

Лекция №12. Абсорбция

Абсорбцией называют процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом). Обратный процесс – выделение из абсорбента растворённых в нём газов носит название десорбции.

В абсорбционных процессах участвуют две фазы – жидкая и газовая. При их контактировании один компонент (либо несколько) переходит из одной фазы в другую. При наличии в газовой фазе компонента (компонентов), практически не растворяющегося в жидкой фазе, его называют инертном, или газом-носителем. Растворяющийся компонент – это абсорбируемый компонент, или поглощаемый компонент.

При отсутствии химического взаимодействия между поглощаемым компонентом и абсорбентом процесс называют физической абсорбцией, а при наличии такого взаимодействия – хемосорбцией.

Абсорбция весьма широко применяется в химической и смежных отраслях промышленности. Абсорбцию применяют для извлечения ценных (целевых) компонентов из газовой смеси, и для очистки газовых смесей от примесей перед их использованием в технологических процессах или перед их выбросом в атмосферу.

В современной промышленной практике возрастает значение безотходных технологий, поэтому процесс абсорбции имеет очень важное значение.

Основные проблемы при осуществлении абсорбции связаны с подбором абсорбента и созданием рациональных условий контактирования газа и жидкости.

При выборе абсорбента к нему предъявляется ряд требований:

- 1) селективность, т.е. способность избирательного поглощения извлекаемого компонента при возможно малой растворимости в нём газа-носителя;
- 2) большая поглотительная способность, иначе высокая растворимость поглощаемого компонента в жидкой фазе в рабочих условиях (уменьшает расход абсорбента);
- 3) возможно более низкая летучесть, т.е. малая упругость паров абсорбента при рабочей температуре во избежание его потерь с уходящим газом;
- 4) устойчивость в работе, т.е. абсорбент не должен подвергаться изменениям – разложению, окислению, осмолению и т.п.;
- 5) удобство в работе – нетоксичность, негорючесть, малое коррозионное воздействие на аппаратуру;
- 6) доступность и дешевизна;
- 7) лёгкая регенерируемость при десорбции.

Промышленные абсорбенты не удовлетворяют в полной мере одновременно всем перечисленным требованиям. Поэтому на практике абсорбенты подбирают от условий проведения процесса (свойства и состава газовой смеси, температуры и давления газа, требуемой степени очистки и т.д.).

Физические основы процесса абсорбции

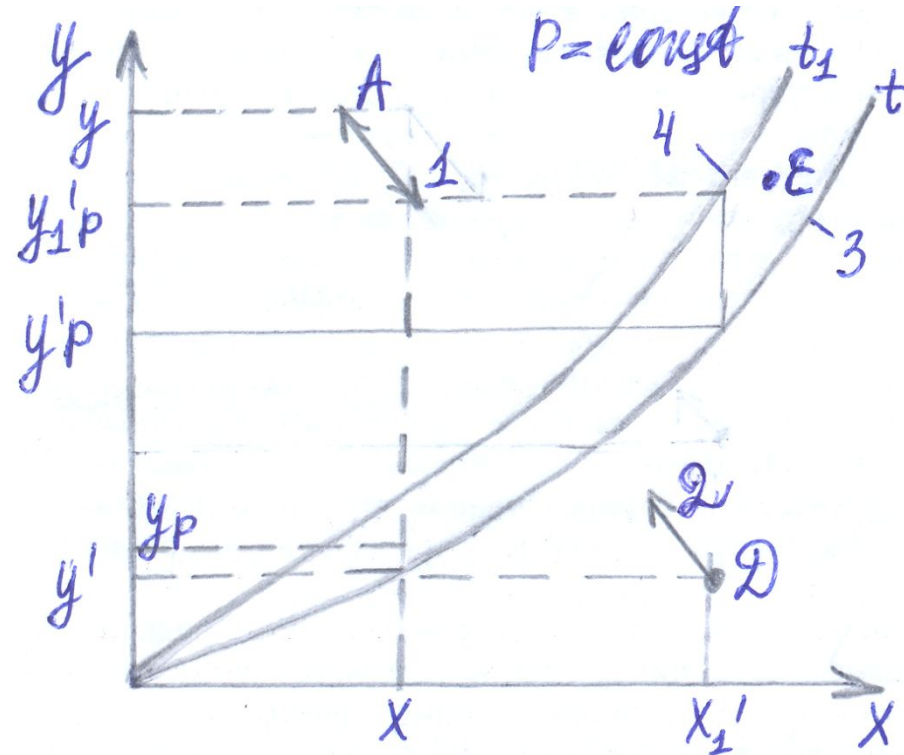
В процессах физической абсорбции участвуют как минимум три компонента: два вещества – носителя (газ и жидкость) и компонент, переходящий из одной фазы в другую. Система из двух фаз ($\phi = 2$) при общем числе компонентов $k = 3$ согласно правилу фаз имеет применительно к равновесному состоянию три степени свободы: $f = k - \phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$.

При полной нерастворимости инерта в абсорбенте и малой летучести последнего состав фаз будет полностью характеризоваться концентрациями поглощаемого компонента в каждой из фаз: x - в жидкой, y - в газовой. Параметрами равновесного состояния системы также являются температура и давление, при которых находится эта система.

Таким образом, общее число переменных равновесной системы равно 4. При $f = 3$ три переменные могут быть выбраны произвольно – соответственно условиям технологического процесса, а четвёртая будет зависимой.

Например, можно произвольно выбрать температуру и давление, а также концентрацию ПК (ПК - поглощаемый компонент) в жидкости (X). Тогда для такой системы равновесная концентрация этого компонента в газовой фазе (y^0) будет вполне определённой. Такая зависимость y от x при определённой температуре и давлении называется равновесной – линией равновесия, или кривой равновесия.

Физические основы процесса абсорбции



Пусть некая точка A , характеризующая рабочее (неравновесное) состояние контактирующих фаз, лежит выше линий равновесия. Тогда при приближении системы к равновесию (по стрелке 1) концентрация поглощаемого компонента в газовой фазе будет уменьшаться, а в жидкой – увеличиваться. Такой характер изменения концентрации ПК в фазах отвечает процессу абсорбции. Это означает, что все точки, лежащие выше и левее линии равновесия, составляют область абсорбции.

Пусть теперь рабочее состояние системы характеризуется точкой D (концентрации x' и y'), расположенной ниже линии равновесия. Здесь, наоборот, при стремлении (по стрелке 2) к равновесному состоянию происходит уменьшение концентрации поглощаемого компонента в жидкой фазе и увеличение его – в газовой, т.е. идёт процесс десорбции. Рабочая область, расположенная ниже и правее равновесной линии, называется областью десорбции.

Физические основы процесса абсорбции

Эти кривые также называют изотермами абсорбции. Если температуру системы t изменить до t_1 , то прежней концентрации ПК в жидкости x будет соответствовать новое значение $y_1^p - x' - y_1^p$. При этом $t_1 > t$ и растворимость поглощаемого компонента (газа) в жидкости понижается.

Если точка, характеризующая рабочее состояние системы, лежит между двумя изотермами 3 и 4, точка E, при температуре t – область абсорбции при изотерме 3 или при температуре t_1 – область десорбции при изотерме 4.

Поэтому, воздействуя на температуру системы, можно изменять направление процесса абсорбция – десорбция.

Рассмотрим теперь влияние полного давления P в системе газ-жидкость на равновесное распределение компонентов между фазами.

Для малых концентраций раствора (когда газ в жидкости плохо растворяется) можно применить закон Генри, согласно которому равновесное парциальное давление компонента в газовой фазе над жидкостью пропорционально содержанию растворённого газа в жидкости:

$$P^* = \Psi \cdot x,$$

где P^* - равновесное парциальное давление компонента в газе, мм рт.ст.

Ψ (пси) - константа Генри (имеющая размерность давления)

x – содержание растворённого газа в растворе (кг/кг поглотителя)

Физические основы процесса абсорбции

Константа Генри, характеризующая растворимость газов в жидкости, зависит от свойств растворённого газа и поглотителя, а также от температуры. Зависимость от температуры с некоторым приближением выражается уравнением:

$$\ln \Psi = c - q/RT,$$

где q – теплота растворения газа, ккал/кгс · моль.

R – газовая постоянная.

c – опытная постоянная.

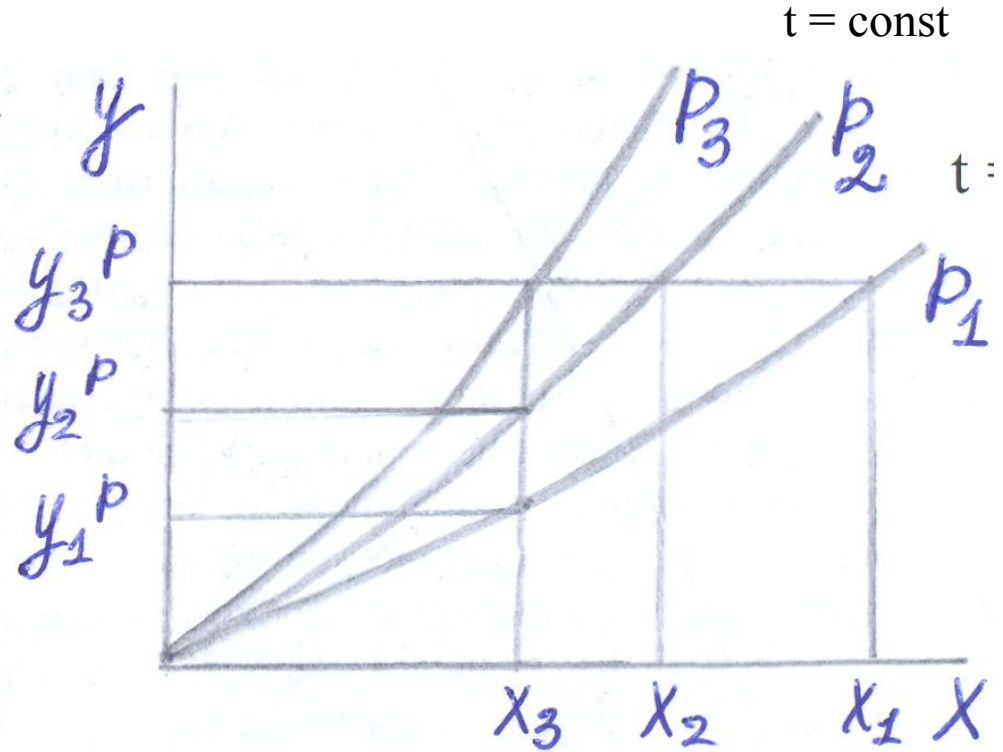
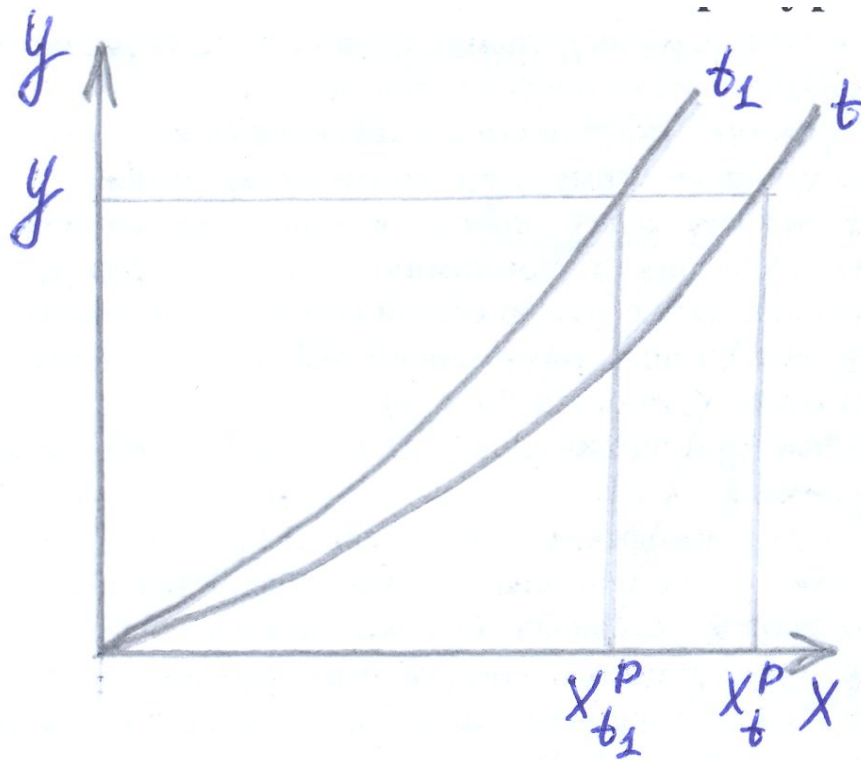
Если газы хорошо растворимы и образуют растворы высокой концентрации, а также газы находятся под давлениями, измеряемыми десятками атмосфер, равновесия не следуют закону Генри.

Для технических расчётов пользуются полученными из опыта значениями равновесного парциального давления газа P^* и вычисляют равновесное содержание компонента в газовой смеси по формуле

$$y_p^* = M_k/M_n \cdot P^*/(P-P^*), \text{ кг/кг инертного газа}$$

Влияние температуры и давления на процесс абсорции

$x_{t1}^0 < x_t^0$ – растворимость поглощаемого компонента в жидкости понижается



при $x = x_3$ ($y_1^p < y_2^p < y_3^p$) – равновесные концентрации в газовой фазе ПК уменьшается при увеличении P .

Материальный баланс абсорбции

Материальный баланс и рабочая линия процесса абсорбции характеризуются уравнениями материального баланса массообмена и рабочей линией процесса массообмена.

Кинетические закономерности соответствуют общему уравнению массопередачи для двухфазных систем

$$M = \beta_y \cdot (P - P_p) \cdot F \quad (1)$$

$$M = \beta_x \cdot (C_p - C) \cdot F \quad (2),$$

где β_y , β_x - коэффициенты массоотдачи по газовой и жидкой фазам.

P – парциальное давление поглощаемого компонента в газовой смеси, Н/м².

P_p – равновесное парциальное давление поглощённого газа на границе раздела фаз, Н/м².

C – концентрация растворённого газа в жидкости, кмоль/м³.

C_p – равновесная концентрация поглощаемого компонента в жидкости на границе раздела фаз, кмоль/м³.

F – поверхность раздела фаз, м².

M – количество поглощаемого газа, кмоль/сек.

Материальный баланс абсорбции

Для систем, подчиняющихся закону Генри, равновесные значения P_p и C_p по закону Генри связаны соотношением

$$P_p = \Psi \cdot C_p$$

Решая совместно уравнения (1) и (2), получим уравнение массопередачи при выражении движущей силы через разность давлений:

$$M = K_y \cdot F \cdot (P - P_p),$$

где K_y – общий коэффициент массопередачи, связанный с коэффициентом массоотдачи β_y и β_x следующим соотношением

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{\Psi}{\beta_x}}$$

$$M = K_y \cdot F \cdot (C_p - C), \text{ где } K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\Psi \beta_y}}$$

Абсорбционные аппараты

При абсорбции процесс массопередачи осуществляется на поверхности раздела фаз. По характеру поверхности соприкосновения фаз абсорберы можно разделить на поверхностные, плёночные, барботажные и распыливающие.

В поверхностных абсорберах газ пропускается над свободной поверхностью неподвижной или медленно текущей жидкости. Поверхность соприкосновения газа с жидкостью здесь мала, абсорберы малоэффективны и применяются для абсорбции небольших количеств хорошо растворимых газов (например, для поглощения хлористого водорода водой).

Насадочные абсорберы

Насадочные абсорберы нашли наибольшее применение в промышленности при абсорбции газов жидкостями. Они представляют собой колонны, загруженные насадкой, твёрдыми телами различной формы, по которым жидкость стекает сверху вниз, навстречу поднимающемуся газу.

В качестве насадки широко применяют так называемые кольца Рашига (тонкие цилиндрики, высота которых равна их диаметру) размером 15-150 мм. Изготавливаются кольца из керамики, фарфора и реже из стали. В аппарат кольца Рашига закладывают навалом или правильными рядами (при диаметре $d > 50$ мм).

Основной характеристикой насадок является удельная поверхность σ ($\text{м}^2/\text{м}^3$) и свободный объём ε ($\text{м}^2/\text{м}^3$): $d_g = 4\varepsilon/\sigma$.

Насадочные абсорберы

Поскольку плотность засыпки около стенок меньше, чем посередине колонны, то жидкость имеет разную плотность орошения по сечению колонны и больше растекается к стенкам. Для предотвращения растекания жидкости к стенкам насадку засыпают в виде отдельных слоёв (высота каждого слоя по 1,5-3 м), между которыми устанавливаются направляющие конусы.

Барботажные абсорберы

В барботажных абсорберах газ распределяется в жидкости в виде пузырьков, на поверхности которых происходит абсорбция. Наиболее распространены абсорберы в виде колонн с колпачковыми и ситчатыми тарелками.

Газ проходит через слой жидкости, уровень которой на тарелке поддерживается переливными трубками. Ситчатые тарелки имеют отверстия ($d = 2-5$ мм), через которые проходит газ. Барботажные абсорберы применяют преимущественно в тех случаях, когда абсорбция ведётся под повышенным давлением.

$$M = G \cdot (y' - y'') = K_o \cdot S_T \cdot \Delta_{cp},$$

где y' – концентрация компонента в газе перед тарелкой; y'' – концентрация компонента в газе после тарелки; K_o – коэффициент массопередачи для одной тарелки; S_T – рабочая площадь тарелки; Δ_{cp} – средняя движущая сила.

Из уравнения можем найти число единиц переноса на тарелку

$$n_o = (y' - y'') / \Delta_{cp} = K_o \cdot S_T / G$$

Распыливающие абсорберы

В распыливающих абсорберах поверхность соприкосновения фаз создаётся путём распыления жидкости на мелкие капли в массе газа. Распыление жидкости производится сверху, а газ движется снизу вверх. Применяются распыливающие абсорберы для поглощения хорошо растворимых газов. Распыливание жидкости производят механическими или пневматическими форсунками или центробежными распылителями. Пневматические форсунки работают под действием сжатого воздуха или пара под избыточным давлением до 5 атм. Центробежные распылители изготавливают в виде дисков, вращающихся с большой скоростью. Число оборотов дисков 4000-20000 об/мин. Форсуночные абсорберы работают при небольших скоростях газа (1-1,5 м/с) и плотностях орошения не ниже $0,003 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Адсорбция

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

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.

Адсорбция

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 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$), они соизмеримы с размерами молекул ПК. Удельная поверхность достигает от нескольких сотен до 2000 м²/г.

Промежуточными считают поры радиусом от 20 до 1000-2000 Å; удельная поверхность здесь от 10 до 500 м²/г. Полагают, что мезопоры выполняют две роли: собственно адсорбционную и транспортную (перенос молекул ПК к микропорам).

Макропоры (их радиус превышает 2000 Å) 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 твердого адсорбента. Общепризнанной теории адсорбции еще нет. Согласно широко распространенному 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 кг/кг адсорбента) и его концентрацией Y в фазе, соприкасающейся с адсорбентом:

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

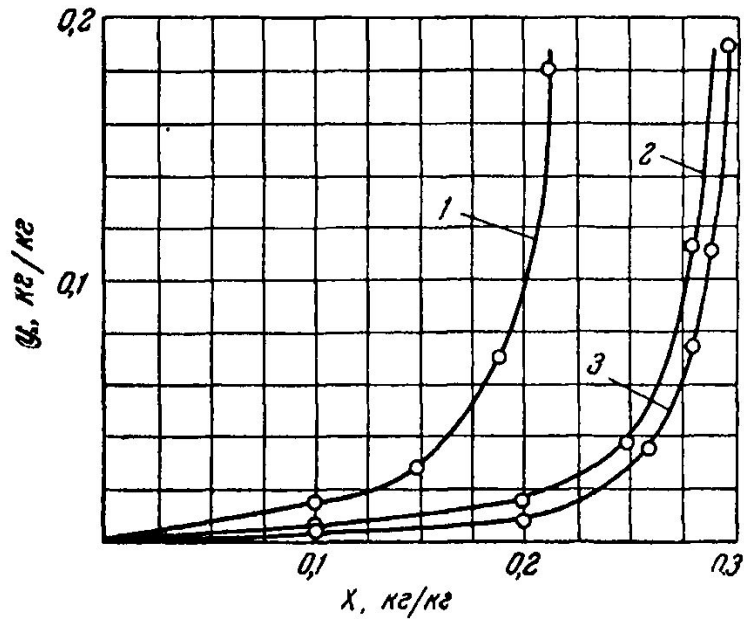
где Y - равновесная концентрация (кг/кг инертной части парогазовой смеси или раствора);

A и n - коэффициенты, определяемые опытным путем, причем $n \geq 1$.

Равновесие между фазами

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_1 – коэффициент пропорциональности; P – равновесное давление поглощаемого вещества в паро-газовой смеси.

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

1 - для этилового эфира; 2 - для
этилового спирта; 3 - для бензола.

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

Равновесие между фазами

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.

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. Динамическая активность всегда меньше статической; поэтому расход адсорбента определяется по его динамической активности.

Материальный баланс процесса адсорбции

Процессы адсорбции проводятся периодически или непрерывно. Если адсорбент движется через аппарат, адсорбция происходит непрерывно и материальный баланс процесса выражается уравнением (2), 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.

$$M = G(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2) \quad (2)$$

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 количество вещества $G \cdot dY \cdot d\tau$. За это же время концентрация поглощаемого вещества в элементе слоя увеличивается на dX и количество вещества, поглощенного слоем высотой dH , составляет $S \cdot dH \cdot \rho \cdot dX$, где S - площадь поперечного сечения адсорбента, ρ - насыпная масса адсорбента. Тогда уравнение материального баланса будет иметь вид:

$$- G \cdot dY \cdot d\tau = S \cdot dH \cdot \rho \cdot dX \quad (3)$$

или

$$dY = - \frac{S\rho}{G} \cdot \frac{dH}{d\tau} dX$$

Кинетика адсорбции

Адсорбция относится к процессам массообмена, протекающим с участием твердой фазы, и описывается уравнением (4).

$$M = \chi \cdot F \cdot \Delta_{\text{сл}} \cdot \tau / \delta \quad (4)$$

где χ - коэффициент пропорциональности, имеющий размерность коэффициента диффузии и называется коэффициентом массопроводности

Однако, многочисленные опыты показывают, что внутренним диффузионным сопротивлением самого адсорбента можно пренебречь и проводить расчет процесса по уравнению (5).

$$M = \beta \cdot F \cdot \Delta_{\text{част}}, \text{ [кг/сек]} \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{част}}$ - частная движущая сила процесса, выраженная через разность концентраций; β - коэффициент массоотдачи

Значения коэффициента массоотдачи β можно определять по следующим уравнениям:

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

$$Nu'_r = 0,883 Re^{0,47} (Pr')^{0,33} \quad (6)$$

при турбулентном движении ($Re = 30-150$)

$$Nu'_r = 0,53 Re^{0,54} (Pr')^{0,3} \quad (7)$$

Кинетика адсорбции

В этих уравнениях определяющим геометрическим размером в критериях Nu_r и Re является эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}}$.

2. Для мелкозернистого адсорбента в кипящем слое

$$Nu_r' = 46,25 \cdot 10^{-6} Re_0^{1,67} \quad (8)$$

В уравнении (8) Re_0 определяется по формуле (9),

$$Re_0 = w_0 d \rho / \mu \quad (9)$$

а Nu_r по формуле

$$Nu_r' = \frac{\beta_{об} \cdot d^2}{D_r} \quad (10)$$

где $\beta_{об}$ - объемный коэффициент массоотдачи, $[кг/(м^3 \cdot сек \cdot кг/м^3)]$ или $[1/сек]$;

d - средний диаметр зерна, м (являющийся также определяющим геометрическим размером в критерии Re),

D_r - коэффициент диффузии в газовой фазе, $м^2/сек$.