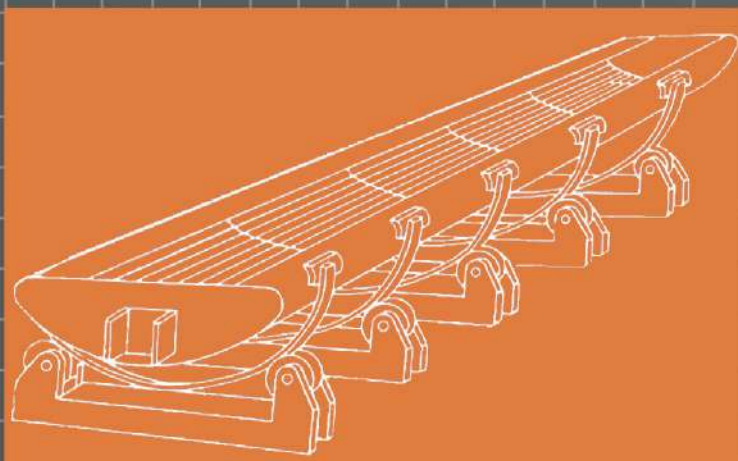




БИБЛИОТЕКА
НЕФТЯНОГО
УНИВЕРСИТЕТА

О.С. ТРАВКИНА
Ю.В. КРАСИЛЬНИКОВА

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
« УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ »

О.С. Травкина, Ю.В.Красильникова

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Учебное пособие

Уфа
Издательство УГНТУ
2019

УДК 66.021.3
ББК 3.35.113
Т 65

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

Научный сотрудник Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра

Российской академии наук

канд. хим. наук И.Н.Павлова

Научный сотрудник Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра

Российской академии наук

канд. хим. наук А.Л.Махаматханова

Травкина, О.С.

Т 65 Процессы массопереноса в системах с участием твердой фазы: учеб. пособие / О.С.Травкина, Ю.В.Красильникова. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. – 145 с.

ISBN 978-5-7831-1854-8

Учебное пособие составлено на основе программы дисциплины «Процессы массопереноса в системах с участием твердой фазы», ориентированное на студентов технических вузов.

В учебном пособии подробно рассмотрены такие процессы, как адсорбция, катализ, сушка, растворение и экстрагирование, а также кристаллизация.

УДК 66.021.3
ББК 3.35.113

ISBN 978-5-7831-1854-8

© ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет», 2019
© Травкина О.С., Красильникова Ю.В., 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. Общие понятия и термины	5
1. Перенос вещества во внешней и сплошной фазе.....	8
1.1. Механизмы переноса вещества во внешней фазе.....	8
1.2. Диффузионный пограничный слой и уравнение массоотдачи	11
1.3. Критериальные уравнения массоотдачи	11
1.4. Структура материалов твердой фазы. Классификация материалов твердой фазы	13
1.5. Элементарные процессы массопереноса в пористых телах	15
1.6. Уравнение массопроводности.....	17
2. Адсорбция	19
2.1. Физическая и химическая адсорбция.....	19
2.2. Силы межмолекулярного взаимодействия при физической ад- сорбции.....	20
2.3. Основные типы адсорбатов и адсорбентов.....	22
2.4. Основные промышленные адсорбенты и их свойства	24
2.5. Изотерма адсорбции.....	26
2.6. Материальный баланс адсорбции.....	29
2.7. Статика и кинетика адсорбции.....	30
2.8. Адсорберы и схемы адсорбционных установок	33
2.9. Десорбция.....	39
2.10. Ионный обмен.....	40
2.11. Ионообменные аппараты. Устройство и принцип действия.....	44
3. Катализ.....	47
3.1. Гомогенный и гетерогенный катализ.....	47
3.2. Теоретические модели гетерогенного катализа.....	47
3.3. Кинетика гетерогенного катализа	53
3.4. Методы приготовления катализаторов.....	57
3.5. Дезактивация катализаторов.....	76
3.6. Методы регенерации катализаторов.....	80
3.7. Классификация химических реакторов.....	84
4. Сушка.....	88
4.1. Основные понятия и определения процесса сушки.....	88
4.2. Основные физические свойства влажного газа	89
4.3. Твердое тело как объект сушки	90
4.4. Равновесие фаз при сушке	91
4.5. Материальный баланс конвективной сушки	92
4.6. Тепловой баланс сушки	93
4.7. Кинетика сушки	94
4.8. Массоперенос при сушке	96
4.9. Устройство и принцип действия сушилок.....	98
5. Растворение и экстрагирование.....	107

5.1	Растворение и экстрагирование в системе твердое тело – жидкость.....	107
5.2	Растворение.....	108
5.3	Способы организации и аппаратное оформление процесса растворения.....	110
5.4	Интенсификация процесса растворения.....	113
5.5	Экстрагирование растворенного вещества.....	114
5.6	Экстрагирование твердого вещества.....	116
5.7	Способы экстрагирования и растворения веществ	117
5.8	Аппаратное оформление процесса экстрагирования.....	118
5.9	Интенсификация процесса экстрагирования.....	121
6.	Кристаллизация.....	122
6.1	Основные термины и понятия.....	122
6.2	Способы кристаллизации.....	122
6.3	Стадии кристаллизации.....	124
6.4	Факторы, влияющие на размер кристаллов.....	128
6.5	Химическое осаждение.....	129
6.6	Старение осадка.....	130
6.7	Загрязнение осадка и очистка от примесей в процессе кристаллизации.....	130
6.8	Равновесие при кристаллизации	132
6.9	Материальный и тепловой балансы кристаллизации.....	135
6.10	Кинетика кристаллизации.....	136
6.11	Устройство и принцип действия кристаллизаторов.....	137
6.12	Кристаллизация расплавов.....	142
	Список использованных источников.....	144

Введение. Общие понятия и термины

Общим термином **массоперенос** называют процессы переноса массы какого-либо вещества (растворенного компонента) или нескольких веществ из одной точки пространства в другую как в пределах одной фазы, так и в многофазной среде. Под массообменом чаще понимают процессы переноса растворенного компонента из одной фазы в другую вблизи границы раздела фаз. Такие технологические процессы называются массообменными, а аппараты, в которых происходят эти процессы, – массообменными аппаратами.

Массообменные процессы занимают особое место среди химико-технологических процессов.

В большинстве производственных установок химической промышленности массообменный и реакционный аппараты связаны по следующей схеме (рис. 1).

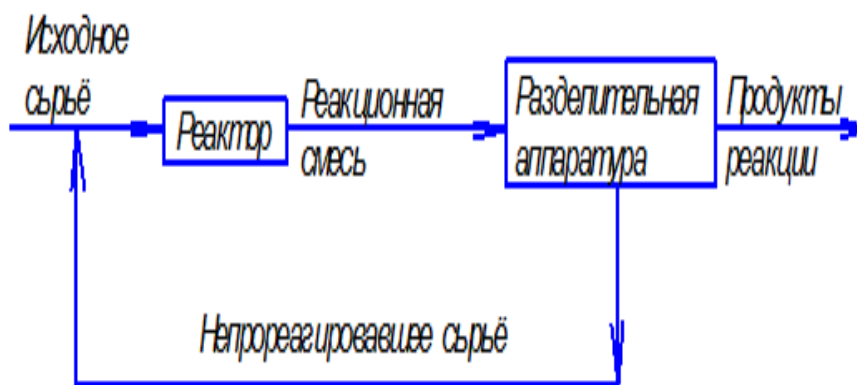


Рис. 1. Схема технологического процесса с массообменным аппаратом

Исходное сырьё поступает в реактор, где частично превращается в продукты реакции, поскольку химические реакции с получением целевых продуктов не протекают до конца. Выходящая из реактора смесь продуктов реакции и сырья, не участвующего в реакции, направляется в массообменную разделительную аппаратуру. В аппаратуре производится разделение смеси на продукты реакции и непрореагировавшее сырьё, которое возвращается в реактор, а продукты реакции поступают на дальнейшую переработку.

Отсюда следует, что между реакционными и разделительными аппаратами существует тесная технологическая связь. Закон этой связи таков: чем меньше нагрузка на реакционный аппарат, т.е. чем меньше превращение исходного сырья в продукты реакции, тем больше нагрузка на разделительный аппарат, и наоборот.

Оптимальное сочетание нагрузок на реакционный и разделительный аппараты обеспечивает минимальные производственные затраты. Поэтому основа химического производства – реактор – работает оптимально только в сочетании с оптимально работающим разделительным аппаратом. В этой связи работа массообменного аппарата в химической промышленности имеет не меньшее значение, чем работа самого реактора.

В разделительном аппарате могут производиться разнообразные процессы. Основными и важнейшими из них являются ректификация, экстракция, кристаллизация, адсорбция, сушка, ионнообменные процессы и мембранное разделение.

Ректификацией называется процесс разделения смеси жидкостей, имеющих различные температуры кипения при соответствующем давлении, на чистые или обогащенные составляющие в результате противоточного движения потоков пара и жидкости. Процесс имеет большое значение в тех производствах, в которых необходимо частичное или полное разделение жидких однородных смесей на чистые компоненты или их группы. В процессе ректификации имеет место переход вещества или группы веществ из жидкой фазы в паровую и наоборот.

Экстракцией называется процесс разделения, основанный на извлечении растворенного в одной жидкости вещества или группы веществ другой жидкостью, которая не смешивается или только частично смешивается с первой. Процесс применяется в тех случаях, когда из раствора необходимо извлечь растворенное вещество или группу веществ. В этом процессе имеет место переход вещества из одной жидкой фазы в другую жидкую фазу.

Адсорбцией называется процесс разделения, основанный на избирательном поглощении газов, паров или растворенных в жидкостях веществ твердым пористым поглотителем – адсорбентом, способным поглощать одно или несколько веществ из их смеси. Процесс используется в тех производствах, где из смеси газов, паров или растворенных веществ необходимо извлечение того или иного вещества. В этом процессе вещества переходят из газовой или жидкой фаз в твердую. Обратный процесс называется десорбцией.

Ионнообменный процесс представляет собой процесс извлечения вещества из раствора, основанный на способности некоторых твердых веществ (ионитов) обменивать свои подвижные ионы на ионы извлекаемого вещества. Процесс применяется для извлечения веществ из растворов, имеющих низкую концентрацию. В этом процессе вещества переходят из жидкой фазы в твердую.

Сушкой называется процесс удаления влаги из твердых влажных материалов путем ее испарения. Процесс необходим для тех производств, в которых влажные природные вещества предварительно до их переработки или готовые вещества в последней стадии производства должны быть обезвожены. В этом процессе имеет место переход влаги из твердого влажного материала в паровую или газовую фазу.

Кристаллизацией называется процесс разделения, основанный на выделении вещества в виде твердой фазы (кристаллов) из жидкой фазы. Процесс имеет место в тех случаях, где требуется получение веществ повышенной чистоты. В этом процессе происходит переход вещества из жидкой фазы в твердую фазу. Обратный процесс – растворение.

Мембранное разделение основано на способности определенных тонких пленок (полупроницаемых мембран) пропускать одни вещества и задерживать

другие. В этом процессе вещества переходят через полупроницаемую мембрану из исходной жидкости или газа в жидкую или газовую фазу, находящуюся за мембраной.

Во всех перечисленных процессах общим является перенос вещества через границу раздела фаз. Такой процесс называют также **массопередачей**. Поскольку в процессах переноса массы всегда присутствует процесс диффузионного переноса, такие процессы часто называют **диффузионными**. Перенос компонента от границы раздела фаз в основную массу газового или жидкого потока вещества-носителя называют **массоотдачей**.

1. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА ВО ВНЕШНЕЙ И СПЛОШНОЙ ФАЗЕ

1.1. Механизмы переноса вещества во внешней фазе

К специфическим особенностям массообменных процессов следует отнести нестационарность массопереноса и многообразие элементарных механизмов переноса массы в твердой фазе.

В системах с участием твердой фазы основными стадиями массопереноса являются перенос во внешней фазе (жидкости, газе или паре) и внутренний перенос (в твердой фазе).

Существуют всего два элементарных вида переноса массы того или иного компонента: молекулярная диффузия и конвективный перенос.

Согласно закону молекулярной диффузии Фика, направленный **диффузионный перенос компонента** внутри однофазной среды пропорционален градиенту концентрации этого компонента и диффузионной проницаемости среды по отношению к диффундирующему компоненту:

$$\vec{j}_D = -D \nabla c, \quad (1.1)$$

где \vec{j}_D — поток диффундирующего компонента, $\text{кг}/(\text{м}^2 \times \text{с})$;

c — объемная концентрация растворенного компонента, $\text{кг}/\text{м}^3$;

D — коэффициент диффузии компонента в среде-носителе, $\text{м}^2/\text{с}$;

знак минус соответствует направлению диффузионного потока от точки с большей концентрацией компонента к точке с меньшей концентрацией.

Численное значение коэффициента диффузии зависит от молекулярно-кинетических характеристик компонента и среды, в которой происходит его диффузионное распространение. Для идеальных газов в молекулярно-кинетической теории получено следующее выражение для коэффициента диффузии газов:

$$D = \frac{\langle \Lambda \rangle \langle u \rangle}{3}, \quad (1.2)$$

где $\langle \Lambda \rangle$ и $\langle u \rangle$ — средние значения длины свободного пробега и скорости теплового движения молекул газа (пара).

Для коэффициентов диффузии в среде реальных газов и для диффузии в жидких средах значения коэффициентов диффузии могут быть вычислены по соотношениям (1.3)–(1.7).

Коэффициент для диффузии D , $\text{м}^2/\text{с}$, газа А в газе В или наоборот:

$$D = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} T^{3/2}}{p (v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (1.3)$$

где T — температура, К;

p — абсолютное давление, кгс/см² ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 1,02 \times 10^{-5} \text{ кг/см}^2$);

v_A и v_B — молярные объемы газов А и В, определяемые как сумма атомных объемов элементов, входящих в состав газов;

M_A и M_B — молярные массы газов А и В.

Если известно значение коэффициента диффузии D_1 газа в газовой же среде при температуре $T_1(\text{К})$ и давлении p_1 , то значение D_2 при температуре T_2 и давлении p_2 , согласно уравнению (1.3), можно найти по соотношению

$$D_2 = D_1 \frac{p_1}{p_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \quad (1.4)$$

Коэффициенты диффузии D , м²/с, в жидкостях при 20°C можно вычислить по приближенной формуле

$$D = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{AB \left(v_A^{1/3} + v_B^{1/3} \right)^2 \sqrt{\mu} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}, \quad (1.5)$$

где μ — вязкость жидкости, мПа · с;

v_A , v_B и M_A , M_B — молярные объемы и молярные массы растворенного вещества и растворителя.

Коэффициент диффузии газа, растворенного в жидкости, возрастает приблизительно линейно с ростом температуры $T(\text{°C})$:

$$D_T = D_{20} [1 + b(T - 20)], \quad (1.6)$$

где D_{20} — коэффициент диффузии при 20 С.

Коэффициент линейной зависимости b определяется по эмпирической формуле

$b = 0,2 \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt[3]{\rho}}$, где μ — вязкость жидкости при 20° С, мПа · с; ρ — плотность жидкости, кг/м³.

Коэффициент диффузии растворенного вещества в разбавленном его растворе в жидкостях может быть вычислен по соотношению

$$D = 7,4 \cdot 10^{-12} \frac{(\beta_a M)^{1/2} T}{\mu \nu^{0,6}}, \quad (1.7)$$

где β_a — параметр, учитывающий ассоциацию молекул растворителя и равный: для эфира, гептана и бензола — 1; для воды — 2,6; для метанола — 1,9; для этанола — 1,5;

M и μ — молярная масса и вязкость (мПа · с) растворителя;

T — температура, К;

v — молярный объем диффундирующего растворенного вещества.

Второй элементарный вид переноса вещества — конвективный перенос — заключается в том, что растворенный компонент перемещается из одной точки пространства в другую вместе с движущимся потоком-носителем. Вектор конвективного потока ($\text{кг}/(\text{м}^2 \times \text{с})$) пропорционален вектору скорости движущегося потока-носителя и объемной концентрации c переносимого компонента в потоке:

$$\vec{j}_k = \vec{u}c \quad (1.8)$$

Полный поток компонента относительно фиксированной плоскости складывается из конвективного и диффузионного потоков: $\vec{j} = \vec{u}c + D\nabla c$.

Если диффузионный поток растворенного компонента jD настолько велик, что при поглощении его поверхностью раздела фаз (стенкой) происходит изменение объема смеси, то образуется конвективный поток, направленный по нормали к поверхности. Этот конвективный поток, называемый **стефановским потоком**, складывается с диффузионным потоком и изменяет его величину:

$$j_D = \frac{-D}{1 - \frac{\bar{n}}{\rho}} \nabla \bar{n} \quad (1.9)$$

Влияние стефановского потока обычно существенно лишь в парогазовых смесях с большими относительными концентрациями c компонента по отношению к плотности ρ потока-носителя.

В **турбулентных потоках** имеет место так называемый **турбулентный перенос массы** растворенного компонента, осуществляемый вместе с хаотически перемещающимися и пульсирующими малыми объемами вещества потока. При интенсивной турбулентности такой перенос может обладать значительной интенсивностью и приводить к практически полному выравниванию концентрации растворенного компонента в ядре турбулентного потока. Турбулентный перенос фактически является конвективным переносом, но некоторая аналогия хаотического движения молекул и малых объемов вещества в турбулентном потоке позволяет формально записать вектор турбулентного переноса компонента аналогично закону молекулярной диффузии (1.1):

$$\vec{j}_T = -D_T \nabla n \quad (1.10)$$

где D_T — коэффициент квазидиффузионного переноса компонента, зависящий от степени турбулентности потока и от расстояния до твердой поверхности. Численные значения D_T не могут быть вычислены по каким-либо свойствам и параметрам веществ, а измерение переменных значений D_T представляет значительные сложности. В непосредственной близости от твердой поверхности или

поверхности раздела фаз в системе газ—жидкость интенсивность турбулентного переноса быстро убывает и на самой поверхности стремится к нулю.

1.2. Диффузионный пограничный слой и уравнение массоотдачи

Перенос массы во внешней фазе осуществляется конвективной и молекулярной диффузией. Основные закономерности этого переноса обусловлены образованием вблизи поверхности твердой фазы диффузионного пограничного слоя толщиной δ_d (рис. 1.1), в котором преобладает молекулярный перенос. За пределами этого слоя в переносе массы доминирует конвективная диффузия.

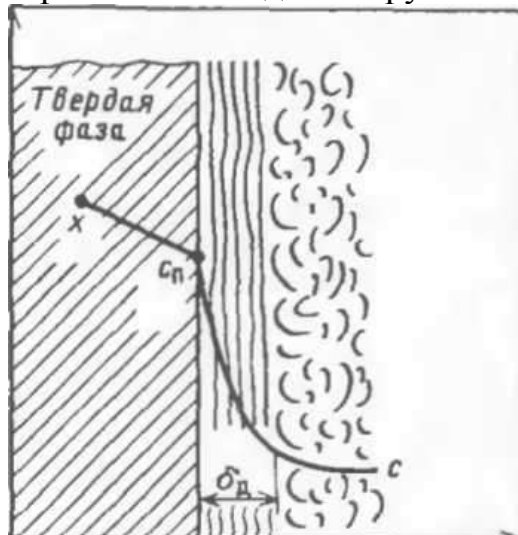


Рис. 1.1. Профиль концентраций в твердой с фазе и в потоке у поверхности твердого тела

Профиль концентраций по толщине слоя δ_d криволинеен. Однако приближенно приняв его линейным, можно описать поток массы q с помощью **уравнения массоотдачи**:

$$q = -D \frac{\partial c}{\partial y} = -D (c - c_n) / \delta_d = \beta_c (c_n - c), \quad (1.11)$$

D и β_c - коэффициент молекулярной диффузии и коэффициент массоотдачи в сплошной фазе; c_n и c концентрация на поверхности твердого тела и в объеме внешней фазы, соответственно.

Коэффициент массоотдачи показывает, какое количество вещества передается от поверхности раздела фаз в воспринимающую фазу через 1 м^2 поверхности фазового контакта в течение 1 ч при разности концентраций 1 кг/м^3 .

1.3. Критериальные уравнения массоотдачи

Численное значение коэффициента массоотдачи можно определить с помощью критериальных уравнений.

Для получения диффузионных критериев подобия преобразуем уравнения 1.12 и 1.13 методами теории подобия.

Дифференциальное уравнение массоотдачи

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \omega_x + \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \omega_y + \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \omega_z = D \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z^2} \right]; \quad (1.12)$$

$$\beta \Delta \bar{C} = - D \frac{\partial \bar{C}}{\partial x}. \quad (1.13)$$

Из уравнения (1.12) делением обеих частей уравнения на правую часть по-

лучим безразмерный комплекс: $\frac{\beta \Delta \bar{C} \partial x}{D \partial \bar{C}}$.

Вычеркнув в полученном комплексе символы дифференцирования, разности и направления (замена x на не ориентированный в определённом направлении линейный размер l), после сокращения получаем диффузионный критерий Нуссельта:

$$Nu_D = \frac{\beta l}{D}. \quad (1.14)$$

Из дифференциального уравнения конвективной диффузии получаем без-

размерные комплексы делением всех членов уравнения на $D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2}$:

$$\frac{\partial \bar{C} \partial x^2}{\partial \tau \cdot D \partial^2 \bar{C}}; \quad \frac{\partial \bar{C} \omega_x \partial x^2}{\partial x \cdot D \partial^2 \bar{C}}.$$

Вычеркнув в полученных комплексах символы дифференцирования (включая символы порядка дифференцирования) и направления, после сокращений получаем диффузионный критерий Фурье:

$$\frac{1}{F_{0D}} = \frac{l^2}{D \tau} \quad \text{или} \quad F_{0D} = \frac{D \tau}{l^2}. \quad (1.15)$$

И диффузионный критерий Пекле:

$$Pe_D = \frac{\omega l}{D} \quad (1.16)$$

Критерий F_{0D} характеризует изменение скорости потока диффундирующей массы во времени; он необходим только для характеристики нестационарных процессов диффузии.

Критерий Pe_D обычно преобразовывают и представляют его в виде произведения двух критериев:

$$Pe_D = \frac{\omega l}{D} = \frac{\omega l}{v} \cdot \frac{v}{D} = Re Pr_D. \quad (1.17)$$

Re является критерием гидродинамического подобия (критерий Рейнольдса), а новый критерий Pr_D - диффузионный критерий Прандтля - находится лишь по физическим параметрам и характеризует подобие полей физических величин:

$$Pr_d = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{D\rho} = \frac{\mu g}{D\gamma}. \quad (1.18)$$

В случаях, когда массообмен протекает в условиях естественной конвекции, вызванной разностью плотностей растворов с различной концентрацией, для характеристики процесса вместо критерия **Re** (или дополнительно к нему) вводят **критерий Грасгофа**.

Полученный критерий подобия даёт возможность найти **критериальное уравнение конвективной диффузии**:

$$f(Re, Gr, Nu_d, Pr_d, F_{0d}) = 0 \quad (1.19)$$

Из всех критериев уравнения (1.19) только **Nu_d** не состоит целиком из условий однозначности, поэтому он является определяемым критерием. Исходя из этого уравнение (1.19) представляется в виде

$$Nu_d = f(Re, Gr, Pr_d, F_{0d}) \quad (1.20)$$

Применительно к конкретным задачам массообмена общее критериальное уравнение (1.20) может быть упрощено. При рассмотрении стационарных процессов массообмена из критериального уравнения выпадает критерий **F_{0d}**, и оно имеет вид

$$Nu_d = f(Re, Gr, Pr_d) \quad (1.21)$$

При вынужденном движении потока фазы естественной конвекции можно пренебречь, тогда из уравнения выпадает критерий **Gr**:

$$Nu_d = f(Re, Pr_d) \quad (1.22)$$

В условиях естественной конвекции фазы из уравнения выпадает критерий **Re**:

$$Nu_d = f(Gr, Pr_d) \quad (1.23)$$

По найденным из критериальных уравнений значениям **Nu_d** легко определяют коэффициенты массоотдачи:

$$\beta = Nu_d \frac{D}{l}. \quad (1.24)$$

1.4. Структура материалов твердой фазы. Классификация материалов твердой фазы

Обычно твердая фаза в процессах массопереноса представляет собой пористые тела. Структура пористых тел характеризуется формой пор, их направленностью, взаимным расположением и взаимным соединением (рис. 1.2).

По форме поры могут представлять собой: трубчатые каналы с местными сужениями и расширениями (рис. 1.2, а); каналы, образованные сферами с различной плотностью упаковки (рис. 1.2, б); бутылкообразные (рис. 1.2, в) и V-образные поры (рис. 1.2, г)

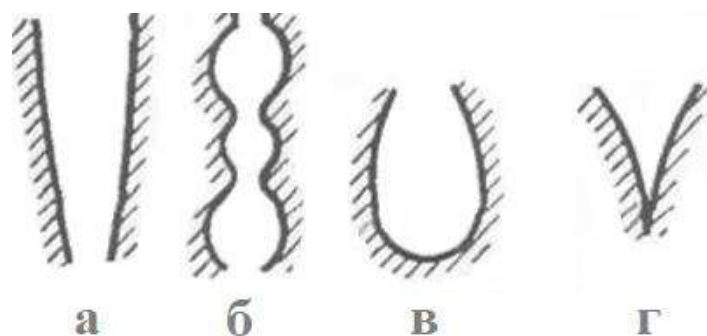


Рис. 1.2. Виды пор в продольном разрезе твердых частиц:

а – трубчатые каналы с сужениями и расширениями; б – каналы, образованные соединяющимися сферами; в, г – соответственно бутылкообразные и V - образные каналы

По направленности и взаимному расположению пор различают **изотропные** и **анизотропные структуры**. В изотропных телах поры равномерно распределены по объему и в отличие от анизотропных не имеют преобладающей направленности.

По взаимному соединению поры подразделяют на открытые с обеих сторон (транспортные – рис. 1.2, а, б) и тупиковые (рис. 1.2, в, г).

Структура пористых тел характеризуется также пористостью, распределением по размерам, удельной поверхностью и коэффициентом извилистости пор. При этом под **пористостью** ε_n (в $\text{м}^3/\text{кг}$, $\text{м}^3/\text{м}^3$) понимают общий объем пор в единице массы или объема тела.

Обычно пористые тела классифицируют, основываясь на распределении в них пор по размерам. В процессах адсорбции, например, различают микропоры ($r < 10^{-9}$ м), переходные поры, или мезопоры ($10^{-9} < r < 10^{-7}$) и макропоры ($r > 10^{-7}$ м). Применительно к процессам сушки различают пористые и капиллярно-пористые тела. В пористых телах сила тяжести влияет сильнее, чем капиллярные силы. В капиллярно-пористых телах соотношение влияния этих обратное. Граничный размер пор, разделяющий пористые и капиллярно-пористые тела, зависит от размера тела.

Удельная поверхность пор σ (в $\text{м}^2/\text{кг}$, $\text{м}^2/\text{м}^3$) представляет собой суммарную поверхность пор в единице массы или объема пористого тела. С помощью удельной поверхности оценивают поверхность мезо- и макропор. Для микропор, диаметр которых соизмерим с диаметром молекул, понятие удельной поверхности как поверхности стенок пор имеет неопределенный характер, поэтому для микропористых тел оперируют только пористостью.

Извилистость пор оценивается с помощью коэффициента извилистости T_u , равного отношению длины поры к длине прямой, соединяющей начало и конец поры.

1.5. Элементарные процессы массопереноса в пористых телах

При всем многообразии твердых пористых материалов и различии протекающих в них процессов можно выделить общие для этих материалов элементарные виды переноса. К таким элементарным видам переноса относят следующие: диффузия в твердом теле, конвективный перенос, свободная и кнудсеновская диффузия, поверхностная диффузия и термодиффузия.

Перенос вещества в «скелете» (или матрице) пористого тела или в непористых телах осуществляется по двум основным механизмам: а) обмен местами атомов с вакантными узлами кристаллической решетки; б) обмен местами двух соседних атомов.

Диффузия в матрице пористого тела описывается уравнением, аналогичным закону Фика:

$$q_T = - D_T \partial C_T / \partial n, \quad (1.25)$$

или

$$q_T = - D_T \rho_{\text{ч}} \partial X / \partial n, \quad (1.26)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии в матрице пористого материала;

X и C_T – концентрация распределяемого вещества в твердой фазе, кг/кг и кг/м³ соответственно;

n – длина пути диффузии;

$\rho_{\text{ч}}$ – плотность частицы.

Поскольку величина D_T мала ($D_T < 10^{-9}$ м²/с), то диффузия в матрице твердого пористого тела обычно вносит незначительный вклад в общий массоперенос.

Конвективный перенос возникает при изменении давления по длине поры, которое может быть вызвано следующими основными причинами: а) превышением давления внутри поры над внешним давлением при разогреве материала в процессе сушки или десорбции; б) капиллярными силами; в) наличием расклинивающего давления.

Конвективный перенос возникает лишь в достаточно широких порах, когда длина свободного пробега молекул λ значительно меньше радиуса поры ($\lambda / r \ll 1$). Если $\lambda / r > 1$, то перенос является молекулярным.

При ламинарном (вязком) течении, вызванном перепадом давления вне и внутри поры, плотность потока вещества q_B вместе с инертным носителем выражается уравнением Гагена – Пуазейля в следующем виде:

$$q_B = - (\rho_c r^2 / 8\mu) \partial p / \partial n, \quad (1.27)$$

где ρ_c – плотность среды в поре;

n – длина поры.

При наличии внутри поры конденсированной фазы (рис. 1.3) жидкость может перемещаться под действием капиллярных сил, давление которых обратно пропорционально радиусу капилляра:

$$p_{\text{кап } 1} = \sigma \cos \theta / r_1,$$

$$p_{\text{кап } 2} = \sigma \cos \theta / r_2,$$

где σ - поверхностное натяжение, Н/м;
 θ - угол смачивания.

В соответствии с этим возникает капиллярный поток, направленный из более широких пор в более узкие.

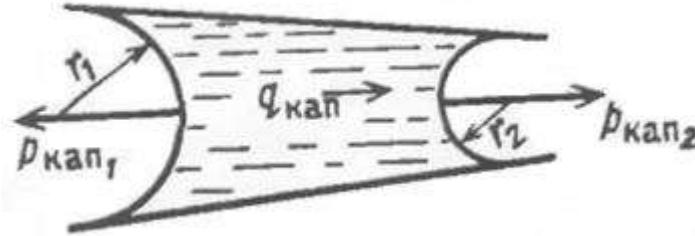


Рис 1.3. К механизму массопереноса внутри поры твердого тела под действием капиллярных сил

Плотность конвективного потока массы под воздействием градиента общего капиллярного давления можно выразить через градиент концентрации в твердой фазе:

$$q_v = -k_v (\partial p / \partial X) (\partial X / \partial n), \quad (1.28)$$

$$q_{\text{кап}} = -k_{\text{кап}} (\partial p_{\text{кап}} / \partial X) (\partial X / \partial n), \quad (1.29)$$

где $k_v = (\rho_c r^2 / 8\mu) [X' / (1 + X')]$;

X – концентрация в твердом теле, кг/кг.

Молекулярная диффузия в объеме пор может быть свободной или кнудсеновской.

Свободная диффузия возникает в достаточно широких порах, радиус которых больше длины свободного пробега ($\lambda / r \ll 1$). Если $\lambda / r \gg 1$, то фаза, заполняющая пору, не является сплошной, поскольку движение молекул в большей мере определяется не взаимными столкновениями, а столкновениями со стенками пор. Диффузия в этом случае называется кнудсеновской.

Свободная и кнудсеновская диффузия описываются линейными градиентными уравнениями:

$$q_d = -D(\epsilon_p / \mu_D) \partial c / \partial n = -D' \partial c / \partial n, \quad (1.30)$$

$$q_{dk} = -D_k(\epsilon_p / \mu_D) \partial c / \partial n = -D'_k \partial c / \partial n, \quad (1.31)$$

где D и D_k – коэффициенты молекулярной (свободной) и кнудсеновской диффузии;

$D' = D\epsilon_p / \mu_D$ и $D'_k = D_k\epsilon_p / \mu_D$ – коэффициенты стесненной и стесненной кнудсеновской диффузии;

μ_D – коэффициент сопротивления диффузии;

c – концентрация в газе (жидкости), кг/м³.

Наряду со свободной и кнудсеновской диффузией в объеме пор существует также и диффузионный поток по их поверхности, поскольку молекулы и в адсорбированном состоянии находятся в тепловом движении. При адсорбции газов поверхностная диффузия может играть значительную и даже преобладающую роль.

Плотность потока массы при поверхностной диффузии q_n может быть выражена линейным градиентным законом:

$$q_n = -(D_n/T_n^2) \partial c_T / \partial n = -D'_n \rho_c \partial X / \partial n, \quad (1.32)$$

где D_n – коэффициент поверхностной диффузии;

T_n – коэффициент извилистости пор при поверхностной диффузии;

$D'_n = D_n/T_n^2$ – эффективный коэффициент поверхностной диффузии;

c_T – концентрация в твердом теле, кг/м³.

Если в пористом теле поле температур неоднородно, возникает термодиффузионный поток массы q_T :

$$q_T = -k_T \rho_c \partial t / \partial n, \quad (1.33)$$

где k_T – коэффициент термодиффузии, м²/(с·К).

1.6. Уравнение массопроводности

Поскольку все виды элементарного переноса описываются линейными градиентными уравнениями (1.26)-(1.33), их можно записать в виде одного суммарного уравнения:

$$q = -D_T \rho_c (\partial X / \partial n) - k_B (\partial p / \partial X) (\partial X / \partial n) - k_{кап} (\partial p_{кап} / \partial X) (\partial X / \partial n) - k_{пл} \rho_c (\partial X / \partial n) - D' (\partial c / \partial n) - D'_n \rho_c (\partial X / \partial n) - k_T \rho_c \partial t / \partial n. \quad (1.34)$$

Выражая градиент концентраций в сплошной фазе через градиент концентраций в твердой фазе, получим **уравнение эффективной массопроводности**:

$$q = -k_{эф} \rho_c (\partial X / \partial n) - k_T \rho_c \partial t / \partial n, \quad (1.35)$$

где $k_{эф} = D_T + (k_B/\rho_c)(\partial p/\partial X) + (k_{кап}/\rho_c)(\partial p_{кап}/\partial X) + k_{пл} + (D'/\rho_c)(\partial c/\partial X) + D'_n$ – эффективный коэффициент массопроводности, м²/с.

В частном случае изотермического процесса при отсутствии конвективного переноса, считая, что фазы в порах находятся в равновесии, получим **уравнение массопроводности**:

$$q = -k \rho_c \partial X / \partial n, \quad (1.36)$$

где $k = D'/(\rho_c \Gamma) + D'_n + D_T$ – коэффициент массопроводности (коэффициент эффективной диффузии $D_{ТЭ}$), м²/с;

$\Gamma = \partial X / \partial c$ – производная равновесной зависимости $x^* = f(c)$.

Коэффициент массопроводности $k = D_{тз} \rho_ч$ зависит от природы пористого тела, его структуры, свойств жидкости или газа, заполняющих поры, и концентрации переносимого вещества.

Итак, по уравнению (1.36) можно определить количество вещества q , которое от твердой поверхности перейдет в сплошную фазу; его можно выразить также с помощью уравнения массоотдачи (1.11):

$$q = - D_{тз} \rho_ч \frac{\partial X}{\partial n} = \beta_c (c_n - c). \quad (1.37)$$

Подобно преобразовывая уравнение (1.37), получим безразмерный комплекс, специфический для процессов массопереноса с участием твердой фазы:

$$- D_{тз} \rho_ч \frac{\partial X}{\partial n} \sim - D_{тз} \rho_ч c/l, \quad \beta_c (c_n - c) \sim \beta_c,$$

$$\text{откуда} \quad \beta l / D_{тз} \rho_ч = Bi' \quad (1.38)$$

Безразмерный комплекс $Bi' = \beta l / (D_{тз} \rho_ч)$ называют диффузионным критерием Био, который по форме аналогичен диффузионному критерию Нуссельта - $Nu' = \beta l / D$. Однако между этими критериями имеется принципиальное различие, которое состоит в том, что в диффузионном критерии Нуссельта все величины относятся к одной фазе, в то время как в критерий Био входят коэффициент массоотдачи β в жидкости и коэффициент диффузии вещества $D_{тз}$ в твердой фазе. Величины $l/D_{тз}$ и $1/\beta$ выражают сопротивление массопереносу, обусловленное внутренней ($l/D_{тз}$) и внешней ($1/\beta$) диффузией. Таким образом, критерий Био характеризует отношение внутريدиффузионного сопротивления к внешнедиффузионному. Если $l/D_{тз} \gg 1/\beta$, то значение Bi' велико, и процесс лимитируется внутренней диффузией. Если $l/D_{тз} \ll 1/\beta$, то значение критерия Bi' мало, и процесс лимитируется внешней диффузией. Считают, что внутريدиффузионное сопротивление является преобладающим при $Bi' > 20$, а внешнедиффузионное сопротивление начинает доминировать при $Bi' < 1$.

2. АДСОРБЦИЯ

2.1. Физическая и химическая адсорбция

Адсорбцией называют процесс поглощения вещества из смеси газов, паров или растворов поверхностью или объемом пор твердого тела – *адсорбента*. Адсорбированные молекулы взаимодействуют с молекулами или атомами поверхности и снижают как свободную поверхностную энергию конденсированной фазы, так и суммарную энергию системы.

Адсорбатом называют уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента; *адсорбтивом* называют вещество, способное адсорбироваться, но еще не адсорбированное. Допускается и использование более общих терминов: сорбент, сорбат, сорбтив. Итак, адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат.

Наиболее рационально адсорбцию применять для обработки смесей с низкой концентрацией извлекаемых веществ. Типичными примерами адсорбции являются осушка газов и жидкостей, разделение смесей углеводородов, рекуперация растворителей, очистка вентиляционных выбросов и сточных вод и т. п. За последнее время значение адсорбции существенно возросло, особенно в связи с решением экологических проблем и проблем получения особо чистых веществ.

Обычно выделяют два предельных случая адсорбции: адсорбцию **химическую**, или *хемосорбцию*, и адсорбцию **физическую**, или *физадсорбцию*.

Хемосорбция – это химическая реакция между адсорбатом и поверхностными атомами или группами атомов адсорбента, при которой молекула адсорбата отдает или получает от поверхности электрон (гомолитические реакции) или электронную пару (гетеролитические реакции), при этом во многих случаях диссоциируя на отдельные атомы или радикалы. В результате хемосорбированные молекулы обычно теряют свою индивидуальность и могут десорбироваться только в виде продуктов реакции, участвовать в изотопном обмене с атомами поверхности или другими хемосорбированными молекулами. Природа образующихся при хемосорбции связей в принципе та же, что и в объемных химических соединениях. Однако необходимо отметить, что состояние поверхностных атомов адсорбента отличается от их состояния в объеме твердого тела, а это может существенно влиять на особенности образующихся связей, распределение электронов во взаимодействующих атомах и т.д. Но в целом *хемосорбция* – это *химическое взаимодействие с образованием поверхностных химических соединений*.

Физадсорбция осуществляется за счет сил межмолекулярного взаимодействия, которые не связаны с переносом или обобществлением электронов. Это силы, определяющие ван-дер-Ваальсовское взаимодействие в реальных газах, жидкостях и многих твердых телах, конденсацию молекул в пар, жидкость или твердую фазу, а также когезию, смачивание, трение и т.д. При физадсорбции молекулы адсорбата сохраняют индивидуальность, десорбируются в том же ви-

де, обычно не способны к изотопному обмену, поэтому физадсорбцию часто называют *молекулярной адсорбцией*.

2.2. Силы межмолекулярного взаимодействия при физической адсорбции

Что такое межмолекулярное взаимодействие? Рассмотрим взаимодействие двух молекул **A** и **B**. На большом удалении молекулы не взаимодействуют. При их сближении возникает сила притяжения, которая достигает некоторого максимального значения, а при дальнейшем сближении молекулы начинают отталкиваться друг от друга. Силы отталкивания, быстро возрастающие на малых расстояниях, – результат электростатического взаимодействия перекрывающихся электронных оболочек. Появление таких сил также следует и из принципа Паули, в силу которого электроны перекрывающихся оболочек, имеющие параллельные спины, переходят на уровни с большей энергией. Кроме того, из-за сферической локализации электронного заряда в атомах происходит рост кинетической энергии наиболее удаленных от ядра электронов.

Рассмотрим теперь основные типы межмолекулярных взаимодействий, определяющих притяжение. Здесь для систематизации удобно использовать классификацию А.В. Киселева, которая широко применяется в теории физической адсорбции и молекулярной хроматографии (включая жидкостную). Эта классификация условно разделяет межмолекулярные взаимодействия, не сопровождающиеся химическими реакциями, на два основных типа: *неспецифические и специфические*, приводящие, соответственно, к *неспецифической и специфической адсорбции*. Начнем с неспецифической адсорбции.

Неспецифическая адсорбция

Неспецифические взаимодействия существуют во всех случаях адсорбции, но их относительный вклад зависит от электронной структуры взаимодействующих партнеров. Важнейшая роль здесь принадлежит *дисперсионным силам*. Название *дисперсионные* эти силы получили потому, что именно такие флуктуации приводят к *дисперсии*, т.е. рассеянию света.

Поясним механизм возникновения и действия на примере взаимодействия двух молекул **A** и **B**, которые для упрощения пусть не имеют каких-либо постоянных дипольных моментов или зарядов. Но электроны в атоме или молекуле постоянно движутся относительно ядер. В результате этого движения мгновенное положение центра электронного облака не совпадает точно с центром положительно заряженных зарядов и в молекуле появляется отличный от нуля электрический дипольный момент μ^* . При этом усредненный по времени суммарный дипольный момент изолированной молекулы остается равным нулю, но при сближении молекул **A** и **B** до расстояния r_{AB} мгновенный дипольный момент μ_A^* молекулы **A** создает в центре молекулы **B** электрическое поле с напряженностью $E = 2 \mu_A^* / r_{AB}^3$, т.е. поляризует молекулу **B**. В результате в молекуле **B** возникает мгновенный дипольный момент $\mu_B^* = \alpha_B E$, где α_B – электронная поляризуемость молекулы **B**. Одновременно молекула **B** наводит по тем же

причинам дипольный момент в молекуле **A**. В результате образуется пара притягивающихся взаимно индуцированных диполей, из-за чего этот тип взаимодействия часто называют *индуцированным диполь-дипольным взаимодействием* или *ван-дер-ваальсовским*.

Этот тип взаимодействия универсален, проявляется независимо от природы и ориентации молекул, наличия электростатических зарядов и т.д.

Классификация А.В. Киселева относит к неспецифическим межмолекулярным взаимодействиям и *индукционное взаимодействие*, которое возникает при сближении нейтральной молекулы с заряженной, например, ионом, который индуцирует диполь в нейтральной молекуле. Если поляризуемость нейтральной молекулы **B** равна α_B , а заряд иона **A** равен q_A , то дипольный момент, индуцированный в молекуле **B**, равен $\alpha_B q_A / r^2$, где **r** – расстояние между центрами молекулы и иона. Энергия такого взаимодействия между зарядом и наведенным диполем (*взаимодействие ион - индуцированный диполь*) равна

$$U_{c,ind,\mu} = -q_A^2 \frac{\alpha_B}{2r^4} \quad (2.1)$$

Специфические взаимодействия

Этот класс включает обширную группу межмолекулярных взаимодействий, при которых происходит ориентационное электростатическое взаимодействие молекул, содержащих ионы, полярные группы или π -электроны. К этой же группе относится адсорбция с образованием водородных связей, лигандообменных комплексов и комплексов с переносом заряда, т.е. формы адсорбции, которые вполне могут быть отнесены к слабым и даже сильным формам хемосорбции. В целом специфическая адсорбция занимает промежуточную область между физической и химической адсорбцией. Для примера, рассмотрим несколько “физических” форм ориентационного электростатического взаимодействия. Это:

- *кулоновское взаимодействие заряженных ионов **A** и **B***

$$F_c = \pm q_A q_B / r, \quad (2.2)$$

где q_A и q_B – заряды ионов,

r – расстояние между их центрами,

знак «+» для одноименных, «-» - разноименных зарядов.

- *взаимодействие иона **A** с диполем **B**:*

$$F_{c\mu} = q_A \mu_B \cos\theta_B / r^2, \quad (2.3)$$

где μ_B – дипольный момент молекулы **B**,

θ_B – угол между осью диполя и линией, соединяющей центры взаимодействующих молекул;

- *диполь-диполь взаимодействие двух полярных молекул **A** и **B**:*

$$F_{\mu\mu} = -\mu_A \mu_B [2\cos\theta_A \cos\theta_B - \sin\theta_A \sin\theta_B] \cos(\theta'_A - \theta'_B) / r^3. \quad (2.4)$$

Силы взаимодействия во всех этих случаях, кроме чисто кулоновского, зависят от взаимной ориентации диполей, выражаемой соответствующими углами θ_i и θ'_i между осью диполя и линией, соединяющей центры взаимодействующих молекул. Поэтому такой тип специфического взаимодействия иногда называют *ориентационным*.

Далее для полноты систематизации типов межмолекулярных взаимодействий следовало бы рассмотреть *водородную связь*, которая слабее одинарной ионной и химической ковалентной, но сильнее обычных сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Такая связь возникает, например, при адсорбции воды, спиртов, эфиров, аминов и др. на адсорбентах, поверхность которых покрыта гидроксильными группами (например, на силикагеле с гидратированной поверхностью). В этих случаях образуются молекулярные комплексы с водородной связью при одновременном сохранении неспецифического дисперсионного и индукционного взаимодействия.

Специфические взаимодействия проявляются также при адсорбции и других молекул, имеющих π -электронные связи, а также на поверхностях, несущих гидроксильные группы или катионы. При адсорбции молекул, обладающих электрон-донорными или электрон-акцепторными центрами на апротонных кислотных центрах или полупроводниках соответствующих типов, часто возникает *донорно-акцепторное взаимодействие*. При этом обычно образуются непрочные комплексы со сравнительно небольшой энергией связи. Образование высокопрочных комплексов уже относят к явной хемосорбции, хотя в общем случае сильная специфическая “физадсорбция” постепенно переходит в слабую “хемосорбцию”.

2.3. Основные типы адсорбатов и адсорбентов

Адсорбаты можно условно разделить на 4 основных группы: **A, B, C и D**.

К группе A относятся молекулы со сферически симметричными электронными оболочками. Это атомы благородных газов и насыщенные углеводороды, атомы углерода в которых имеют только σ -связи. В отсутствии химических реакций такие молекулы взаимодействуют друг с другом или любым адсорбентом только за счет неспецифического взаимодействия (дисперсионного с возможным вкладом индукционного).

К группе B отнесены полярные молекулы, имеющие фрагменты с неподелёнными парами электронов или π -связями. Это, например, молекулы азота, ненасыщенные и ароматические углеводороды, а также молекулы, обладающие свободными электронными парами, которые имеют, например, атомы кислорода в эфирах или кетонах, атомы азота в третичных аминах, пиридине и нитрилах.

К группе C отнесены молекулы, на периферии которых сосредоточен положительный заряд, а избыток электронной плотности рассредоточен на соседних связях. К этой группе относятся, например, металлоорганические соединения типа LiCH_3 . Молекулы этой группы взаимодействуют с молекулами группы

А неспецифически, а с молекулами групп **С** и **В** – специфически. Вследствие высокой химической активности таких молекул их межмолекулярные нехимические взаимодействия пока мало изучены.

К группе D отнесены молекулы, в которых электронная плотность сконцентрирована на одних группах и понижена на других. Сюда относятся, например, спирты, вода, первичные и вторичные амины. Взаимодействие таких молекул с молекулами группы **А** остается неспецифическим, а с молекулами групп **В**, **С** и **Д**, наряду с неспецифическим, обычно включает и значительную долю специфического взаимодействия (образование водородной связи, донорно-акцепторного или связанного с комплексообразованием).

Адсорбенты можно классифицировать по тому же принципу, рассматривая их как большие молекулы-партнеры в межмолекулярном взаимодействии. Специфическое взаимодействие при этом связано с химией и геометрией поверхности адсорбента. Здесь условно выделено три основных класса адсорбентов – *неспецифические адсорбенты типа I и специфические типов II и III*.

Адсорбенты I типа – неспецифические неполярные адсорбенты, на поверхности которых нет ионов или других групп, способных к специфическому взаимодействию. К этому классу отнесены многие полимеры, кристаллы благородных газов, а также чистый нитрид бора. Адсорбция на таких адсорбентах, не осложненная химическим взаимодействием, обычно мало зависит от локализации электронной плотности в молекулах адсорбатов всех четырех типов, взаимодействие, как правило, является неспецифическим.

Адсорбенты II типа – специфические адсорбенты с локализованными на их поверхности положительными зарядами или другими электронно-акцепторными центрами. Это, например, соли, в которых положительный заряд сосредоточен в выдвинутых на поверхность катионах с малыми радиусами, а отрицательный распределен в больших комплексных анионах (например, BaSO_4 , цеолиты и другие алюмосиликаты). К этому же типу отнесены адсорбенты, на поверхности которых расположены функциональные группы протонных кислот (например, гидроксильная поверхность кремнеземов), а также адсорбенты с апротонными поверхностными кислотными центрами. В отсутствии химических реакций молекулы группы **А** адсорбируются на таких поверхностях неспецифически, а групп **В** и **Д** – специфически (адсорбция молекул группы **С** мало исследована). Ярким примером адсорбентов типа **II** являются цеолиты, где отрицательный заряд распределен по многочисленным анионам кислорода, а положительный – на обменных катионах малого размера. Здесь определяющее значение имеет число и заряд катионов, а также их доступность для адсорбата. Отметим, что перевод в H-форму существенно снижает неоднородность электростатического поля, в том числе из-за ограниченной доступности протонов. Однако при этом на поверхности возникают различные кислотные центры.

Адсорбенты III типа – специфические адсорбенты, имеющие отрицательные заряды на поверхности. К таким адсорбентам можно отнести грани кристаллов, образованные анионами, поверхность полимеров с выступающими

нитрильными, карбонильными, эпокси- и другими группами с отрицательными зарядами, а также базисные грани галогенидов двухвалентных металлов типа NiCl_2 , CoCl_2 , поверхность которых образована отрицательно заряженными анионами.

2.4. Основные промышленные адсорбенты и их свойства

Основными промышленными адсорбентами являются пористые тела, обладающие большим объемом микропор. Свойства адсорбентов определяются природой материала, из которого они изготовлены, и пористой внутренней структурой.

В промышленных адсорбентах основное количество поглощенного вещества сорбируется на стенках микропор ($r < 10^{-9}$ м). Роль переходных пор ($10^{-9} < r < 10^{-7}$ м) и макропор ($r > 10^{-7}$ м) в основном сводится к транспортированию адсорбируемого вещества к микропорам.

Адсорбенты характеризуются своей *поглощательной*, или *адсорбционной способностью*, определяемой максимально возможной концентрацией адсорбтива в единице массы или объема адсорбента. Величина поглощательной способности зависит от типа адсорбента, его пористой структуры, природы поглощаемого вещества его концентрации, температуры, а для газов и паров – от их парциального давления. Максимально возможную при данных условиях поглощательную способность адсорбента условно называют *равновесной активностью*.

По химическому составу все адсорбенты можно разделить на *углеродные* и *неуглеродные*. К *углеродным адсорбентам* относятся *активные* (активированные) угли, углеродные волокнистые материалы. *Неуглеродные адсорбенты* включают в себя силикагели, активный оксид алюминия, алюмогели, цеолиты и глинистые породы.

Активные угли, состоящие из множества беспорядочно расположенных микрокристаллов графита, обычно используют для поглощения органических веществ в процессах очистки и разделения жидкостей и газов (паров). Эти адсорбенты получают сухой перегонкой ряда углеродсодержащих веществ (древесины, каменного угля, костей животных, косточек плодов и др.) с целью удаления летучих. После этого уголь активируют, например прокаливают его при температуре $850-900^{\circ}\text{C}$, что приводит к освобождению пор от смолистых веществ и образованию новых микропор. Активацию проводят также экстрагированием смол из пор органическими растворителями и окислением кислородом воздуха. Более однородная структура углей получается при их активации химическими методами: путем их обработки горячими растворами солей (например, сульфатами, нитратами и др.) или минеральными кислотами (серной, азотной и др.).

Удельная поверхность активных углей очень высока и составляет $6 \cdot 10^5 - 17 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, а их насыпная плотность $200-900 \text{ кг/м}^3$. Активные угли применяют в виде частиц неправильной формы размером 1–7 мм, цилиндров диаметром 2–3 мм и высотой 4–6 мм и порошка с размером частиц менее 0,15 мм. Последний вид активных углей применяют для разделения растворов.

К основным недостаткам активных углей относятся их горючесть и невысокая механическая прочность.

Силикагель – обезвоженный гель кремниевой кислоты – используют для адсорбции полярных соединений. Его применяют в процессах осушки газов и жидкостей, при разделении органических веществ в газовой фазе и в хроматографии. Силикагель получают обработкой раствора силиката натрия (жидкое стекло) серной кислотой (иногда хлороводородной) или растворами солей, имеющих кислую реакцию. Образовавшийся гель промывают водой и сушат до конечной влажности 5–7%, так как при такой влажности силикагель обладает наибольшей адсорбционной способностью. Удельная поверхность силикагеля составляет $4 \cdot 10^5 - 7,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, насыпная плотность – $400-800 \text{ кг/м}^3$. Размер частиц неправильной формы изменяется в довольно широком интервале – от 0,2 до 7 мм, а гранулированных (сферической или овальной формы) – от 2 до 7 мм.

К достоинствам силикагелей относятся их негорючесть и большая механическая прочность, чем у активных углей. Недостатком силикагелей по сравнению с активными углями является, помимо их более низкой удельной поверхности, резкое снижение поглотительной способности по отношению к парам органических веществ в присутствии влаги.

По сорбционным свойствам к силикагелю близко примыкают **алюмогели**, получаемые термической обработкой гидроксида алюминия при температурах $600-1000^\circ\text{C}$. Поры полученного сорбента (92% Al_2O_3) имеют диаметр 1–3 нм, удельную поверхность $2 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$; насыпная плотность такого сорбента 1600 кг/м^3 . Аллюмогели используют для осушки газов, очистки водных растворов и минеральных масел, применяют в качестве катализаторов и их носителей.

Цеолиты представляют собой природные или синтетические минералы, которые являются водными алюмосиликатами, содержащими оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Эти адсорбенты отличаются регулярной структурой пор, размеры которых соизмеримы с размерами поглощаемых молекул. Особенность цеолитов состоит в том, что адсорбционные поверхности соединены между собой окнами определенного диаметра, через которые могут проникать только молекулы меньшего размера. На этом основано разделение смесей с разными по размеру молекулами, что послужило причиной называть цеолиты *молекулярными ситами*.

Для разделения газовых смесей применяют цеолиты в виде шариков или гранул размером от 1 до 5 мм, а для разделения жидких смесей – в виде мелкозернистого порошка.

Особенно широко цеолиты используют для глубокой осушки газов и жидкостей, в процессах очистки и разделения смесей веществ с близкой молекулярной массой, а также в качестве катализаторов и их носителей.

Для очистки жидкостей от различных примесей в качестве адсорбентов применяют **природные глинистые породы**. Эти глины для их активации обрабатывают серной или хлороводородной кислотами и получают адсорбент с удельной поверхностью пор порядка $(1,0 \div 1,5) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Адсорбенты характеризуются еще статической и динамической активностью. Под **статической активностью** понимают количество вещества, поглощенного единицей массы или объема адсорбента от начала адсорбции до установления равновесия. Этот вид активности определяют в статических условиях, т.е. без движения смеси газов или раствора. При движении смеси сквозь слой адсорбента через определенный промежуток времени адсорбент перестает полностью поглощать извлекаемый компонент, и происходит «проскок» этого компонента с последующим увеличением концентрации компонента в уходящей из слоя смеси вплоть до наступления равновесия. Количество вещества, поглощенного единицей массы или объема адсорбента до начала проскока, называют **динамической активностью** адсорбента. Динамическая активность всегда меньше статической, поэтому количество адсорбента определяют по его динамической активности.

2.5. Изотерма адсорбции

Равновесная концентрация X^* (кг/кг чистого адсорбента) поглощаемого вещества в адсорбенте может быть представлена в виде функции концентрации c и температуры T :

$$X^* = f(c, T) \quad (2.5)$$

или в виде функции парциального давления p и температуры T в случае адсорбции газов:

$$X^* = f_1(p, T), \quad (2.6)$$

где c – концентрация адсорбтива в объемной фазе $\text{кг}/\text{м}^3$; p – парциальное давление адсорбтива в объемной фазе, $\text{Н}/\text{м}^2$.

Зависимость $X^* = \varphi(c)$ или $X^* = \psi(p)$ при постоянной температуре называется **изотермой адсорбции**.

Вид изотермы адсорбции зависит от многих факторов: удельной площади поверхности адсорбента, объема пор, структуры адсорбента, свойств поглощаемого вещества, а также от температуры процесса. На рис. 2.1 изображены пять основных типов изотерм адсорбции.

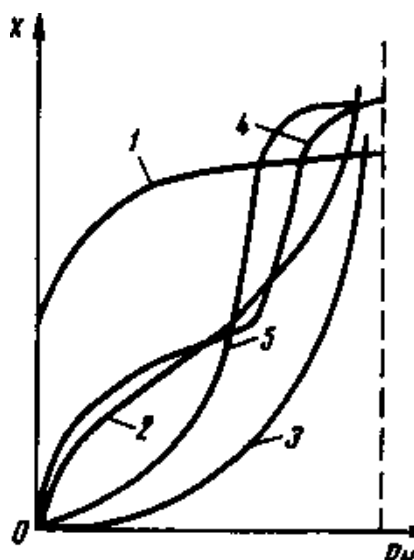


Рис. 2.1. Основные типы изотерм

Тип 1 характерен для микропористых адсорбентов. Начальные выпуклые участки изотерм типов 2 и 4 также связаны с микропорами. Дальнейшую форму изотерм определяют полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация. Вогнутые участки на изотермах 3 и 5 характерны для систем адсорбент—адсорбтив, когда силы взаимодействия молекул адсорбтива с адсорбентом меньше сил межмолекулярного взаимодействия для молекул адсорбтива. Эти изотермы встречаются сравнительно редко.

Установлено, что при адсорбции из паровой или жидкой фазы нескольких веществ адсорбируются все вещества, однако равновесная концентрация каждого будет ниже, чем при адсорбции индивидуального вещества.

Существуют различные теории адсорбции, каждая из которых удовлетворительно описывает экспериментальные данные в определенных условиях.

Наиболее плодотворной для описания равновесия адсорбционных процессов оказалась теория объемного заполнения пор, явившаяся развитием потенциальной теории адсорбции.

Под адсорбционным потенциалом A понимают работу, совершаемую адсорбционными силами при переносе одного моля адсорбтива из равновесной газовой фазы давлением p на поверхность адсорбционной пленки, давление над которой принимается равным давлению насыщенного пара адсорбтива p_s при рассматриваемой температуре T .

Адсорбционный потенциал выражается соотношением

$$A = RT \ln (p_s/p). \quad (2.7)$$

В процессе адсорбции объем микропор V_n заполняется адсорбатом, объем которого может быть вычислен через величину равновесной адсорбции:

$$V_n = (X^*/M)V_{жс}, \quad (2.8)$$

где M – молекулярная масса адсорбата;

$V_{\text{ж}}$ – молярный объем адсорбата.

Установлено, что для разных веществ, адсорбирующихся на одном адсорбенте, отношение адсорбционных потенциалов при одинаковых значениях V_n постоянно и равно *коэффициенту аффинности* β_a , представляющему собой отношение молярных объемов в жидком состоянии или парах, данного и стандартного вещества, значение которого находят в справочнике.

Для ряда микропористых адсорбентов распределение различных заполненных участков адсорбционных объемов имеет вид распределения Гаусса

$$V_n = V_0 \exp (-A/E)^2, \quad (2.9)$$

где V_0 – общий объем микропор;

E – параметр функции распределения.

При совместном решении уравнений (2.5)–(2.7) с учетом коэффициента аффинности получено уравнение, описывающее изотермы адсорбции для микропористых адсорбентов с однородной пористой структурой:

$$X^* = V_0 / V_{\text{ж}} \exp [-B(T/\beta_a)^2 (\ln p_s/p)^2], \quad (2.10)$$

где $B = (2,303R/E)^2$ – константа, характеризующая размер пор адсорбента.

Адсорбция сопровождается уменьшением давления пара поглощаемого вещества в исходной смеси и выделением теплоты. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье количество адсорбированного вещества возрастает с понижением температуры и повышением давления. Таким образом, понижение давления и повышение температуры способствуют обратному процессу — десорбции.

Количество выделяющейся при адсорбции теплоты (в кДж/кмоль) определяется экспериментально. При отсутствии опытных данных оно может быть вычислено по уравнению

$$r = \frac{19,17 p_2 / p_1}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (2.11)$$

где p и p_2 — равновесные давления поглощаемого вещества над адсорбентом, соответствующие абсолютным температурам T_1 и T_2 .

Наряду с соотношениями, основанными на теории объемного заполнения пор, для описания адсорбционного равновесия используют ряд других уравнений, среди которых наиболее известно уравнение Ленгмюра:

$$X^* = X_0 k p / (1 + k p), \quad (2.12)$$

где X_0 – предельная величина адсорбции (количество компонента, адсорбированного при полном мономолекулярном покрытии поверхности адсорбента);

k – константа, зависящая от температуры.

Для описания равновесных соотношений (особенно при адсорбции газов или паров) используется также уравнение Фрейндлиха:

$$\lg X^* = \lg k + n \lg p, \quad (2.13)$$

где k и n – величины, приводимые в справочной литературе.

Брунауэр, Эммет и Теллер обосновали теорию полимолекулярной адсорбции и предложили уравнение БЭТ:

$$\frac{p}{V(p^* - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p^*}, \quad (2.14)$$

где V — объем вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента, м³/г;

V_m — объем вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента, когда вся поверхность покрыта монослоем, м³/г;

p^* — давление насыщения при заданной температуре;

p — давление;

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_0}{RT}\right),$$

E_1 — теплота адсорбции в первом слое, кДж;

E_0 — теплота конденсации, Дж.

2.6. Материальный баланс адсорбции

В промышленности наиболее распространены адсорберы с неподвижными, а также с псевдоожиженными и плотно движущимися слоями адсорбента. В аппаратах с неподвижным слоем адсорбента поток сплошной фазы, содержащей адсорбтив, периодически проходит через зернистый слой адсорбента.

При составлении материального баланса для данного случая вначале упростим задачу: допустим, что сплошная фаза движется в режиме идеального вытеснения в изотермических условиях.

Рассмотрим элемент слоя (рис. 2.2), имеющий площадь поперечного сечения S и высоту dx . В этом слое с порозностью ε (в долях) объем по сплошной фазе составляет $\varepsilon S dx$ и по дисперсной фазе $(1 - \varepsilon) S dx$; концентрации в сплошной фазе c (в кг/м³) и дисперсной среде c_r (в кг/м³) адсорбента будут приниматься средними по этим объемам.

Конвективный поток адсорбтива в элемент объема $S dx$ составит $-w(\partial c / \partial x) S dx$. Молекулярный поток адсорбтива (за счет молекулярной диффузии) будет равен $D(\partial^2 c / \partial x^2) \varepsilon S dx$. Сумма конвективного и молекулярного потоков будет равна скорости изменения массы переходящего компонента в данном объеме:

$$(\partial c / \partial \tau) \varepsilon S dx + (\partial c_r / \partial \tau) (1 - \varepsilon) S dx = -w (\partial c / \partial x) S dx + D (\partial^2 c / \partial x^2) \varepsilon S dx.$$

После преобразования получим

$$(\partial c / \partial \tau) \varepsilon + (\partial c_T / \partial \tau)(1 - \varepsilon) + w(\partial c / \partial x) = \varepsilon D(\partial^2 c / \partial x^2). \quad (2.15)$$

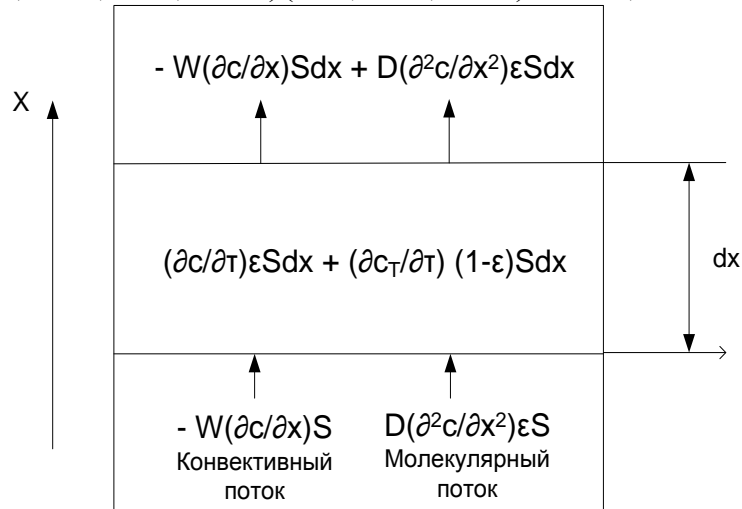


Рис. 2.2. К составлению материального баланса адсорбции

Полученное уравнение материального баланса элемента слоя справедливо лишь при постоянстве скорости в любой точке слоя, поскольку было принято, что движение сплошной фазы подчиняется модели идеального вытеснения. В реальных адсорбционных аппаратах скорость сплошной фазы по разным причинам может быть различной по высоте адсорбера, тем не менее для упрощения математического описания распределения концентраций в элементе слоя адсорбента скорость в любой точке считают постоянной, а все отклонения, возникающие в уравнении материального баланса в результате этого допущения, компенсируются введением дополнительной величины к коэффициенту молекулярной диффузии. В результате в правую часть выведенного уравнения материального баланса вместо коэффициента молекулярной диффузии D подставляют коэффициент продольного перемешивания D_L :

$$(\partial c / \partial \tau) \varepsilon + (\partial c_T / \partial \tau)(1 - \varepsilon) + w(\partial c / \partial x) = \varepsilon D_L(\partial^2 c / \partial x^2). \quad (2.16)$$

2.7. Статика и кинетика адсорбции

Процессы адсорбции не отличаются по механизму от других процессов массопередачи в системе с твердой фазой.

Процесс диффузий поглощаемого вещества в адсорбенте в общем случае описывается критериальным уравнением для систем с твердой фазой

$$\frac{x - x_p}{x_n - x_{p,n}} = f(Bi_D, Fo_D; \frac{z}{\delta}). \quad (2.17)$$

Рассмотрим случай, когда в стационарный слой адсорбента непрерывно подается поток с начальной концентрацией поглощаемого вещества y . Будем

считать, что поток через слой адсорбента движется без перемешивания в режиме идеального вытеснения.

Через некоторый промежуток времени на начальном, или, как принято говорить, на фронтальном, участке слоя адсорбента вследствие его насыщения адсорбция адсорбтива практически прекращается и сорбирующиеся вещества «проскакивают» через этот «отработанный» слой без изменения концентрации, а зона адсорбции перемещается в последующие слои за фронтальным участком. Распределение адсорбтива по высоте слоя происходит плавно с образованием фронта адсорбции. Изменение фронта адсорбции показано на рис. 2.3, на котором приведены кривые распределения относительной концентрации адсорбтива по высоте h слоя адсорбента в моменты времени $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_n$, причем $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \dots < \tau_n$, где τ_n – время от начала процесса.

По истечении некоторого промежутка времени профиль фронта адсорбции не изменяется. Продолжительность работы слоя адсорбента до насыщения его фронтального участка адсорбтивом называется периодом формирования фронта адсорбции. Зона адсорбции перемещается во времени по всему слою адсорбента, при этом плавно изменяется концентрация адсорбтива в слое. Происходит перемещение фронта адсорбции с некоторой постоянной скоростью. В момент, соответствующий началу «проскока» адсорбтива, заканчивается адсорбционное, или защитное, действие слоя адсорбента.

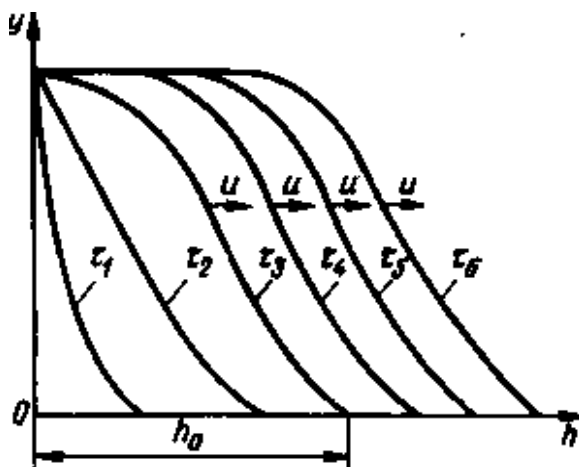


Рис. 2.3. Схема изменения фронта адсорбции

Средняя концентрация адсорбтива в слое адсорбента в момент «проскока» называется динамической активностью слоя адсорбента. Эта концентрация, представляющая собой емкость адсорбента в динамических условиях, часто характеризуется временем от начала адсорбции до момента «проскока» адсорбируемого вещества.

Модель фронтальной (послойной) отработки слоя адсорбента была предложена И. А. Шиловым при изучении работы противогазов.

Участок слоя адсорбента h_0 (рис. 2.3), на котором происходит изменение концентрации поглощаемого вещества от начальной до концентрации, соответствующей началу «проскока», называется работающим слоем, а соответствующий

щий промежуток времени — временем защитного действия. И. А. Шиловым было получено уравнение для описания перемещения фронта адсорбции с постоянной скоростью u .

Время защитного действия или адсорбции

$$\tau = kh - \tau_0 = h/u - \tau_0, \quad (2.18)$$

где $k = 1/u$ — коэффициент защитного действия слоя;

τ_0 — потеря времени защитного действия слоя.

Величины в уравнении (2.18) определяются на основании экспериментальных данных, которые изображаются в виде графика (рис. 2.4). Тангенс угла наклона прямолинейной части кривой равен коэффициенту защитного действия слоя ($\operatorname{tg} \alpha = k$), а отрезок, отсекаемый на продолжении оси ординат, соответствует потере времени защитного действия (τ_0).

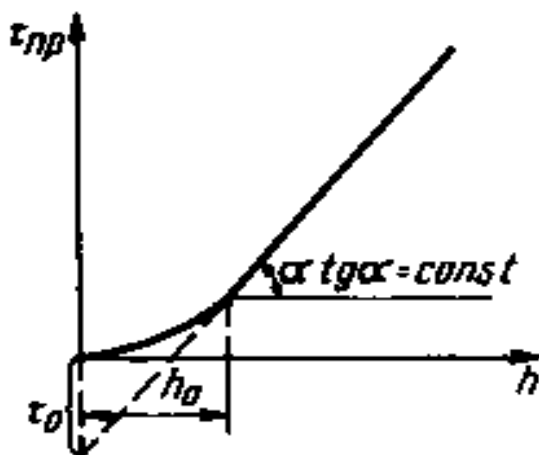


Рис. 2.4. Зависимость продолжительности защитного действия от высоты слоя адсорбента

Для расчета скорости перемещения фронта адсорбции предложено уравнение

$$u = v_0 \frac{y_n}{\varepsilon y_n + x_{p.n.}}, \quad (2.19)$$

где v_0 — фиктивная скорость потока, равная $v'\varepsilon$

(здесь v' — скорость потока в каналах между частицами адсорбента; ε — порозность слоя адсорбента);

$x_{p.n.}$ — концентрация адсорбтива в слое адсорбента, равновесная с объемной концентрацией y_n адсорбтива в потоке.

Высота слоя адсорбента h_0 из основного уравнения массопередачи

$$h_0 = \frac{um_y}{K_y v}, \quad (2.20)$$

где m_y — общее число единиц переноса по газовой или жидкой фазе;

$$m_y = 0,9 y_n / \Delta y_{cp};$$

K_v — объемный коэффициент массопередачи.

Объемный коэффициент массопередачи определяется по известному уравнению

$$K_{yV} = \frac{1}{1/\beta_{yV} + m/\beta_{xV}}, \quad (2.21)$$

где β_{yV} и β_{xV} — объемные коэффициенты массоотдачи в парогазовой (жидкой) и твердой фазах;

m — средний тангенс угла наклона линии равновесия.

Процесс адсорбции может протекать в зависимости от формы изотерм адсорбции, природы и геометрических характеристик адсорбента и слоя, концентрации адсорбтива, скорости парогазовой или жидкой смеси и других параметров процесса во внешнедиффузионной или внутридиффузионной области.

Для разграничения адсорбции, протекающей во внешнедиффузионной и внутридиффузионной областях, используют диффузионный критерий Био. При больших значениях критерия Био скорость процесса определяется скоростью массопроводности внутри зерна адсорбента. При малых значениях — скорость адсорбции зависит от скорости массоотдачи в газовой или жидкой фазе.

2.8. Адсорберы и схемы адсорбционных установок

Адсорберы по организации процесса делятся на аппараты периодического и непрерывного действия.

Адсорберы периодического действия бывают с неподвижным и псевдоожиженным слоем адсорбента. Для очистки растворов в спиртовом и водочном производствах применяют также емкостные адсорберы с механическим перемешиванием.

Вертикальный цилиндрический адсорбер (рис. 2.5) — наиболее распространенная конструкция адсорберов периодического действия. Слой гранулированного адсорбента загружается через верхние люки на колосниковую решетку. Выгрузка адсорбента происходит через нижние люки. Такие адсорберы используют для адсорбционной очистки парогазовых смесей и жидких растворов. Для подачи исходных смесей и острого пара адсорбер снабжен соответствующими штуцерами. Исходная жидкая смесь, как правило, подается снизу вверх через кольцевую трубу. Парогазовая смесь может поступать и сверху вниз. В этом случае при десорбции острый пар подается через кольцевую трубу.

Процесс в представленном адсорбере проходит в четыре стадии: адсорбция, десорбция, сушка, охлаждение адсорбента.

После отработки адсорбента возникает задача регенерации слоя поглотителя. Десорбция адсорбированного вещества из адсорбента является необходимой стадией технологического процесса, которая решает две задачи: извлечение вещества и регенерацию адсорбента.

Основной метод десорбции — вытеснение из адсорбента поглощенных компонентов с помощью веществ (например, насыщенного водяного пара), обладающих лучшей адсорбционной способностью. Для увеличения скорости десорбции процесс часто проводят при повышенных температурах.

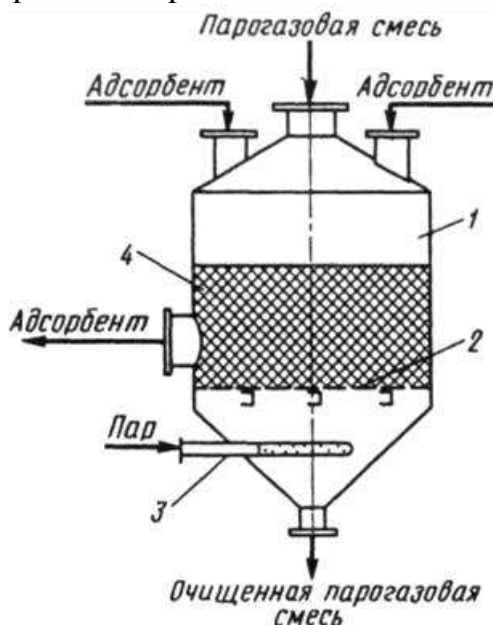


Рис. 2.5. Адсорбер с неподвижным слоем адсорбента:

1 – корпус; 2 – колосниковая решетка; 3 – кольцевая труба; 4 – адсорбент

Вертикальный адсорбер с неподвижным кольцевым слоем адсорбента (рис. 2.6) предназначен для поглощения компонентов из парогазовой смеси.

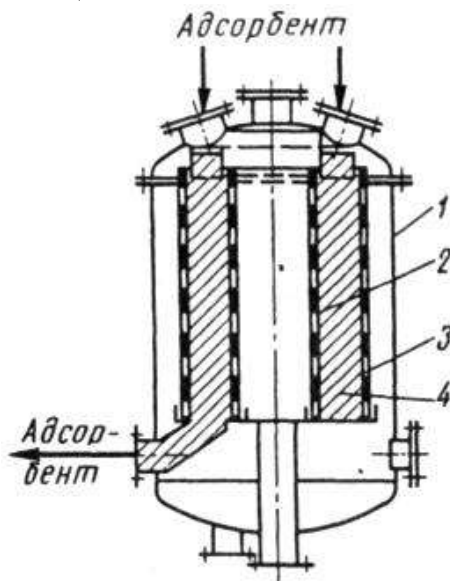


Рис. 2.6. Адсорбер с кольцевым слоем адсорбента:

1 – корпус; 2,3 – внутренняя и внешняя цилиндрические решётки; 4 – адсорбент

Адсорбер представляет собой вертикальный корпус, внутри которого между перфорированными сетками расположен слой адсорбента. На стадии адсорбции парогазовая смесь подается в нижнюю часть адсорбера и распределяется по кольцевому сечению адсорбента. Пройдя через слой адсорбента, очищенная парогазовая смесь выходит через центральный патрубок. На стадии десорбции водяной пар подается в адсорбер через центральный патрубок. Смесь паров десорбированного компонента и воды удаляется через нижний боковой штуцер. Для сушки адсорбента подается горячий воздух, а для охлаждения — холодный. После охлаждения адсорбента цикл работы повторяется. Загрузка адсорбента происходит через верхние люки, а выгрузка — через нижнюю течку.

Адсорбер с псевдоожиженным слоем (рис. 2.7) заполнен мелкозернистым адсорбентом. Исходная смесь подается снизу под распределительную решетку при скорости, превышающей скорость псевдоожижения частиц адсорбента. При этом слой расширяется и переходит в подвижное состояние. Проведение адсорбции в псевдоожиженном слое значительно интенсифицирует процесс массообмена и сокращает продолжительность процесса.

Адсорберы реакторного типа с механическим и пневматическим перемешиванием используются для очистки спиртоводочных растворов. Адсорбер представляет собой цилиндрический корпус с эллиптическим днищем. Внутри корпуса вращается лопастная мешалка. Раствор заливается в адсорбер через верхний патрубок, адсорбент загружается через верхний люк. Суспензия сливается из аппарата через нижний патрубок и поступает на фильтр, где разделяется.

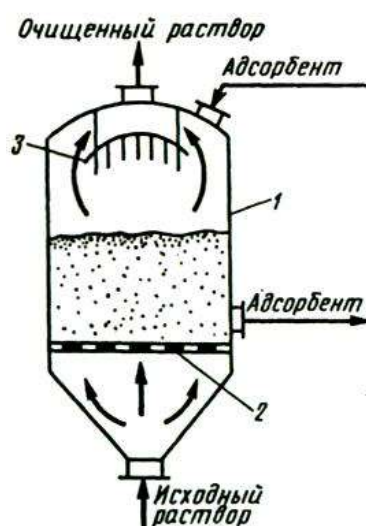


Рис. 2.7. Адсорбер с псевдоожиженным слоем:
1 – корпус; 2 – распределительная решетка; 3 – сепаратор

Активный уголь направляется на регенерацию в десорбер. Адсорбционные установки с адсорберами периодического действия состоят из нескольких аппаратов, работающих попеременно. Часть адсорберов работает в стадии адсорбции, в то время как в других происходит регенерация адсорбента.

Адсорберы непрерывного действия бывают с движущимся плотным или псевдоожиженным слоем адсорбента.

Адсорберы с движущимся слоем зернистого адсорбента представляют собой полые колонны с перегородками и переливными патрубками и аппараты с транспортирующими приспособлениями. На рис. 2.8 показан многосекционный колонный адсорбер для очистки парогазовых смесей, состоящий из холодильника, подогревателя и распределительных тарелок.

В первой секции адсорбент охлаждается после регенерации. Эта секция выполнена в виде кожухотрубчатого теплообменника. Охлаждающая жидкость подается в межтрубное пространство теплообменника, а адсорбент проходит по трубам.

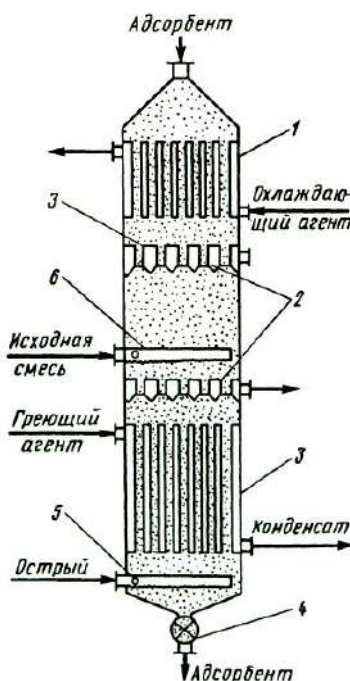


Рис. 2.8. Адсорбер с движущимся слоем:

- 1 – холодильник; 2 – распределительные тарелки; 3 – подогреватели;
4 – шлюзовой затвор; 5 – распределитель острого пара;
6 – распределитель исходной смеси

Вторая секция представляет собой собственно адсорбер, в котором адсорбент взаимодействует с исходной парогазовой смесью. Из первой секции во вторую адсорбент перетекает через патрубки и распределительные тарелки, обеспечивающие равномерное распределение адсорбента по сечению колонны и служащие затворами, разграничивающими первую и вторую секции. Далее адсорбент поступает в десорбционную секцию, представляющую собой кожухотрубчатый теплообменник, в которой нагревается и взаимодействует с десорбирующим агентом — острым водяным паром. Регенерированный адсорбент удаляется из адсорбера через шлюзовой затвор.

Адсорберы с псевдоожиженным тонкозернистым адсорбентом бывают одноступенчатыми и многоступенчатыми.

Одноступенчатый адсорбер с псевдоожиженным слоем показан на рис. 2.9. Он представляет собой цилиндрический вертикальный корпус, внутри которого смонтированы газораспределительная решетка и пылеулавливающее устройство типа циклона. Адсорбент загружается в аппарат сверху через трубу и выводится через трубу снизу. Исходная парогазовая смесь вводится в адсорбер при скорости, превышающей скорость начала псевдоожижения, под газораспределительную решетку через нижний патрубок, а выводится через верхний патрубок, пройдя предварительно пылеулавливающее устройство.

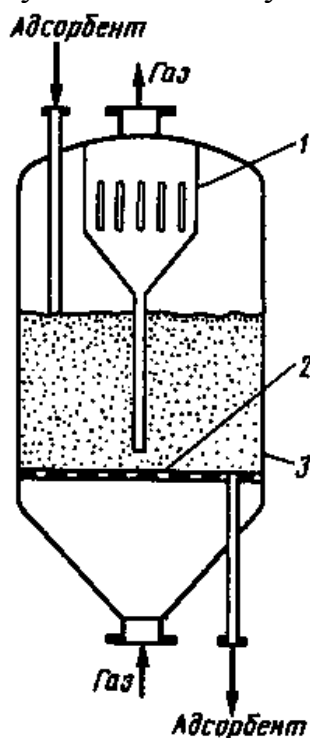


Рис. 2.9. Одноступенчатый адсорбер непрерывного действия с псевдоожиженным слоем:

- 1 – пылеулавливающее устройство; 2 – газораспределительная решетка;
3 – корпус

Многоступенчатый тарельчатый адсорбер с псевдоожиженным слоем показан на рис. 2.10. Он представляет собой колонну, в которой расположены газораспределительные решетки с переливными патрубками, служащими одновременно затворами для газового потока. Адсорбент поступает в верхнюю часть адсорбера и перетекает с верхней тарелки на нижнюю. С нижней тарелки адсорбент через шлюзовой затвор выгружается из адсорбера. Исходная парогазовая смесь поступает в адсорбер снизу и удаляется через верхний патрубок.

Многоступенчатый адсорбер отличается от одноступенчатого тем, что работает по схеме, близкой к аппаратам идеального вытеснения, что позволяет проводить процесс адсорбции в противотоке.

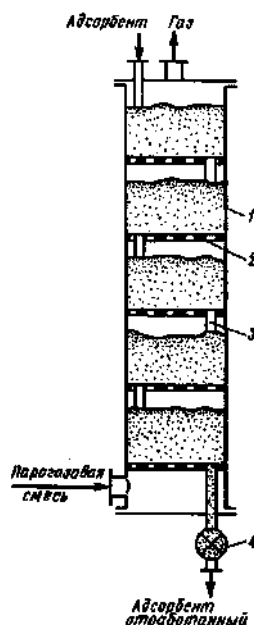


Рис. 2.10. Многоступенчатый адсорбер с псевдоожиженным слоем:
1 – корпус; 2 – газораспределительная решетка; 3 – переливной патрубок;
4 – шлюзовой затвор

Применяют установки с адсорбцией с псевдоожиженным слоем и десорбцией в движущемся слое адсорбента.

Адсорбционная установка для очистки паровоздушной смеси от паров органических веществ приведена на рис. 2.11.

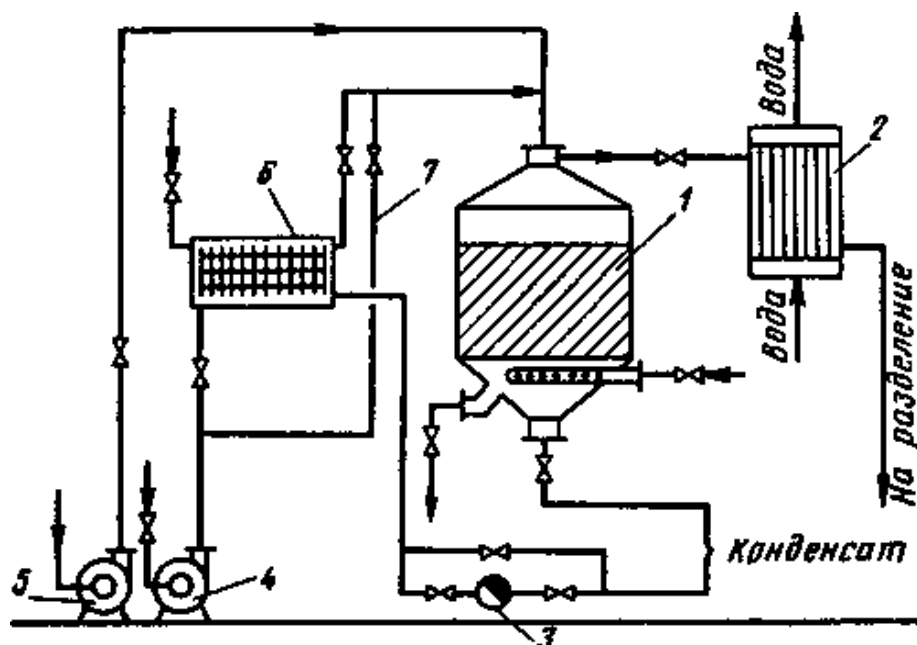


Рис. 2.11. Адсорбционная установка для очистки паровоздушной смеси:
1 – адсорбер; 2 – холодильник; 3 – конденсатоотводчик; 4, 5 – вентиляторы;
6 – теплообменник; 7 – обводная линия

Основные аппараты установки — адсорберы, работающие поочередно (на схеме показан один адсорбер). При этом в одних адсорберах происходит адсорбция, в других — десорбция. Паровоздушная смесь перед поступлением в адсорбер проходит фильтр, в котором очищается от пыли. С целью взрывобезопасности установки после фильтра устанавливают огнепреградитель и предохранительную мембрану, разрывающуюся при повышении давления сверх допустимого. Парогазовая смесь подается в адсорбер вентилятором и проходит слой адсорбента сверху вниз.

При десорбции в нижнюю часть адсорбера подается острый пар. Выходящие из адсорбера пары конденсируются, а конденсат направляется на разделение на сепараторах или ректификацией. Для сушки адсорбента в адсорбер подается воздух, который нагревается в теплообменнике. Для охлаждения адсорбента холодный воздух подается вентилятором 4 по обводной трубе.

При наличии в установке нескольких адсорберов установка работает непрерывно.

2.9. Десорбция

Десорбция идет более полно и с большей скоростью при повышенной температуре и пониженном давлении.

При выпуклой изотерме адсорбции основное количество вещества десорбируется на начальной стадии процесса, затем скорость десорбции резко падает, что согласуется с уравнением ($U = w/(\epsilon + \rho_{\text{нас}} \partial X / \partial c)$), где U — скорость перемещения по слою точки, имеющей концентрацию c , в соответствии с которым точки с наибольшей концентрацией в газе [$c^*(X_n)$] имеют наибольшую скорость, а точки с меньшей концентрацией запаздывают, в результате чего за основной частью выходящего вещества будет находиться «хвост» с постепенно уменьшающейся концентрацией (рис 2.12, а). В случае вогнутой изотермы десорбируемое вещество выходит более компактно, что также объясняется влиянием вида изотермы на скорость движения концентрационных точек (рис. 2.12, б)

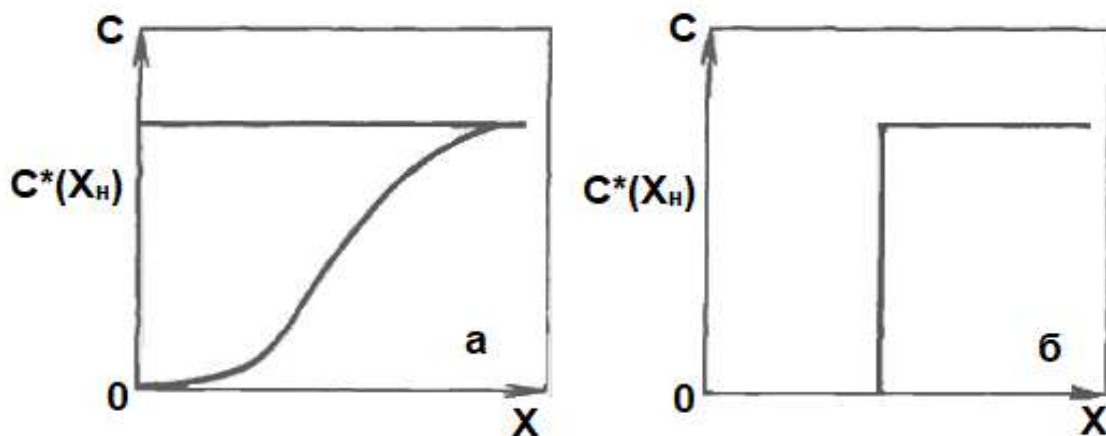


Рис. 2.12. Профили концентраций в потоке при десорбции для выпуклой (а) и вогнутой (б) изотерм

Методы регенерации адсорбентов можно подразделить на низкотемпературную термическую регенерацию, высокотемпературную термическую, химическую, вытеснительную и регенерацию понижением давления. Низкотемпературную термическую регенерацию адсорбентов проводят их обработкой перегретым или насыщенным острым водяным паром либо газами при температуре 100–400 °С.

Часть водяного пара, подаваемого на десорбцию, идет на нагрев адсорбента и аппарата, на компенсацию теплоты адсорбции и отрицательной теплоты смачивания. Другая, несконденсировавшаяся часть пара уносит десорбированное вещество из аппарата. С помощью водяного пара обычно регенерируют активный уголь. Силикагели, алюмогели и цеолиты регенерируют продувкой при повышенной температуре.

Выбор температуры регенерации определяется энергией связи адсорбат - адсорбент, необходимой полнотой десорбции, термической стойкостью адсорбента и временем регенерации. Чем выше энергия связи между молекулами адсорбата и адсорбента и полнее требуется десорбция, тем более высокой должна быть температура регенерации.

В случае если низкотемпературная регенерация не позволяет достаточно полно удалить поглощенное вещество, что характерно, например, для отработанных активных углей после водоочистки, прибегают к высокотемпературной термической регенерации, которая заключается в обработке адсорбента различными газами, например CO_2 , при высокой температуре ($t > 400$ °С). В процессе высокотемпературной регенерации адсорбент разлагается, а продукты его деструкции удаляются. В жестких условиях высокотемпературной регенерации частично меняется также и структура адсорбента.

Химическую регенерацию проводят обработкой адсорбента жидкими или газообразными реагентами при умеренных температурах ($t < 100$ °С). В качестве реагентов используют кислоты, щелочи, различные окислители.

При вытеснительной десорбции адсорбент обрабатывают растворителем, который, лучше адсорбируясь, чем поглощенное вещество, вытесняет его и вымывает.

Процессы десорбции, подобно процессам адсорбции, проводят в неподвижном, кипящем или плотно движущемся слое. Расчет процесса десорбции проводят с целью определения времени десорбции (в случае периодического процесса) и расхода десорбирующего агента.

2.10. Ионный обмен

Частным случаем хемосорбции является ионный обмен между твердым ионообменным сорбентом (ионитом) и раствором электролита. Кинетика, а также аппаратное оформление ионообменных процессов близки к адсорбционным.

Ионообменные процессы широко применяют для водоподготовки: умягчения и обессоливания воды, очистки растворов, разделения смеси веществ и т. д. В сахарной промышленности иониты используют для очистки соков и сиропов. С помощью ионитов представляется возможным удалить из сахарных растворов почти все несахаристые вещества. В виноделии иониты используют для удаления ионов железа и кальция, улучшения качества вин, в молочной промышленности — для очистки молока от ионов кальция и других металлов, в жировом производстве — для очистки растительного масла. Ионообменные процессы способны по технико-экономическим показателям конкурировать с процессами экстракции, ректификации и др.

Ионообменные процессы отличаются от адсорбционных тем, что происходит обмен ионами между ионитами и раствором. При этом ионы из растворов перемещаются к поверхности ионита, а ионы с поверхности ионита переходят в раствор.

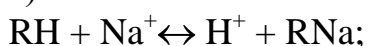
Ионный обмен широко применяют в ряде производств неорганических и органических веществ, в катализе, при получении лекарственных препаратов, в медицине, энергетике (глубокая очистка воды перед подачей ее в котлы), в электронике, при очистке сточных вод, в радиохимии. Один из серьезных недостатков ионного обмена необходимость довольно частой регенерации ионитов с последующей их промывкой, что связано с дополнительным расходом реагентов (обычно кислот и щелочей) и образованием значительного объема сточных вод.

В промышленности используют как природные ионообменные сорбенты (цеолиты, бентонитовые глины, фосфаты титана, циркония и др.), так и синтетические, среди которых преобладают ионообменные полимеры. Синтетические сорбенты – иониты – представляют собой полимерную матрицу с трехмерной структурой макромолекул, имеющую ионогенные группы. В растворе иониты образуют неподвижные макромолекулярные ионы и подвижные ионы противоположного знака. В настоящее время преобладающее значение в технике приобрели иониты на основе синтетических смол.

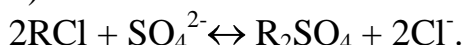
В соответствии с типом подвижного иона иониты делятся на *катиониты* – поликислоты, способные обмениваться с раствором катионами, и *аниониты* – полиоснования, обменивающиеся с раствором анионами.

Ионный обмен можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию и представить в виде примера следующими уравнениями:

а) катионный обмен:



б) анионный обмен:



Промежуточное положение между катионитами и анионитами занимают *амфолиты*, которые включают кислотные и основные ионогенные группы, выступая (в зависимости от условий проведения процесса) в роли катионита или анионита.

В соответствии со степенью ионизации в растворе катиониты делятся на сильнокислотные (КУ) и слабокислотные (КБ); аниониты подразделяют на высокоосновные (АВ) и низкоосновные (АН).

По степени пористости синтетические иониты можно подразделить на гелевые и макропористые. Макропористые иониты обладают гораздо более развитой пористой структурой, чем гелевые, что значительно ускоряет транспорт вещества внутри гранулы.

При контакте ионообменных смол с растворами электролитов подвижные противоионы замещаются на эквивалентное количество ионов раствора электролита. В зависимости от противоиона, которым насыщена ионообменная смола, различают Н-форму, Na-форму, Са-форму и т. п. для катионитов и соответственно ОН-форму, С1-форму и т.п. для анионитов. Отметим, что активные группы находятся во всем объеме ионитов. Трехмерная структура ионита представляет собой как бы губку, в порах которой при набухании находятся растворитель и противоионы. Для обмена ионы раствора должны продиффундировать в матрицу и обменяться с ее противоионами.

Кинетические свойства ионообменных смол и их обменная емкость зависят также от строения матрицы. В зависимости от сшивки углеводородных цепей меняется набухаемость ионита. Увеличивая степень сшивки, можно добиться такого размера элементарной ячейки матрицы, когда диффузия ионов внутрь ионита будет невозможна из-за их размеров. В этом случае ионный обмен возможен только на поверхности частицы ионита. Матрица ионита вместе с фиксированными ионами в растворах представляет собой твердый нерастворимый полином, заряд которого компенсируется зарядами противоионов противоположного знака.

У катионитов фиксированные ионы заряжены отрицательно, у анионитов – положительно.

Сильнокислотные катиониты способны к обмену ионов в щелочной, нейтральной, кислой средах.

Слабокислотные катиониты способны к обмену катионов только при $\text{pH} \geq 7$.

Сильноосновные аниониты способны к обмену в широком диапазоне pH.

Слабоосновные аниониты способны к обмену анионов только при $\text{pH} < 7$.

Некоторые иониты содержат одновременно сильно- и слабодиссоциирующие активные группы.

Ионообменные смолы обладают большой емкостью, химической стойкостью и механической прочностью. Изменяя состав активных групп и матрицы, можно получить ионообменные смолы самых различных свойств.

Соотношения для описания равновесных свойств ионитов, характеризующих ионообменный процесс, получают методами термодинамики. При этом выделяют общие для всех ионитов признаки:

- ✓ система ионит — раствор является двухфазной гетерогенной системой;
- ✓ фаза ионита содержит один или несколько фиксированных ионов, несущих положительный или отрицательный заряд (заряды);

- ✓ ионы не могут пересекать границу раздела ионит — раствор;
- ✓ фаза ионита содержит противоионы, которые могут пересекать границу раздела ионит — раствор;
- ✓ в фазе ионита могут находиться и другие виды частиц, присутствующие в равновесном растворе, например молекулы растворителя.

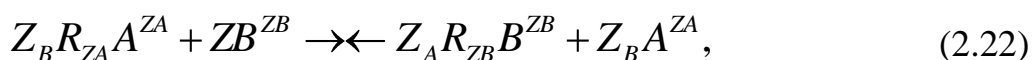
Условие устойчивого равновесия гетерогенной двухфазной системы ионит — раствор при $p, T = \text{const}$ выражается уравнением

$$dG + d\bar{G} = 0,$$

где G и \bar{G} — энергии Гиббса раствора и ионита, выражаются через химические потенциалы веществ, присутствующих в фазах ионита и раствора.

Равновесие в системе ионит — раствор характеризуется коэффициентом равновесия. Величина коэффициента равновесия зависит от внешних факторов: концентрации равновесного раствора, температуры и давления.

Процесс ионного обмена в общем случае описывается простым уравнением химической реакции двойного обмена



где $Z_i (i=A, B)$ — заряд обменивающегося иона i -го компонента.

В действительности этот процесс является сложным, многостадийным процессом, протекающим в гетерогенной системе твердое тело — жидкость.

Рассмотрим равновесие при ионном обмене. Изотерма равновесия позволяет судить о равновесной обменной емкости ионита и его избирательности. Равновесные соотношения при ионном обмене, как и при адсорбции, описываются уравнениями Лэнгмюра или Фрейндлиха. Изотермой равновесия пользуются для определения движущей силы процесса. На равновесие оказывает влияние природа поглощаемых ионов и ионита, температура, pH раствора электролита.

Ионообменный процесс состоит последовательно из следующих стадий: диффузии сорбируемого иона через пограничный слой поверхности ионита; диффузии иона внутри ионита; химической реакции обмена ионов в частице ионита; диффузии десорбированного иона в ионите; диффузии десорбированного иона через пограничный слой жидкости в ядро жидкой фазы.

Представленная схема позволяет выделить лимитирующую стадию ионообменного процесса и значительно упростить его математическое описание.

В общем случае кинетика ионного обмена описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \pi} = \text{div} \left[k_i \left(1 + \frac{d \ln y_i}{d \ln C_i} \right) \left(\text{grad} C_i + \frac{Z_i C_i F}{RT} \text{grad} \phi \right) \right]; \quad (2.23)$$

$$\text{div}(\text{grad} \phi) = -4\pi \rho_{эл} / \epsilon_{вл}, \quad (2.24)$$

где C_i — текущая концентрация i -го компонента в данной фазе в шкале молярностей;

τ — время;

k_i — коэффициент диффузии (массопроводности) компонента в данной фазе;

y_i — коэффициент активности;

Z_i — заряд обменивающегося иона;

F — постоянная Фарадея;

ϕ — электростатический потенциал;

$\rho_{\text{эл}}$ — плотность электрических зарядов;

$\epsilon_{\text{эл}}$ — диэлектрическая постоянная среды.

2.11. Ионообменные аппараты. Устройство и принцип действия

Наибольшее распространение в промышленности получили ионообменные аппараты периодического действия с неподвижным слоем ионита. На рис. 2.13 показан цилиндрический аппарат, внутри которого на опорной решетке расположен стационарный слой мелкозернистого ионита. Для равномерного распределения раствора, воды и регенерирующего раствора по поперечному слою ионита в аппарате имеются распределительные устройства.

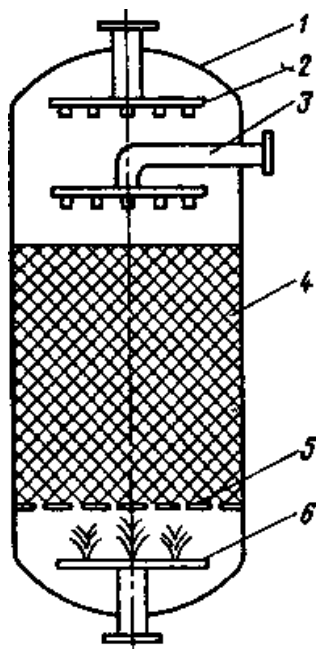


Рис. 2.13. Ионообменник со стационарным слоем ионита:

1 — корпус; 2, 3, 6 — распределительные устройства; 4 — слой ионита;
5 — опорная решётка

Работа ионообменников, как и адсорберов, складывается из нескольких стадий: собственно ионообмена, промывки слоя ионита от механических примесей, регенерации ионита специальным раствором и промывки от регенерирующего раствора. На стадии ионообмена исходный раствор подается сверху через распределительное устройство и удаляется из аппарата снизу. Промывка ионита производится подготовленной водой противотоком. Вода подается под давлением снизу через распределительное устройство, а удаляется сверху. Регенерирующий раствор поступает в аппарат через распределительное устройство 3 и выводится через устройство 6. Для регенерации ионитов используются растворы солей, кислот и щелочей.

После регенерации иониты промываются от регенерирующего раствора обессоленной водой. После промывки цикл работы повторяется.

Технологическая схема установки для очистки сахарных сиропов (рис. 2.14) состоит из двух вертикальных ионообменных аппаратов, установленных последовательно, в которые загружен анионит АВ-16Г. Высота слоя анионита составляет 2,5 м.

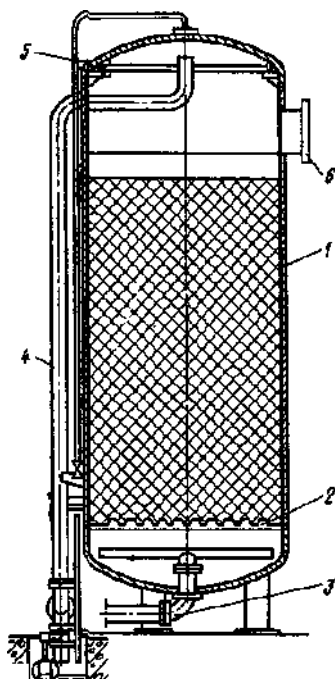


Рис. 2.14. Ионообменный аппарат для очистки сахарных сиропов:
1 – корпус; 2 – туннельный колпачок; 3 – труба для отвода промывной жидкости; 4 – труба для подачи регенерирующих растворов; 5 – радиальная труба;
6 – люк

Работа ионообменных аппаратов состоит из последовательных операций: фильтрования сиропа сверху вниз через слой ионита (рабочий цикл); вытеснения сиропа из слоя ионита конденсатом по окончании цикла фильтрования (высолаживание); интенсивной промывки (взрыхления) ионита в аппарате потоком воды снизу вверх; регенерации ионита путем прохождения через ионит сверху

вниз регенерирующих растворов (NaOH , NH_4OH); промывки ионита водой сверху вниз с целью вытеснения остатков регенерирующих растворов.

Общий расход ионитов для обесцвечивания рафинадных и продуктовых сиропов составляет 0,015% к массе рафинада.

Ионообменные установки непрерывного действия представляют собой ряд ионообменных колонн, работающих последовательно. Работа колонн организована таким образом, что ионообменная очистка раствора происходит непрерывно в периодически работающих колоннах. Если в одной колонне происходит ионообменная очистка, то в других — промывка и регенерация ионитов. Непрерывная работа установки достигается программным переключением колонн с одной стадии на другую.

Работа ионообменных установок может быть интенсифицирована применением движущегося или псевдооживленного слоя ионита, что способствует увеличению активной поверхности ионита и, следовательно, скорости процесса. Непрерывные ионообменные процессы проводятся в тарельчатых аппаратах. В таких ионообменниках исходный раствор движется снизу вверх со скоростью, превышающей скорость начала псевдооживления. Псевдооживленный ионит перетекает по переливным патрубкам с вышележащих тарелок на нижележащие и с последней тарелки направляется на промывку и регенерацию в другие аппараты.

3. КАТАЛИЗ

3.1. Гомогенный и гетерогенный катализ

Катализом называют изменение скорости или возбуждение химической реакции при воздействии веществ – катализаторов, которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов. Катализатор не находится в стехиометрическом отношении с продуктами и, как правило, регенерируется после каждого цикла превращений реагентов в продукты.

Различают **положительный катализ**, когда катализатор ускоряет реакцию, и **отрицательный**, когда катализатор замедляет реакцию. В большинстве случаев под термином «катализ» понимают положительный катализ. Отрицательные катализаторы называют также ингибиторами. Явление ускорения реакции при воздействии продукта реакции или одного из промежуточных веществ называют **автокатализом**.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе (в большинстве случаев жидкой), катализ называют **гомогенным**. В этом случае катализатор равномерно распределен по реакционному объему в атомно- или молекулярно-дисперсном состоянии. К процессам гомогенного катализа относят многочисленные реакции гидратации, гидролиза, сульфирования, галогенирования, этерификации, конденсации и другие, ускоряемые кислотами или основаниями в жидкой фазе.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, между которыми имеется граница раздела, катализ называют **гетерогенным**. Наиболее распространен случай, когда твердый катализатор ускоряет реакцию между газами или реакцию в растворе. Гетерогенно-каталитические процессы в промышленности используются шире, чем гомогенно-каталитические. К ним относят важнейшие промышленные реакции синтеза и окисления аммиака, глубокого и парциального окисления органических соединений, дегидрирования алканов в олефины и олефинов в диены, гидрирования жиров, крекинга и риформинга нефти, а также многие другие.

Промежуточное положение занимает **микрөгетерогенный катализ** коллоидными или полимерными частицами. К этому классу относят биохимические процессы в живых организмах, катализируемые органическими белковыми биокатализаторами – ферментами (энзимами).

3.2. Теоретические модели гетерогенного катализа

1. Теория активных центров (Тейлор)



Поверхность катализатора неоднородна, активные центры рассматриваются как дефекты поверхности твердого тела.

Согласно теории Тейлора, активными центрами катализатора являются поверхностные атомы кристаллической решетки, по каким-либо причинам находящиеся выше среднего уровня, – кристаллические пики. Они обладают свободными валентностями и поэтому могут образовать реакционноспособное промежуточное соединение.

2. Мультиплетная теория (Баландин)

Предполагает, что в образовании поверхностного соединения (мультиплетного комплекса) участвуют группы активных атомов поверхности мультиплеты (дуплеты, триплеты, квадруплеты, секстеты и т.д.), обладающие определенными геометрическими и энергетическими свойствами. Рассматривается принцип геометрического и энергетического подобия.

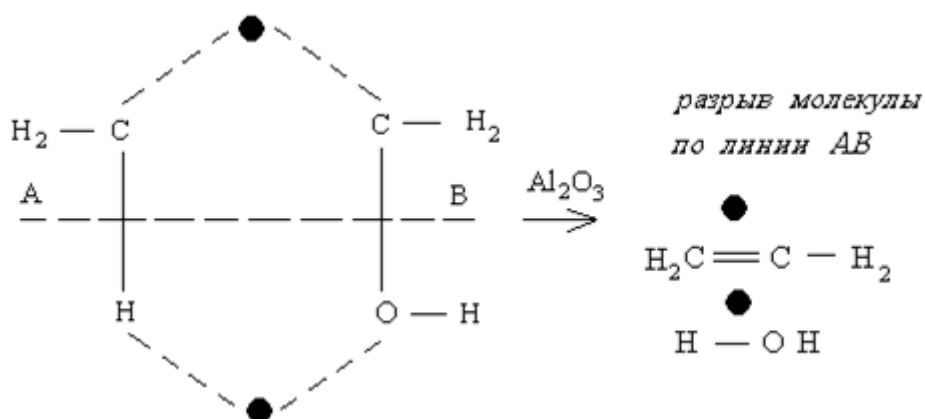
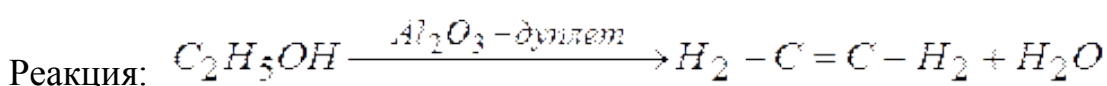
В ней впервые рассматривается строение активного центра гетерогенного катализа.

Основные положения

1) активные центры катализатора представляют собой совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположенных на поверхности в геометрическом соответствии со строением молекул реагирующего вещества (принцип геометрического или структурного соответствия);

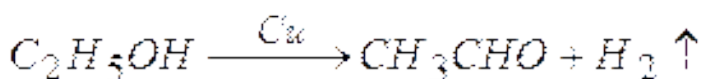
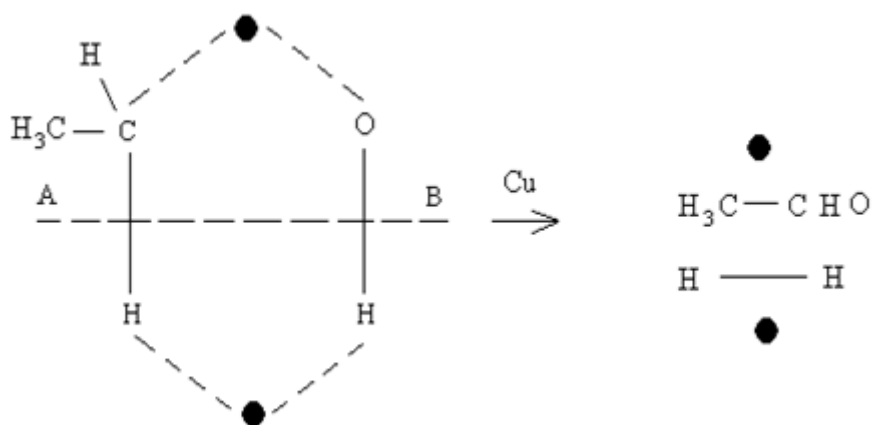
2) при адсорбции на активном центре образуются мультиплетные комплексы, в результате чего происходит перераспределение связей и удаляются продукты реакции.

Необходимо соответствие между длиной химической связи в реагирующей молекуле и расстоянием между атомами в мультиплете.



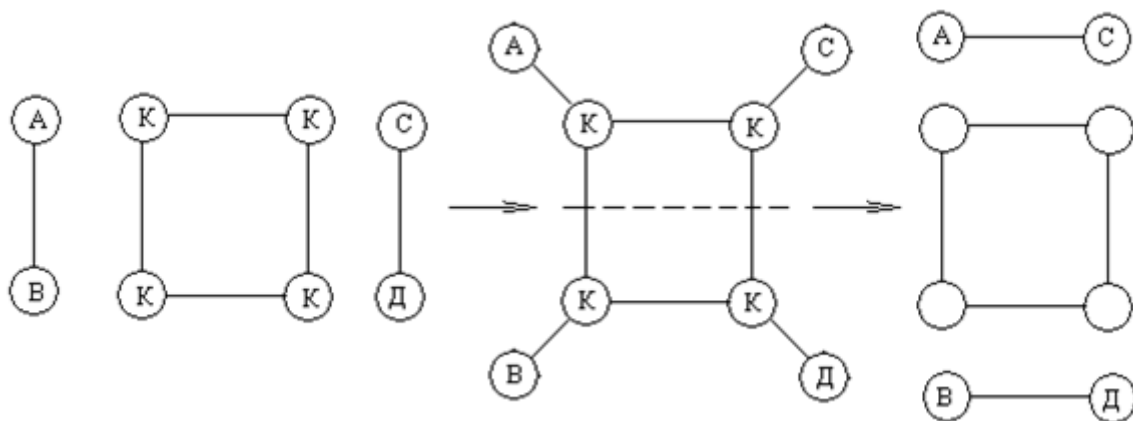
Этилен

На медном катализаторе другие расстояния между центрами и другие свойства, молекула этанола сорбируется иначе.



Мультиплетная теория справедлива в основном для реакций с участием сложных молекул, неприменима к *окислительно-восстановительным* реакциям с участием простых молекул.

Схема реакции $AB + CD \rightarrow AC + BD$ с участием квадруплета:



3. Теория активных ансамблей (Кобозев)

В теории активных ансамблей активный центр рассматривается как докристаллическое образование из нескольких атомов, n-атомный «ансамбль», закрепленный на поверхности носителя адсорбционными силами. Неустойчивые к ассоциации атомы активной фазы катализатора Кобозев предложил стабилизировать на поверхности адсорбента, т. е. получать на каталитически не активном носителе слой металла в атомарно-дисперсном, а не в кристаллическом состоянии. Такие катализаторы были названы адсорбционными.

Физико-химические и каталитические свойства докристаллических систем представляют интерес, так как они относятся к системам, переходным от молекулярного к кристаллическому состоянию, являются своеобразным переходом от гомогенного и ферментативного к гетерогенному катализу. Для получения такого типа катализаторов необходимо использовать очень разбавленные растворы солей металлов и вести их приготовление в мягких условиях сушки и восстановления. Всякая реальная поверхность носителя характеризуется блоч-

ным, мозаичным строением, в результате чего на поверхности возможно возникновение изолированных областей миграции, отделенных друг от друга энергетическими или геометрическими барьерами.

Это могут быть как реальные ячейки, например грани элементарных кристаллов, так и области носителя, прилегающие к центрам адсорбции с повышенным адсорбционным потенциалом, характерные для энергетически неоднородной поверхности. Трещины и другие нарушения поверхности, дефекты кристаллов, нарушение стехиометрического состава также могут служить причиной возникновения областей миграции. Для образования активных центров в виде скопления n -атомов важно, что при формировании слоя металла поверхность носителя допускает свободную миграцию частиц только на ограниченных площадях — областях миграции. Эти поверхностные нарушения являются препятствием для свободного движения атомов катализатора по носителю, образуя потенциальные ямы, где должны скапливаться нанесенные атомы, попавшие в одну миграционную ячейку.

Таким образом, поверхность носителя представляет собой совокупность замкнутых областей миграции. Размер областей миграции, особенно на пористых носителях, значительно превышает радиус действия молекулярных сил (в десятки раз). Поэтому вполне допустимо, что попадания отдельных атомов катализатора в одну и ту же область миграции являются независимыми событиями, распределение активной фазы по поверхности носителя подчиняется закону случайности. Если активная фаза достаточно равномерно наносится на поверхность носителя, то количество атомов, сосредоточенных в данной области миграции, будет изменяться с изменением степени заполнения.

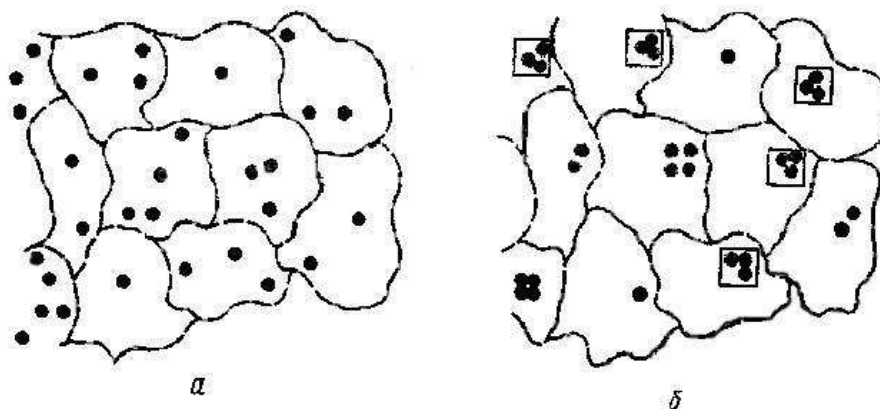


Рис. 3.1. Распределение атомов катализатора по областям миграции (а) и их ассоциация в ансамбли внутри областей миграции (б)
(в квадраты заключены активные ансамбли Me_3)

Поэтому на поверхности будут области миграции, содержащие различные количества атомов активной фазы (рис. 3.1, а). Атомы активной фазы, попавшие в одну область миграции, в результате поверхностного движения внутри миграционной ячейки и относительно высокой энергии связи $\text{Me} - \text{Me}$ ассоциируются в один n -атомный ансамбль (рис. 3.1, б). Носителем каталитической активности — активными центрами каталитического процесса — для каждой

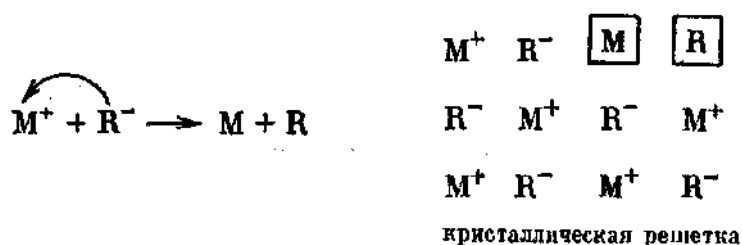
данной реакции являются ансамбли, состоящие из определенного числа атомов. Кобозев пришел к выводу, что количество атомов, необходимое для создания активного ансамбля, зависит от механизма процесса и от типа превращаемой связи. Теория активных ансамблей может быть сведена к трем основным положениям:

1. Носителем каталитической активности служит атомная (докристаллическая) фаза катализатора; поверхность носителя выполняет, как правило, роль инертной подложки.
2. Для каждого процесса активным центром является группировка (ансамбль) из определенного числа n атомов катализатора.
3. Атомы катализатора, попавшие по закону случайности в одну область миграции, скатываются в потенциальную яму и ассоциируют там в n -атомный ансамбль.

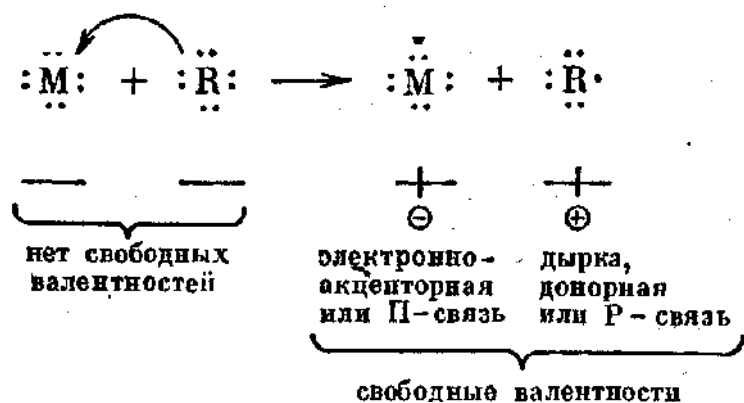
4. Электронная теория катализа

Основывается на квантомеханической зонной теории твердого тела.

Рассмотрим ионный кристалл полупроводника MR , состоящий из однозарядных катионов M^+ и анионов R^- . Электропроводность такого кристалла связана с тем, что часть электронов, обладающая повышенной энергией, делокализуется и может свободно перемещаться по кристаллу. В свете элементарных химических представлений это значит, что электрон переходит от аниона к катиону с образованием в двух соседних узлах кристаллической решетки двух нейтральных атомов:



У ионов M^+ и R^- (например, Na^+ и Cl^-) имеются замкнутые восьмизлектронные оболочки и отсутствуют свободные неспаренные (валентные) электроны. У электроположительного атома имеется валентный электрон — свободная положительная валентность (n -связь). У электроотрицательного атома отсутствует один электрон в восьмизлектронной оболочке, что равнозначно появлению эффективного положительного заряда (дырка) или отрицательной свободной валентности (p -связь). Для катализа имеет значение появление таких свободных валентностей на поверхности твердого тела:



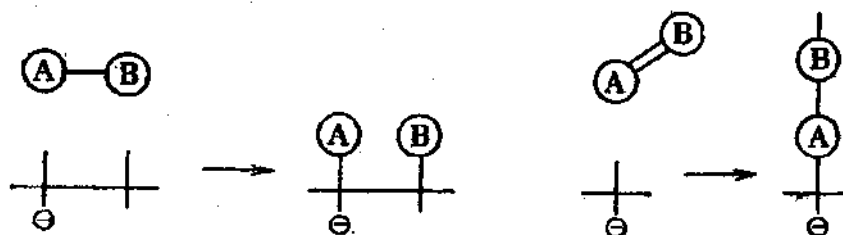
Горизонтальные отрезки на схеме изображают поверхность катализатора. Электрон может перемещаться по катионной подрешетке (электронная проводимость); дырка — по анионной подрешетке (дырочная проводимость).

В настоящее время эти элементарные представления получили уточнение в зонной теории твердого тела. В твердом теле электронные энергетические уровни атома расщепляются в энергетические полосы. При этом в полупроводниках между энергетической полосой валентных электронов атомов твердого тела (валентная зона) и энергетической полосой возбужденных электронов (зона проводимости) имеется некоторый промежуток (запрещенная зона), в котором (в случае идеального кристалла без примесей) нет энергетических уровней электронов. Чтобы перейти из валентной зоны в зону проводимости, электрону нужно иметь некоторую минимальную избыточную энергию активации, равную ширине запрещенной полосы. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости соответствует перескоку электрона с аниона на катион и его перемещению по катионной подрешетке (электронная, или n-проводимость). После перехода электрона в зону проводимости в валентной зоне остается дырка, которая соответствует аниону, лишенному электрона, и перемещению этой дырки по анионной подрешетке (дырочная, или p-проводимость).

Электронная теория катализа допускает существование разных видов связи хемосорбированных частиц из газа на поверхности полупроводника: слабой одноэлектронной связи и двух видов прочной двухэлектронной связи — акцепторной и донорной, которые в свою очередь могут иметь ковалентный или ионный характер в зависимости от природы адсорбируемой частицы.

Свободные валентности (электроны и дырки) могут перемещаться (блуждать) по кристаллу. Поэтому прочная связь может переходить в слабую, а слабая в прочную. В зависимости от характера полупроводника (n- или p-полупроводник) на нем будет протекать адсорбция преимущественно на прочной акцепторной или прочной донорной связи и соответственно будет меняться избирательность (селективность) полупроводникового катализатора. Если адсорбируются молекулы, то при адсорбции их в форме прочной связи в них обычно рвутся связи между атомами, молекула превращается в радикал и это способствует осуществлению катализа. Например, при адсорбции двухатомной молекулы АВ с одинарной связью на прочной связи происходит диссоциация молекулы на адсорбированные атомы А и В. При адсорбции молекулы с двой-

ной связью рвется одна связь и образуется радикал. Эти процессы можно представить на схеме



В электронной теории катализа преимущественно рассматриваются реакции, протекающие с промежуточным образованием атомов и радикалов (радикальные механизмы реакций).

3.3. Кинетика гетерогенного катализа

Все гетерогенно-каталитические реакции состоят из отдельных химических и физических элементарных стадий. Поскольку в процессе реакции исходные вещества должны достичь активных центров катализатора, а образующиеся продукты – выйти за пределы катализатора, то, помимо собственно *химической реакции*, необходимыми стадиями каталитического процесса являются процессы *диффузии*, *адсорбции* и *десорбции*.

Рассмотрим простейший случай газофазной реакции, протекающей на пористом катализаторе. Процесс включает в себя следующие стадии (рис. 3.2):

1. Диффузия исходных веществ через приповерхностный слой к поверхности катализатора.
2. Диффузия исходных веществ в поры катализатора.
3. Адсорбция реагентов на внутренней поверхности катализатора.
4. Химическая реакция на поверхности катализатора.
5. Десорбция продуктов с поверхности катализатора.
6. Диффузия продуктов из пор катализатора.
7. Диффузия продуктов через приповерхностный слой в газовую фазу.

Поскольку одно из центральных мест в гетерогенно-каталитических реакциях занимает хемосорбция на поверхности катализатора, то сама химическая реакция (стадия 4) не может рассматриваться отдельно от стадий 3 и 5. Эти три стадии определяют *микрокинетику* реакции. В случае когда на скорость процесса в целом значительное влияние оказывают стадии массопереноса (1,2,6,7), то говорят о *макрокинетике*.

Измеряемая скорость реакции, называемая *эффективной* (или *наблюдаемой*), определяется скоростью *наиболее медленной – лимитирующей*, стадией процесса.

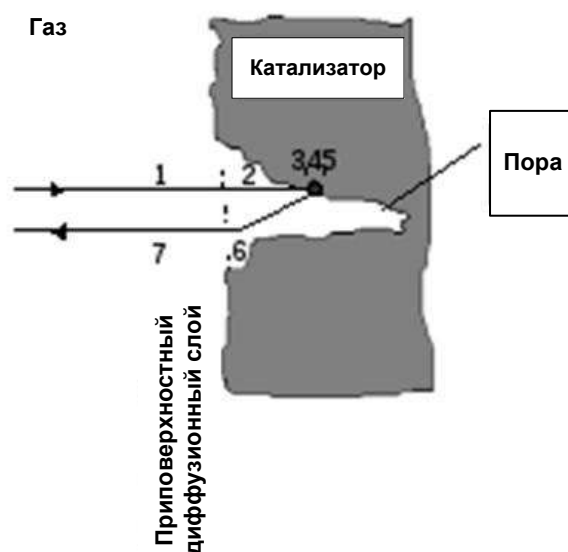


Рис. 3.2. Элементарные стадии гетерогенно-каталитической газофазной реакции

Эффективная скорость реакции ($r_{эф}$) зависит от множества факторов: природа реагентов, плотность катализатора, пористая структура катализатора, скорость прохождения молекул сквозь поверхностный диффузный слой и т.д.

В зависимости от соотношения скоростей химических и *транспортных* (определяемых массопереносом) стадий можно выделить несколько частных случаев распределения концентраций реагентов по глубине проникновения в поры катализатора (рис. 3.3).

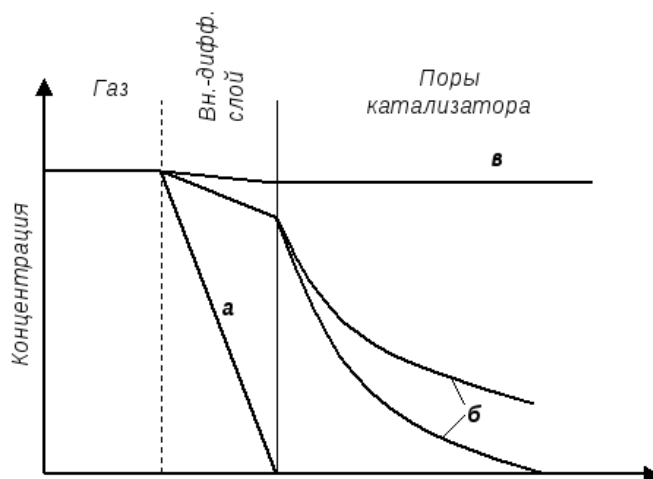


Рис. 3.3. Распределение концентраций реагентов по глубине проникновения в поры катализатора: а – внешняя диффузионная область, б – внутренняя диффузионная область, в – кинетическая область

Соответственно различают три области (режима) протекания процесса (буквы соответствуют кривым изменения концентраций на рис. 3.3):

а) процесс протекает во *внешне-диффузионной области*, если лимитирующей стадией является внешняя диффузия (стадии 1 и 7, рис. 3.2), т.е. скорость этой стадии значительно медленнее скорости химической реакции и внутрипоровой диффузии;

б) процесс протекает во *внутри-диффузионной области*, когда лимитирующей стадией является диффузия в порах (стадии 2 и 6, рис. 3.2), т.е. скорость этой стадии значительно медленнее скорости химической реакции и внешней диффузии;

в) процесс протекает в *кинетической области* в том случае, когда лимитирующей стадией является химическая реакция (стадии 3,4,5, рис. 3.2), т.е. все транспортные стадии протекают значительно быстрее химической.

Если процесс лимитируется внешней диффузией (внешне-диффузионная область (рис. 3.3, а), то молекулы реагентов, преодолев приповерхностный диффузионный слой и достигнув наружной поверхности катализатора, практически мгновенно (по сравнению со скоростью внешней диффузии) вступают в химическую реакцию. Поэтому уже на внешней поверхности зерна катализатора концентрация реагентов практически равна нулю. Таким образом, потенциальные возможности катализатора используются в очень низкой степени, так как полезно работает только наружная поверхность катализатора, а каталитические центры внутренней поверхности пор (составляющие основную долю поверхности пористых материалов) остаются не задействованными.

При лимитировании процесса внутренней диффузией (рис. 3.3, б) молекулы реагентов быстро преодолевают приповерхностный диффузионный слой, поэтому концентрация их у поверхности катализатора близка к их концентрации в газовой фазе. Далее реагенты медленно диффундируют в глубь пор, вступая в быструю химическую реакцию. Поэтому концентрация их быстро снижается по глубине поры. В зависимости от соотношения скоростей внутрипоровой диффузии и химической реакции получают профили концентраций различной крутизны. Чем медленнее диффузия, тем менее эффективно используется поверхность катализатора.

При кинетической области протекания процесса (рис. 3.3, в) реагенты быстро диффундируют через внешний слой и по длине пор. Концентрация реагентов практически постоянна по всему объему пор и все каталитические центры поверхности катализатора вовлечены в процесс.

Влияние температуры на скорость гетерогенно-каталитической реакции

Скорости диффузии и скорость химической реакции имеют разный характер зависимости от температуры. Скорость диффузии пропорциональна $\sim T^{1,5}$, а скорость химической реакции подчиняется уравнению Аррениуса

$$k=A \cdot \exp(-E/(R \cdot T)), \quad (3.1)$$

т.е. экспоненциально зависит от температуры и меняется с изменением температуры гораздо сильнее, чем скорость диффузии. Степень зависимости скорости химической реакции от температуры определяется величиной энергии активации (E) в уравнении Аррениуса (3.1). Для химических реакций характерны значения энергии активации в диапазоне 80-100 КДж/моль. Для сравнения, если аппроксимировать зависимость скорости диффузии от температуры уравнением Аррениуса, то наблюдаемые энергии активации диффузионных процессов (E_d) имеют значения в диапазоне 5-20 КДж/моль.

Таким образом, область протекания гетерогенно-каталитической реакции влияет на степень зависимости скорости от температуры (рис. 3.4).

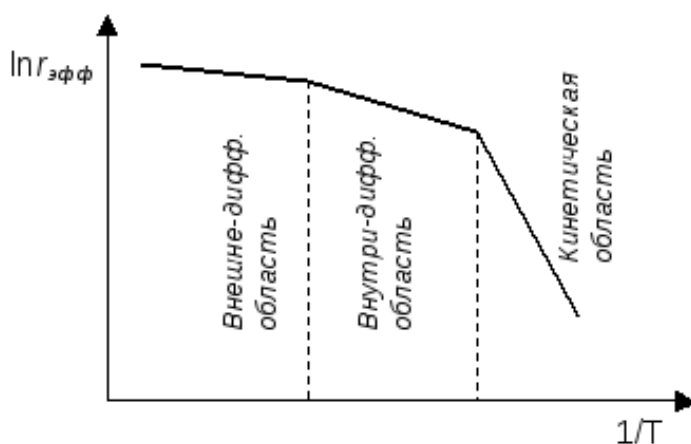


Рис. 3.4. Зависимость эффективной скорости гетерогенно-каталитического процесса от температуры (в координатах линеаризованной формы уравнения Аррениуса) для разных областей протекания

Наиболее сильное влияние температуры на эффективную скорость наблюдается для процессов, протекающих в кинетической области, а наименьшее — для процессов, протекающих во внешне-диффузионной области.

Влияние параметров процесса на область протекания реакции

Как уже отмечалось, наиболее полно поверхность катализатора используется в кинетической области протекания процесса. Существует несколько способов перевода процесса из диффузионной в кинетическую область. Так например, увеличение линейной скорости потока реагентов вдоль внешней поверхности катализатора приводит к снижению внешнедиффузионного сопротивления, увеличению скорости внешней диффузии и выходу процесса из внешнедиффузионной области. Для преодоления внутريدиффузионного сопротивления необходимо уменьшать размер частиц катализатора. Это приводит к увеличению соотношения внешней и внутренней поверхностей зерна катализатора и уменьшению глубины пор. Следствием этого является увеличение скорости внутренней диффузии и выход процесса из внутريدиффузионной области.

Еще один способ связан с влиянием температуры. Поскольку температура наиболее сильно влияет на скорость химических стадий процесса, то уменьшение температуры приводит к увеличению отношения скорости диффузии к скорости химической реакции и переходу процесса из диффузионной области в кинетическую. Соответственно, повышение температуры приводит к обратному эффекту.

Эти приемы имеют большое практическое значение при изучении микрокинетики и механизмов гетерогенно-каталитических реакций, так как такие исследования необходимо проводить именно в кинетической области протекания процесса.

Знание кинетических параметров каталитических реакций имеет не только общенаучное, но и важное практическое значение:

1. Знание порядка реакции по реагентам и продуктам необходимо для получения информации о механизме реакций. Знание точного механизма реакции позволяет выбрать оптимальный реактор.
2. Выбор типа реактора и расчет его размеров, выбор условий проведения процесса (включая форму и размер катализатора) основаны на знании кинетики и термодинамики процесса.
3. Знание температурной зависимости позволяет определять и регулировать область протекания процесса.

3.4. Методы приготовления катализаторов

Подходы к приготовлению дисперсных систем

Из коллоидной химии известно, что синтез всех высокодисперсных систем в принципе может быть осуществлен двумя основными способами: конденсацией или диспергированием.

Под конденсацией понимают образование гетерогенной дисперсной системы из гомогенной в результате ассоциации молекул, атомов или ионов в агрегаты. Методом конденсации дисперсные твердые тела могут быть получены как из жидкой, так и газовой фазы.

Диспергирование – дробление или измельчение макроскопических фаз до микроскопических размеров, достигаемых в некоторых случаях размеров коллоидных частиц. Диспергирование может осуществляться:

- путем механического воздействия на твердое тело,
- в результате фазовых превращений,
- за счет удаления части непористого материала путем химического или термического воздействия на него.

На применении этих двух подходов основаны все известные как традиционные, так и новые методы приготовления катализаторов, интенсивное развитие которых наблюдается в последние 10-15 лет.

Традиционные методы приготовления катализаторов

Приготовление катализатора от начальной стадии подготовки исходных веществ до операции получения товарного продукта определенной формы и размера представляет собой многостадийный процесс. При приготовлении катализаторов оперируют такими понятиями, как этапы, методы (иногда способы) и стадии приготовления.

Процесс приготовления всех катализаторов можно условно разделить на три основных этапа:

Этап 1 – включает в себя выбор по определенным критериям исходного вещества, приготовление растворов и золь для метода осаждения или нанесения; измельчение солей, оксидов, гидроксидов для метода механического смешения и т.д.

Этап 2 – включает получение активного компонента различными методами. Это важнейший этап при приготовлении катализаторов.

Этап 3 – состоит в переработке катализатора в товарный продукт и заключается в придании катализатору определенной формы, размера и механической прочности, для чего используются различные методы формования.

В рамках каждого этапа приготовление может осуществляться в одну или несколько последовательных стадий.

Следует особо подчеркнуть, что последовательность стадий синтеза катализатора не всегда совпадает с нумерацией этапов. Особенно это касается этапа придания катализатору товарной формы. Данная операция осуществляется на той стадии, где это выгодно по физико-химическому состоянию системы.

Несмотря на то, что процесс приготовления катализаторов является многостадийным, его принято разделять на различные методы. Деление на методы приготовления основано по названию ключевой стадии, входящей в данный метод и в значительной степени определяющей основные показатели получаемого катализатора.

По мере углубления знаний о механизмах формирования каталитических систем происходило усовершенствование и усложнение методов приготовления. В результате сегодня в терминологию специалистов по приготовлению вошли такие понятия, как «традиционные» и «новые» методы приготовления катализаторов. К традиционным методам приготовления обычно относят методы, нашедшие широкое применение, в том числе и промышленное, при синтезе катализаторов. В целом традиционные методы получения катализаторов можно разделить на шесть основных групп.

1. Методы осаждения из растворов (или соосаждения для многокомпонентных систем) – включают стадии гелеобразования или получения осадков с последующими стадиями промывки, сушки и термообработки. Методы осаждения из растворов следует рассматривать как частный случай конденсационных методов получения дисперсных материалов в виде порошков и суспензий.

2. Методы нанесения – это методы, основанные на введении в пористый носитель и закреплении на его поверхности исходного вещества – предшест-

венника активного компонента. Данные методы также относятся к числу конденсационных методов. Нанесение может осуществляться как из газовой, так и жидкой среды. Однако последний подход нашел наибольшее практическое применение.

3. Методы, основанные на механическом смешении компонентов, применяются в качестве альтернативы методам соосаждения или нанесения из-за отсутствия или малого количества стоков и вредных выбросов. Основной стадией метода является диспергация и гомогенизация исходных компонентов с последующей сушкой и прокаливанием. Особенностью методов данной группы является наличие менее благоприятных условий для протекания твердофазных реакций по сравнению с методами соосаждения или прокалики гетероатомных комплексных соединений.

4. Методы, базирующиеся на термическом разложении исходных веществ. Стадия термообработки является важнейшей стадией практически во всех методах приготовления. Выделение этой стадии в отдельную группу методов приготовления целесообразно только в том случае, если имеются существенные отличия от аналогичной стадии в методах 1-3. Отличия могут состоять в том, что здесь главную роль играют либо особенности проведения самого метода, приводящие к получению веществ с новыми свойствами, либо особенности используемых исходных веществ. В качестве примера первого варианта можно привести метод импульсного разложения или термохимической активации гиббсита, приводящего к получению высокодисперсного аморфного продукта, обладающего высокой реакционной способностью. Второй вариант реализуется при разложении индивидуальных или сложных солей карбонатов, формиатов, оксалатов, цитратов и др., как правило, приводящее к получению высокодисперсных оксидов.

5. В отдельную группу относят методы приготовления пористых тел губчатой структуры путем химического воздействия реагентов на грубо пористое или непористое твердое тело: выщелачивание сплавов, термолиз при получении активного углерода и т.д. Эти методы находят меньшее применение, хотя с помощью них готовят ряд очень важных промышленных катализаторов и адсорбентов.

6. Методы осаждения из газовой среды, основанные на термическом пиролизе органических и неорганических летучих веществ в отсутствии или присутствии окисляющих агентов. Так, пиролиз углеводородов используется для получения сажи, технического углерода, углеродных композитных носителей типа Сибунит. Разложение карбониллов металлов, например никеля, позволяет получать высокодисперсные металлические частицы с размером менее 4 нм.

Хотя приведенное разделение катализаторов по методам приготовления является достаточно удобным, поскольку оно позволяет детально рассматривать фундаментальные закономерности формирования катализаторов в рамках одного выбранного метода, следует отметить определенную условность этого деления. Связано это с тем, что получение конечного продукта – катализатора осуществляется через ряд последовательных стадий, протекающих по своим

механизмам и закономерностям. Кроме того, при разработке и создании промышленной технологии получения промышленных катализаторов очень часто применяется комбинация из различных методов приготовления. В этом случае иногда применяют термин «конструирование катализатора».

Рассмотрим в качестве примера получение некоторых видов катализаторов: осажденных, на основе природных глин, цеолитов, ионообменных смол, органических, на носителях, плавленые и скелетные.

Осажденные контактные массы

Методом соосаждения получают около 80 % катализаторов и носителей. Он позволяет в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность. Основным недостатком является значительный расход реактивов и большое количество сточных вод. В зависимости от природы осадка контактные массы делят на солевые, кислотные и оксидные.

Примером оксидных катализаторов являются оксидножелезные контакты с различными промоторами, используемые при конверсии оксида углерода с водяным паром. Различные силикагели, алюмогели, алюмосиликаты, применяемые для крекинга, гидратации, дегидратации, алкилирования и изомеризации углеводородов, относятся к кислотным катализаторам. В процессе их получения при сливании соответствующих растворов выпадает в осадок кремниевая или алюмокремниевая кислота, гидроксид алюминия. Образование солевых катализаторов сопровождается выпадением соли, из-за которой в последующих технологических операциях может измениться состав.

На рисунке 3.5 представлено получение осажденных контактных масс. Указанный порядок приготовления в каждом конкретном случае может изменяться, отдельные операции могут совмещаться или отсутствовать.

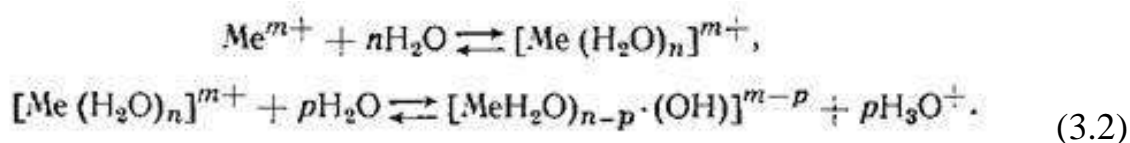


Рис. 3.5. Приготовление катализаторов при сухом (А) и влажном (Б) способах формовки

Стадия – растворение. В производстве осажденных катализаторов растворяют практически чистые твердые соединения (чаще всего соли в воде), перевод которых в раствор позволяет ускорить проведение последующих химических реакций.

Оксидные катализаторы получают из концентрированных растворов соответствующих солей (нитратов, ацетатов, оксалатов и др.). Для приготовления растворов исходных веществ либо используют готовые кристаллические соли, либо растворяют соответствующие оксиды, гидроксиды, карбонаты в кислотах или щелочах.

При взаимодействии соли с водой происходит гидратация, приводящая к образованию гидратированного катиона, который далее гидролизуется по схеме (3.2):



Продукты гидролиза полимеризуются в комплексы – $[\text{Me}(\text{OH})_m]^{np+}$, где n зависит от условий гидролиза и природы металла и может изменяться в широких пределах. Глубина гидролиза исходных веществ оказывает влияние на физические свойства осадков и свойства катализатора.

Перемешивание позволяет равномерно распределить твердые частицы в жидкой фазе и ускорить растворение. С ростом температуры увеличивается массоотдача и растворимость в воде, повышается скорость растворения (хлориды, нитраты, соли аммония). Более быстрому растворению способствует измельчение исходного сырья.

Растворение проводят в реакторах с перемешиванием, в противоточных смесителях с механическим перемещением твердого материала навстречу потоку растворителя.

Стадия – осаждение. Процесс образования твердой фазы при сливании растворов исходных компонентов. Переход растворенного вещества в осадок происходит через образование зародышей твердой фазы и роста кристаллов или укрупнения гелеобразных частиц при одновременном их осаждении. Каталитически активными формами являются термодинамически неустойчивые состояния вещества. Кристаллизация ускоряется при понижении температуры.

Число зародышей (центров кристаллизации) n связано со степенью пересыщения соотношением:

$$n = A (C/C_p - 1), \quad (3.3)$$

где A – коэффициент пропорциональности;

C — концентрация раствора,

C_p — концентрация насыщенного раствора.

Чем больше пересыщение C/C_p , тем больше образуется центров кристаллизации и тем более мелкий и активный получается осадок. Для увеличения числа зародышей следует использовать концентрированные исходные растворы. Повышение температуры и pH среды, а также увеличение ионной силы раствора способствуют уменьшению n . Скорость образования зародышей зависит также от механического воздействия на раствор (перемешивание, воздействие электрического и магнитного полей и др.).

Количество G_{oc} осажденного за время τ_{oc} твердого вещества из раствора при росте кристаллов описывают обычным уравнением скорости гетерогенного процесса:

$$\frac{dG_{oc}}{d\tau_{oc}} = kF_{oc}(C - C_p), \quad (3.4)$$

где F_{oc} – поверхность образующегося осадка.

Любой осадок полидисперсен. Растворимость мелких кристаллов всегда несколько выше, чем крупных. Соотношение между первичными и вторичными кристаллами и характер упаковки первичных кристаллов в объеме реального вторичного кристалла оказывает существенное влияние на технологию катализаторов (фильтруемость, реологические свойства осадков, усадку при сушке) и их свойства (удельную площадь поверхности, пористую структуру, термостойкость, активность).

Для случая малорастворимых осадков образование кристаллов идет не по механизму кристаллизации через растворение, а по механизму «ориентированного наращивания», включающему три этапа: образование зародышей при распаде полимерной структуры, переход зародышей в центры кристаллизации, наращивание зародышей сначала на определенные грани центра кристаллизации, а далее на такие же грани вторичного кристалла.

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы:

- аморфные — практически не кристаллизуются, например силикагель;
- $Mg(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удастся наблюдать лишь в особых условиях;
- амфотерные гидроксиды Fe, Cu, Al – кристаллизуются сравнительно медленно.

Характер выделяющегося осадка (дисперсность, пористость, форма частиц) определяется температурой осаждения, pH среды, исходным составом раствора, его концентрацией, интенсивностью перемешивания, порядком слива растворов, условиями введения осадителя.

Периодическое осаждение дает неоднородный по составу продукт. Непрерывное осаждение позволяет получить более однородный катализатор. При получении многокомпонентных и многофазных контактных масс из-за различной растворимости осажденных соединений состав твердой фазы в начале и конце осаждения может оказаться неодинаковым. Это бывает, например, при соосаждении смесей гидроксидов металлов из растворов солей. В процессе нейтрализации кислых растворов первым будет выпадать в осадок гидроксид с меньшим

значением pH осаждения. Гидроксиды, обладающие близкими значениями pH осаждения, осаждаются одновременно.

Чаще всего применяют периодическое осаждение, при котором в раствор исходных компонентов вливают осадитель. Осаждение проходит при непрерывно изменяющихся условиях (концентрации, pH и др.). Для увеличения однородности осадка иногда ведут осаждение в буферном электролитном растворе, в который подают растворы исходных компонентов, причем скорость подачи одних растворов сохраняется постоянной, а других поддерживают постоянным значением кислотности раствора.

При осаждении из гомогенного раствора в качестве осадителя используют такое соединение, которое в течение некоторого времени образует гомогенный раствор с исходными компонентами (например, карбамид).

Осаждение с задержкой гидролиза используют, когда лимитирующей стадией является гидролиз катиона. Тогда введение в раствор анионов, одинаковых с анионами осаждаемого вещества, способствует замедлению гидролиза, и какое-то время до начала осаждения растворы будут сохраняться гомогенными.

При непрерывном осаждении на протяжении всего процесса в реактор подают растворы исходных компонентов, а из реактора непрерывно отводят получающийся осадок в виде суспензии. Осадок фильтруют либо разделяют твердую и жидкую фазы другими способами.

Стадия – фильтрация. Фильтрация протекает в ламинарной области. Важной характеристикой осадка, получающегося при фильтрации суспензии, является порозность. В зависимости от свойств осадка и суспензии, а также специфики последующих операций переработки осадка используют фильтры разнообразных конструкций: барабанные, фильтр-прессы. Отделение осадков от жидкой фазы возможно также отстаиванием и центрифугированием.

Наиболее прост в аппаратурном отношении метод отстаивания. При неподвижном стоянии происходит самопроизвольное оседание частиц осадка.

При центрифугировании движущей силой разделения является центробежная сила, под действием которой осадок остается в роторе центрифуги, а жидкость удаляется.

Промывка осадка требуется для удаления нежелательных компонентов, растворенных в фильтрате или адсорбированных на поверхности осадка. При использовании реагентов, образующих в виде побочных продуктов термически нестойкие соли, например нитрат аммония, промывку можно или совсем исключить или проводить неполностью.

Сушка осадка. После фильтрации и промывки осадки содержат обычно около 10—60 % влаги, которую необходимо удалить.

Сушку разделяют на конвективную (соприкосновение осадка с сушильным агентом), контактную (передача теплоты от стенки сушилки к материалу) и электрическую (с использованием токов высокой частоты).

Несколько обособлена сушка распылительная, при которой твердые сухие частицы получают при испарении влаги из диспергируемого на мелкие капли

раствора или суспензии. Этот метод позволяет заменить процессы фильтрования, сушки и формования, однако требует больших затрат энергии.

Скорость сушки зависит от характера связи влаги с материалом и механизма ее перемещения из глубины твердого тела к поверхности испарения, порозности осадка. Если находящаяся в осадке влага содержит растворенные вещества, скорость сушки замедляется из-за отложения этих веществ на стенках каналов (пор), что приводит к уменьшению размеров последних.

В процессе сушки поверхность, как правило, уменьшается за счет переcondенсации первичных частиц и «зарастания» мест контактов между ними.

Прокаливание катализатора. При прокаливании получается активное вещество катализатора. Условия прокаливания (температура, время, среда) определяют средний диаметр пор и удельную поверхность. Прокаливание обычно проводят при температуре, равной или превышающей температуру каталитической реакции.

Формование катализаторов. Методы формования можно разделить на четыре основных вида:

1. Формование порошков и паст методом экструзии

Порошкообразную массу перемешивают и применяют механическое воздействие для придания ей пластических свойств. Затем массу продавливают через фильеру определенного размера и формы, из которой выходят экструдаты в виде цилиндров (черенков), полых трубок, сот и т.д. Иногда свежесформованные черенки в специальных устройствах закатывают в гранулы сферической формы.

2. Жидкофазное или газофазное формование

Жидкостное формование заключается в том, что неорганическую гелеобразную суспензию через фильеру с отверстиями вводят в виде капель в органическую жидкость. Неорганические капли в органической фазе образуют частицы сферической формы, которые опускаются далее в нижний слой специального раствора коагулятора для завершения процесса коагуляции и затвердевания сферических гранул.

Газофазное формование, иначе – метод распылительной сушки, состоит в распылении суспензии в горячий реактор, что приводит к формированию сферических частиц очень маленького размера.

3. Формование порошков методом таблетирования

Этот метод используется, если вещество не может быть сформовано другими методами. Предварительно размолотый до порошкообразного состояния материал в специальных машинах сдавливается до образования прочного тела в виде таблеток.

4. Формование порошков методом окатывания

Данный способ состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал при вращении в барабане или тарельчатом грануляторе окатывается в гранулы сферической формы.

Схемы производства осажденных контактных масс различаются способом формовки (см. рис. 3.5).

По схеме А предусмотрена сухая формовка материала методом таблетирования, гранулирования, дробления. Таблетирование и гранулирование требуют измельчения прокаленного катализатора до тонкодисперсного состояния. При плохом гранулировании к порошку добавляют связующие материалы, которые должны быть инертными по отношению к катализируемой реакции и стабильными в условиях процесса.

Для катализаторов, получаемых по схеме Б, пригодны различные способы формовки влажной пасты, изложенные выше.

Разнообразная формовка позволяет получать частицы любой формы и размеров, регулировать поверхность и пористость катализатора, изменять его механическую прочность. Износоустойчивые контактные массы, используемые для работы в кипящем слое, лучше формовать методом коагуляции.

Природные катализаторы и их активация

В качестве природных катализаторов (крекинг, полимеризация) используют боксит, кизельгур, железную руду, различные глины. Природные катализаторы дешевы, технология их сравнительно проста. Она включает операции размола, формовки гранул, их активацию. Активация исходного сырья заключается в удалении из него кислых или щелочных включений длительной обработкой раствором щелочи или кислоты при повышенных температурах. При активации увеличивается площадь поверхности контактной массы.

Наибольшее применение нашли природные глины - смеси различных алюмосиликатов и продуктов их замещений, с включениями песка, известняка, оксидов железа, слюды, полевых шпатов. При химической обработке повышается кислотность глин, происходит образование дополнительных пор, увеличивается общая пористость и удельная площадь поверхности.

Процесс производства катализатора включает следующие стадии: подготовку глины, активацию ее серной кислотой, промывку, фильтрование и пластическую обработку, гранулирование, сушку и прокалку (рис. 3.6). Сырую глину подсушивают до содержания влаги 10–15 % в камерных сушилках 1 и подают в реактор 3 на активацию, которую осуществляют 13 % H_2SO_4 при температуре 100 °С в течение 6 ч.

После активации глину промывают водой, время отстаивания 12–16 ч. Требуется 5–6 циклов. Промытую суспензию отфильтровывают на прессе 5 и с содержанием влаги 55–58 % и направляют на блок сухих операций.

Гранулирование катализаторной массы в таблетки возможно при влажности ее 47–49 %. Для этого часть массы подсушивают, истирают в мельнице 7 и смешивают с оставшейся влажной частью. Для обеспечения однородности и пластичности смесь глины и порошка растирают в бегунах в течение 20 мин, после чего дополнительно пластифицируют на валковой машине 9. Далее массу формуют. Таблетки подсушивают в камерных сушилках 1 до содержания влаги 10–14 % и прокаливают 20–22 ч в шахтной печи при 630–650 °С. Остаточная влажность катализатора — 0,06–0,8 %.

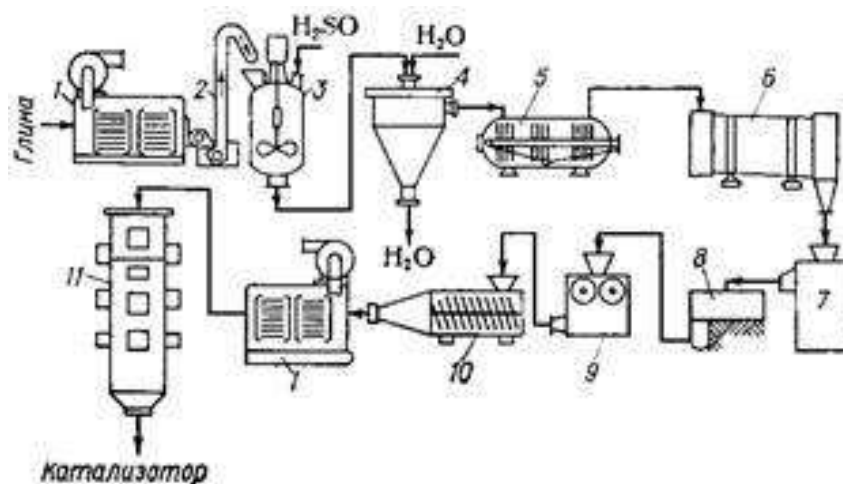
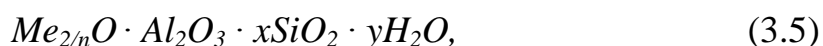


Рис. 3.6. Схема производства катализатора из бентонитовых глин:
 1 – камерные сушилки, 2 – ковшевой элеватор, 3 – реактор с мешалкой,
 4 – емкость для промывки, 5 – фильтр-пресс, 6 – барабанная сушилка,
 7 – мельница, 8 – бегуны, 9 – валковая машина, 10 – гранулятор,
 11 – шахтная печь

Цеолитные катализаторы

Цеолитные катализаторы используют для проведения реакций: крекинг, гидрокрекинг, изомеризация, алкилирование, гидрирование, дегидрирование, окисление. Цеолитные катализаторы термически стабильны, устойчивы к контактными ядам (сернистые и азотсодержащие соединения, металлы), не вызывают коррозии аппаратуры. Развитая поверхность (до 800 м²/г), способность к катионному обмену и высокая механическая прочность позволяют использовать их как носители каталитически активной массы.

Наибольшее значение в катализе имеют кристаллические алюмосиликатные цеолиты А, Х, Y с прочным трехмерным скелетом. Общая формула может быть представлена в виде



где n – валентность катиона металла,

x – число молей,

y – число молей воды.

Величина x в значительной степени определяет структуру и свойства цеолитов. В цеолите А x близко к 2; в Х – от 2,2 до 3; в Y – от 3,1 до 5,0. Для каталитических процессов используют цеолиты с x 2,8–6. Для каждого типа цеолита сечения пор и их входные отверстия имеют молекулярные размеры и являются строго постоянными. Это позволяет достичь высокой селективности катализатора.

Принципиальная схема приготовления гранулированных цеолитов сводится к следующим операциям: приготовление рабочих растворов (кремнезема, алюмината натрия, NaOH, KOH и др.), осаждение алюмосиликагидрогеля, кристаллизация гидрогелей в щелочной среде, промывка, формовка, термообработка.

В качестве сырья используют силикат-глыбу, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и NaOH . Гидроксид алюминия растворяют в кипящем растворе NaOH . Полученный алюминат натрия доводят до рабочей концентрации водой. Силикат-глыбу разваривают в автоклаве острым паром, раствор жидкого стекла разбавляют водой для получения требуемой концентрации.

Смесь растворов силиката и алюмината натрия поступает в смеситель 1 (рис. 3.7), где при интенсивном перемешивании коагулирует с образованием рыхлого гелеобразного осадка алюмосиликагидрогеля. Гидрогель кристаллизуют в кристаллизаторе 2.

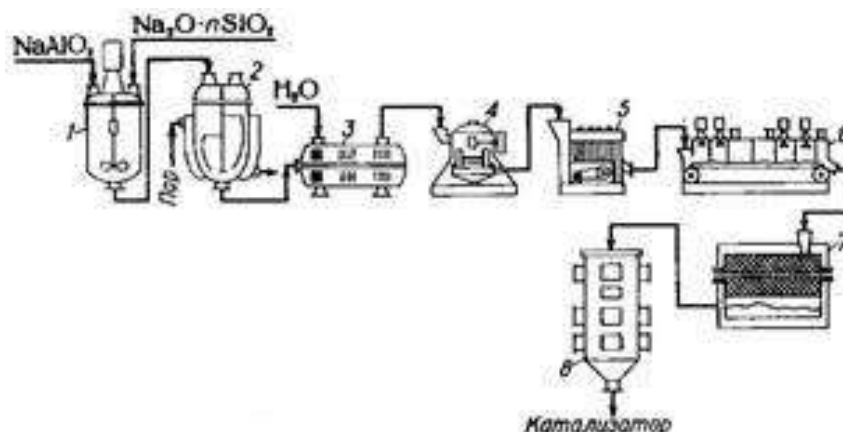


Рис. 3.7. Схема производства гранулированных цеолитов:

- 1 – смеситель жидких фаз, 2 – кристаллизатор, 3 – фильтр-пресс, 4 – бегуны,
5 – таблеточная машина, 6 – ленточная сушилка, 7 – барабанное сито,
8 – шахтная печь

При получении цеолита А температура в кристаллизаторе составляет 80 – 90 °С, а время – 6 ч; для цеолита Х требуются температура порядка 95–100 °С и время 12 ч. Кристаллизатор обогревают глухим или острым паром. Важнейшими факторами в процессе кристаллизации при получении Na-цеолита являются следующие: концентрация щелочи (NaOH или KOH), молярные отношения реагирующих компонентов и состав алюмосиликагидрогеля. Осадок отделяют от маточного раствора в фильтре, отмывают от избытка щелочи водой. Частицы осадка имеют размер от 1 до 15 мкм.

В бегунах 4 цеолит замешивают с каолиновой или бентонитовой глиной, взятой в количестве 15–20 % от массы осадка. Требуемая для грануляции консистенция пасты, получающейся в бегунах, должна соответствовать примерно 35 % влажности.

В таблеточной машине 5 получают гранулы требуемых размеров, сушат при 120–150 °С. Мелочь и пыль направляют на повторный замес. Гранулы прокаливают при 575–650 °С в течение 6–24 ч. В процессе прокаливания цеолит приобретает требуемую механическую прочность и термическую устойчивость.

Введение связующего сокращает доли полезного объема пор цеолита, поэтому разработана технология цеолитов без связующего, по которой кристаллы сращивают в агломераты. Порошкообразный каолин и гидрокарбонат натрия

смешиваются с одновременным увлажнением до получения однородной массы. Смесь направляют на вальцы 2 для окончательного перетира и далее в формовочную машину 3. Наилучшее гранулирование достигается при влажности массы 33–34%. Сырые гранулы высушивают до остаточной влажности 15–17 %, прокаливают примерно при 600 °С в течение 12–24 ч в шахтной печи 5 и отсеивают от крошки и пыли на барабанном сите 6.

Вращение кристаллизатора улучшает обработку гранул и уменьшает опасность их слипания или старения. Через кристаллизатор циркулирует горячий щелочной раствор алюмината натрия. Температура процесса кристаллизации 100 °С. Далее гранулы промывают до значения pH отходящей воды около 11,5; выгружают в сушилку, цеолит высушивают.

Цеолит Y получают на основе концентрированного золя SiO₂, раствора силиката натрия или мелкодисперсного кремнезема. Суспензию кремнезема промывают пятикратным количеством воды, отжимают на фильтре до влажности 70–75 %, смешивают со щелочным раствором алюмината натрия. Щелочной алюмокремнегель гомогенизируют и подвергают низкотемпературной (100 °С) кристаллизации. Кристаллы цеолита отделяют от маточного раствора, промывают от избытка щелочи и высушивают.

Методы нанесения активных компонентов. Для нанесения на поверхность кристаллов цеолитов активных компонентов используют методы ионного обмена, пропитки, соосаждения, адсорбции из газовой фазы, внесения соединений в процессе синтеза (кристаллизации) цеолитов, адсорбцию паров металлов.

Ионный обмен. Обменом катионов Na⁺ на ионы других элементов или H⁺ можно ввести в цеолитную структуру металлы, например Ni и Pt. Никель-обменный цеолит может быть восстановлен водородом примерно при 500 °С до металлического никеля:



Наилучшее распределение металла достигается в том случае, когда перед стадией восстановления из цеолита удаляется практически вся вода. Чем выше кислотность цеолита, тем меньше степень восстановления катионов.

На практике чаще всего необходимо получить катализаторы с небольшими количествами 0,1–1 % благородных металлов Pt, Pd. Но при ионном обмене распределение малого количества катионов не всегда равномерно. В этом случае лучше всего обмен на катион благородного металла вести в присутствии ионов, содержащихся в применяемой форме цеолита. Это позволяет получать катализаторы с равномерным распределением металлов по всему объему и массе цеолита.

Пропитка. Обезвоженный цеолит пропитывают некоторыми растворимыми органическими или неорганическими соединениями металлов с последующей термической обработкой. Соединения должны разлагаться с выделением металлов при температурах ниже порога стабильности кристаллической решетки цеолита. Для этой цели можно использовать карбонилы или гидрокарбонилы Fe, Co, Ni, Mo, галогениды Ti и другие соединения.

Введение соединений в процессе синтеза (кристаллизации) цеолита. Метод используют, когда введение каталитической добавки в готовые кристаллы цеолита невозможно. В этом случае пригоден способ введения каталитически активного компонента на стадии синтеза (кристаллизации) цеолита. Например, на стадии кристаллизации цеолита NaA из раствора, содержащего комплексы Pt, идет захват последних в полости кристаллов. Захваченные катионы прочно удерживаются в порах цеолита и не извлекаются в процессе обмена Na^+ на Ca^{2+} . Таким образом получают высокоселективный катализатор гидрирования олефинов.

Органические контактные массы

В промышленности нашли широкое применение ионообменные смолы (иониты), катализирующие химические превращения, которые протекают по кислотно-основному механизму: алкилирование, дегидратация, полимеризация.

Иониты – это сшитые полимеры, имеющие в молекуле функциональные группы, способные посылать в раствор катионы и анионы. Смолы обладают свойствами либо полимерных твердых кислот (катиониты), либо полимерных твердых оснований (аниониты). Иониты – полиэлектролиты, в которых ионы одного знака (фиксированные ионы) объединены в неделимый агрегат (матрицу), а ионы противоположного знака могут эквивалентно замещаться другими ионами с тем же знаком заряда. При погружении смолы в раствор противоположные ионы могут перейти в него, а в ионит войдут другие ионы из раствора и примут участие в компенсации заряда каркаса.

Обычно применяют следующие варианты синтеза ионитов:

- по реакциям полимеризации или поликонденсации из исходных мономеров получают матрицу с поперечными связями, которую затем подвергают соответствующей обработке для введения ионогенных групп;
- ионогенные группы, находящиеся в исходных мономерях, превращают в высокомолекулярное соединение с помощью тех же реакций полимеризации или поликонденсации;
- ионогенные группы вводят в момент образования полимера. В качестве исходных мономеров могут быть использованы соединения, вступающие в реакцию полимеризации, однако наиболее качественные иониты получают, если исходными мономерами являются стирол и дивинилбензол.

Катализаторы на носителях, получаемых методом пропитки

Контактные массы, относящиеся к этой группе, получают нанесением активных компонентов на носитель (малоактивный или инертный материал). Катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков, мелких сфер или порошков.

Преимущества: простота, меньше вредных отходов и более эффективное использование активного компонента.

Нанесенные катализаторы делят на два класса: 1) сорбционные – взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на по-

верхности; 2) пропиточные – исходное соединение активного компонента вносятся в растворенном состоянии в поры носителя.

Пропитка носителя состоит из следующих стадий: 1) эвакуация газа из пор носителя; 2) обработка носителя раствором; 3) удаление избытка раствора; 4) сушка и прокаливание.

Пропитку можно осуществлять периодически и непрерывно. При непрерывной пропитке получают более однородный катализатор. Пропитка может быть однократной и многократной. Многократную пропитку используют, когда за один раз невозможно нанести требуемое количество солей. После каждой пропитки соли переводят термообработкой в нерастворимое состояние. При определении числа пропиток надо учитывать, что многие широкопористые носители быстро насыщаются вносимым компонентом, и увеличивать число пропиток здесь нецелесообразно. При обработке тонкопористых носителей каждая пропитка приводит к увеличению содержания активных компонентов в катализаторе и полное насыщение не наступает длительное время.

Следует иметь в виду, что тонкие поры при увеличении числа пропиток могут быть полностью забиты активным компонентом и не будут участвовать в катализе. Для равномерного покрытия желательно иметь мультипористый носитель. В результате активный компонент в каждом конкретном случае наносится до определенного оптимума, который зависит от размера пор.

Известно несколько методов пропитки:

- Метод окунания. Носитель погружают в пропиточный раствор и выдерживают некоторое время при определенной температуре и перемешивании. При этом некоторые компоненты избирательно адсорбируются на носителе. Для получения требуемого соотношения активных компонентов в катализаторе нужно готовить пропиточный раствор определенной концентрации. Рассмотренным методом получают достаточно однородные по составу катализаторы. Однако имеются большие потери активных компонентов в растворе, остающемся после пропитки. Утилизировать отработанный пропиточный раствор не всегда возможно из-за наличия в нем вредных примесей (например, кремниевой кислоты при использовании в качестве носителя силикатов и алюмосиликатов).
- Метод опрыскивания. Носитель опрыскивают раствором активных солей. При этом нет потерь пропиточного раствора, что особенно важно при изготовлении дорогостоящих катализаторов. Опрыскивание обычно производят при перемешивании носителя во вращающемся барабане с обогревом или в кипящем слое. Это позволяет в том же аппарате и сушить материал. Метод экономичен, но при его использовании трудно получить однородный продукт.
- Пропитку с упариванием раствора применяют при получении сравнительно небольшого количества катализатора. При этом используют небольшой избыток раствора, который затем упаривают. По мере упаривания растет концентрация солей в растворе, соли отлагаются в тонком поверхностном

слое носителя, что снижает общую активность катализатора, а в некоторых случаях и его механическую прочность.

- Пропитку расплавом солей применяют в тех случаях, когда отсутствуют растворители, позволяющие проводить пропитку из растворов. Носитель погружают в расплав солей, содержащий активные компоненты в заданном соотношении, перемешивают, извлекают из аппарата и подвергают термической обработке.

Катализаторы, получаемые механическим смешением компонентов

В процессе приготовления катализатора возможно образование твердых растворов, химических соединений, многофазных систем. Различают сухой и мокрый способы смешения.

При мокром способе смешивают суспензию одних компонентов с раствором других. Далее осадок отжимают от раствора на прессах, сушат и формуют. Содержание растворенного компонента в катализаторе определяется концентрацией его в растворе, сорбционной способностью суспензии и остаточной влажностью осадка. Такое смешение позволяет получить достаточно однородную контактную массу, однако реализация его в промышленных условиях представляет известные трудности.

Смешение сухих компонентов производят с одновременным увлажнением образовавшейся смеси, что необходимо для получения при последующей формовке прочных гранул. При таком способе смешения реагенты недостаточно равномерно распределяются по объему зерна.

Измельчение исходных материалов в значительной степени определяет однородность контактной массы. Процессы измельчения условно подразделяют на дробление (крупное, среднее и мелкое) и измельчение (тонкое и сверхтонкое). Однородность катализатора возрастает со степенью измельчения исходных материалов

$$n = D/d, \quad (3.7)$$

где D и d — средние характерные размеры куска материала до и после измельчения соответственно.

Характерным линейным размером куска шарообразной формы является диаметр, кубической формы — длина ребра.

В производстве контактных масс методом смешения в большинстве случаев требуются высокие степени измельчения, достигаемые в барабанных, шаровых и вибрационных мельницах. На первых стадиях дробления в качестве измельчающих машин применяют валковые и щековые дробилки для прочных материалов и молотковые — для рыхлых.

Смешение компонентов является основной технологической стадией процесса. В значительной степени оно определяет глубину взаимодействия между компонентами. Последняя обусловлена дисперсностью оксидов, их природой, соотношением компонентов, плотностью прессования, составом окружающей среды, температурой прокаливания.

Смешение измельченных сыпучих материалов проводят в смесителях различной конструкции: барабанных, шнековых, лопастных, ленточных и др. При смешении любого числа компонентов смесь анализируют путем оценки распределения одного компонента в остальной системе методами статистического анализа. Совершенной смесью двух компонентов считают такую, где любая единичная частица симметрично окружена постоянным числом зерен обоих компонентов. Однако такая модель не может быть реализована в промышленных условиях, так как нарушается при любом последующем перемешивании. Более целесообразно применять в качестве идеальной такую смесь, в которой имеется максимальная хаотичность в распределении частиц при среднестатистической равномерности.

На стадии смешения компонентов в катализатор вносят различные технологические добавки, способствующие порообразованию (вода, глицерин, смолы), упрочнению катализатора (растворимое стекло, алюминат натрия, полиуретановый клей и т. д.) и облегчению процесса формования гранул (растворимое стекло, некоторые кислоты, вода и др.).

Формовка гранул. Для рассматриваемой группы контактных масс принципиально возможно использовать такие способы формовки, как экструзия, вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластинки, прессование. Однако высокая прочность гранул достигается лишь в процессе прессования массы с введением в нее связующих добавок.

Удобным методом формовки увлажненной шихты является гранулирование на тарельчатом грануляторе, позволяющее получать зерна сферической формы. Гранулятор представляет собой диск с бортиками, вращающийся на наклонной оси. Порошок катализатора, увлажненный водой или раствором связующего, непрерывно подают из питателя на диск гранулятора, где он закатывается в шарики. Специальным скребком, укрепленным в центре диска, готовые гранулы сбрасываются в приемный бункер.

Температурную обработку применяют для повышения прочности и окончательного формирования структуры, гранулы катализатора подвергают термической обработке при определенных в каждом конкретном случае температурах. Режим прокаливания (t , τ , среда) зависит от условий применения катализатора и характера исходного сырья. Требуемая пористая структура контактных масс достигается варьированием степени измельчения исходных составляющих, температуры прокаливания, добавок специальных порообразующих веществ. Поры — это промежуток между частицами исходных составляющих и связующих добавок или же каналы, образовавшиеся в результате выделения газов и паров при выгорании компонентов твердого тела. Прокаленный катализатор отсеивают от пыли и упаковывают.

Плавленные катализаторы

Отдельные представители плавленных катализаторов, такие как катализаторы синтеза и окисления аммиака, получили широкое распространение, другие, например металлокерамические контакты, только начинают находить применение.

ние. В целом, однако, их меньше используют в промышленности, чем осажденные, смешанные контактные массы и катализаторы на носителях. Выпускают два типа плавящихся катализаторов: металлические и оксидные. Технология приготовления их сравнительно проста и сводится обычно к следующим операциям: приготовление шихты нужного состава, расплавление компонентов, формование либо охлаждение расплава и дробление массы до требуемых размеров.

Металлические катализаторы выпускают в виде сеток, спиралей, стружки, мелких кристаллов, сфер, полученных при разбрызгивании или распылении расплава в охлаждающую жидкость. Так, платиновые контакты окисления аммиака применяют в виде проволоочной сетки, а никелевые катализаторы гидрирования жиров используют иногда в виде стружки.

Металлическую проволоку получают на протяжных машинах, стружку — на фрезерных станках. Условия проведения процесса плавания в значительной степени определяют качество получаемых контактов. Технология производства металлических плавящихся контактов сводится к составлению сплава нужного состава. Для увеличения удельной поверхности сплав подвергают дополнительной обработке.

Скелетные катализаторы

Скелетные катализаторы используют в процессах гидрирования сахаров, жиров, фурфурола, многоядерных хинонов и т.д. Кроме того, они являются составной частью электродов низкотемпературных топливных элементов, предназначенных для преобразования химической энергии в электрическую. Материалами для получения скелетных контактов служат двух- или многокомпонентные сплавы каталитически активных металлов с такими веществами, которые можно частично или полностью удалить при обработке растворами сильных электролитов, отгонке в вакууме или других операциях, основанных на различии их физико-химических свойств. По мере удаления из сплава растворимых компонентов происходит перегруппировка атомов остающегося металла в свойственную ему кристаллическую решетку. Так, при выщелачивании Al из Ni—Al-сплава атомы никеля перестраиваются в кубическую гранецентрированную решетку. После удаления из сплава растворимого (например, в щелочи) компонента получается почти чистый активный металл в виде мельчайшего порошка. К каталитически активным относятся переходные металлы; к неактивным — сера, фосфор, алюминий, кремний, магний, цинк и ряд других веществ.

Наиболее распространены катализаторы из сплавов никеля с алюминием. Они отличаются высокой активностью, простотой приготовления, хорошей теплопроводностью и высокой механической прочностью. Эти катализаторы пирофорны, поэтому их хранят, транспортируют и работают с ними под слоем жидкости (вода, спирт, метилциклогексан и другие).

В промышленности используют два типа скелетных никелевых катализаторов — катализатор Бага и никель Ренея. Оба получают из сплава Ni с Al, однако если никель Ренея представляет собой мелкодисперсный порошок, со-

стоящий из чистого никеля, то катализатор Бага — кусочки никель-алюминиевого сплава (65—75% Ni и 35—25% Al).

Исходные сплавы получают чаще всего пирометаллургическими способами — сплавлением компонентов или алюмотермией. В последнее время используют методы порошкообразной металлургии — спекание предварительно спрессованных смесей никелевых и алюминиевых порошков в восстановительной или инертной атмосфере при 660—700 °С.

Из различных типов печей, пригодных для получения сплава, лучшими являются высокочастотные печи с автоматическим перемешиванием компонентов, позволяющие получать катализатор высокого качества.

Для получения активных катализаторов большое значение имеют способ приготовления и состав сплава. При изготовлении никелевого катализатора наиболее приемлемы сплавы, содержащие от 40 до 60% (масс.) активного металла. Повышение содержания никеля более 60% затрудняет разложение сплава щелочью.

Новые, нетрадиционные методы приготовления

Все известные нам из литературы новые методы можно классифицировать, разбив их на две большие группы.

I группа. Характерной чертой методов данной группы является использование операций и стадий из традиционных методов в новом сочетании или техническом исполнении. К числу таких методов можно отнести:

- ионное наложение через определенное число циклов хемосорбции разных ионов на поверхности носителей,
- пиролиз летучих соединений металлов на нагретых поверхностях,
- различные методы синтеза в гидротермальных условиях, например приготовление нового вида пористых материалов,
- разложение коллоидных частиц солей высших кислот в спирте на поверхностях носителей, и др.

Хорошая изученность этих отдельных стадий в традиционных методах в значительной степени облегчает понимание процессов, протекающих и при их новом использовании, хотя здесь могут открываться новые, ранее не реализованные возможности.

II группа. Ко второй группе мы отнесли методы, которые, являясь относительно новыми в приготовлении катализаторов, в то же время уже давно используются при приготовлении различных дисперсных материалов, находящихся широкое применение при синтезе химических реагентов, керамики, стекол, пленок, порошков и т.д. В основу всех этих методов заложен либо способ конденсации, либо способ диспергирования и поэтому эти методы в свою очередь условно можно разделить на две большие подгруппы: на химические (или физико-химические) и физические методы.

Химические и физико-химические методы:

- Механохимический синтез (МХС) – синтез веществ непосредственно в мельющих аппаратах высокой напряженности или при мягких температурах последующего прокаливания.

МХС можно рассматривать в качестве нового метода приготовления катализаторов в том случае, когда традиционными методами синтез:

- невозможен,
- требует очень высоких температур,
- идет по другим маршрутам.

- Метод Pechini - метод сложноэфирных полимерных предшественников разработан более 30 лет назад для приготовления керамических порошков и тонких пленок (M. P. Pechini. U.S. Patent 3 330 697.1967).

- Синтез в суб- и надкритической воде.
- Электрохимические методы:
 - осаждение металлов,
 - синтез в неравновесных условиях на переменном токе промышленной частоты,
 - электрохимические технологии с использованием ион селективных мембран.

Физические методы полноправно можно рассматривать как новые методы приготовления катализаторов. К их числу относятся:

- Различные виды плазмы.
- Ультразвуковые методы (сонохимия).
- СВЧ – облучение.
- Облучение ускоренными электронами.
- Электронно- и ионнолучевые методы.
- Лазерное и катодное испарение с последующей конденсацией металлов.
- Микродуговое оксидирование сплавов с получением активных оксидов.

Необходимо отметить, что некоторые из перечисленных выше методов не используются в чистом виде для получения катализаторов. Иногда они применяются в сочетании с традиционными подходами получения катализаторами и их роль может сводиться к дополнительной активации каталитического материала. Это относится в первую очередь к методу плазмохимической обработки или СВЧ-облучения как способов модифицирования свойств нанесенных металлических и оксидных катализаторов.

В последние годы все большей популярностью для приготовления нанодисперсных частиц металлов пользуются методы, основанные на катодном или лазерном испарении вещества, с последующей его конденсацией в виде порошков или нанесенных на инертную подложку. Подробное описание этих методов можно найти в специальных монографиях.

3.5. Деактивация катализаторов

Окончательные свойства катализаторов формируются под действием реакционной среды. Изменения состава катализаторов в процессе реакции могут быть следующими:

- 1) химические изменения, приводящие к фазовым превращениям активного компонента;
- 2) изменения объемного состава без фазовых превращений;
- 3) изменения состава поверхностного слоя катализатора.

Воздействие реакционной среды может привести к изменению соотношения компонентов, входящих в состав катализатора, а также к растворению новых компонентов или частичному удалению старых.

Стабильный состав катализатора определяется соотношением скоростей связывания или расходования определенного компонента катализатора в результате взаимодействия с реагирующими веществами. В соответствии с изменением степени превращения реагирующих веществ, стационарный состав катализатора, а следовательно, и его свойства могут существенно изменяться вдоль слоя катализатора в реакторе.

Время достижения стационарного состояния может быть при соответствующих условиях, например низкой температуре, весьма значительным. Скорость установления стационарного состава катализатора в определенном интервале температур зависит от того, приближаются ли к температуре измерения активности со стороны более высокой или со стороны более низкой температуры.

Вещества, которые являются катализаторами, отравляются ядами или ингибиторами. Яды полностью снижают активность катализатора, а ингибиторы частично подавляют активность и могут менять селективность катализаторов. Твердые катализаторы на внешней и внутренней (внутри пор) поверхности имеют активные центры – полиэдры. Эти активные центры на поверхности распределяются по энергиям (активированной адсорбции и хемосорбции), и их доля от общей поверхности катализатора составляет от 1 до 10 процентов. На этом основании для полного отравления катализатора, т. е. снижения их каталитической активности до нуля, требуется также малое количество яда. Следовательно, молекулы яда при адсорбции их на поверхности катализатора покрывают не всю поверхность катализатора, а лишь активную ее часть, активные центры, тем самым отравляя действие всего катализатора для химического процесса.

Причины дезактивации. Отравление катализаторов

Отравление катализатора – это частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых контактными ядами или ингибиторами.

Яды полностью снижают активность катализатора. Ингибиторы частично подавляют активность и могут менять селективность катализаторов.

Твердые катализаторы на внешней и внутренней (внутри пор) поверхности имеют активные центры – полиэдры. Эти активные центры на поверхности распределяются по энергиям (активированной адсорбции и хемосорбции), и их доля от общей поверхности катализатора составляет от 1 до 10 процентов. На этом основании для полного отравления катализатора, т. е. снижения их каталитической активности до нуля требуется очень малое количество яда.

Потеря активности происходит вследствие частичного или полного выключения активной поверхности катализатора. Механизм отравления специфичен для данного яда и катализатора и многообразен. Действие яда может быть селективным, что дает возможность повысить избирательность катализатора.

Следовательно, молекулы яда при адсорбции их на поверхности катализатора покрывают не всю поверхность катализатора, а лишь активную ее часть, активные центры, тем самым отравляя действие всего катализатора для химического процесса.

Устойчивость катализатора к действию контактных ядов является важнейшим критерием его применимости в производстве. Нередко из нескольких предложенных катализаторов принимают для эксплуатации менее активные, но более устойчивые к отравлению.

При отравлении контактных масс различают истинное отравление (необратимое, обратимое, кумулятивное и благоприятствующее) и дезактивация в результате блокировки и спекания.

Истинное отравление

Этот вид отравления наступает при химическом взаимодействии яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения или в результате активированной адсорбции яда на неактивных центрах катализатора.

При химическом отравлении возрастает энергия активации.

В случае адсорбционного отравления неоднородной поверхности энергия активации может возрастать постепенно. При этом возможно изменение порядка реакции. Адсорбционное отравление однородного катализатора не сопровождается изменением истинной энергии активации, а наблюдаемая активность линейно зависит от концентрации яда на поверхности катализатора.

Отравление может быть обратимым, необратимым, кумулятивным и благоприятствующим.

Обратимое отравление катализатора

При обратимом отравлении активность катализатора снижается до определенного уровня, соответствующего концентрации ядовитой примеси, а затем, при дальнейшем увеличении времени отравления, остается неизменной. При прекращении подачи отравляющего вещества в реакционную смесь и замене реакционной смеси свежим сырьем, не содержащим яд, происходит быстрое восстановление активности катализатора.

Обратимое отравление катализатора ядами происходит при умеренном связывании молекул яда с активными центрами или молекулами катализатора.

Обратимое отравление Pt-катализатора осуществляется молекулами СО в реакции гидрирования бензола водородом. При подаче СО в поток реакционной смеси, состоящей из C_6H_6 и H_2 , активность катализатора постепенно снижается.

После прекращения подачи СО в реакционную смесь активность катализатора через некоторое время возвращается к исходной величине. Это происходит вследствие вытеснения молекул СО с активных центров водородом и C_6H_6 и вымыванием их из реакционного объема.

Необратимое отравление катализатора

Необратимое отравление катализаторов происходит при химическом взаимодействии молекул или ионов яда с активными центрами катализатора с образованием прочных неактивных соединений. Ядами металлической платины, используемой в реакциях гидрирования циклогексена или разложения H_2O_2 , являются ртуть, свинец, висмут, олово. Токсичны для платины Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} .

При необратимом отравлении резко снижается активность катализатора. Вещества, необратимо отравляющие катализатор, нельзя применять при его изготовлении. Особенно приходится опасаться таких типичных ядов (для ряда процессов), как соединения серы, фосфора, мышьяка и др. Катализаторы гидрирования типа Ni, Pt и Pd отравляются сернистыми соединениями.

Отравляющее действие яда зависит от температуры работы катализатора и давления в реакторе, от природы и способа приготовления катализатора. Отравление катализаторов при температуре $T = 973K$ и выше не происходит, так как при этой температуре катализаторы часто теряют полностью каталитическую активность из-за структурных изменений, а летучие яды могут полностью разрушаться. Степень отравления катализатора зависит от состава и строения полиэдров в решетке твердых катализаторов. Это отражается в чувствительности катализаторов к яду.

Кумулятивное (накапливающееся) отравление выражается в прогрессирующей дезактивации катализаторов под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах.

Кумулятивное отравление катализаторов происходит при медленном накоплении отравляющего вещества на катализаторе (на внешней и внутренней поверхности) в ходе проведения соответствующих реакций. Молекулы яда могут накапливаться на катализаторе за счет протекания побочных реакций наряду с целевой реакцией или за счет постепенного извлечения молекул яда из реакционной смеси.

Примером кумулятивного отравления катализаторов является накопление коксовых отложений в процессах превращения углеводородных фракций при крекинге нефтяных фракций на цеолитных катализаторах; гидродесульфирования нефтяных фракций на алюмо-кобальт-молибденовых катализаторах; при риформинге бензина на платино-рениевых на оксиде алюминия катализаторах.

Кокс постепенно накапливается на катализаторах, снижая их активность, и чем больше откладывается кокса на катализаторе, тем ниже его активность.

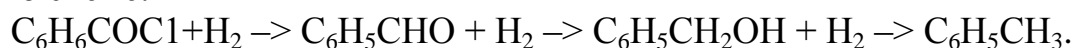
Однако активность катализатора может быть восстановлена, если не на 100%, то на 85–90% после выжигания кокса с поверхности закоксованного катализатора в потоке воздуха при температурах выше 773 К.

При крекинге тяжелых нефтяных фракций на цеолитных катализаторах на их поверхности могут откладываться соединения никеля и ванадия, при окислении которых в потоке воздуха при выжиге кокса образуются оксиды NiO, V₂O₅ и FeO. Эти оксиды откладываются на поверхности катализатора и необратимо снижают активность катализатора в крекинге. Необратимо снижают активность катализатора пары воды, которые при повышенных температурах оказывают отрицательное влияние на текстуру катализатора.

Механизм отравления связан с химическим составом катализаторов и соответственно типом катализа; он будет различен для электронного (гомолитического) катализа на полупроводниках и металлах и ионного (гетеролитического) катализа. Наиболее сложен механизм отравления на металлических и полупроводниковых контактах. Катализаторы полупроводникового типа более устойчивы к действию ядов, чем металлические. Процесс отравления полупроводниковых контактов изучен значительно меньше, чем металлических.

Благоприятствующее отравление катализаторов происходит, когда вводимые в катализатор яды частично подтравливают отдельные активные центры катализаторов. Этим обеспечивается то, что молекулы яда тормозят образование конечного продукта реакции или снижают образование промежуточных продуктов реакции. Примером благоприятствующего отравления является изменение селективности палладиевого катализатора в реакции гидрирования хлористого бензоила без и с добавкой отравляющих веществ.

Процесс восстановления хлористого бензоила в кипящем толуоле проходит по схеме:



На чистом палладиевом катализаторе конечным продуктом являлся толуол. При добавке к смеси хинолина в количестве от 0,1 до 50 мг/кг процесс на катализаторе останавливался на стадии производства бензальдегида, который получали в количестве от 23 до 78–88% мас.

Деактивация в результате блокировки и спекания

Активность катализатора может уменьшаться не только при истинном отравлении, но и вследствие изменения структурных характеристик, а также при механическом экранировании поверхности катализатора пылью или твердыми веществами, образующимися при катализе (блокировка).

Для тонкопористых катализаторов, работающих при относительно низких температурах, блокировка контактной поверхности может происходить в результате объемного заполнения микро- и переходных пор в процессе адсорбции, капиллярной конденсации или осаждения микротвердых частиц из реагирующей смеси (например, углерода и смол при катализе реакций органических веществ).

Зауглероживание катализаторов наблюдается во многих процессах: крекинг, риформинг, дегидрирование и др. Кокс, образующийся на поверхности катализаторов, всегда содержит некоторое количество водорода и по химическому строению представляет собой высококонденсированные ароматические углеводороды. Образование кокса принято считать побочной стадией основного каталитического процесса. По существующим данным, кокс на катализаторах откладывается до определенного предела.

Фактическое содержание кокса зависит от температуры, природы сырья, пористой структуры и химического состава катализаторов.

При блокировке, как правило, не изменяется ни энергия активации катализатора, ни его избирательность (исключая процессы в диффузионной области), поскольку действие блокирующего вещества сводится к выключению отдельных участков активной поверхности.

Активность контактных масс может также снижаться при изменении пористой структуры под действием высоких температур (спекание).

Спекание – это агрегация мелких частиц в более крупные, что приводит к уменьшению активной поверхности катализатора и соответственно к понижению его активности. Движущей силой спекания является разность термодинамических потенциалов мелких и крупных частиц. Спекание, видимо, реализуется по двум механизмам: вследствие диффузии частиц и за счет переноса атомов.

3.6. Методы регенерации катализаторов

Существуют несколько различных способов регенерации гетерогенных катализаторов. Выбор метода восстановления их активности зависит от многих факторов: природы катализатора и его активных центров, характера каталитического процесса, исходных реагентов и продуктов химической реакции, морфологии поверхности и т.д. Ниже рассмотрен ряд методов, используемых в настоящее время для регенерации разных каталитических систем.

Высокотемпературное окисление

Регенерацию катализатора методом высокотемпературного окисления рассмотрим на примере катализатора риформинга.

С технологической точки зрения процесс регенерации закоксованных катализаторов риформинга состоит из трех этапов: окислительной регенерации путем выжигания кокса, формирования макроструктуры катализатора путем оксихлорирования и стабилизации ультрадисперсных активных центров методом осернения. Обычно процесс удаления кокса с поверхности нанесенных металлосодержащих катализаторов проводят при повышенных температурах, в окислительной или восстановительной атмосфере. Так, традиционная регенерация катализаторов риформинга ($\text{Pt-Re}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) представляет собой процесс высокотемпературного окисления кокса при температуре 500-800 °С в токе сухого воздуха. Однако высокотемпературная обработка не только удаляет кокс,

но способна вызвать также агрегацию активных компонентов (Pt, Re) и заметное снижение активности катализатора при повторном его использовании в процессе риформинга. В литературе неоднократно рассматривался вопрос о возможности применения высокотемпературной методики регенерации таких «хрупких» систем, как Pd/TiO₂ – катализаторов гидродехлорирования хлорсодержащих органических соединений. Причиной дезактивации таких катализаторов является образование углеводородной пленки на их поверхности. Удаление образовавшихся пленок путем прогрева катализатора в токе Ar при повышенных температурах (до 500 °С) приводит лишь к частичному восстановлению активности катализатора. С другой стороны, нагревание Pd катализатора до 500 °С может приводить к агломерации частиц металла. Кроме того, при нагревании в токе Ar возможно удаление образовавшегося в ходе реакции летучего PdCl₂ с поверхности катализатора, приводящее к потере активного компонента. Таким образом, нагревание катализатора в инертном газе даже с последующим восстановлением образца водородом не является эффективным способом регенерации. Высокотемпературная регенерация Pd/TiO₂ образцов в атмосфере кислорода (500 °С, 4 часа) способствует образованию PdCl₂ в последующих рабочих циклах гидродехлорирования. В результате таких переходов Pd↔PdCl₂ изменяется структура катализатора, что также приводит к быстрой дезактивации регенерированного катализатора. В процессе гидродехлорирования CCl₄ окисление Pd под действием образующегося HCl является одной из возможных причин дезактивации, но при наличии водорода в газовой фазе образовавшийся хлорид металла может вновь восстановиться до металла и, тем самым, в водородной атмосфере влияние хлороводорода будет нивелировано.

Воздействие низкотемпературной плазмы на гетерогенные катализаторы

Одним из современных методов обработки гетерогенных катализаторов является плазмохимическое воздействие. Оно может быть направлено как на предварительную обработку исходного катализатора для увеличения его каталитической активности, так и на регенерацию дезактивированных катализаторов.

Плазмохимический метод с использованием тлеющего разряда в кислороде и аргоне эффективен для удаления ионов хлора из цементов и темплатов, из синтетических цеолитов, повышения активности, селективности и стабильности работы катализаторов синтеза Фишера-Тропша и алкилирования алканов. Исходная кристаллическая структура обработанных в плазме образцов сохраняется. В серии работ Ягодовского и сотрудников по предобработке катализаторов различных типов в процессе дегидрирования изопропанола и циклогексана показано, что обработка нанесенных никелевого и никельериевого катализаторов дегидрирования изопропанола в высокочастотной плазме H₂ мало повлияла на активность катализаторов, тогда как обработка в плазме тлеющего разряда O₂ привела к существенному увеличению активности в результате значительного роста количества активных центров, содержащих никель. Результа-

ты ряда работ, посвященных плазмохимической обработке нанесенных платиновых катализаторов дегидрирования циклогексана, показали, что независимо от природы носителя (оксид алюминия или кремния), такая обработка, проведенная при различных условиях, приводила к близким результатам. А именно, после обработки исходного катализатора высокочастотной плазмой в H_2 наблюдали многократное увеличение его активности по сравнению с необработанным исходным катализатором за счет формирования большого числа активных центров на положительно заряженных частицах платины. Выявлено, что обработка плазмой тлеющего разряда в Ag , наоборот, приводила к резкому снижению каталитической активности. Регенерация осуществляется с участием атомарного кислорода, образующегося в плазме тлеющего разряда. Перспективным является использование плазмы тлеющего разряда Ag для предобработки катализатора $\text{Pd}/\text{HZSM-5}$, используемого для каталитического горения метана. Подобная обработка позволяет примерно вдвое повысить активность исходного катализатора.

Использование сверхкритического диоксида углерода при регенерации катализаторов

В последнее время большое внимание исследователей привлекли методы регенерации катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода. Диоксид углерода при давлениях и температурах выше его критической точки ($P_{\text{крит.}} = 72,8 \text{ МПа}$, $T_{\text{крит.}} = 304,5 \text{ К}$) находится в сверхкритическом состоянии ($\text{СК-}\text{CO}_2$) и относится к сверхкритическим флюидам. Такое состояние сохраняется в широком диапазоне температур и давлений. $\text{СК-}\text{CO}_2$ обладает рядом свойств, которые связаны с его молекулярной структурой, а именно с наличием микрокластеров CO_2 , находящихся в равновесии с индивидуальными молекулами диоксида углерода. Благодаря такой структуре, физические свойства флюида (плотность, вязкость, коэффициенты диффузии и т.д.) зависят от температуры и давления. Значения указанных физических параметров изменяются от величин, характерных для жидкого состояния, до величин, свойственных газам. По этой причине $\text{СК-}\text{CO}_2$ является специфическим неполярным растворителем, способным растворять широкий спектр органических соединений и молекулярных газов, причем их растворимость зависит от давления и температуры СК флюида. Именно эти свойства $\text{СК-}\text{CO}_2$ используют в процессах неdestructивной экстракции целевых продуктов. Основным преимуществом этого сверхкритического флюида по сравнению с другими возможными жидкими экстрагентами является отсутствие остатков растворителя в продуктах после завершения процесса экстракции. Анализ литературных данных по растворимости органических веществ в $\text{СК-}\text{CO}_2$ показал, что значительное влияние на растворимость оказывает длина углеводородной цепи и ее разветвленность, наличие кратных связей и ароматических структур, присутствие функциональных групп. Ниже рассмотрены возможности растворения различных органических соединений в $\text{СК-}\text{CO}_2$.

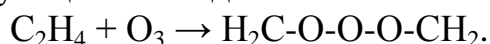
Алканы нормального строения с длиной цепи $n \leq 12$ хорошо растворимы в СК-СО₂, но с увеличением длины цепи растворимость значительно падает; разветвленные алканы с количеством атомов углерода от 19-30 хорошо растворяются в СК-СО₂. Растворимость соответствующих алкенов приблизительно в 3 раза выше. Ароматические углеводороды плохо растворимы. Так, растворимость бифенила составляет 2 % мас.; среди полициклических соединений наиболее высокая растворимость наблюдается для соединений с повышенным отношением Н/С. Так, растворимость нафталина составляет 2%, тетралина – 12%, а декалина – 22%. Кислородсодержащие органические соединения плохо растворимы в СК-СО₂, за исключением соединений, содержащих эфирные группы. Растворимы алифатические спирты с $n \leq 6$, кислоты с $n \leq 9$, ряд алифатических альдегидов. Фенолы плохо растворимы, растворимость бензойной кислоты составляет 0,3%, а бензальдегид в СК-СО₂ нерастворим.

Например, обработка СК-СО₂ отработанных катализаторов Pd/Au гидрирования кетонов с последующим восстановлением в атмосфере водорода при 137 °С приводит к полному удалению конденсированных продуктов с поверхности катализаторов и восстановлению их активности. Известно, что нанесенные никельсодержащие катализаторы гидрирования весьма чувствительны к серосодержащим органическим соединениям, обычно присутствующим в сырье нефтехимических производств. Так, регенерация нанесенных промышленных никелевых катализаторов гидрирования 2-бутанона в 2-бутанол, дезактивированных тиофеном, сверхкритическим диоксидом углерода при 313 К и давлении 41 МПа приводила к полному восстановлению активности катализатора в отличие от регенерации в окислительной или восстановительной атмосфере.

Использование озона для регенерации катализаторов

Поскольку в состав углеводородных отложений, образующихся на поверхности катализаторов, могут входить конденсированные углеводороды, представлялось интересным рассмотреть возможность их удаления путем низкотемпературного окисления озоном. Как известно, озон активно взаимодействует с органическими соединениями, приводя к их окислению и деструкции. Так, окисление входящих в состав кокса полиароматических соединений ведет к образованию органических кислот. Например, при окислении фенантрена и нафталина образуются соответственно дифеновая кислота и фталевые кислоты – полупродукты органического синтеза. Для алканов скорость взаимодействия с озоном растет с увеличением размеров молекул. Спирты и кетоны окисляются быстрее исходных углеводородов. Окисление алканов происходит путем внедрения озона в С-Н связь с образованием гидропероксидов R-O-O-H. Эти соединения неустойчивы и распадаются с образованием спиртов, молекулярного кислорода и свободных радикалов, они способны также инициировать цепные свободно-радикальные процессы. В связи с этим состав продуктов весьма разнообразен. Например, при озонировании C₁₄H₃₀ хроматографически идентифицирована смесь карбоновых кислот с количеством атомов углерода от 1 до 14.

Окисление алкенов, как и окисление алканов, идет за счет присоединения озона с образованием соответствующих озонидов:



Озонирование диеновых углеводородов и полимеров также идет с образованием озонидов и может сопровождаться деструкцией соединений. Озонирование бензола происходит с раскрытием бензольного кольца, при этом образуются полимерные пероксиэфиры. Фенол легко окисляется озоном, среди ряда многочисленных продуктов обнаружена муконовая кислота.

Известно применение озона и непосредственно для регенерации катализаторов. Пропускание озono-воздушной смеси с 1% об. O_3 через закоксованный $\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор позволяет значительно снизить температуру обработки катализатора, до 125 °С по сравнению с высокотемпературным выжиганием кокса в присутствии кислорода при 450 °С. Низкотемпературная регенерация катализаторов при обработке O_3 обеспечивает сохранение исходной структуры металлической фазы катализатора. Озон позволяет эффективно проводить окисление при низких температурах, что исключает процессы миграции и агломерации металла.

3.7. Классификация химических реакторов

Химические реакторы для проведения различных процессов отличаются друг от друга конструктивными особенностями, размерами, внешним видом. Однако, несмотря на существующие различия, можно видеть общие признаки классификации реакторов, облегчающие систематизацию сведений о них, составление математического описания и выбор математического расчета.

Наиболее употребимы следующие признаки классификации химических реакторов и режимов их работы: 1) режим движения реакционной среды (гидродинамическая обстановка в реакторе); 2) условия теплообмена в реакторе; 3) фазовый состав реакционной смеси; 4) способ организации процесса; 5) характер изменения параметров процесса во времени; 6) конструктивные характеристики.

1. Классификация химических реакторов по гидродинамической обстановке

По гидродинамической обстановке реакторы подразделяют на реакторы смешения и вытеснения.

Реакторы смешения – это емкостные аппараты с перемешиванием механической мешалкой или циркуляционным насосом. Иногда в качестве способа перемешивания используется барботаж газообразного реагента через слой жидкой реакционной массы.

Реакторы вытеснения – трубчатые аппараты, достаточно большой длины по сравнению с диаметром. В таких аппаратах течение реакционного потока имеет поршнеобразный характер. Перемешивание в таких реакторах имеет ло-

кальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока и его флуктуациями, а также завихрениями.

В теории реакторов обычно рассматривают идеальные варианты этих аппаратов – реактор идеального или полного смешения и реактор идеального или полного вытеснения.

Для идеального смешения характерно абсолютно полное выравнивание всех характеризующих реакцию параметров по объёму реактора.

Идеальное вытеснение предполагает равенство по сечению реактора скоростей потока. Перемещение реакционной массы по длине реактора носит строго поршнеобразный характер. В то же время по длине реактора в соответствии с закономерностями протекания реакции устанавливается определённое распределение концентраций участников реакции, температуры и других параметров.

2. Классификация химических реакторов по условиям теплообмена

При отсутствии теплообмена между реактором и окружающей средой химический реактор является адиабатическим. Вся теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате химических реакций, расходуется на внутренний теплообмен, т.е. на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

Если теплообмен с окружающей средой протекает гораздо быстрее, чем тепловыделение или теплопоглощение, то во всех точках реакционной зоны обеспечивается постоянство температуры и такой реактор называется изотермическим.

Реакторы, в которых скорости тепловыделения или теплопоглощения соизмеримы со скоростями теплообмена с окружающей средой, температурный режим представляет собой результат баланса между этими процессами и в общем случае это обуславливает неравномерность распределения температуры в реакционной зоне. Такие реакторы называются политермическими.

Особо следует выделить автотермические реакторы, в которых поддержание необходимой температуры процесса осуществляется исключительно за счёт теплоты химического процесса без использования внешних источников энергии. В практике химической технологии стремятся к тому, чтобы химические реакторы, особенно в крупнотоннажных производствах, были автотермическими.

3. Классификация химических реакторов по фазовому составу реакционной массы

Реакторы для проведения гомогенных процессов подразделяют на аппараты для газожидких и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения реакций с двухфазными системами подразделяют на газо-жидкостные, реакции для систем газ–твёрдое тело, жидкость–твёрдое тело и др. Особо выделяют реакторы для гетерогенно-каталитических процессов.

4. Классификация по способу организации процесса

По способу организации процесса (способу подачи реагентов и отвода продуктов) реакторы подразделяют на периодические, непрерывные и полунепрерывные (полупериодические).

В реакторе *периодического* действия все реагенты вводят в реактор до начала реакции, смесь выдерживают в реакторе необходимое время, после чего производится выгрузка продуктов. Продолжительность операции от момента загрузки до момента выгрузки соответствует времени реакции. Обычно параметры технологического процесса в периодическом реакторе изменяются во времени. Недостатки периодических реакторов – цикличность работы, низкая производительность, большие затраты ручного труда. Такие реакторы выгодны при организации малотоннажных производств, т.к. в ходе операции можно строго следить за параметрами, поддерживая их на оптимальном уровне.

В реакторе *непрерывного* действия (*проточном*) производится непрерывная подача реагентов в реакционную зону и непрерывный отвод продуктов. Эти реакторы обеспечивают высокую производительность, и их применение особенно выгодно при организации крупнотоннажных производств.

Реактор *полунепрерывного* (*полупериодического*) действия характеризуется тем, что один из реагентов поступает в него непрерывно, а другой – периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся непрерывно, или наоборот.

5. Классификация по характеру изменения параметров процесса во времени

Согласно этой классификации различают реакторы, работающие в стационарном и нестационарном режиме.

Режим работы реактора называют *стационарным*, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке реактора характеризуется постоянством концентраций реагентов и продуктов, скорости и других показателей во времени. В стационарном режиме показатели потока на выходе из реактора не зависят от времени. Это постоянство показателей определяется двумя факторами: стационарностью режима и постоянством состава параметров потока на входе в реактор.

Если в произвольно выбранной точке происходит изменение параметров химического процесса во времени, режим работы реактора называется *нестационарным*.

Стационарный режим обычно выдерживается в непрерывно действующих проточных реакторах. Но даже эти реакторы работают в нестационарном режиме в период пуска и установки. В ряде случаев имеет место дрейф показателей непрерывных процессов, например когда катализатор во времени меняет свою активность.

Нестационарными являются все периодические процессы. Это можно проиллюстрировать рядом примеров. Так, если в реактор единовременно загрузить реагенты А и В, а затем выдерживать реакционную массу во времени, то в связи с расходом А и В и накоплением продуктов реакции во времени их концентрация будет меняться по мере проведения процесса.

В другом варианте к загруженному единовременно реагенту А добавляется равномерно во времени другой реагент В. В этом случае А будет расходоваться во времени и его концентрация будет снижаться. Концентрация В будет посто-

янной, поскольку расход его в реакции будет компенсироваться прибылью его новых порций за счет подачи. В то же время количество продуктов реакции будет нарастать во времени.

Нестационарные реакторы характеризуются положительным или отрицательным накоплением вещества или энергии в реакторе, например для периодических ректоров характерно положительное накопление продуктов и отрицательное накопление (убыль) реагентов. При протекании в таком реакторе экзотермической реакции в отсутствие теплообмена с окружающей средой будет иметь место накопление тепла, что приведет к росту температуры.

Стационарные проточные реакторы проще для моделирования, т.к. их работа описывается более простыми уравнениями. Например, скорость реакции в проточных реакторах смешения характеризуется алгебраическими уравнениями. Стационарные процессы легче автоматизировать.

Нестационарность процесса в реакторе вносит определенное усложнение в описание реактора и в управление его работой, однако во многих случаях нестационарные режимы технологических процессов, протекающих в химических реакторах, легче приблизить к оптимальным.

6. Классификация по конструктивным характеристикам

Химические реакторы отличаются друг от друга по ряду конструктивных характеристик, оказывающих влияние на расчет и изготовление аппаратуры.

Конкретная конструкция реактора определяется рядом факторов: фазовым составом реакционной массы, режимом процесса, физическими свойствами реакционной смеси и др. Различают реакторы для гомогенных, гетерогенных и гетерофазных процессов.

4. СУШКА

4.1. Основные понятия и определения процесса сушки

Сушкой называется процесс удаления влаги из веществ (обычно твердых тел) путем ее испарения и отвода образующихся паров. Часто тепловой сушке предшествуют механические способы удаления влаги (отстаивание, фильтрование, центрифугирование и др.).

Во всех случаях при сушке в виде пара удаляется легколетучий компонент (вода, органический растворитель и т. д.). Этот процесс применяется обычно или на конечной стадии технологического процесса с целью обеспечения высоких физико-механических характеристик получаемых продуктов, или на промежуточных стадиях, если удаление растворителя необходимо по технологическим соображениям.

По физической сущности сушка является процессом совместного тепло-массопереноса и сводится к перераспределению и перемещению влаги под воздействием теплоты из глубины высушиваемого материала к его поверхности и последующему ее испарению. В процессе сушки влажное тело стремится к состоянию равновесия с окружающей парогазовой средой, поэтому его температура t_i и влагосодержание w_i^0 в общем случае являются функцией времени (τ) и координат (x, y, z): $t_i = f_1(x, y, z, \tau)$;
 $w_i^0 = f_2(x, y, z, \tau)$.

Под **влагосодержанием** w^0 понимают отношение массы влаги W , содержащейся в теле, к массе абсолютно сухого тела G_c .

$$w^0 = W/G_c. \quad (4.1)$$

В практике используют и понятие **влажности** w (в связи с тем, что обычно удаляется не вся влага):

$$w = W/(G_c + W) = w^0/(1 + w^0). \quad (4.2)$$

По способу подвода теплоты различают:

- **конвективную сушку**, проводимую путем непосредственного контакта материала и сушильного агента. Подвод теплоты осуществляется газовой фазой (воздух или смесь воздуха с продуктами сгорания топлива), которая в процессе сушки охлаждается с увеличением своего влагосодержания;
- **контактную (кондуктивную) сушку**, которая реализуется путем передачи теплоты от теплоносителя к материалу через разделяющую их стенку;
- **радиационную сушку** - путем передачи теплоты инфракрасным излучением;
- **сублимационную сушку**, при которой влага удаляется из материала в замороженном состоянии (обычно в вакууме);
- **диэлектрическую сушку**, при которой материал высушивается в поле токов высокой частоты.

4.2. Основные физические свойства влажного газа

Смесь сухого газа с парами жидкости называется влажным газом. Влажный газ характеризуют следующие параметры: температура, давление, плотность, относительная и абсолютная влажность, влагосодержание, теплоемкость, энтальпия.

Влажный воздух, который наиболее часто используют в качестве сушильного агента, можно считать бинарной смесью идеальных газов: сухого воздуха и водяного пара. В соответствии с законом Дальтона давление идеальной газовой смеси является суммой парциальных давлений ее компонентов

$$P = p_{с.г.} + p_{п.}, \quad (4.3)$$

где P – давление, при котором находится парогазовая смесь;

$p_{с.г.}$, $p_{п.}$ - парциальные давления сухого газа и водяного пара, соответственно.

Пар называют свободным или перегретым при температуре t и давлении P , если он не конденсируется в этих условиях. Максимально возможное содержание пара в газе, выше которого наблюдается конденсация, соответствует условиям насыщения при определенной температуре t и парциальном давлении $p_{н.п.}$.

Различают абсолютную, относительную влажности и влагосодержание влажного воздуха.

Абсолютная влажность – это масса водяного пара в единице объема влажного воздуха. Поскольку пар как компонент бинарной газовой смеси занимает весь объем влажного газа, понятие абсолютной влажности совпадает с понятием плотности пара $\rho_{п.}$ (в кг/м^3) при температуре t и парциальном давлении $p_{п.}$.

Относительная влажность (φ) – это отношение количества паров жидкости в газе к максимально возможному при данных температуре и общем давлении или отношение плотности пара $\rho_{п.}$ при данных условиях к плотности насыщенного пара $\rho_{н.п.}$ при тех же условиях:

$$\varphi = \rho_{п.} / \rho_{н.п.} \quad (4.4)$$

По уравнению состояния идеального газа для пара в свободном и насыщенном состояниях имеем

$$\rho_{п.} = p_{п.} M_{п.} / (RT), \quad (4.5)$$

$$\rho_{н.п.} = p_{н.п.} M_{н.п.} / (RT). \quad (4.6)$$

Подстановка этих зависимостей в уравнение, описывающее **относительную влажность**, приводит к следующему выражению:

$$\varphi = p_{п.} / p_{н.п.} \quad (4.7)$$

Под влагосодержанием w° понимают количество пара жидкости (в кг), приходящегося на 1 кг абсолютно сухого газа:

$$w^\circ = G_{\text{п}}/L, \quad (4.8)$$

где $G_{\text{п}}$ – масса (массовый расход) пара, кг (кг/с),

L – масса (массовый расход) абсолютно сухого газа, кг (кг/с).

Удельная теплоемкость влажного газа принимается аддитивной величиной теплоемкостей сухого газа и пара. При этом различают **удельную теплоемкость** $c_{\text{см}}$, отнесенную к 1 кг парогазовой смеси:

$$c_{\text{см}} = (c_{\text{с.г}} + c_{\text{п}} w^\circ)/(1 + w^\circ) \quad (4.9)$$

и **удельную теплоемкость влажного газа** c , отнесенную к 1 кг сухого воздуха (эту величину обычно используют при расчетах):

$$c = c_{\text{с.г}} + c_{\text{п}} w^\circ, \quad (4.10)$$

где $c_{\text{с.г}}$ – удельная теплоемкость сухого газа, Дж/(кг · К);

$c_{\text{п}}$ – удельная теплоемкость пара, Дж/(кг · К).

Удельную энтальпию (H) парогазовой смеси (в Дж/кг) выражают как сумму удельных энтальпий сухого газа $H_{\text{с.г}}$ и пара $H_{\text{п}}$:

$$H = H_{\text{с.г}} + H_{\text{п}} w^\circ. \quad (4.11)$$

4.3. Твердое тело как объект сушки

Любой высушиваемый материал может характеризоваться сорбционной емкостью по влаге, т. е. количеством влаги, сорбированной единицей массы продукта при контакте с влажным газом. Влагоемкость высушиваемых материалов, а также условия сушки, ее интенсивность и полнота зависят от природы высушиваемого вещества, которая определяет вид связи влаги с продуктом. Виды связи влаги с материалом можно классифицировать по величине энергии этой связи.

В порядке убывания энергии различают следующие формы связи влаги с материалом, предложенные П. А. Ребиндером:

- **в случае химической связи** влага прочно связана с веществом в виде гидроксильных ионов или молекулярных соединений типа кристаллогидратов. Химически связанная с материалом влага может быть удалена в результате химических взаимодействий или прокаливания. В процессе сушки химически связанная влага не удаляется;
- **адсорбционная связь** вызывается дисперсионными электростатическими и индукционными силами. Вследствие энергетической ненасыщенности по-

верхностных молекул и ионов твердого тела на его поверхности образуется мономолекулярный слой адсорбированной влаги. Этот слой наиболее сильно связан с материалом. Последующие (полимолекулярные) слои удерживаются менее прочно, а свойства влаги, формирующей эти слои, приближаются к свойствам свободной жидкости;

- **капиллярная связь** обусловлена адсорбционной связью полимолекулярных слоев со стенками капилляров и более низким давлением пара над вогнутым мениском в капилляре по сравнению с плоской поверхностью;
- **осмотическая связь** наиболее сильно выражена в растворах. Природа этой связи выражается в том, что давление пара над раствором меньше давления пара над чистым растворителем;
- **физико-механическая связь** определяет влагу, свободно удерживаемую в объеме пор тела. Она может быть удалена механическими способами, причем процесс обезвоживания в этом случае лимитируется гидравлическим сопротивлением пор тела, подобно сопротивлению фильтрующей перегородки и осадка при фильтрации.

Отметим, что не существует резкой границы между различными формами связи влаги с материалом. По мере исчезновения одной формы начинает преобладать другая.

Все твердые влажные материалы можно разделить на 3 группы: капиллярно-пористые; коллоидные; капиллярно-пористые коллоидные тела.

В капиллярно-пористых материалах жидкость в основном связана капиллярными силами. При удалении влаги эти тела становятся хрупкими и в высушенном состоянии легко превращаются в порошок. Они слабо сжимаются. В качестве примера таких материалов можно привести силикагель, гипс, керамику, полимерные материалы типа винилхлоридных.

К коллоидным телам относятся материалы, в которых преобладает адсорбционно и осмотически связанная влага. При высушивании эти тела значительно сжимаются, но при этом сохраняют эластичность (желатин, растворы полимеров).

В капиллярно-пористых коллоидных телах жидкость имеет различные формы связи, характерные как для капиллярно-пористых, так и для коллоидных тел. По свойствам эти материалы занимают промежуточное положение: стенки их капилляров эластичны и при поглощении влаги набухают, а при высушивании такие тела сжимаются (глина, торф, некоторые полимерные материалы типа полибутилметакрилата и др.).

4.4. Равновесие фаз при сушке

Рассмотрим влажное твердое тело, находящееся в контакте с газовым потоком. При постоянном давлении и определенной температуре влажный газ характеризуется величиной относительной влажности:

$$\varphi = \rho_{\text{п}} / \rho_{\text{н.п}} = p_{\text{п}} / p_{\text{н.п}}. \quad (4.12)$$

Если давление пара жидкости в материале $p_{\text{м}}$ отличается от парциального давления пара в газовом потоке $p_{\text{п}}$, то между двумя фазами будет иметь место массообмен вплоть до состояния равновесия, которое возникает при $p_{\text{м}} = p_{\text{п}}$. При этом наступает состояние динамического равновесия, которому соответствует предельная влажность материала, называемая равновесной влажностью $w_{\text{р}}$.

Направление массопереноса определяется абсолютными значениями величин $p_{\text{м}}$ и $p_{\text{п}}$. Если $p_{\text{п}} > p_{\text{м}}$, перенос влаги осуществляется из газа к твердому телу, т. е. происходит процесс сорбции (увлажнения). В противоположном случае, когда $p_{\text{п}} < p_{\text{м}}$, перенос влаги осуществляется из твердой фазы в газовую, т.е. идет процесс десорбции (сушки).

Когда давление пара жидкости в материале $p_{\text{м}}$ становится равным парциальному давлению пара в газовой фазе $p_{\text{п}}$, массообмен прекращается и достигается состояние динамического равновесия. При этом в условиях постоянных давления и температуры каждому значению относительной влажности φ соответствует определенная величина влагосодержания (равновесного) $w_{\text{р}}^0$ материале.

4.5. Материальный баланс конвективной сушки

Материальный баланс имеет целью определение количества испаренной влаги и расхода сушильного агента. Его составляют для потоков высушиваемого материала и газа.

При составлении баланса по высушиваемому материалу в качестве исходных параметров используют влажность (w) и влагосодержание (w^0) материала. Обозначив через G_1 и G_2 расходы исходного и высушенного материала, w_1 и w_2 – их влажности, а через W – расход удаляемой из материала влаги, получим материальный баланс в форме системы из двух уравнений:

$$G_1(1 - w_1) = G_2(1 - w_2), \quad (4.13)$$

$$G_2 = G_1 - W. \quad (4.14)$$

Из системы уравнений можно определить расход удаляемой влаги:

$$W = G_1(w_1 - w_2)/(1 - w_2). \quad (4.15)$$

Используя связь между влажностью материала w (массовые доли) и влагосодержанием

$$w^0 = w/(1 - w), \quad (4.16)$$

получим уравнение для определения расхода удаляемой влаги:

$$W = G_1 [(w_1^0 - w_2^0)/(1 + w_1^0)]. \quad (4.17)$$

Эта влага в процессе сушки в виде паров поступает в сушильный агент, влагосодержание которого повышается. Таким образом, для газовой фазы можно записать следующее уравнение:

$$L w_1^\circ - W = L w_2^\circ, \quad (4.18)$$

где L – расход абсолютно сухого газа, кг/с;

w_1° и w_2° – влагосодержание газа соответственно на входе и на выходе из сушильной камеры в расчете на 1 кг абсолютно сухих газов, кг.

Из этого уравнения найдем расход абсолютно сухого газа, необходимого для сушки:

$$L = W / (w_1^\circ - w_2^\circ). \quad (4.19)$$

В расчетах и анализе процесса сушки используют понятие об удельном расходе абсолютно сухого газа l (в килограммах абсолютно сухого газа на 1 кг испаряемой воды):

$$l = L / W = 1 / (w_1^\circ - w_2^\circ). \quad (4.20)$$

4.6. Тепловой баланс сушки

По основному варианту конвективной сушки (рис. 4.1) сушильный агент, нагретый в калорифере, однократно проходит сушильную камеру, двигаясь прямо- или противоточно по отношению к материалу.

Обозначим параметры сушильного агента до калорифера индексом 0 (x_0 , H_0), после калорифера индексом 1 (x_1 , H_1) и после сушильной камеры индексом 2 (x_2 , H_2).

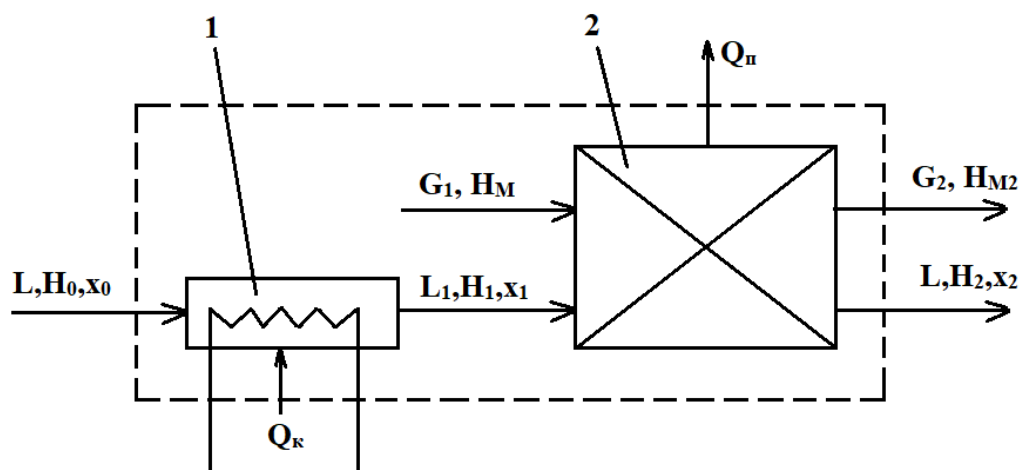


Рис. 4.1. К составлению теплового баланса конвективной сушки:

1 – калорифер; 2 – сушильная камера

Влажный материал в количестве G , (в кг/с) при прохождении сушилки меняет свою энтальпию от $H_{м1}$ до $H_{м2}$. Считая энтальпию влажного материала складывающейся из энтальпии высушенного материала и содержащейся в материале влаги, получим поток теплоты, входящий с материалом в сушилку:

$$G_1 H_{м1} = G_2 c_m \theta_1 + W c_v \theta_1, \quad (4.21)$$

где c_m – теплоемкость высушенного материала Дж/(кг К);

θ_1 – температура материала, поступающего в сушилку, К,

c_v – теплоемкость воды, Дж/(кг К).

Поток теплоты с покидающим сушилку материалом

$$G_2 H_{м2} = G_2 c_m \theta_2, \quad (4.22)$$

где θ_2 – температура высушенного материала, уходящего из сушильной камеры, °С.

Теплота, необходимая для сушки, подводится из калорифера. Учитывая все поступающие (с сушильным агентом LH_0 , с влажным материалом $G_1 H_{м1}$) и уходящие (с сушильным агентом LH_2 , с высушенным материалом $G_2 H_{м2}$, потери теплоты в окружающее пространство Q_p) тепловые потоки, можно получить **уравнение теплового баланса**

$$LH_0 + G_1 c_m \theta_1 + W c_v \theta_1 + Q_k = LH_2 + G_2 c_m \theta_2 + Q_p. \quad (4.23)$$

При сушке по основному (или простому) сушильному процессу в сушилке создаются достаточно жесткие условия сушки, поскольку вся теплота, необходимая для испарения влаги из материала, подводится к сушильному агенту в наружном калорифере однократно и материал нагревается сразу до температуры t_1 сушки, которая часто является предельно допустимой для высушиваемого материала. Если эта температура будет превышена, то возможно разложение высушиваемого материала или ухудшение его качества.

Для того чтобы создать более мягкие условия сушки, процесс проводят при более низких температурах и достаточно влажном воздухе. К таким видам организации сушильного процесса относятся сушка с многократным промежуточным нагреванием воздуха, сушка с частичным возвратом отработанного воздуха и др.

4.7. Кинетика сушки

Кинетика сушки характеризуется изменением средних влагосодержаний материала и температур. Скорость сушки dw°/dt существенно зависит не только от внутренней структуры материала, его теплофизических свойств, размеров, формы и состояния внешней поверхности, но и от параметров сушильного агента – его температуры, относительной влажности, скорости движения относительно материала.

Если рассмотреть упрощенную математическую модель сушки малой сферической частицы, предполагая, что процесс сушки лимитируется подводом теплоты и что вся теплота, подводимая к ней, идет на испарение влаги, то можно составить следующий тепловой баланс:

$$\alpha \pi d^2 (t - \theta) = (dw^\circ/d\tau)(\pi d^3/6) \rho_m r_{\pi}, \quad (4.24)$$

где α – коэффициент теплоотдачи от газа к частице материала,

d – диаметр частицы,

t, θ – температуры соответственно сушильного агента и материала,

ρ_m – плотность материала,

r_{π} – теплота парообразования.

Отсюда

$$dw^\circ/d\tau = 6\alpha(t - \theta) / \rho_m dr_{\pi}. \quad (4.25)$$

Таким образом, скорость сушки возрастает с уменьшением размера частицы высушиваемого материала, увеличением температуры газа и коэффициента теплоотдачи, который в свою очередь является функцией многих параметров.

При изучении процесса сушки следует исходить либо из анализа внутреннего механизма движения потока влаги, либо из воздействия внешних условий на скорость сушки материалов. При этом первое направление требует фундаментального изучения механизмов возникновения потоков влаги внутри материала. Их может быть несколько: 1) диффузия в сплошном гомогенном твердом теле; 2) капиллярный поток в зернистых и пористых твердых материалах; 3) поток, вызванный уменьшением объема и давления; 4) поток, вызванный силой тяжести; 5) поток из-за последовательной смены процессе и испарения – конденсации.

В процессе сушки в каждый данный момент времени преобладает один из механизмов перемещения влаги, причем в разные периоды процесса механизм изменяется. Все эти процессы чрезвычайно сложны и еще недостаточно изучены, поэтому для решения технических проблем это направление, несмотря на его безусловную перспективность, используют редко.

Второе направление, основанное на учете влияния внешних воздействий на скорость сушки, используется чаще, так как его результатами можно с высокой степенью надежности воспользоваться при расчете и проектировании сушильного оборудования

Подразумевая под сушкой процесс массообмена с твердой фазой, концентрация влаги в которой больше равновесной, можно констатировать, что испаряющаяся влага в соответствии с законами равновесия перемещается из твердой фазы в газовую. В начальный момент времени влагосодержание постоянно во всем объеме, а в дальнейшем, вследствие испарения, влагосодержание материала у поверхности понижается, т. е. в теле возникают градиенты влагосодержания. Под их действием влага перемещается от центра тела к поверхности, испаряется и в виде пара диффундирует в ядро газовой фазы.

4.8. Массоперенос при сушке

Между скоростью сушки и скоростью массопередачи существует взаимосвязь. Под скоростью массопередачи q при сушке понимают массу влаги, испаряемой с единицы поверхности в единицу времени dW/Sdt :

$$q = dW/Sdt = (G_c/S)dw^0/dt, \quad (4.26)$$

где G_c – масса абсолютно сухого материала;

S – поверхность раздела фаз, или активная поверхность материала.

Скорость массопередачи с учетом существующего равновесия между твердой и газовой фазами можно выразить следующим образом:

$$q = dW/Sdt = K_{тв}(w_p^0 - w^0) = K_p(\rho_{п.р.} - \rho_{п}), \quad (4.27)$$

где $K_{тв}$ – коэффициент массопередачи в твердой фазе;

w^0 – текущее значение среднего влагосодержания тела;

w_p^0 – равновесное влагосодержание;

K_p – коэффициент массопередачи, выраженный через газовую фазу;

$\rho_{п.р.}$ – плотность (концентрация) пара в газовой фазе, находящейся в равновесии с телом, влагосодержание которого w_p^0 ;

$\rho_{п}$ – текущее значение плотности (концентрации) пара в газовой фазе.

При этом движущую силу можно выражать как через твердую ($w_p^0 - w^0$), так и через газовую ($\rho_{п.р.} - \rho_{п}$) фазы.

При сушке многих материалов, а особенно капиллярно-пористых, испарение влаги происходит не со всей геометрической поверхности тела, а только с поверхности менисков жидкости, находящейся в порах и капиллярах. В процессе сушки происходит углубление зоны испарения, причем поверхность и конфигурация менисков непрерывно изменяются. Таким образом, определить истинную поверхность испарения не представляется возможным, поэтому скорость массопередачи относят к геометрической поверхности тела, условно принимая ее за поверхность испарения.

Движущую силу в газовой фазе можно выразить через парциальное давление пара:

$$q = K_p(p_{п.р.} - p_{п}), \quad (4.28)$$

где K_p – коэффициент массопередачи в газовой фазе, выраженный через парциальное давление паров.

Также уравнение массопередачи можно написать в следующем виде:

$$q = k_x(w_p^0 - w^0), \quad (4.29)$$

где движущая сила в газовой фазе выражена через влагосодержание сушильного агента.

Основными стадиями массопереноса в системах с твердой фазой являются перенос во внешней фазе (газовой) и внутренний перенос (в твердой фазе).

Перенос пара в газовой фазе – от поверхности материала в ядро потока сушильного агента – осуществляется конвективной диффузией. Плотность потока пара, проходящего через пограничный диффузионный слой, определяется законом массоотдачи:

$$dW/Sd\tau = \beta_p(\rho_p' - \rho) = \beta_p(p_p' - p_p) = \beta_x(w^0 - w^0). \quad (4.30)$$

В уравнении (4.30) под коэффициентами массоотдачи β_p , β_p , β_x подразумеваются их средние значения вдоль поверхности испарения.

Коэффициента тепло- и массоотдачи в случае массопереноса во внешней фазе находят, обрабатывая экспериментальные данные в безразмерной форме:

$$Nu = f(Re, Pr \dots); \quad (4.31)$$

$$Nu' = f_1(Re, Pr' \dots), \quad (4.32)$$

где Nu и Nu' – тепловой и диффузионный критерий Нуссельта,

Re – число Рейнольдса;

Pr и Pr' – тепловой и диффузионный критерий Прандтля.

Рассматривая процесс сушки как массообменный, можно выделить следующее задачи:

- **внутреннюю задачу**, когда диффузионное сопротивление переносу влаги внутри материала значительно превышает диффузионное сопротивление пограничного слоя при удалении влаги с поверхности материала в газовую фазу. Необходимость решения такой задачи связана с сушкой материалов до низкого остаточного влагосодержания;

- **внешнюю задачу**, если сопротивление пограничного слоя со стороны газовой фазы намного больше внутридиффузионного сопротивления. Эта задача, как правило, возникает при удалении свободной и слабосвязанной влаги;

- **смешанную задачу**, когда внутридиффузионное сопротивление и сопротивление пограничного слоя сравнимы по величине. В этом случае при расчете сушки необходимо учитывать влияние внешних и внутренних факторов.

Количественным фактором, позволяющим определить задачу переноса влаги и теплоты, является критерий Био. При сравнительно больших значениях числа Био ($Bi' \geq 20$) условия массообмена в большей мере определяются свойствами материала (внутренняя задача), а влияние внешних факторов на процесс незначительно, что представляет серьезные трудности для интенсификации сушки. Такая задача характерна для материалов, имеющих ультрамикропоры, влага в которых перемещается в результате твердофазной диффузии (гранулированные полиамиды, полиэфиры, полипропилен и др.).

Для числа $Bi' < 1$ скорость процесса не зависит от внутридиффузионного сопротивления материала, а практически полностью определяется внешними условиями массообмена (внешняя задача), что позволяет существенно воздействовать на скорость процесса путем создания соответствующей гидродинами-

ческой обстановки в аппарате. Для внешней задачи характерно удаление влаги из сыпучих крупнопористых материалов со свободной или слабосвязанной влагой (блочные полистиролы, некоторые сополимеры стирола, минеральные соли).

При $1 < Bi' < 20$ внутридиффузионное сопротивление и сопротивление пограничного слоя сравнимы по величине (смешанная задача). Процесс можно интенсифицировать воздействием как на внешние, так и на внутренние параметры. При этом существует ряд способов преодоления диффузионного и теплового сопротивлений материалов (сушка токами высокой частоты, сушка со сбросом давления и др.). Смешанная задача – наиболее трудный для решения случай тепло- и массопереноса. Поэтому часто, если позволяют условия, задачу упрощают – сводят либо к внутренней, либо к внешней.

4.9. Устройство и принцип действия сушилок

Конструкции сушилок разнообразны и классифицируются по ряду признаков:

- по способу организации процесса (периодические и непрерывные);
- по направлению движения сушильного агента относительно материала (прямоточные, противоточные, с перекрестным током);
- по величине давления в рабочем пространстве (атмосферные, вакуумные, под избыточным давлением);
- по виду используемого теплоносителя (воздушные, на дымовых или инертных газах, на насыщенном или перегретом паре, на жидких теплоносителях);
- по способу подвода теплоты (конвективные, контактные, радиационные, с нагревом токами высокой частоты и т.д.).

Наибольшее распространение в пищевой промышленности нашли конвективные сушилки.

Сушилки с неподвижным или движущимся плотным слоем материала

Камерные сушилки (рис. 4.2) являются аппаратами периодического действия, работающими при атмосферном давлении. Они используются в производствах небольшого масштаба для материалов, допускающих невысокую (до 250-300°C) температуру сушки, например красителей, пищевых продуктов, лекарственных растительных препаратов. Материал в этих сушилках сушится на лотках, установленных на стеллажах или вагонетках, находящихся внутри сушильной камеры 1. На каркасе камеры между вагонетками 2 установлены козырьки 3, которые как бы делят пространство камеры на три расположенные друг над другом зоны, вдоль которых последовательно движется сушильный агент. Свежий воздух, нагретый в наружном калорифере 4, засасывается вентилятором 5 и подается вниз камеры сушилки. Здесь он движется (путь воздуха показан на рисунке стрелками), два раза меняя направление и дважды нагрева-

ясь в промежуточных калориферах 6 и 7. Часть отработанного воздуха с помощью шибер 8 направляется на смешение со свежим воздухом. Таким образом, сушилка работает с промежуточным подогревом и частичной рециркуляцией воздуха, т. е. по варианту, обеспечивающему низкую температуру и более мягкие условия сушки.

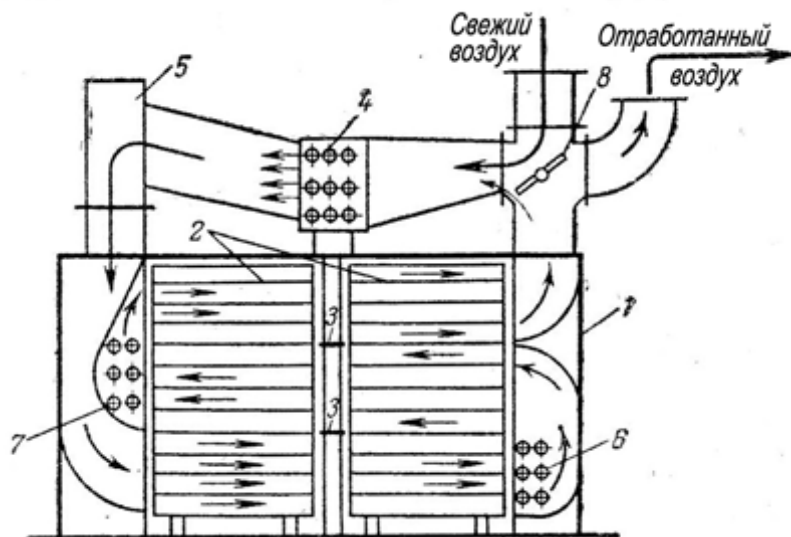


Рис. 4.2. Схема камерной сушилки:

1 – сушильная камера; 2 – вагонетки; 3 – козырьки; 4,6,7 – калориферы;
5 – вентилятор; 8 – шибер

Однако, вследствие сушки в неподвижном толстом слое, сушилки этого типа обладают низкой производительностью и продолжительность сушки в них велика. Кроме того, сушка в них неравномерна из-за неравномерности температур в камере, возникающей за счет частичного прохода воздуха в вышерасположенные зоны кратчайшим путем (через зазоры). Для создания более равномерной циркуляции воздуха в некоторых современных конструкциях камерных сушилок наружный вентилятор заменяют внутренними реверсивными осевыми вентиляторами или применяют эжекторы. В эжекционных камерных сушилках рециркулирующий отработанный воздух подсасывается свежим воздухом, что позволяет уменьшить расход электроэнергии на циркуляцию. Обслуживание камерных сушилок требует больших затрат ручного труда, что также является существенным недостатком.

К достоинствам камерных сушилок относится прежде всего простота их устройства. Как правило, их применяют для сушки сравнительно небольших количеств материала и при достаточно большой продолжительности процесса.

Туннельные сушилки (рис. 4.3) отличаются от камерных тем, что в них соединенные друг с другом вагонетки медленно перемещаются на рельсах вдоль очень длинной камеры прямоугольного сечения (коридора). На входе и выходе коридор имеет герметичные двери, которые одновременно периодически открываются для загрузки и выгрузки материала: вагонетка с высушенным материалом удаляется из камеры, а с противоположного конца в нее поступает но-

вая вагонетка с влажным материалом. Перемещение вагонеток производится с помощью троса и механической лебедки. Сушильный агент движется прямотоком или противотоком к высушиваемому материалу.

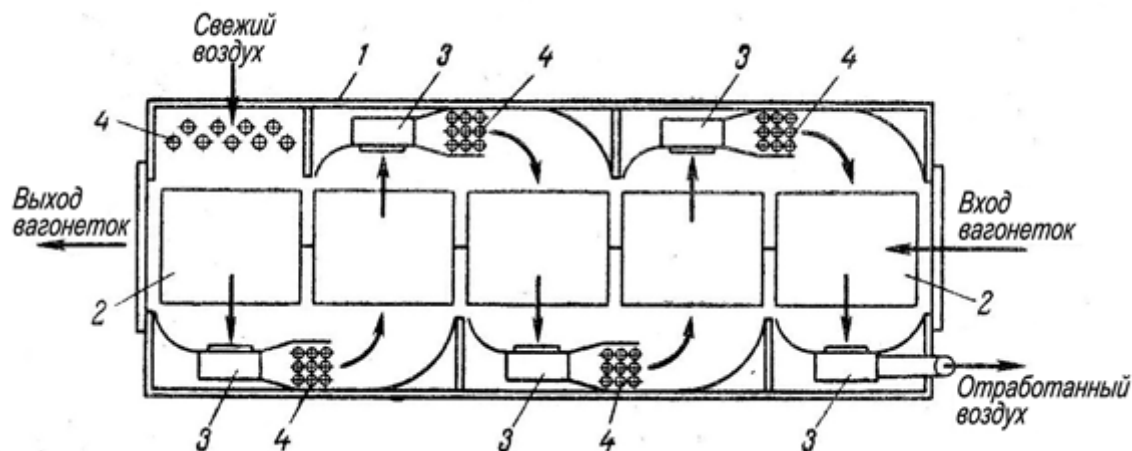


Рис. 4.3. Схема туннельной сушилки:

1 – камера; 2 – вагонетки; 3 – вентиляторы; 4 – калориферы

Туннельные сушилки обычно работают с частичной рециркуляцией сушильного агента и используются для сушки больших количеств штучных материалов, например керамических изделий. По интенсивности сушки туннельные сушилки мало отличаются от камерных – им присущи основные недостатки последних (длительная и неравномерная сушка, ручное обслуживание).

Ленточные сушилки (рис. 4.4) предназначены для сушки сыпучих (зернистых, гранулированных, крупнодисперсных) и волокнистых материалов, а также готовых изделий и полуфабрикатов. Для тонкодисперсных сыпучих материалов ленточные сушилки не используются, так как пыль трудно удерживается на ленте и оседает на калориферах, при этом пыль органических веществ может обугливаться и даже возгораться.

Продукт загружается в установку по питающему транспортеру 1, который расположен наклонно. С помощью шибера 2 слой продукта выравнивается и распределяется на сетчатых лентах тонким слоем. Скребок 4 предназначен для очистки с ленты остатков продукта.

Внутри камеры сушилки имеется калорифер 6. Он предназначен для нагрева воздуха, который является сушильным агентом. По мере перемещения продукта с одной ленты на другую он высыхает благодаря обдуву нагретым воздухом. Верхние ленты движутся с большей скоростью, чем нижние. Их скорость движения регулируется вариатором. От скорости движения лент зависит продолжительность нахождения продукта в сушилке. Это время может составлять 1,5–5,5 ч.

Ленточные сушилки громоздки (подобно туннельным сушилкам) и сложны в обслуживании главным образом из-за перекосов и растяжения лент; их удельная производительность (на 1 м² поверхности ленты) невелика, а удель-

ные расходы тепла (на 1 кг испаренной влаги) довольно высоки. Кроме того, они непригодны для сушки пастообразных материалов. В некоторых современных конструкциях ленточных сушилок применяется в качестве сушильного агента перегретый пар, иногда – в смеси с горячими инертными газами. Сушка перегретым паром (при отсутствии или очень малом содержании кислорода) представляет интерес для материалов, окисляющихся или загорающихся при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха. В конструктивном отношении эти сушилки сложны, так как во избежание попадания в них воздуха необходимо обеспечивать их герметичность.

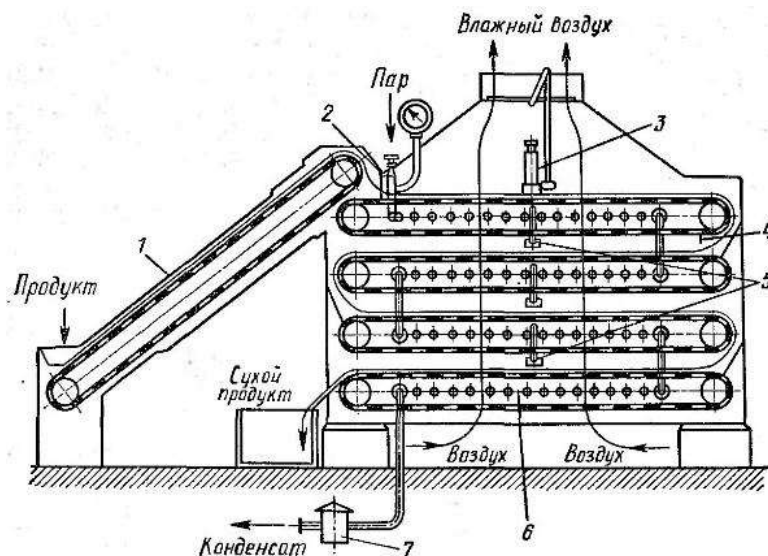


Рис. 4.4. Схема ленточной сушилки:

- 1 — питающий транспортер; 2 — шибер для разравнивания продукта;
- 3 — психрометр; 4 — скребки для очистки ленты; 5 — термометры;
- 6 — секции калорифера; 7 — конденсатоотводчик

Сушку пастообразных материалов, а также тонких листовых (например, бумаги) производят в непрерывно действующих *петлевых сушилках* (рис. 4.5), работающих при атмосферном давлении. В сушилке для паст питатель 1 подает материал на бесконечную гибкую сетчатую ленту 2, которая проходит между обогреваемыми паром вальцами 3, вдавливающими пасту внутрь ячеек ленты. Лента с впрессованным материалом поступает в сушильную камеру, где образует петли. Это достигается с помощью шарнирно соединенных звеньев ленты и расположенных на ней через определенные промежутки поперечных планок, опирающихся на цепной конвейер 4. С помощью направляющего ролика 5 лента отводится к автоматическому ударному устройству 6, посредством которого высушенный материал сбрасывается с ленты и выводится из сушилки разгрузочным шнеком 7.

Циркуляция воздуха (или газов) осуществляется с помощью осевых вентиляторов 8, часть которых (на одной стороне камеры) показана на рис.4.5, причем горячий воздух или газ движется поперек ленты 2. Сушилка обычно рабо-

тает по варианту с промежуточным подогревом воздуха и частичной рециркуляцией его по зонам. В петлевых сушилках сушка производится в слое небольшой толщины (равной толщине звеньев ленты, составляющей 5—20 мм) при двустороннем обмывании ленты горячим воздухом и прогреве запрессованного материала металлическим каркасом (сеткой), нагретым вальцами 3. Это обеспечивает большую скорость сушки по сравнению с камерными сушилками. Вместе с тем петлевые сушилки отличаются сложностью конструкции и требуют значительных эксплуатационных расходов.

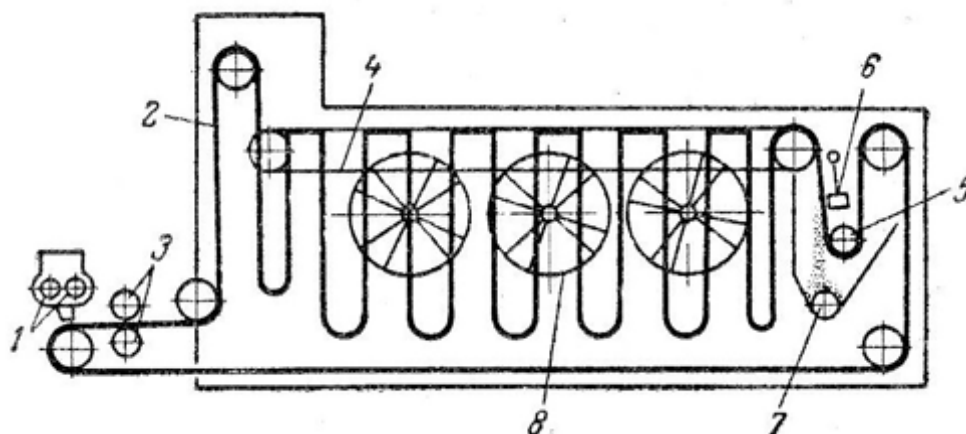


Рис. 4.5. Схема петлевой сушилки:

- 1 — питатель; 2 — бесконечная сетчатая лента; 3 — прижимные вальцы;
 4 — цепной конвейер; 5 — направляющий ролик; 6 — автоматическое ударное устройство; 7 — разгрузочный шнек;
 8 — вентилятор

Конвективные сушилки с перемешиваемым слоем материала

Барабанные сушилки (рис. 4.6) широко применяются для непрерывной сушки при атмосферном давлении кусковых, зернистых и сыпучих материалов (минеральных веществ, солей, фосфоритов и др.). Барабанная сушилка имеет цилиндрический барабан 1, установленный с небольшим наклоном к горизонту ($1/15$ — $1/50$) и опирающийся с помощью бандажей 2 на ролики 3. Барабан приводится во вращение электродвигателем через зубчатую передачу 4 и редуктор. Число оборотов барабана обычно не превышает 5—8 об/мин, положение его в осевом направлении фиксируется упорными роликами 5. Материал подается в барабан питателем 6, предварительно подсушивается, перемешиваясь лопастями 7 приемно-винтовой насадки, а затем поступает на внутреннюю насадку (лопасти), расположенную вдоль почти всей длины барабана. Насадка обеспечивает равномерное распределение и хорошее перемешивание материала по сечению барабана, а также его тесное соприкосновение при пересыпании с сушильным агентом — топочными газами.

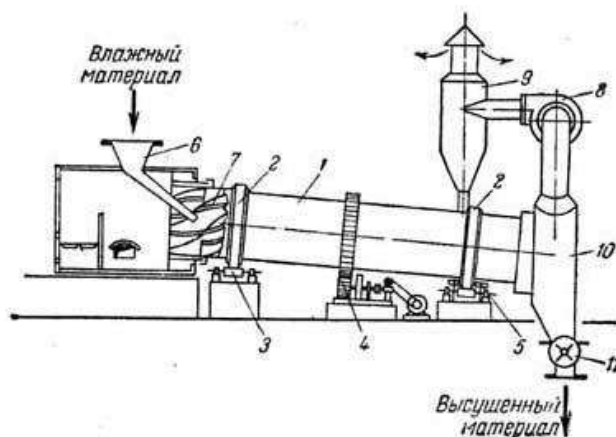


Рис. 4.6. Схема барабанной сушилки:

1 – барабан; 2 – бандаж; 3 – опорные ролики; 4 – передача; 5 – опорно-упорные ролики; 6 – питатель; 7 – лопасти; 8 – вентилятор; 9 – циклон; 10 – разгрузочная камера; 11 – разгрузочное устройство

Газы и материал движутся прямотоком, что помогает избежать перегрева материала, так как в этом случае наиболее горячие газы соприкасаются с материалом, имеющим наибольшую влажность. Чтобы избежать усиленного уноса пыли с газами, последние просасываются через барабан вентилятором 8 со средней скоростью, не превышающей 2 м/с. Устройство внутренней насадки барабана зависит от размера кусков и свойств высушиваемого материала. Сушильные барабаны изготавливаются различных типоразмеров (от 1 до 2,8 м диаметром и длиной до 16 м). Обычно длина барабана равна 3,5—7 диаметрам. В качестве топлива используют природный газ, мазут, керосин, реже – горячий воздух, нагретый в электрокалорифере. Расход тепла при работе на дымовых газах от специальной топки составляет от 850 до 1500 ккал/кг испаряемой влаги, а расход энергии на вращение барабана и тяговые устройства – примерно 5–7 кВт·ч/т испаряемой влаги. Напряжение рабочего объема барабана по испаряемой влаге достигает $200 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{час}$ при высокой температуре газов и $5\text{--}10 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{час}$ при низкой температуре сушильного агента. Отработанный воздух подвергается очистке от пыли в циклонах, далее при необходимости в мультициклонах и рукавных фильтрах. Иногда для очистки используют мокрые методы – скрубберы или пенные аппараты. Стоимость газоочистного оборудования составляет большую часть от стоимости всей сушильной установки, поэтому выбор системы газоочистки очень важен при комплектации сушильной установки.

Широкое распространение получили также горизонтальные барабанные сушилки. Их преимуществом является то, что отсутствует осевая нагрузка на упорные ролики, вследствие чего уменьшается их износ. Кроме того, горизонтальное расположение барабана позволяет совмещать ряд дополнительных операций, таких как охлаждение, измельчение, обеспыливание и др. Транспортировку материала в этом случае осуществляют винтовой насадкой, которую устанавливают вместе с пересыпными лопастями.

Современные сушильные установки оснащены устройством плавного пуска, которое исключает перегрузки в электросети при пуске загруженного материалом барабана. Горелочные устройства поставляются с системой автоматики, которая обеспечивает оптимальное сгорание топлива и отсечку газа (мазута) при внезапной остановке сушилки или отключении электроэнергии.

Распылительные сушилки (рис. 4.7) используют для сушки жидких и пастообразных материалов. В них материал диспергируют специальными устройствами и высушивают в потоке газообразного теплоносителя. Время пребывания материала в зоне сушки весьма мало, а высокая степень диспергирования и, как следствие, большая интенсивность испарения влаги обеспечивают быстрое высушивание.

К достоинствам этих сушилок следует отнести высокое качество конечного продукта – высушенный материал получается в виде мелкогранулированного сыпучего порошка, который легко транспортируется, затаривается и имеет привлекательный товарный вид. Эти сушилки в основном используют для получения товарной продукции – керамических порошков, минеральных добавок в сухие строительные смеси и др. Недостаток – большие габариты всей установки и газоочистного оборудования, входящего в ее состав. В этих сушилках достигается высокая интенсивность испарения влаги за счет тонкого распыления высушиваемого материала в сушильной камере, через которую движется сушильный агент (нагретый воздух или топочные газы). При сушке в распыленном состоянии удельная поверхность испарения становится столь большой, что процесс высушивания завершается чрезвычайно быстро (примерно за 15—30 сек). В условиях почти мгновенной сушки температура поверхности частиц материала, несмотря на высокую температуру сушильного агента, лишь немного превышает температуру адиабатического испарения чистой жидкости. Таким образом, достигается быстрая сушка в мягких температурных условиях, позволяющая получить качественный порошкообразный продукт, не требующий дальнейшего измельчения. Возможна сушка и холодным теплоносителем, когда распыливаемый материал предварительно нагрет. Распыление осуществляется механическими и пневматическими форсунками, а также с помощью центробежных дисков, скорость вращения которых составляет 4000—20 000 оборотов в мин.

В распылительной сушилке (рис. 4.7) материал подается в камеру 1 через форсунку 2. Сушильный агент движется параллельным током с материалом. Мелкие твердые частицы высушенного материала осаждаются на дно камеры и отводятся шнеком 3. Средний размер частиц может регулироваться качеством распыла и скоростью газов в сушильной камере и составляет от нескольких миллиметров до нескольких микрон. Отработанный сушильный агент после очистки от пыли в циклоне 4 и рукавном фильтре 5 выбрасывается в атмосферу.

Распыление центробежными дисками (без давления) пригодно для диспергирования суспензий и вязких жидкостей, но требует значительно большего расхода энергии, чем механическое распыливание. Распыливание механическими форсунками, в которые жидкость подается насосом под давлением 30—

200 ат, более экономично, но применяется только для жидкостей, не содержащих твердых взвесей, вследствие чувствительности этих форсунок к засорению. Распыление пневматическими форсунками, работающими с помощью сжатого воздуха под давлением около 6 атм, хотя и пригодно для загрязненных жидкостей, но наиболее дорого из-за большого расхода энергии; кроме того, его недостатком является неоднородность распыления.

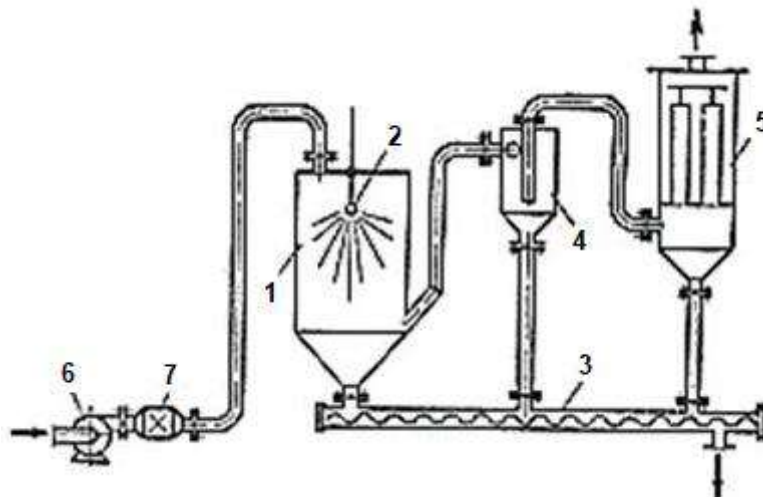


Рис. 4.7. Схема распылительной сушилки:

1 – камера сушилки; 2 – форсунка; 3 – шнек для выгрузки высушенного материала; 4 – циклон; 5 – рукавный фильтр; 6 – вентилятор; 7 – калорифер

Распылительные сушилки работают по принципу противотока или смешанного тока. Однако прямоток особенно предпочтителен, так как позволяет производить сушку при высоких температурах без перегрева материала, причем скорость осаждения частиц складывается в этом случае из скорости их витания и скорости сушильного агента. При противотоке скорость осаждения меньше и соответственно больше время пребывания частиц в камере. Это позволяет получать высушенный материал с большей плотностью. Для осаждения мелких частиц (средний размер капель обычно составляет 20—60 мкм) и уменьшения уноса скорость газов в камере, считая на ее полное сечение, обычно не превышает 0,3—0,5 м/сек. Но даже при таких скоростях унос значителен и требуется хорошее обеспыливание отработанных газов. Для более равномерного распределения сушильного агента по сечению камеры и хорошего смешивания с каплями высушиваемой жидкости используют ввод газа через штуцер, расположенный касательно к корпусу камеры, или через ряд щелей, по ее окружности. Производительность таких сушилок по испаренной влаге невелика и составляет примерно 10—14 кг/(м³·час). Вследствие относительно низкого напряжения камеры по влаге распылительные сушилки представляют собой довольно громоздкие аппараты. Кроме того, оборудование сушилок (распыливающие и пылеулавливающие устройства) является довольно сложным и дорогим в эксплуатации.

Пневматические сушилки (рис. 4.8) используются в основном для удаления поверхностной влаги из сыпучих материалов, таких как песок, дробленые минералы, порошки. Сушка осуществляется в вертикальной трубе длиной до 20 м. Частицы материала движутся в потоке нагретого воздуха (или топочных газов), скорость которого превышает скорость витания частиц и составляет 10–30 м/сек. В подобных трубах-сушилках процесс сушки длится секунды и за такое короткое время из материала удастся испарить только часть свободной влаги. В пневматической сушилке материал из бункера 1 подается питателем 2 в трубу 3 и увлекается потоком воздуха, который нагнетается вентилятором 4 и нагревается в калорифере 5. Воздух выносит высохший материал в сборник-амортизатор 6 и затем в циклон 7, где отделяется от частиц материала. Высушенный материал удаляется с помощью разгрузочного устройства 8. Отработанный воздух для окончательной очистки от пыли проходит через фильтр 9, после чего удаляется в атмосферу.

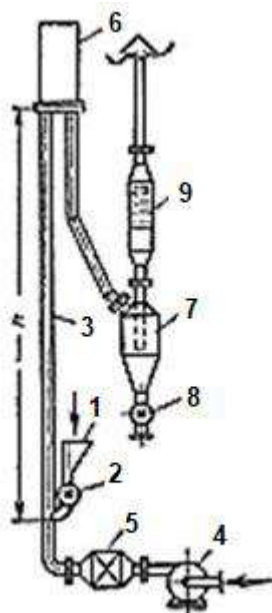


Рис. 4.8. Схема пневматической сушилки:

1 – бункер; 2 – питатель; 3 – труба; 4 – вентилятор; 5 – калорифер;
6 – сборник-амортизатор; 7 – циклон; 8 – разгрузочное устройство; 9 – фильтр

Расход энергии в пневматических сушилках значителен, причем он снижается с уменьшением размера частиц материала, который не должен превышать 8—10 мм. Для сушки материалов с крупными частицами, а также для удаления из материала связанной влаги пневматические сушилки комбинируют с сушилками других типов. Таким образом, несмотря на компактность и простоту устройства, область применения пневматических сушилок ограничена условиями, указанными выше. Тем не менее, пневматические трубы-сушилки используются часто из-за простоты конструкции, к тому же в них сушку продукта можно совмещать с пневмотранспортом. Используются также многотрубные сушилки, трубы-классификаторы для сушки и одновременного разделения материала на две фракции.

5. РАСТВОРЕНИЕ И ЭКСТРАГИРОВАНИЕ

5.1. Растворение и экстрагирование в системе твердое тело–жидкость

Под *растворением* понимают переход вещества в раствор с поверхности частиц. Обычно этот процесс проводят с целью разделения системы, состоящей из растворимых и инертных частиц. При этом предполагается, что растворимые частицы отделены от инертных, а последние не оказывают существенного влияния ни на кинетику растворения, ни на конечные результаты процесса. При обычном *физическом* растворении исходное твердое вещество может быть вновь получено кристаллизацией из раствора.

Химическое растворение представляет собой гетерогенную химическую реакцию, продукты которой растворяются в жидком объеме. Возврат к исходному твердому веществу путем кристаллизации здесь невозможен. В условиях химического растворения могут образовываться твердые или газообразные продукты реакции, значительно осложняющие кинетику растворения. Экранизация поверхности растворения твердыми продуктами реакции существенно замедляет процесс, а выделение газообразной фазы ускоряет растворение до определенных пределов, за которыми становится заметным экранирующее действие газовой фазы. Процессы растворения протекают обычно достаточно быстро. Этому способствует непосредственный контакт движущейся (перемешиваемой) жидкости с поверхностью растворяющихся частиц.

Экстрагированием называется процесс извлечения одного или нескольких компонентов из твердого материала путем избирательного растворения в жидкостях (экстрагентах). Извлекаемые компоненты содержатся в порах твердого тела в виде растворенного вещества или в виде твердой фазы. В первом случае говорят об экстрагировании *растворенного* вещества, во втором – об экстрагировании *твердого* вещества.

Экстракцию используют:

- а) для извлечения соединений редких металлов, урана, серы и др. из руд;
- б) извлечения из пористых продуктов спекания разлагаемых веществ (производство глинозема, NaF и т. д.);
- в) выделения органических соединений из растительного сырья в производствах сахара, растительных и эфирных масел, растворимых кофе и чая, лекарственных средств и др.;
- г) образования пористых структур путем добавления и последующего извлечения растворимого вещества после фиксации структуры (например, в производстве пористых пластмасс, применяемых как изоляционный материал).

Процесс экстрагирования растворенного вещества состоит в следующем. Растворенное вещество, содержащееся в пористой структуре твердого тела, диффундирует в основную массу жидкости; концентрация целевого компонента в порах неуклонно снижается, а в жидкости (экстрагенте) увеличивается. Ор-

ганизация процесса по принципу противотока позволяет достигать высоких степеней извлечения.

Механизм экстрагирования твердого вещества отличается большей сложностью и включает в себя три стадии:

- 1) проникание экстрагента в пористую структуру твердого тела;
- 2) растворение целевого компонента в экстрагенте;
- 3) диффузия растворенного компонента в основную массу жидкости.

Конкретные обстоятельства приводят к тому, что каждая из этих стадий может определять скорость всего процесса. Однако чаще всего скорость процесса в целом лимитируется третьей стадией, как наиболее медленной.

Экстрагирование твердого вещества кинетически неравноценно его растворению. В условиях растворения вещество непосредственно контактирует с движущейся жидкостью, благодаря чему сопротивление массопереносу невелико. В условиях экстрагирования твердого вещества область, содержащая целевой компонент, первоначально занимает весь объем частицы, а с ходом экстрагирования систематически сокращается.

Извлекаемый компонент только в первый момент экстрагирования находится в контакте с движущейся жидкостью, а впоследствии теряет контакт с нею. Перенос вещества к границам пористого тела происходит с помощью механизма молекулярной диффузии в неподвижной жидкости, заполняющей пористый объем. По этой причине экстрагирование – менее интенсивный процесс по сравнению с растворением.

5.2. Растворение

В большинстве случаев растворимость твердых веществ в жидкостях ограничена. При определенной концентрации раствора, называемой **концентрацией насыщения** (растворимостью), между твердым телом и раствором устанавливается равновесие. Концентрация насыщения – важнейший физико-химический и технологический параметр, с определения которого начинается анализ и расчет любого процесса растворения, поскольку эта величина указывает на емкость растворителя, его способность воспринимать растворяющееся вещество. Кроме того, она является фактором, влияющим на скорость растворения.

Из химической термодинамики известно, что равновесие достигается тогда, когда химический потенциал вещества в растворе станет равным химическому потенциалу этого вещества в твердом состоянии. Из этого соотношения может быть определена концентрация насыщения. Однако практически концентрации насыщения, зависящие от температуры, для многих систем определены экспериментально и приведены в справочной литературе.

Перейдем к рассмотрению **кинетики растворения**. В 1886 г. А. Н. Щукарев сформулировал *основной закон кинетики растворения*: плотность потока

вещества с поверхности растворения пропорциональна концентрационному недонасыщению раствора:

$$q = dM/d\tau = \beta_c F(c^* - c), \quad (5.1)$$

где M – масса растворяющегося вещества к моменту времени τ ;

F – поверхность растворения,

β_c – коэффициент массоотдачи,

c^* – концентрация насыщения,

c – концентрация раствора.

Отметим, что это уравнение является аналогом уравнения массоотдачи для общего случая массопереноса в системах с твердой фазой.

При растворении частиц, взвешенных в потоке жидкости, ориентация их поверхностей произвольно меняется, при этом частицы, уменьшаясь в размере, обычно не меняют своей формы. Математическим выражением этой закономерности являются соотношения

$$M = n \alpha_v \rho_T l^3; \quad (5.2)$$

$$F = n \alpha_F l^2, \quad (5.3)$$

где n – число частиц,

α_v, α_F – коэффициенты пропорциональности, зависящие от формы частиц;

ρ_T – плотность материала частиц;

l – текущий размер частицы.

Подстановка этих выражений в основной закон кинетики растворения приводит к следующему уравнению:

$$- dl/d\tau = \alpha \beta_c (c^* - c) / \rho_T, \quad (5.4)$$

где $\alpha = \alpha_F / (3 \alpha_V)$.

Из полученного уравнения следует, что скорость уменьшения размера при растворении твердых частиц пропорциональна движущей силе $(c^* - c)$.

При постоянной движущей силе и коэффициенте массоотдачи для конкретного процесса уравнение интегрируется непосредственно:

$$l = l_0 - \alpha [(c^* - c) / \rho_T] \beta_c \tau, \quad (5.5)$$

где l_0 – размер частицы до растворения.

Время полного растворения τ определяется при $l = 0$:

$$\tau = l_0 \rho_T / [\alpha (c^* - c) \beta_c]. \quad (5.6)$$

При периодических или непрерывных процессах растворения концентрация раствора c непрерывно меняется в соответствии с балансовыми соотношениями. Так, для периодического растворения в замкнутом аппарате

$$M_0 - M = V(c - c_n), \quad (5.7)$$

где M_0 – начальная масса растворяющегося вещества;

V – объем растворителя;

c_n – начальная концентрация раствора.

Для непрерывного проточного процесса указанное выше уравнение сохраняет свою силу, только величины M_0 , M , V представляют собой массовые и объемные расходы, имеющие размерность кг/с или м³/с.

Для противоточного процесса

$$M_0 - M = V(c_k - c), \quad (5.8)$$

где c_k – конечная концентрация раствора (на выходе из аппарата).

5.3. Способы организации и аппаратное оформление процесса растворения

Схемы процесса. Промышленная реализация растворения, проводимого в аппаратах-растворителях, связана с определенной схемой взаимодействия твердой и жидкой фаз:

- ✓ замкнутый периодический процесс (например, в аппарате с мешалкой);
- ✓ проточное или противоточное растворение, при котором фазы движутся соответственно в одном направлении либо в противоположных направлениях;
- ✓ периодическое растворение в слое растворяющихся частиц (жидкость фильтруется через неподвижный стационарный слой).

В крупнотоннажных производствах наиболее распространены проточная и противоточная схемы. При проточке поверхность растворения и движущая сила ($c_n - c$) одновременно уменьшаются, что приводит к замедлению процесса. При противотоке уменьшение поверхности растворения сопровождается увеличением разности концентраций, а скорость растворения более постоянна. Выбор схемы растворения зависит также и от других факторов, например от размера частиц растворяющегося вещества. Так, при растворении полидисперсной смеси частиц в противоточном аппарате трудно избежать выноса за его пределы мелкой фракции вместе с жидкостью.

В практике растворения широко применяют комбинированные схемы, комплектуемые из ряда аппаратов. Так, каждый аппарат в отдельности работает по принципу проточка, а вместе соединены в противоточную схему. Растворению обычно предшествует измельчение твердого материала, что способствует ускорению процесса, но требует больших энергетических затрат и затрудняет фильтрационную очистку полученного раствора. Размер частиц, поступающих на растворение, находят оптимизацией его самого и всей совокупности сопутствующих процессов.

Аппаратура. При периодическом процессе в одном и том же аппарате выполняют ряд последовательных операций: дозировку компонентов раствора,

заполнение рабочего объема, подогрев жидкости до заданной температуры, собственно растворение, отделение раствора от нерастворимого остатка, их выгрузку, подготовку к следующему циклу. К оборудованию периодического действия, используемому в малотоннажных производствах и при большом ассортименте растворяемых веществ, относятся аппараты с механическим перемешиванием и со стационарным слоем растворяющихся твердых частиц. В первом случае применяют перемешивающие приспособления различных типов, частота вращения которых должна быть достаточна для создания гидродинамической силы, способной привести частицы во взвешенное состояние. Во втором случае раствор фильтруется сквозь слой растворяющихся и инертных частиц, а скорость фильтрования определяет кинетику растворения.

Аппараты непрерывного действия используют для растворения больших масс материала. Каждая стадия осуществляется в отдельном аппарате. Промышленное значение имеют аппараты: с псевдоожиженным слоем растворяющихся частиц; сочетающие растворение с гидравлическим транспортом целевых продуктов; с транспортирующими и перемешивающимися устройствами; с движущимся слоем твердой фазы.

На рис. 5.1 представлен аппарат с псевдоожиженным слоем, предназначенный для растворения, например, галитовых отходов (размер частиц 0,5–5,0 мм) калийных предприятий. Скорость движения растворяющего рассола должна превышать скорость псевдоожижения крупных частиц.

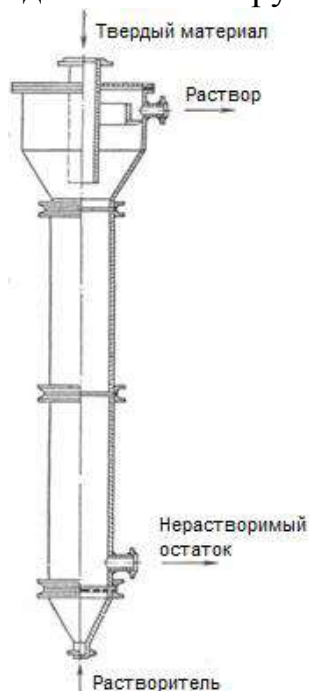


Рис. 5.1. Колонный аппарат для растворения в псевдоожиженном слое

Трубчатый растворитель (рис. 5.2) состоит из ряда последовательно соединенных вертикальных труб, через которые насосом перекачивается суспензия, предварительно подготовленная в аппарате с мешалкой 2. Скорость движения жидкости должна превышать скорость осаждения самых крупных частиц во избежание закупорки труб. В случае аварийной остановки насоса жидкость, со-

держащая и твердую фазу, спускается в горизонтальный корытный аппарат с мешалкой 7.

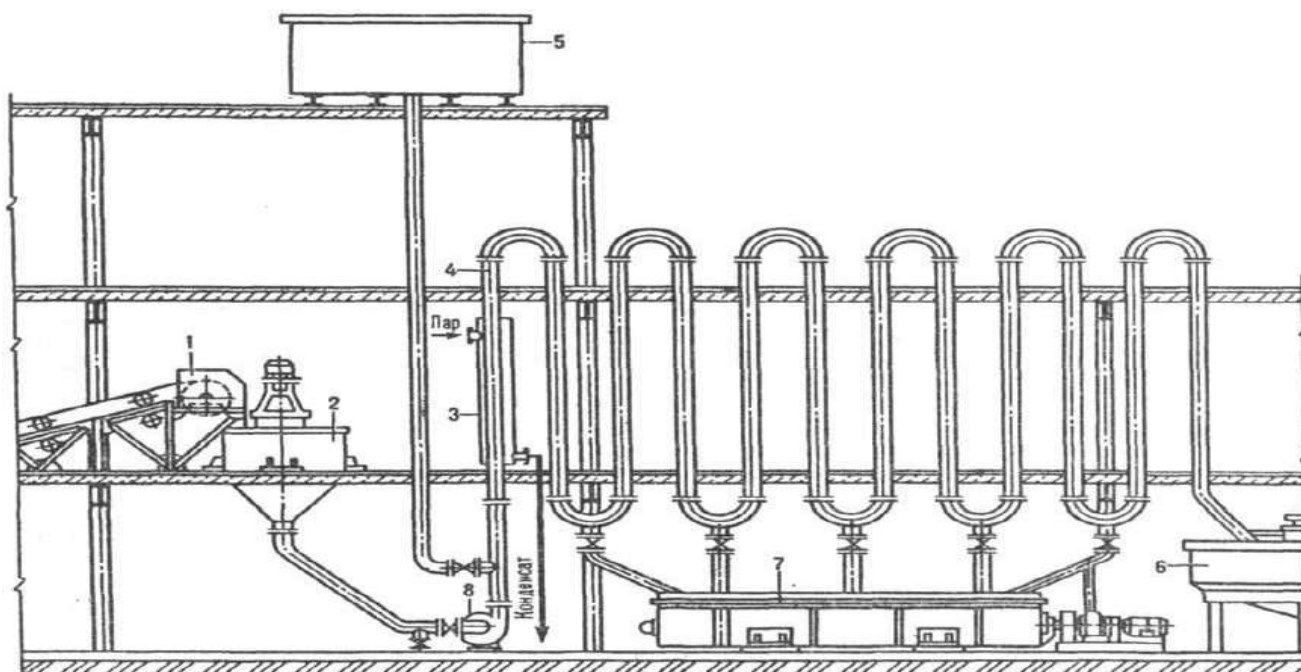


Рис. 5.2. Трубчатый растворитель:

1 – ленточный транспортер для твердого материала; 2, 7 – аппараты с мешалками; 3 – паровая рубашка; 4 – вертикальные трубы; 5 – бак с водой для промывки труб; 6 – сгуститель; 8 – насос

К числу аппаратов с транспортирующими и перемешивающими устройствами относится шнековый растворитель (рис. 5.3). Сварной корпус корытообразной формы снабжен шнеком для перемешивания твердого материала и наклонным ковшовым элеватором для выгрузки нерастворившегося остатка. Уменьшение продольного перемешивания достигается секционированием аппарата специальными перегородками. Растворяющий реагент движется к элеватору (прямоток) или в противоположном направлении (противоток). В перспективе предполагается использование вертикальных противоточных колонных аппаратов с движущимся слоем растворимого вещества.

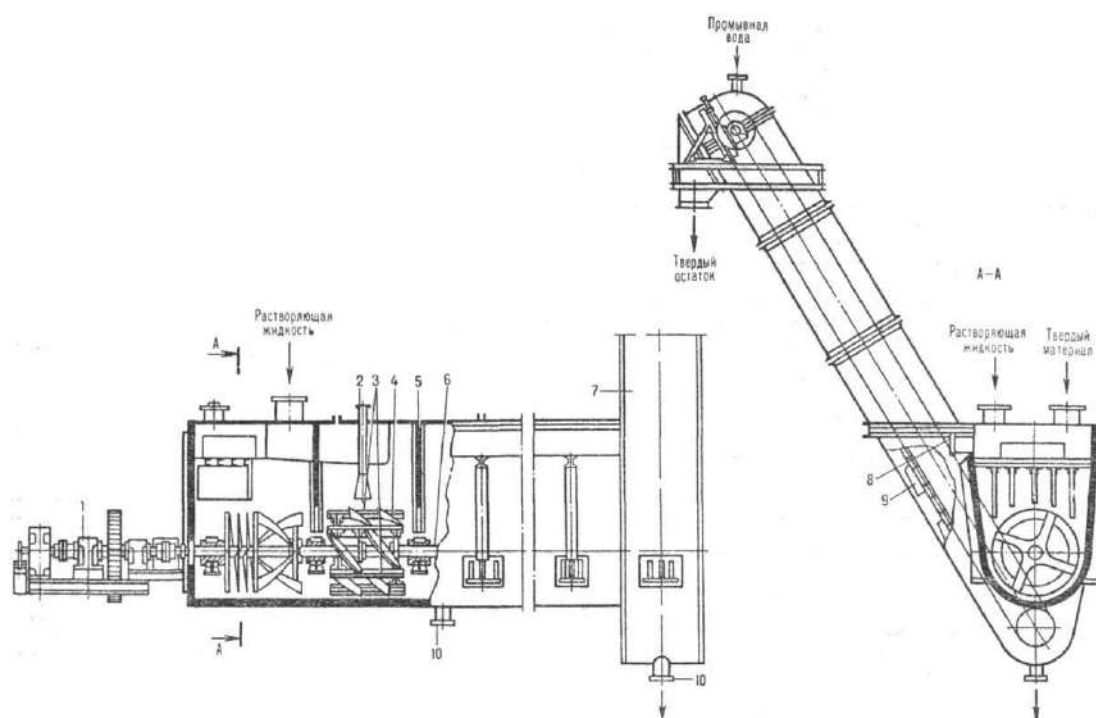


Рис. 5.3. Шнековый растворитель:

1 – привод; 2 – сопло для пара; 3 – скребки для перемешивания материала в пределах каждой секции; 4, 6 – лопасть и вал мешалки (шнека); 5 – перегородка; 7 – элеватор; 8 – штуцер для отвода раствора; 9 – ковш; 10 – штуцеры для аварийного опорожнения

5.4. Интенсификация процесса растворения

Скорость растворения, как правило, возрастает с увеличением температуры, однако раствор можно нагревать до определенного предела, обусловленного пределом кипения жидкости и стоимостью тепловой энергии. В практике растворения используют методы, основанные на обтекании твердых частиц жидкостью, а также на систематическом обновлении поверхности растворения: интенсивное перемешивание механическими мешалками и др. устройствами; наложение поля колебаний (от низкочастотных до ультразвуковых); сочетание растворения и измельчения в одном аппарате; применение электрических разрядов в жидкости. Два последних метода обеспечивают высокую степень интенсификации растворения и, кроме того, эффективны, если твердые частицы первоначально покрыты экранирующими инертными пленками или примесями.

Растворение широко используют в химической и смежных отраслях промышленности для получения растворов с последующей их переработкой, отделения растворимых веществ от сопутствующих инертных примесей (например, в производствах минеральных солей и удобрений), обработки растворимых материалов, в том числе металлов, с целью придания им определенных размера и формы (химическое фрезерование), создания полостей большого объема в соляных толщах с целью хранения в них газов и жидкостей.

5.5. Экстрагирование растворенного вещества

Твердое тело содержит в своем пористом объеме раствор целевого компонента. При взаимодействии с экстрагентом целевой компонент диффундирует сквозь пористую структуру твердого тела в основную массу жидкости. Диаметр пор, составляющих пористый объем, настолько мал, что жидкость, заключенная в порах, практически неподвижна. Из этого следует, что механизмом переноса растворенного вещества является молекулярная диффузия.

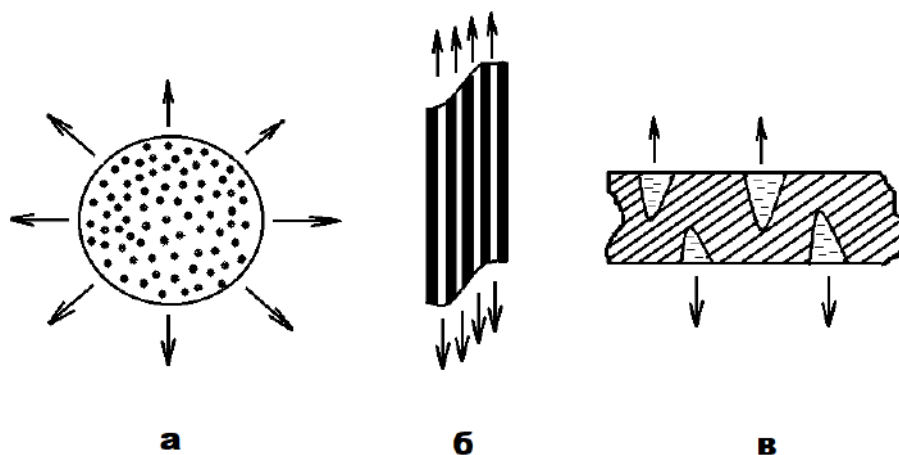


Рис. 5.4. Варианты строения пористых тел:

а – изотропное пористое тело; б – анизотропное пористое тело с регулярной структурой, в – анизотропное пористое тело с нерегулярной структурой

Пористые структуры твердых частиц обладают большим разнообразием. Среди них следует выделить класс изотропных структур, обладающих тем свойством, что диффузионная проводимость в объеме частицы одинакова во всех направлениях (рис. 5.4, а). Анизотропные пористые тела могут обладать регулярной структурой (рис. 5.4, б). Примером таких тел являются растительные объекты, обладающие системой капилляров, в направлении которых наблюдается наибольшая диффузионная проводимость. Пористые анизотропные тела с нерегулярной структурой (рис. 5.4, в) характеризуются сложной зависимостью диффузионной проводимости в пространстве статистического распределения пор, в которых находится раствор, по размерам. Молекулярный перенос вещества завершается по достижении целевым компонентом внешних границ пористого тела, после чего происходит конвективный перенос вещества в жидкой среде, окружающей пористое тело.

В непрерывном процессе экстракции растворенного вещества участвуют два потока, содержащие как минимум три компонента: 1-й поток – нерастворимое вещество **A**, в порах которого находится экстрагируемое вещество **B** и экстрагент **C**, и 2-й поток – раствор экстрагируемого вещества **B** в экстрагенте **C**. Первый поток обычно называют *нижним*, а второй – *верхним*.

Для трехкомпонентной системы связь между ее составом, так же как и для жидкостной экстракции, удобно представить в треугольной системе координат (рис. 5.5).

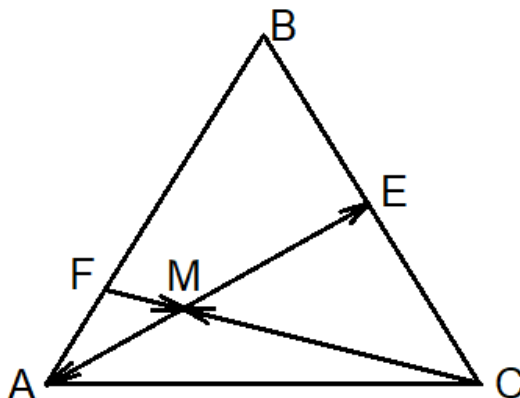


Рис. 5.5. Треугольная диаграмма (система твердая фаза–жидкость)

Вершины треугольника *A*, *B*, *C* характеризуют соответствующие компоненты, а стороны *AB*, *BC* и *AC* – бинарные смеси этих компонентов – *A + B*, *B + C*, *A + C*. Точки внутри треугольника отражают состав тройных смесей *A + B + C*. При условии, что точка *E* соответствует насыщенному состоянию экстракта (*B + C*) при данной температуре, область *AEC* диаграммы отвечает ненасыщенному состоянию раствора компонентов *B* и *C*, при наличии которых возможен переход компонента *B* из твердой фазы в жидкую. Составы и количества образующихся смесей, а также отношения между количествами и составами получаемых экстракта (*B+C*) и рафината – нерастворимого компонента *A*, в порях которого удерживается некоторое количество раствора компонента *B* в экстрагенте *C*, определяются по правилу рычага. Например, если состав раствора соответствует точке *E*, то состав нижнего потока (*точка M*) может быть найден делением отрезка *AE* в отношении $AM/ME = G_p/G_a$ (где G_p и G_a – количество раствора и нерастворимого вещества *A*, соответственно).

Кинетику экстрагирования растворенного вещества начнем с рассмотрения изотропного пористого тела сферической формы, в пористом объеме которого содержится раствор целевого компонента с первоначальной концентрацией $c_{m.н}$. С ходом экстрагирования концентрация примет значение c , различное в каждой точке объема частицы и в разное время экстрагирования. Поле концентраций внутри пористого объема может быть описана дифференциальным уравнением диффузии в сферических координатах

$$\partial c_m / \partial \tau = k(\partial^2 c_m / \partial r^2) + (2/r)(\partial c_m / \partial r), \quad (5.9)$$

где c_m – концентрация в твердой фазе, кг экстрагируемого вещества/м³ пор;

τ – время;

k – коэффициент массопроводности;

r – текущий радиус $0 \leq r \leq R$ (R – радиус пористого тела).

К этому уравнению следует присоединить краевые условия $c_m = c_{mi}$ при $\tau = 0$, $\partial c_r / \partial r = 0$ при $r = 0$ (этим соблюдается условие симметричности концентрационного профиля):

$$-k\rho_c(\partial c_r / \partial r)_{r=R} = \beta_c(c_{pi} - c), \quad (5.10)$$

где β_c – коэффициент массоотдачи;

c_{pi} – концентрация на поверхности при $r = R$.

Уравнение (5.10) является математическим описанием процесса массоотдачи от поверхности сферического тела в основную массу жидкости. Сколько вещества в единицу времени подводится к межфазовой границе молекулярной диффузии, столько же отводится по механизму массоотдачи.

5.6. Экстрагирование твердого вещества

Твердые пористые частицы содержат целевой компонент в твердом виде. Возможны различные варианты распределения целевого компонента по объему частицы. Во многих случаях реализуется равномерное распределение извлекаемого вещества по объему пористого тела. В процессе экстрагирования область, заключающая в себе извлекаемое вещество, систематически уменьшается в объеме (рис. 5.6). Область, освобожденная от твердого извлекаемого вещества, содержит это вещество в растворенном виде. С течением времени объем этой области возрастает.

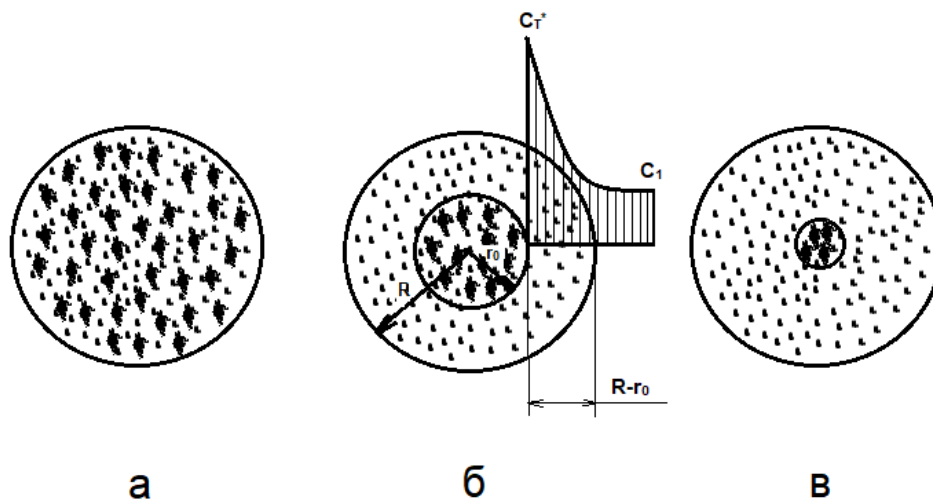


Рис. 5.6. Изменение структуры (а-в) в пористой частице в процессе экстрагирования твердого вещества

Кинетика экстрагирования твердого вещества, физически растворенного в экстрагенте

Поле концентраций в области $r_0 \leq r \leq R$ описывается дифференциальным уравнением диффузии

$$\partial c_T / \partial \tau = k \rho_{\text{ч}} [(\partial^2 c_T / \partial r^2) + (2/r)(\partial c_T / \partial r)] \quad (5.11)$$

и краевыми условиями: $c_{T,r=r_0} = c_T^*$, $c_{T,r=R} = c_1$.

Если допустить, что все извлекаемое вещество сосредоточено в сфере радиуса r_0 , а плотность его распределения (масса извлекаемого вещества в единице объема частицы) $\eta_p = \rho_T \epsilon$, то изменение массосодержания происходит вследствие диффузии вещества с поверхности сферы радиусом R в основную массу жидкости:

$$d(4/3\pi r_0^3 \eta_p) / d\tau = k \rho_{\text{ч}} 4\pi R^2 (\partial c_T / \partial r)_{r=R}. \quad (5.12)$$

Это уравнение определяет границы области $r=r_0$, заключающей в себе вещество в твердом состоянии в каждый момент времени τ

5.7. Способы экстрагирования и растворения веществ

В химической технологии применяются следующие основные способы экстрагирования и растворения:

- 1) периодический процесс;
- 2) прямоточный и противоточный процессы.

Периодический процесс проводят в аппаратах с механическим или пневматическим перемешиванием. Пневматическое перемешивание позволяет в случае необходимости использовать перемешивающий агент (воздух) в качестве окислителя. При достаточно интенсивном перемешивании твердые частицы быстро движутся с изменяющейся по направлению и величине скоростью, то отставая от потока омывающей их жидкости, то опережая его. В этих условиях возникает переменная во времени скорость обтекания, обусловленная инерцией твердых частиц. При таком **инерционном** режиме создаются благоприятные условия для ускорения процессов растворения и экстрагирования, несмотря на то, что движущая сила процесса снижается по мере приближения системы к состоянию равновесия.

При слабом перемешивании твердые частицы находятся в жидкости во взвешенном состоянии, т. е. в течение довольно длительного времени движутся поочередно в восходящем и нисходящем потоках жидкости. При этом вся их поверхность омывается жидкостью, но скорость обтекания в данном случае определяется силой тяжести частиц и уступает по величине соответствующим скоростям при инерционном режиме.

Прямоточный и противоточный процессы, проводимые в аппаратах непрерывного действия, широко распространены. В принципе, экстрагирование и растворение можно проводить непрерывно в аппарате с мешалкой путем непрерывного подвода в аппарат твердой и жидкой фаз и отвода их из него. Однако осуществление непрерывного процесса таким способом неизбежно приведет к падению его интенсивности из-за того, что поступающий в обработку твердый материал будет взаимодействовать с раствором, концентрация которого в аппарате вследствие интенсивного перемешивания близка к концентрации

насыщения. Это вызовет значительное снижение движущей силы процесса и, соответственно, скорости экстракции по сравнению со средней скоростью (за одну операцию) в периодическом процессе, где аналогичные условия создаются только на конечной его стадии. Кроме того, в одиночном аппарате возможен проскок некоторой части твердых частиц, в результате чего время пребывания может оказаться недостаточным для достижения высокой степени извлечения экстрагируемого вещества.

В связи с этим экстрагирование и растворение проводят в каскаде последовательно соединенных аппаратов с мешалками, через которые движется пульпа. При работе по такой прямоточной схеме движущая сила процесса постепенно снижается от ступени к ступени, но не в такой степени, как в одном аппарате с мешалкой, где со свежим растворителем смешивается конечный концентрированный раствор. При числе ступеней, обычно не превышающем 3-6, в таких установках достигается достаточно высокая степень извлечения.

Более эффективным является проведение непрерывных процессов по принципу противотока. При движении твердых частиц навстречу потоку жидкости в батарее аппаратов на конце установки, где вводится свежий растворитель, который взаимодействует с проэкстрагированным в значительной степени материалом, и на другом ее конце исходный твердый материал обрабатывается концентрированным раствором. При этом достигается более равномерная работа аппаратов: на том конце установки, где вводят растворитель, удастся повысить степень извлечения из глубины пор твердого материала, а на противоположном конце – эффективно использовать концентрированный раствор для экстракции с поверхности твердого материала. В итоге повышается концентрация раствора, уменьшается расход растворителя и увеличивается производительность аппаратуры.

В противоточных аппаратах мелкие частицы увлекаются жидкостью в направлении, противоположном движению твердой фазы. В связи с этим два прямоточных аппарата могут быть соединены так, чтобы установка в целом работала по принципу противотока.

В процессах экстракции конечный раствор должен быть отделен от твердого нерастворимого остатка (шлама), который для этой цели подвергают промывке. Промывку проводят на фильтрах, центрифугах и отстойниках. В непрерывных процессах экстракции обычно применяют противоточные схемы промывки, например на непрерывнодействующих барабанных вакуум-фильтрах.

5.8. Аппаратурное оформление процесса экстрагирования

По режиму работы экстракторы подразделяют на аппараты периодического, полунепрерывного и непрерывного действия.

Экстракторы периодического и полунепрерывного действия. Наиболее распространены камерные аппараты (реакторы) с механическим, пневматическим или пневмомеханическим перемешиванием, а также так называемые на-

стойные чаны с неподвижным слоем твердых частиц с циркуляцией (перколяторы) и без циркуляции экстрагента. Аппараты для экстракции в плотном слое обычно располагаются вертикально и имеют комбинированную форму: в основной части цилиндрическую, с одного или обоих концов – форму усеченного конуса (рис. 5.7, а). На решетку сверху загружается слой твердого материала, через который сверху вниз протекает экстрагент; для выгрузки твердого остатка служит откидное днище.

Последовательное соединение 4-16 таких аппаратов в батарею (рис. 5.7, б) позволяет перейти к полунепрерывной противоточной схеме. Благодаря замкнутой системе коммуникаций удастся периодически отключать от циркуляционной системы один из аппаратов, освобождать его от полностью истощенного материала и заполнять свежим. Далее этот аппарат снова включают в систему циркуляции и подают в него наиболее обогащенный экстрагент, прошедший через все остальные аппараты; затем отключают следующий аппарат, в который до этого поступал чистый экстрагент, и т. д. С увеличением числа аппаратов процесс приближается к непрерывному.

Главные недостатки описанных экстракторов, которые продолжают широко применяться в химических производствах: большие затраты ручного труда при их эксплуатации, значительные потери экстрагируемого вещества при выгрузке, высокая металлоемкость, трудность регулирования работы. Экстракторы периодического действия используют в производстве небольших партий фармацевтических препаратов, настоев, морсов и др. Экстракторы полунепрерывного действия (батарея аппаратов) малоэффективны, громоздки и сложны в обслуживании.

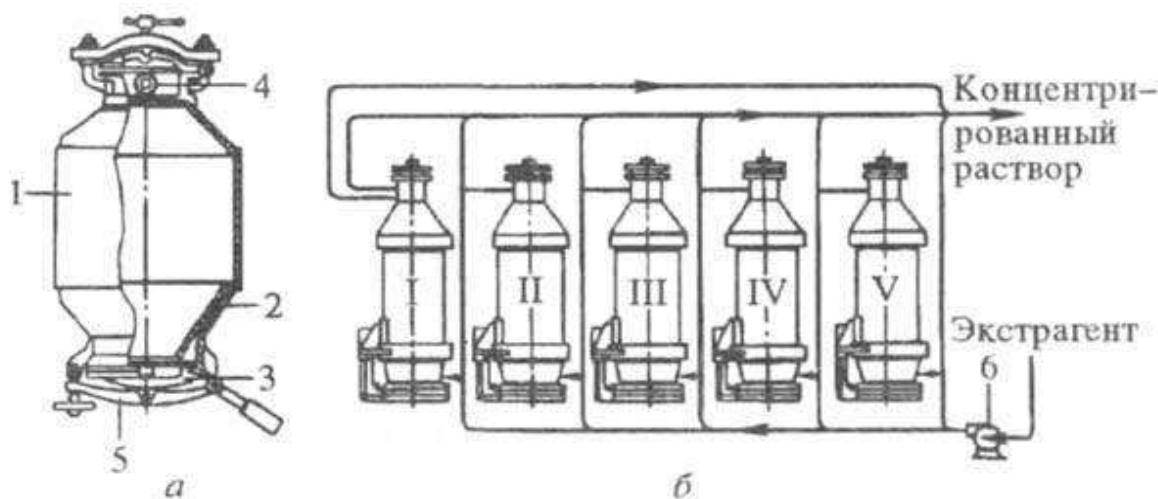


Рис. 5.7. Экстракторы периодического действия:

а – единственный аппарат; б – батарея аппаратов (I-V);

1 – корпус; 2 – ложное днище (решетка); 3 – откидное днище; 4 – штуцер для ввода свежего экстрагента; 5 – штуцер для отвода концентрированного раствора; 6 – насос

Экстракторы непрерывного действия. К основным экстракторам относятся шнековые и ленточные аппараты. Шнековый экстрактор (рис. 5.8) представляет собой трехколонный аппарат с транспортирующим органом шнекового типа. Твердая фаза последовательно перемещается через загрузочную, горизонтальную и экстракционную колонны навстречу движущемуся экстрагенту. В верхней части загрузочной колонны имеется сито для отделения экстракта от твердой фазы. Достоинства аппарата – малая металлоемкость и небольшая занимаемая площадь. Недостатки обусловлены конструкцией шнека, вокруг вала которого закручивается твердый материал; поэтому иногда шнек заменяют цепным транспортирующим органом.

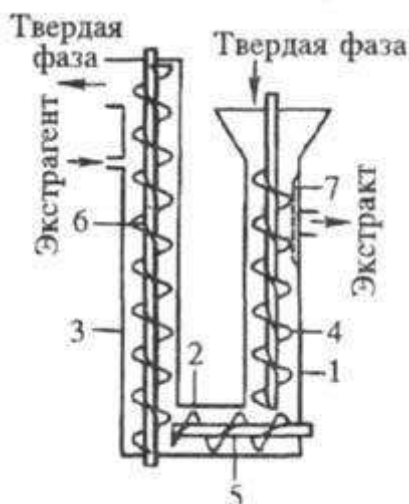


Рис. 5.8. Шнековый экстрактор непрерывного действия:
1, 2, 3 – загрузочная, горизонтальная и экстракционная колонны; 4-6 – шнеки;
7 – разделительное сито

Ленточный экстрактор (рис. 5.9) имеет стальной корпус, внутри которого расположен транспортер с перфорированной лентой. Подаваемый в аппарат материал движется слоем высотой 0,6–1,2 м по верхней ветви

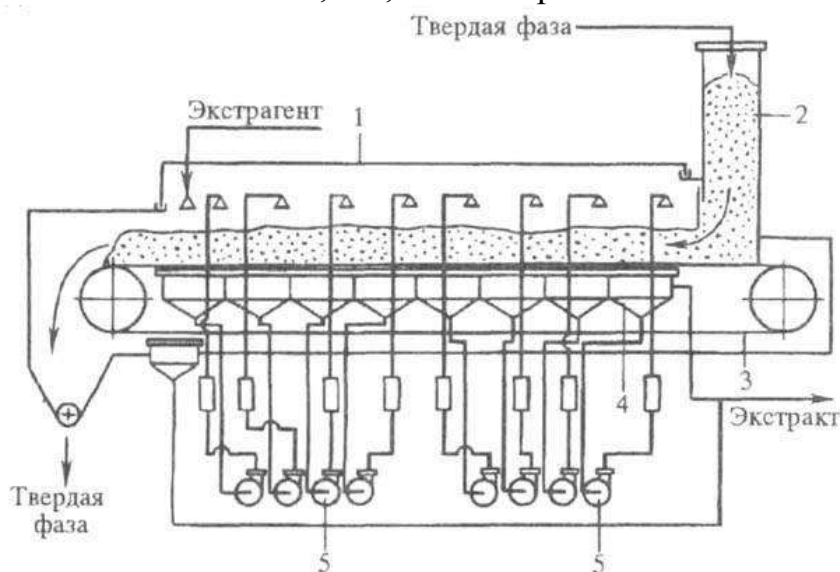


Рис. 5.9. Ленточный экстрактор непрерывного действия:
1 – корпус; 2 – бункер; 3 – ленточный транспортер; 4 – воронка; 5 – насосы

Для равномерного распределения экстрагента по поверхности материала над слоем размещены распылители. Пройдя через слой материала, раствор поступает в воронку, откуда насосом подается в смежную зону, которая расположена в направлении, противоположном движению ленты. Распространены также роторные аппараты карусельного типа, реализующие тот же принцип действия.

Преимущества экстракторов непрерывного действия, применяемых в многотоннажных производствах, перед периодически функционирующими аппаратами: более высокий коэффициент массоотдачи от поверхности твердых частиц к экстрагенту; полное исключение ручного труда при обслуживании; возможность создания экстрактов большой единичной мощности и автоматизации экстракции.

5.9. Интенсификация процесса экстрагирования

По сравнению с растворением экстракция протекает медленнее. Для ее интенсификации целесообразны следующие способы:

1. Повышение температуры экстрагента. Приводит к увеличению коэффициента диффузии, что ускоряет извлечение растворенного и твердого веществ; в последнем случае возрастает и движущая сила процесса. При повышении температуры снижается также вязкость экстрагента, вследствие чего уменьшаются потери напора на прокачку растворителя через слои извлекаемого вещества.

2. Повышение относительной скорости движения фаз. Способствует увеличению коэффициента массоотдачи, что сокращает время экстракции (если процесс не лимитируется внутренней диффузией).

3. Интенсивное перемешивание. Приводит к обновлению поверхности контакта твердых частиц с экстрагентом (эффективно при внешнедиффузионном сопротивлении).

4. Повышение давления. Уменьшает объем воздуха, "защемленного" в пористом объеме частиц при погружении твердого вещества в экстрагент и, следовательно, восстанавливает нарушенный при этом контакт внутренней поверхности частиц с жидкостью.

5. Подвод энергии (вибрации, пульсации, ультразвуковые и инфразвуковые колебания).

Кроме того, при химических реакциях между веществом и экстрагентом процесс можно ускорить, повышая концентрацию извлекаемого вещества.

6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

6.1. Основные термины и понятия

Кристаллизацией называют процесс образования твердой фазы в виде кристаллов из раствора и расплавов, а также из газов и паров.

Кристаллизация широко применяется в химической, нефтехимической, металлургической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности для решения следующих задач: выделения кристаллической фазы из растворов и расплавов, разделения смесей при однократной или многократной частичной кристаллизации, глубокой очистки веществ от примесей, выращивания монокристаллов. Получение большого количества кристаллов в промышленном масштабе называют **массовой кристаллизацией**. В результате проведения массовой кристаллизации получают сыпучий продукт – кристаллы различного размера.

Для каждого вещества геометрическая форма кристаллов специфична. Всего известно 32 вида симметрии кристаллов, которые сгруппированы в 7 кристаллографических форм (сингоний) – кубическую, тригональную, тетрагональную, гексагональную, ромбическую, моноклинную, триклинную.

Процесс кристаллизации происходит только в том случае, когда исходная фаза находится в состоянии **пересыщения или переохлаждения**. Пересыщенными называют такие растворы, в которых концентрация растворенного вещества выше его растворимости. Поскольку пересыщенные растворы неустойчивы, то из них выделяется избыточное количество растворенного вещества, т.е. происходит процесс кристаллизации. После прекращения выделения кристаллов раствор становится насыщенным. Такой раствор называют **маточным, или маточником**, для отделения которого от твердой фазы используют отстаивание, фильтрование, центрифугирование и др.

Наибольшее распространение в технике и лабораторной практике получила кристаллизация из растворов и расплавов. Кристаллизация из растворов применяется в основном для очистки и разделения неорганических веществ. При этом процесс протекает при значительно более низких температурах, чем при кристаллизации расплавов тех же веществ. Кристаллизация из растворов является процессом, обратным растворению. Поэтому тепловой эффект кристаллизации равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту растворения. Это означает, что вещества, растворяющиеся с поглощением теплоты, кристаллизуются с выделением теплоты, и наоборот. Иногда эти эффекты из-за побочных явлений (образования кристаллогидратов и др.) не равны.

6.2. Способы кристаллизации

Способы кристаллизации различаются прежде всего приемами, с помощью которых достигается пересыщение раствора.

1. **Политермическая или изогидрическая кристаллизация** идет при неизменном содержании воды в системе. Она характерна для веществ, растворимость которых при повышенных температурах заметно превышает их растворимость при более низких температурах, и происходит путем охлаждения пересыщенных растворов. Пересыщение зависит от переохлаждения раствора, то есть от разности температур насыщенного и пересыщенного растворов. Если растворимость уменьшается при повышении температуры, кристаллизация будет идти при нагревании системы.

2. **Изотермическая кристаллизация** происходит путем удаления растворителя из системы (испарении воды) при постоянной температуре, она характерна для веществ, мало изменяющих свою растворимость при изменении температуры. Испарение воды может производиться интенсивным способом при кипении раствора или при медленном поверхностном испарении.

3) **Высаливание** – кристаллизация соли может быть достигнута введением в раствор веществ, уменьшающих ее растворимость. Таковыми являются вещества, содержащие одинаковый с данной солью ион, связывающие воду. Например, кристаллизация хлорида натрия из концентрированного раствора при добавлении к нему хлорида магния; кристаллизация сульфата натрия при добавлении к его раствору спирта или аммиака. Механизм высаливания может быть различным. При добавлении к раствору электролита другого электролита с одноименным ионом произведение концентраций ионов растворенного вещества может превысить его произведение растворимости, то есть произведение концентраций этих ионов в насыщенном растворе, при этом избыток вещества выделяется в твердую фазу. В других случаях высаливание происходит вследствие изменения структуры раствора – образование гидратных оболочек вокруг частиц высаливающего вещества за счет разрушения таких оболочек у растворенного вещества. Соли, образующие кристаллогидраты, особенно с большим числом молекул воды, высаливаются сильнее, чем соли, кристаллизующиеся в безводной форме. Некоторые добавки могут приводить к высаливанию вещества, то есть увеличению его растворимости.

4. **Осаждение веществ из растворов с помощью реагентов** – наиболее распространенный метод кристаллизации в химической промышленности. Если при этом образуется практически нерастворимый продукт реакции, он сразу осаждается из быстро пересыщающегося раствора. Если продукт реакции растворим, его кристаллизация начинается после достижения необходимого пересыщения и продолжается по мере подачи реагента (осадителя). Примером может служить осаждение нерастворимого карбоната кальция при конверсии нитрата кальция в нитрат аммония.

Для получения катализаторов широко применяют осаждение металлов в виде нерастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов, оксалатов и других солей) с последующим их разложением до оксидов.

5. **Вымораживание** применяется преимущественно для выделения отдельных компонентов из естественных рассолов, например соленых озер, при этом кристаллизацию проводят охлаждением растворов до температуры ниже

0°C. Способ вымораживания используется для концентрирования растворов путем частичного удаления из них растворителя в виде льда. В этом случае кристаллизуется не соль, а растворитель – вода. Концентрируя морскую воду вымораживанием льда, получают 8%-ный раствор соли, который используется для получения хлорида натрия.

6.3. Стадии кристаллизации

При кристаллизации происходит переход вещества из пересыщенного раствора в твердую фазу, обладающую меньшей энергией. Избыток энергии превращается в теплоту, уменьшающую переохлаждение (пересыщение), что замедляет кристаллизацию. Образование единичного кристалла состоит из двух последовательных стадий: 1) возникновение в пересыщенном растворе центра кристаллизации – зародыша будущего кристалла и 2) рост кристалла на базе этого зародыша. Существуют различные теории механизма обеих стадий, но единой теории кристаллизации пока не существует.

Образование зародышей кристаллов. При не очень большом пересыщении растворы могут находиться в метастабильном состоянии, кристаллизация из них начинается лишь после некоторого индукционного периода, продолжительность которого иногда очень велика. Существуют пересыщенные растворы, в которых самопроизвольная кристаллизация вообще не начинается. В других случаях индукционный период так мал, что кристаллизация начинается сразу же при возникновении пересыщения. Индукционный период сокращается с ростом пересыщения и при некоторой его степени метастабильный раствор превращается в лабильный, неустойчивый, из которого идет самопроизвольная кристаллизация. Концентрационная граница между метастабильным и лабильным состоянием раствора изменяется с температурой и зависит от состава раствора, то есть наличия в нем примесей. Считают, что растворенные частицы образуют в пересыщенном растворе скопления, ориентированные как в кристаллической решетке, но в отличие от последней они неустойчивы. В результате флуктуаций, вызванных тепловым движением ионов и молекул, возникают и вновь распадаются *дозародышевые ассоциаты – субмикрочкристаллические образования* из частиц растворенного вещества. Субмикрочкристаллы находятся в кинетическом равновесии с жидкой фазой, их число и размеры увеличиваются с ростом пересыщения. Появляющиеся в растворе субмикрочкристаллы имеют чрезвычайно большую удельную поверхность, обладающую избыточной энергией Гиббса. При возрастании степени пересыщения субмикрочкристаллы, имеющие наибольшие размеры, становятся устойчивыми и могут выполнять роль зародышей будущих кристаллов. Пересыщенный метастабильный раствор находится в устойчивом состоянии, которое, однако, не соответствует наименьшему значению энергии Гиббса системы. Процесс кристаллизации сопровождается изменением удельной энергии системы G – она уменьшается. Но вследствие того, что объединение частиц в субмикрочкристалл понижает энергию системы, а появление новой поверхности раздела фаз ее увеличивает, с

ростом субмикрорекристалла работа, требующаяся на ее образование, сначала растет, а затем убывает. Субмикрорекристалл, для которого работа образования максимальна, называется критическим зародышем. Ассоциаты с размерами, большими критического, устойчивы и становятся зародышами, вырастающими в кристалл. Чем меньше работа образования зародыша, тем вероятнее его возникновение. С этим связано преимущественное появление устойчивых зародышей на имеющихся в растворе посторонних частицах, пылинках, особенно имеющих электростатический заряд, на поверхности твердых тел (стенках кристаллизатора) и их дефектах.

Размер субмикрорекристалла r (зародыша), находящегося в равновесии с пересыщенным раствором, обратно пропорционален логарифму степени пересыщения:

$$r = 2\sigma M / [\rho RT \ln(x'/x_0)] , \quad (6.1)$$

где σ – поверхностное натяжения;

M – молярная масса твердой фазы;

ρ – плотность раствора.

Скорость возникновения устойчивых зародышей J (то есть их число, образующееся в единицу времени в единице объема раствора) из статического анализа флуктуаций определяется функцией:

$$J = K \exp[-A/RT], \quad (6.2)$$

где K – коэффициент пропорциональности;

A – работа образования зародыша, она складывается из работы, затрачиваемой на образование поверхности раздела фаз и работы образования массы зародыша:

$$A = \sigma F + \Delta PV, \quad (6.3)$$

где F и V – площадь поверхности и объем зародыша;

$P = 2 \sigma / r$ – давление внутри зародыша, вызванное силой поверхности натяжения.

Иногда скорость образования зародышей выражают в зависимости от абсолютного пересыщения эмпирической формулой

$$J = K_1 (x' - x_0)^m , \quad (6.4)$$

где K_1 – коэффициент пропорциональности,

$m = 3,5:4,5$ (по экспериментальным данным).

Скорость образования зародышей равна нулю при малых пересыщениях и резко возрастает после достижения некоторого критического пересыщения. Вероятность образования зародышей возрастает с повышением температуры вследствие ее влияния на свойства жидкой фазы и уменьшение критического размера зародышей. Образованию зародышей способствуют также и другие возмущения внутри раствора, вызванные перемешиванием, встряхиванием или наложением ультразвукового, электрического, магнитного полей.

Рост кристаллов. Термодинамически устойчивые зародыши увеличивают свою массу за счет растворенного вещества и вырастают в кристаллы. Кристалл представляет собой структуру в виде правильной пространственной решетки, в узлах которой находятся соответствующие его составу ионы, атомы или молекулы. Часто молекулы воды также входят в структуру твердого кристалла (кристаллогидрата). Все разнообразие кристаллов делится на семь групп (сингоний), обладающих одним или несколькими сходными элементами симметрии: триклинную, моноклинную, ромбическую, тригональную, тетрагональную, гексагональную и кубическую. Для каждой сингонии характерны несколько простых форм кристаллов.

Структуры реальных кристаллов зависят от условий кристаллизации и значительно отличаются от соответствующих структур идеальных кристаллов. В решетке реального кристалла обычно имеется множество дефектов, нарушающих правильное чередование образующих ее элементов. Такие дефекты называются дислокациями. Сама решетка может быть искаженной. Некоторые ее узлы обладают вакансиями, то есть не заняты частицами, образующими вещество кристалла, или заняты посторонними частицами (примесями). Кроме того, реальные кристаллы имеют поры, трещины и другие дефекты. Габитус (внешний облик, форма) кристаллов зависят от многих условий кристаллизации и прежде всего от влияния тех или иных примесей. Например, в зависимости от характера последних сульфат калия образует кристаллы более десяти разных габитусов.

Рост кристаллов происходит в результате диффузии образующих кристаллическую решетку частиц (ионов, молекул) и их ассоциатов из раствора к поверхности растущего кристалла через примыкающий к ней диффузионный слой жидкости. Через этот же слой в обратном направлении движутся молекулы воды, освободившейся после разрушения гидратных оболочек частиц у границы с твердой поверхностью. Затем происходит ориентированное сращивание достигших поверхности частиц в кристаллическую решетку, механизм которого окончательно не установлен. Предложено несколько теорий кристаллизации, базирующихся на разных механизмах образования кристаллической решетки.

Диффузионная теория роста кристаллов

Согласно диффузионной теории движущей силой роста кристаллов является пересыщение раствора, и рост кристалла описывается диффузионными уравнениями. Общее кинетическое уравнение скорости кристаллизации

$$dN/Fd\tau = K (x' - x_0); \quad (6.5)$$

скорость диффузии частиц к поверхности растущего кристалла выражается уравнением

$$dN/Fd\tau = K'(x' - x'_i), \quad (6.6)$$

а скорость роста кристаллов

$$dN/Fd\tau = K''(x'_i - x_0), \quad (6.7)$$

где $dN/Fd\tau$ – скорость прироста массы кристалла;

F – площадь поверхности кристалла;

x' – концентрация пересыщенного раствора в его массе;

x_i – концентрация пересыщенного раствора у поверхности кристалла;
 x_0 – концентрация насыщенного раствора;
 K' – коэффициент скорости диффузии;
 K'' – коэффициент скорости образования кристаллической решетки.

$$K = 1/(1/K' + 1/K''). \quad (6.8)$$

В тех случаях, когда скорость диффузии частиц и скорость образования из них кристаллической решетки значительно различаются, кристаллизация лимитируется более медленным процессом. Чаще всего таким медленным процессом является образование кристаллической решетки из частиц, достигших граней кристалла. Однако диффузионная теория не учитывает разную скорость роста отдельных граней; если бы скорость была одинаковой во всех направлениях, кристалл имел бы форму шара.

Молекулярно-кинетическая теория

Согласно молекулярно-кинетической (адсорбционной) теории, частицы, образующие кристаллическую решетку, сначала адсорбируются на поверхности кристалла, причем они сохраняют часть своей энергии и поэтому способны перемещаться по поверхности. Сталкиваясь друг с другом, они превращаются в двумерные зародыши, которые, присоединяясь к кристаллической решетке, создают новый слой на поверхности кристалла. Для образования двумерных зародышей необходимо достаточное пересыщение раствора, контактирующего с адсорбционным слоем. Имеется в виду, что адсорбционный слой образуется очень быстро и внешняя диффузия не лимитирует процесс роста. При росте кристалла его грани перемещаются в направлении, перпендикулярном их плоскостям. Такое перемещение грани в единицу времени называют нормальной скоростью роста, она тем выше, чем больше поверхностная энергия грани. Каждый новый слой образуется после завершения роста предыдущего слоя. Так как скорость роста увеличивается с пересыщением по-разному для разных граней, поэтому и грани растут по-разному, что влияет на форму частиц.

Теория дислокаций

В соответствии с теорией дислокаций в процессе роста кристалла, особенно при массовой кристаллизации, его решетка искажается, что приводит к образованию дислокаций и дефектов на поверхности граней. При кристаллизации из растворов рельеф поверхности приобретает форму спиральных ступенек, к которым при росте кристалла присоединяются частицы, в результате чего спираль закручивается вокруг некоторого центра, что приводит к образованию новых слоев. Наличие дислокаций позволяет кристаллу расти при незначительной степени пересыщения, так как энергетический барьер, преодолеваемый для включения частицы в решетку в местах дислокаций, значительно ниже.

Блочная теория

Согласно блочной теории, чем больше пересыщен раствор, тем он более структурирован, то есть содержит агломераты или блоки субмикрорекристаллов, и кристаллизация происходит за счет этих блоков. При этом происходит быстрый, но неравномерный рост граней кристаллов, что приводит к искажению их

формы и к образованию сростков кристаллов. В разных условиях скорость роста определенной грани кристалла может быть различной. Поэтому одно и то же вещество, имеющее определенную кристаллическую решетку, может образовывать кристаллы разных габитусов. В вязких средах, при незначительном перемешивании, наиболее доступны для диффундирующих из раствора зародышей и их блоков вершины и ребра кристалла, что обеспечивает преимущественный их рост, вследствие этого кристаллы приобретают иглообразную или дендритную формы. Повышение температуры ускоряет рост кристаллов, поскольку способствует диффузии и увеличению скорости образования кристаллической решетки. В частности, при повышении температуры уменьшается скорость гидратации частиц, что облегчает их переход из раствора в твердую фазу.

К кристаллическим продуктам, получаемым в промышленных условиях, предъявляют определенные требования. Прежде всего, они относятся к размерам и форме кристаллов и их чистоте. От них зависят дальнейшие технологические операции. Крупные кристаллы легче отфильтровываются и промываются, удерживают меньше влаги при отделении от жидкости, легче высушиваются. Мелкие кристаллы более чисты, так как содержат меньше включений маточного раствора и примесей.

6.4. Факторы, влияющие на размер кристаллов

1. Соотношение между скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов. Если скорость образования зародышей велика, появляется множество мелких кристаллов. При малой скорости образуется небольшое число зародышей, которые вырастают в крупные кристаллы. Для получения крупнокристаллических осадков необходимо поддерживать небольшое пересыщение. Например, при политермической кристаллизации – охлаждать раствор медленно, а при изотермической – медленно выпаривать воду. Особенно мелкие кристаллы получают при химическом осаждении веществ, когда достигаются очень большие пересыщения. Скорость осаждения определяет форму выпадающего осадка: творожистый, кристаллический, аморфный и др. С увеличением концентрации растворов образуются осадки менее совершенной формы с большой долей дендритных форм. Аморфные осадки необходимо осаждать быстро из концентрированных растворов, кристаллические осадки следует осаждать медленно из разбавленных растворов. Таким образом, регулируя пересыщение и скорость осаждения, можно варьировать в широких пределах размер частиц, их форму, степень дефектности.

2. Введение в пересыщенный раствор «затравки» – мелких кристаллов кристаллизующегося вещества – является одним из способов укрупнения образующихся кристаллов. При этом новые центры кристаллизации не образуются, а происходит рост затравочных кристаллов.

3. Удаление из зоны кристаллизации мелких кристаллов также приводит к укрупнению зерен кристаллизующейся массы.

4. Влияние температуры на размеры образующихся кристаллов различно. Часто увеличение температуры приводит к образованию более крупных кристаллов.

5. Перемешивание системы является важным фактором, влияющим на скорость кристаллизации, на размеры и габитус кристаллов. Перемешивание выравнивает концентрацию раствора у разных граней кристалла, что способствует приобретению ими более правильной формы. Уменьшается доля агрегированных или сросшихся кристаллов в общей массе. При повышении скорости перемешивания скорость кристаллизации растет, а размеры получаемых кристаллов уменьшаются. При интенсивном перемешивании происходит измельчение уже образовавшихся кристаллов вследствие их истирания и разрушения; при этом искажается их форма.

6.5. Химическое осаждение

По исходному состоянию реагентов различают гетерогенное и гомогенное осаждение. При гетерогенном осаждении осадитель и осаждаемое вещество находятся в разных фазах, точнее в разных емкостях, осаждение начинается только при смешении этих фаз. При гомогенном осаждении осадитель и осаждаемое вещество находятся в одной фазе, но не реагируют друг с другом. Осаждение начинается в результате образования осадителя в виде промежуточного вещества при дополнительной реакции во всем объеме раствора. Такими реакциями могут быть реакции гидролиза и реакции разложения комплексного соединения.

Процесс осаждения можно осуществлять как периодическим, так и непрерывным методами. В первом методе один из растворов приливают к определенному объему другого раствора, что вызывает непрерывное изменение технологических условий и физико-химических свойств продукта в процессе операции осаждения. Периодическое осаждение, даже при получении однокомпонентных осадков и интенсивном перемешивании, дает неоднородный по составу продукт. При получении многокомпонентных и многофазных систем достичь однородности еще сложнее. Вследствие различной растворимости осаждаемых соединений состав твердой фазы в начале и в конце осаждения может оказаться неодинаковым. Во втором методе проводят одновременную, но раздельную подачу растворов в емкость определенного объема, при этом соблюдается постоянство pH и можно получить заданный состав твердой фазы.

При осаждении осадков как постоянного, так и переменного состава важнейшее значение имеет порядок осаждения, так как он формирует состав среды и заряд поверхности образующейся твердой фазы. Поскольку ионы маточного раствора, одноименные с ионами твердой фазы, являются потенциалопределяющими, то они, сорбируясь на поверхности твердой фазы, определяют ее за-

ряд. Знак заряда поверхности влияет на химический состав, скорость формирования осадка и его свойства, в частности на чистоту осадка. Ион примеси в любой его концентрации будет адсорбироваться кристаллом, если заряд поверхности кристалла противоположен по знаку заряду этого иона.

6.6. Старение осадка

Вследствие больших пересыщений при осаждении и очень быстрого образования твердой фазы, она часто выделяется вначале в нестабильной форме, неравновесной с раствором. При дальнейшем контакте составы осадка и раствора постепенно изменяются и приходят в равновесие. Необратимое изменение структуры осадка после его образования называется старением. В процессе физического старения может происходить рекристаллизация осадка с изменением размеров кристаллов, то есть их укрупнения за счет растворения наиболее мелких, а также исчезновение дефектов. Химическое старение наряду с рекристаллизацией сопровождается изменением состава осадка и маточного раствора, при этом свойства твердой фазы могут как улучшаться, так и ухудшаться. Химическое старение осуществляется благодаря протеканию реакций гидролиза, обмена ионами, комплексообразования и других химических реакций. Осадки постоянного состава подвергаются только физическому старению. Осадки же переменного состава подвержены хемотрению, поэтому для таких осадков с целью получения заданного состава рекомендуется применять непрерывные и полунепрерывные методы.

Таким образом, выделение твердой фазы из растворов зависит от многих параметров, которые делят на внутренние (рН среды, молярное соотношение реагентов, концентрация и пересыщение растворов, заправка осадком, примеси) и внешние (температура, давление, время осаждения). Роль каждого параметра для получения заданных физико-химических свойств осадков изменяется в зависимости от задач, свойств системы осадок-раствор и метода осаждения. Поэтому выделяют ведущий параметр, определяющий достижение заданных свойств, а прочие факторы при их положительном влиянии – усиливают, а при отрицательном – нейтрализуют.

6.7. Загрязнение осадка и очистка от примесей в процессе кристаллизации

Помимо захватывания примесей с маточным раствором, другим способом загрязнения осадка является их соосаждение с основным веществом. Процессы соосаждения можно разделить на три типа:

- соосаждаемые вещества образуют твердый раствор, то есть примеси входят в кристаллическую решетку основного вещества, осуществляется при наличии изоморфизма между веществами;

- примеси адсорбируются на поверхности осадка, когда его поверхность велика, обладая поверхностно активными свойствами;
- примеси внедряются в кристаллическую решетку осадка, адсорбируясь на гранях в процессе их роста, и создают пустоты и разрыхления, процесс окклюзии.

От загрязнений, содержащихся в межкристальном маточном растворе, а также адсорбированных на поверхности кристаллов, можно освободиться промывкой осадка. Промывка осадка на фильтре позволяет сравнительно небольшим количеством промывного раствора вытеснить захваченный осадком фильтрат. Однако, как правило, осадки на фильтре распределены неравномерно, поэтому их промывка сопровождается образованием каналов в осадке, по которым промывная жидкость проходит сквозь осадок, и эффективность отмывки резко падает. Более надежна, но и более трудоемка фильтрационно-репульсионная промывка. После фильтрования и промывки осадки обычно содержат примерно 25–30 % влаги, которую удаляют посредством сушки осаждаемого вещества.

Перекристаллизация соли, особенно повторенная несколько раз, служит эффективным способом ее очистки от загрязнений.

Степень очистки перекристаллизацией зависит от равновесного коэффициента распределения D_p примеси между кристаллами и раствором, равного отношению примеси в кристаллах к концентрации ее в маточном растворе в конечных условиях кристаллизации.

Значение этого коэффициента для каждой пары веществ является константой и зависит от температуры, а в некоторых условиях и от pH раствора. Практический коэффициент распределения D зависит от условий кристаллизации и может отличаться от равновесного. Если $D < 1$, при перекристаллизации происходит обеднение кристаллов примесью, когда же $D > 1$, образующиеся кристаллы наоборот обогащаются примесью.

Коэффициент распределения зависит от соотношения произведений растворимости соосаждающихся веществ. Чем больше разница в растворимостях, тем меньшее количество более растворимого компонента содержит осадок менее растворимого вещества. Если произведения растворимости различаются на три-четыре порядка, то в равновесных условиях можно получить практически чистую твердую фазу даже при наличии изоморфизма между двумя солями, находящимися в растворе.

Можно уменьшить коэффициент распределения с целью устранения захвата изоморфных примесей при кристаллизации, превращая изоморфный ион примеси в неизоморфный путем его окисления или восстановления или вводя комплексообразователи, дающие с примесью комплексы. Например, ионы Fe^{2+} и Cu^{2+} являются изоморфными и при кристаллизации сульфата меди Fe^{2+} предварительно окисляют до Fe^{3+} , тем самым превращая его в неизоморфный ион, уменьшают его захват осаждаемыми кристаллами.

Захват примесей кристаллами обычно тем меньше, чем выше температура системы и чем она лучше перемешивается, что препятствует накоплению

примесей в диффузионном слое у поверхности граней. Однако, когда $D > 1$, интенсификация перемешивания может привести к большему загрязнению. С ростом скорости кристаллизации чистота продукта также увеличивается, за исключением тех случаев, когда при больших пересыщениях на поверхности образующихся кристаллов появляется большое число дефектов, что способствует адсорбции примесей, или образуются агрегированные блоки и сrostки, что увеличивает захват содержащего примеси маточного раствора.

Очистка растворов осаждением примесей

Для получения чистых кристаллов растворы перед кристаллизацией подвергают очистке от загрязняющих их примесей осаждением последних в виде нерастворимых соединений. Например, из фосфорной кислоты, загрязненной соединениями фтора, перед переработкой ее в фосфаты фтор удаляют осаждением в виде кремнефторида натрия. Загрязняющие раствор ионы металлов часто осаждают в виде гидроксидов, повышая pH раствора добавлением щелочи. Раствор соли может быть очищен от иона какого-либо металла, присутствующего в этом растворе, если pH гидроксида этого металла меньше, чем pH осаждения гидроксида металла, образующего соль. В противном случае, при повышении pH сначала будет осаждаться гидроксид солеобразующего металла, а загрязняющие ионы останутся в растворе.

6.8. Равновесие при кристаллизации

Растворимость веществ в жидких растворителях существенно зависит от их химической природы, свойств растворителя, температуры и давления. В качестве растворителей в промышленности наиболее часто используют воду, а также ряд органических соединений – спирты, углеводороды и др.

Как правило, растворимость большинства веществ с повышением температуры увеличивается. При понижении температуры такие растворы становятся пересыщенными и переходят в состояние неустойчивого равновесия, продолжительность которого определяется степенью отклонения от равновесия, свойствами растворенного вещества и растворителя. Переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается выпадением кристаллов, т.е. возникновением процесса кристаллизации. На величину предельного (максимального) пересыщения оказывают влияние свойства растворенного вещества и растворителя, температура раствора, скорость охлаждения, наличие примесей, механические воздействия и т.д. Поэтому обычно величину предельного пересыщения определяют экспериментально или по приближенным эмпирическим уравнениям.

Зависимость между давлением и температурой при фазовом переходе в условиях кристаллизации выражается уравнением Клапейрона -Клаузиуса:

$$dP/dT = q/[T(V_1 - V_2)], \quad (6.9)$$

где q – теплота кристаллизации (из жидкого или газообразного состояния);

V_1 – удельный объем вещества в жидком состоянии (при переходе жидкость–твердое тело) или в газообразном состоянии (при переходе газ–твердое тело);
 V_2 – удельный объем вещества в твердом состоянии.

На рис. 6.1 представлена диаграмма состояний газ–жидкость–твердое тело.

Точка *A* является тройной: в ней в равновесии одновременно находятся газ, жидкость и твердое тело, что соответствует правилу фаз Гиббса. Действительно, для однокомпонентной системы $K = 1$, $\Phi = 3$ (для точки *A*) число степеней свободы

$$C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 3 = 0,$$

т.е. при изменении любого параметра (температуры или давления) произойдет исчезновение одной или двух фаз (Т, Ж, П).

Линия *OA* является **кривой сублимации**, она отражает условия перехода твердой фазы в паровую, минуя жидкое состояние, или наоборот (процесс **десублимации**). Выше давления P_T тройной точки *A*, но ниже давления $P_{кр}$ переход из газообразного в твердое состояние может быть осуществлен только через жидкую фазу.

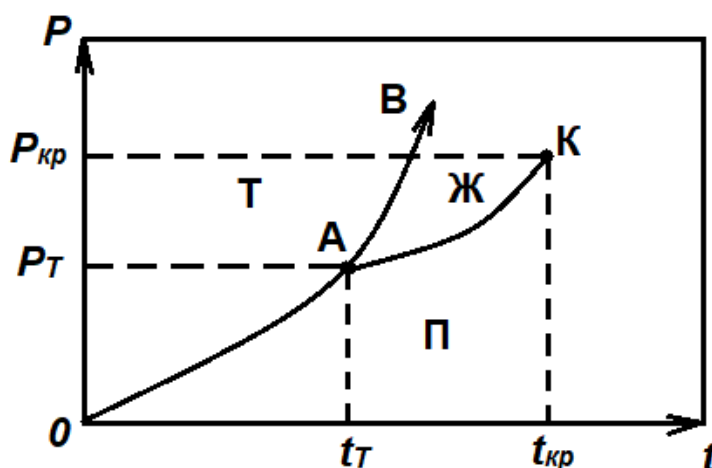


Рис. 6.1. Диаграмма состояний газ (пар)–жидкость–твердое тело (П, Ж, Т)

Линия *AK* является кривой перехода жидкости в газообразное состояние. Точка *K* характеризует критическое состояние системы. При температуре выше критической $t_{кр}$ исчезает различие между газом и жидкостью.

Линия *AB* отражает условия перехода жидкости в твердую фазу и не имеет конца, а продолжается безгранично вверх. Объясняется это тем, что жидкая фаза в отличие от кристаллической не имеет строго определенной структуры.

Анализ условий равновесия в бинарных и многокомпонентных системах удобно проводить с помощью фазовых диаграмм в координатах концентрация–температура. Для чистых веществ такие зависимости приводятся в справочной литературе.

На рис. 6.2 показана зависимость концентрации, соответствующей условиям растворимости (кривая 1) и пересыщения (кривая 2) данного вещества, от температуры.

На этом рисунке можно выделить три области. Область I соответствует состоянию раствора до насыщения (ниже линии насыщения 1); кристаллизации в этой области не происходит. Пунктирная линия 2 делит область пересыщенных растворов на две части: на *область II* – относительно устойчивую, или *метастабильную*, и неустойчивую, или *лабильную, область III*, в которой происходит массовая кристаллизация.

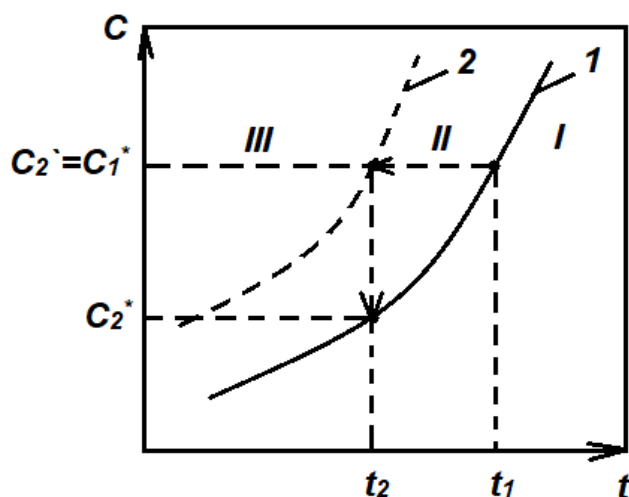


Рис 6.2. Зависимость равновесной концентрации (1) и пересыщения (2) от температуры: I - III области соответственно ненасыщенного раствора, метастабильная и лабильная

Пересыщенные растворы с концентрациями, соответствующими области III, кристаллизуются очень быстро, почти мгновенно. В метастабильной области II пересыщенные растворы какое-то время остаются без существенных изменений, происходит только рост кристаллов, уже имеющих в растворе. Следует отметить, что граница между областями II и III условна и **зависит** от ряда факторов, отмеченных выше. У растворов с резко возрастающей кривой растворимости при относительно небольшом снижении температуры насыщенного раствора от t_1 до t_2 (рис. 6.2) состояние раствора изменяется по линии $c_1^*c'_2$ с выделением кристаллов по достижении концентрации c'_2 , вследствие чего концентрация раствора снижается по линии $c_2'c_2^*$. Кристаллизацию подобных растворов целесообразно проводить их охлаждением, т.е. изогидрическим методом, что позволит быстро перевести состояние таких растворов от насыщения в благоприятную для кристаллизации метастабильную, а затем - в лабильную области.

Если растворимость кристаллизующего вещества очень мало зависит от температуры, то проводить процесс кристаллизации такого раствора изогидрическим методом нецелесообразно. В этом случае более рационально осуществлять кристаллизацию путем удаления части растворителя, например выпариванием, т.е. изотермическим методом.

В промежуточном случае, когда растворимость веществ с увеличением температуры растет, но вяло, можно использовать как изогидрический, так и изотермический метод или их сочетание.

6.9. Материальный и тепловой балансы кристаллизации

Масса кристаллической фазы (G_T) определяется из **материального баланса** кристаллизации по сумме массы растворенного вещества и растворителя [уравнение (6.10)] и по массе растворенного вещества [уравнение (6.11)]:

$$G_H = G_T + G_K + W; \quad (6.10)$$

$$G_H y_H = G'_T + G_K y_K, \quad (6.11)$$

где G_H, G_K – расход соответственно начального и конечного (маточного) растворов, кг/с;

G_T, G'_T – расход соответственно кристаллической фазы, включающей растворитель (кристаллосольвата или кристаллогидрата, если растворитель – вода), и кристаллической фазы в пересчете на растворенное вещество, кг/с;

W – расход удаляемого растворителя, кг/с;

y_H, y_K – концентрация соответственно начального и конечного (маточного) растворов, масс. доли.

Ввиду того, что число молей в кристаллической фазе в форме кристаллосольвата и без растворителя одно и то же, расход безводной кристаллической фазы G'_T может быть выражен через расход кристаллосольвата:

$$G'_T = G_T M/M_{кр}, \quad (6.12)$$

где $M, M_{кр}$ – молекулярная масса соответственно кристаллов без растворителя и кристаллосольвата.

Из уравнений (6.10)-(6.12) получают расход кристаллической фазы

$$G_T = [G_H (y_K - y_H) - W y_K] / (y_K - M/M_{кр}). \quad (6.13)$$

Если кристаллическая фаза не включает растворитель (т.е. $M/M_{кр} = 1$), уравнение (6.13) приобретает вид

$$G_T = [G_H (y_K - y_H) - W y_K] / (y_K - 1). \quad (6.14)$$

В случае изогидрической кристаллизации ($W = 0$) уравнение (6.14) принимает вид

$$G_T = G_H (y_K - y_H) / [(M/M_{кр}) - y_K]. \quad (6.15)$$

При $M/M_{кр} = 1$ получим

$$G_T = G_H (y_K - y_H) / (1 - y_K). \quad (6.16)$$

Уравнение **теплового баланса** кристаллизации имеет различные составляющие в случаях изотермической и изогидрической кристаллизации. При изотермической кристаллизации его составляют аналогично уравнению баланса теплоты при выпаривании:

$$G_H c_H t_H + G_T q + Q = G_T c_T t_K + (G_H + G_T - W) c_K t_K + W H_B + Q_n, \quad (6.17)$$

где c_n, c_k, c_t – теплоемкость соответственно начального раствора, маточного раствора и кристаллов,

t_n, t_k – температуры соответственно начального и маточного растворов,

q – теплота кристаллизации, Дж/м,

Q – приход теплоты с теплоносителем, Вт,

Q_p – потери теплоты, Вт;

H_b – энтальпия вторичных паров, Дж/кг.

В случае изогидрической кристаллизации ($W = 0$) тепловой баланс имеет следующий вид:

$$G_n c_n t_n + G_T q + G_{ox} c_{ox} t_{ox.n} = G_T c_T t_k + (G_n - G_T) c_k t_k + G_{ox} c_{ox} t_{ox.k} + Q_p, \quad (6.18)$$

где G_{ox} и c_{ox} соответственно расход и теплоемкость охлаждающей жидкости;

$t_{ox.n}$ и $t_{ox.k}$ – соответственно начальная и конечная температуры охлаждающей жидкости.

Тогда расход охлаждающей жидкости будет определяться по формуле

$$G_{ox} = [G_n(c_n t_n - c_k t_k) + c_k t_k - c_T t_k - Q_p] / [c_{ox}(t_{ox.k} - t_{ox.n})]. \quad (6.19)$$

6.10. Кинетика кристаллизации

Кристаллизация идет с достаточной скоростью лишь в пересыщенных растворах. В пересыщенном растворе в первый – *инкубационный* период образуются зародыши кристаллов. Начало и скорость образования зародышей в растворе зависит от степени пересыщения, природы растворенного вещества и растворителя, наличия нерастворимой твердой фазы, действия электрического поля и других факторов.

Причиной возникновения зародышей кристаллов в растворах является флуктуация концентраций, в результате чего образуются «дозародыши» кристаллов, представляющие собой скопления молекул или ионов растворенного вещества. «Дозародыши» могут быстро образовываться под действием теплового движения молекул раствора. В случае столкновения друг с другом такие скопления либо распадаются, либо укрупняются. Когда при укрупнении размер «дозародышей» достигает некоторой критической величины, образуются зародыши кристаллов. Начиная с некоторого критического размера, составляющего 0,5–5 нм, начинается быстрый рост зародышей и образование большого числа кристаллов различного размера. Чем меньше критический размер кристалла, тем больше должна быть степень пересыщения раствора. Эта закономерность выражается следующим уравнением

$$\ln(c/c^*) = 2\sigma M / (r_{кр} \rho_T R T), \quad (6.20)$$

где c – концентрация раствора в момент начала кристаллизации, кг/м³;

c^* – равновесная растворимость, кг/м³,

σ – поверхностное натяжение, Н/м;

M – молекулярная масса кристаллов; ρ_T – плотность кристаллов.

Величина c/c^* называется *степенью пересыщения*. На стадии роста кристаллов происходит образование крупных кристаллов за счет массообмена с жидкой фазой. Стадии образования зародышей и роста кристаллов могут проходить быстрее при увеличении степени пересыщения, при более высокой температуре, при интенсивном перемешивании и добавке нерастворимых твердых частиц («затравки»).

Скорость увеличения массы каждого из кристаллов при их росте зависит от интенсивности внешнего массообмена и скорости включения молекул растворенного вещества в кристаллическую решетку. Скорость подвода вещества к поверхности кристалла описывается уравнением массоотдачи:

$$dM/Fd\tau = \beta_c(c - c_n), \quad (6.21)$$

где M – масса кристаллической фазы, кг;

β_c – коэффициент массоотдачи в жидкой (сплошной) фазе,

c – концентрация вещества в объеме раствора, кг/м³,

c_n – концентрация вещества у поверхности кристалла, кг/м³.

Если скорость прироста массы кристаллов велика, то общую скорость процесса кристаллизации можно определять по данному уравнению, так как в этом случае основное сопротивление процессу (т. е. лимитирующая стадия процесса) будет сосредоточена в фазе раствора.

В диффузионной области, когда общая скорость процесса описывается уравнением массоотдачи (6.21) при $c_n = c^*$ кристаллизация существенно ускоряется при возрастании значений параметров, уменьшающих толщину диффузионного пограничного слоя: скорости потока, частоты вращения мешалки, коэффициента молекулярной диффузии и снижения вязкости среды.

Возрастание температуры также увеличивает скорость образования кристаллов под влиянием снижения вязкости среды и минимального критического размера кристалла, после достижения которого начинается массовая кристаллизация.

Соотношение скорости образования зародышей и их роста определяет конечный размер кристаллов. Увеличение температуры кристаллизации, скорости перемешивания и степени пересыщения уменьшает средний размер образующихся кристаллов, поскольку скорость образования зародышей в этих случаях увеличивается быстрее, чем скорость наращивания массы кристаллов.

Быстрое охлаждение раствора и малая молекулярная масса растворенного вещества также способствуют получению более мелких кристаллов. Чем меньше получаемые кристаллы, тем меньше они содержат примесей. Недостатком мелкокристаллического продукта является трудность его отделения от раствора.

6.11. Устройство и принцип действия кристаллизаторов

По условию образования и роста кристаллов кристаллизаторы подразделяют на следующие основные типы: 1) поверхностные, в которых образование и рост кристаллов происходят на охлаждаемой поверхности; 2) объемные, в ко-

торых образование и рост кристаллов происходят во всем объеме аппарата; 3) смешанного типа, в которых образование и рост кристаллов происходят на охлаждаемой поверхности и в объеме аппарата.

Объемные кристаллизаторы, в свою очередь, разделяют на прямоточные (в этих аппаратах раствор и кристаллы движутся прямотоком), емкостные (в этих аппаратах с помощью мешалок происходит полное перемешивание кристаллизующейся системы) и циркуляционные (по гидродинамическому режиму они занимают промежуточное положение между прямоточными и емкостными).

По типу создания условий пересыщения кристаллизаторы можно подразделить на три группы: 1) изогидрические; 2) вакуумные; 3) испарительные.

Поверхностные кристаллизаторы. К ним относят изогидрический поверхностный вальцовый кристаллизатор.

Вальцовые кристаллизаторы чаще всего применяют для кристаллизации расплавов или из растворов с небольшим содержанием маточного раствора. К недостаткам кристаллизаторов этого типа следует отнести мелкокристалличность получаемого продукта; при этом в кристаллы обычно переходят все содержащиеся в исходном расплаве примеси.

На рис.6.3 представлена схема устройства изогидрического поверхностного вальцового кристаллизатора, который обычно используется для кристаллизации солей с существенно снижающейся растворимостью при понижении температуры.

Аппарат представляет собой горизонтальный вращающийся барабан 1 с водяной рубашкой, погруженный в корыто 2 с кристаллизующим раствором. Во избежание преждевременной кристаллизации корыто снабжено паровой рубашкой 5 для нагревания раствора. За один оборот барабана (со скоростью порядка 0,1–1 м/с) на его поверхности образуется слой кристаллов, который снимается с барабана ножом 3.

Вальцовые кристаллизаторы чаще всего применяют для кристаллизации расплавов или из растворов с небольшим содержанием маточного раствора. К недостаткам кристаллизаторов этого типа следует отнести мелкокристалличность получаемого продукта; при этом в кристаллы обычно переходят все содержащиеся в исходном расплаве примеси.

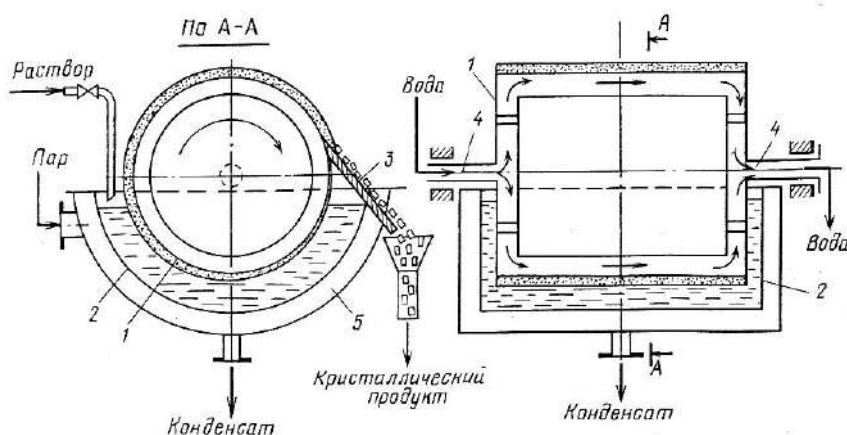


Рис.6.3. Схема устройства вальцового кристаллизатора:
1—барабан; 2—корыто; 3—нож для съема кристаллов; 4—полые вальцы;
5—паровая рубашка

Для кристаллизации расплавов применяют также ленточные кристаллизаторы (рис.6.4).

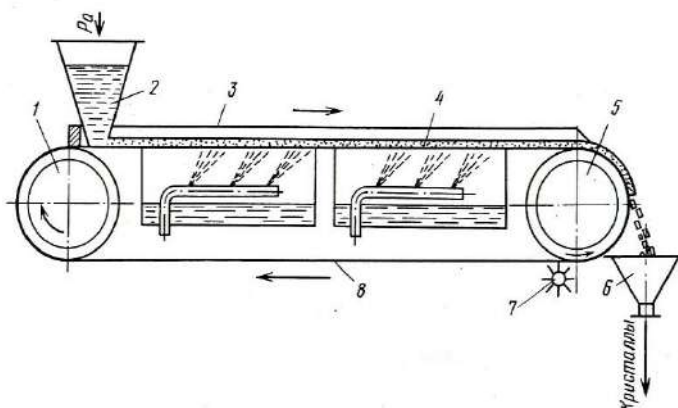


Рис.6.4. Ленточный кристаллизатор:

1,5—барабаны; 2 — бункер; 3 — бортик; 4 — отверждаемый слой; 6 — приемный бункер;
7 — щетки; 8 — движущая лента

Образование отвержденного слоя 4 происходит на бесконечной ленте 8 при охлаждении расплава. Расплав на ленту можно подавать различным способом: сплошным слоем, полосами и т.п. для очистки ленты от оставшихся на ней кристаллов (после удаления основной массы кристаллов в бункер 6) применяют металлические щетки 7.

Объемные кристаллизаторы. Этот тип кристаллизаторов получил наибольшее распространение в промышленности. Наиболее простым объемным кристаллизатором периодического действия является аппарат с рубашкой и мешалкой (рис. 6.5).

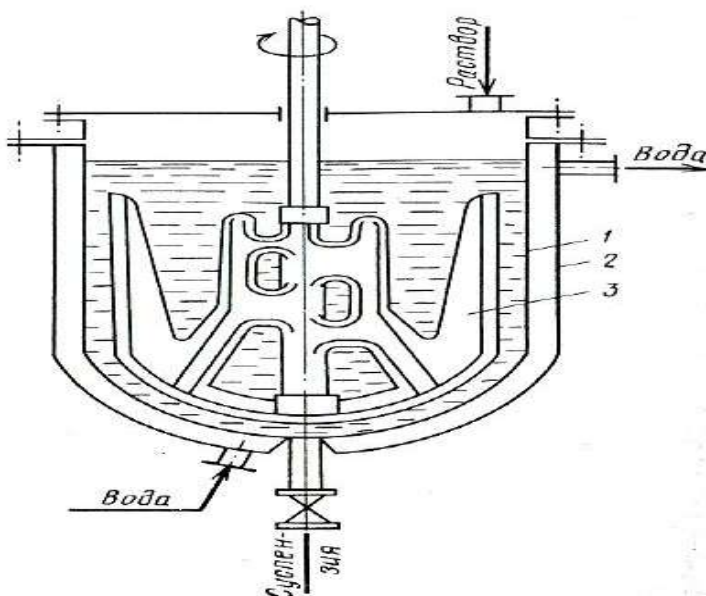


Рис.6.5. Объемный кристаллизатор периодического действия с мешалкой:

1—корпус; 2 — охлаждающая рубашка; 3 — мешалка

К объемным кристаллизаторам с испарительным охлаждением относится непрерывнодействующий качающийся кристаллизатор (рис. 6.6).

Кристаллизатор представляет собой достаточно длинное (10-15 м) открытое корыто 1 на бандажах 3, опирающихся на ролики 2. Корыто устанавливают с небольшим наклоном вдоль его продольной оси. С помощью специального привода корыто медленно качается на опорных роликах. Охлаждение раствора осуществляется за счет теплообмена с окружающей средой. Этот процесс малоинтенсивен. Медленное движение и охлаждение раствора влечет за собой снижение скорости образования зародышей, что приводит к укрупнению образующихся кристаллов. При этом кристаллы обычно имеют правильную форму, поскольку они хорошо омываются раствором. В этих аппаратах возможно скольжение кристаллов, что сопровождается продольным перемешиванием раствора, в результате чего образуется мелкокристаллический продукт. Для устранения этого явления в корыте устанавливают поперечные перегородки 4.

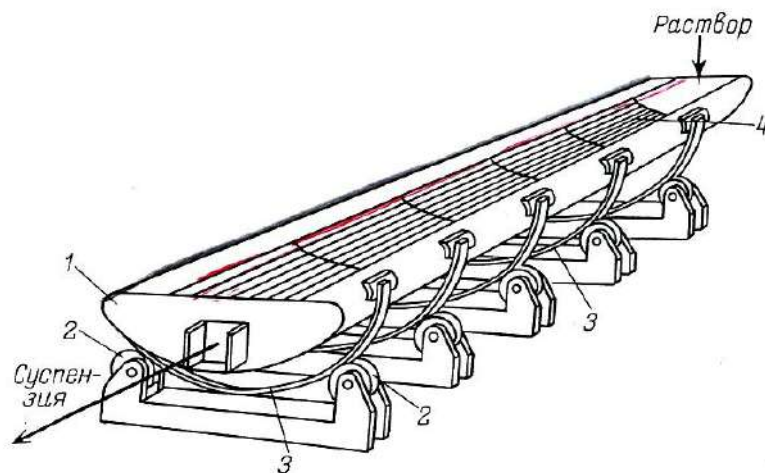


Рис.6.6. Непрерывнодействующий качающийся кристаллизатор с испарительным охлаждением:

1 – корыто; 2 – опорные ролики; 3 – бандажи; 4 – перегородки

Широкое распространение в промышленности получили разнообразные по конструкции объемные кристаллизаторы с псевдооживленным слоем кристаллов (рис.6.7).

Интенсивное перемешивание при псевдооживлении увеличивает массоперенос, что приводит к ускорению роста кристаллов. Степень пересыщения раствора при этом достаточно быстро снижается. Если температуры и гидродинамические условия одинаковы, то в этом случае с уменьшением степени пересыщения раствора скорость роста кристаллов увеличивается быстрее, чем скорость образования зародышей. Поэтому метод псевдооживления применяют для кристаллизации относительно слабо пересыщенных растворов. При этом необходимо регулировать степень пересыщения, температуру, время пребывания кристаллов в аппарате. Более крупные кристаллы быстрее осаждаются на дно, а кристаллы меньших размеров продолжают расти в псевдооживленном слое. Тем самым в кристаллизаторах с псевдооживленным слоем кристаллов возможно регулирование их размеров.

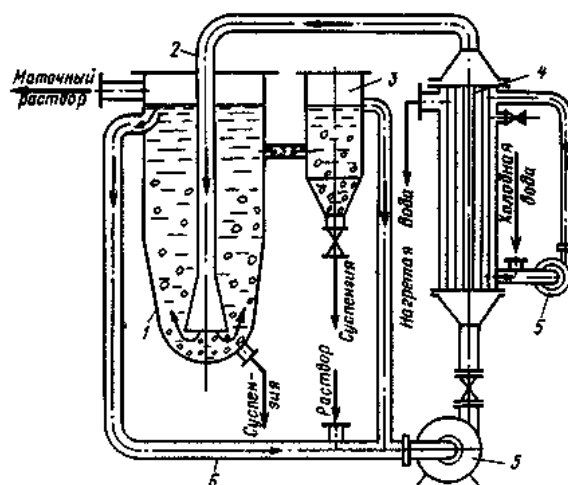


Рис.6.7. Изогидрический кристаллизатор с псевдоожиженным слоем кристаллов:

1 – корпус; 2 – центральная труба; 3 –отстойник; 4 – холодильник; 5 –насосы; 6 – циркуляционная труба

Кристаллизацию в псевдоожиженном слое можно проводить изогидрически или с удалением части растворителя испарением (изотермически).

Поверхностно-объемные кристаллизаторы. К этому типу аппаратов можно отнести барабанные кристаллизаторы с воздушным охлаждением (рис. 6.8).

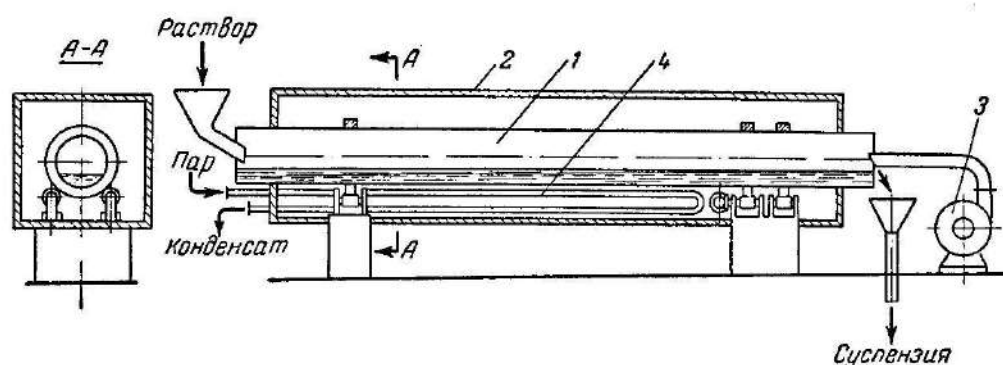


Рис. 6.8. Барабанный кристаллизатор с воздушным охлаждением:

1 – труба аппарата; 2 – термоизоляционный кожух; 3 – вентилятор; 4 – труба для обогрева

Воздух, подаваемый вентилятором 3, движется над раствором противотоком к направлению движения раствора. При вращении трубы раствор смачивает стенки аппарата, что увеличивает поверхность испарения. При воздушном охлаждении тепло от раствора отнимается довольно медленно и кристаллы получаются более крупными, чем при водяном охлаждении, но при этом снижается производительность аппарата. Для предотвращения образования кристаллов на стенках барабана его покрывают снаружи тепловой изоляцией или помещают в обогреваемый кожух (трубы для обогрева 4). Средний расход воздуха составляет приблизительно 20 м^3 на 1 кг кристаллов.

6.12. Кристаллизация расплавов

Кристаллизация расплавов обладает рядом преимуществ по сравнению, например, с ректификацией, экстракцией: низкие расходы энергии, возможность разделения азеотропных и близкикопящих смесей, проведения процесса при низких температурах и др. Этот процесс все шире применяется в химической технологии (в производстве удобрений, щелочей и др.), в основном для отверждения и разделения расплавов на фракции и для выращивания монокристаллов. Между процессами кристаллизации расплавов и их растворов нет принципиального термодинамического различия. Процесс разделения кристаллизацией расплавов часто называют **фракционным плавлением**.

На рис. 6.9 представлена зависимость температуры t от времени τ процесса медленного нагревания твердого вещества. Из этого рисунка видно, что на кривой $t = f(\tau)$ имеется горизонтальный участок, соответствующий температуре $t_{пл}$ плавления. Этот участок наблюдается до тех пор, пока произойдет полное расплавление вещества и выделится теплота фазового превращения.

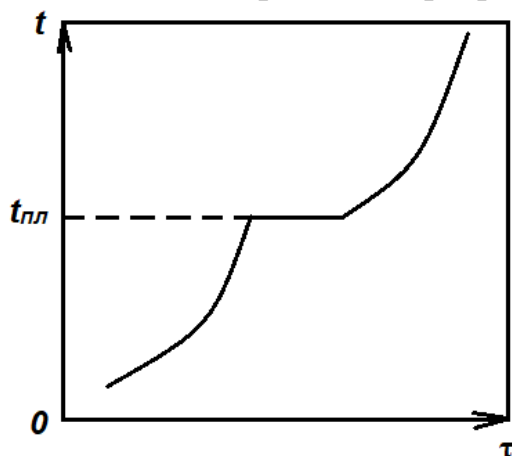


Рис. 6.9. Диаграмма зависимости температуры t от времени τ процесса медленного нагревания твердого вещества

Образование кристаллов в расплаве (их возникновение и рост) происходит так же, как и при кристаллизации из растворов. При этом для оценки скорости процесса вместо пересыщения используют переохлаждение.

При **однократном фракционном плавлении** исходную смесь вначале медленно охлаждают до полной кристаллизации. Затем образовавшуюся кристаллическую массу нагревают от температуры кристаллизации до температуры фракционирования. Полученную суспензию отфильтровывают, причем кристаллическая фаза оказывается более обогащенной высокоплавким компонентом.

Для повышения эффективности процесса используют **многократное** (или **многоступенчатое**) **фракционное плавление**.

Процессы фракционного плавления применяют, например, для выделения нафталина из разбавленных нафтенowych фракций, разделения изомеров ксило-

ла, опреснения воды, концентрирования водных растворов, фракционирования жиров и т.п. Для проведения процессов фракционного плавления используют вальцовые, ленточные, барабанные и другие кристаллизаторы, а также кристаллизаторы с псевдооживленным слоем.

Направленная кристаллизация. Этот метод кристаллизации (фракционирования) возможен вследствие различия равновесных составов сосуществующих фаз при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое. Он основан на отводе теплоты от границы раздела фаз, что вызывает направленное передвижение фронта кристаллизации вдоль очищаемого образца. Это передвижение обеспечивают медленным перемещением зон нагрева и охлаждения. Процесс направленной кристаллизации наиболее рационально применять для глубокой очистки небольших количеств веществ, предварительно очищенных другими методами.

Поскольку состав образующейся в процессе кристаллизации твердой фазы отличается от состава расплава, то при движении фронта кристаллизации вдоль образца происходит перераспределение примеси между обеими фазами.

Примем, что коэффициент диффузии в твердой фазе равен нулю, а на поверхности раздела фаз устанавливается равновесие (т.е. $x = ay$, где x и y – концентрации примеси соответственно в твердой фазе и расплаве). Кроме того, допустим, что при перемещении в зоне расплава фронт кристаллизации вдоль образца остается плоским. Тогда **уравнение материального баланса примесного компонента** в процессе направленной кристаллизации в дифференциальной форме можно записать следующим образом:

$$d(yV_k) = V_p dy + ydV_p = x dV_k, \quad (6.22)$$

где V_p и V_k – объемы соответственно расплава и твердой фазы.

Очевидно, что полный объем образца $V_n = V_p + V_k$.

Поскольку в уравнении (6.22) $dV_p = -dV_k$, то

$$\ln(V_p/V_n) = \int y_{xH} dy/(x - y), \quad (6.23)$$

где x_H – начальная концентрация примеси в образце.

При линейной зависимости $x = f(y)$ решение уравнения (6.23) принимает следующий вид:

$$x = \alpha x_H (V_p/V_n). \quad (6.24)$$

Обычно сечение образца постоянно по всей его длине. В этом случае уравнение (15) можно записать следующим образом:

$$x = \alpha x_H (l/L)^{\alpha-1} \quad (6.25)$$

или

$$x = \alpha x_H (1 - V_k/V_n)^{\alpha-1}, \quad (6.26)$$

где V_k/V_n – доля закристаллизовавшегося вещества.

Список использованных источников

1. Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти. – 2-е изд., перераб. и доп./ П.Г. Баннов. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – 368с.
2. Гельперин, Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: В 2 кн./ Н.И. Гельперин. — М.: Химия, 1981. – 812 с.
3. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов/ Ю.И. Дытнерский. – 2-е изд. – М.: Химия, 1995. В 2-х ч. Ч. 1: Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. — 400 с; Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты. – 368 с.
4. Дж. Перри. Справочник инженера химика/ Дж. Перри; перевод с англ.; под ред. акад. Н.М. Жаворонкова и чл.-корр. АН СССР П.Г.Романкова. – М.: Химия, 1969. – Том 1. – 640 с.
5. Дж. Перри. Справочник инженера химика/ Дж. Перри; перевод с англ.; под ред. акад. Н.М. Жаворонкова и чл.-корр. АН СССР П.Г.Романкова. – М.: Химия, 1968. – Том 2. – 504 с.
6. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники/ Н.В. Кельцев. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1984. – 591 с.
7. Колонные аппараты. Каталог ВНИИнефтемаш. — М: Изд-во ЦИНТИхим-нефтемаш, 1992. – 26 с.
8. Кузнецов, А.А. Расчёты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности/ А.А. Кузнецов, С.М. Кагерманов, Е.Н. Судаков. – 2-е изд., пер. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 344с.
9. Молоканов, Ю.К. и др. Разделение смесей кремнийорганических соединений/ Ю.К. Молоканов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1986. — 336 с.
10. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии/ К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – 13-е изд. стереотипное. – М.: Альянс, 2006. – 576 с.
11. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии: учебник для вузов/ А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1987. – 496 с.
12. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов/ В.М. Потехин, В.В. Потехин. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.
13. Рабинович, Г.Г. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник/ Г.Г.Рабинович, П.М.Рябых, П.А. Хохряков и др.; под ред. Е.Н. Судакова. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1979. — 568 с.
14. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой)/ П.Г. Романков, В.Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.

15. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой/ С.П. Рудобашта. – М.: Химия, 1980. – 248 с.
16. Сажан, Б.С. Научные основы техники сушки/ Б.С Сажан, В.Б. Сажин. — М: Наука, 1997. – 448 с.
17. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа/ А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. – 2-е изд., пер. и доп.– М.: Химия, 1980. – 256с.
18. Синайский, Э.Г. Разделение двухфазных многокомпонентных смесей в нефтегазопромысловом оборудовании/ Э.Г. Синайский. — М.: Недра, 1990. — 272 с.
19. Скобло, А.И. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности/ А.И. Скобло, И.А. Трегубова, Ю.К. Молоканов. — 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1982. – 585 с.
20. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция/Р. Трейбал. – М.: Химия, 1966. – 742 с.
21. Шервуд, Т. Массопередача / Т.Шервуд, Р.Л.Пигфорд, Ч.Уилки; пер. с англ.; под ред. В.А. Малюсова. – М.: Химия, 1982. – 696 с.

Учебное издание

Травкина Ольга Сергеевна, Красильникова Юлия Владимировна

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА
В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Редактор М.Е. Галина

Подписано в печать 12.11.2019. Формат 60х84 1/16.

Усл. печ. л. 8,6. Тираж 180 экз. Заказ 183.

Отпечатано с готового электронного файла.

Издательство

Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес издательства:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

