

ЛЕКЦИЯ 12 ЗТП

5 АДСОРБЦИЯ

5.1 Общие сведения о процессе адсорбции

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

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

Адсорбция применяется для: извлечения вредных примесей из газообразных и жидких продуктов или полупродуктов; извлечения высокоценных компонентов из продуктов, газовых выбросов и стоков; очистки отходящих газов и стоков от вредных и дурно пахнущих веществ.

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

5.2 Промышленные адсорбенты. Их основные характеристики

Адсорбенты – твердые материалы капиллярно-пористой структуры. Удельную поверхность пор адсорбентов выражают в расчете на единицу их массы. Поры делят по размерам на макропоры (более $2 \cdot 10^{-4}$ мм), переходные (от $6 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мм) и микропоры (от $2 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ мм).

В макропорах адсорбируется мало вещества из-за их небольшой удельной поверхности. Их роль в основном – транспортная как каналов для перемещения адсорбата в переходные поры и микропоры. На поверхности переходных пор образуется мономолекулярный либо полимолекулярный слой адсорбата. Размер микропор близок к размеру молекул адсорбата, поэтому при адсорбции происходит их заполнение поглощаемым веществом. Поглотительная способность адсорбента – максимальная возможная масса поглощенного вещества в расчете на единицу массы адсорбента. Количество поглощенного адсорбата в расчете на единицу массы адсорбента называют его активностью.

Основные промышленными адсорбентами являются: активные угли; минеральные адсорбенты (цеолиты, силикагели); иониты (ионообменные смолы).

Активные угли – продукты специальной переработки различных углей (древесного и др.). Удельная поверхность пор активных углей – до $1700 \text{ м}^2/\text{г}$. Применяются угли в гранулированном, порошкообразном и волокнистом виде. Активные угли эффективно поглощают органические соединения из газовых и жидких сред. Их недостатки активных – горючесть и низкая прочность.

Силикагели – продукты обезвоживания геля кремниевой кислоты. Удельная поверхность их пор – до $700 \text{ м}^2/\text{г}$, выпускаются в виде гранул. Силикагели применяются в основном для осушки газов, а также для извлечения из них кислых

примесей. Недостатки силикагелей – их термическое растрескивание и низкая эффективность при улавливании органических паров.

Цеолиты – природные или синтетические минералы, алюмосиликаты. В основном используются синтетические цеолиты. Применяют их для разделения углеводов, осушки и очистки газов.

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

5.3 Равновесие при адсорбции

Равновесная активность адсорбента a^* зависит от природы адсорбата и адсорбента, содержания адсорбата в смеси \bar{y} , а также от температуры T :

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

где A и B – природа адсорбата и адсорбента соответственно.

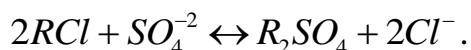
При адсорбции из газовых смесей содержание адсорбата в смеси можно выразить через его парциальное давление p . При постоянной T зависимость $a^* = f(p)$ носит наименование изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции получают экспериментально. Адсорбция является экзотермическим процессом. Поэтому равновесная активность адсорбента снижается при повышении температуры, а при адсорбции из газовых смесей – также и при понижении давления.

5.4 Ионный обмен

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

Примеры:

- катионный обмен



Амфолиты (амфотерные иониты) имеют как кислотные, так и основные активные группы. В зависимости от условий они выступают в роли катионитов и анионитов. Аниониты бывают сильнокислотными и слабокислотными. Катиониты же могут быть высокоосновными и низкоосновными. Иониты также делят по структуре на гелевые и макропористые. Макропористые имеют более развитую пористую структуру, у них лучше осуществляется транспорт вещества в грануле. В зависимости от того, каким противоионом насыщена ионообменная смола различают аниониты Н-формы, Na-формы, катиониты ОН-формы и т.д.

Ионит напоминает губку, в порах которой находятся растворитель жидкой фазы и противоионы. Кинетические свойства ионитов зависят от структуры матриц – гранул.

6 ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция – процесс извлечения компонента (компонентов) из растворов или твердых материалов избирательными растворителями (экстрагентами).

6.1 Жидкостная экстракция

Жидкостная экстракция – процесс с участием двух взаимно нерастворимых (ограниченно растворимых) жидкостей, между которыми распределяется экстрагируемое вещество. В результате взаимодействия разделяемой смеси с экстрагентом в виде отдельных жидких фаз получают два продукта: рафинат и экстракт. Рафинат – продукт, полученный из разделяемой смеси, из которой в основном удалено экстрагируемое вещество. Экстракт представляет собой экстрагент, обогащенный экстрагируемым веществом.

Достоинства экстракции по сравнению с ректификацией и выпариванием: низкая температура проведения процесса; малые затраты тепловой энергии; возможность подбора экстрагентов, обеспечивающих глубокое извлечение целевого компонента. Регенерация экстрагента удорожает процесс.

Экстракцию применяют для разделения технологических сред на целевые продукты, для очистки технологических продуктов от примесей, для очистки стоков от вредных примесей и извлечения из них ценных компонентов.

6.2 Методы жидкостной экстракции

Экстракцию неорганических веществ из растворов проводят с использованием одного экстрагента. При разделении смесей взаимно растворимых органических веществ в зависимости от конкретных условий применяют либо один, либо два несмешивающихся экстрагента. Экстракцию с применением двух экстрагентов называют фракционной.

Простейшей является одноступенчатая экстракция. Она может проводиться в периодическом и непрерывном режимах. В смесителе-экстракторе осуществляется эмульгирование экстрагента и разделяемой смеси и их взаимодействие. Затем эмульсию направляют в отстойник, где она разделяется на экстракт и рафинат. Применима одноступенчатая экстракция при высокой разделяемости исходной смеси.

Многоступенчатую перекрестноточную экстракцию применяют для получения рафината высокой чистоты при возможности применения дешевого экстрагента, не требующего регенерации, при незначительной ценности извлекаемого компонента. Осуществляют многоступенчатую перекрестноточную экстракцию в группе последовательно соединенных по разделяемой смеси смесителей-отстойников.

Многоступенчатая противоточная экстракция применяется при необходимости глубокого извлечения распределяемого компонента. Использование ее позволяет по сравнению с другими схемами снизить расход

экстрагента, получить более насыщенный экстракт. Осуществляют многоступенчатую противоточную экстракцию в каскаде смесителей-отстойников, либо в противоточных колоннах экстракторов.

Противоточная многоступенчатая экстракция с флегмой применяется с целью глубокого разделения исходного раствора. Осуществляется в колоннах экстракторов. При работе по этой схеме разделяемая смесь подается в среднюю часть экстракционной колонны. Недостатками метода являются увеличенный расход экстрагента, увеличение размеров экстрактора, удорожание установки.

Противоточная многоступенчатая экстракция двумя растворителями применяется для выделения из растворов веществ с близкой растворимостью. Недостатками метода являются большой расход экстрагентов и высокая стоимость процесса.

6.3 Экстракция и растворение в системе твердое тело-жидкость

Экстракция в системе твердое тело-жидкость (экстрагирование, выщелачивание) – процесс извлечения целевого компонента (компонентов) из твердого тела, представляющего собой смесь веществ. Извлекаемый компонент содержится в порах перерабатываемого материала в твердом или в жидком виде. Извлекаемый твердый компонент сначала растворяется в растворителе, проникающем в поры материала. Затем его раствор диффундирует к наружной поверхности этого материала. После этого компонент раствора диффундирует от поверхности материала в основную массу жидкости. Жидкий компонент диффундирует из пор в основную массу жидкости. В обоих случаях скелет перерабатываемого твердого тела остается в неизменном виде.

В основном твердофазную экстракцию осуществляют, применяя в качестве экстрагента воду или водный раствор. Продукт взаимодействия при экстрагировании (смесь твердой и жидкой фаз) называют пульпой. При проточке фаз на входе в экстрактор пульпа представляет смесь растворителя и исходного твердого материала, на выходе – смесь раствора (щелока) и пустой породы (инерта). Твердый остаток, выделенный из пульпы, называют хвостами. Экстрагирование применяется как стадия переработки минерального сырья и для извлечения целевых компонентов из растительного и животного сырья.

При растворении твердых веществ происходит переход их в жидкость с поверхности твердых частиц, инертный носитель при этом отсутствует. При экстрагировании существует как внутреннее, так и внешнее диффузионное сопротивление, при растворении – только внешнее. Поэтому растворение протекает гораздо быстрее, чем экстрагирование.

В большинстве случаев растворимость твердых веществ ограничена. При концентрации насыщения между растворами и твердым телом устанавливается равновесие. Концентрация насыщения оказывает большое влияние на скорость растворения. Сведения по растворимости веществ в зависимости от их природы, природы растворителя и температуры получают экспериментально.

При экстрагировании жидкого вещества из твердого тела целевой компонент содержится в жидком виде в растворе-экстрагенте и в растворе,

находящимся в порах твердого тела. Жидкость в порах из-за их малого размера практически неподвижна. Поэтому скорость процесса лимитируется молекулярной диффузией экстрагируемого вещества в растворе и экстрагента в порах твердого материала.

При экстрагировании твердого вещества область, к которой оно заключено в твердом теле, постоянно уменьшает объем. Освобожденные от экстрагируемого вещества поры заполняются жидкостью. Кинетика такого процесса определяется скоростью молекулярной диффузии жидких компонентов в порах. Скорость процесса, время протекания экстрагирования определяют экспериментально.

Экстрагирование может проводиться в периодическом режиме в аппаратах с механическими мешалками либо пневмоперемешиванием. Непрерывное экстрагирование по прямоточному способу может быть осуществлено в каскаде аппаратов с мешалками. При этом обычно организуется движение пульпы самотеком за счет разности высот установки аппаратов.

Противоточный способ экстрагирования более эффективен, но сложнее в аппаратурно-технологическом оформлении. При противоточном способе свежий растворитель взаимодействует с твердым телом, из которого в основном извлечен целевой компонент, а насыщенный растворитель – со свежим перерабатываемым материалом.