

5 АДСОРБЦИЯ

5.1 Общие сведения о процессе адсорбции

Адсорбция – процесс поглощения компонента (нескольких компонентов) из газовой смеси или жидкого раствора твердым материалом.

Твердый поглощающий материал, используемый при адсорбции, называют адсорбентом, а поглощенный компонент – адсорбатом. Адсорбция в большинстве случаев обратима, обратный ей процесс – десорбция. Адсорбцию преимущественно применяют при малых содержаниях поглощаемого вещества в разделяемой смеси и при необходимости практически полного извлечения его.

Адсорбция применяется для:

- извлечения вредных примесей из газообразных и жидких технологических продуктов или полупродуктов (осветление растворов, осушка природного газа и т.д.);
- извлечения высокоценных продуктов из технологических продуктов, газовых выбросов и стоков (ароматические углеводороды из коксового газа, летучие растворители из отходящих газов и т.д.)
- очистки отходящих газов и стоков от токсичных, вредных и дурно пахнущих веществ (пары стирола).

Адсорбция может быть физической и химической. Физическая адсорбция обусловлена действием сил Ван-дер-Ваальса между адсорбентом и адсорбатом. При химической адсорбции (хемосорбции) возникает химическая связь между молекулами адсорбата и поверхностным слоем молекул адсорбента. При поглощении адсорбентом паров в порах его происходит капиллярная конденсация адсорбата.

5.2 Промышленные адсорбенты. Их основные характеристики

Адсорбенты – твердые материалы капиллярно-пористой структуры с большой удельной поверхностью пор. Удельную поверхность пор адсорбентов принято выражать в расчете на единицу их массы (на практике – м²/г). Пory делят по размерам на:

- макропоры (размером более $2 \cdot 10^{-4}$ мм);
- переходные (размером от $6 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мм);
- микропоры (размером от $2 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ мм).

В макропорах адсорбируется мало вещества из-за их небольшой удельной поверхности. Их роль в основном транспортная как каналов для перемещения адсорбата в переходные поры и микропоры. Поперечные размеры переходных пор, как правило, намного превосходят размеры молекул адсорбата. На поверхности переходных пор образуется мономолекулярный либо полимолекулярный слой адсорбата. Размер микропор близок к размеру молекул адсорбата, поэтому при адсорбции происходит их заполнение поглощаемым веществом.

Поглотительная (адсорбционная) способность адсорбента – максимальная возможная масса поглощенного вещества в расчете на единицу массы (объема) адсорбента. Количество поглощенного адсорбата в расчете на единицу массы (объема) адсорбента называют его активностью, (равновесная активность – синоним понятия «поглонительная способность»).

Основные промышленными адсорбентами являются:

- активные угли;
- минеральные адсорбенты (цеолиты, силикагели);
- иониты (ионообменные смолы).

Активные угли – продукты специальной переработки различных углей (древесного, каменного, костного). Для повышения активности и селективности углей они могут содержать различные добавки. Удельная поверхность активных углей составляет от 600 до 1700 м²/г. Наиболее распространенными марками активных углей являются БАУ (древесный) и СКТ (каменноугольный). Применяются угли в гранулированном, порошкообразном, волокнистом (ткани) виде. Насыпная плотность их составляет от 260 до 420 кг/м³. Активные угли наиболее эффективно поглощают пары органических веществ из газовых смесей, а также органические соединения из жидких сред. Недостатками активных углей являются их низкая механическая прочность и горючесть. У влажных углей равновесная активность резко падает. Одним из основных потребителей активных углей является сахарная промышленность, использующая их для получения белого сахара-рафинада. Высокоценные активные угли специального назначения получают из костей животных, а также из скорлупы орехов и косточек ягод.

Силикагели – это продукты обезвоживания геля кремниевой кислоты. Удельная поверхность их составляет от 400 до 700 м²/г, выпускаются они в виде гранул размером от 0,2 до 7 мм. Насыпная плотность силикагелей находится в пределах от 400 до 800 кг/м³. Силикагели применяются в основном для осушки газов, а также для извлечения кислых примесей из газовых смесей. Механическая прочность силикагелей значительно выше, чем у активных углей. Недостатками силикагелей являются их термическое растрескивание и низкая эффективность при улавливании органических паров.

Цеолиты – это природные или синтетические минералы, по химическому составу они являются водными алюмосиликатами катионов первой и второй группы периодической системы. В промышленности в основном используются синтетические цеолиты. Цеолиты обладают молекулярно-ситовыми свойствами, т.е. способны поглощать молекулы, размеры которых больше размеров пор. Применяют для разделения углеводородов, осушки и очистки газов.

Иониты – это природные и синтетические неорганические и органические вещества. Природные иониты – цеолиты, глинистые материалы, ископаемые угли. Синтетические иониты – плавленные цеолиты, ионообменные смолы и др. материалы. Иониты обладают подвижными ионами, способны обмениваться этими ионами с веществами, входящими в состав раствора – электролита. Иониты с кислыми активными группами называются анионитами, с основными активными группами – катионитами. Амфотерные иониты способны к катионному и анионному обмену с разделяемым раствором одновременно.

5.3 Равновесие при адсорбции

Равновесное удельное содержание адсорбата в адсорбенте (равновесная активность адсорбента) a^* , кг/м³, зависит от природы адсорбата и адсорбента, удельного содержания адсорбата в разделяемой смеси (массовой доли адсорбата в смеси) \bar{y} , кг/кг, а также от температуры T , К. Указанное можно описать следующей зависимостью:

$$a^* = f(A, B, \bar{y}, T) \quad (5.1)$$

где A и B – природа адсорбата и адсорбента соответственно.

Для адсорбции из газовых смесей значение \bar{y} можно выразить через парциальное давление адсорбата p . При постоянной температуре для заданных адсорбента и адсорбата зависимость (5.1) носит наименование изотермы адсорбции и имеет вид:

$$a^* = f(p) \quad (5.2)$$

Изотермы адсорбции получают экспериментально. Эти кривые равновесия могут иметь различный вид, как показано на рис. 5.1.

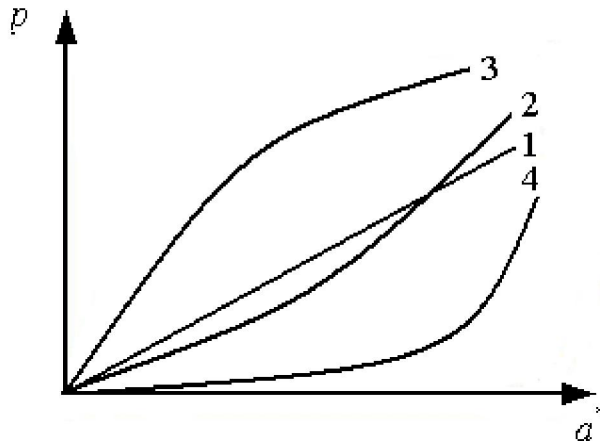


Рис. 5.1 – Изотермы адсорбции

Адсорбция является экзотермическим процессом. Поэтому равновесная активность адсорбента снижается при повышении температуры (рис. 5.2) а при адсорбции из газовых смесей – также и при понижении давления.

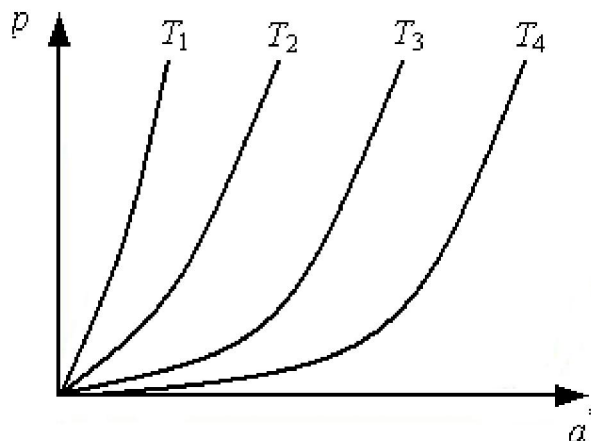


Рис. 5.2 – Изотермы адсорбции при температурах $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$

5.4 Кинетика и динамика адсорбции

Характер протекания процесса во многом зависит от организации процесса, а именно, периодически с использованием неподвижного слоя адсорбента или непрерывно с использованием подвижного слоя адсорбента. На рис. 5.3 изображен неподвижный слой адсорбента. Через этот слой в условиях идеального вытеснения движется поток разделяемой смеси.

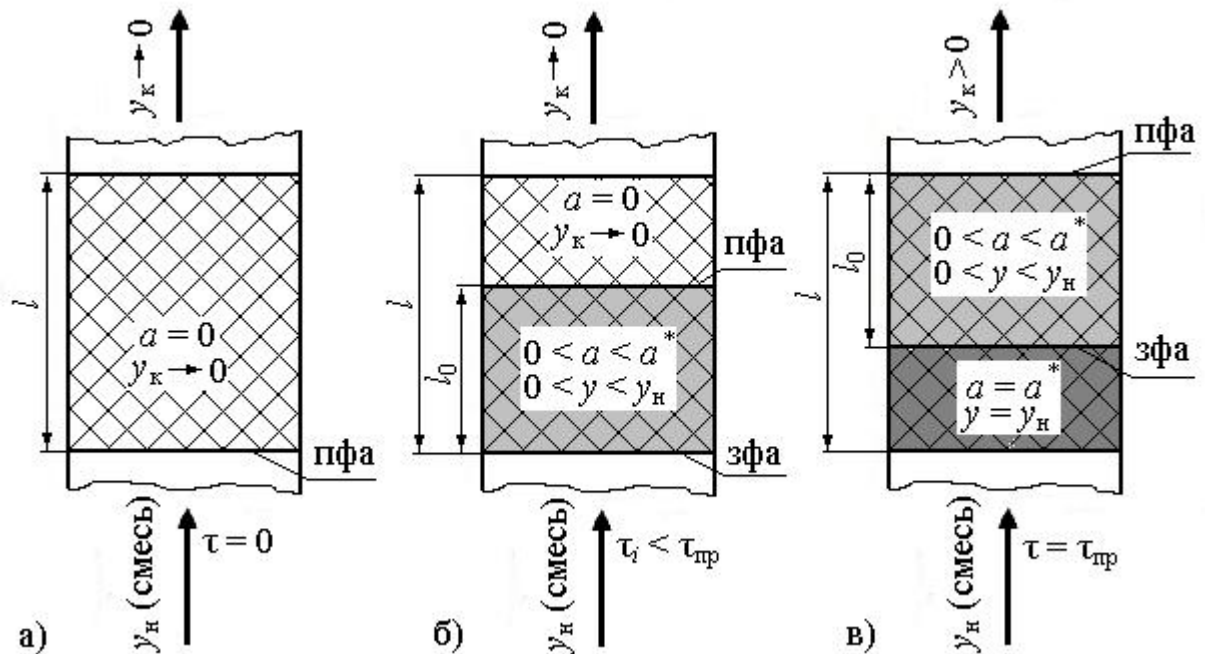


Рис. 5.3 – Перемещение фронтов адсорбции в неподвижном слое адсорбента

В момент времени $\tau = 0$ осуществляется начало подачи разделяемой смеси через слой. При этом на передней (нижней) границе адсорбента начинается поглощение адсорбата, в слое появляется передний фронт адсорбции (пфа). Впереди переднего фронта адсорбции находится адсорбент, не содержащий адсорбата, сзади от него – адсорбент, содержащий адсорбат (активность $a > 0$). По мере дальнейшего поступления разделяемой смеси содержание адсорбата в адсорбенте повышается, передний фронт адсорбции перемещается в направлении движения потока смеси. За передним фронтом адсорбции активность адсорбента по длине слоя (в направлении, противоположном направлению движения потока) монотонно повышается. Это объясняется следующим:

- нижележащие слои взаимодействуют с неочищенной смесью на протяжении большого промежутка времени;
- нижележащие слои взаимодействуют со смесью, в которой содержание адсорбата монотонно возрастает.

В некий момент времени τ_i содержание адсорбата в адсорбенте на его нижней границе достигает величины равновесной активности a^* , и возникает так называемый задний фронт адсорбции (зфа). Впереди этого фронта активность

адсорбента ниже равновесной ($a < a^*$), за ним (сзади ЗФА) адсорбент полностью насыщен, т.е его активность равна равновесной ($a = a^*$). В объеме адсорбента, находящимся между передним и задним фронтами адсорбции, содержание адсорбата в смеси монотонно возрастает от $y = 0$ до $y = y_n$. При дальнейшем протекании процесса наблюдается перемещение как переднего, так и заднего фронтов адсорбции. При этом за задним фронтом адсорбции адсорбент полностью насыщен, его активность соответствует равновесной ($a = a^*$). Эта зона аппарата выключена из процесса адсорбции, в дальнейшем в массообмене она не участвует. В некий момент времени τ_{np} передний фронт абсорбции достигает передней границе слоя адсорбента. После этого начинается проскок адсорбата через слой. Содержание адсорбата в разделяемой газовой смеси на выходе из аппарата становится выше нуля ($y_k > 0$). Время τ_{np} , с которого начинается «проскок» адсорбата через слой, называют временем защитного действия слоя (адсорбера). Среднее содержание адсорбата во всем слое адсорбента на момент времени τ_{np} называют динамической активностью адсорбента a_0 . Участок слоя адсорбента с активностью $0 < a < a^*$ называют работающим слоем (зоной массопередачи), его обозначают l_0 . Перемещение фронтов адсорбции по длине (высоте) слоя адсорбата l во времени показано на графике, представленном на рис. 5.4.

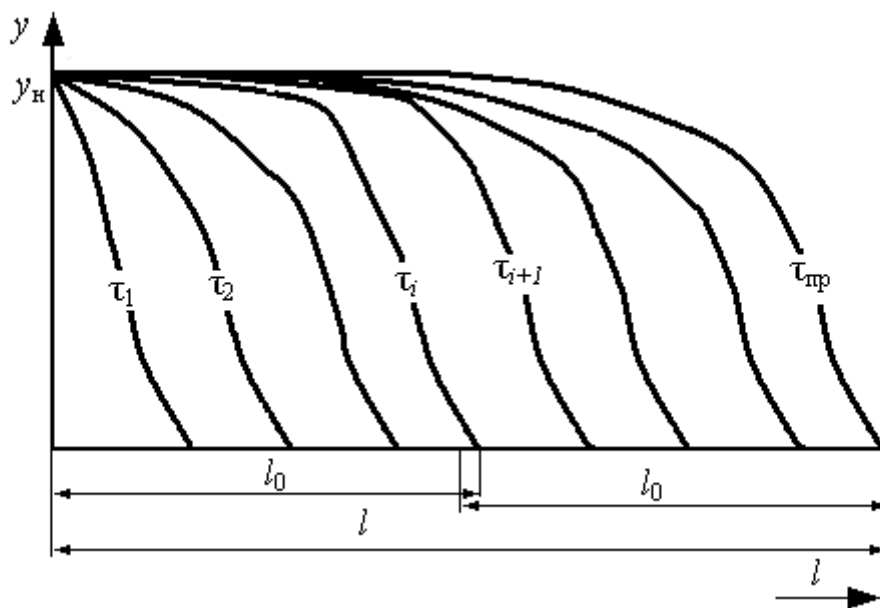


Рис. 5.4 – Динамика перемещения фронтов адсорбции

Шилов Н.А. на основании рассмотренной модели получено эмпирическое уравнение для определения времени защитного действия

$$\tau_{np} = K \cdot l - \tau_0, \tag{5.3}$$

где K – коэффициент защитного действия слоя;

τ_0 – потеря времени защитного слоя действия.

Величины K и τ_0 определяются для каждого случая опытным путем в зависимости от скорость перемещения фронта адсорбции u .

5.5 Скорость массопередачи при адсорбции

Работающим слоем адсорбента на практике принимают слой, в котором содержание адсорбата в разделяемой фазе изменяется от $y_1 = 0,05y_n$ до $y_2 = 0,95y_n$. Исходя из уравнения массопередачи количество поглощаемого вещества в рабочем слое M вычисляется следующим образом;

$$M = l_0 \cdot S \cdot (0,95 \cdot y_n - 0,05 \cdot y_n) = 0,9 \cdot l_0 \cdot S \cdot y_n, \quad (5.4)$$

где S – поперечное сечение слоя.

Из уравнения массопередачи следует:

$$M = K_{yv} \cdot S \cdot l_0 \cdot \Delta y_{cp} \cdot \tau_m \quad (5.5)$$

где K_{yv} – осредненный объемный коэффициент массопередачи в работающем слое по разделяемой фазе;

Δy_{cp} – средняя движущая сила массопередачи;

τ_m – время прохождения разделяемой фазы через работающий слой.

Среднюю движущую силу массопередачи в работающем слое адсорбента выразим следующим образом:

$$\Delta \bar{y}_{cp} = \frac{0,95 \cdot \bar{y}_n - 0,05 \cdot \bar{y}_n}{\int_{0,05 \cdot \bar{y}_n}^{0,95 \cdot \bar{y}_n} \frac{d\bar{y}}{y - y^*}} = \frac{0,9 \cdot \bar{y}_n}{n_{oy}} \quad (5.6)$$

где n_{oy} – число единиц переноса по разделяемой среде (фазе).

После подстановки выражения (5.6) в уравнение (5.5), а также приравняв правую часть модифицированного уравнения (5.5) правой части уравнения (5.4), получим следующую зависимость:

$$\tau_m = \frac{n_{oy}}{K_{yv}}. \quad (5.7)$$

Время прохождения разделяемой фазы через работающий слой вычисляется по формуле:

$$\tau_m = \frac{l_0}{u}. \quad (5.8)$$

С учетом выражения (5.8) получим, что скорость перемещения фронта адсорбции вычисляется по зависимости:

$$u = K_{yv} \cdot \frac{l_0}{n_{oy}}. \quad (5.9)$$

Из выражения (5.9) следует, что длину работающего слоя адсорбента вычисляют по формуле:

$$l_0 = \frac{u \cdot n_{oy}}{K_{yv}}. \quad (5.10)$$

Значение коэффициента массопередачи K_{yv} рассчитывают по формуле:

$$K_{yv} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{yv}} + \frac{m}{\beta_{xv}}}, \quad (5.11)$$

где β_{yv} и β_{xv} – объемные коэффициенты массоотдачи распределяемого вещества в разделяемой фазе и в адсорбенте соответственно;

m – коэффициент распределения вещества по фазам.

В зависимости от скорости перемещения фронта адсорбции u , размеров и формы зерен адсорбента, начального содержания адсорбата в разделяемой смеси y_n и др. условий определяющую роль играет один из коэффициентов массоотдачи β_{yv} или β_{xv} (лимитирует внешний массоперенос или внутренний диффузионный массоперенос).

5.6 Десорбция. Регенерация адсорбентов

Десорбцию адсорбата из адсорбента проводят с целью:

- регенерации адсорбента и повторного его использования;
- извлечение ценного адсорбата в чистом виде.

Осуществляют десорбцию:

- вытеснением адсорбата с помощью веществ, имеющих более высокую способность к поглощению;
- нагревом адсорбента с целью испарения летучего адсорбата;
- выжиганием горючих адсорбатов (окислительная регенерация).

В качестве десорбирующих агентов используют:

- перегретый водяной пар;
- пары органических веществ;
- инертные газы.

Регенерацию активных углей проводят водяным паром с последующей сушкой, а цеолитов – горячим сухим газом.

5.7 Адсорберы

Адсорберы периодического действия содержат неподвижный слой адсорбента, который размещается в вертикальном (см. рис. 5.5) или горизонтальном (см. рис. 5.6) цилиндрическом корпусе. В вертикальном корпусе также может быть выполнен кольцевой слой адсорбента, как показано на рис. 5.7. Горизонтальное расположение корпуса адсорбера либо выполнение слоя кольцевым позволяет увеличить площадь поперечного сечения слоя, что дает возможность увеличить пропускную способность аппарата (производительность) по разделяемой среде. В то же время при данных конструктивных решениях уменьшается толщина слоя адсорбента, и следовательно они приемлемы только при очень малых содержания адсорбата в разделяемой смеси. Вертикальный адсорбер с обычным слоем адсорбента способен обеспечить защитное действие на протяжении наибольшего промежутка времени.

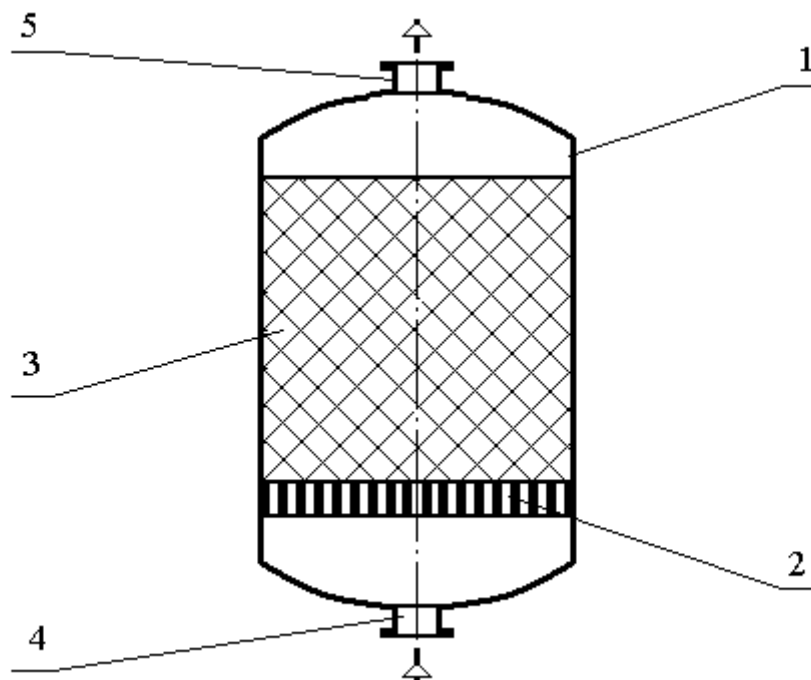


Рис. 5.5 – Вертикальный адсорбер
 1 – корпус; 2 – решетка; 3 – слой адсорбента; 4 – штуцер подачи разделяемой смеси; 5 – штуцер отвода очищенной смеси

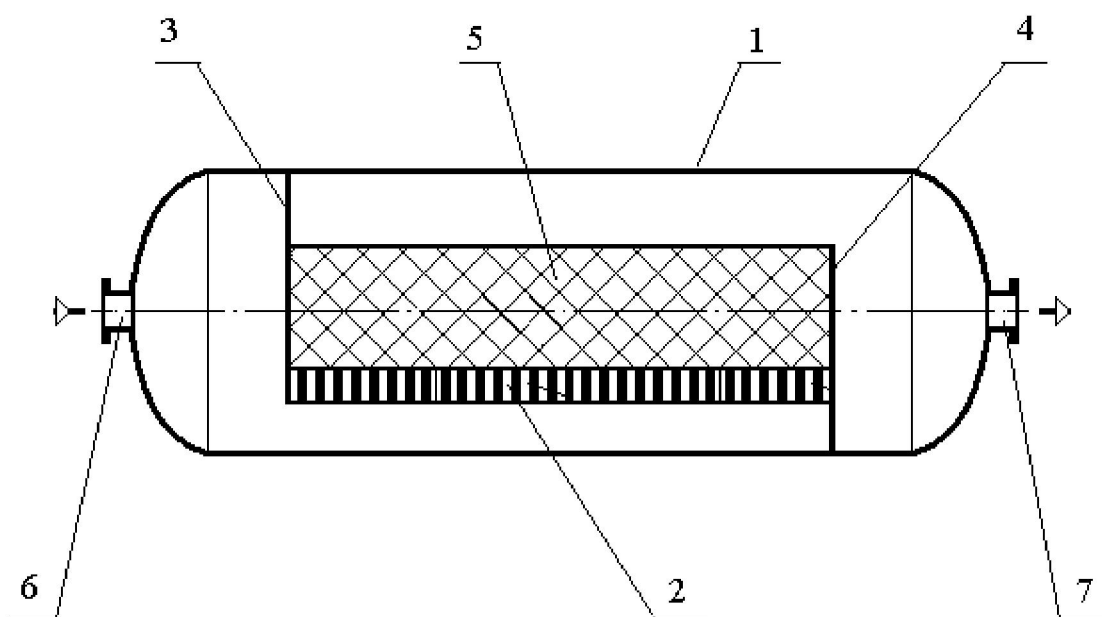


Рис. 5.6 – Горизонтальный адсорбер
 1 – корпус; 2 – решетка; 3 и 4 – перегородки; 5 – слой адсорбента; 6 – штуцер подачи разделяемой смеси; 7 – штуцер отвода очищенной смеси

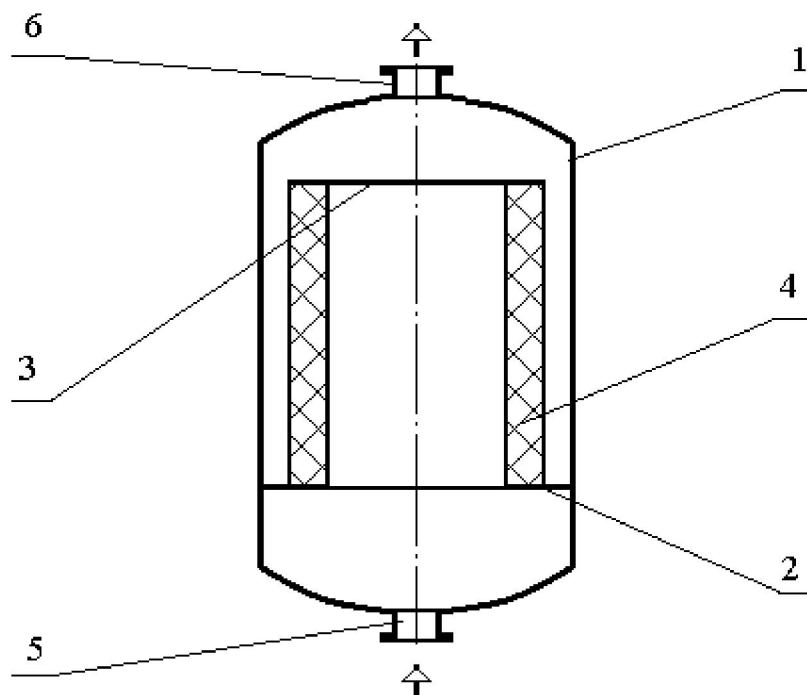


Рис. 5.7 – Вертикальный адсорбер с кольцевым слоем адсорбента

1 – корпус; 2 – кольцевая перегородка; 3 – перегородка-заглушка; 4 – слой адсорбента; 5 – штуцер подачи разделяемой смеси; 6 – штуцер отвода очищенной смеси

Адсорберы непрерывного действия выполняют с подвижным слоем адсорбента. Обычно подвижность слою адсорбента придается путем перевода его в псевдооживленное («кипящее») состояние. Для повышения степени разделения перерабатываемой смеси такие адсорберы выполняют многоступенчатыми (каскадными). Одна из конструкций каскадного адсорбера «кипящего слоя» с десорбирующей секцией показана на рис. 5.8. Корпус 1 данного адсорбера представляет собой вертикальный полый цилиндр (или призму). В верхней части корпуса установлены одна над другой несколько газораспределительных решеток 2 с переточными трубами 4. Верхняя адсорбирующая секция аппарата отделена от нижней десорбирующей горизонтальной перегородкой 3. Адсорбирующая и десорбирующая секции связаны между собой внешней переточной трубой 7 с питателем 6. В десорбирующей секции размещен трубчатый десорбер 5, представляющий собой вертикальную трубчатку. Работает адсорбер следующим образом. Через штуцер 15 на верхнюю газораспределительную решетку подается из бункера 8 регенерированный адсорбент. В то же время через штуцер 9 в адсорбирующую секцию подается разделяемая газовая смесь. На решетках 2 адсорбирующей секции при взаимодействии газового потока и адсорбента создаются псевдооживленные слои. Адсорбент в таком состоянии является текучим и поэтому перемещается с верхней газораспределительной решетки на нижнюю, насыщаясь при этом адсорбатом. Разделяемая смесь,

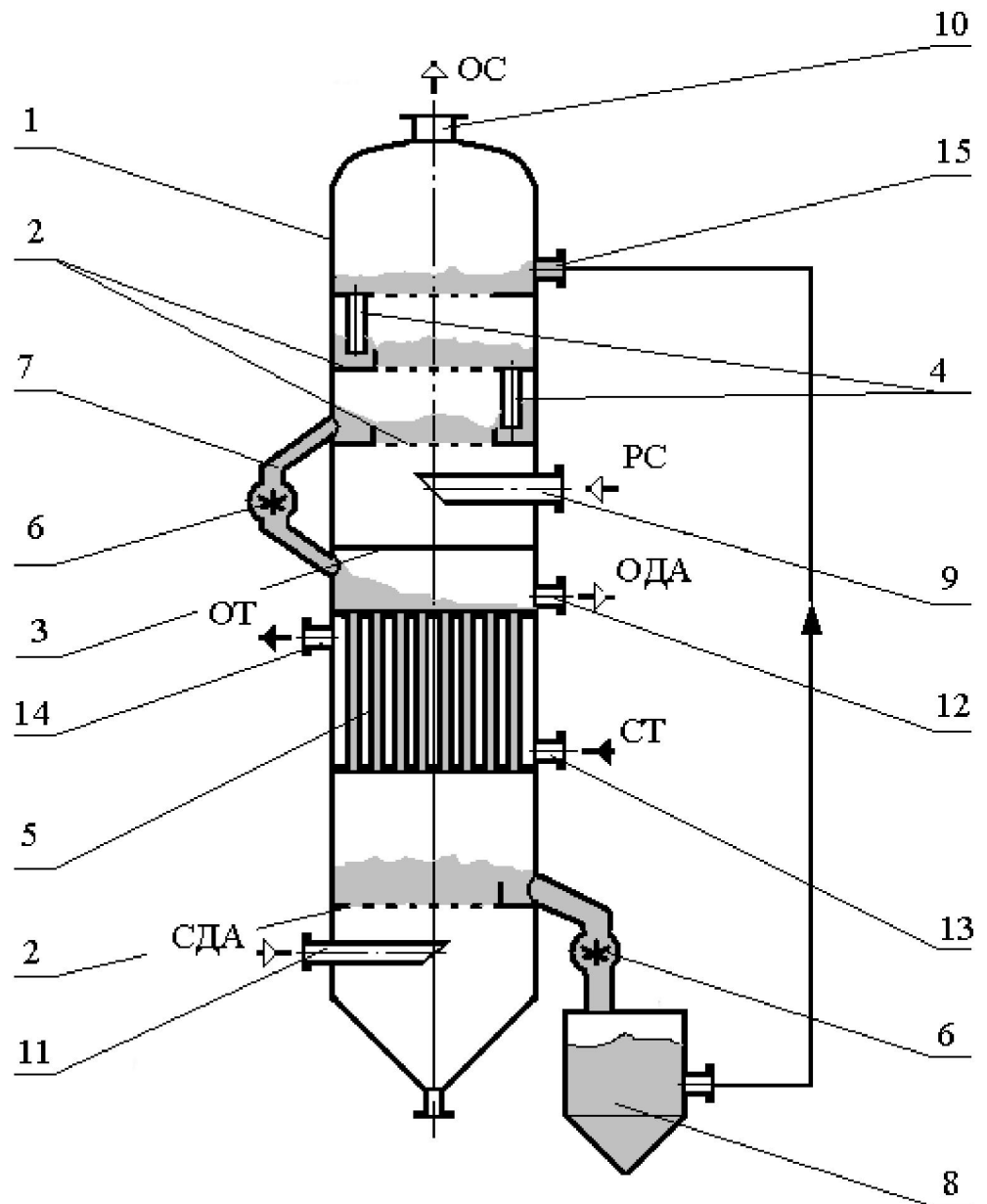


Рис. 5.8 – Каскадный адсорбер «кипящего» слоя непрерывного действия с десорбирующей секцией

1 – корпус; 2 – решетки; 3 – перегородка; 4 – переточные трубы; 5 – трубчатый десорбер; 6 – питатель; 7 – внешняя переточная труба; 8 – бункер регенерированного адсорбента; 9 – штуцер подачи разделяемой смеси; 10 – отвода очищенной смеси штуцер ; 11 – штуцер подачи десорбирующего агента; 12 – штуцер отвода десорбирующего агента; 13 – штуцер подачи теплоносителя; 14 – штуцер отвода теплоносителя; 15 – штуцер подачи регенерированного адсорбента

пройдя слой адсорбента на верхней решетке, покидает аппарат через штуцер 10. Насыщенный адсорбент с помощью питателя 6 по переточной трубе 7 перемещается в десорбирующую секцию и попадает в трубы десорбера 5.

В межтрубное пространство десорбера подается греющий теплоноситель, за счет которого регенерируемый адсорбент нагревается. Одновременно в трубное пространство десорбера подается совместно с адсорбентом пассивный газ – десорбирующий агент. Отработанный десорбирующий агент отводится из аппарата через штуцер 12. В смеси с ним отводится десорбированный адсорбат. Горячий адсорбент из труб десорбера попадает на решетку 2 десорбирующей секции, через которую проходит свежий десорбирующий агент. За счет взаимодействия со свежим десорбирующим агентом регенерированный адсорбент охлаждается. После чего он отводится в бункер регенерированного адсорбента 8.

Адсорберы непрерывного действия являются более высокопроизводительными аппаратами по сравнению с адсорберами периодическими. Однако они гораздо сложнее по конструкции, а также по условиям ведения и управления процессом. Кроме того при использовании адсорберов непрерывного действия из-за движения и перемешивания адсорбента невозможно обеспечить практически полное улавливание адсорбата, что успешно достигается при использовании периодических адсорберов.

5.8 Ионный обмен

5.8.1 Характеристика ионитов

Ионный обмен можно представить как гетерогенную химическую реакцию в твердой фазе.

Примеры:

- катионный обмен



- анионный обмен



Амфолиты (амфотерные иониты) занимают промежуточное положение между катионитами и анионитами, они имеют как кислотные, так и основные активные группы. В зависимости от условий амфолиты выступают в роли катионитов и анионитов.

Иониты делят в зависимости от степени ионизации. Так, аниониты бывают сильнокислотными (КУ) и слабокислотными (КБ). Катиониты же могут быть высокоосновными (АВ) и низкоосновными (АН).

Иониты также делят по структуре на гелевые и макропористые. Макропористые имеют более развитую пористую структуру, у них лучше осуществляется транспорт вещества в грануле.

В зависимости от того, каким противоионом насыщена ионообменная смола различают аниониты Н-формы, Na-формы, Ca-формы, катиониты OH-формы, Cl-формы и т.д.

Ионит напоминает губку, в порах которой находятся растворитель жидкой фазы и противоионы. Кинетические свойства ионитов зависят от структуры матриц – гранул. Сильнокислотные катионы (с фиксированной группой SO_3^-) способны к обмену ионов в щелочной, нейтральной и кислой средах.

Слабокислотные катионы (с фиксированной группой COO^- и др.) способны к ионному обмену при $pH \geq 7$. Слабоосновные аниониты (с фиксированными аминогруппами – NH_3^+ , $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$) способны к ионному обмену при $pH < 7$.

5.8.2 Равновесие при ионном обмене

Сорбционная способность ионитов оценивают:

- полной обменной емкостью, которая выражается как число ионогенных групп на единицу массы или объема ионита;
- рабочий обменной емкостью, которая выражается как среднее число ионогенных групп на весь объем ионита в состоянии равновесия;
- равновесный обменной емкостью, которая меньше чем рабочей обменной емкости и определяется условиями химического равновесия.

5.8.3 Ионообменные установки

Ионообменные установки бывают непрерывного периодического действия. В подавляющем числе случаев используются установки периодические, т.к. они проще, надежнее в работе и обеспечивают более качественную очистку разделяемой жидкости. При необходимости обеспечения непрерывной очистки в систему включают две параллельно соединенные попеременно работающие периодические ионообменные установки.

Схема ионообменной установки периодического действия изображена на рис. 5.9. Основным аппаратом этой установки является ионообменная колонка, имеющая вертикальный цилиндрический корпус 1 с горизонтальной решеткой 2. На решетку последовательно уложены слой инерта (гравия) 3 и слой ионита 4. Внутри корпуса также установлены распределители исходного раствора 7, регенерирующего раствора 6 и промывной воды 5.

Стадии работы ионообменной установки:

- ионообмен (исходный раствор, подвергающийся очистке, подается в аппарат через распределитель 7, очищенный раствор отводится из аппарата через штуцер, связанный с распределителем 5);
- отмывка ионита от механических примесей (промывная вода подается в аппарат через распределитель 5 и отводится из аппарата через штуцер, связанный с распределителем 7);
- регенерация ионита (регенерирующий раствор подается в аппарат через распределитель 6 насосом 8 из емкости 9, отработанный регенерирующий раствор отводится из аппарата через штуцер, связанный с распределителем 5);
- отмывка ионита от регенерирующего раствора (промывная вода подается в аппарат через распределитель 5 и отводится из аппарата через штуцер, связанный с распределителем 7).

В качестве регенерирующих растворов в зависимости от природы ионитов используются растворы солей ($NaCl$ и др.), растворы кислот (H_2SO_4 и др.) и растворы щелочей ($NaOH$ и др.).

Ионообменные установки непрерывного действия бывают с движущимися или кипящими слоями ионита, а также с пневматическим перемешиванием.

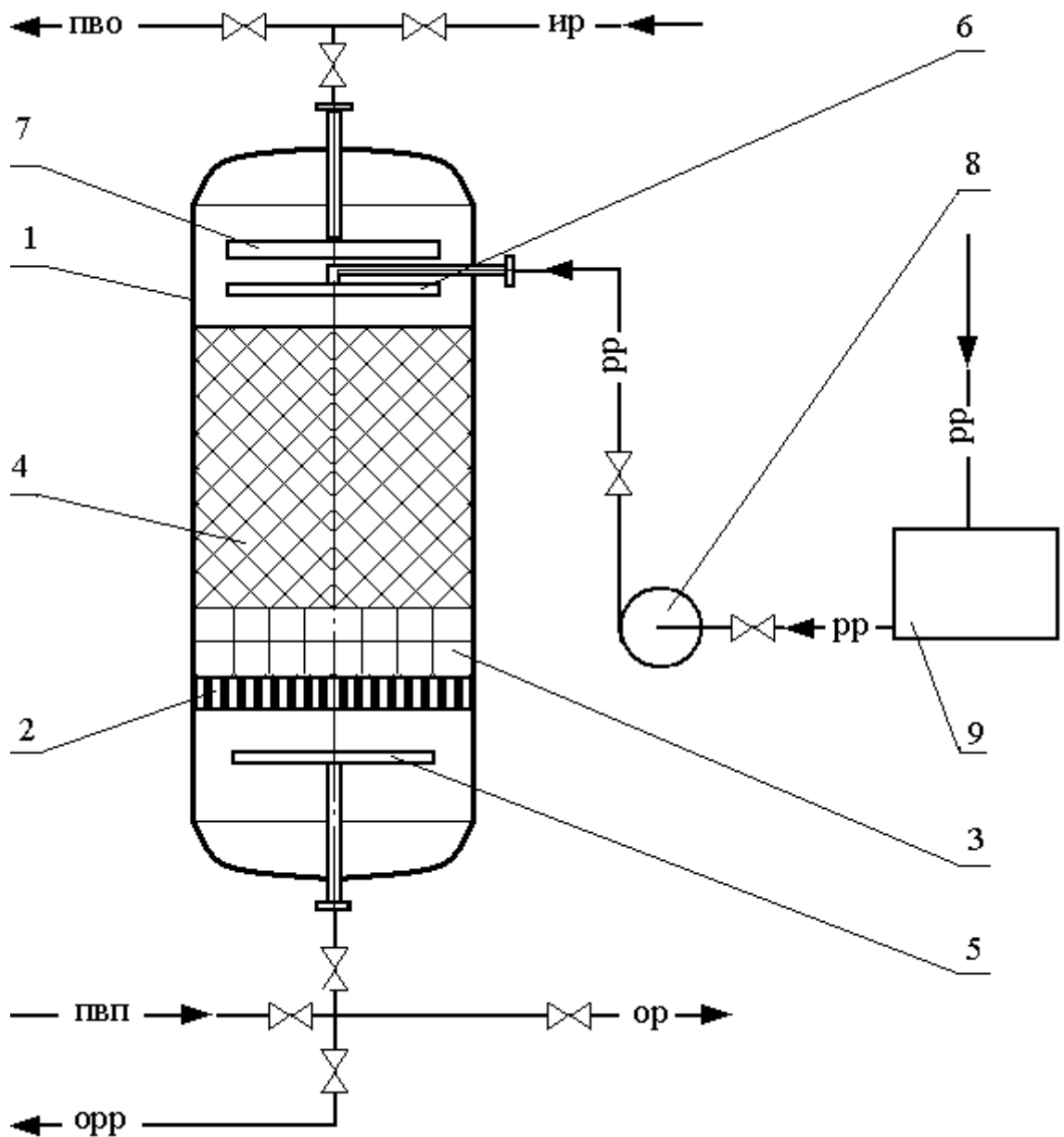


Рис. 5.9 – Ионообменная установка

1 – корпус; 2 – решетка; 3 – слой инерта (гравия); 4 – слой ионита; 5 – 7 – распределители; 8 – насос; 9 – емкость с регенерирующим раствором. Потки: ир – исходный раствор; ор – очищенный раствор; орр – отработанный регенерирующий раствор; пво – промывная вода (отвод); пвп – промывная вода(подача); pp – регенерирующий раствор