



Ю.А. Горбатенко

АДСОРБЦИЯ ПРИМЕСЕЙ ТОКСИЧНОГО ГАЗА ИЗ ЗАГРЯЗНЕННОГО ВОЗДУХА

Екатеринбург
2014

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Кафедра физико-химической технологии защиты биосферы

Ю.А. Горбатенко

АДСОРБЦИЯ ПРИМЕСЕЙ ТОКСИЧНОГО ГАЗА ИЗ ЗАГРЯЗНЕННОГО ВОЗДУХА

Методические указания к лабораторному практикуму
по дисциплинам «Технология рекуперации газовых выбросов»
для студентов очной и заочной форм обучения
направления 280700 «Техносферная безопасность»
и 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Екатеринбург
2014

Печатается по рекомендации методической комиссии ИХПРСиПЭ.
Протокол № 1 от 12 сентября 2013 г.

Рецензент – доктор химических наук профессор УрФУ А.Ф. Никифоров

Редактор Е.А. Назаренко
Оператор компьютерной верстки Т.В. Упова

Подписано в печать 15.03.14		Поз. 101
Плоская печать	Формат 60×84 1/16	Тираж 10 экз.
Заказ №	Объем 2,79 печ. л.	Цена руб. коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ. ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ	4
2. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ	13
2.1. Кинетика адсорбции	14
2.2. Динамика адсорбции	17
Адсорбционный цикл	17
Технические характеристики динамики адсорбции	19
3. ТЕХНОЛОГИЯ АДСОРБЦИОННОЙ ГАЗООЧИСТКИ	21
3.1. Адсорберы периодического действия	22
3.2. Адсорберы непрерывного действия	26
4. ДЕСОРБЦИЯ ПОГЛОЩЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ	30
4.1. Регенерация адсорбентов	30
4.2. Реактивация адсорбентов	33
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	34
Цель работы и техническое задание	34
Методика проведение эксперимента	34
Задача № 1 «Определения исходной концентрации загрязняющего компонента»	36
Задача № 2 «Изучение процесса периодической адсорбции»	37
Задача № 3 «Десорбция поглощенного компонента (адсорбата) из слоя адсорбента»	38
ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ, ВЫНОСИМЫХ НА КОЛЛОКВИУМ	40
ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО КОЛЛОКВИУМА	40
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	43
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	44
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	47

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе для большинства промышленных предприятий очистка аспирационных и вентиляционных выбросов от вредных веществ является одним из основных мероприятий по защите воздушного бассейна. Особенностью большинства промышленных выбросов является наличие в них помимо твердых и жидких частиц (пылей, дымов и туманов) большого количества вредных газообразных компонентов. Очистка газовых потоков от таких примесей требует специфической аппаратуры и соответствующих теоретических знаний для разработки технологии газоочистки.

Среди методов обезвреживания промышленных выбросов все более важное значение приобретает адсорбционный способ, позволяющий практически полностью извлечь примеси из газовых потоков.

Адсорбцией называется процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов из газовой или жидкой смеси твердыми пористыми телами.

Газовая фаза, в которой находится компонент, подлежащий удалению, называется *газом-носителем*, твердые тела (твердая) фаза - *адсорбентом*, поглощаемое вещество – *адсорбтивом*, поглощенное вещество – *адсорбатом*.

Посредством адсорбции принципиально возможно извлечь из выбросов практически любой загрязнитель в широком диапазоне концентраций. Однако высококонцентрированные загрязнители (ориентировочно с концентрацией более $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³) целесообразно подвергать предварительной обработке (конденсации, абсорбции) для снижения их концентраций. Необходимо также предварительная обработка (осушка) сильно увлажненных газов.

1. ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ. ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ

Адсорбционные методы используют для очистки газов с невысоким содержанием парообразных и газообразных примесей. В отличие от абсорбционных методов они позволяют проводить очистку газов при повышенных температурах. Адсорбцию применяют для улавливания из газов вентиляционных выбросов сернистых соединений, углеводородов, хлора, окислов азота, паров органических растворителей и др.

Явление адсорбции объясняется наличием притяжения между молекулами адсорбента и адсорбтива на границе раздела соприкасающихся фаз. Внутри одной фазы каждая молекула испытывает практически одинаковую силу притяжения к другим молекулам этой фазы, в то время как на границе

раздела фаз силовые поля не уравновешены: на молекулы адсорбтива, оказавшиеся на границе раздела фаз, действуют неодинаковые силы притяжения со стороны молекул носителя и адсорбента. В результате взаимодействия возникает результирующая сила, направленная к поверхности адсорбента, и происходит процесс перехода (поглощения) молекул адсорбтива из газовой фазы в поверхностный слой адсорбента. В зависимости от природы сил, действующих на поверхности адсорбента, различают физическую и химическую адсорбцию.

При физической адсорбции поглощаемые молекулы газов и паров удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, в результате чего адсорбируемые молекулы сохраняют свою индивидуальность. Это позволяет организовать процесс физической адсорбции в режиме обратимости, т.е. проводить последовательно операции адсорбции и восстановления адсорбента (процесс десорбции).

При хемоадсорбции молекулы адсорбтива вступают в химическое взаимодействие с молекулами адсорбента, образуя весьма прочные химические соединения. Эти обстоятельства приводят к тому, что в практическом плане обратный процесс восстановления адсорбента (десорбция) оказывается неосуществимым, т.е. адсорбент должен заменяться после первой же операции поглощения.

Химические реакции, протекающие в системах газ – твердое тело отличаются рядом характерных особенностей: объем реакционной системы ограничен пределами межфазной поверхности; реакции протекают в направлении возрастания слоя твердого продукта реакции, образующегося на отдельной частице и в слое частиц; для ряда химических реакций характерно нарастание скорости реакции во времени, объясняемое каталитическим действием твердых продуктов реакции (автокатализ).

Процесс адсорбции (как физический, так и химический) может быть избирательным и обратимым. Каждый поглотитель (адсорбент) обладает способностью поглощать лишь определенные вещества и не поглощать другие (прил. 1).

В качестве адсорбентов используют твердые материалы с высокоразвитой внутренней поверхностью, выполненные в виде гранул (шарики, таблетки, цилиндры и т.д.), либо находящиеся в тонкоизмельченном виде.

Адсорбенты, используемые в процессах очистки отходящих газов, должны удовлетворять следующим требованиям.

1. Должны иметь высокую сорбционную ёмкость, т.е. возможность поглощать большие количества адсорбтива при малой его концентрации в газовой фазе, что зависит от площади удельной поверхности и физико-химических свойств поверхностных частиц. Адсорбционная ёмкость адсорбента зависит от его природы. Она возрастает с увеличением поверхности, пористости, уменьшением размеров пор адсорбента, а также с повышением концентрации адсорбтива в газе-носителе и давления

в системе. С увеличением температуры и влажности адсорбционная ёмкость адсорбентов снижается. Хорошие адсорбенты выдерживают несколько сотен и тысяч циклов адсорбция – десорбция без существенной потери активности.

2. Должны обладать высокой селективностью (избирательностью) в отношении адсорбируемого компонента.

3. Быть химически инертными по отношению к компонентам разделяемой смеси.

4. Должны иметь высокую механическую прочность (это требование приобретает особое значение при использовании их в аппаратах непрерывного действия).

5. Обладать способностью к регенерации.

6. Иметь низкую стоимость и изготавливаться из доступных материалов.

7. Иметь развитую удельную поверхность (наружная поверхность частиц имеет пренебрежимо малую сорбционную ёмкость по сравнению с внутренней поверхностью).

Поры в адсорбенте классифицируют на **макропоры** радиусом от 1000 до 2000 Å; переходные (**мезопоры**) – радиусом от 15 до 1000 Å; **микропоры** – радиусом до 15 Å.

Макропоры с размерами пор от 1000 до 2000 Å являются транспортными каналами для подвода адсорбируемых молекул к мезо- и микропорам. В макро- и мезопорах наблюдается послойный механизм адсорбции. В микропорах, размер которых соизмерим с размерами адсорбируемых молекул, адсорбция носит характер объемного заполнения. Поэтому для микропористых адсорбентов решающее значение в адсорбции играет объем пор, а не поверхность адсорбента. Адсорбент с крупными порами лучше адсорбирует вещества с большими размерами молекул и при больших давлениях. Среднепористый адсорбент эффективнее адсорбирует при средних давлениях, а мелкопористый – при низких давлениях.

Удельный объем микропор в адсорбентах достигает от 0,2 до 0,6 см³/г, а удельная поверхность – до 500 м²/г и более, поэтому микропоры играют основную роль при разделении газовых смесей, особенно при очистке газов от малых концентраций примесей.

В зависимости от типа используемого адсорбента микропоры могут составлять от 5 до 60 % общего объема пор. В зависимости от величины среднего диаметра микропор выделяют различные типы сорбентов. Сорбенты с диаметром микропор менее 5 Å называют **смолистыми** (к ним относятся цеолиты и иониты), а с более крупными микропорами – **микрoкристаллическими** или **пористыми**.

В зависимости от химического состава пористые адсорбенты подразделяются на **углеродные** и **минеральные**. К первым относятся активные угли и активированные угольные волокна, ко вторым – силикагели,

алюмогели. Адсорбционные свойства и способность к регенерации этих адсорбентов определяются, в основном, химическим состоянием их поверхности и характером пористости.

Сильно развитую поверхность имеют вещества с очень высокой пористостью, губчатой структурой или в состоянии тончайшего измельчения.

Из практически используемых адсорбентов ведущее место принадлежит различным видам активированных углей (древесный, костяной и др.). Хорошими адсорбентами являются также гель кремниевой кислоты (силикагель), глинозем, каолин, некоторые алюмосиликаты (алюмогели), цеолиты и другие вещества, отличающиеся друг от друга природой материала и, как следствие, своими адсорбционными свойствами, размерами гранул, плотностью и др.

Активные угли относятся к гидрофобным соединениям и адсорбируют прежде всего гидрофобные вещества, к числу которых относится большинство органических веществ (адсорбционная активность возрастает с повышением молекулярного веса и температуры адсорбтива).

Активные угли получают из различных видов органического сырья: древесины, торфа, бурого или каменного угля, костей животных, скорлупы орехов и т.п. При производстве исходный материал подвергают термической обработке без доступа воздуха. При этом удаляются летучие вещества и образуются крупнопористая структура, частично заполненная смолистыми веществами. Эту структуру подвергают активации, окисляя оксидом углерода (IV) (или водяным паром) при 850 – 900 °С (газовая активация), либо обрабатывая минеральными кислотами (или солями) при температуре 200 – 650 °С (химическая активация). Название углей включает реагент, использованный для активации, например, «уголь хлорцинковой активации».

Изменяя температуру, скорость подачи активаторов и время активации можно получать угли с заранее заданными адсорбционно-структурными свойствами.

В зависимости от назначения угли подразделяются на **осветляющие** (обесцвечивание растворов), **рекуперационные** (улавливание паров легкокипящих растворителей) и **газовые** (поглощение газов и паров с малыми размерами молекул и невысокими начальными концентрациями). В газоочистке наибольшее значение имеют последние два типа.

По размеру и форме газовые активные угли подразделяются на гранулированные и порошкообразные. Гранулированные выпускают в виде зерен неправильной формы размером от 1 до 7 мм и в виде цилиндров ($d = 2 - 3$ мм, $H = 4 - 6$ мм). Порошкообразные угли состоят из частиц величиной менее 0,15 мм, их применяют в виде стационарного слоя, через который фильтруют подлежащий очистке газовый поток.

Для адсорбции газов и паров используют микропористые гранулированные активные угли различных марок. Марки углей указывают на их

происхождение и назначение: **АУ** – активированный уголь; **БАУ** – березовый активированный уголь; **АГ** – активированный гранулированный уголь; **СКТ** – уголь сернисто-калиевого активирования торфяной; **КАУ** – косточковый активный уголь; **АР** – активированный уголь рекуперационный; **АРТ** – активированный уголь рекуперационный торфяной. Характеристика и область применения некоторых активных углей представлена в табл. 1.

В настоящее время широкое распространение находят активированные угли, изготовленные из полимерных материалов – молекулярно-ситовые угли типа MSC. К этой подгруппе относится сарановый активный уголь (САУ), изготовленный из полимера сарана. САУ обладает повышенной адсорбционной активностью в области малых концентраций сорбтива и более регулярной структурой, которая обеспечивает повышение его механической прочности.

Широкие перспективы промышленного применения имеет молекулярно-ситовый уголь типа MSC, он обладает важной особенностью – отсутствием зольности и элементарной серы. Кроме того, благодаря своей структуре угли типа MSC могут поглощать газовые смеси в присутствии такого полярного компонента, как вода.

Существенными недостатками активных углей являются относительно невысокая механическая прочность и горючесть. В атмосфере окисление углей начинается при температуре выше 250 °С. Чтобы уменьшить пожароопасность, к углю добавляют до 5 % силикагеля.

Силикагель – синтетический минеральный адсорбент, представляющий собой гидратированный аморфный кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), используемый для осушения газа (способен удерживать до 50 % влаги к массе адсорбента) и поглощения паров органических соединений (например, метилового спирта). Пары неполярных органических веществ поглощаются слабо.

Силикагель получают действием серной кислоты (иногда соляной) или растворов солей, имеющих кислую реакцию на раствор силиката натрия. Обработанный таким образом силикагель промывают водой и сушат до конечной влажности 5 – 7 %, при которой силикагель обладает наивысшей адсорбционной способностью. Удельная поверхность силикагеля составляет от 400 до 770 м²/кг.

Промышленность выпускает ряд марок силикагеля (рис. 1), отличающихся формой и размерами зерен (от 0,2 до 7,0 мм – кусковые и гранулированные), с насыпной плотностью от 400 до 900 кг/м³.

Для различных способов адсорбции рекомендуется использовать силикагель различного гранулометрического состава: для процессов с кипящим слоем – 0,1 – 0,25 мм; для процессов с движущимся слоем – 0,5 – 2 мм; для процессов со стационарным слоем – 2 – 7 мм. Характеристика некоторых силикагелей приведена в табл. 2.

Характеристика и область применения активных углей

Марка	Размер гранул, мм	Насыпная плотность, кг/м ³	Время защитного действия, мин	Предельный адсорбционный объем микропор, см ³ /г	Область применения
БАУ	1 – 5	350	–	0,26	Адсорбция газов и паров
АГ-2	1-3,5	600	–	0,30	Адсорбция газов и паров
АГ-3	1,5 – 2,7	450	38	0,30	Адсорбция газов и паров
АГ-5	1 – 1,5	450	45	0,30	Адсорбция газов и паров
САУ	1 – 5	450	–	0,36	Адсорбция газов и паров
КАУ	1 – 5	400	–	0,33	Адсорбция газов и паров
АР	1-5,5	550	–	0,33	Адсорбция летучих растворителей
АРТ	1 – 6	550-600	–	0,33	Тонкая очистка газов от паров летучих растворителей
СКТ-1	0,5 – 2,7	470	70	0,45-0,59	Очистка газов от сероводорода
СКТ-2	1 – 2,7	460	–	0,45-0,59	Улавливание углеводородных газов
СКТ-3	1 – 3,5	380	–	0,46	Улавливание паров органических растворителей
СКТ-4	1 – 3,5	430	50	–	Улавливание паров органических растворителей
СКТ-6	0,5	470	65	–	Адсорбция радиоактивных газов



Рис. 1. Классификация силикагелей, где первая буква обозначает размер фракции (крупные, шихта, мелкие); вторая – тип адсорбента (силикагель); третья – размер пор (крупно-, средне-, мелкопористые)

Мелкопористые силикагели используют для адсорбции легкоконденсируемых паров и газов. Крупнопористые и частично среднепористые силикагели служат эффективными поглотителями паров полярных органических соединений.

Таблица 2

Характеристика некоторых марок силикагелей

Марка	Средний радиус пор, м	Удельная поверхность, м ² /кг	Суммарная пористость ($\epsilon_{\text{пр}} \times 10^3$), м ³ /кг
КСК – крупный силикагель крупнопористый, гранулированный	$4,5 \cdot 10^{-9} - 10^{-8}$	300 – 450	0,9 – 1,1
МСК – мелкий силикагель крупнопористый, кусковой	$(6,4 \div 7) 10^{-9}$	282 – 288	0,93 – 0,97
КСМ – крупный силикагель мелкопористый, гранулированный	$(0,8 \div 2) 10^{-9}$	400 – 750	0,25 – 0,6
МСМ – мелкий силикагель мелкопористый, кусковой	$(1,3 \div 1,5) 10^{-9}$	550 – 580	0,34
КСС – крупный силикагель среднепористый, гранулированный	$(1,8 \div 3,5) 10^{-9}$	500 – 650	0,6 – 0,85

По сравнению с углями силикагели негорючи, имеют низкую температуру регенерации (100–200 °С), относительно высокую механическую прочность к истиранию и низкую стоимость.

Недостатком силикагелей, особенно мелкопористых, является разрушение их зерен под действием капельной влаги.

Алюмогель относится к гидрофильным адсорбентам с развитой пористой структурой, представляет собой смесь нормального гидрата окиси алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ и его полигидратов. Алюмогель получают путем термической обработки гидрата окиси алюминия при температуре 600 – 1000 °С. Удельная поверхность алюмогелей составляет – от 170 до 220 м²/кг, суммарный объем пор – от 0,6 до 1,0 см³/г.

Выпускается в виде гранул цилиндрической формы диаметром от 2,5 до 5 мм, высотой 3 – 7 мм, насыпная плотность – от 500 до 700 кг/м³ и шаровой формы – радиус 3 – 4 мм, насыпная плотность – от 600 до 900 кг/м³.

Такие достоинства алюмогелей, как термодинамическая стабильность, относительно легкое получение, доступность сырья, обеспечивают возможность их широкого применения.

Существенное преимущество алюмогелей по сравнению с силикагелями – стойкость к воздействию капельной влаги. Их используют для улавливания полярных органических соединений и осушки газов. При осушке газов они способны поглощать от 4 до 10% водяных паров от собственной массы.

Цеолиты (молекулярные сита) – алюмосиликаты, содержащие в своем составе окислы щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, что позволяет использовать их для избирательной адсорбции.

Цеолиты делятся на природные и искусственно синтезированные. Природные цеолиты обладают высокой селективностью и способностью молекулярного разделения смесей. Из числа наиболее часто встречающихся в практике санитарной очистки газов выделяют клиноптилолит, морденит, шабазит и эрионит (размер пор до $4 \cdot 10^{-10}$ м, а объем микропор 0,15 см³/г). Природные цеолиты рассеяны в природе, к тому же они загрязнены различными примесями, что усложняет их использование.

Синтетические цеолиты отличаются практически идеальной однородной микропористой структурой и способностью адсорбировать избирательно молекулы малых размеров при низких концентрациях адсорбируемого компонента. Наиболее распространены синтетические цеолиты марок КА, NaA, CaA, NaX, CaX. Первая часть индекса обозначает вид катионов, находящихся в адсорбционных полостях (соответственно, K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), а вторая – тип кристаллической решетки. Присутствие катионов сильно сказывается при адсорбции полярных веществ (вода, аммиак и др.). Так, с их помощью обеспечивается глубокая осушка газовых смесей. Однако

процесс их регенерации (последующая десорбция паров воды) требует более жестких условий, чем у других адсорбентов.

Цеолит **КА** в основном используется только для осушки нейтральных газовых потоков (или жидкостей). Цеолит **NaA** адсорбирует большинство промышленных газов, критический размер которых не превышает $4 \cdot 10^{-10}$ м (сероводород, сероуглерод, аммиак, этан, этилен, пропилен, метан, окись углерода и др.), а также органические соединения, содержащие в молекуле не более трех атомов углерода и не более одной метильной группы. Цеолит **CaA** адсорбирует углеводороды и спирты только нормального строения, а также, вследствие повышенной стойкости к слабокислой среде, кислые газы. Цеолиты **CaX** и **NaX** поглощают подавляющее большинство компонентов сложных смесей по принципу избирательной адсорбции. Характеристика некоторых цеолитов приведена в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика некоторых промышленных цеолитов

Марка	Размер зерна, мм	Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ²	Механическая прочность на истирание, %	Размер пор, Å
КА	0,1 – 0,32	0,62	–	–	3
NaA	0,1 – 0,6	0,65	500	70	4
CaA	0,1 – 0,6	0,65	750 – 800	–	5
CaX	0,1 – 0,6	0,60	1030	–	8
NaX	0,1 – 0,6	0,60	1030	70	10

Цеолиты, также как силикагели и активный оксид алюминия, характеризуются значительной сорбционной способностью по отношению к парам воды. Кроме того, цеолиты отличаются сохранением достаточно высокой активности по соответствующим целевым компонентам при относительно высоких (до 150 – 250 °С) температурах. Однако, по сравнению с другими типами промышленных адсорбентов, они имеют относительно небольшой объем адсорбционных полостей, вследствие чего характеризуются сравнительно небольшими предельными величинами адсорбции.

Для технологической реализации адсорбционного процесса следует разносторонне оценить материал, предлагаемый в качестве адсорбента. Оценка осуществляется по его физико-механическим и физико-химическим свойствам.

Физико-химические свойства (удельная адсорбционная ёмкость, избирательная способность адсорбента, регенерационная способность и т.п.) характеризуют главное – принадлежность вещества к классу адсорбентов.

Физико-механические свойства позволяют определить механическую устойчивость адсорбента к разрушающему воздействию различных факторов и вытекающие отсюда инженерные характеристики: ожидаемое время устойчивой в гидродинамическом отношении работы, проницаемость слоя адсорбента для очищаемой фазы. Низкая механическая устойчивость адсорбента делает непригодным для использования в технике даже материалы, обладающие ценными физико-химическими свойствами.

Окончательный инженерный выбор адсорбента осуществляется по совокупной оценке всех свойств при оптимальной экономической и технической эффективности.

2. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ

Адсорбция, как и другие физико-химические превращения в системах, сопровождается изменением энтальпии и энтропии систем.

Как правило, адсорбция протекает самопроизвольно и сопровождается выделением тепла. Информация о количестве выделяющегося тепла имеет большое прикладное значение для оценки необходимого теплообмена, а также теоретическое значение, поскольку позволяет, благодаря разработанным моделям, раскрывать механизм процесса.

По количеству выделяющегося тепла адсорбционные процессы подразделяют на два вида: физическая адсорбция и хемосорбция (активированная адсорбция).

К классу физической адсорбции относят процессы, характеризуемые величиной удельного тепловыделения 80 – 120 кДж / моль адсорбата. Тепловыделение при хемосорбции достигает 300 – 800 кДж / моль адсорбата.

Скорость установления равновесия хемосорбции при низкой температуре, как правило, невелика в сравнении с физической адсорбцией. Она возрастает с повышением температуры до оптимальной, обеспечивающей энергию активации в соответствии с законом Аррениуса.

Физическая адсорбция прекращается с повышением температуры системы. Хемосорбция, напротив, может происходить при высоких температурах, причем поглотительная способность может возрасти в определенном температурном интервале. Это позволяет рассматривать хемосорбционный процесс как процесс, у которого движущая сила и скорость определяются химической реакцией, протекающей на поверхности раздела фаз.

Теплоту адсорбции определяют и используют в двух видах: **дифференциальная** и **интегральная теплота адсорбции**. Первая характеризует тепловой эффект в узком интервале изменения адсорбционной ёмкости, например, на участке изменения ёмкости 2 – 3 г/100 г адсорбента, в интервале изменения степени заполнения адсорбционного пространства,

стремящемся к нулю. Она отнесена к единице сорбирующегося вещества и измеряется в кДж / моль, Дж / моль.

Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения различна. При наличии сильного взаимодействия между собой адсорбированных молекул в начальной области заполнения адсорбционной ёмкости наблюдается пик локального увеличения теплоты адсорбции. Нижним пределом дифференциальной теплоты сорбции является теплота конденсации. Это характерно для степеней заполнения, близких к предельным.

Интегральную теплоту адсорбции получают, интегрируя функцию теплоты адсорбции от степени заполнения, измеряют в Дж, кДж. Интегральную теплоту адсорбции, отнесенную к числу молей адсорбата, называют средней теплотой адсорбции, измеряют в кДж / моль, Дж / моль. Иногда пользуются понятием чистой теплоты адсорбции (q), которая представляет собой разность тепловых эффектов фазового перехода при адсорбции (Q) и конденсации (λ).

Данные о теплоте адсорбции могут быть получены непосредственно при анализе сетки экспериментальных изотерм адсорбции. Для этого рассчитывают изостеры, отражающие взаимосвязь равновесных температур и давлений при постоянной степени заполнения адсорбционного пространства.

Данные по теплотам адсорбции могут быть получены также хроматографическим методом, который отличается быстротой измерений, достаточной точностью, стандартностью аппаратуры. В последнее время он стал широко применяться как в теоретических, так и в прикладных исследованиях по адсорбции. Область его использования, однако, ограничивается сравнительно малыми концентрациями адсорбтива, а, следовательно, областью неполной отработки адсорбционной ёмкости.

2.1. Кинетика адсорбции

Переход вещества из объемной фазы в адсорбированное состояние и удаление его из адсорбированного состояния являются диффузионными процессами. Механизм переноса зависит от характера пористости сорбента и условий протекания процесса. В реальных пористых сорбентах, имеющих сложную структуру, процесс переноса происходит различными путями, что осложняет теоретический анализ кинетики процесса в целом. Перенос вещества в порах адсорбента посредством диффузии изучает кинетика адсорбции и десорбции. Особое значение имеет кинетика химического поглощения газов твердыми сорбентами с образованием поверхностных и объемных соединений. В этом случае эффективность процесса обусловлена обеспечением высоких кинетических параметров, максимальной

удельной скоростью взаимодействия, интенсивной диффузией внутри зерен, высокой степенью использования материала в реакции.

Диффузионные процессы в гомогенной среде описываются законами Фика. **Первый закон Фика** характеризует стационарную одномерную диффузию, т.е. диффузию, протекающую в одном направлении с постоянным во времени градиентом концентрации. Уравнение первого закона Фика имеет вид:

$$\frac{dG}{d\tau} = -DF \frac{dc}{dx},$$

где G – количество диффундирующего вещества;

τ – время;

$\frac{dG}{d\tau}$ – скорость диффузии;

D – коэффициент диффузии;

F – поверхность, перпендикулярная направлению диффузии;

c – концентрация адсорбтива в газовой фазе;

x – координата направления, в котором происходит диффузия;

$\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации в направлении протекающей диффузии.

Второй закон Фика характеризует нестационарную одномерную диффузию и описывается уравнением:

$$\frac{\partial(a+c)}{\partial\tau} = -D_c F \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где a – концентрация адсорбата, величина адсорбции;

D_c – эффективный коэффициент диффузии.

С помощью первого закона Фика описывают, например, механизм переноса адсорбата в транспортных порах, где можно экспериментально обеспечить стационарность процесса. При диффузии, сопровождающейся адсорбцией, концентрация сорбата в твердой фазе изменяется, градиент концентрации изменяется, и процесс упрощенно можно описать вторым законом Фика.

На кинетику процесса адсорбции оказывает влияние пористая структура адсорбента. В том случае, когда основной вклад в сопротивление диффузии вносят микропоры, большое влияние на кинетику адсорбции оказывает диаметр сорбента. Так, с увеличением диаметра гранул вклад крупных (транспортных) пор в величину сопротивления диффузии возрастает и достигает 70 % для гранул диаметром 5 мм.

Разнообразие пористой структуры определяет особенности переноса вещества в грануле. Вид переноса может быть охарактеризован на основа-

нии зависимости коэффициента диффузии от давления, температуры, молекулярного веса сорбата, газа-носителя.

В крупных порах, когда их диаметр больше средней длины свободного пробега молекул адсорбтива, преимущественным видом переноса является **нормальная** или **объемная диффузия**. Скорость нормальной диффузии определяется числом столкновений молекул газа друг с другом. Коэффициент диффузии в этом случае зависит от средней тепловой скорости молекул (U) и средней длины свободного пробега молекул (λ):

$$D = \frac{1}{3} U \lambda.$$

Величины U , λ возрастают при повышении температуры. Коэффициент диффузии соответственно связан с температурой: $D \sim T^{1,75}$.

При малом размере пор, когда длина свободного пробега молекул много больше размера пор, скорость диффузии определяется числом соударений со стенками пор. Такая диффузия называется **молекулярной** или **кнудсеновской**. При столкновении адсорбирующихся молекул с поверхностью они некоторое время оказываются зафиксированными активными центрами адсорбента, после чего могут вновь вернуться в газовую фазу под влиянием теплового движения. Коэффициент молекулярной диффузии зависит от средней скорости движения молекул (U) и диаметра пор (d_n):

$$D = \frac{1}{3} U d_n.$$

С температурой, коэффициент молекулярной диффузии связан зависимостью: $D \sim T^{0,5}$.

Если размеры пор соизмеримы с размерами поглощаемых молекул, адсорбционный процесс приобретает активированный характер, т.е. проникают в поры и адсорбируются там лишь те молекулы, которые обладают некоторой величиной избыточной энергии – энергией активации. Коэффициент диффузии связан с энергией активации (E_a) зависимостью:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right).$$

Величины D_0 экспериментально устанавливаются и табулируются для различных адсорбентов и адсорбтивов.

Энергия активации при адсорбции резко возрастает по мере снижения определяющего размера пор до критического диаметра молекул, т.е. энергия активации может использоваться как молекулярно-ситовая характеристика адсорбентов.

У сорбентов с ионообменной способностью энергия активации зависит также от радиуса и размера иона, входящего в состав сорбента.

Например, энергия активации у ионообменных форм морденита (цеолит) возрастает при переходе от Li- к Na-форме, а затем, при переходе к K- и NH₄-форме – уменьшается.

Интенсивность переноса вещества в гранулах промышленных адсорбентов усиливается благодаря миграции молекул по поверхности пор – **поверхностной диффузии**. По поверхности молекулы движутся скачкообразно. Коэффициент поверхностной диффузии зависит от времени пребывания молекулы в адсорбированном состоянии (τ) и длины скачка молекулы (Δ):

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau}.$$

Величина τ определяется по уравнению:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / RT),$$

где τ_0 – период колебания атомов в структуре адсорбентов ($\approx 10^{-13}$ с).

Коэффициент поверхностной диффузии зависит от температуры:

$$D \sim T^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad n = 0,5 \div 1,5.$$

При повышении температуры роль поверхностной диффузии в общей скорости переноса вещества падает.

2.2. Динамика адсорбции

Для технического расчета газоразделительных процессов, использующих твердые поглотители (адсорбенты), необходимы данные, характеризующие динамику процесса адсорбции. **Динамика адсорбции** как область знания изучает межфазное распределение компонентов газовых смесей во времени и объеме при движении фаз относительно друг друга. Поскольку адсорбционные процессы протекают с выделением тепла, которое необходимо отводить во избежание повышения температуры системы, в задачу динамики адсорбции входит также исследование распределения температуры в обеих фазах.

Адсорбционный цикл

Изменение концентрации адсорбтива – адсорбата в фазах газ – твердый сорбент по ходу адсорбции происходит следующим образом. Исходные условия: концентрация адсорбата в адсорбенте до начала контакта равна нулю, а концентрация адсорбтива во входящем потоке постоянна. При прохождении потока газа через слой адсорбента (рис. 2) сначала

участвует в работе лишь нижний слой высотой h_0 , который быстро насыщается до состояния, близкого к равновесному. В этом слое начальная концентрация извлекаемого вещества снижается до нуля.

Элементарный объем адсорбента в лобовом сечении (лобовой слой) увеличивает содержание адсорбата, концентрация адсорбтива в вошедшей порции газа вступает в контакт со следующим по ходу элементарным объемом (слоем). Последовательно вступая в контакт с третьим, четвертым и так далее элементарными объемами адсорбента, порция газа проходит весь его слой. Концентрация адсорбтива при этом все более и более снижается, приближаясь в пределе к нулю.

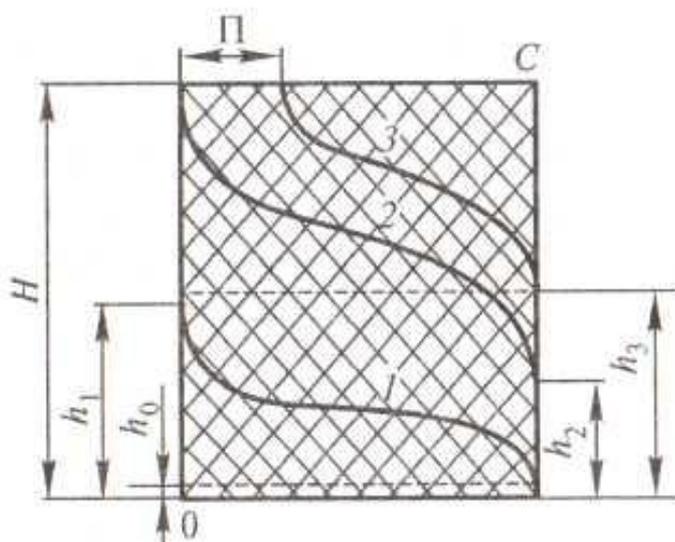


Рис. 2. Механизм процесса адсорбции

Концентрация адсорбата в каждом следующем слое, начиная от лобового, также оказывается после прохождения порции газа ниже, чем в предыдущем, так как насыщение адсорбента проходит до равновесия с газовой фазой. Важно, однако, отметить, что после прохождения первой порции газа, даже в лобовом слое концентрация адсорбата равновесна не исходной, а более низкой концентрации адсорбтива, такой, которая установилась после распределения его между газом – носителем и адсорбентом, имевшим начальную концентрацию, равную нулю.

Таким образом, по мере прохождения газов через следующие слои адсорбента концентрация загрязнителя понижается по некоторому закону, выраженному графически кривой 1, и на определенной высоте h_1 становится равной нулю. Далее через слой чистого адсорбента высотой $(H-h_1)$ фильтруется чистый газ.

Через определенное время волна насыщения адсорбента доходит до высоты h_2 , а загрязненные газы полностью освобождаются от загрязнителя на высоте H , т.е. на выходе из слоя адсорбента (кривая 2). Процесс адсорбции прекращают, когда концентрация загрязнителя в газах на выхо-

де из слоя достигает заранее заданной величины проскока Π (кривая 3). При этом, когда волна насыщения адсорбента достигает высоты h_3 и его направляют на регенерацию.

Распределение концентрации в каждой из фаз по высоте адсорбционного слоя, достигнутое в определенный момент времени называют **фронтом сорбции**. Скорость движения фронта сорбции (U) может быть определена из выражения:

$$U = W C_0 / a_p,$$

где W – скорость газового потока, см/с;

C_0 – концентрация адсорбтива, моль/см³ газа;

a_p – равновесная адсорбционная способность, моль/см³ адсорбента.

Начиная с момента формирования фронта сорбции, в слое адсорбента выделяют три зоны: h_0 – полностью отработавший слой; h_1 – работающий слой; $(H - h_1)$ – еще не вступивший в работу слой адсорбента.

Технические характеристики динамики адсорбции

Для обеспечения полной очистки газовой фазы от адсорбтива в момент проскока следует прекратить дальнейшую подачу газа. При этом часть адсорбционной ёмкости оказывается недоиспользованной. Ее определяют коэффициентом симметричности (φ) по соотношению в рабочем слое площадей, разделенных концентрационной кривой (рис. 3):

$$\varphi = S_{ACB} / S_{ABD}$$

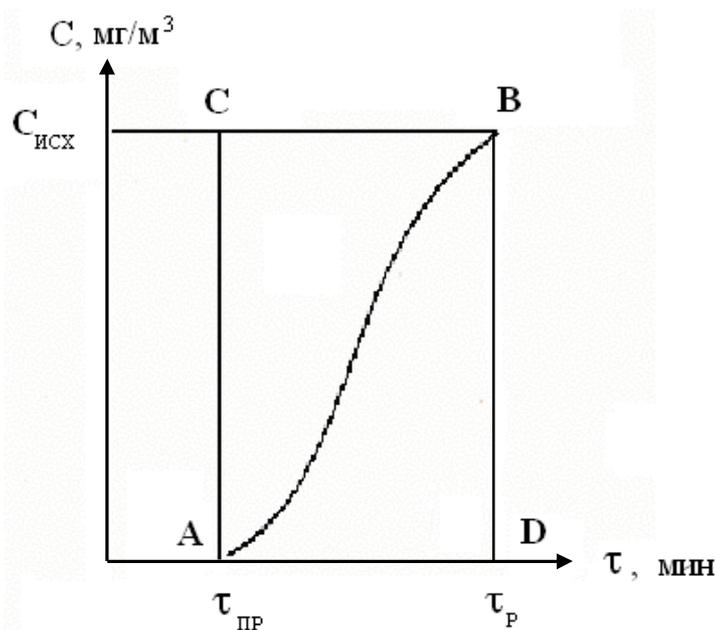


Рис. 3. Выходная кривая процесса адсорбции

Количество адсорбата, поглощенное от начала адсорбции до момента проскока, отнесенное к массе адсорбента, является одной из характеристик адсорбента и называется **динамической адсорбционной способностью слоя** (или динамической активностью адсорбента).

Количество вещества, поглощенное тем же количеством адсорбента за время от начала адсорбции до установления равновесия, называется **равновесной адсорбционной способностью слоя** (или статической активностью адсорбента).

Динамическая активность всегда меньше статической, поэтому расход адсорбента определяется по его динамической активности. От активности адсорбента зависят размеры адсорберов и эффективность очистки газов.

Процесс адсорбции в течение определенного времени протекает при постоянном значении степени поглощения адсорбируемого вещества. Это время называется **временем защитного действия слоя адсорбента**.

Зависимость между временем защитного действия слоя адсорбента и его высотой описывается уравнением Шилова:

$$\tau = k(H - h),$$

где k – коэффициент защитного действия слоя, показывающий время полного задержания адсорбтива слоем адсорбента высотой 1 см в условиях стационарного режима;

H – общая высота слоя адсорбента;

$h = (H - h_0)$ – высота неиспользованной ёмкости слоя адсорбента.

Коэффициент защитного действия (k) является обратной величиной скорости движения фронта сорбции (сорбционной волны):

$$k = 1/U.$$

Величину работающего слоя (h_1) определяют по выходной кривой, отражающей нарастание концентрации примеси за слоем адсорбента во времени (см. рис. 2). Для расчета используется формула Майклса – Трейбка:

$$h_1 = H \frac{\Delta\tau}{\tau_p - (1 - \phi)\Delta\tau},$$

где $\Delta\tau$ – разность времени между моментом появления проскоковой концентрации за слоем (τ_{np}) и моментом проявления максимальной (равновесной) концентрации (τ_p) (см. рис. 3).

Однако применение приведенного уравнения возможно только в случае, если фронт сорбции перемещается с постоянной скоростью,

т.е. в режиме параллельного переноса фронта сорбции, а процесс адсорбции протекает при постоянной температуре. На практике считают, что режим параллельного переноса устанавливается, когда высота работающего слоя в 2–3 раза меньше высоты слоя адсорбента.

Высота работающего слоя является важным показателем адсорбционного процесса, определяющим степень отработки ёмкости слоя адсорбента. Увеличение скорости потока, исходной концентрации адсорбтива, температуры процесса и диаметра зерна сопровождается возрастанием высоты работающего слоя. Он возрастает также с ухудшением сорбируемости адсорбтива. Большое влияние на высоту работающего слоя оказывает скорость проникновения молекул адсорбтива в микропоры адсорбента, которая, в свою очередь, зависит от соотношения размеров молекул и пор, а также от ориентации молекул при подходе к устью пор. Для улучшения динамических характеристик адсорбционного процесса в ряде случаев используют двухслойную шихту одного адсорбента. Поток газа проходит через адсорбер, в выходной части которого содержится сорбент более мелкого зёрнения, чем во входной.

3. ТЕХНОЛОГИЯ АДСОРБЦИОННОЙ ГАЗООЧИСТКИ

Во многих отраслях промышленности периодический тип сорбционной технологии, при которой адсорбер с неподвижным слоем адсорбента после окончания стадии адсорбции переключается на стадию десорбции, остается основным.

Рекуперационные установки периодического действия могут работать по четырех-, трех- и двухфазному циклу. Четырехфазный цикл включает последовательно фазы адсорбции, десорбции, сушки и охлаждения. В трехфазном цикле исключается одна из фаз – сушка или охлаждение. Двухфазный цикл включает две операции: адсорбцию и десорбцию, при этом процесс адсорбции совмещают с сушкой и охлаждением поглотителя. Для непрерывности рекуперационного процесса обезвреживания газов периодическая технология должна включать как минимум два адсорбера периодического действия.

Перспективной является технология адсорбции с использованием движущегося слоя адсорбента. Технология обладает важным достоинством: позволяет вести процесс в непрерывном режиме относительно газовой фазы, что обеспечивает стабильность концентрационного состава очищенной фазы и извлеченного компонента. Распространение данной технологии пока сдерживается недостаточной механической прочностью существующих адсорбентов, что приводит к их ускоренному разрушению при постоянном перемещении.

В настоящее время широко применяется технология очистки газа в псевдооживленном слое адсорбента. Достоинством этой технологии является высокая скорость газового потока (на порядок выше, чем при периодической технологии адсорбции).

3.1. Адсорберы периодического действия

К адсорберам периодического действия относятся аппараты с неподвижным слоем (вертикальные и горизонтальные), кольцевые и адсорберы с кипящим слоем адсорбента.

В таких аппаратах адсорбцию токсичных примесей, как правило, проводят по четырехфазному циклу.

Вертикальный адсорбер (рис. 4) представляет собой железный цилиндрический аппарат диаметром около 2 м и высотой около 3 м. Высота слоя адсорбента в таких аппаратах составляет обычно 2,5 м, масса загрузки адсорбера – порядка 4 т.

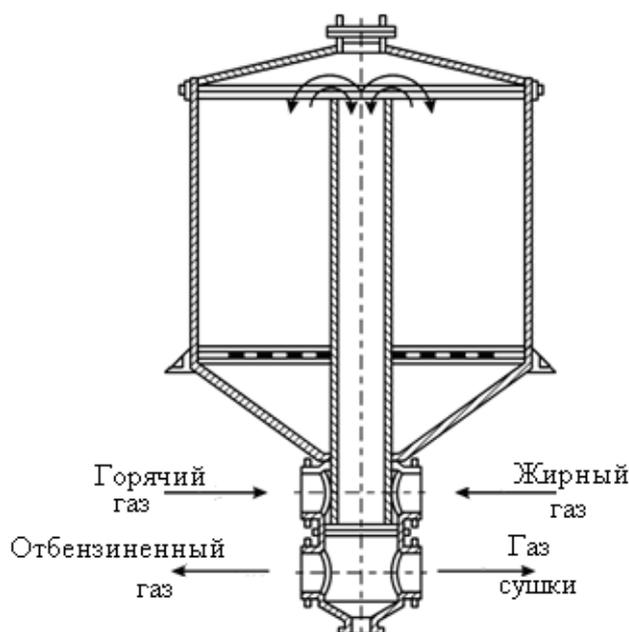


Рис. 4. Вертикальный адсорбер

Загрузка адсорбента делается на керамическую плиту, которая в свою очередь укладывается на чугунную решетку. Непосредственно на керамическую плиту насыпают слой гравия высотой 100 – 200 мм. Причем внизу располагают крупные куски размером 25 – 30 мм, затем последовательно фракции 15 – 25, 10 – 15, 5 – 10 мм. Гравий предохраняет адсорбент от капель жидкости и препятствует просыпанию гранул адсорбента. Слой угля

во избежание уноса покрывают сверху сеткой с отверстиями 2,5 мм. Обечайки адсорбера обычно выполняют сварными из листовой стали толщиной 10 мм. В нижней части адсорбера находятся нижняя и верхняя головки с восьмью штуцерами для ввода и вывода газов и паров на разных стадиях процесса. Внутри адсорбера соосно обечайке установлена труба, через которую выводится на стадии адсорбции очищенный газ, а на последующих стадиях вводятся соответственно перегретый пар, осушающий газ и охлаждающий воздух.

Горизонтальный адсорбер (рис. 5) выполняется в виде цилиндра длиной около 6 м, диаметром до 2 м и высотой слоя адсорбента 0,8 – 1,0 м.

Несмотря на простоту конструкции и малое гидравлическое сопротивление эти адсорберы из-за нарушения равномерности распределения газового потока по сечению аппарата не нашли широкого применения в промышленности. Поэтому адсорберы горизонтального типа рекомендуются использовать только при очистке больших количеств газа от хорошо сорбирующихся примесей.

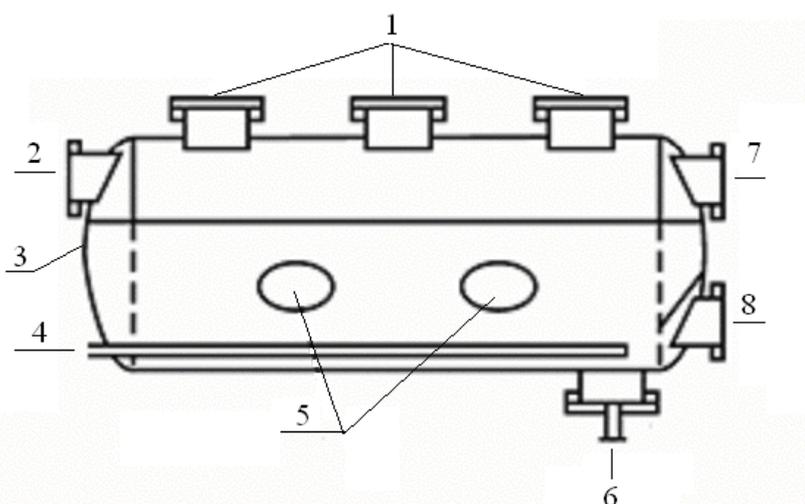


Рис. 5. Горизонтальный адсорбер:

- 1 – люки для загрузки адсорбента; 2 – штуцер для подачи газа на стадиях адсорбции, сушки и охлаждения; 3 – кожух; 4 – распределитель водяного пара;
- 5 – люк для выгрузки адсорбента; 6 – штуцер для отвода конденсата;
- 7 – штуцер для отвода паров при десорбции; 8 – штуцер для отвода газа

Кольцевой адсорбер (рис. 6) представляет собой вертикальный цилиндрический корпус 1, внутри которого монтируется на кольцеобразном основании соосно корпусу один в другом два перфорированных цилиндра 6 и 7. Загрузку адсорбента ведут через штуцеры 8, штуцер 5 предназначен для выгрузки износившегося адсорбента.

Загрязненный газ вводится через штуцер 2 в корпус, проходит через кольцевой слой сорбента, находящийся в пространстве между перфорированными цилиндрами, и выходит через штуцер 4. Исходная смесь движется от периферии к центру, что способствует лучшему использованию адсорбента, так как по мере снижения концентрации целевого компонента в смеси уменьшается и площадь сечения слоя. При регенерации пар подают через штуцер 4, а парогазовую смесь выводят через штуцер 3.

Кольцевой адсорбер конструктивно сложнее рассмотренных выше адсорберов с плоским слоем, но благодаря большому поперечному сечению шихты более компактен и имеет большую производительность при относительно невысоком гидравлическом сопротивлении.

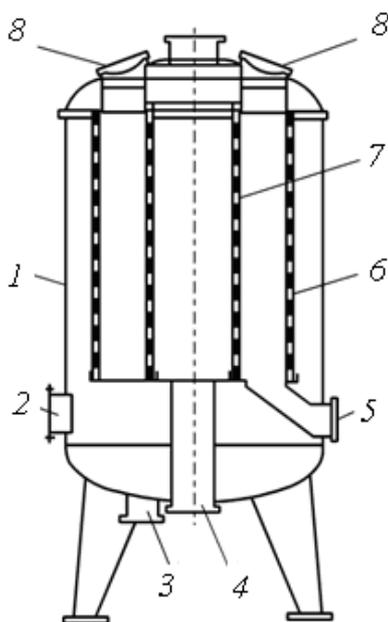


Рис. 6. Кольцевой адсорбер

- 1 – корпус; 2 – штуцер для подачи газа; 3 – штуцер для отвода паров при десорбции; 4 – штуцер для отвода газа и подачи пара; 5 – штуцер для выгрузки адсорбента; 6, 7 – перфорированные цилиндры (решетки); 8 – штуцера для загрузки адсорбента

Аппараты данного типа выполняются диаметром до 3 м, высотой до 8 м, масса адсорбента составляет около 14 тонн, толщина слоя загрузки – около 1 м.

Тип адсорбера выбирают с учетом конкретных условий процесса, причем вертикальные адсорберы применяют на установках малой и средней мощности производительностью до 30 000 м³/ч исходной смеси. Горизонтальные и кольцевые адсорберы работают на установках средней и большой мощности (табл. 4).

Таблица 4

Основные характеристики и область применения адсорберов периодического действия

Тип адсорбера	Высота аппарата, м	Высота слоя адсорбента, м	Высота слоя гравия, м	Диаметр корпуса аппарата, м	Область применения
Вертикальный	2,2	0,5 – 1,2	0,1	2; 2,5; 3	Рекуперационные установки производительностью до 30 тыс. м ³ /ч
Горизонтальный	3-9	0,5 – 0,8	–	1,8; 2	Рекуперационные и газоочистительные установки большой производительности (более 30 тыс. м ³ /ч)
Кольцевой	7	–	–	3	

К новым конструкциям адсорберов периодического действия относятся адсорберы полочного многосекционного типа – **адсорберы с кипящим слоем адсорбента** (рис. 7).

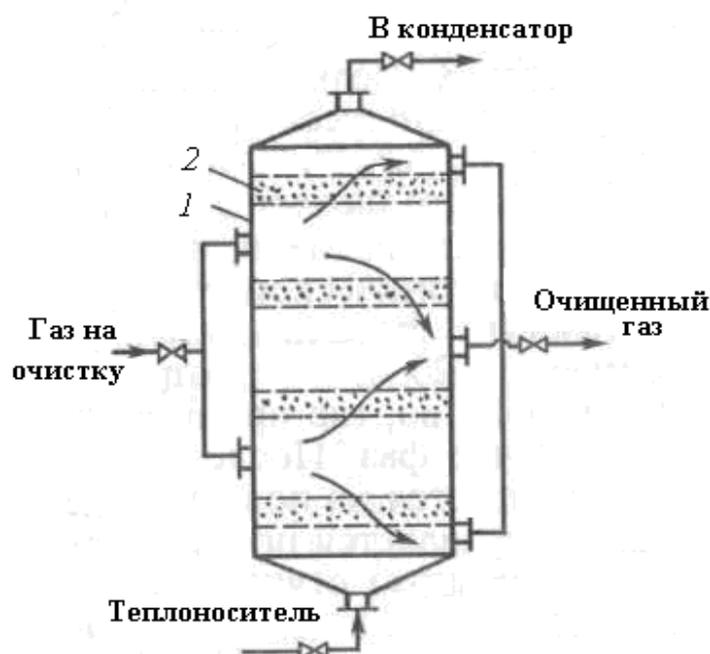


Рис. 7. Адсорбер с кипящим слоем сорбента:
1 – корпус; 2 – слой адсорбента

За счет расположения адсорбента несколькими слоями на полках происходит снижение гидравлического сопротивления, что позволяет улучшить использование слоя сорбента.

Помимо перечисленных конструкций адсорберов существуют также аппараты с вмонтированными теплообменными элементами, использование которых позволяет ускорить нагрев адсорбента в стадии десорбции и охлаждение его после регенерации. Конструктивно они выполняются, например, в виде трубчатого теплообменника с трубками, заполненными адсорбентом, и подводом в межтрубное пространство греющей или охлаждающей среды.

3.2. Адсорберы непрерывного действия

К адсорберам непрерывного действия относятся аппараты с движущимся слоем адсорбента и псевдоожиженным слоем адсорбента.

В адсорберах с движущимся слоем адсорбента процесс очистки осуществляется путем циркуляции адсорбента по замкнутому контуру (рис. 8). Каждый участок контура имеет определенное технологическое назначение: зона адсорбции, зона десорбции и т.д. Соответственно назначению к каждой зоне организован непрерывный подвод технологических потоков и отвод образующихся продуктов.

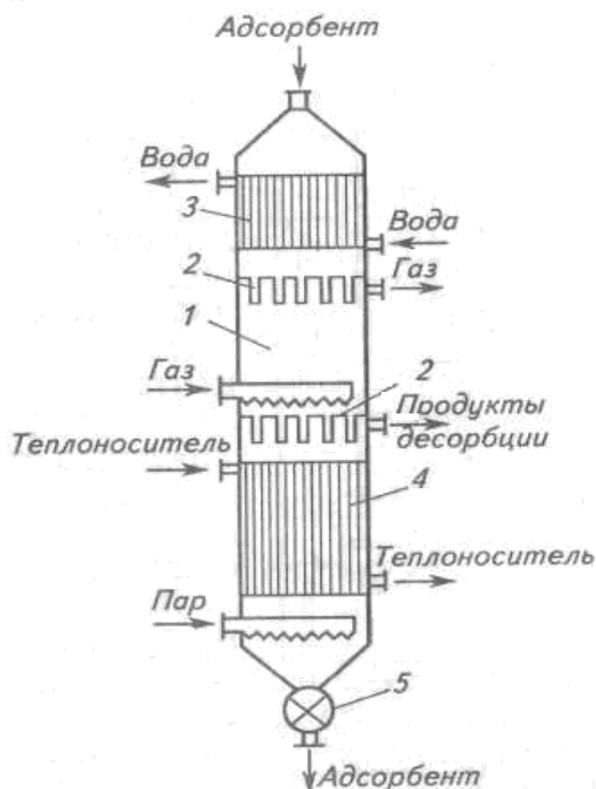


Рис. 8. Адсорбер с движущимся слоем адсорбента:
 1 – зона адсорбции; 2 – распределительные тарелки; 3 – холодильник;
 4 – подогреватель; 5 – затвор

Загрязненный газ подают в нижнюю часть адсорбционной зоны 1. Газ, поднимаясь по адсорбционной зоне, освобождается от токсичных примесей и выводится из верхней части адсорбционной зоны. Насыщенный сорбент с помощью распределительных тарелок 2 опускается в зону десорбции 4, оборудованную трубчатым нагревателем. Помимо нагрева через стенки труб, адсорбция стимулируется также вводимым в зону небольшим количеством острого пара. При этом не происходит увлажнения сорбента, а, следовательно, отсутствует необходимость в сушке. Регенерированный адсорбент через затвор 5 с помощью газлифта подают в зону охлаждения 3, оборудованную трубчатым холодильником. Охлажденный уголь через распределительные тарелки 2 вновь поступает в зону адсорбции – этим заканчивается рабочий цикл сорбента.

В ходе регенерации адсорбента пары десорбированных примесей (продукты десорбции) поднимаются вверх и непрерывно отводятся из адсорбера на дальнейшую переработку.

Для установок с движущимся слоем адсорбента важной характеристикой является высота слоя в адсорбционной части аппарата, гарантирующая требуемую полноту извлечения. Учитывая, что время пребывания адсорбента в зоне массообмена ограничено, адсорбент выходит из адсорбционной секции при величине адсорбции более низкой, чем величина равновесной активности.

Высота зоны массообмена в адсорбционных установках непрерывного действия зависит от степени отработки адсорбционной ёмкости и сокращается с ее уменьшением. Для обеспечения высокой степени извлечения примесей (> 90 %) линейная скорость продвижения угля в колонне должна в 5–10 раз превышать скорость движения адсорбционной волны в аппарате с неподвижным слоем, а высота секции во столько же раз превышать высоту, эквивалентную единице переноса массы.

В условиях движения слоя особое значение имеет механическая прочность адсорбента. Причем наиболее интенсивно разрушаются крупные зерна. Оптимальным размером гранул на установках с движущимся слоем является 1 – 2 мм. Для таких гранул рекомендуется скорость газа 4,5 – 6 м/с. На практике подъем рекуперационного угля осуществляют при скорости 9,5 – 10 м/с, а газового угля – 6,5 – 7 м/с.

В целях предотвращения потерь адсорбента вследствие истирания его при движении создаются непрерывные адсорбционные аппараты с кипящим (псевдооживленным) слоем сорбента (рис. 9).

В таких аппаратах скорость движения газовой смеси может достигать скорости витания частиц адсорбента, что существенно интенсифицирует процесс массопередачи. Регулирование скорости движения адсорбента

по колонне, а также необходимая высота слоя на тарелках регулируется с помощью питателей и переточных устройств различных конструкций (рис. 10, 11).

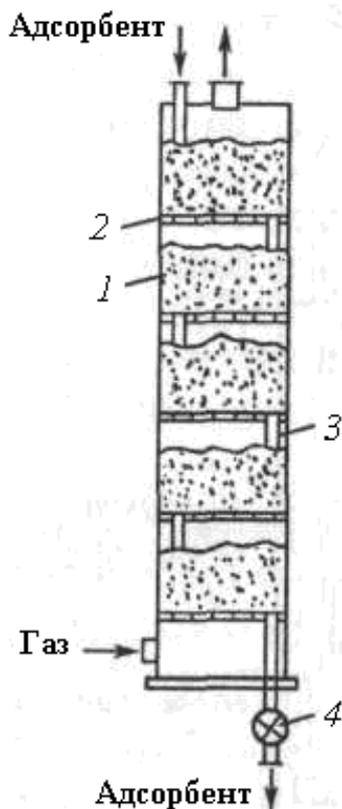


Рис. 9. Схема многоступенчатого адсорбера с псевдооживленным слоем
1 – псевдооживленный слой; 2 – тарелка; 3 – переток; 4 – затвор

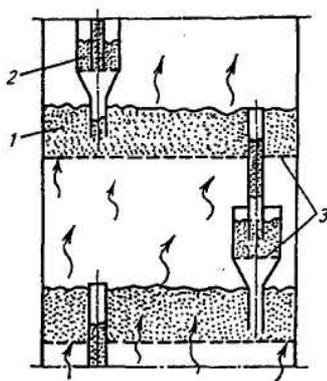


Рис. 10. Переточное устройство с дополнительным псевдооживленным слоем адсорбента:
1 – основной псевдооживленный слой;
2 – дополнительный слой; 3 – тарелка

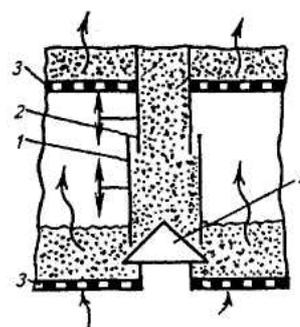


Рис. 11. Переточное устройство с коническим запорным устройством:
1, 2 – патрубки; 3 – решетки;
4 – конус

Многоступенчатый адсорбер представляет собой противоточную колонну, оборудованную тарелками 2 с переливными устройствами 3. Адсорбент, представляющий собой порошок или мелкие гранулы, находящиеся в состоянии псевдооживления 1, перетекает по тарелкам сверху вниз по перетоку. Отработанный адсорбент отделяется от газа в циклонах, при необходимости направляется на регенерацию, а затем возвращается в рабочий цикл.

Для интенсификации процесса массообмена разработан комбинированный адсорбер (рис. 12), состоящий из колонны I, включающей в себя расположенные по ее высоте тарелки 1 и переточные устройства 2, предназначенные для перемещения вниз с тарелки на тарелку адсорбента, находящегося на них во взвешенном состоянии, и камеры II с перфорированной конической частью для прохода газа, установленной над верхней тарелкой колонны.

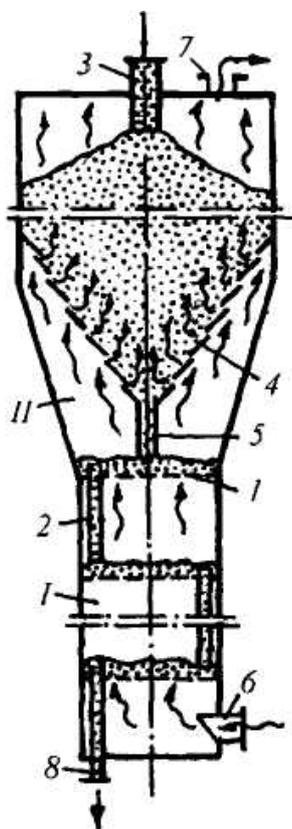


Рис. 12. Комбинированный адсорбер:

- I* – колонна; *II* – камера;
- 1 – тарелка; 2, 5 – перетоки; 3 – штуцер для ввода адсорбента;
- 4 – промежуточный бункер; 6 – штуцер для ввода газового потока;
- 7 – штуцер для выхода очищенного газового потока;
- 8 – штуцер для выхода отработанного адсорбента

Внутри камеры II из зоны ее цилиндрической части опускается опрокинутый вершиной вниз конус 4 (промежуточный бункер) с перфорированной боковой поверхностью для прохождения газового потока через нее внутрь конуса, в котором движется адсорбент в направлении на верхнюю тарелку через цилиндр-переток 5. Газовый поток на очистку подается в нижнюю часть аппарата через штуцер 6 и проходит через все тарелки, расположенные по его высоте, а затем направляется в зону движущегося слоя (камера II). Здесь происходит доочистка газового потока от целевого компонента и одновременно очистка его от мелких частиц (пыли), полученных в результате истирания адсорбента в условиях работы аппарата. Очищенный газ выходит из адсорбера через штуцер 7. Адсорбент через штуцер 3 поступает в аппарат и, пройдя промежуточный бункер и контактные тарелки, отработанный выходит из колонны через штуцер 8.

4. ДЕСОРБЦИЯ ПОГЛОЩЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ

Для достижения значительного эффекта в непрерывных адсорбционных процессах необходимо, чтобы адсорбенты, обладающие большой адсорбционной и селективной способностью по отношению к целевому компоненту, также обладали способностью к быстрому восстановлению своих адсорбционных свойств, т.е. к регенерации.

Применение эффективных методов регенерации позволяет увеличить срок службы адсорбентов и снизить эксплуатационные затраты на очистку газовых потоков. С другой стороны, при выборе типа адсорбента следует учитывать влияние его структуры не только на адсорбцию, как отмечалось ранее, но и на регенерацию. Регенерация адсорбента обеспечивается десорбцией из его пор адсорбата и требует соответствующих энергетических затрат. В связи с этим ясна роль таких свойств адсорбентов, как теплоёмкость, теплопроводность, а также пороговая (высшая) температура сохранения кристаллической структуры адсорбента. От этих свойств зависит скорость процессов десорбции, сушки, охлаждения адсорбентов, а также расход энергии на их проведение.

4.1. Регенерация адсорбентов

Основной стадией в регенерационном комплексе операций является десорбция. На стадию десорбции приходится от 40 до 70 % затрат на осуществление адсорбционной очистки газовых потоков в целом. Основными методами десорбции являются:

- 1) термическая десорбция при повышении температуры слоя адсорбента до 100 – 200 °С (200 – 400 °С – высокотемпературная десорбция);
- 2) вытеснительная («холодная») десорбция;

- 3) вакуумная десорбция;
- 4) десорбция за счет перепада давления;
- 5) десорбция комбинированным способом.

Термическая десорбция осуществляется путем контактного нагревания слоя адсорбента при пропускании через него горячего десорбирующего агента (насыщенный или перегретый водяной пар, горячий воздух, инертный в данных условиях газ) или бесконтактным нагревом слоя адсорбента (через стенку аппарата) с отдувкой небольшим количеством инертного газа, например, азотом. В результате происходит выделение поглощенного компонента из адсорбента. Процесс может осуществляться при давлении выше, ниже и равном атмосферному. Определяющим параметром является минимальный температурный уровень, обеспечивающий интенсивное выделение сорбата.

При температуре 100 – 200 °С осуществляют десорбцию поглощенных веществ из активных углей, силикагелей и алюмогелей. В качестве десорбирующего агента при этом применяют водяной (насыщенный и перегретый) пар, горячий воздух или инертный газ.

При температуре 200 – 400 °С осуществляют десорбцию поглощенных веществ из цеолитов (синтетических и природных), обладающих строго упорядоченной структурой пор и значительными адсорбционными силами. В качестве десорбирующего агента при этом используют горячий воздух или инертный газ (чаще всего азот).

Время десорбции зависит от скорости нагревания слоя адсорбента, поэтому в ряде случаев целесообразно вначале пропускать пар с более высокой скоростью до его прогревания, а затем снижать скорость до оптимального значения.

Повышение температуры процесса способствует уменьшению удельного расхода пара, необходимого для достижения одной степени десорбции.

При одинаковых условиях с увеличением высоты слоя адсорбента до 80 см степень десорбции вещества может быть увеличена на 50 % при одинаковом удельном расходе пара. Следовательно, при практической реализации процесса, с целью энергосбережения, целесообразно использовать слои более 30 см.

Максимальный расход пара на десорбцию определяют из соотношения:

$$G_{ад} / G_{пара} = y / x,$$

где $G_{ад}$ – количество адсорбента, кг/с;

$G_{пара}$ – количество перегретого пара, кг/с;

y – концентрация адсорбируемого вещества в парогазовой смеси при выходе из десорбера, кг/кг;

x – концентрация адсорбируемого вещества в поступающем на десорбцию адсорбенте, равновесная по отношению к составу перегретого пара, кг вещества на кг адсорбента.

Для десорбции легколетучих веществ расход пара равен 2,5 – 3 кг/кг вещества, для десорбции высококипящих веществ – в 5 – 10 раз больше.

Вытеснительная или **холодная десорбция** осуществляется путем вытеснения из адсорбента поглощенного вещества (адсорбата) другим компонентом – вытеснителем (в литературе его называют десорбентом).

К десорбенту предъявляются следующие требования:

- 1) хорошая сорбируемость и высокая способность замещать поглощенный компонент в адсорбенте;
- 2) должен сам обладать способностью легко десорбироваться;
- 3) низкая себестоимость.

В качестве десорбента органических веществ из адсорбента может применяться ряд органических веществ, а также аммиак, оксид углерода (IV), вода и т.д. Иногда в качестве десорбента используют хуже адсорбирующееся вещество. В этом случае десорбент выполняет роль динамического агента, понижая парциальное давление адсорбата.

Вакуумная десорбция обычно проводится с одновременным нагревом адсорбента. Применение вакуума позволяет снизить температуру десорбции по сравнению с режимом обычной термической десорбции. Применение вакуумной десорбции требует дополнительных затрат энергии на создание вакуума и обеспечение надежной герметичности всех узлов установки. Успешно применяется вакуумная десорбция в промышленных установках депарафинизации нефтяных фракций.

Безнагревная десорбция реализуется в сочетании с адсорбцией, протекающей при повышенном давлении (более 0,3 МПа). Снижение давления до атмосферного позволяет осуществить десорбцию без нагрева.

Этот способ десорбции обычно применяют тогда, когда в системе адсорбтив – адсорбент изотерма адсорбции имеет пологий характер.

Десорбция при снижении давления используется в короткоцикловых безнагревных адсорбционных установках. Установки эти компактны и экономически эффективны и находят широкое применение особенно тогда, когда применение повышенных температур недопустимо из-за термической нестойкости продуктов, либо по соображениям техники безопасности.

Десорбция комбинированными методами. Иногда десорбцию осуществляют, комбинируя, например, термическую десорбцию (на начальной стадии) с вытеснительной аппаратурой – в аппаратах с движущимся плотным слоем адсорбента. Вытеснительную десорбцию сменяют на завершающем этапе термической десорбцией с целью удаления из адсорбента вытеснителя – десорбирующего компонента.

Вакуумную десорбцию осуществляют совместно с контактным нагреванием слоя адсорбента. Используют в практике и другие комбинации.

Применение того или иного из рассмотренных методов десорбции зависит от системы адсорбат – адсорбент, параметров процесса и технико-экономических показателей. В связи с этим решается также организация проведения стадии десорбции (в неподвижном слое адсорбента, в движущемся плотном слое или во взвешенном слое адсорбента).

4.2. Реактивация адсорбентов

Применяемые в большинстве случаев методы регенерации адсорбентов в ряде случаев не обеспечивают полной регенерации. В результате длительной эксплуатации на установках рекуперации сероуглерода при очистке вентиляционного воздуха на активном угле происходит образование сернистых соединений: элементарной серы, серной кислоты и других сернистых соединений. Устойчиво дезактивируют уголь также пары ртуторганических соединений, диэтилртути и этилмеркурхлорида. В результате происходит изменение адсорбционной поверхности за счет уменьшения объема микропор, блокируемых, например, монолитом серы, отлагающейся в крупных и переходных порах. В этих случаях необходимо применять методы реактивации.

Метод термической реактивации применяют для восстановления активности углей, с поверхности которых при этом удаляются сернистые соединения. В реакторе реактивации из угля при высокой температуре отгоняются серная кислота и сера; сероуглерод восстанавливается до сероводорода и двуокиси углерода, которые также улетучиваются; сульфат натрия выводится из системы циркуляции с мелкодисперсной угольной пылью, уносимой из адсорбера очищенной газовойдушной смесью. Основное влияние на процесс реактивации оказывает температура. При температуре ниже 300 °С реактивация активного угля протекает крайне медленно. Так, при 200 °С за 2 часа извлекается только 35 % содержащейся в угле элементарной серы, а при 300 °С за это же время извлекается до 90 % серы. Элементарная сера является наиболее трудно удаляемым компонентом из числа сернистых соединений. Время ее извлечения намного превышает время извлечения серной кислоты и сульфатов.

Методом экстракционной реактивации извлекают твердую фазу из пористого материала с нерегулярной структурой, обрабатывая последний жидкими реагентами. Извлекаемое вещество образует обычно частицы, одиночно расположенные внутри пористой структуры. При контакте с гранулой адсорбента жидкость проникает в его поры, достигает поверхности извлекаемого материала и растворяет его. Перешедшее в раствор

вещество диффундирует к поверхности гранулы и проходит в основную массу жидкости.

Процесс извлечения серы из активного угля можно осуществлять экстракционным методом с помощью водного раствора сульфида аммония, жидкого сероуглерода и др. Применяются два варианта технологического оформления процесса – периодический процесс с выдержкой экстрагента в аппарате в течение определенного времени, а также непрерывная циркуляция свежего экстрагента. Выбор варианта определяют экономические показатели установок.

Комбинированный метод реактивации используется в особо трудных случаях, когда на поверхности угля оседают плохо растворимые вещества с высокой температурой кипения, например, терефталевая кислота и ее производные. Для этих условий эффективным оказывается выдержка угля при температуре около 100 °С в 10 – 15 %-ном растворе щелочи.

Применение рациональных способов регенерации и реактивации адсорбентов дает возможность улучшить технико-экономические показатели адсорбционных установок, обеспечить лучшую защиту атмосферы от загрязнений и вернуть ценные вещества в производство.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы и техническое задание

Целью работы является знакомство с адсорбционной очисткой отходящих газов от аммиака в адсорбере с неподвижным слоем адсорбента.

Во время работы необходимо:

- 1) определить исходную концентрацию аммиака в газовой фазе;
- 2) изучить процесс периодической адсорбционной очистки газа;
- 3) изучить процесс десорбции поглощенного компонента (адсорбата) из адсорбента;
- 4) рассчитать основные динамические характеристики процесса адсорбции (ДАС, РДАС, φ , α , L_0);
- 5) сделать выводы.

Методика проведения эксперимента

Экспериментальная установка для проведения лабораторной работы включает в себя, в качестве основного узла, контактный аппарат – вертикальный адсорбер, наполненный адсорбентом, в качестве которого в работе предлагается использовать силикагель. Остальное оборудование, изображенное на рис. 13, подключается к адсорберу на определенном этапе

работы в соответствии с задачей этапа. Периодический вертикальный адсорбер работает по четырехфазному циклу, и включает следующие этапы:

- 1) поглощение адсорбентом из газовой фазы одного или нескольких газообразных компонентов (адсорбтива);
- 2) десорбция адсорбата из слоя адсорбента;
- 3) сушка адсорбента;
- 4) охлаждение адсорбента.

Из перечисленных этапов первый является целевым, а последующие три обеспечивают регенерацию адсорбента для его повторного использования.

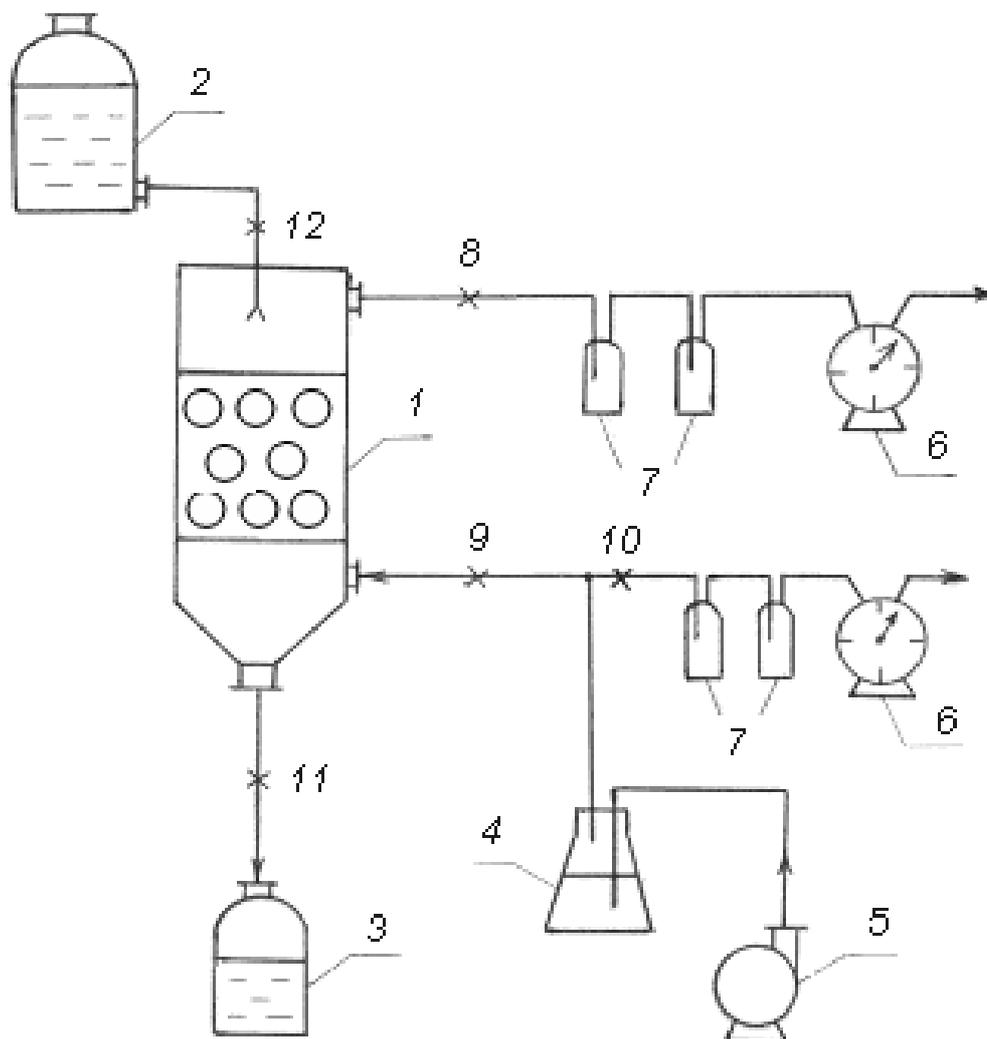


Рис. 13. Схема изучения процесса адсорбции аммиака в адсорбере:
 1 – адсорбционная колонна; 2 – напорный бак; 3 – приемник отработанного раствора; 4 – сосуд-насытитель; 5 – компрессор;
 6 – газовый счетчик; 7 – поглотители; 8, 9, 10, 11, 12 – краны

Задача № 1 «Определение исходной концентрации загрязняющего компонента»

Для определения исходной концентрации загрязняющего компонента в газовом потоке, поступающем в адсорбер, необходимо собрать «холостую» линию. Для этого необходимо перекрыть кран **9**, открыть кран **10**, установив последовательно два поглотителя **7**, заполненных 0,1 н раствором H_2SO_4 (по 2,5 мл каждый), подкрашенным индикатором метилоранжевым, и замкнуть «холостую» линию на барабанный газовый счетчик **6** для определения объема пропущенного газа.

После сбора «холостой» линии, убедившись в ее правильном подключении, включают компрессор **5** и пропускают загрязненный газ до изменения окраски индикатора с красного до желтого в **первом поглотителе**. По газовому счетчику определяют объем пропущенного газа.

После этого раствор из поглотителей **7** **количественно** переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой и оттитровывают аликвотную часть (5–10 мл) полученного раствора 0,1 н раствором NaOH.

Исходная концентрация аммиака в газе ($C_{NH_3}^{исх}$) рассчитывается по изменению концентрации H_2SO_4 в поглотителях:

$$N_{H_2SO_4}^{осм} = \frac{V_{NaOH}^{cp} N_{NaOH} a}{V_a}, \text{ г} \cdot \text{ЭКВ/л},$$

где V_{NaOH}^{cp} , N_{NaOH} – объем и нормальность раствора NaOH, пошедшего на титрование;

V_a – объем аликвоты;

a – разбавление, определяется по формуле:

$$a = \frac{V_k}{V_p},$$

где V_k – объем мерной колбы;

V_p – объем раствора, помещенного в мерную колбу из поглотителей.

Тогда масса уловленного в поглотителях аммиака составит:

$$m_{NH_3} = (V_{H_2SO_4} N_{H_2SO_4}^o - V_{H_2SO_4} N_{H_2SO_4}^{осм}) \mathcal{E}_{NH_3} \cdot 10^{-3}, \text{ г},$$

где $N_{H_2SO_4}^o$, $N_{H_2SO_4}^{осм}$ – концентрация серной кислоты до и после поглощения аммиака из газовой пробы;

$V_{H_2SO_4}$ – общий объем серной кислоты в поглотителях;

\mathcal{E}_{NH_3} – эквивалент аммиака.

На основании полученных данных рассчитывается концентрация аммиака в загрязненном газе:

$$C_{NH_3}^{исх} = \frac{m_{NH_3}}{V_{\Gamma} K}, \text{ г/л},$$

где m_{NH_3} – масса уловленного аммиака, г;

V_{Γ} – объем пропущенного газа (данные снятые с газового счетчика), л;

K – коэффициент приведения объема газа к сухому состоянию (определяется по прил. 2).

Задача № 2 «Изучение процесса периодической адсорбции»

Для проведения процесса адсорбции перекрывают кран **10** (см. рис. 13), открывают краны **8, 9**, присоединяют поглотители **7**, включают компрессор **5** и пропускают загрязненный газ через адсорбер до изменения окраски индикатора в **первом поглотителе**.

Анализ раствора в поглотителях и расчет остаточной концентрации аммиака в газовой фазе проводят аналогично «холостому» опыту.

Полученные данные сводятся в табл. 5.

Таблица 5

Исходные данные для определения остаточной концентрации аммиака на выходе из вертикального адсорбера

Номер опыта	Показания газового счетчика, л			Объем 0,1 н раствора NaOH, пошедший на титрование поглотителей, мл			$N_{H_2SO_4}^{ост}$, г·экв/л	m_{NH_3} , г	$C_{NH_3}^{ост}$, г/л
	$V_{нач}$	$V_{кон}$	объем пропущенного газа (V_{Γ})	V_{NaOH}^1	V_{NaOH}^2	V_{NaOH}^{cp}			
1									
...									

Процесс периодической адсорбции проводят до выравнивания исходной и остаточной концентрации адсорбтива на выходе из адсорбера.

На основании полученных данных строится выходная кривая адсорбции в координатах:

$$C_{NH_3}^{ост} = f(V_{\Gamma}).$$

На графике указываются объем газа, прошедший через слой адсорбента до момента прорыва (V_{np}) и равновесный объем газа (V_p).

Задача № 3 «Десорбция поглощенного компонента (адсорбата) из слоя адсорбента»

Десорбцию адсорбата проводят вытеснительным методом, путем промывки отработанного слоя адсорбента водой из напорной ёмкости 2 (см. рис. 13). Для этого перекрывают кран 9, открывают краны 11 и 12 и устанавливают заданную скорость промывки. Промывной раствор отбирают фракциями по 100 мл (в мерные колбы).

Для определения концентрации аммиака в фильтрате аликвотную часть раствора (10 мл) оттитровывают 0,1 н раствором H_2SO_4 . Концентрацию аммиака рассчитывают по формуле:

$$C_{NH_3}^{ж} = \frac{V_{H_2SO_4}^{cp} N_{H_2SO_4} \mathcal{E}_{NH_3}}{V_a}, \text{ г/л,}$$

где $V_{H_2SO_4}^{cp}$, $N_{H_2SO_4}$ – объем и нормальность раствора H_2SO_4 , пошедшего на титрование аликвотной части (V_a) фильтрата.

Полученные данные сводятся в табл. 6.

Таблица 6

Исходные данные для определения концентрации аммиака в промывном растворе

Номер колбы	Объем промывного раствора (V_p), л	Объем 0,1 н раствора H_2SO_4 , пошедший на титрование промывного раствора, мл			$C_{NH_3}^{ж}$, г/л
		$V_{H_2SO_4}^1$	$V_{H_2SO_4}^2$	$V_{H_2SO_4}^{cp}$	
1	0,1				
....					

Десорбцию проводят до тех пор, пока концентрация уловленного компонента в фильтрате не будет превышать 0,01 г/л.

На основании полученных данных **рассчитываются основные динамические характеристики процесса адсорбции.**

1. Динамическая адсорбционная способность адсорбента (ДАС):

$$ДАС = \frac{m_{np}}{m_{adc}} = \frac{V_{np} C_{NH_3}^{исх} 1000}{m_{adc}}, \text{ мг/г,}$$

где V_{np} – объем газа, прошедшего через адсорбент до момента проскока, (определяется по графику $C_{NH_3}^{ост} = f(V_T)$), л;

$C_{NH_3}^{исх}$ – исходная концентрация аммиака в газе (задача № 1), г/л;

m_{adc} – масса адсорбента в колонке (примерно 5 г), г.

2. Равновесная динамическая адсорбционная способность (РДАС):

$$РДАС = \frac{m_{сорб}}{m_{адс}} = \frac{\sum (C_{NH_3}^{усл} - C_{NH_3}^{i\ ocm}) V_{\Gamma}^i}{m_{адс}},$$

где $C_{NH_3}^{i\ ocm}$ – концентрация аммиака в газовой фазе на выходе из колонки, г/л;
 V_{Γ}^i – объем газа, прошедший через слой адсорбента в i -м опыте.

3. Коэффициент симметричности (ϕ):

$$\phi = S_1 / S_2,$$

где S_1, S_2 – площади над и под выходной кривой адсорбции.

4. Степень использования адсорбционной ёмкости слоя (α):

$$\alpha = ДАС / РДАС.$$

5. Высота работающего слоя (h_1):

$$h_1 = H \frac{\Delta\tau}{\tau_p - (1 - \phi)\Delta\tau},$$

где $\Delta\tau = \tau_p - \tau_{np}$ – разность времени между установлением равновесной и проскоковой концентрации на выходе из адсорбционной колонки;

τ_p – время установления равновесной концентрации.

6. На основании полученных данных рассчитывается материальный баланс процесса адсорбции: $m_{сорб} = m_{десорб}$.

$$m_{сорб} = \sum (C_{NH_3}^{усл} - C_{NH_3}^{i\ ocm}) V_{\Gamma}^i, \text{ Г};$$

$$m_{десорб} = \sum C_{NH_3}^{ж} V_p, \text{ Г},$$

где V_p – объем промывного раствора, л.

Полученные результаты сводятся в табл. 7.

Таблица 7

Сводная таблица изучения процесса периодической адсорбции

Номер опыта	Адсорбция			Десорбция		
	Объем пропущенного газа (V_{Γ}), л	Концентрация NH_3 на выходе из колонки ($C_{NH_3}^{ocm}$), г/л	Масса адсорбированного аммиака ($m_{сорб}$), г	Объем промывного раствора (V_p), л	Концентрация NH_3 в промывном растворе ($C_{NH_3}^{ж}$), г/л	Масса десорбированного аммиака ($m_{десорб}$), Г
1				0,1		
...						
Всего	Σ		Σ	Σ		Σ

ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ, ВЫНОСИМЫХ НА КОЛЛОКВИУМ

1. Основные понятия адсорбционной газоочистки: адсорбция, адсорбент, адсорбат, адсорбтив, адсорбер, газ-носитель.
2. Классификация процесса адсорбции в зависимости от природы сил, действующих на поверхности адсорбента (физическая и химическая).
3. Требования, предъявляемые к адсорбентам.
4. Классификация адсорбентов по размеру пор (макро-, мезо- и микропористые), по размеру микропор (смолистые и пористые). **Пример адсорбентов.**
5. Особенности, область применения, способ получения, классификация, преимущества и недостатки промышленных адсорбентов: активированные угли, силикагели, алюмогели, цеолиты.
6. Понятие теплоты адсорбции, разновидности, способы определения.
7. Физический смысл энергии активации, способы определения.
8. Область применения первого, второго законов Фика.
9. Особенности переноса адсорбтива в грануле адсорбента. Понятие нормальной, молекулярной и поверхностной диффузии. Способы определения, влияние температуры.
10. Динамика процесса адсорбции. Особенности движения фронта сорбции. Время защитного действия слоя адсорбента. Высота работающего слоя адсорбента.
11. Выходная кривая процесса адсорбции. Понятие динамической адсорбционной способности, равновесной динамической адсорбционной способности.
12. Особенности четырех-, трех- и двухфазного цикла работы адсорбционных установок.
13. Конструкции, принцип работы, назначение адсорберов периодического действия.
14. Конструкции, принцип работы, назначение адсорберов непрерывного действия.
15. Основные методы регенерации адсорбентов.
16. Основные методы реактивации адсорбентов.

ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО КОЛЛОКВИУМА

1. *Десорбция, основанная на снижении давления:*
 - а) термическая;
 - б) вытеснительная;
 - в) холодная;
 - г) вакуумная.

2. *Гидрофобный адсорбент:*

- а) цеолит;
- б) ионит;
- в) активированный уголь;
- г) силикагель;
- д) алюмогель.

3. *Соответствие марки активированного угля промышленному назначению сорбента:*

АГ		адсорбция газов
АР		адсорбция легкоконденсируемых веществ
СКТ		адсорбция органических веществ

4. *Адсорбент, характеризующийся регулярной, соизмеримой с размерами газовых молекул, структурой пор:*

- а) активные угли;
- б) силикагели;
- в) алюмогели;
- г) цеолиты;
- д) иониты.

5. *Марка активированного угля, используемая для выделения из газового потока NH_3 :*

- а) АГ;
- б) АР;
- в) АРТ;
- г) СКТ.

6. *Особенности активированного угля марки MSC:*

- а) отсутствие зольности;
- б) повышенная адсорбционная активность;
- в) регулярная структура пор;
- г) механическая прочность;
- д) высокая сорбционная ёмкость и селективность.

7. *Диффузия, наблюдаемая при высоких температурах обезвреживаемых газов:*

- а) нормальная;
- б) молекулярная;
- в) поверхностная.

8. *Процесс физической адсорбции с повышением температуры загрязнённого газа:*

- а) прекращается;
- б) уменьшается;
- в) увеличивается;
- г) не изменяется.

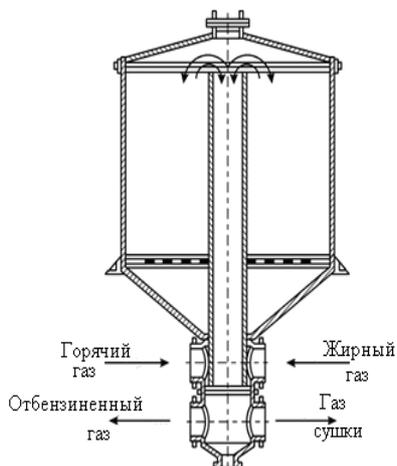
9. Марка цеолита, используемая для выделения из загрязненного газа SO_2 :

- а) CaA;
- б) CaX;
- в) NaX;
- г) NaA;
- д) KA.

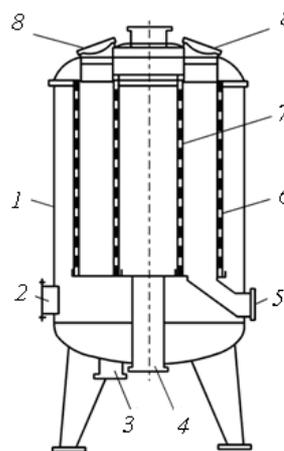
10. Давление, создаваемое в аппарате на стадии регенерации, если процесс адсорбции провести под давлением:

- а) атмосферное;
- б) разряжение;
- в) повышенное.

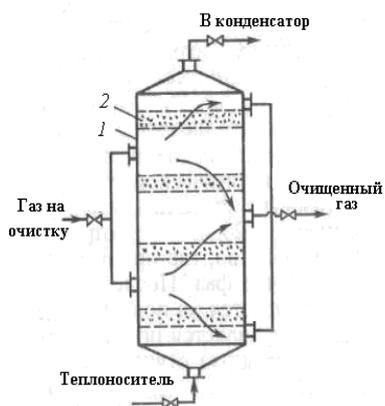
11. Адсорбер непрерывного действия:



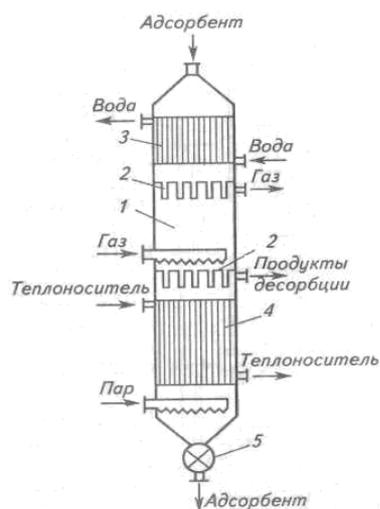
а



б



в



г

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / А.Г. Касаткин; 9-е изд., пер. и доп. М.: Химия, 1973. 754 с.

Родионов, А.И. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов [Текст]: учеб. пособие / А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, Г.С. Соловьев. М.: Химия, КолосС, 2005. 392 с.

Ветошкин, А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды [Текст] / А.Г. Ветошкин. М.: Высшая школа, 2008. 397 с.

Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники [Текст] / Н.В. Кельцев. М.: 1984. 124 с.

Лукин, В.Д. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности [Текст] / В.Д. Лукин, М.И. Курочкина. Л.: 1980. 188 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Рекомендации по применению адсорбентов

Соединение	Молекулярная масса	Предельно допустимые концентрации, мг/м ³			Рекомендуемый адсорбент
		ПДК _{р.з.}	ПДК _{м.р.}	ПДК _{сс}	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
<i>Неорганические вещества</i>					
Азота двуокись	46,01	9	–	–	NaM; HM; NaЭ
Алюминий фтористый в пересчете на F	83,98	–	0,2	0,003	AУ
Аммиак	17,03	20	0,2	0,2	NaA; CaA; NaX
Серная кислота	98,08	1	0,3	–	HM
Сероводород в смеси с углеводородами C ₁ –C ₅	34,08	10	0,008	0,008	CaA; NaX; AУ
	–	3	–	–	CaA; NaX; AУ
Серовуглерод	76,14	10	0,03	0,005	AУ
Сера					
двуокись	64,06	10	0,03	0,05	AУ; HM
трехокись	80,07	1	–	–	AУ; клиноптилолит
Углерод					
окись	28,01	20	3	1,0	NaA; CaA; NaX
хлорокись	98,92	0,5	–	–	AУ
Хлор	70,90	1	–	–	AУ
двуокись	67,45	0,1	–	–	AУ
<i>Органические вещества</i>					
Акриловая кислота	72,06	5	–	–	AУ
Акриловый альдегид (акролеин)	56,06	0,7	0,03	0,03	AУ
Акриловый спирт	58,08	2	–	–	AУ
Анилин	93,13	0,1	0,05	0,03	AУ; NaX
Ацетон	58,08	200	0,35	0,35	AУ
Ацетофенон (метилфенилкетон)	120,15	5	0,003	0,003	AУ
Бензол	78,12	5	1,5	0,8	AУ; NaX
1,3-бутадиен (дивинил)	54,09	100	3	1	AУ
<i>n</i> -бутилацетат (бутиловый эфир уксусной кислоты)	116,16	200	0,1	0,1	AУ
Бутилен	56,01	–	3	3	CaA; NaX; AУ; C

1	2	3	4	5	6
<i>n</i> -бутиловый спирт (1-бутанол)	74,12	10	–	–	АУ; NaX
Гексаметилендиамин (1,6-диаминогексан)	116,21	1	0,001	0,001	АУ
Гексиловый спирт (1-гексанол)	102,18	10	–	–	АУ; NaX
Гептиловый спирт (1-гептанол)	116,21	10	–	–	АУ; NaX
Диметиламин	45,09	1	0,005	0,005	АУ
Диметиланилин	121,19	0,2	0,005	0,0055	АУ
Диметилбензиламин	134,21	5	–	–	АУ
Динитробензол	168,11	1	–	–	АУ
Динитротолуол	182,14	1	–	–	АУ
2,4-динитротолуол	184,11	0,05	–	–	АУ
1,4-диоксан (двуокись диэтилена)	88,10	10	–	–	АУ
Дихлорбензол	147,00	20	–	–	АУ; С
Диэтилбензол	134,22	10	–	–	АУ; С
Диэтиловый эфир (этиловый эфир)	74,12	300	–	–	АУ
Диэтилэтанолламин	117,19	5	–	–	АУ; С
Изобутилен	56,11	100	–	–	АУ; С; NaX
хлористый	90,55	0,3	–	–	АУ; NaX
Изооктиловый спирт (изооктанол, 2-этилгексанол)	130,23	50	0,15	–	АУ; NaX; С
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	60,09	–	0,6	0,6	АУ; NaX; С
Кротоновый альдегид (β-метилакролеин)	70,09	0,5	–	–	АУ
Ксилолы (диметибензолы)	106,17	50	0,2	0,2	АУ; С
Масляная кислота (бутановая кислота)	88,10	10	0,015	0,01	АУ
Масляный ангидрид (бутановой кислоты ангидрид)	158,20	1	–	–	АУ
Метилен бромистый	173,86	10	–	–	АУ; С
хлористый	84,93	50	–	–	АУ; С
Метиловый спирт (метанол)	32,04	5	1	0,5	NaA; CaA; NaX; АУ

1	2	3	4	5	6
Нитробензол	123,11	–	0,008	0,008	АУ; С
Нитрокислоты	151,17	5	–	–	АУ; С
Нитрометан	61,04	30	–	–	АУ
Нитроэтан	75,17	30	–	–	АУ; СаА; NaX
Пропилен	42,08	–	3	3	АУ; СаА; NaX; С
Пропиловый спирт (1-пропанол)	60,09	10	0,3	0,3	АУ; СаА; NaX
Пропионовый альдегид	58,08	5	–	–	АУ
Стирол (винилбензол)	104,15	5	0,003	0,003	АУ
Толуол	62,14	50	0,6	0,6	АУ; NaX; С
Триметиламин	59,11	5	–	–	АУ
Трихлорбензол	181,44	10	–	–	АУ; С
Триэтиламин	101,19	10	0,14	0,14	АУ; С
Углерод четыреххло- ристый (тетрахлорме- тан)	158,84	20	4	2	АУ; С
Уксусный альдегид (ацетальдегид)	44,05	5	0,1	0,1	АУ
Фенол	94,11	5	0,01	0,01	АУ; NaX
Формальдегид (альде- гид муравьиный)	30,03	0,5	0,035	0,012	АУ
Фурфурол	96,09	10	0,05	0,05	АУ
Фуран	68,08	0,5	–	–	АУ
Хлорбензол	112,56	50	0,1	0,1	АУ; NaX; С
2-хлорбутадиен-1,3 (хлорпропен)	88,53	2	0,1	0,1	АУ
Циклогексан	84,16	80	–	–	АУ; С
Циклогексанол	100,16	–	0,06	0,06	АУ; С
Циклопентадиен	66,11	5	–	–	АУ
Этилацетат	88,10	200	0,1	0,1	АУ
Этилбензол	106,17	1	0,02	0,02	АУ; NaX; С
Этиловый спирт (этанол)	46,07	1000	5	5	АУ; СаА; NaX; С

Примечания. 1. Применены сокращения: АУ – активный уголь; С – силикагель; цеолиты имеют конкретные обозначения основного типа (NaA, СаА, NaX и т.д.).

2. Условия очистки, естественно, здесь не ограничены. В некоторых случаях адсорбционная очистка может эффективно производиться при очень высокой температуре (например, извлечение селена из газов горно-металлургических заводов при 400 °С и выше), в других – при пониженных температурах (удаление окиси углерода – 20 °С и ниже).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Значение коэффициента К для приведения объема газа к сухому состоянию при 273 К (0°C) и $10,1 \cdot 10^4$ Па (760 мм.рт.ст.)

Давление газа (абс), мм рт.ст.	Температура газа, °С								
	10	15	20	25	30	35	40	45	50
725	0,9086	0,8884	0,8675	0,8475	0,8221	0,7968	0,7685	0,7377	0,7034
730	0,9149	0,8946	0,8736	0,8523	0,8281	0,8026	0,7743	0,7434	0,7040
735	0,9213	0,9009	0,8798	0,8584	0,8340	0,8084	0,7800	0,7490	0,7145
740	0,9276	0,9071	0,8859	0,8644	0,8399	0,8142	0,7858	0,7547	0,7201
745	0,9340	0,9133	0,8920	0,8704	0,8459	0,8201	0,7915	0,7603	0,7256
750	0,9403	0,9196	0,8982	0,8764	0,8518	0,8259	0,7972	0,7660	0,7312
755	0,9466	0,9258	0,9043	0,8825	0,8577	0,8317	0,8030	0,7716	0,7368
760	0,9530	0,9320	0,9104	0,8885	0,8676	0,8376	0,8087	0,7773	0,7423
765	0,9593	0,9383	0,9166	0,8945	0,8696	0,8434	0,8145	0,7829	0,7479
770	0,9657	0,9445	0,9227	0,9006	0,8755	0,8492	0,8202	0,7886	0,7534
775	0,9720	0,9507	0,9288	0,9011	0,8763	0,8502	0,8252	0,7942	0,7590