

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ЭМУЛЬГАТОРА СТЭК НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Д. Н. АВETИСЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН и А. С. ТАРХАНЫАН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 21 VI 1968

Изучена динамика адсорбции СТЭК-а из его водных растворов на угле АГ-3. Получены выходные кривые, кривые распределения и зависимости времени защитного действия от длины слоя угля. Изучена динамика десорбции СТЭК-а с угля ацетоном. Получены кривые зависимости процесса десорбции от скорости потока ацетона. В условиях проведенных опытов, эффективная десорбция протекает при низких скоростях потока.

Рис. 6, табл. 5, библиографические ссылки 6.

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что СТЭК из его водных растворов можно выделить адсорбцией на активированном угле марки АГ-3. Десорбцию же СТЭК-а лучше всего осуществить ацетоном. Однако, эти исследования были проведены в статических (равновесных) условиях. Полное описание адсорбции в статических условиях недостаточно для понимания и управления процессами, идущими в динамических условиях. Поэтому в настоящей работе изучена динамика адсорбции и десорбции СТЭК-а с исследованием следующих закономерностей: а) изменение концентрации СТЭК-а в растворе за слоем адсорбента во времени при адсорбции и десорбции (выходные кривые); б) зависимость времени защитного действия слоя адсорбента от его длины; в) распределение СТЭК-а в адсорбенте и в растворе по длине слоя в различные моменты времени.

Экспериментальная часть

Для получения выходных кривых раствор СТЭК-а определенной концентрации пропускался через слой угля АГ-3 различных длин с определенной скоростью до полного насыщения слоя. Порции раствора, прошедшего через слой угля, анализировались сначала на „проскок“ СТЭК-а, а затем на его содержание.

Выходные кривые 1, 2, 3 рисунка 1 соответствуют слоям угля длиной в 11, 22, 33 см при скорости прохождения раствора СТЭК-а 600 л/час·м². Кривая 4 соответствует слою угля длиной в 33 см при скорости потока $V = 400$ л/час·м². Кривые 2 и 3 почти параллельны друг другу, и если сдвинуть их по оси абсцисс на величину наступления „проскока“, то они могут совместиться, что указывает на па-

параллельное перемещение фронта адсорбции, которое имеет место при условии $L > L_0$ (L —длина слоя угля, L_0 —длина рабочего слоя). Форма кривой 1 резко отличается от формы кривых 2 и 3; это объясняется тем, что слой угля длиной в 11 см для данных условий опыта намного меньше рабочей длины— L_0 , найденной в других опытах (см. ниже). Различие форм кривых 3 и 4 (при одинаковых длинах слоя и разных скоростях потока) указывает на то, что скорость адсорбции зависит от скорости потока раствора, т. е. в данном интервале скоростей лимитирующим фактором скорости адсорбции является внешняя диффузия.

Точки, лежащие ниже кривых 2, 3, 4, получены после 12-часового перерыва работы слоя угля. Такое снижение концентрации объясняется так называемым „явлением отдыха“ адсорбента, когда происходит перераспределение ад-

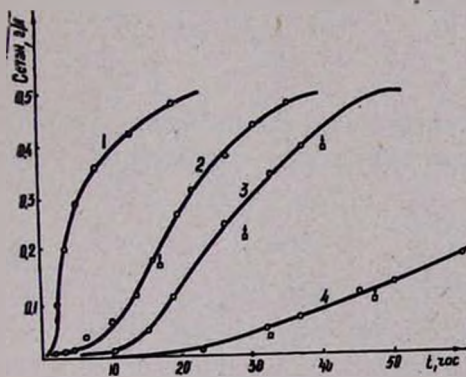


Рис. 1. Выходные кривые СТЭК-а на угле АГ.

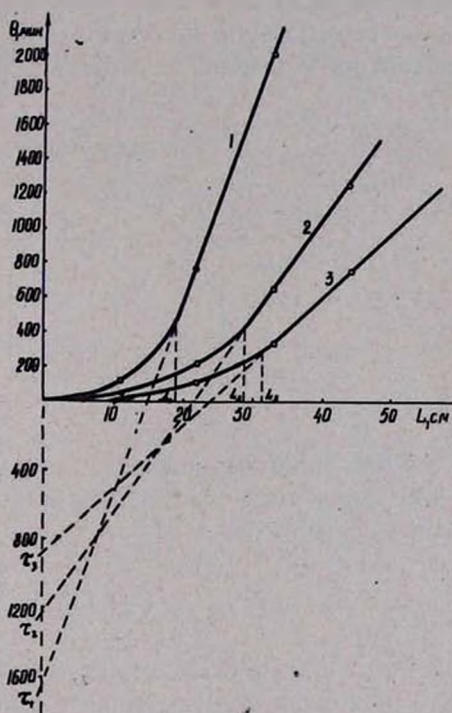


Рис. 2. Зависимость времени адсорбционного действия угля от длины слоя.

сорбируемого вещества в менее доступные поры угля. „Явление отдыха“ особенно сильно проявляется у мелкопористых углей, каким является АГ-3. Отрезок выходных кривых от начала координат до появления „проскока“ на оси абсцисс есть время защитного действия слоя угля.

Для определения времени защитного действия различных слоев водный раствор СТЭК-а подавался в адсорбционную колонну, состоящую из нескольких трубок—адсорберов. Через определенные промежутки времени отбирались пробы жидкости, вытекающей после данной длины, на анализ СТЭК-а. При наступлении „проскока“ через первый адсорбер раствору открывали доступ в следующий адсорбер. Таким образом определяли время наступления „проскока“ через все адсорберы.

На рисунке 2 представлены кривые зависимости времени защитного действия угля АГ-3 от длины его слоя при разных скоростях потока. Прямолинейные участки этих кривых описываются уравнением Шилова [3, 4].

$$\theta = kL - \tau, \quad (1)$$

где θ — время защитного действия слоя угля, мин; k — коэффициент защитного действия слоя, мин/см; L — длина слоя угля, см; τ — потеря времени защитного слоя угля, мин.

На основании полученных кривых найдены значения параметров, входящих в уравнение Шилова (табл. 1).

Таблица 1
Коэффициенты уравнения Шилова

V , л/час·м ²	L_0 , см	$k_{оп.}$, мин/см	$k_{расч.}$, мин/см	τ , мин	$\theta = kL - \tau$
400	19	110	99	1640	110L—1640
600	29	58	59	1240	58L—1240
960	32	38	39	890	38L—890
1500	35	24	23	680	24L—680

Как видно из данных таблицы, коэффициенты защитного действия ($k_{оп.}$), найденные опытным путем, совпадают с таковыми, рассчитанными по формуле

$$k_{расч} = \frac{a \cdot S}{V \cdot C_0}, \quad (2)$$

где a — статическая емкость угля, мг/см³; S — сечение угля, см²; C_0 — исходная концентрация СТЭК-а, мг/л; V — скорость потока раствора, л/мин. Это указывает на применимость уравнения Шилова при адсорбции СТЭК-а на угле из его водных растворов.

Согласно теории динамической активности сорбентов [4], зависимость τ и k от V выражается формулой:

$$\tau V^n = \text{const}_I, \quad (3)$$

и

$$kV = \text{const}_{II}. \quad (4)$$

Величина показателя „ n “, найденная по тангенсу угла наклона прямой графика $\lg \tau$ от $\lg V$, оказалась равной 0,6.

Из данных таблицы 2 видно, что требование теории о постоянстве произведений τV^n и kV при различных скоростях потока соблюдается удовлетворительно.

Таблица 2

V , л/мин·м ²	k , мин/см	kV	τ , мин	$\tau - V^n$
6,6	99	653	1640	5087
10	59	590	1240	4932
16	39	625	890	4953
25	24	600	680	4700
		$kV_{\text{ср}} = 612$		$\tau - V^n_{\text{ср}} = 4918$

На рисунке 3 представлены кривые распределения СТЭК-а в растворе по длине адсорбционной колонны. Кривые 1—3 по учены при скорости потока раствора 400 л/час·м² в разное время работы адсорбционной колонны (через 12, 18 и 23 часа). Практически параллельное их перемещение говорит об установлении стационарного фронта адсорбции.

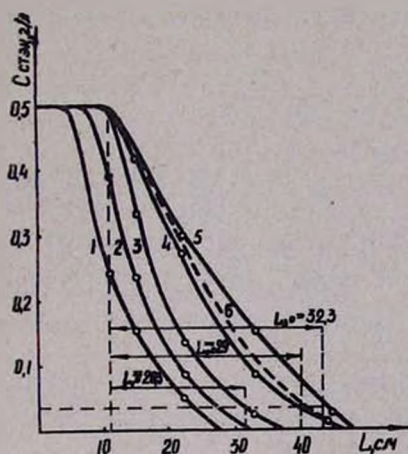


Рис. 3. Кривые распределения СТЭК-а в растворе по длине слоя угля.

Таблица 3
Зависимость длины рабочего слоя угля от скорости потока

V , л/час·м ²	L_0 из кривых $\theta - L$, см	L_0 из кривых распределения, см
400	19	20,3
600	29	29
960	32	32,6
1500	35	—

Кривая 4 снята в момент „проскока“ СТЭК-а через слой угля в 44 см при скорости потока 600 л/час·м²; кривая 5 снята тоже в момент „проскока“ через тот же слой при скорости потока 960 л/час·м². По кривым распределения 3—5 были определены рабочие длины слоя угля — L_0 при разных скоростях потока, удовлетворительно совпадающие с L_0 , найденным из кривых $\theta - L$ (таблица 1). Величины L приведены в таблице 3. Как видно из таблицы, величина рабочей длины угля изменяется с изменением скорости потока. Особенно это заметно при низких скоростях.

При постоянном зернении угля величина L_0 связана со скоростью потока уравнением [5]:

$$L_0 = BV^{1-n} \quad (5)$$

B — константа уравнения, n — показатель степени, равный 0,6.

Кривая 1 рисунка 4 выражает зависимость L_0 от $V^{1-0,6}$, а кривая 2 — L_0 от V . Прямолинейная зависимость между L_0 и V^{1-n} , требуемая теорией Шилова—Дубинина, соблюдается вполне удовлетворительно при адсорбции СТЭК-а на угле АГ-3.

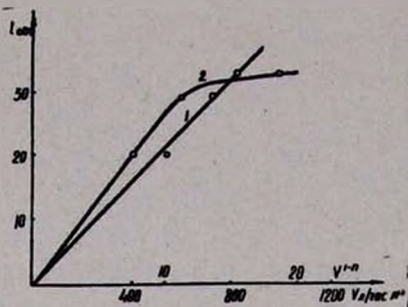


Рис. 4. Зависимость длины рабочего слоя угля от скорости потока раствора.

Уравнение (5) для адсорбции из водных растворов на угле АГ-3 имеет вид:

$$L_0 = 2V^{0,4} \quad (5)$$

Эта формула дает возможность подсчитать L_0 для разных скоростей потока.

В таблице 4 приведены величины так называемых „мертвых слоев“ сорбента— h , полученные при разных скоростях потока как графически из рисунка 2, так и по формулам

$$h = \frac{\tau}{k} \quad \text{и} \quad h = a(1 - \eta),$$

где η — степень статической емкости слоя угля в процессе динамического опыта, определенная из кривых распределения. Вычисленные и экспериментальные значения h совпадают вполне удовлетворительно.

Исходя из представлений об определяющей роли внешней диффузии, зависимость между h и V должна иметь форму $\frac{h}{V} = \text{const}$.

Однако, как видно из таблицы 4, при переходе к большим скоростям потока постоянство соотношения не поддерживается.

Таблица 4
Зависимость величины „мертвых слоев“ угля от скорости потока

V , л/час·м ³	$h = \frac{\tau}{k}$, см	$h_{\text{оп.}}$, см	$h = a(1 - \eta)$, см	η	h/V , мин
400	14,9	14,7	14,2	0,71	22
600	21,3	21,5	20,5	0,62	21,3
960	23,4	23,8	23,0	0,57	14,6
1500	28,3	28,0	28,0	0,54	11,2

Объяснение этого факта лишь медленным достижением равновесия не является исчерпывающим. Такое отступление может быть обусловлено возрастающей ролью внутренней диффузии при больших скоростях потока [6]. От скорости потока раствора зависит также динамическая емкость угля (a_g).

Как видно из рисунка 5, с увеличением скорости потока a_g уменьшается. Эту зависимость мы выразили эмпирической формулой

$$a_g = AV^{-x},$$

где A —динамическая емкость при $V = 1$. Для СТЭК-а это уравнение имеет вид:

$$a_g = 63,1 \cdot V^{-0,31}. \quad (6)$$

Но это уравнение справедливо при $V > 1000$ л/час·м², так как при скоростях больше 1000 л/час·м² a_g практически перестает зависеть от скорости потока (рис. 5).

Время защитного действия слоя угля также изменяется с ростом скорости потока (рис. 5, кр. 2). С ростом скорости потока 600—800 л/час·м² θ резко уменьшается, но начиная со скорости 800—1000 л/час·м² так же, как и a_g , θ принимает некоторое практически постоянное значение. Следовательно, величина скорости потока—1000 л/час·м² является критической скоростью, выше которой процесс адсорбции не зависит от скорости потока, т. е. определяющая роль в скорости процесса адсорбции переходит от внешней диффузии к внутренней. О значительной роли внутренней диффузии в процессе адсорбции из потока раствора говорит также наличие „явления отдыха“ адсорбента, о чем было сказано выше.

В следующей серии опытов мы изучали влияние скорости потока десорбирующего растворителя—ацетона на полноту десорбции, а также на максимальную концентрацию СТЭК-а в ацетоне в процессе десорбции. Десорбции подвергались однородно насыщенные СТЭК-ом угли. Содержание СТЭК-а в них определялось по разности исходной и равновесной концентрации раствора СТЭК-а, из которого происходила адсорбция, а также по исчерпывающей десорбции ацетоном определенной навески угля в аппарате Сокслета.

Ацетон подавался снизу адсорбционной колонны. Через определенные промежутки времени отбирались пробы для количественного определения СТЭК-а в элюате. Десорбция велась до концентрации СТЭК-а в ацетоне, равной 50—100 мг/л.

На рисунке 6 представлены выходные кривые десорбции СТЭК-а для различных скоростей потока ацетона при одинаковой высоте слоя угля (35 см). Характеры выходных кривых десорбции при исследуемых скоростях потока 30—650 л/час·м² подобны. С увеличением скорости потока увеличивается крутизна нисходящей ветви выходной

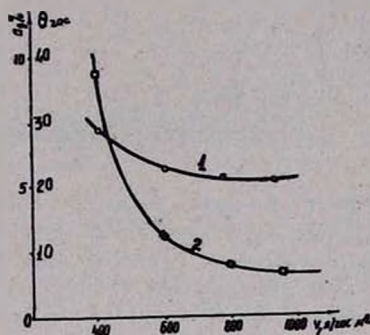


Рис. 5. Зависимость динамической емкости — a_g (кривая 1) и времени защитного действия — θ (кривая 2) от скорости потока раствора.

кривой и скорее наступает время, после которого начинается асимптотическое приближение кривой к оси абсцисс.

Скорость десорбции СТЭК-а, в зависимости от скорости потока ацетона, выражается уравнением:

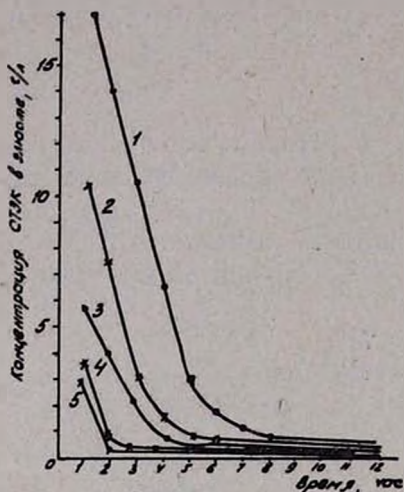


Рис. 6. Выходные кривые десорбции СТЭК-а при различных скоростях потока ацетона; 1 — $V=30$ л/час·м²; 2 — $V=80$ л/час·м²; 3 — $V=180$ л/час·м²; 4 — $V=380$ л/час·м²; 5 — $V=650$ л/час·м².

десорбции, однако это увеличение сопровождается значительным увеличением расхода ацетона.

$$\frac{\Delta a_{\text{дес.}}}{\Delta t} = 8,71 \cdot 10^{-5} \cdot V^{1,48} \cdot u^{1,3},$$

где V — скорость потока ацетона, u — количество недесорбированного СТЭК-а.

Из уравнения видно, что скорость десорбции прямо пропорциональна скорости потока растворителя. С увеличением скорости потока увеличивается скорость десорбции. Но это уравнение справедливо только до скорости потока 300 л/час·м². Дальнейшее увеличение скорости замедляет процесс десорбции и это требует дополнительной подачи растворителя.

Из данных таблицы 5 видно, что за один и тот же промежуток времени при большей скорости потока достигается большая степень

Таблица 5
Влияние скорости ацетона на десорбцию СТЭК-а с угля АГ-3

Скорость потока ацетона, л/час·м ²	Объем прошедшего через колонну ацетона, мл	Количество десорбированного СТЭК-а, мг	% десорбции	Время десорбции, час
30	125	915	91,5	12
80	290	933	93,3	12
180	630	937	93,7	12
380	1460	943	94,3	12
640	2260	962	96,2	12

При большей скорости потока эффективны только первые порции растворителя, а для дальнейшей десорбции значительный расход быстро текущего растворителя не ведет к пропорционально быстрому окончанию процесса.

Как видно из рисунка 6, максимальная концентрация СТЭК-а в элюате — 17 г/л достигается при скорости 30 л/час·м², что почти в 40 раз больше концентрации исходного раствора (0,5 г/л), из которого происходила адсорбция. При скорости 650 л/час·м² максимальная концентрация в элюате (3 г/л) больше исходной всего в 6 раз. Кроме того, при меньших скоростях потока расход ацетона ничтожно мал по сравнению с большими скоростями. Так, при скорости 30 л/час·м² расход в 18 раз меньше, чем при скорости 650 л/час·м². Поэтому, в смысле минимального расхода растворителя в промышленных условиях целесообразнее работать с малыми скоростями потока. Однако, необходимо учесть, что малая скорость потока растворителя лимитируется временем, в течение которого десорбционная колонна должна быть регенерирована, чтоб не нарушить синхронность работы десорбционно-адсорбционных колонн.

СТЭК ԷՄՈՒԼԿԱՏՈՐԻ ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ԵՎ ԴԵՍՈՐԲՅԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՐԱԾ ԱԾՈՒԽԻ ՎՐԱ ԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ջ. Ն. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Հ. Ս. ԹԱՐԵԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ԱԳ-3 ածուխի վրա ՄՏԵԿ-ի ադսորբցիայի դինամիկան նրա ջրային լուծույթներից:

Ստացված են ելքային և բաշխման կորերը, պարզված է պաշտպանիչ ազդեցության ժամանակի կախումը ածուխի շերտի երկարությունից, որոնց հիման վրա ցույց է տրված Շիլոյի հավասարման իրավացիությունը սովորաբար համար:

Լուծույթի հոսանքի արագության մեծացման դեպքում «մեռած շերտի» և հոսանքի արագության հարաբերության հաստատունությունն չի նկատվում, որը բացատրվում է մեծ արագությունների դեպքում ներքին դիֆուզիայի դերի մեծացմամբ: Այդ մասին է վկայում նաև ածուխի դինամիկական տարողության α_x և ածուխի շերտի պաշտպանիչ ազդեցության (θ) կախված չլինելը լուծույթի հոսանքի արագությունից, երբ այն բարձր է 1000 լ/ժամ·մ²-ից:

Դինամիկական պայմաններում ուսումնասիրված է ածուխից ՄՏԵԿ էմուլզատորի դեսորբցիան և ացետոնի հոսքի արագության ազդեցությունը դեսորբցիայի ելքային կորերի բնույթի վրա:

Հալոնաբերված է, որ էֆեկտիվ դեսորբցիա տեղի է ունենում փոքր արագությունների դեպքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. П. Аветисян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 724 (1968).
2. Д. П. Аветисян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 537 (1968).
3. Н. А. Шилов, Л. Л. Лепин, С. А. Вознесенский. ЖРХО, 61, 1107 (1929).
4. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОТНИ, Москва, 1935 г.
5. М. М. Дубинин, К. В. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, Изд. Ак. хим. защиты им. Ворошилова, Москва, 1939 г.
6. Ю. В. Шастенко, Диссертация, Харьков, 1959 г.