

Лекция 12 «Адсорбция. Равновесие между фазами. Материальный баланс процесса адсорбции. Кинетика адсорбции»

Цель: Сформулируйте адсорбцию и равновесие между фазами. Опишите материальный баланс процесса адсорбции. Объясните кинетику адсорбции.

Краткий конспект лекции: Адсорбцией называется процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов газовой или жидкостной смеси поверхностью твёрдого поглотителя (адсорбента).

Поглощаемый компонент (ПК), содержащийся в сплошной среде (газе, жидкости) именуется адсорбтивом, содержащийся в сорбенте – адсорбатом.

Процесс адсорбции сопровождается выделением теплоты, величина которой зависит от характера взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью. Согласно этому, различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция обуславливается действием ван-дер-ваальсовых сил. Количество выделяемой теплоты при адсорбции примерно соответствует величинам теплоты испарения (1-5 ккал/моль для простых молекул и 10-20 ккал/моль для больших молекул). Физическая адсорбция – обратимый процесс. Химическая адсорбция – необратимый процесс. Количество теплоты, выделяемое при химической адсорбции, близко к количеству теплоты химической реакции (10-100 ккал/моль). Химическая адсорбция возрастает с повышением температуры, физическая адсорбция с ростом температуры уменьшается – происходит десорбция.

Адсорбция используется для очистки газовых (жидких) смесей от нежелательной примеси или для выделения этой примеси в качестве целевого продукта; оптимальной является реализация совместно обеих целей, т.е. приближение технологии к безотходной. Благодаря селективности поглощения различных компонентов адсорбция является одним из эффективных процессов разделения. Вместе с тем она составляет одну из стадий проведения гетерогенной химической реакции – каталитической или некаталитической.

После осуществления адсорбции, производят десорбцию адсорбента. Это позволяет извлечь из сорбента ПК (нередко – целевой продукт) и вновь использовать освобождённый от него сорбент. Для этого необходимо провести активацию сорбента, чтобы восстановить его адсорбционные свойства. Стадии десорбции и активации адсорбента представляют собой его регенерацию.

Адсорбция широко применяется в химической технологии:

- для осушки газов и их очистки с выделением целевых компонентов;
- для извлечения (регенерации) растворителей из газовых или жидких смесей;
- для осветления растворов;
- для очистки газовых выбросов и сточных вод;
- в аналитических целях (метод хроматографии).

Успех процесса адсорбции во многом определяется выбором адсорбента.

Основные требования к адсорбентам:

- селективность;
- возможно большая поглотительная способность;
- приемлемая стоимость и доступность;
- лёгкость десорбции и регенерации;
- высокая механическая прочность;

- удобство в работе;
- негорючесть, малое эрозионное воздействие на элементы аппаратуры.

Соответственно требованию высокой поглотительной способности, адсорбенты чаще всего – высокопористые твёрдые вещества, используемые в виде зёрен размером от долей миллиметра до нескольких миллиметров.

В зависимости от размеров различают микропоры, промежуточные поры (мезопоры), макропоры. К микропорам относят поры с радиусом до 20 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), они соизмеримы с размерами молекул ПК. Удельная поверхность достигает от нескольких сотен до $2000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Промежуточными считают поры радиусом от 20 до $1000\text{-}2000 \text{ \AA}$; удельная поверхность здесь от 10 до $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Полагают, что мезопоры выполняют две роли: собственно адсорбционную и транспортную (перенос молекул ПК к микропорам).

Макропоры (их радиус превышает 2000 \AA) отличаются небольшой удельной поверхностью (до нескольких квадратных метров на 1 грамм). Основная их роль – транспортная: перенос ПК к микро- и мезопорам.

К наиболее распространённым промышленным сорбентам относятся: активированные угли (АУ), силикагели и алюмогели, цеолиты, иониты.

Равновесие между фазами

При адсорбции молекулы газа или пара концентрируются на поверхности адсорбента под влиянием молекулярных сил притяжения. Этот процесс часто сопровождается химическим взаимодействием, а также конденсацией пара в капиллярных порах твёрдого адсорбента. Общепризнанной теории адсорбции еще нет. Согласно широко распространённому взгляду, адсорбция происходит под действием электрических сил, обусловленных взаимодействием зарядов молекул адсорбента и помещаемого вещества. По другой теории адсорбционные силы носят химический характер, и природа их объясняется наличием свободных валентностей на поверхности адсорбента.

Независимо от характера сил, вызывающих адсорбцию, при достаточном времени соприкосновения фаз наступает адсорбционное равновесие, при котором устанавливается определенная зависимость между концентрацией адсорбированного вещества X (в $\text{кг}/\text{кг}$ адсорбента) и его концентрацией Y в фазе, соприкасающейся с адсорбентом:

$$X = AY^{1/n}, \quad (1)$$

где Y – равновесная концентрация ($\text{кг}/\text{кг}$ инертной части парогазовой смеси или раствора); A и n – коэффициенты, определяемые опытным путем, причем $n \geq 1$.

Зависимость (1) соответствует определенной температуре и изображается кривой, которая носит название *изотермы адсорбции*. Изотермы адсорбции некоторых веществ приведены на рис. 1.

Концентрация адсорбируемого вещества в смеси при постоянной температуре пропорциональна его давлению. Поэтому уравнение (1) может быть представлено в виде

$$X = A_1 P^{1/n}, \quad (2)$$

где A_l – коэффициент пропорциональности; P – равновесное давление поглощаемого вещества в парогазовой смеси.

Основными факторами, влияющими на протекание процесса адсорбции, являются: свойства адсорбента, температура, давление, свойства поглощаемых веществ и состав фазы, из которой они адсорбируются.

Равновесная концентрация X уменьшается с повышением температуры и увеличивается с возрастанием давления. Таким образом, адсорбция ускоряется при понижении температуры или при повышении давления.

Те же факторы влияют в обратном направлении на процесс десорбции, проводимый обычно после адсорбции. Десорбция ускоряется с повышением температуры адсорбента и снижением давления над ним, а также при пропускании через адсорбент паров, вытесняющих поглощенное вещество.

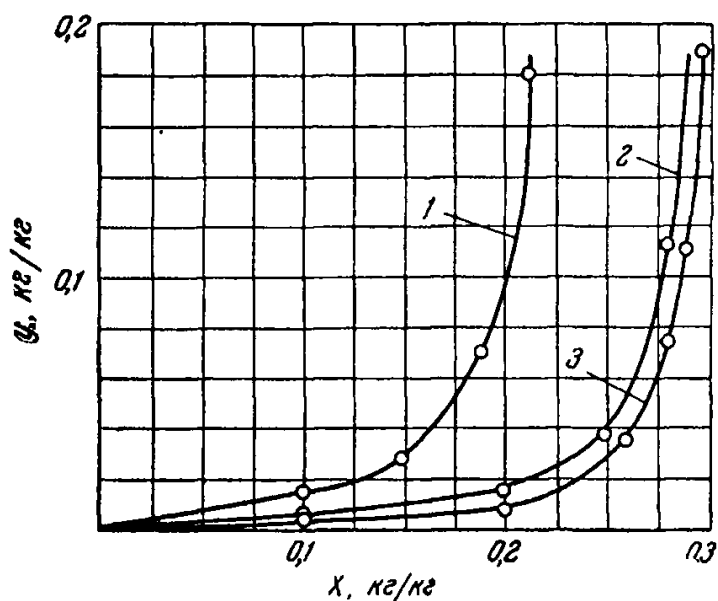


Рис. 1. Изотермы адсорбции (при 20 °С):

1 – для этилового эфира; 2 – для этилового спирта; 3 – для бензола

Адсорбенты характеризуются *статической* и *динамической* активностью. После некоторого периода работы адсорбент перестает полностью поглощать извлекаемый компонент и начинается «проскок» компонента через слой адсорбента. С этого момента концентрация компонента в отходящей парогазовой смеси возрастает вплоть до наступления равновесия.

Количество вещества, поглощенного единицей веса (или объема) адсорбента за время от начала адсорбции до начала «проскока», определяет *динамическую активность* адсорбента. Количество вещества, поглощенное тем же количеством адсорбента за время от начала адсорбции до установления равновесия, характеризует *статическую активность*.

Активность адсорбента зависит от температуры газа и концентрации в нем поглощаемого компонента. Расход адсорбента определяется по его динамической активности, так как динамическая активность всегда меньше статической активности [2].

Материальный баланс процесса адсорбции

Процессы адсорбции проводятся периодически или непрерывно. Если адсорбент движется через аппарат, адсорбция происходит непрерывно и материальный баланс процесса выражается уравнение $M = G(y_n - y_k) = L(x_k - x_n)$, общим для всех процессов массопередачи. Адсорбция в слое неподвижного адсорбента является периодическим процессом, при котором концентрация поглощаемого вещества в адсорбенте меняется во времени и в пространстве. Примем, что газ (в количестве G за единицу времени), проходя за время $d\tau$ слой адсорбента высотой dh , изменяет свою концентрацию на величину dy и, следовательно, отдает вещества в количестве

$$Gdyd\tau \quad (3)$$

За это же время концентрация поглощаемого вещества в элементе слоя увеличивается на dx , а количество вещества, поглощенного слоем высотой dh при площади поперечного сечения сорбента S , составит

$$dhSdx\rho_n, \quad (4)$$

где ρ_n – насыпной вес адсорбента.

Тогда уравнение материального баланса будет иметь вид:

$$-Gdyd\tau = Sdh\rho_n dx \quad (5)$$

или

$$dy = -\frac{S\rho_n dh}{Gd\tau} dx \quad (6)$$

Кинетика адсорбции

Адсорбция относится к процессам массообмена, протекающим с участием твердой фазы. В пределах твердой фазы вещество перемещается вследствие массопроводности. Но опыт показывает, что внутренним диффузионным сопротивлением сорбента можно пренебречь, расчет процесса массообмена при адсорбции можно проводить по уравнению конвективной диффузии $dM = \beta dF d\tau \Delta c$. Коэффициент массоотдачи в этом уравнении можно определять по следующим уравнениям:

1) для зернистого адсорбента при ламинарном движении ($Re < 30$)

$$Nu'_2 = 0,883Re^{0,47}(Pr'_2)^{0,33} \quad (7)$$

при турбулентном движении ($Re 30 \div 150$)

$$Nu'_2 = 0,53Re^{0,54}(Pr'_2)^{0,3} \quad (8)$$

В этих уравнениях определяющим геометрическим размером в критериях Nu'_2 и Re является эквивалентный диаметр ($d_{экв}$), рассчитываемый по уравнению $\frac{l\rho w}{\mu} = Re$.

2) для мелкозернистого адсорбента в кипящем слое

$$Nu'_2 = 46,25 \cdot 10^{-6} Re_0^{1,67} \quad (9)$$

В уравнении (9) Re_0 определяется по формуле $\frac{l\rho w}{\mu} = Re$. Для определения коэффициента массоотдачи используют формулу

$$Nu'_2 = \frac{\beta_{об} d^2}{D_2}, \quad (10)$$

где $\beta_{об}$ – объемный коэффициент массоотдачи, $кг/м^3 \cdot с \cdot кг/м^3$ или $1/с$; d – средний диаметр зерна, $м$ (являющийся также определяющим геометрическим размером в критерии Re), D_2 – коэффициент диффузии в газовой фазе, $м^2/с$.

Вопросы для самоконтроля:

1. Каковы наиболее рациональные области применения адсорбции?
2. Опишите основные промышленные адсорбенты.
3. Объясните смысл статической и динамической активностей адсорбентов.
4. Опишите равновесие адсорбции.
5. Как составляется материальный баланс адсорбции?
6. Объясните особенности кинетики процесса равновесной адсорбции.
7. Перечислите методы регенерации адсорбентов.

Литература

1. Лекции по курсу «Основные процессы и аппараты химической технологии»: учебно-методическое пособие / составители: Ж.Т. Ешова, Д.Н. Акбаева. – Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 392 с. – 40 экз.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
3. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчёта процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.