

УДК 66.081.3

ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

© 2025 В.В. Филиппов

Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 02.12.2024

Предложен метод экспериментального определения величины активности адсорбентов для расчёта систем газоочистки. Описан способ приготовления модельной газовой смеси с концентрацией пара целевого компонента от максимально возможного значения в условиях насыщения до минимально детектируемого. В качестве эксперимента изучена очистка потока газа от паров ацетона и метилэтилкетона на неподвижном слое адсорбента. Очистка газов, адсорбция, динамическая активность, статическая активность, равновесие при адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, парциальное давление, адсорбент, поглощённый компонент, летучие растворители.

DOI: 10.37313/1990-5378-2025-27-2-194-199

EDN: JHIZJP

ВВЕДЕНИЕ

Во многих производствах образуются выбросы газов, содержащие пары летучих растворителей. Для удаления названных примесей применяется ряд приёмов: абсорбция, каталитическое обезвреживание, высокотемпературная нейтрализация, адсорбция.

Использование абсорбции связано с подбором жидкого поглотителя, проектированием и созданием довольно сложного производственного процесса и решением вопроса о том, что делать с поглощённым веществом: организовывать десорбцию с целью его возврата в цикл или направить образующийся сток в химзагрязнённую канализацию.

Каталитическое и высокотемпературное обезвреживание имеют свою нишу применения. Они используются в тех случаях, когда целевой компонент не представляет ценности и может быть уничтожен.

Если же поглощаемый компонент представляет значительную ценность, то на первое место выходит адсорбция, которая позволяет не только очистить поток газа от паров загрязнителя, но и вернуть поглощаемое вещество в производство, т.е. организовать рецикл (Николаевский, 1961). Расчёт массообменных процессов, к которым относится адсорбция, предполагает наличие данных по фазовому равновесию. Применительно к адсорбции подразумевается, что должны быть данные о распределении целевого компонента между газовой фазой и твёрдым поглотителем. Опыт проектирования систем газоочистки с помощью адсорбции показывает, что в большинстве случаев надеяться на нахождение этих данных в литературе не приходится – изучено очень мало систем газ-твёрдое. Известны методы теоретического определения названной зависимости по косвенным данным, но они как правило не дают точных результатов.

В данной работе рассматривается простая и в то же время очень точная установка для изучения процесса очистки газовых выбросов от паров летучих растворителей на стационарном слое адсорбента. Кроме научной работы, установка используется в учебном процессе на кафедре «Химическая технология и промышленная экология» при подготовке бакалавров по профилю «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

Для изучения адсорбции паров летучих растворителей и получения равновесных данных о фазовом равновесии необходимо решить две проблемы:

1. разработать метод приготовления модельной газовой смеси, содержащей очищаемый газ с заданным значением концентрации целевого компонента;
2. найти недорогой метод детектирования целевого компонента в потоке газа, позволяющий определить момент прорыва молекул поглощаемого вещества за границей слоя адсорбента.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения задачи приготовления газовой смеси с заданным содержанием целевого компонента нами был использован хорошо зарекомендовавший себя приём насыщения потока газа паром изучаемого компонента с последующим его разбавлением. Общеизвестно, что максимальное

Филиппов Вячеслав Васильевич, кандидат химических наук. E-mail: filippov50@mail.ru

содержание компонента в паровой фазе возможно при равновесии. В качестве потока газа нами был выбран азот. Такой выбор объясняется теми обстоятельствами, что, во-первых, азот является основным компонентом воздуха, т.е. может выступать в качестве модели последнего, и, во-вторых, является недорогим и доступным. Для насыщения потока азота паром исследуемого вещества нами использовался сатуратор – горизонтальная стеклянная трубка диаметром 30 мм с двумя штуцерами для входа и выхода азота [4]. В трубку примерно до половины сечения заливается жидкость, адсорбцию паров которой требуется изучить (рис. 1) (Маркузин, 1977).

Такой приём позволил получать поток газа, содержащий максимально возможное (равновесное) количество пара.

Для нахождения концентрации целевого компонента в паре использовалось известное уравнение, связывающее парциальное давление компонента в газе p_i с его молярной долей y_i (1) (Маркузин, 1977).

$$p_i = P y_i, \quad (1)$$

где P – давление в сатураторе. При условии насыщения газа паром исследуемого вещества это уравнение можно записать так (2) (Маркузин, 1977).

$$P_i = P_i = P y_i, \quad (2)$$

где P_i – давление насыщенного пара исследуемого вещества, его значение с требуемой для технологических расчётов точностью проще всего найти по уравнению Антуана (3) (Маркузин, 1977).

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T}, \quad (3)$$

где A , B и C – коэффициенты уравнения Антуана, справочная величина, T – абсолютная температура, К.



Рис. 1. Схема сатуратора (Маркузин, 1977).

Далее необходимо понизить концентрацию адсорбтива в паре, т.е. разбавить поток чистым газом. В случае жидкой фазы такой приём не вызывает никаких трудностей и под силу любому студенту. Сложнее обстоит дело с управлением концентрации целевого компонента в газе. И главная трудность тут заключается в измерении расходов двух газовых потоков: чистого азота, и азота, насыщенного паром исследуемого вещества. Для решения этой проблемы нами были использованы два прецизионных цифровых ротаметра-регулятора Mass-View (производство компании Bronkhorst High-Tech, Нидерланды).

Следующей задачей являлся выбор способа слежения за концентрацией целевого компонента в потоке азота за адсорбером. Нами был выбран довольно простой, но в то же время достаточно точный метод слежения за теплопроводностями входящего и выходящего потоков. В хроматографии такое устройство называется детектором по теплопроводности или катарометром. Детектор состоит из двух проточных ячеек, в которые помещено по паре вольфрамовых нитей, имеющих строго одинаковое сопротивление (рис. 2). Одна ячейка называется сравнительной – в неё подаётся чистый азот. Во вторую ячейку – измерительную – поступает поток газа после адсорбции.

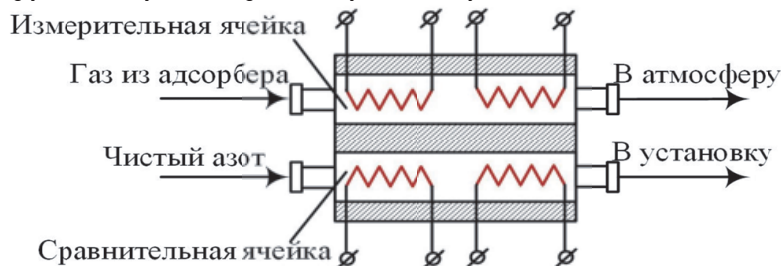


Рис. 2. Принцип работы детектора по теплопроводности (Маркузин, 1977).

Нити включены в классическую мостовую схему (рис. 3). На одну диагональ моста подаётся постоянное напряжение, вызывающее разогрев нитей до высокой температуры. Величину напряжения можно регулировать в довольно широких пределах, изменяя тем самым чувствительность

детектора – чем больше напряжение, тем выше температура нитей и тем выше чувствительность прибора. Однако следует помнить, что слишком высокая температура вызовет перегорания нитей.

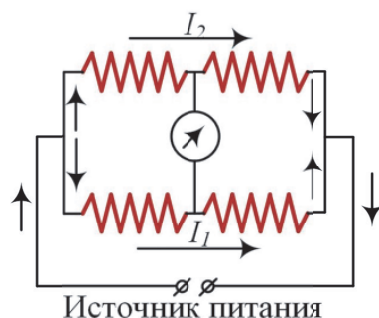


Рис. 3. Мостовая схема детектора по теплопроводности (Маркузин, 1977).

Если составы потоков, идущие через каналы детектора по теплопроводности одинаковые, то в диагонали моста разность потенциалов отсутствует. На мониторе записывается так называемая нулевая линия (рис. 4). Если же в потоке, выходящем из адсорбера, появляется примесь, то это фиксируется на мониторе как момент проскока. Время от включения адсорбента в работу до появления проскока получило название времени защитного действия. Это очень важный параметр, знание которого позволяет предотвратить попадание вредности в окружающую среду. К моменту проскока достигается динамическая активность адсорбента.

При продолжении работы адсорбера концентрация целевого компонента в выходящем потоке возрастает и достигает максимального значения. Это свидетельствует о том, что все частицы слоя поглотителя отработали. Такое состояние соответствует статической активности, которая незначительно превышает динамическую активность.

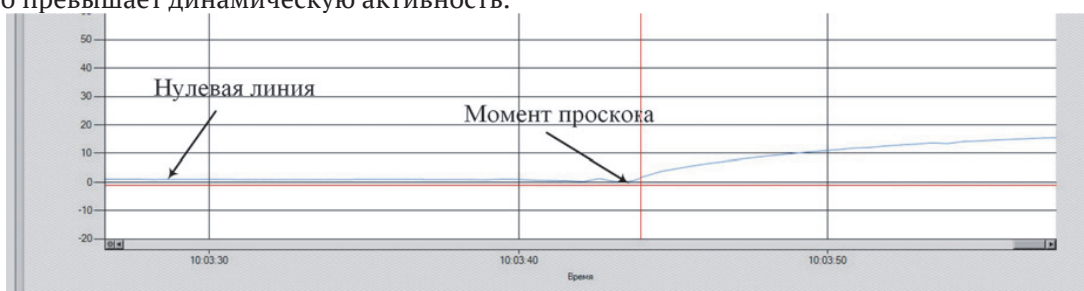


Рис. 4. Визуализация момента проскока адсорбтива (Маркузин, 1977).

Схема экспериментальной установки показана на рис. 5.

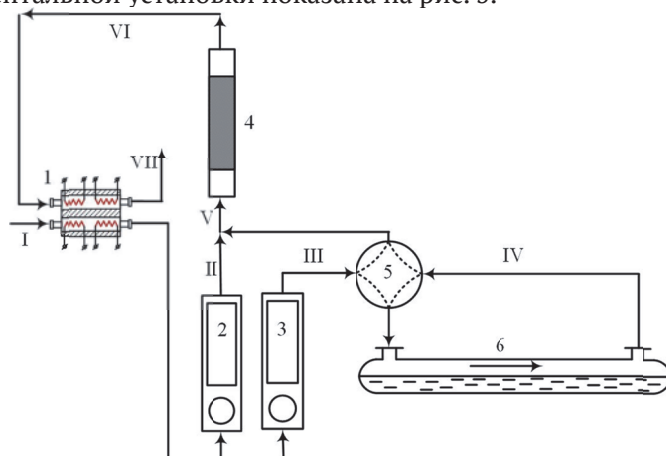


Рис. 5. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения процесса адсорбции на стационарном слое адсорбента (Маркузин, 1977):

Элементы установки: 1 – детектор; 2, 3 – цифровые ротаметры-регуляторы;

4 – трубка-адсорбер; 5 – четырёхходовой кран; 6 – сатуратор.

Потоки: I – азот из блока стабилизации; II – азот на разбавление; III – азот в сатуратор;

IV – азот, насыщенный паром адсорбтива; V – парогазовая смесь на адсорбцию;

VI – азот после адсорбции; VII – в атмосферу

Адсорбер представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром 10 мм и делениями. Для удержания слоя поглотителя в трубку вмонтирована металлическая сетка. Трубка-адсорбер взвешивается три раза. Первое взвешивание даёт значение массы пустой трубки. После засыпки адсорбента до определённой высоты проводится второе взвешивание. Разность полученных масс даёт величину массы адсорбента. После второго взвешивания трубка вставляется в установку. После завершения процесса адсорбции трубка взвешивается третий раз. Разность между третьим и вторым взвешиваниями даёт величину массы поглощённого вещества.

Переключение потока азота на сатуратор осуществляется с помощью стеклянного четырёхходового крана 5 (рис. 5). После поворота крана начинается процесс адсорбции пара изучаемого вещества. По значениям расходов потоков II и III рассчитывается концентрация адсорбтива. При появлении постороннего вещества в потоке VI (момент проскока) фиксируется момент времени, в который заканчивается защитное действие адсорбента. Эксперимент может быть остановлен. Зная массу исходного адсорбента и массу его в момент проскока, несложно вычислить значение динамической активности поглотителя a_d . Если же требуется найти статическую активность a_c , то эксперимент продолжается до полного насыщения адсорбента (рис. 4). Напомним, что значение активности в статических условиях всегда больше, чем в динамических. Разница между ними объясняется потерей времени защитного действия адсорбента, которое затрачивается на формирование фронта массопередачи.

В качестве объекта изучения был выбран силикагель. Этот адсорбент предназначен для поглощения паров полярных соединений и в первую очередь влаги. Силикагель подготавливался по стандартной методике путём сушки. Также изучалось влияние размера гранул на адсорбционную способность поглотителя. Для этого силикагель механически измельчался и рассеивался на лабораторных ситах. В качестве целевого (поглощаемого) компонентов были выбраны ацетон и метилэтилкетон, входящие в состав большинства лакокрасочных материалов. В задачу эксперимента входило определение статической активности силикагеля и проверка выполнимости уравнения Шилова (Серпионова, 1969), связывающего время защитного действия слоя адсорбента $\tau_{пр}$ с его высотой l (4) (Серпионова, 1969)

$$\tau_{пр} = Kl - \tau_0, \quad (4)$$

где K – коэффициент защитного действия, l – длина слоя адсорбента, τ_0 – потеря времени защитного действия, вызванная формированием зоны адсорбции.

Это уравнение можно модифицировать, если взять в качестве аргумента не длину слоя адсорбента l , а его массу m , которую можно измерять гораздо точнее (5) (Серпионова, 1969).

$$\tau_{пр} = Km - \tau_0, \quad (5)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные позволили получить изотерму адсорбции паров ацетона на силикагеле при 20° С и атмосферном давлении (рис. 6). Вид изотермы свидетельствует о том, что адсорбция ацетона на силикагеле является мономолекулярной и хорошо описывается уравнением Ленгмюра (6) (Карнаухов, 1999)

$$v = \frac{v_m b p}{1 + b p}, \quad (6)$$

где p – парциальное давление целевого компонента; v – объём адсорбируемого вещества при давлении p ; v_m – объём поглощённого компонента при условии полного покрытия поверхности адсорбента мономолекулярным слоем; b – коэффициент, являющийся функцией температуры.

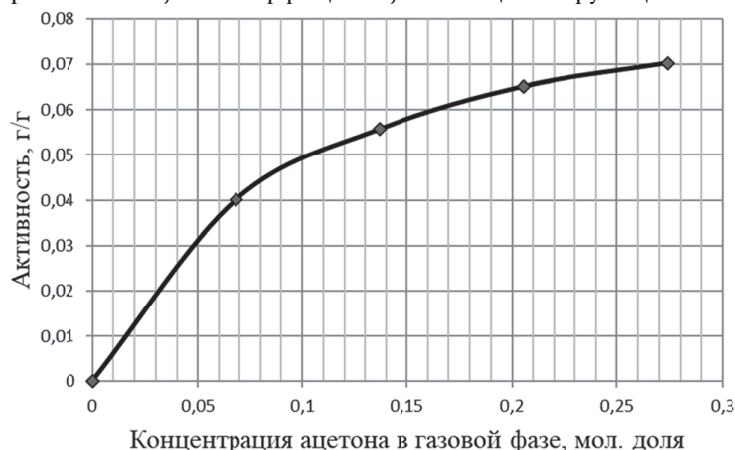


Рис. 6. Изотерма адсорбции паров ацетона на силикагеле (Карнаухов, 1999).

Также нами была выполнена проверка применимости уравнения Шилова для адсорбции паров ацетона и метилэтилкетона на силикагеле. Обработка опытных данных показала, что, например, при линейной фиктивной скорости газа в адсорбере 0,4 м/мин для адсорбции паров ацетона с высокой точностью соблюдается модифицированное уравнение (7) (Карнаухов, 1999)

$$\tau_{\text{пр}} = Km - \tau_0 = 602,99m - 21,56, \quad (7)$$

где m – масса адсорбента. Отсюда следует, что уравнение Шилова прекрасно соблюдается для случая адсорбции паров кетонов на силикагеле.

Также нами установлено, что размер гранул адсорбента не оказывает влияния на его активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена экспериментальная установка для изучения активности адсорбентов. На установке можно при незначительных затратах времени и средств находить динамическую и статическую активности твёрдых поглотителей при изменении концентрации целевого компонента в очищаемом газе в широких пределах. В качестве примера изучена адсорбционная активность силикагеля по отношению к полярным загрязнителям типа кетонов. Проверено выполнение уравнения Шилова. Установлен тип изотермы адсорбции паров ацетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. Рос. акад. наук. Сиб. отд-ние, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 469 с.
2. Маркузин, Н.П. Равновесие пара с двумя и тремя жидкими фазами в системе гексиловый спирт-вода-нитрометан / Н.П. Маркузин, В.П. Сазонов, В.В. Филиппов // Журнал прикладной химии. – 1977. – № 7. – С. 1524-1528.
3. Николаевский, К.М. Проектирование рекуперации летучих растворителей с адсорберами периодического действия: / К.М. Николаевский. – М.: Оборонгиз, 1961. 239 с.
4. Серпионова, Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров / Е.Н. Серпионова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1969. – 414 с.
5. Филиппов, В.В. Технология очистки газовых выбросов. Процессы и аппаратное оформление: уч. Пособие / В.В. Филиппов, О.А. Филиппова. – Самара: Самарс. гос. техн. ун-т, 2024. – 272 с.

APPLICATION OF ADSORPTION FOR GASEOUS EMISSION CLEANING

© 2025 V.V. Filippov

Samara State Technical University, Samara, Russia

A method for experimental determination of the adsorbent activity value for calculating gas purification systems is proposed. A method for preparing a model gas mixture with a target component vapor concentration from the maximum possible value under saturation conditions to the minimum detectable value is described. The purification of a gas flow from acetone and methyl ethyl ketone vapors on a fixed adsorbent bed was studied as an experiment. Gas purification, adsorption, dynamic activity, static activity, equilibrium during adsorption.

Key words. adsorption, partial pressure, adsorbent, absorbed component, volatile solvents.

DOI: 10.37313/1990-5378-2025-27-2-194-199

EDN: JHIZJP

REFERENCES

1. *Karnaukhov, A.P.* Adsorption. Texture of dispersed and porous materials / A.P. Karnaukhov; Rus. acad. sciences. Siberian branch, Boreskov Institute of Catalysis. – Novosibirsk: Science. Siberian enterprise of the Russian Academy of Sciences, 1999. – 469 p.
2. *Markuzin, N.P.* Equilibrium of vapor with two and three liquid phases in the hexyl alcohol-water-nitromethane system / N.P. Markuzin, V.P. Sazonov, V.V. Filippov // Zhurnal prikladnoy khimii. – 1977. – №7. – P. 1524-1528.
3. *Nikolaevsky, K.M.* Design of recovery of volatile solvents with periodic adsorbers: / K.M. Nikolaevsky. – M.: Oborongiz, 1961. – 239 p.
4. *Serpionova, E.N.* Industrial adsorption of gases and vapors / E.N. Serpionova. – 2nd ed., revised and enlarged. – Moscow: Higher School, 1969. – 414 p.
5. *Filippov, V.V.* Technology of gas emission purification. Processes and instrumentation: manual / V.V. Filippov, O.A. Filippova. – Samara: Samara State Technical University, 2024. – 272 p.