

66  
M-86

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

---

Белорусский технологический институт  
имени С. М. Кирова

На правах рукописи

**Р.А. Мохнаткин**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

**Специальность 05.347 – процессы и аппараты  
химической технологии**

**(Диссертация напечатана на русском языке)**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1972

66  
M-86

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
Б С С Р

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА



На правах рукописи

Р.А.Мокнаткин

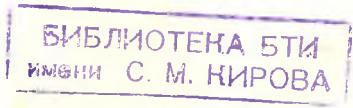
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ АДСОРЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Специальность 05.347 - процессы и аппараты  
химической технологии

(Диссертация напечатана на русском языке)

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

24.9 ар.  
до БТИ



М и н с к  
1972

Работа выполнена на кафедре процессов и аппаратов химических производств Белорусского технологического института имени С.М.Кирова.

Научные руководители: член-корреспондент АН СССР, доктор технических наук П.Г.РОМАНКОВ,

Доцент, кандидат технических наук  
В.А.АСТАХОВ

Официальные оппоненты: доктор технических наук Н.В.КЕЛЬЦЕВ,  
кандидат технических наук И.М.ПЛЕХОВ.

Ведущее предприятие - Государственный Научно-исследовательский институт по промышленной и санитарной очистке газов (НИИОГАЗ).

Автореферат разослан " 4 " май 1972 г.

Защита состоится " 7 " июня 1972 г.

на заседании Совета Белорусского технологического института им.С.М.Кирова (г.Минск, ул.Свердлова, 13а, корпус 4, ауд.220).

Просим Ваши отзывы по автореферату в двух экземплярах направлять в адрес Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета  
кандидат технических наук, доцент

*И.М.ПЛЕХОВ*

И.М.ПЛЕХОВ

Интенсификация массообменных процессов является одной из основных задач совершенствования современной технологии. Все более широкое промышленное применение среди массообменных процессов находит адсорбция, используемая для тонкого разделения и очистки газовых и жидких смесей, их осушки, а также рекуперации ценных веществ из промышленных выбросов производств.

Актуальной проблемой современности, требующей безотлагательного разрешения, является очистка промышленных выбросов от вредных компонентов, среди которых особую опасность представляет сероуглерод. Только с vents выбросами заводов искусственных волокон ежегодно теряется более 200000 тонн этого продукта. Адсорбционные процессы следует отнести к наиболее перспективным по сравнению с другими для решения вышестоящей задачи.

В последние годы имеет место большой прогресс в получении высокоэффективных микропористых и молекулярно-ситовых адсорбентов, с одной стороны, и отставание в разработке технологических схем и аппаратного оформления адсорбционных процессов, с другой. Большинство адсорбционных установок, внедренных в производство, выполнено в периодическом исполнении. Кроме того полностью не используются специфические особенности современных адсорбентов, связанные с их энергетической и пористой структурами, а также отсутствуют инженерные методы расчета непрерывных процессов.

В связи с изложенными положениями целью настоящей работы было: исследование новых направлений интенсификации адсорбционно-десорбционных процессов, а также разработка инженерных методов расчета эффективного коэффициента внутренней диффузии и многоступенчатых аппаратов с взвешенными слоями адсорбента.

Диссертация состоит из трех глав. В первой - литературном обзоре - рассматриваются освещенные в печати вопросы статистики, кинетики и динамики адсорбционных процессов, а также современное состояние адсорбционной техники. Наиболее детально рассмотрен последний вопрос, где описываются новейшие адсорбционные процессы и показывается их эффективность и экономичность по сравнению с другими.

В теоретической части (глава II) предлагается новый метод определения одной из важнейших кинетических характеристик - коэффициента внутренней диффузии, а также исследуется на основе макрокинетического метода - процесс, проводимый в многоступенчатых адсорберах с точки зрения влияния на него продольного и поперечного перемешиваний твердой фазы.

Экспериментальная часть (глава III) состоит из двух разделов, в одном из которых исследуется массообмен на микросферических адсорбентах в аппарате новой конструкции с центробежным разделением фаз. Во втором разделе приводятся результаты испытаний процесса "холодной" вытеснительной десорбции, который используется для регенерации активного угля от сероуглерода в технологической схеме его рекуперации из вентвыбросов.

#### Исследование кинетики и динамики адсорбционных процессов

В связи с применением в промышленности адсорбционных аппаратов непрерывного действия возникла необходимость разработки инженерных методов их расчета. Для этого существуют различные подходы, из которых можно выделить макрокинетический метод, основанный на использовании закономерностей кинетики адсорбционных процессов, полученных на одиночных зернах сорбента. Такой подход был положен

в основу рассмотрения динамики адсорбции в аппаратах с движущимся и взвешенными слоями сорбента. Кинетической моделью была выбрана послойная отработка зерен сорбента компонентами, предложенная Д.П.Тимофеевым. Для микропористых углей эта модель физически и экспериментально обоснована; для цеолитов при сорбции молекул, соизмеримых с размерами входных окон, не наблюдается послойной отработки гранул адсорбента, а имеет место таковая на отдельных кристаллах. Однако, как показали исследования, основные уравнения кинетики послойной отработки одиночных зерен могут быть использованы при разработке инженерных методов расчета динамики адсорбции и в данном случае.

Одной из важнейших характеристик, необходимых для расчета динамики сорбции, является коэффициент внутренней диффузии  $D_i$ . Для определения его значения предлагается метод, основанный на построении кинетической кривой отработки одиночных зерен любой геометрической формы в координатах  $X - \sqrt{t}$ . В данном случае его величина определяется тангенсом угла наклона  $\alpha$  прямолинейного участка кинетической кривой и рассчитывается по соотношению

$$D_i = \frac{a_p}{2t_0} (\operatorname{tg} \alpha)^2 \quad (I)$$

При переходе кинетики адсорбции на зернах сферической и цилиндрической конфигураций вводятся дополнительные поправочные множители. Обработка экспериментальных данных для различных систем показала, что этот метод позволяет определить  $D_i$  по одной кинетической кривой, полученной при любой скорости обтекания зерен компонентом, выявляя при этом область внешнедиффузионной кинетики. Показано также, что для цеолитов область внешнедиффузионной кинетики при скоростях более 0,06 м/сек незначительна, что позволило использовать модель внутридиффузионной кинетики в даль-

нейших исследованиях.

Исходя из основных положений теории послойной отработки и преобладания внутридиффузионной кинетики, подробно рассмотрена динамика адсорбции в модели аппарата с организованным движущимся слоем, которая в дальнейшем была использована для анализа работы многоступенчатых аппаратов со взвешенными слоями.

При рассмотрении процесса в многоступенчатом аппарате были составлены три модели, которые дали возможность оценить влияние продольного и поперечного перемешиваний по коэффициенту  $K_n$

$$K_n = \frac{H_{ад}}{H_{гд}} \quad (2)$$

Первая модель предполагала наличие на каждой ступени аппарата одинаково отработанных зерен сорбента. Для зерен различных конфигураций были получены алгоритмы, используемые в дальнейшем при расчетах на ЭЦМ:

1) плоскопараллельная пластина

$$C_{вых_i} = C_n \exp \left[ -A \sum_{i=1}^n \frac{\sqrt{(1-2K_n) \frac{C_{n1}-C_n}{C_n-C_n}}}{1-\sqrt{1-2K_n} \frac{C_{n1}-C_n}{C_n-C_n}} \right] \quad (3)$$

2) сфера

$$C_{вых_i} = C_n \exp \left[ -A \sum_{i=1}^n \frac{\sqrt{1-2K_n} \frac{C_{n1}-C_n}{C_n-C_n}}{1-\sqrt{1-2K_n} \frac{C_{n1}-C_n}{C_n-C_n}} \right] \quad (4)$$

3) цилиндр

$$C_{вых_i} = C_n \exp \left[ A_i \frac{1}{C_n(1-L_i)} \right] \quad (5)$$

В результате обработки машинных данных расчетного числа ступеней в широком диапазоне изменения различных параметров получены полуэмпирические зависимости для определения  $K_n$  и учета влияния конфигурации сорбента

$$K_n = 1 + (0.1 + 9.3A) (A^{-1/3} - 2_n) \exp \left[ -4.95 \frac{C_n}{C_n} \right] \quad (6)$$

$$\rho_{\text{ш}} = \rho_{\text{мс}} \left[ 1 - \frac{2}{3} (1 - 0,4A^{0,25}) (1 - \sqrt{1 - 2\kappa}) \right] \quad (7)$$

Рассмотренная модель была первым приближением расчета многоступенчатого аппарата.

Вторая модель предполагала равномерное во времени пребывание адсорбента в слоях. Для различных конфигураций зерен были составлены алгоритмы, используемые для расчета на ЭВМ. Подробный расчет и анализ был произведен для плоскопараллельной пластины, для которой алгоритм представляется соотношением

$$A_i = \frac{\frac{C_N - C_K}{2\kappa} Li^2}{\sum_{i=1}^n C_{\varphi_i} + \frac{\frac{C_N - C_K}{2\kappa} [1 - (1 - Li)^3] + C_N - C_{\varphi_{i-1}}}{\ln \left\{ \frac{C_N - C_K}{2\kappa} [1 - (1 - Li)^3] + C_N \right\} - \ln C_{\varphi_{i-1}}} \quad (8)$$

В результате полученных расчетов и их анализа было показано, что продольное перемешивание оказывает малое влияние на процесс адсорбции.

Третья модель учитывала влияние на адсорбционный процесс неравномерности во времени пребывания зерен адсорбента в слоях. Для анализа была принята модель идеального перемешивания, отвечающая распределению Пуассона. На основе принятых допущений был составлен алгоритм для расчета.

#### Экспериментальные исследования аппарата с центробежным разделением фаз, работающего на микросферических адсорбентах

На основании полученных теоретических закономерностей было показано, что основным направлением интенсификации адсорбционно-го процесса, протекающего во внутридиффузионной области, является создание аппаратов, работающих на микросферических адсорбен-



тах. Был разработан аппарат с центробежным разделением фаз, работающий на адсорбентах зернением 140-500 мк при скоростях газа до 1,5 м/сек в расчете на полное сечение. В аппарате этой конструкции исследовался адсорбционный процесс извлечения  $\text{CO}_2$  из воздуха цеолитами. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1.

Исследованиями было установлено, что в аппарате наблюдается значительная интенсификация процесса, благодаря чему тарелка работает в условиях, близких к теоретической ступени изменения концентрации. Вследствие этого расчет многоступенчатых аппаратов такой конструкции может проводиться по аналогии с расчетом известных аппаратов для проведения ректификации и абсорбции.

Для молекулярно-ситовых адсорбентов наблюдается большое различие (в десятки раз) в значениях коэффициента  $D_i$ . Этот факт открывает перспективу использования предложенного аппарата для диффузионного разделения компонентов.

Экспериментальные исследования процесса рекуперации  
сероуглерода из вентвыбросов с применением "холодной"  
вытеснительной десорбции

В связи с интенсивным развитием производства искусственных волокон важной проблемой стало решение проблемы очистки вентиляционных выбросов производства и рекуперации сероуглерода в условиях огромных объемов очищаемого воздуха (до 1 млн м<sup>3</sup>/час) и малых концентраций  $\text{CS}_2$ . Использование адсорбционного способа для этой цели является наиболее целесообразным. Выполненные по проекту фирмы "Куртольдс" непрерывные установки со взвешенными слоями для адсорбции сероуглерода на различных заводах оказались неработоспособными. Основной причиной этого явилось каталитическое разложение сероуглерода на стадии десорбции, приводящее к быстрому выходу из

строю основного оборудования за счет коррозионного воздействия продуктов катализа. В то же время адсорбционная стадия, проводимая в ступенчатом аппарате с взвешенными осями активного угля, обеспечивала нормальную бесперебойную работу. Экспериментальные данные по адсорбции  $CS_2$  в таком аппарате подтвердили результаты расчетов числа ступеней, полученных на основе использования основных положений теории послойной отработки и макрокинетического метода.

Учитывая важность решения проблемы очистки вентвыбросов от сероуглерода в диссертационной работе приведены результаты комплексных исследований, направленных на совершенствование десорбционной стадии с использованием для регенерации адсорбента "холодной" вытеснительной десорбции. Предложен многоступенчатый аппарат для проведения данного процесса. Применительно к процессу рекуперации  $CS_2$  разработана технологическая схема, позволяющая вести процесс десорбции в движущемся слое при температурах 70-90°C с относительной влажностью паровоздушной смеси 30-50%. В этих условиях наблюдается саморегулирование протекания процесса, приводящее к стабилизации температуры по высоте слоя и практически полному извлечению  $CS_2$  из активного угля. Кроме того, как показали исследования, каталитическое разложение сероуглерода на стадии десорбции значительно уменьшается с одновременным сохранением механической прочности отечественного угля СКТ. Десорбция угля СКТ в отпарной колонне, согласно технологической схеме фирмы "Куртольдс", приводила к его деструкции с резким понижением прочностных свойств. Сохранение активности и прочностных свойств отечественного угля при использовании предлагаемого процесса следует считать одним из его основных положительных факторов.

Экспериментальные исследования предложенного процесса предварительно велись в адсорбере  $\varnothing$  150 мм с неподвижным слоем активного угля. Исследовалось влияние на процесс расхода, влажности и температуры паровоздушной смеси, а также высоты слоя адсорбента от 1 до 3 м. Были установлены оптимальные параметры ведения процесса, которые в дальнейшем легли в основу создания непрерывнодействующей пилотной установки производительностью до 1000 м<sup>3</sup>/час, схема которой представлена на рис. 2.

Установка включала в себя пятиступенчатый адсорбер  $\varnothing$  500 мм с взвешенными слоями угля, десорбер  $\varnothing$  200 мм и высотой 3,5 м, сушилку, дозирующие и отсечные устройства. Транспортировка активного угля в замкнутом цикле осуществлялась пневмотранспортом. На данной установке испытывалась работоспособность отдельных узлов и влияние различных параметров на степень извлечения  $CS_2$ .

Применительно к данной установке были определены оптимальные условия при расходе вентвыбросов на адсорбер 600 м<sup>3</sup>/час и циркуляции угля 12 кг/час:

расход воздуха на создание паровоздушной смеси на десорбер -	- 10 м <sup>3</sup> /час
температура ПВС	- 80-90°C
относительная влажность ПВС	- 30-50%
время пребывания угля в десорбере	- 3 часа.

Первые циклы исследований проводились с использованием для десорбции азота в качестве газа-носителя. На этом этапе было установлено, что процесс проходит в условиях взрывобезопасной работы по температуре и концентрации сероуглерода. Вследствие этого дальнейшие основные исследования были проведены с использованием в качестве газа-носителя воздуха. При указанных оптимальных

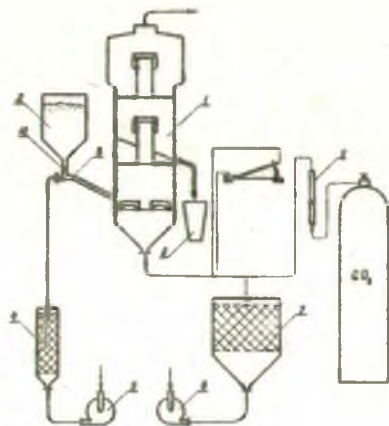


Рис.1. Схема экспериментальной установки

- 1 - адсорбер с центробежным разделением фаз;
- 2 - промежуточная емкость;
- 3 - пневмотранспорт;
- 4,7 - цеолитные патроны;
- 5,6 - воздуходувка;
- 8 - мерная емкость;
- 9 - ротаметр;
- 10 - дозирующая шайба.

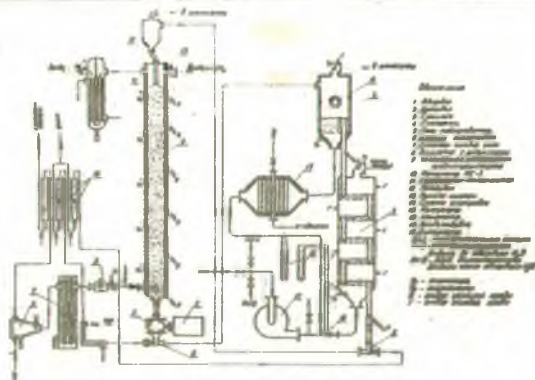


Рис.2. Схема пилотной установки.

параметрах концентрация сероуглерода в воздухе на выходе из десорбера составляла 10-15 г/м<sup>3</sup>, т.е. производилось концентрирование по сравнению с содержанием  $C.S_2$  в выбросах в 30-50 раз. Таким образом для возможного перевода промышленных установок на предложенный процесс расход воздуха при десорбции составит 20-30 тыс. м<sup>3</sup>/час, адсорбционная очистка которого на второй стадии не составляет проблемы и может быть осуществлена в аппаратах периодического действия.

### В ы в о д ы

1. Дана методика определения коэффициента внутренней диффузии по кинетической кривой, полученной при любой скорости газового потока.

2. Рассмотрена модель аппарата идеального вытеснения (хорошо организованный движущийся слой), учитывающая криволинейный фронт падения концентрации в зернах цилиндрической и сферической геометрий.

3. Исследовано влияние продольного и поперечного перемешиваний на процесс сорбции в многоступенчатом аппарате со взвешенными слоями.

4. Составлен алгоритм для расчета многоступенчатых аппаратов, учитывающий распределение частиц в слоях по времени пребывания, подчиняющееся закону Пуассона.

5. Проведено теоретическое обоснование использования микро-сферических адсорбентов для целей интенсификации адсорбционных процессов.

6. Проведено исследование аппарата новой конструкции с центробежным разделением фаз, работающем на микросферических адсор-

бентах.

7. Предложен многоступенчатый аппарат для проведения процесса "холодной" вытеснительной десорбции.

8. Приведена технологическая схема совершенствования рекуперации сероуглерода из вентвыбросов заводов вязкозных производств. Проведено исследование процесса десорбции  $CS_2$  из угля ПВС в аппаратах периодического и непрерывного действия с движущимся слоем адсорбента, в результате которого определен оптимальный режим проведения процесса.

#### Принятые обозначения

$D_i$  - эффективный коэффициент внутренней диффузии;

$a_p$  - величина адсорбции, равновесная с концентрацией компонента в газовой фазе  $C_0$  ;

$\alpha$  - угол наклона прямолинейного участка кинетической кривой в координатах  $x - \sqrt{t}$  ;

$x$  - глубина отработки зерен сорбента от внешней поверхности за время  $t$  ;

$H_{0,0}$  - высота зоны массопередачи в аппарате с взвешенными слоями сорбента при порозности, равной 0,4;

$H_{0,0}$  - высота слоя сорбента в аппарате идеального вытеснения;

$C_{a_i}, C_{a_{n_i}}$  - концентрации компонента в газовой фазе на входе и выходе  $i$ -ой тарелки соответственно;

$C_n, C_n$  - то же самое для аппарата в целом;

$A = \frac{120 \cdot h_{ca} \cdot D_i}{\delta \cdot d \cdot \omega d_3}$  - безразмерный комплекс, учитывающий физические, геометрические и гидродинамические параметры процесса;

$\Delta$  и  $\delta$  - насыпная и гравиметрическая плотность соответственно;

$h_{ca}$  - высота слоя на тарелке при порозности 0,4;

$d_3$  - диаметр зерна сорбента;

$w$  - линейная скорость газа на полное сечение аппарата;

$\eta_k$  - степень отработки сорбента на выходе из аппарата;

$A_i = \beta \cdot \frac{R_{\text{ср}} \cdot D_i}{d_3 \cdot w d_3}$  - безразмерный комплекс;

$L_i = \frac{2\tau_i}{d_3}$  - относительная глубина отработки зерна на  $i$ -ой тарелке;

$n_w$  - число ступеней аппарата, работающего на сорбенте шарового зернения;

$n_m$  - то же самое - плоского зернения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. В.А. Астахов, В.Д. Лукин, В.А. Тан, Р.А. Мохнаткин,

Состояние и перспективы развития адсорбционных методов очистки вентиляционных выбросов производства. Об улучшении охраны водных источников и воздушного бассейна в зоне влияния предприятий химической промышленности. Минск, 1967.

2. В.А. Астахов, П.Г. Романков, В.Д. Лукин, В.Н. Лепилин, Р.А. Мохнаткин. Авт. свид. № 230083. Бюлл. изобр. № 34, 1968.

3. В.А. Астахов, П.Г. Романков, В.Д. Лукин, В.А. Тан, Р.А. Мохнаткин. Авт. свид. № 247227. Бюлл. изобр. № 22, 1969.

4. В.А. Астахов, П.Г. Романков, В.Д. Лукин и Р.А. Мохнаткин. О кинетике процесса адсорбции в аппаратах со взвешенными слоями цеолита. ЖПХ, № 2, 442, 1969.

5. В.А. Тан, В.А. Астахов, П.Г. Романков, В.Д. Лукин, Р.А. Мохнаткин. Аппарат с центробежным разделением фаз для проведения адсорбционно-десорбционных процессов на микросферических адсорбентах. ТОХТ, III, №5, 793, 1969.

6. V. A. Tan, V. A. Astakhov, P. G. Romankov, V. D. Lukin and R. A. Mokhnatkin, A continuous fluid bed adsorber with centrifugal separation of the solid phase, ВСС V. 15, 10, 1295 (1970).

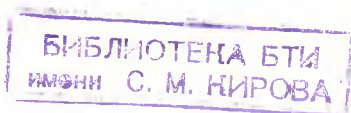
7. В.А.Астахов, П.Г.Романков, В.Д.Лукин, Р.А.Мохнаткин, В.А.Тан. Исследование колонного аппарата с центробежным разделением фаз для проведения адсорбционно-десорбционных процессов. Сб. "Адсорбенты, их получение, свойства и применение". Изд. "Наука", 1970.

8. Р.А.Мохнаткин, В.А.Астахов, П.Г.Романков, В.Д.Лукин. О влиянии продольного перемешивания на кинетику процесса адсорбции в многоступенчатых аппаратах. ТОХТ, №2, 321, 1971.

9. Р.А.Мохнаткин, В.А.Астахов, П.Г.Романков, В.А.Тан, В.Д.Лукин. Исследование массопереноса в адсорбционном аппарате новой конструкции с центробежным разделением фаз. Сб. трудов IV Всесоюзного совещания по тепло- и массопереносу (в печати).

10. В.А.Астахов, Р.А.Мохнаткин, Л.П.Машарова, Т.И.Прямушко. Влияние пористой и энергетической структур адсорбента на кинетику массопереноса. Сб. трудов IV Всесоюзного совещания по тепло- и массопереносу (в печати).

Основные положения диссертации изложены в докладах и тезисах III Всесоюзной конференции по получению, свойствам и применению адсорбентов (г.Ленинград, 1970) и научно-технических конференциях ЛТИ им.Ленсовета (г.Ленинград, 1967 и 1970 гг.) и БТИ имени С.М.Кирова (г.Минск, 1967-1969 гг.).





ЛТ 08007.Подписано в печать 28.04.72.Форма 60x84 1/16

Объем 1 печ.л. Тир.120 экз. Заказ 204

---

Отпечатано на ротапринте БТИ им.С.М.Кирова,г.Минск,ул.Сверд-  
лова, 13 а.