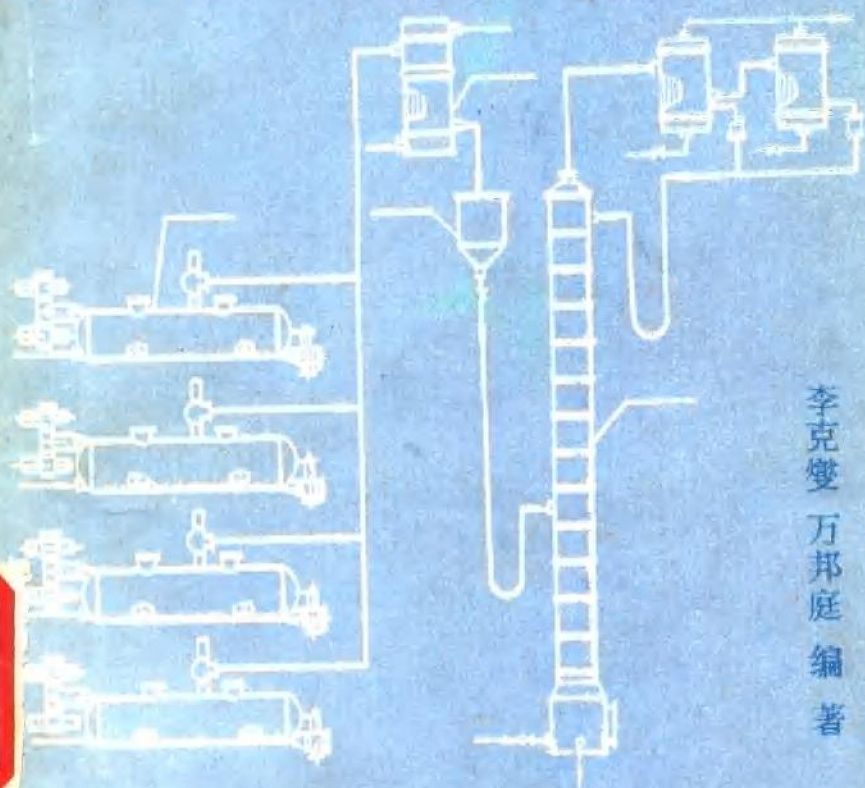


溶剂回收



李克雙 万邦庭 編著

兵器工業出版社

81.29
269

溶剂回收

李克燮 万邦廷 编著

31023/05

兵器工业出版社

内容简介

本书介绍了吸附法等多种溶剂回收的原理、工艺设备及计算方法。它特别适合于回收二硫化碳、香蕉水、酒精、乙醚、丙酮、乙酸乙脂等多种溶剂和溶剂混合液。本书深入浅出，理论联系实际，内容共分七章，并附有较详细的参考数据，可供橡胶、塑料、纺织、油漆、片基、军工等行业从事这方面工作的干部、工人、技术人员阅读。

溶剂回收

李克燮 万邦廷 编著

兵器工业出版社 出版发行

(北京市海淀区车道沟10号)

各地新华书店经销

北京市农林科学院情报所印刷厂印装

开本：787×1092 1/32 印张：7.5 字数：165,672千字

1991年2月第1版 1991年2月第1次印刷

印数：1-2600 定价：6.50元

ISBN 7-80038-273-7/TQ.10

前 言

用活性炭吸附法从含有有机溶剂的空气中回收溶剂的工艺，自第一次世界大战应用于无烟火药、印刷、油漆、干洗、片基、橡胶、赛璐珞等工业生产以来，到现在为止已经半个多世纪了。在这半个多世纪中，溶剂回收工艺已得到了迅速发展。1959年以前普遍采用固定床吸附器及以固定床为基础的改进型式，但仍属于固定床的范畴。1959年以后才发展了活性炭流化床吸附工艺，并首先将它应用于吸附二硫化碳。70年代，由于球形活性炭的问世，回收工艺才真正走向流态化、连续化。在我国，溶剂回收多采用固定床吸附器，而且许多工厂尚缺少吸附装置。近年来，由于能源短缺，国家对环境污染的重视，许多工厂纷纷增添回收装置，接二连三从国外引进设备。但由于缺少经验，管理跟不上，溶剂回收率均偏低。笔者从事溶剂回收方面的管理及设计工作多年，积累了许多资料和数据，现又参考有关文献，增添了三废治理内容，编撰成册，以供从事这一工作的工人、技术干部参考。

本书共分七章，第五章及附表由万邦廷同志执笔，其余各章由李克燮同志执笔，书中插图系由陈开道同志描绘。

本书出版过程中得到谢仲琼、魏仁和等同志的大力支持，特表感谢。

编者

1990.5.

41891

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 吸附法回收溶剂的发展及其应用.....	(1)
第二节 吸附现象及其原理.....	(2)
第三节 吸附剂.....	(8)
第二章 发射药生产中的溶剂回收	(13)
第一节 溶剂回收的工艺过程及设备.....	(13)
第二节 抽回效率.....	(24)
第三节 吸附过程与吸附效率.....	(29)
第四节 脱除效率.....	(38)
第五节 溶剂回收中的安全技术.....	(42)
第三章 混合液的处理	(48)
第一节 蒸馏的一般原理及过程.....	(48)
第二节 进料情况对精馏操作的影响.....	(58)
第三节 回流比的选择.....	(63)
第四节 混合液处理的工艺过程及设备.....	(68)
第五节 混合液处理中的质量问题及故障排除.....	(73)
第六节 混合液处理中的安全技术.....	(79)
第四章 溶剂回收中的能源利用及管理	(86)
第一节 脱除溶剂气体直接进塔蒸馏.....	(86)

第二节	串联脱除与脱除气体	
	直接进塔蒸馏	(89)
第三节	溶剂回收的管理	(94)
第五章	溶剂回收装置的设计	(100)
第一节	主要设计数据	(100)
第二节	吸附过程计算与设备选型计算	(101)
第三节	设计举例	(136)
第六章	酒精、乙醚质量指标与试验方法	(149)
第一节	酒精质量指标与试验方法	(149)
第二节	乙醚质量指标与试验方法	(155)
第七章	活性炭吸附在三废治理中的应用	(160)
第一节	工业废气及恶臭的处理	(160)
第二节	工业废液、废渣的处理	(164)
附录	醇醚溶剂的物性数据	(167)
附录一	乙醇的物性数据	(167)
附录二	乙醚的物性数据	(183)
附录三	醇醚二元及多元系统的物性数据	(198)

第一章 概 述

目前，在橡胶、塑料、纺织、印刷、油漆、军工、片基等工业领域内，均使用大量的有机溶剂。这些溶剂在产品的制造和加工过程中，大多数仅仅为了溶解高分子物质以便于产品的加工成型。在最终产品中，这些溶剂必须排除干净，因而形成有机废气，如人造纤维工业中用的二硫化碳，醋酸纤维制造中用的丙酮，压敏胶带制造中用的乙酸乙酯，油漆工业中用的香蕉水，发射药生产中用的酒精、乙醚、丙酮、乙酸乙酯等。这些有机溶剂大量排放到大气中不回收，不仅造成生产成本提高、大气污染，还会成为火灾及爆炸事故的起因。

对这类有机废气的回收与处理，一般有吸附法、吸收法、直接燃烧法与催化氧化法等。实际生产中根据具体情况进行选择，多数采用吸附法。

第一节 吸附法回收 溶剂的发展及其应用

用吸附法分离气体混合物的原理，早在1905年被迪瓦尔（Dewar）取得专利时已经为大家所熟知，但实际上这一原理仅在1916年之后，即利用氯化锌活化活性炭的方法问世后才得到应用。由于吸附法具有很大的优越性，回收溶剂效果极佳，其应用得到很快传播。特别在第一次世界大战期间，溶剂在工业中消耗量很大，造成溶剂极端缺乏，从而促使这

一工艺的传播。在战后时期，为了扩大活性炭的使用范围，这个方法又进一步得到发展。二次大战中又有新的进展，但世界各国发展仍不平衡，如日本仍采用豆油吸附溶剂。

吸附法回收溶剂，适用于低浓度（ $1\sim 20\text{g}/\text{m}^3$ ）范围。用活性炭回收溶剂应用范围见表1-1。

表1-1 活性炭回收溶剂的应用范围

序号	应用范围	主要溶剂
1	无烟药生产	乙醚、乙醇、丙酮、乙酸乙酯
2	印刷	二甲苯、甲苯、苯
3	干洗	汽油、苯、二氯乙烯、三氯甲烷
4	人造纤维织物生产	乙醚、乙醇、丙酮、二硫化碳、二氯乙烷
5	橡胶工业、涂胶织物、橡胶石棉制品	汽油、苯、甲苯
6	油漆车间	硝化纤维素漆稀释剂
7	赛璐珞生产	乙醇
8	塑料制品和人造革生产	乙醇、乙醚、丙酮、酯类
9	萃取工艺	汽油、苯、二氯乙烯
10	片基和箔材生产	乙醚、乙醇、丙酮、二氯乙烷
11	胶粘膏生产	汽油
12	天然气	汽油

活性炭还可以用于化学上的催化反应（如由一氧化碳和氯气制造光气的触媒），气体的干燥、精制，糖液的脱色，上水道的净化，废水及工业恶臭的处理等。当前世界各国采用液相吸附处理工业废水，亦非常盛行。

溶剂回收除了因生产安全及环境保护需要外，降低生产

成本也是其一个重要的原因。例如，在生产醋酸纤维人造丝中，1kg醋酸纤维需丙酮、乙醇混合物达4~6kg（亦有采用二氯甲烷者）。在生产发射药中，1t发射药需投入酒精、乙醚1t多。可见溶剂回收的经济价值不容忽视。

回收率的大小，根据生产工艺而有所不同，大多在50%以上，亦有高达95%以上者，详见表1-2。

表1-2 溶剂回收率

制 品	被回收的溶剂	回收率(%)
无烟药	酒精、乙醚、丙酮	50~95
人造纤维	乙醚、乙醇、二硫化碳	80
转轮印刷	醋酸乙酯、醋酸异丙酯、丁酮	80
皮革、布匹、纸张	酮类、酯类、醇类、碳氢化合物	90~95
合成塑料	酮类、酯类、醇类、碳氢化合物	90~95
气 体	苯、甲苯	90~95
赛璐珞	乙醇	50
醋酸纤维	二氯甲烷、丙酮	90~98

第二节 吸附现象及其原理

吸附现象在自然界是十分普遍的，如骨炭能脱色，防毒面具中的活性炭能吸附毒气，肥皂能去污垢等都是由于吸附的作用。

固体表面能吸附各种物质的现象很早就被发现了，1771年希尔（Sheele）就注意到木炭吸附气体的能力。1975年洛

维兹 (Т.Е.ЛЮВИЧ) 又发现了木炭能吸附溶液中的染色物质, 从而推广使用木炭净制饮水, 以及用于除去酒精中的杂醇油等。1974年又应用木炭精制糖液。

在吸附学说的发展早期, 方坦那 (Fontana) 及索热尔 (Saussure) 也作了大量的工作, 如1814年索热尔首先相当详细地研究了气体及蒸气在炭上的吸附现象, 并第一个发现吸附过程伴有热的放出。

1906年兹维特 (М.С.Цвет) 公布了色层分析法的色谱原理的详细说明, 即所有可被吸附的物质, 根据他们被吸附的能力, 可以排成一种所谓的吸附序。

在1914~1918年的第一次世界大战中使用了毒气, 与此同时, 第一个用木炭制作的防毒面具也应运而生, 以后又逐步地大量应用到工业上来。

通常说来, 一切固体物质的表面都有吸附作用, 因为固体内部的每个粒子在各个方面上被其它粒子包围着, 它们之间的作用力相等, 并处于平衡状态, 但固体表面上的各个粒子向外的一方的吸引力并没有被平衡, 还存在着自由场力, 表面层粒子就依靠这种自由场力, 将与它接触的气体、液体、固体的粒子吸附住。这种现象称为吸附。

由于固体表面力的作用而产生了吸附现象, 但这种表面力的性质, 直到现在还未被人们充分了解, 所以关于吸附过程的本质, 仍然是在争辩中的问题。为了说明吸附过程中的作用, 直到目前为止虽已提出若干吸附理论, 但都只能解释一种或数种吸附现象, 大都不能认为满意。

所有已提出的吸附理论, 一般可分为两大类: 一类称为物理学说, 将吸附过程视为吸附剂与吸附质之间的物理作

用；另一类称为化学学说，将该过程视为化学作用。

1. 物理学说

(1) 爱坚 (Eucken) 与波拉尼 (Polanyi) 的位势论 这种理论认为，吸附时吸引力的作用范围相当大，因此吸附剂表面吸留若干层吸附质分子。

由于外层吸附质分子的吸引力及压力逐层降低，离吸附剂表面愈远，则该多分子层的密度愈低。因此，最紧密的吸附是直接与吸附剂表面接触的第一层。在吸附空间内，被吸附的分子相互间的作用力与它们在自由状态下的相互作用力是相同的。因此对于被吸附的气体可采用范得华状态方程式。吸附质所具有的密度和聚集状态，将与吸附容积内的压力相对应。

吸附层上每一点有相应的所谓吸附势，而吸附势为该点至吸附剂表面距离的函数。吸附力可视为分子位势的梯度。

(2) 勃鲁瑙欧 (Brunauer)、埃米特 (Emmett) 及特勒 (Teller) 三氏的多分子吸附学说 这种学说首创于 1938 年，简称为 BET 学说。这种学说认为，吸附决定于范德华力，而这种力的作用范围与爱坚、波拉尼理论中的位势不同，比较小，只有第一层吸附质与吸附剂表面牢固的结合，第二层不为吸附剂表面所吸附，而为第一层吸附质所吸附，第三层为第二层所吸附，以此类推。

因此，从第二层开始，被吸附的物质不与吸附剂表面所接触。层次愈多吸附剂的影响愈小。

(3) 毛细管凝缩学说 在同一条件下，在平液面上的饱和蒸气压大于同一液体的蒸气在凹形表面上的蒸气压。因此，对于平面上来说，尚未达到饱和状态的蒸气而对凹形表

面来说可能已是过饱和的。

如吸附剂的孔隙内表面为吸附的液体所湿润，则在液体与毛细管接触的边界处，液体表面由于受到表面张力的作用而成为凹形，蒸气在毛细管中弯月面上由于蒸气压下降而凝缩，从而将多孔性体充满，这种现象称为毛细管凝缩。

(4) 洛伦茨(Lorenz)及兰德(Lande)的静电学说 静电学说认为，吸附时的吸引力具有静电的性质，而吸附质的分子则为电偶极子。所谓偶极子是正负电荷的重心不重合的分子。吸附剂被看作是导体，向其接近的被吸分子的偶极使其表面感应而带电。被吸分子的偶极子被垂直吸向吸附剂表面，分子的热运动妨碍其定向，并对吸附过程起阻碍作用。

(5) 伊利因(Б.В. Длбин)的电吸附学说 此学说认为，电场为吸附剂本身的带电表面所形成，吸附质分子可以是极性的，也可以是非极性的。

极性分子是硬性的偶极子，经吸附剂的电场作用，它采取一定的方位，这种现象叫定向极化，温度升高则极化减弱。

非极性分子经吸附剂的电场作用，开始变形并转变为偶极子，这种现象叫变形极化，变形极化与温度无关。

极性分子也会呈现不同程度的变形极化现象，因为受到电场作用后电荷将发生偏移现象。

被吸分子只有第一层是牢固地与吸附剂表面结合。因此，第一层成为一个障碍，削弱吸附剂与后面被吸分子之间的吸引力。每在后一层的被吸分子与吸附剂的结合力，将比在前一层的被吸分子为弱。

伊利因认为，吸附过程不能仅用静电力来解释，还须用量子力学性质的力来加以解释。

2. 化学学说

兰米尔 (Langmuir) 的化学学说 按照兰米尔学说, 发生吸附现象的原因是由于吸附剂的原子或分子表面上有不饱和原子价的缘故。因此, 吸附时起作用的就正是那些使得化合物存在的化合价力。

吸附质的分子当非弹性的撞击到吸附剂表面时, 它能在上面滞留一些时间。

分子与吸附表面接触的一段时间, 兰米尔称之为被吸分子的平均寿命。被吸分子的平均寿命愈大, 则吸附剂表面为吸附质复盖的面积愈大。温度升高则被吸分子的平均寿命缩短。

兰米尔学说适用于单分子吸附。

必须指出, 各种吸附 (物理吸附和化学吸附), 在实际常同时出现。以上谈到的各种理论中, 没有一种能够解释吸附过程的所有各个方面, 所以每种理论都各有其适用的范围。这些适用范围则取决于吸附剂的种类、吸附质及过程的条件等。物理吸附与化学吸附的特点见表1-3。

表1-3 物理吸附与化学吸附的特点

项 目	物理吸附	化学吸附
作用力	范德华力	化学键力
吸附热	较小, 接近于液化热	较大, 接近于反应热
选择性	几乎没有	有选择性
吸附速度	较快, 需要活化能很小	慢, 需要一定活化能
吸附分子层	单分子或多分子层	单分子

第三节 吸附剂

能大量的吸附气体、液体、固体的固态物质叫吸附剂，被吸附的物质叫吸附质。在吸附过程中，吸附质的沸点愈高，愈容易被吸附。

用作吸附剂的物质要有大量的单位表面积。吸附剂吸附吸附质的性质称为活性，以其单位重量或单位体积所吸附吸附质的量来表示。通常用吸附剂吸附吸附质的重量百分率来表示吸附剂的活性值。在某一定温度和气相中吸附质的初浓度条件下平衡时所达到的最大活性，称为静平衡活性（静活性）。吸附时达到“逸出”时的活性，称为动活性。

选用吸附剂时，除要求有较大的活性值外，在工业上，一般还从下列几个方面考虑：

- ① 供应量大；
- ② 对吸附质有高的吸附能力；
- ③ 有高的吸附选择性；
- ④ 容易再生和利用；
- ⑤ 有好的物理强度；
- ⑥ 化学性质稳定；
- ⑦ 价廉。

工业上常用的吸附剂种类和用途列于表1-4。

在溶剂回收用吸附剂中，活性炭是比较理想的，因为活性炭满足对吸附剂要求条件中的大多数。

活性炭一般用椰子壳、杏仁、木炭、骨炭、焦炭、沥青等为原料经过活化制成。活化的方法有水蒸气活化，氯化锌、磷

酸、硫酸浸渍等方法。这些方法中,用氯化锌活化的活性炭比

表1-4 吸附剂及其主要工业用途

吸 附 剂	主要工业用途
活 性 炭	溶剂回收, 气体精炼, 防毒面具
漂 白 土	石油制品或动植物油的精炼
酸性白土	石油制品的脱色
铁 矾 土	石油制品的脱色, 气体的干燥
脱 色 炭	糖液的脱色, 油脂及蜡的精炼, 水及其它溶液的脱色
骨 炭	糖的精炼
氧 化 铝	气体的干燥, 液体的脱水
硅 凝 胶	空气及其它气体的干燥, 石油制品的精炼, 防毒面具
分 子 筛	石油的精炼, 化学反应的载体, 气体的干燥

用水蒸气活化的活性好。但考虑成本, 我国多采用水蒸气活化。

大工业生产活性炭多采用焦炭为原料, 通常是先将焦炭粉碎、过筛, 再通过掺入沥青胶化, 压伸成型, 最后用高温水蒸气活化。其技术规格见表1-5。

活性炭还具有较为好的物理性能, 它同其它吸附剂性能比较见表1-6(A)和表1-6(B)

从上表可以看出, 活性炭的吸附表面积比较大, 主要由三种孔隙组成。

粗孔, 直径大于 2×10^{-4} mm, 一般情况下可用光学显微镜观察到。这种孔的表面积不超过 $1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

中间型孔, 直径在 $14 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ mm之间, 可用

电子显微镜观察到。这种孔的表面积为每克一至数十平方米。

表1-5 活性炭的技术规格

指标名称	回收 用炭	吸附 用炭	脱硫用炭		净化水 用炭	吸碘 用炭	活性 木炭
			大粒	小粒			
苯吸附率 (%)	≥ 30	≥ 35					
硫容量 (g/L)			≥ 450	≥ 480			
吸酚量 (mg/g)					≥ 150		
碘吸附率 (%)						≥ 60	
丙酮吸附率 (%)							≥ 55
堆积重度 (g/L)	≤ 600						≤ 220
强度 (%)	≥ 90	≥ 75	≥ 85	≥ 75	≥ 70	≥ 80	
水分 (%)	≤ 10	≤ 8	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10
粒度 (mm)					2~4	2~5	1~5
直径 (mm)	3~3.5	1.4~1.7	约3.0	约1.5			
长度 (mm)	3~8	2~5	3~6	2~4			
<1.0mm颗粒 (%)	≤ 10	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.0			

微孔，直径小于 $14 \times 10^{-6} \text{mm}$ ，为活性炭的主要吸附表面，一般多在 $(1.8 \sim 2.5) \times 10^{-6} \text{mm}$ ，其表面积约为 $(6 \sim 14) \times 10^5 \text{m}^2/\text{kg}$ 。

实验证明，当活性炭微孔直径比被吸附分子直径大3~4倍时，最容易被吸附。一般气体分子比较小，约在 $(0.3 \sim 0.5) \times 10^{-6} \text{mm}$ ，所以易被吸附。反之，大分子则不易被吸附。

表1-6(A) 活性炭与其它吸附剂物理性能比较

性能指标		活性炭	氧化铝	硅胶
比重	(kg/L)	0.75~2.1	2.1~2.35	2.1~2.3
散重	(kg/L)	0.3~0.5	0.75~0.88	0.65~0.75
表观密度	(kg/L)	0.7~0.9	1.6	0.7
孔隙率	(%)	50~75	35~48	50~65
内表面积	(m ² /kg)	6×10 ⁵ ~ 14×10 ⁵	3×10 ⁵ ~ 4×10 ⁵	6×10 ⁵
粒度	(mm)	1~4	2~8	2~8

表1-6(B) 活性炭与其它吸附剂的物理性能比较

项目 吸附剂	比表面积 (m ² /g)	微孔容积 (cm ³ /g)	大孔容积 (cm ³ /g)	假比重 (g/L)	真密度 (g/cm ³)	表观密度 (g/cm ³)	比热容 (J/(kg·K))
吸附用粒状 活性炭	1000~ 1500	0.6~0.8	0.5~0.8	300~450	约2.0	约0.6	840
水处理用 活性炭	500~800	0.3~0.6	0.3~0.4	300~550	约2.0	约0.6	840
脱色用粒状 活性炭	700~ 1400	0.45~ 1.2	0.5~1.9	250~500	约2.0	—	840
小孔硅胶	600~850	0.35~ 0.45	<0.1	700~800	约2.2	约1.1	920
大孔硅胶	250~350	0.3~ 0.45	0.05~ 0.1	400~800	约2.2	约1.1	920
活化氧化铝	300~350	0.4	约0.1	700~800	约3.0	约1.2	880
分子筛	500~ 1000	0.25~ 0.30	0.35~ 0.4	600~900	约2.6	1.1~1.5	920