

УДК 661.183:621.385

Е. Л. Семенищева, К. Г. Старостин*, В. Н. Клушин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail: kirill@anabot.ru

К АНАЛИЗУ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕСОРБЦИИ БУТАНОЛА ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследована регенерация активного угля путем десорбции в модифицированной 800-ваттной бытовой СВЧ-печи. Показано, что регенерация при помощи СВЧ-излучения возможна и четыре цикла адсорбции-регенерации практически не повлияли на адсорбционную способность активного угля.

Ключевые слова: газоочистка; активные угли; СВЧ-излучение; регенерация; десорбция.

Активные угли широко используют в производственной практике для решения широкого ансамбля технологических и природоохранных задач. Доля этих продуктов на международном рынке промышленных адсорбентов составляет около 40% [1].

Стоимость многих рядовых операций, реализуемых с применением активных углей, в значительной степени определяется частотой эффективного использования одной и той же физической массы адсорбента, подвергаемой периодической или непрерывной регенерации. Затраты на последнюю обычно составляют определяющую долю названной стоимости, вследствие чего исследование возможности их сокращения может иметь существенное экономическое значение

В последние годы активно исследуют регенерацию активных углей посредством СВЧ-излучения [2-6], как возможную альтернативу традиционным методам. Преимуществами СВЧ-регенерации считают [2]: объемный нагрев обрабатываемого материала (не только снаружи, но и изнутри); целенаправленность нагрева (то есть его зависимость от природы объекта); высокую скорость нагрева без непосредственного контакта источника СВЧ-излучения с нагреваемым материалом; возможность обеспечения высоких температур; экономию времени и электроэнергии на реализацию процесса.

Основная проблема, возникающая при использовании наиболее распространенного агрегата — бытовой СВЧ-печи — неважно, в кухонных целях или для научных исследований — это неравномерность нагрева. Для бытовых целей основными решениями для подавления этой неравномерности являются вращение нагреваемого объекта на специальной подставке (столике) и лопастей диссектора вблизи вклада СВЧ-энергии, возмущающих СВЧ-волны [7].

Для исследования регенерации активного угля эти решения не представляются удачными в силу

малой воспроизводимости опубликованных результатов, а также неоправданного уменьшения мощности, передаваемой нагреваемому объекту. Последнее обусловлено уравниванием (разумеется, до определенной степени) СВЧ-волн вблизи нагреваемого объекта, обусловленным функционирующим диссектором. Известно, что в микроволновой печи образуются стоячие волны. Они появляются в результате того, что излучение волновода не уходит в открытое пространство, а остается внутри печи. Многократное отражение СВЧ-волн от металлических стенок печи и приводит к образованию стоячих волн, особенностью которых является наличие узлов и пучностей. Результатом является неравномерный нагрев, а его следствием — отмеченная сложность с воспроизводимостью результатов при вращающемся столике.

Впрочем, стоячие волны — не главный камень преткновения при исследовании регенерации активного угля. Создает трудности в исследовательских работах и еще одна особенность микроволновых печей — невозможность регулирования их мощности.

Как это ни парадоксально для рядовых пользователей бытовых микроволновых печей, но регулировать их мощность (плавно, либо ступенчато) нельзя. Магнетрон печи изначально запроектирован на заранее фиксированную мощность и ее нельзя изменять уменьшением или увеличением напряжения — он либо не запустится (что вероятней), либо будет работать нестабильно. Органы управления на панелях СВЧ-печей (как бытовых, так и более серьезных — лабораторных) позволяют регулировать не мощность, а лишь время работы магнетрона. Если мощность установлена на 50 %, то это значит, что магнетрон половину времени не работает. Время остановки магнетрона составляет около 10 секунд. Таким образом, переключая «мощность» на панели СВЧ-печи, меняют лишь время обработки объекта, что и ставит под сомнение опубликованные результаты ряда выполненных экспериментов.

Завершая перечень основных особенностей исследования регенерации активных углей в СВЧ-печи, следует отметить и еще одну. А именно, сложность непосредственного измерения температуры. Несмотря на то, что микроволновая печь имеет множество вентиляционных отверстий, они достаточно малы (меньше 7-8 мм), потому СВЧ-волны не проникают в окружающее пространство [7]. Однако, если вывести через вентиляционное отверстие хотя бы тончайшую проволоку (например, термопару), то она станет источником СВЧ-излучения, что в результате не только создаст опасность для работающего (бытовой измеритель СВЧ зашкаливает), но и сам измерительный прибор без соответствующей защиты начинает показывать неверные значения (к примеру, температуру кипения воды от минус двухсот до тысячи градусов). Решением последней проблемы (нестабильность измерительного прибора) может быть удлинение проводов до 3-4 метров, что приведет к уменьшению влияния СВЧ-волн на прибор, но не уменьшит опасность для работающих в лаборатории, о чем следует постоянно помнить. В то же время, силиконовый шланг, не являясь проводником СВЧ-излучения, можно без опасений выводить из корпуса микроволновой печи.

Таким образом, перечисленные выше обстоятельства (неравномерность СВЧ-волн внутри печи, невозможность непосредственного регулирования ее мощности и измерения температуры *in situ*) существенно осложняют изучение процессов СВЧ-регенерации активных углей в лабораторных условиях. В связи с этим, при подготовке к экспериментам и их проведении пришлось прибегнуть к следующим упрощениям.

Во-первых, названные процессы изучали при постоянной мощности. В печи экспериментально выявили область (точнее, одну из областей в ее рабочем пространстве), в которой мощность СВЧ-волн близка к максимальной, что определено визуально по скорости разогрева (раскалывания) угля. В этой области по времени частичного испарения под действием СВЧ-излучения воды, находящейся в бюксе, оценена обеспечиваемая мощность, составившая примерно 320 Вт.

Во-вторых, в связи с невозможностью прямых измерений, возрастание во времени температуры в названной области печи определено примерно по факту расплавления молибденового стекла в слое угля (за одну минуту, $T_{пл}$ около 600 °С) и медных дробинок (за десять минут, $T_{пл}$ 1083,4 °С). Впрочем, эксперимент с медными дробишками требует уточнения — их плавление может быть связано с наведенными токами и другими причинами. Чтобы изучать процессы при столь высоких температурах (не менее 600 °С), был использован специально изготовленный кварцевый бюкс с газоотводной трубкой в крышке, в котором размещали испытуемый образец угля. Снаружи бюкс изолировали

шамотным кирпичом, хорошо пропускающим СВЧ-волны и практически их не поглощающим.

В качестве адсорбата, подлежащего десорбции, использован бутиловый спирт, широко применяемый в многочисленных промышленных процессах преимущественно как растворитель и сырье для синтеза большого ряда органических соединений. Бутанол далеко не безвреден — обладает наивысшей токсичностью среди младших спиртов ($ПДК_{м.р.} = 0,1 \text{ мг/м}^3$) [8], что требует очистки воздуха от его паров, образующихся при хранении и при использовании спирта в технологических процессах. В зависимости от концентрации паров бутанола в их смесях с воздухом его рекуперация может быть рентабельной. Для улавливания паров бутилового спирта и других летучих растворителей наиболее часто используют адсорбционные методы. Улавливание можно осуществлять любыми микропористыми адсорбентами, хотя наиболее предпочтительным является активный уголь в силу его гидрофобности: он существенно не теряет поглотительной способности даже при повышенной влажности очищаемого воздуха. Важнейшей стадией процесса углеадсорбционной рекуперации является регенерация активных углей [9].

Для насыщения бутанолом выбран активный уголь АГ-3, как универсальный адсорбент для очистки газов и жидкостей [10] и наиболее доступный в розничной продаже. Основные характеристики этого угля согласно паспорту, сопровождающему его поставку, приведены в табл. 1. Эксперимент проведен с образцами насыщенного бутанолом угля путем микроволновой обработки в течение 10 и 15 минут. Также, для полного удаления влаги и других летучих примесей свежий уголь предварительно обрабатывали в течение 15 минут в СВЧ-печи. Затем его остужали в эксикаторе с хлоридом кальция до комнатной температуры и оценивали поглотительную способность по бутанолу. Адсорбционная емкость обработанных таким способом образцов незначительно увеличивалась.

Таблица 1

Паспортные характеристики активного угля АГ-3

Динамическая активность по бензолу	47 мин
Суммарный объем пор по воде	0,84 см ³ /г
Насыпная плотность	465 г/дм ³
Прочность гранул при истирании	77 %

Максимальная навеска угля соответствовала предельному рабочему объему кварцевого бюкса и составляла 24 г. В виду малой скорости поглощения углем паров бутанола в статических условиях (полное насыщение достигалось только через трое суток) от эксикаторного метода его

насыщения (адсорбции) пришлось отказаться и собрать установку динамической адсорбции (рис. 1).

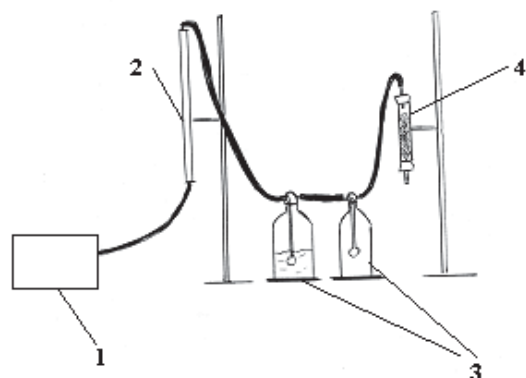


Рис. 1. Схема адсорбционной установки:
1 – компрессор, 2 – ротаметр, 3 – склянки Дрекслея,
4 – адсорбционная колонка.

Воздух в установку подавали от компрессора 1 через ротаметр 2 с расходом 4 л/(мин·см²) в склянку Дрекслея с бутанолом, затем в аналогичную пустую склянку, служившую каплеуловителем, а из нее — в адсорбционную колонку 4. Расход воздуха регулировали стравливанием его части в атмосферу через тройник с винтовым зажимом (на рисунке не показан), установленный на магистрали, идущей от компрессора. Выходящий из установки воздух удаляли под тягу.

Насыщение вели до выхода на плато графика зависимости от времени массы угля путем периодического взвешивания адсорбционной колонки. Полученные при 20 °С зависимости представлены на рис. 2.

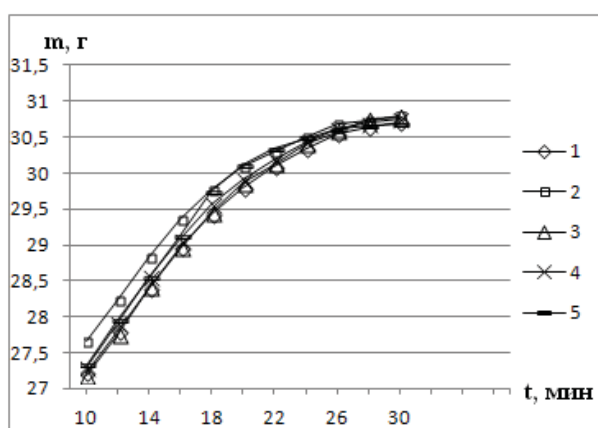


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции бутанола свежим активным углем:(1) и тем же углем после последовательных циклов его регенерации в течение 15 минут (2-5)

Из данных рис. 2 очевидно, что СВЧ-регенерация практически не влияет на качество активного угля АГ-3, как поглотителя паров

бутанола в названных условиях, а степень его десорбции близка 100%.

Аналогичная серия экспериментов выполнена с 10-минутной регенерацией насыщенного бутанолом активного угля. Ее результаты демонстрирует рис. 3.

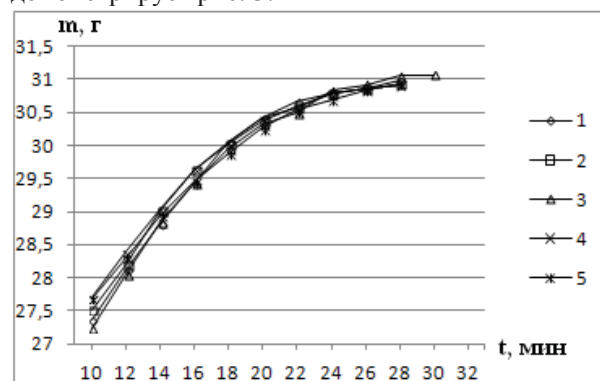


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции бутанола свежим активным углем:(1) и тем же углем после последовательных циклов его регенерации в течение 15 минут (2-5)

Из сопоставления рис. 2 и рис. 3 очевидно, что 10-минутного СВЧ-облучения достаточно для десорбции бутанола при названных условиях, причем качество активного угля, как поглотителя, от цикла к циклу практически не меняется.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности эффективной циклической регенерации насыщенного бутанолом активного угля АГ-3 с использованием СВЧ-технологии.

Из отмеченных выше ее преимуществ перед традиционными методами регенерации очевидными оказались: быстрый нагрев до высоких температур (не ниже 600 °С буквально за минуту при оцененной по воде мощности СВЧ-излучения в 320 Вт), целенаправленный нагрев (под действием СВЧ нагревался только уголь), отсутствие непосредственного контакта между нагревателем (источником СВЧ — магнетроном) и нагреваемым объектом (активным углем).

Более четкие заключения относительно характеризуемой эффективности СВЧ-регенерации предстоит уточнить при изучении (построении) выходных кривых динамики сорбции (проскока), экспериментальной оценке наличия и степени разложения бутанола при десорбции, а также энергетических затрат по сравнению с регенерацией активного угля водяным паром и возможности повышения КПД магнетрона (в выполненных экспериментах задействована мощность 320 Вт, что составляет меньше половины от заявленной производителем мощности магнетрона — 800 Вт). В целом выполненное исследование характеризуют положительные результаты, указывающие на перспективность более детального изучения процесса СВЧ-регенерации.

Семеннщева Екатерина Леонидовна, студент Россійского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Старостин Кирилл Геннадьевич, аспирант Россійского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Клушин Виталий Николаевич, профессор Россійского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Литература

1. Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. — М.: Металлургия, 2000. — 352 с.
2. S.M. Bradshaw, E.J. van Wyk, J.B. Swardt "Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon" - J. South African Inst. Mining Metall. 4 (1998) pp. 201-212.
3. A. Dehdashti, Ali Khavanin, A. Rezaee, H. Assilian "Regeneration of granular activated carbon saturated with gaseous toluene by microwave irradiation" - J. of Engineering and Environmental Sciences 35 (1), pp. 49-58.
4. Foo, K.Y.& Hameed, B.H., "A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation", Chemical Engineering Journal, vol. 193-194, 2012, pp.404-409
5. Liu X, Yu G, Han W: "Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution." J Hazard Mater; 2007 Aug 25;147(3):746-51
6. Liu, Qing-Song; Wang, Peng; Zhao, Shan-Shan; Zhang, Wei. "Treatment of an industrial chemical waste-water using a granular activated carbon adsorption-microwave regeneration process" – J. Chemical Technology & Biotechnology vol. 87 issue 7 July 2012. pp. 1004-1009
7. Сапунов, Г.С. Ремонт микроволновых печей / Г.С. Сапунов. М.: СОЛОН-Пресс, 2003. — 272 с..
8. ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. М., 2003. – 86 с.
9. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: изд-во Н. Бочкаревой, 2000 г. — 800 с.
10. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию - М.:Химия, 1991. — 496 с.

Semenishcheva Ekaterina Leonidovna, Starostin Kirill Gennadievich, Klushin Vitaliy Nikolaevich
D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* E-mail: kirill@anabot.ru

Abstract

The regeneration of activated carbon by desorption in modified 800 W domestic microwave oven was investigated. It was shown that regeneration by microwave irradiation is possible and four adsorption-regeneration cycles almost do not effect on the adsorption capacity of activated carbon.

Key words: gas purification; activated carbon; microwave irradiation; regeneration; desorption