

В наше время рекуперационная техника получила широкое применение в целом ряде отраслей промышленности. Многие отрасли промышленности как-то: электрохимическая, автомобильная, синтетического каучука, киноплёнки, взрывчатых веществ, целлулоида, лаков и ряд других, расходуют большое количество различных органических растворителей. Летучими растворителями называются такие жидкие органические соединения, имеющие низкую температуру кипения, с помощью которых нелетучие или труднолетучие органические вещества могут быть переведены в технически используемые растворы, не изменяясь при этом от действия растворителя. При изготовлении той или иной продукции преобладающая часть применяющихся растворителей, в силу их летучести, на различных фазах производства или теряется испарением в окружающую атмосферу, или на этих производствах предусматриваются специальные операции для удаления из продукции содержащихся растворителей. В целях экономного ведения технологического процесса при изготовлении той или иной продукции и снижения расходов производства исключительное значение приобрело многократное использование растворителей путем применения методов улавливания (рекуперации). Такими методами являются абсорбционный и адсорбционный. Сорбция (от лат. *sorbeo* — поглощаю) — поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды. Поглощаемое вещество, находящееся в среде, называют сорбатом (сорбтивом), поглощающее твёрдое тело или жидкость — сорбентом. По характеру поглощения сорбата сорбционные явления делятся на два типа: адсорбцию — концентрирование сорбата на поверхности раздела фаз или его поглощение поверхностным слоем сорбента и абсорбцию — объёмное поглощение, при котором сорбат распределяется по всему объёму сорбента. В свою очередь, различают два типа адсорбции — физическую адсорбцию, при которой повышение концентрации сорбата на поверхности раздела фаз обусловлено неспецифическими (то есть не зависящие от природы вещества) силами Ван-дер-Ваальса и химическую адсорбцию (хемосорбцию), обусловленную протеканием химических реакций сорбата с веществом поверхности сорбента. Физическая адсорбция слабоспецифична, обратима и её тепловой эффект невелик (единицы кДж/моль). Хемосорбция избирательна, обычно необратима и её теплота составляет от десятков до сотен (хемосорбция кислорода на металлах) кДж/моль. Адсорбция — всеобщее и повсеместное явление, имеющее место всегда и везде, где есть поверхность раздела между фазами. Наибольшее практическое значение имеет адсорбция поверхностно-активных веществ и адсорбция примесей из газа либо жидкости специальными высокоэффективными адсорбентами. В качестве адсорбентов могут выступать разнообразные материалы с высокой удельной поверхностью: пористый углерод (наиболее распространённая форма — активированный уголь), силикагели, цеолиты, а также некоторые другие группы природных минералов и

синтетических веществ. Физическая адсорбция является обратимым процессом, условие равновесия определяется равными скоростями адсорбции молекул адсорбтива P на вакантных местах поверхности адсорбента S^* и десорбции — освобождения адсорбата из связанного состояния $S - P$; уравнение равновесия в таком случае:
$$k_1 P [S - P] = k_2 [S^*] [P] \quad (1)$$
 где K — константа равновесия, $[S - P]$ и $[S^*]$ — доли поверхности адсорбента, занятые и незанятые адсорбатом, а $[P]$ — концентрация адсорбтива. Количественно процесс физической мономолекулярной адсорбции в случае, когда межмолекулярным взаимодействием адсорбата можно пренебречь, описывается уравнением Ленгмюра:
$$\alpha = \frac{a P}{1 + a P} \quad (2)$$
 где α — доля площади поверхности адсорбента, занятая адсорбатом, a — адсорбционный коэффициент Ленгмюра, а P — концентрация адсорбтива. Поскольку и, соответственно, уравнение адсорбционного равновесия может быть записано следующим образом:
$$a = \frac{\alpha}{P(1 - \alpha)} \quad (3)$$
 Уравнение Ленгмюра является одной из форм уравнения изотермы адсорбции. Под уравнением изотермы адсорбции (чаще применяют сокращённый термин — изотерма адсорбции) понимают зависимость равновесной величины адсорбции от концентрации адсорбтива $a=f(C)$ при постоянной температуре ($T=\text{const}$). Концентрация адсорбтива для случая адсорбции из жидкости выражается, как правило, в мольных либо массовых долях. Часто, особенно в случае адсорбции из растворов, пользуются относительной величиной: C/C_s , где C — концентрация, C_s — предельная концентрация (концентрация насыщения) адсорбтива при данной температуре. В случае адсорбции из газовой фазы концентрация может быть выражена в единицах абсолютного давления, либо, что особенно типично для адсорбции паров, в относительных единицах: P/P_s , где P — давление пара, P_s — давление насыщенных паров этого вещества. Саму величину адсорбции можно выразить также в единицах концентрации (отношение числа молекул адсорбата к общему числу молекул на границе раздела фаз). Для адсорбции на твёрдых адсорбентах, особенно при рассмотрении практических задач, используют отношение массы или количества поглощённого вещества к массе адсорбента, например мг/г или ммоль/г. В природе существует большое количество веществ, таких как уголь, сажа, силикагель, глины и другие вещества, которые имея очень развитую пористую поверхность, способны адсорбировать различные газы и пары. Углеродные адсорбенты существенно отличаются колоссальной геометрической поверхностью скелета пор, которая может достигать 400 – 1400 м²/г, т. е. 15 – 55 % от теоретически возможного значения (2630 м²/г), полученного для гипотетической модели чистого ароматического углерода. Объем микропор и супермикропор обычно колеблется в интервале 0,2 – 0,6 см³/г, но может достигать 1,3 – 1,5 см³/г. Большинство углеродных материалов, в частности все промышленные активные угли, содержат мезопоры с объемом 0,04 – 0,2 см³/г и удельной поверхностью скелета до 100 м²/г, которые незначительно поглощают газы и пары, однако они вносят

ощутимый вклад в адсорбцию крупных молекул органических веществ из растворов. Макропоры ввиду малой удельной поверхности скелета (менее 2 м²/г) в адсорбционных процессах важны только как транспортные артерии.

Рассмотрим существующий способ рекуперации спирт-эфирной смеси активированным углем. Паровоздушная смесь, пройдя холодильник, поступает в цилиндрический аппарат – адсорбер (рис. 1). Рис. 1 - Схема горизонтального адсорбера периодического действия

Горизонтальный адсорбер периодического действия содержит цилиндрический корпус 1 со сферическими левой 18 и правой 19 крышками. В верхней части корпуса 1 смонтированы загрузочные люки 4 с предохранительными мембранами, штуцер 8 для отвода паров при десорбции и штуцер 7 для предохранительного клапана. В левой крышке 18 расположен штуцер 2 с распределительной сеткой 3 для подачи паровоздушной смеси. Балки 15 с опорами 14 поддерживают колосниковую разборную решетку 16, слой сетки 6 и слой адсорбента 9. На верхнюю сетку 6 положены грузы 5. Выгрузка отработанного адсорбента 9 осуществляется через разгрузочные люки 10. В днище корпуса 1 смонтирован смотровой люк 12 со штуцером 13 для отвода конденсата и подачи воды. Барботер 17 выполнен по всей длине корпуса 1 в виде перфорированной цилиндрической трубы. В котором имеется слой активированного угля. При прохождении спирт-эфирной смеси через слой угля происходит поглощение углем паров растворителя, а отработанный воздух выбрасывается в атмосферу. Когда активированный уголь будет достаточно насыщен, газовый поток переключается на второй, параллельный адсорбер. В адсорбер с насыщенным углем подается водяной пар. Поток водяного пара извлекает растворитель из угля, после чего образовавшаяся смесь водяного пара с парами растворителя конденсируется и охлаждается в конденсаторе холодильнике. Полученная жидкая смесь поступает в сборник, откуда насосом подается на ректификацию. По окончании процесса десорбции увлажненный уголь подвергается процессу сушки с целью придания ему большей адсорбционной способности. Сушкой угля называется удаление влаги при помощи тепловой энергии, путем испарения. Высушивание угля производят подогретым воздухом. Подогрев воздуха производится в калориферах до температуры равной 110-115 °С, а затем воздух вентилятором подается в нижнюю часть адсорбера. Пройдя слой угля, нагретый воздух увлекает с собой влагу через выхлопное отверстие выбрасывается в атмосферу. После высушивания уголь подвергается охлаждению атмосферным воздухом, нагнетаемым тем же вентилятором. Только после достижения активной способности угля и достижения нормальной температуры (20-25 °С), адсорбер включается снова на процесс адсорбции. Недостатки, присущие методу разделения и очистки парогазовых смесей в неподвижном слое адсорбента (периодичность, трудность автоматизации, громоздкость аппаратуры, неполная отработка адсорбционной емкости, несовершенство стадии десорбции),

стимулировали поиски путей интенсификации адсорбционного процесса с применением принципа непрерывности. Последний обеспечивается при циркуляции адсорбента в замкнутой системе и разделении адсорбционной колонны на локальные зоны, в каждой из которых в оптимальных рабочих режимах осуществляют одну из стадий процесса: адсорбция (очистка, осушка, рекуперация компонентов газовой смеси), нагрев и десорбция, охлаждение, пневмотранспорт и т. д. Принципиальная схема установки непрерывной адсорбции применительно к разделению воздуха от спирт-эфирной смеси на рис. 2. Смесь поступает в адсорбционную часть установки, где из него в движущемся слое активного угля под действием силы тяжести спускается в трубчатый нагреватель 4, в котором производится десорбция путем нагрева адсорбента через стенку с подводом небольшого количества острого пара в качестве динамического агента. При этом не происходит увлажнения угля, и из цикла полностью выпадает фаза сушки угля, необходимая в обычных рекуперационных установках периодического действия. Пары десорбированных углеводородов поднимаются из десорбера вверх, причем более тяжелый компонент вытесняет из пор угля более легкий компонент. Активный уголь специальным питателем подают в газлифт, где для транспорта угля в верхнюю часть установки используют воздух. Цикл заканчивается в трубчатом холодильнике, в котором уголь охлаждают проточной водой, прежде чем снова направить на адсорбцию. Важными преимуществами непрерывной адсорбции являются полная автоматизация процесса, возможность производить хроматографическое разделение смеси компонентов наряду с их выделением из газа, снижение расхода тепла на регенерацию угля, не увлажняемого на стадии десорбции. Так же в данном случае достаточно одной установки для непрерывной адсорбции спирт-эфирной смеси, когда в случае с периодическими адсорберами должно быть как минимум два. Нет недоступных «мертвых» зон, куда бы не попадала смесь. Правда есть и недостаток, это возможное механическое изнашивание активированного угля. Рис. 2 - Принципиальная схема установки непрерывной адсорбции применительно к очистке воздуха от спирт-эфирной смеси: 1.- Питатель; 2.-Газлифт; 3.- Трубчатый холодильник; 4.- Трубчатый нагреватель; 5.- Вентилятор

Анализ областей применения активных углей показывает, что около 23 % всего количества углеродных сорбентов используется для получения питьевой воды, 21 % — для очистки сточных вод; 13 % — в пищевой промышленности, 10 % — в химической и фармацевтической, 13 % — для очистки воздуха, 10 % — для потребительских нужд, 9 % — в других областях. Потребление активного угля в западноевропейских странах по отраслям промышленности следующее: очистка питьевой воды — 34 %; пищевая промышленность — 22 %; химическая и фармацевтическая промышленность — 17 %; очистка газов, воздуха и др. — 26 %. Современный ассортимент выпускаемых в промышленности активированных углей чрезвычайно высок и

включает порошковые, гранулированные, дробленые, брикетированные угли, произведенные на основе каменноугольного, древесного сырья, кокса, скорлупы орехов и других видов сырья, агломерированные, импрегнированные различными добавками высококачественные адсорбенты. Активные угли на каменноугольной основе в зависимости от условий их получения характеризуются различными свойствами. Газовые и рекуперационные угли отличаются тонкопористой структурой и достаточно большим объемом микропор ($0,3 - 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$) при высоких механических свойствах. Газовые угли предназначены для улавливания малых концентраций плохо сорбирующихся компонентов или паров, для очистки вод от примесей веществ с небольшим размером молекул, в качестве основы некоторых видов катализаторов для синтеза органических соединений. Активные угли с высокой общей пористостью эффективны при проведении жидкофазных процессов, а также в качестве основы катализаторов-химпоглотителей для снаряжения средств защиты органов дыхания и очистки вентиляционных выбросов (газов) от паров сильнодействующих ядовитых веществ. Зерновые активные угли на каменноугольной основе имеют повышенные величины механических характеристик и широко используются в адсорберах. Рассмотрим основные области промышленного применения активированных углей. Высокая поглощающая способность этих материалов обуславливает их применение в пищевой, химической, нефтегазовой, перерабатывающей промышленности, в производстве химических волокон, каучука и ПВХ смол, для очистки паров, газов промышленных стоков и др., в горно-металлургической промышленности — при флотации руд полезных ископаемых, при извлечении золота и в других областях. Производство углеродных адсорбентов должно непрерывно расти, так как их технологическое и экологическое применение не имеет альтернативы. Особенно будут развиваться направления экологического применения новых марок активных углей для очистки производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод, а также воды природных источников питьевого водоснабжения. Учитывая изложенное, можно сделать вывод, что реализация Российской государственной программы охраны окружающей природной среды, обеспечения экологической безопасности и повышения эффективности многих отраслей народного хозяйства требуют безусловного насыщения потребительского рынка всем необходимым ассортиментом марок активного угля. В последние годы промышленное производство активных углей сформировалось в самостоятельную рентабельную отрасль экономики. В настоящее время нет ни одной отрасли мирового хозяйства, где не нашли бы применения активные угли.