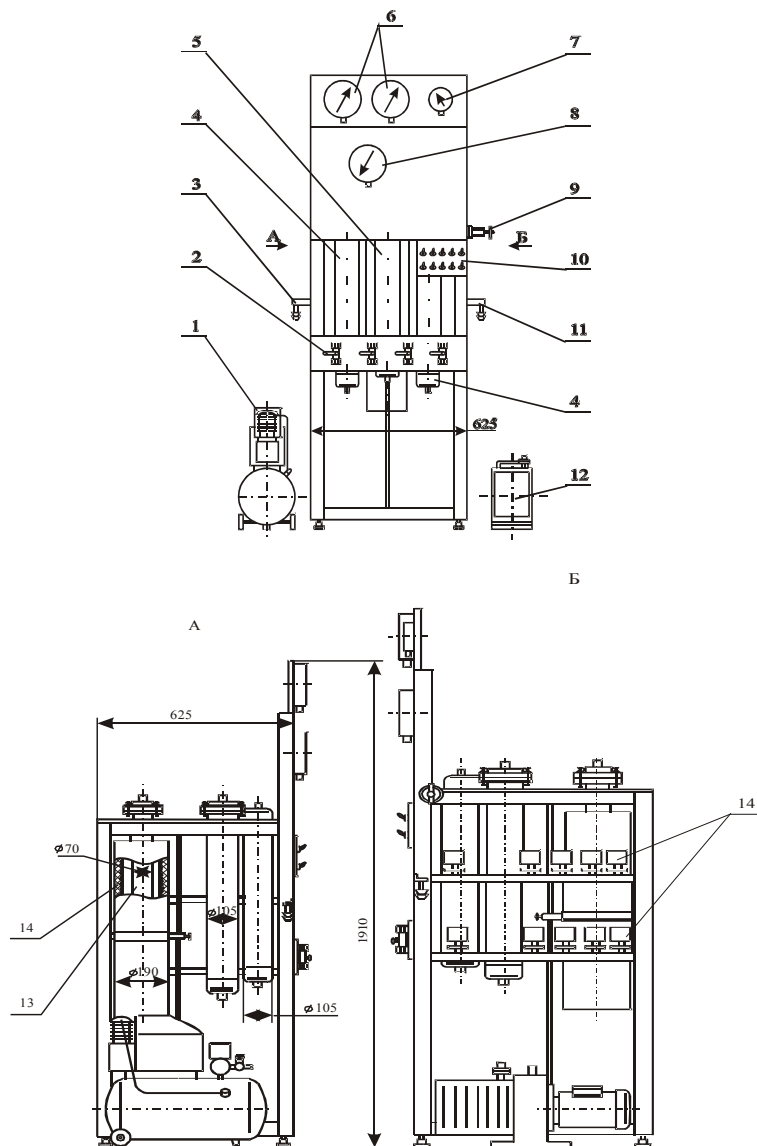


Рис. 7. Схематический чертеж установки по разделению биогаза методом короткоцикловой безнагревной адсорбции: 1 – компрессор; 2 – шаровые краны; 3 – олипка выходная CO₂; 4 – разделительные адсорберы; 5 – буферный объем; 6 – образцовые манометры; 7 – мановакуумметр; 8 – образцовый вакуумметр; 9 – вентиль регулирования потока получаемого метана; 10 – панель управления электромагнитными клапанами; 11 – олипка выходная CH₄; 12 – форвакуумный насос; 13 – влагопоглотитель; 14 – печь регенерации влагопоглотителя; 15 – электромагнитные клапаны

Работы по биогазу ведутся в криогенном отделе около 10 лет. По результатам проведенных исследо-

ваний опубликовано более 30 научных статей, получено 4 патента Украины. В рамках этой тематики с

участием сотрудников отдела выполнено два проекта НТЦУ.

Вторым очень важным в настоящее время направлением адсорбционных исследований являются работы по восстановлению адсорбционных фильтров систем вентиляции АЭС. Первые работы по адсорбционным угольным фильтрам АУ-1500 в ННЦ ХФТИ начались в середине 90-х годов и были связаны с возникновением проблемы ненормативного роста аэродинамического сопротивления адсорберов систем вентиляции воздуха АЭС. Для изучения причин ненормативного роста аэродинамического сопротивления с Запорожской АЭС (ЗАЭС) в ННЦ ХФТИ были доставлены два адсорбера АУ-1500. Они были вскрыты, исследовано состояние активного угля СКТ-3 и основных конструктивных элементов адсорбера. В результате проведенных в криогенном отделе исследований установлено, что ненормативный рост аэродинамического сопротивления может происходить из-за истирания угля и последующего накопления пылевой фракции между гранулами угля. Увеличение сопротивления верхней подвижной сетки происходит в связи с осаждением на ней смеси пыли с аэрозолями масел. Детально причины роста аэродинамического сопротивления проанализированы в работах [13, 14] и вызваны существенными недостатками в конструкции адсорберов и технологии их изготовления. Были предложены изменения в конструкцию фильтров и технологию их изготовления. В конструкцию адсорбера типа АУ-1500 были введены новые элементы: рассекаТЕЛЬ (организатор потока) [15], кантовочное устройство и заменен уплотняющий шнур (рис. 8).

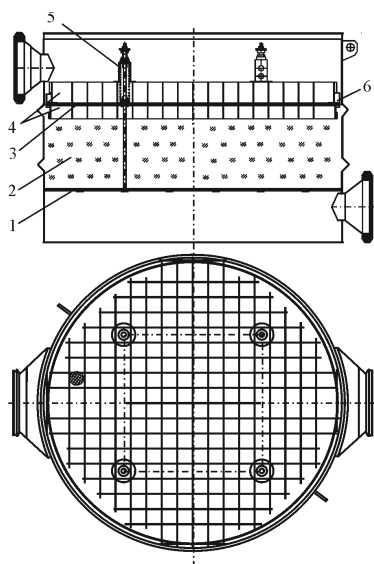


Рис. 8. Схема адсорбера АУ-1500, восстановленного по технологии, разработанной в ННЦ ХФТИ: 1 – нижняя сетка; 2 – активный уголь; 3 – верхняя подвижная сетка; 4 – рассекаТЕЛЬ (организатор потока); 5 – кантовочное устройство; 6 – лента из стеклоткани

В ходе выполнения исследований стало ясно, что восстанавливать показатели аэродинамического со-

противления фильтров можно путем просеивания адсорбента. Регенерация просеянного активного угля СКТ-3 продлевает ресурс работы адсорбера, а внесение изменений в конструкцию фильтра обеспечивает их стабильную работу. В результате сформировалась технология восстановления отработанных фильтров. Запорожская АЭС (ЗАЭС) предложила ННЦ ХФТИ заключить договор на восстановление 10 отработанных фильтров АУ-1500, у которых в результате эксплуатации в десятки раз повысилось аэродинамическое сопротивление. Важную роль в выполнении договора сыграл ИФВЭЯФ ННЦ ХФТИ, где был создан участок по восстановлению йодных фильтров, выделены средства для приобретения оборудования. По технологии, разработанной в ННЦ ХФТИ, фильтры ЗАЭС были восстановлены с внесением изменений в их конструкцию и переданы на станцию для проведения опытной эксплуатации. Опытная эксплуатация продолжалась в течение 2 лет с ежемесячным измерением величины аэродинамического сопротивления. Это дало основание комиссии ЗАЭС сделать заключение, что «восстановленные ННЦ ХФТИ адсорберы угольные показали свою работоспособность и стабильность аэродинамического сопротивления (увеличение данного параметра незначительно и находится в пределах погрешности измерения)». 9 восстановленных адсорберов АУ-1500 работают в различных системах вентиляции воздуха ЗАЭС и в настоящее время, а один был демонтирован и разрезан специалистами АЭС для изучения его технического состояния и особенностей конструкции.

Результаты регулярного контроля аэродинамического сопротивления восстановленных в ННЦ ХФТИ адсорберов присылаются нам вентиляционной службой ЗАЭС. За 6 лет в эксплуатируемом адсорбере отклонения в величинах аэродинамического сопротивления и других показателях находятся в пределах нормы. Разработанная технология легла в основу способа восстановления адсорберов, на который получен патент Украины [16]. Основными этапами технологического процесса восстановления адсорбционных фильтров АУ-1500 являются: разборка адсорбера, удаление пыли с верхней сетки, удаление верхнего слоя измельченного адсорбента толщиной около 2 см, выгрузка угля; просеивание и провеивание массы адсорбента, с целью удаления мелкой и пылевой фракций; засыпка активного угля в адсорбер на вибростенде; установка нового устройства – организатора потока, служащего для ограничения перемещения верхнего слоя угля и уменьшения турбулентности потока воздуха при входе в слой адсорбента; сборка адсорбера и проверка его на герметичность; продувка адсорбера горячим воздухом для восстановления адсорбционных характеристик.

При восстановлении адсорбера отсеивается около 10 % общей массы СКТ-3 из-за удаления разрушенных гранул и пыли. Поскольку общая масса угля в адсорбере около 310 кг, то в каждый адсорбер в процессе восстановления приходится досыпать около 30 кг угля СКТ-3. Следует отметить, что неко-

торые системы спецгазоочистки, использующие СКТ-3, не обеспечивают необходимую степень очистки выбрасываемого в атмосферу воздуха. В связи с тем, что СКТ-3 и его модификации на территории Украины не производятся, возникает вопрос об использовании новых адсорбентов отечественного производства. В связи с этим в криогенном отделе были проведены исследования адсорбционных и аэродинамических характеристик активированных углеродных волокнистых материалов (АУВМ), разработанных в Институте проблем материаловедения НАНУ (лаборатория базальных волокон) и активных антрацитов «Акдан» производства АОЗТ «Харьковский коксовый завод». Измерение адсорбционных характеристик по парам йода и йодистого метила производилось весовой методикой. Адсорбционная емкость измерялась при комнатной температуре, парциальном давлении паров йода

0,17 мм рт.ст. и йодистого метила – 325 мм рт.ст. Измерения проводились для обезвоженных и полностью насыщенных влагой образцов. Адсорбционная емкость обезвоженных адсорбентов характеризует их работу в условиях спецгазоочистки, когда на адсорбер подается осушенный на влагопоглотителе воздух. Адсорбционная емкость полностью насыщенных влагой адсорбентов характеризует их работу в адсорберах системы вентиляции воздуха. Основные данные об адсорбционных и геометрических характеристиках исследованных адсорбентов, а также результаты измерения величины аэродинамического сопротивления слоев различных адсорбентов в условиях, моделирующих работу адсорбера АУ-1500, и величины удельной поверхности адсорбентов, измеренные методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭМ), приведены в таблице.

Некоторые геометрические, аэродинамические и адсорбционные характеристики исследованных адсорбентов

Адсорбент	Характеристики									
	Тип адсорбента	Насыпная плотность, г/см ³	см ³ /г Объем пор,	м ² /г Удельная поверхность,	Аэродинам. сопротивл. ΔР, Па	Емкость по парам йода, мг/г		Емкость по парам СН ₃ J, г/ч		
						с Н ₂ O	без Н ₂ O	с Н ₂ O	без Н ₂ O	
СКТ-3	гранулы d=2мм	0,42	0,70	1300	1700	2,5	8,5	0,04	1,1	
АУВМ	обр. №1	трикотаж	0,38	0,30	570	80	1,8	9,0	0,065	0,9
	№2	трикотаж	0,19	0,85	830	80	3,0	14	0,045	1,75
	№3	саржа	0,64	0,42	730	2830	1,6	10	0,10	1,3
	№4	саржа	0,21	1,25	1750	1100	6,0	25	0,125	2,0
	№5	саржа	0,25	0,93	1000	2280	4,5	21	0,15	1,9
Акдан дробленый	обр. №1	1...3мм	0,68	0,50	350	<4000	1,4	4,5	0,017	0,27
	№2	1...8мм	0,67	0,50	330	2200	1,4	4,5	0,017	0,27
Акдан пластинчатый	1...3мм	0,66	0,53	840	<400	2,1	6,3	0,017	0,57	

Примечание. Адсорбционная емкость по парам йода определялась при температуре 293 К и парциальном давлении паров йода 0,17 мм рт.ст. Адсорбционная емкость по парам йодистого метила определялась при температуре 293 К и парциальном давлении йодистого метила 325 мм рт.ст. Аэродинамическое сопротивление определялось для удельного расхода воздуха 0,53 м³(с·м²), что соответствует расходу воздуха через фильтр АУ-1500. Величина ΔР определялась для толщины слоя 0,30 м и для 4 слоев АУВМ.

Метод БЭТ является одним из наиболее адекватных методов определения удельной поверхности адсорбентов, имеющих определенный вид изотерм адсорбции. Геометрическая поверхность является характеристикой, связанной с коэффициентом очистки: чем больше удельная поверхность, тем выше коэффициент очистки. Объем пор и насыпная плотность адсорбентов определялись по стандартным методикам. Кроме экспериментальных данных (см. таблицу), было проведено большое количество экспериментов по изучению восстановления адсорб-

ционных характеристик отработанного угля СКТ-3. Десорбция поглощенных паров и газов изучалась при давлениях 0,1 МПа и 1 Па в температурном интервале 293...823 К. Степень восстановления адсорбционных характеристик СКТ-3 измерялась при помощи весовой методики и определения суммарной пористости по воде. Установлено, что полное восстановление адсорбционной емкости (суммарный объем пор > 0,7 см³/г) отработанного угля СКТ-3 происходит только с форвакуумной откачкой при температуре выше 773 К. Эти результаты положены

в основу патента Украины «Способ восстановления адсорбера» [17]. Комплексное экспериментальное исследование адсорбционных и аэродинамических характеристик АУВМ «Днепр» и активного антрацита «Акдан» позволило сделать следующие выводы:

- адсорбционная емкость АУВМ «Днепр» с большой степенью активации (объем пор 0,93...1,25 см³/г) в несколько раз превышает емкость СКТ-3 по парам йода и йодистого метила, что позволяет сделать вывод о значительно большем ресурсе работы адсорбера, заполненного АУВМ. Кроме этого, сильно развитая геометрическая поверхность углеродной ткани должна обеспечивать высокие коэффициенты очистки;
- высокая эффективность поглощения паров йода и его органических соединений при малой толщине слоев углеволокнистой ткани позволяет создать малогабаритные фильтры-адсорберы для улавливания этих примесей с газовых выбросов АЭС. Кроме этого АУВМ может быть использован при разработке комбинированных фильтров, т.е. фильтров объединяющих функции очистки от аэрозолей и летучих соединений йода. Следует отметить, что АУВМ является очень перспективным адсорбентом для использования в системах вентиляции воздуха и спецгазочистки АЭС;
- адсорбционная емкость активного антрацита «Акдан» для насыщенных влагой адсорбентов несколько ниже аналогичных характеристик для угля СКТ-3. Однако с учетом существенно отличающейся плотности эти величины достаточно близки. Поэтому возможна частичная замена отсеянного угля СКТ-3 на активный антрацит «Акдан» определенной модификации (дробленный крупный 1...8 мм), аэродинамическое сопротивление слоя которого близко по величине к сопротивлению слоя СКТ-3.

Работы по адсорбционным фильтрам ведутся в отделе около 10 лет. По результатам проведенных исследований опубликовано более 20 статей, получено 3 патента Украины.

В заключение необходимо отметить, что результаты и достижения в области изучения адсорбционных процессов, основы которых были заложены академиком Б.Г. Лазаревым в 40-50 годы прошлого столетия, продолжают в криогенном отделе и в настоящее время. Прикладное использование адсорбционной очистки различных газовых смесей оказалось востребованным, что позволило не только продолжать адсорбционные исследования, но и расширять экспериментальную и методическую базу новым оборудованием.

Выражаю благодарность В.С. Когану и Л.В. Карнацевичу за полезные советы при подготовке материалов статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1.Б.Г. Лазарев. Истоки криовакуума //ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники».

1998, в. 1(2), с. 7–13.

2.Б.Г. Лазарев, М.Ф. Федорова. Вакуумный адсорбционный насос //ЖТФ. 1959, т.29, в.7, с. 862–865.

3.М.Ф. Федорова. Исследование физической адсорбции и её практическое применение: Препринт ФТИ АН УССР, 209/Н-013. Харьков, 1966, с. 91.

4.В.С. Коган. Адсорбенты для криовакуума (аналитический обзор: Препринт ХФТИ. 81-2. Харьков, с. 71.

5.В.Г. Колобродов, И.В. Богдавленский, Л.В. Карнацевич, В.С. Коган, А.В. Пучков. Применение углеродного волокнистого материала в адсорбционном насосе для откачки паров He³ //ВАНТ. Серия «Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)». 1989, в. 3(3), с. 25–28.

6.N.M. Blagoveshchenskii, I.V. Bogoyavlenskii, L.V. Karnatsevich, Zh.A. Kozlov, V.G. Kolobrodov, V.B. Priezzev, A.V. Puchkov, A.N. Skomorokhov, V.S. Yarusin. Structure of excitation spectrum of liquid 4He //Physical Review B. 1994, v. 50, № 2, p. 16550–16565.

7.В.С. Коган, В.Г. Колобродов. Об адсорбционном снижении давления газообразных продуктов деления в герметичных твэлах //ВАНТ. Серия «Общая и ядерная физика». 1987, в. 1(7), с. 70–73.

8.В.Г. Колобродов, В.Б. Кулько, Л.В. Карнацевич, Э.И. Винокуров, М.А. Хажмурадов, В.И. Жуковин, Н.В. Тимохина. Адсорбция и десорбция паров воды различными цеолитами //ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (12). 2002. № 1, с. 50–55.

9.Н.М. Кузьменко, Ю.М. Афанасьев, Г.С. Фролов, В.Н. Глупанов. Адсорбционная очистка природного газа от сернистых соединений. М.: ЦИНТИХИМ-НЕФТМАШ, 1987, 39 с.

10. В.И. Дракин, Л.В. Карнацевич, В.Г. Колобродов и др. Промышленная криоадсорбционная установка для разделения компонентов биогаза //Химическая промышленность. 1997, №5, с. 24–26.

11. Л.В. Карнацевич, М.А. Хажмурадов, В.Г. Колобродов. Комплекс по переработке биогаза //Международная конференция «Энергия из биомассы»: Тезисы докладов. Киев, Украина, 2002, с. 162–164.

12.В.Г. Колобродов, М.А. Хажмурадов, В.А. Емлянинов, П.А. Куценко, М.С. Круголь, А.Ю. Юркин. Установка для получения метана и диоксида углерода из биогаза методом короткоциклового безнагревной адсорбции //Материалы III Международной конференции. «Сотрудничество для решения проблем отходов», 7-8 февраля 2006 г., г. Харьков, Украина, с. 192–193.

13.Л.И. Федорова, П.Я. Полтинин, М.А. Хажмурадов, С.О. Лысов, В.В. Тесленко, Ю.Л. Коврижкин. Влияние усадки и механического износа адсорбента на аэродинамические параметры угольных адсорберов типа АУ-1500 систем вентиляции АЭС //Атомная энергия. 1999, т. 87, в. 4, №10, с. 279–283.

14.Л.И. Федорова, П.Я. Полтинин, Л.В. Карнацевич, М.А. Хажмурадов, С.О. Лысцов, В.В. Тесленко, В.И. Жуковин, В.А. Левицкий. Исследование роста аэродинамического сопротивления фильтров типа АУ-1500 систем вентиляции АЭС // *Атомная энергия*. 2000, т. 88, в. 1, с. 74–76.

15. /Деклараційний патент України на корисну модель, №582. *Адсорбер*. Л.І. Федорова, П.Я. Полтінін, Л.В. Карнацевич, М.А. Хажмурадов, С.О. Лисцов. Бюл. № 10, 2000 р.

16. /Патент на винахід України, №61598. *Спосіб відновлення адсорбера системи очищення повітря*. П.О. Березняк, О.Й. Волчок, А.М. Добня, Л.В. Карнацевич, В.Г. Колобродов, В.І. Лапшин, І.М. Неклюдов, П.Я. Полтінін, А.А. Саньков, Л.І. Федорова, М.А. Хажмурадов. Бюл. №1, 2006.

17. Деклараційний патент на корисну модель України. № 13173. /*Спосіб відновлення адсорбера системи очищення повітря*. В.М. Ажажа. О.Й. Волчок, А.М. Добня, В.Г. Колобродов, І.М. Неклюдов, М.А. Хажмурадов. Бюл. № 3, 2006.

РОЗВИТОК АДСОРБЦІЙНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ В КРІОГЕННОМУ ВІДДІЛІ ННЦ ХФТІ

В.Г. Колобродов

Розглянуто основні напрямки розвитку адсорбційних досліджень в кріогенному відділі ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут». Дослідження фізичної природи адсорбційних процесів, на початку джерел яких стояв академік Б.Г. Лазарев, в теперішній час знаходять успішний практичний розвиток і використовуються в області екології, ресурсозбереження та ядерної безпеки.

DEVELOPMENT OF ADSORPTION RESEARCHES IN THE CRYOGENIC DEPARTMENT NSC KIPT

V.G. Kolobrodov

Basic directions of development of adsorption researches in the cryogenic department of the National Science Center “Kharkov physic & technology institute” are considered (NSC KIPT). Researches of physical nature of adsorption processes at the sources of which the academician B.G. Lazarev stood, find successful practical development presently and are used in area of ecology, resource economy and nuclear safety.