

И.А. Никифоров

**АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ
В ЭКОЛОГИИ**

2011

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Адсорбция.....	6
1.1. Основные понятия адсорбции.....	6
1.2. Физическая адсорбция и хемосорбция.....	7
1.3. Теория адсорбции. Изотермы адсорбции.....	11
1.4. Кинетика адсорбции.....	19
Глава 2. Адсорбенты.....	24
2.1. Основные характеристики адсорбентов.....	24
2.1. Классификация сорбентов.....	26
Глава 3. Методы проведения адсорбционных процессов.....	40
Литература.....	48

ГЛАВА 1 АДСОРБЦИЯ

1.1 Основные понятия адсорбции

АДСОРБЦИЯ (от лат. *ad*-на, при и *sorbeo*-поглощаю), изменение (обычно -повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз («поглощение на поверхности»). В общем случае причина адсорбции - некомпенсированность межмолекулярных сил вблизи этой поверхности, т.е. наличие адсорбционного силового поля. Тело, создающее такое поле, называется адсорбентом, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться - адсорбтивом, а уже адсорбированное вещество - адсорбатом. Процесс, обратный адсорбции, называется, десорбцией.

Природа адсорбционных сил может быть весьма различной- Если это вандерваальсовы силы, то адсорбция называется физической, если валентные (т.е. адсорбция сопровождается образованием поверхностных химических соединений),- химической, или хемосорбцией. Отличительные черты хемосорбции - необратимость, высокие тепловые эффекты (сотни кДж/моль), активированный характер. Между физической и химической адсорбцией существует множество промежуточных случаев (например, адсорбция, обусловленная образованием водородных связей). Возможны также различные типы физической адсорбции. Наиболее универсально проявление дисперсионных межмолекулярных сил притяжения, т.к. они приблизительно постоянны для адсорбентов с поверхностью любой химической природы (так называемая неспецифическая физическая адсорбция). Физическая адсорбция может быть вызвана электростатическими силами (взаимодействием между ионами, диполями или квадрупольями); при этом адсорбция определяется химической природой молекул адсорбтива (так называемая специфическая адсорбция). Значительную роль при адсорбции играет также геометрия поверхности раздела: в случае плоской поверхности говорят об адсорбции на

открытой поверхности, в случае слабо или сильно искривленной поверхности - об адсорбции в порах адсорбента.

1.2. Физическая адсорбция и хемосорбция

Между этими двумя типами адсорбции существует совершенно четкое различие. Физическая адсорбция вызывается силами молекулярного взаимодействия, к числу которых относятся силы взаимодействия постоянных и индуцированных диполей, а также силы квадрупольного притяжения. Поэтому физическую адсорбцию часто называют также «вандерваальсовой» адсорбцией. В то же время хемосорбция связана с перераспределением электронов взаимодействующих между собой газа и твердого тела и с последующим образованием химических связей. Иными словами, физическая адсорбция подобна конденсации паров с образованием жидкости или процессу сжижения газов, а хемосорбция может рассматриваться как химическая реакция, протекание которой ограничено поверхностным слоем адсорбента. Из этих определений следует, что по мере изменения наших представлений о сущности химической связи будет соответственно меняться и представление о хемосорбции.

Часто можно отличить один тип адсорбции от другого экспериментальным путем. Однако в некоторых случаях это различие настолько слабо выражено, что возникает необходимость в использовании некоторых критериев. В качестве такого и, пожалуй, самого лучшего критерия можно использовать величину теплоты адсорбции. Количество выделяющегося в процессе физической адсорбции тепла, отнесенное к молю адсорбированного газа, обычно изменяется в пределах 2—6 ккал. Однако известно, что теплота физической адсорбции может составлять до 20 ккал/моль. Например, при физической адсорбции аргона и криптона на графитированной саже выделяется

соответственно 2,70 и 3,90 ккал/моль, В то же время теплоты сжижения этих газов при соответствующей температуре составляют 1,55 и 2,31 ккал/моль. Теплота физической адсорбции газа редко превышает теплоту его сжижения более чем в 2—3 раза. При хемосорбции обычно выделяется большее количество тепла. Например, теплота хемосорбции кислорода на некоторых металлах может достигать в расчете на 1 моль газа нескольких сотен килокалорий. Как правило, теплота хемосорбции редко бывает меньше 20 ккал/моль, но известны случаи, когда эти величины имеют значения, соответствующие теплотам физической адсорбции. Известны также случаи эндотермической адсорбции.

Вторым критерием, используемым для экспериментального установления различий между хемосорбцией и физической адсорбцией, служит *скорость* протекания процесса. Доказано, что поскольку физическая адсорбция подобна процессу сжижения газа и поскольку в обоих случаях действуют одни и те же дисперсионные силы, физическая адсорбция, как и процесс сжижения, не требует активации и потому протекает очень быстро. Хемосорбция же, аналогично большинству химических процессов, должна требовать активации. Этот критерий очень полезен для оценки характера процесса, однако, если основываться только на нем одном, то он, как и отдельно взятая теплота адсорбции, может привести к ошибочному выводу, Так, например, хемосорбция водорода и кислорода на чистой поверхности многих металлов протекает как неактивируемый процесс, доказательством чего служит то, что при температуре жидкого азота он протекает предельно быстро. Кроме того, существует еще одно осложнение, которое может сделать этот критерий несостоятельным. Если скорость адсорбции лимитируется стадией диффузии адсорбата в порах адсорбента, то физическая адсорбция на пористом твердом веществе, как, например адсорбция углеводородов на алюмосиликатном сорбенте, может

протекать крайне медленно. Такую физическую адсорбцию можно легко принять за активируемую хемосорбцию.

Часто при решении вопроса о том, какого типа адсорбция имеет место, полезно использовать наряду со скоростью адсорбции также и скорость десорбции. Энергия активации десорбции физически адсорбированных соединений (при условии низкой пористости адсорбента) редко превышает нескольких килокалорий на моль. В то же время энергия активации десорбции хемосорбированных соединений обычно превышает 20 ккал/моль, причем она почти всегда больше теплоты хемосорбции или равна ей. Именно по этой причине легкость десорбции, наблюдаемая при нагревании системы от температуры жидкого воздуха до -78° до комнатной температуры часто используется для предварительного выяснения природы адсорбции.

В качестве критерия, позволяющего выяснить природу адсорбции, можно также использовать интервал температур, в пределах которого имеет место адсорбция. Физическая адсорбция должна протекать при температурах, близких к температуре кипения адсорбата при давлении опыта, тогда как хемосорбция, связанная с действием более значительных сил, должна идти при температурах, существенно превышающих температуру кипения адсорбата при давлении опыта. Хотя этот критерий, несомненно, полезен, в случае высокопористых адсорбентов он также может привести к ошибочным выводам. Физическая адсорбция на таких адсорбентах может протекать в весьма широком интервале температур, даже если величина отношения давления газа к давлению насыщенного пара (p/p_0) не превышает 10^{-5} при температуре опыта, т.е. даже в том случае, если температура опыта значительно выше температуры кипения адсорбента. Например, температура кипения аргона равна $87,4^{\circ}\text{K}$, а p_0 при 160°K составляет $\approx 10^5$ мм. рт. ст. Следовательно, на основании накопленного ранее опыта можно ожидать, что физическая адсорбция будет иметь место при равновесном давлении 1 мм рт. ст., когда температура превышает температуру

кипения аргона на $160 - 87,4^\circ = 72,6^\circ$. Для выяснения вопроса о том почему это возможно, рассмотрим классическое уравнение Кельвина, которое связывает отношение давления пара над плоской поверхностью жидкости с давлением пара над искривленной поверхностью жидкости, например мениском жидкости в цилиндрическом капилляре. Уравнение Кельвина имеет вид

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\sigma V \cos \alpha}{rRT}, \quad (1.1)$$

где p - давление пара над поверхностью с радиусом кривизны r , p_0 - давление пара над плоской поверхностью; σ — поверхностное натяжение жидкости; V — молярный объем жидкости; α — краевой угол; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. Далее, если предположить, что высокопористый адсорбент содержит множество пор цилиндрической формы со средним радиусом r и что внутри этих пор адсорбат сохраняет свойства, присущие данной жидкой фазе в объеме, то система должна удовлетворять уравнению (1.1), причем отношение p/p_0 в этом случае представляет собой соотношение между давлением равновесной адсорбции и давлением насыщенного пара адсорбата. Очевидно, чем меньше величина r , тем меньше отношение p/p_0 и тем больше температура, при которой возможна физическая адсорбция, превышает температуру кипения адсорбата.

Четвертым критерием, помогающим выявить различие между типами адсорбции, служит степень специфичности взаимодействия газ — твердое тело. Поскольку процессы хемосорбции представляют собой химические реакции, протекающие только на поверхности твердых тел, то, как и любые другие химические реакции, процессы хемосорбции имеют специфический характер. Это значит, что если какой-то газ хемосорбируется данным твердым телом при некоторых условиях, то из этого не следует, что в аналогичных условиях тот же газ будет хемосорбироваться другим твердым телом, имеющим такую же

степень чистоты поверхности. Очевидно, возможность хемосорбции регулируется химическими потенциалами взаимодействующих веществ и вероятных поверхностных продуктов. Физическая адсорбция фактически представляет собой процесс, в ходе которого происходит конденсация газа, причем адсорбат может образовывать на поверхности инертного твердого тела один или большее количество слоев. Критерий специфичности, подобно всем рассмотренным выше критериям также имеет свои недостатки. Например, высказываются некоторые сомнения, суть которых состоит в том, что адсорбент не всегда может быть химически инертным и что в некоторой степени специфичность может проявляться даже при физической адсорбции.

Хоть в настоящее время мы не располагаем каким-либо одним безошибочным методом оценки типа адсорбции, протекающей в данной системе, совокупность всех рассмотренных выше критериев почти не оставляет сомнений относительно преобладающего типа адсорбции. Существуют также другие, особые критерии, которые, даже каждый в отдельности, позволяют получить сведения, достаточно точные для определения типа адсорбции. Например, значительное изменение магнитной восприимчивости адсорбента в процессе адсорбции может служить убедительным доказательством того, что процесс имеет химическую природу. Но если известна площадь поверхности адсорбента, то иногда в качестве показателя типа процесса можно использовать степень адсорбции, ибо сомнительно, чтобы хемосорбция когда-либо могла протекать с образованием на поверхности слоя, превышающего мономолекулярный, тогда как физическая адсорбция может идти с образованием полимолекулярных слоев адсорбата.

1.3. Теория адсорбции. Изотермы адсорбции

В теории адсорбции различают статику (система адсорбент-адсорбат находится в термодинамическом равновесии) и кинетику (равновесия нет).

В равновесной адсорбционной системе параметры, определяющие равновесие – это a_i - полное содержание i – компонента в объеме, в котором проявляются адсорбционные силы, парциальное давление p_i (или концентрация) и температура. Они связаны так называемым термическим уравнением:

$$f(a_1, a_2, \dots, a_i, p_1, p_2, \dots, p_i, T) = 0 \quad (1.2)$$

При адсорбции индивидуального адсорбтива ($i = 1$) это уравнение принимает вид:

$$f(a, p, T) = 0 \quad (1.3)$$

Три частных случая термического уравнения (когда T , p , или a - константы) играют особую роль в теории адсорбции:

$$a = \varphi(p)_T \text{ - уравнение изотермы адсорбции} \quad (1.4)$$

$$T = \psi(a)_p \text{ - уравнение изобары адсорбции} \quad (1.5)$$

$$P = \xi(T)_a \text{ - уравнение изостеры адсорбции} \quad (1.6)$$

Конкретный вид функций φ , ψ и ξ определяется особенностями рассматриваемой системы. Изотерма адсорбции показывает, каким образом количество адсорбированного вещества зависит от равновесного давления данного газа при постоянной температуре. Изобара адсорбции выражает изменение количества адсорбированного вещества в зависимости температуры при постоянном давлении. Изостера адсорбции выражает зависимость между равновесным давлением и температурой адсорбции для определенного количества адсорбированного газа.

Несомненно, наиболее удобно выражать экспериментально найденное адсорбционное равновесие в виде изотермы адсорбции. Теоретическая

обработка результатов адсорбции для некоторых принятых моделей обычно осуществляется на примере изотерм, а не изобар или изостер адсорбции. Однако изобары адсорбции оказываются полезными при выяснении вопроса о том, какое количество типов адсорбции имеет место в данной системе. Изостеры адсорбции часто используются в тех случаях, когда определение теплот адсорбции проводится по данным адсорбционных измерений при двух или больше температурах.

Рассмотрим некоторые наиболее характерные особенности ряда широко известных изотерм адсорбции. Эти изотермы независимо от того, получены ли они теоретическим или эмпирическим путем, часто могут быть представлены простыми уравнениями, которые непосредственно показывают, как меняется концентрация адсорбированных молекул в зависимости от давления газа.

Таблица 1.1

Сводка изотерм адсорбции

Наименование изотермы адсорбции	Уравнение изотермы	Область применения
Изотерма Ленгмюра	$\frac{a}{a_m} = \theta = \frac{bp}{1 + bp}$	Хемосорбция и физическая адсорбция
Изотерма Фрейндлиха	$a = kp^n$	Хемосорбция и физическая адсорбция
Изотерма Генри	$a = k \cdot p$	Хемосорбция и физическая адсорбция

Изотерма Шлыгина-Фрумкина (Темкина)	$\frac{a}{a_m} = \theta = \frac{1}{a} \ln c_0 p$	Хемосорбция
Изотерма Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ)	$\frac{p}{a(p_0 - p)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c - 1}{a_m c}$	Многослойная физическая адсорбция

a — объем адсорбированного вещества (обычно выраженный в см^3 или мл при нормальных условиях); a_m — объем вещества, необходимый для образования мономолекулярного слоя адсорбата на поверхности адсорбента при равновесном давлении p ; p_0 — давление насыщенного пара адсорбата; все прочие символы в уравнениях — константы. Параметры a и a_m могут также трактоваться как число адсорбционных центров поверхности и число занятых центров соответственно.

Рассмотрим области применимости приведенных в таблице уравнений: При очень малых степенях заполнения поверхности, при которых адсорбционный слой подобен двумерному идеальному газу, уравнение изотермы имеет вид уравнения Генри ($a = k' p$), где k' - коэффициент Генри. При больших заполнениях это уравнение перестает выполняться. Поэтому Фрейндлих (1906 г.) предложил описывать изотермы адсорбции эмпирическим уравнением $a = k p^n$, k и n - константы. Этим уравнением часто пользуются как интерполяционной формулой, хотя при малых давлениях оно не переходит в уравнение Генри, а при больших - приводит к несогласующемуся с опытом возрастанию a .

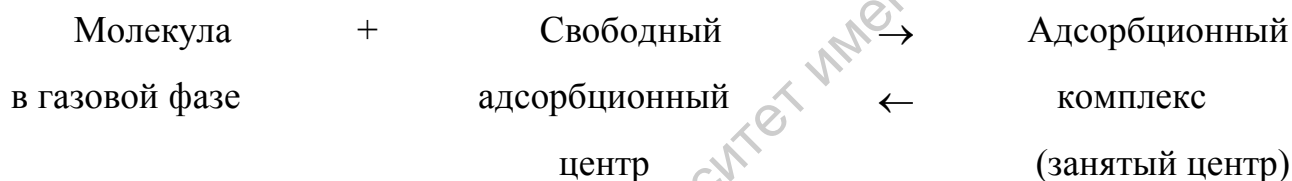
Строгая теория адсорбции была создана И.Ленгмюром (1914-18гг.) В основе кинетического вывода изотермы Ленгмюра лежали следующие допущения:

1) адсорбированные частицы связаны с определенными локализованными центрами на поверхности адсорбента;

2) каждый центр может присоединять одну и только одну адсорбирующуюся частицу;

3) энергия адсорбированных частиц на всех центрах поверхности одинакова и не зависит от присутствия или отсутствия других адсорбированных частиц на соседних центрах.

Модель Ленгмюра называется локализованной мономолекулярной адсорбцией на однородной поверхности. Ленгмюр наглядно представил динамическое равновесие между молекулами адсорбата, находящимися в газовой фазе при давлении p , и адсорбированными молекулами в поверхностном слое при доле занятых центров поверхности, равной a .



Число молекул, соударяющихся с единицей площади поверхности адсорбента в единицу времени, пропорционально давлению. Поэтому скорость

адсорбции пропорциональна произведению $p \frac{1-a}{a_m}$, а скорость десорбции пропорциональна только величине a/a_m . При равновесии обе скорости равны и

потому константа равновесия равна $K_p = p \frac{a_m - a}{a}$, отсюда получаем уравнение

Ленгмюра:

$$\frac{a}{a_m} = \theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (1.7)$$

На рис.1.1 схематически изображены типы изотерм адсорбции, которых можно ожидать, если выполняется уравнение Ленгмюра.

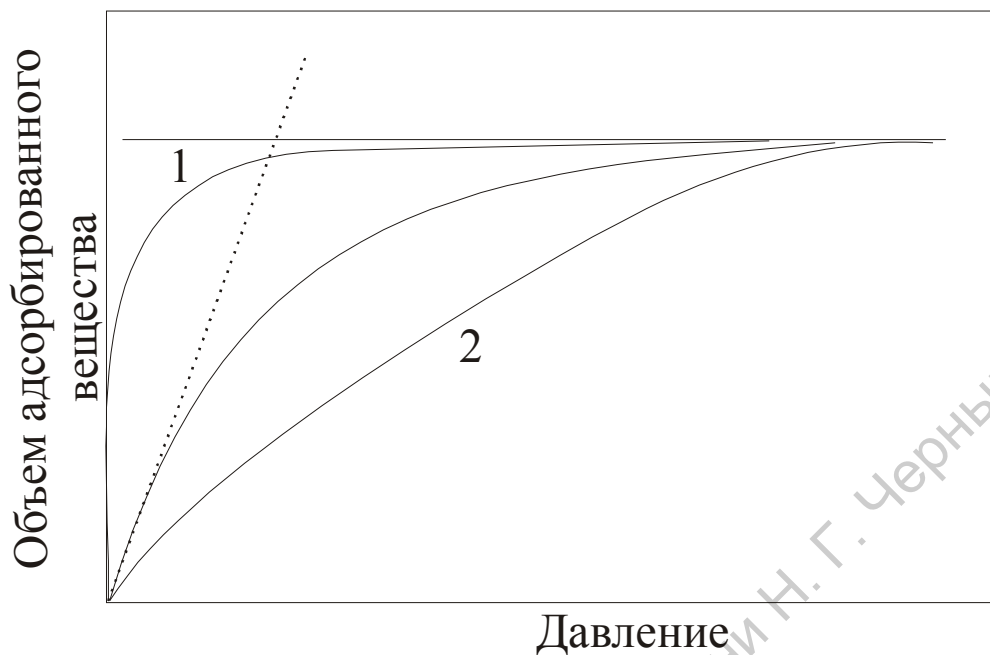


Рис. 1.1. Схема изотерм Ленгмюра

Наклон прямолинейного участка этой кривой (в области низких давлений) определяется константой b , величина которой в значительной мере зависит от соотношения Q/RT , где Q - теплота адсорбции. При постоянной температуре в случае сильной адсорбции (большое Q) изотерма адсорбции будет иметь вид кривой 1, тогда как изотерма слабой адсорбции больше похожа на кривую 2. По мере увеличения температуры при специфической адсорбции величина b уменьшается, а изотерма адсорбции меняет свою форму, постепенно превращаясь из кривой типа 1 в кривую типа 2.

Уравнение (1.7.) - строгое выражение, соответствующее модели Ленгмюра, однако оно редко оправдывается на опыте, поскольку сама модель идеализирована. Учение об адсорбции с 20-гг. В значительной степени строилось на основе ослабления или исключения того или иного допущения Ленгмюра.

Полагая, что число адсорбционных центров может быть описано непрерывной функцией распределения по значениям свободной энергии, Я.Б.Зельдович получил уравнение изотермы типа изотермы Фрейндлиха.

На пути отказа от второго допущения Ленгмюра особое значение приобрела теория полимолекулярной адсорбции, предложенная С.Брунауэром, П.Эмметом и Э.Теллером (теория БЭТ). Теория постулирует, что при температурах ниже критической каждая молекула, адсорбированная в первом слое, является центром адсорбции молекул второго слоя и т.д. (Следует отметить, что при этом не учитывается взаимодействие между соседними молекулами одного слоя, и предполагается, что поверхность однородна). Такая модель приводит к уравнению:

$$\frac{p}{a(p_0 - p)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c - 1}{a_m c} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (1.8)$$

отвечающему S - образной изотерме (c - константа). При малых значениях p/p_0 и больших c уравнение (1.8) превращается в уравнение Ленгмюра. Если теория БЭТ применима, то график изменения величины $\frac{p}{a(p_0 - p)}$ в зависимости от величины p или p/p_0 имеет вид прямой линии. Наклон этой прямой и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, дают значения соответственно c и a_m . По-видимому, это простейший метод оценки объема монослоя, а следовательно, и площади поверхности адсорбента.

В теорию полимолекулярной адсорбции большой вклад внес Я. де Бур, экспериментально показавший, что зависимость среднего числа слоев (свыше первого) на всех поверхностях, близких по химической природе, от p/p_0 выражается универсальной кривой (так называемой t - кривой). Это также позволяет оценивать площади поверхности адсорбентов.

Потенциальная теория адсорбции и теория объемного заполнения микропор. Модель адсорбции, принципиально отличную от ленгмюровской, предложил в 1914г. М. Поляни. Согласно этой модели, вблизи поверхности адсорбента существует потенциальное адсорбционное силовое поле,

убывающее с расстоянием от поверхности. Вследствие этого давление адсорбтива, равное вдали от поверхности p , вблизи нее возрастает и на некотором расстоянии достигает значения p_0 при котором адсорбтив конденсируется. Объем слоя между поверхностью раздела и геометрическим местом точек, где $p = p_0$ заполнен жидкостью, которой приписываются нормальные значения физических свойств объемной жидкости. Обратимая изотермическая работа ε адсорбционных сил, определяемая по уравнению $\varepsilon = RT \ln \frac{p}{p_0}$, называется адсорбционным потенциалом, а вся концепция - потенциальной теорией адсорбции. При заданной величине объема V адсорбционного слоя потенциал ε не зависит от температуры (вследствие независимости дисперсионных сил от температуры). Такая температурная инвариантность дает возможность пересчитывать адсорбцию с одной температуры на другую, хотя уравнения изотермы адсорбции на основе излагаемой теории вывести не удавалось. Модель Поляни широко и успешно применялась многими авторами, однако она содержала два очень уязвимых положения:

- 1) допущение о том, что тончайшая адсорбционная пленка имеет нормальные значения физических свойств объемной жидкости (это допущение не подтверждалось опытами);
- 2) температурная инвариантность функции $\varepsilon = f(V)$, лежащая в основе теории, приближенно подтверждалась опытом только для очень тонкопористых адсорбентов.

Используя потенциальную теорию, М.М. Дубинин предложил и разработал теорию объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Было постулировано, что эта теория применима только к микропористым адсорбентам. Особенность таких адсорбентов, в которых линейные размеры пор $r < 1$ нм, состоит в том, что весь объем их пор «заполнен» адсорбционным полем. Поэтому при адсорбции они

заполняются не послойно, а объемно. Величина ε в рассматриваемом случае - это не адсорбционный потенциал, а с точностью до знака химический потенциал адсорбата, отсчитываемый от уровня химического потенциала нормальной жидкости при той же температуре. Вся совокупность пор адсорбентов разделяется на три класса: микропоры ($r < 0,6$ нм), мезопоры ($0,6$ нм $< r < 20$ нм) и макропоры ($r > 20$ нм). Адсорбция в микропорах происходит по схеме ТОЗМ, т.е. объемно, в мезопорах - по механизму послойного заполнения, завершаемого капиллярной конденсацией. Макропоры при адсорбционном равновесии никакой роли не играют.

Введя представление о функции распределения объемов пор по значениям химического потенциала адсорбата в них, М.М. Дубинин и Л. В. Радушкевич получили уравнение изотермы адсорбции ТОЗМ, которое обычно записывают в следующей форме:

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \frac{p_0}{p}}{E} \right)^n \right], \quad (1.9)$$

где n , E и a_0 - параметры ($a_0 = a$ при $p = p_0$).

Так как в адсорбционной технике большое распространение получили микропористые сорбенты, ТОЗМ применяется не только в физико-химических исследованиях, но и в инженерных расчетах.

1.4. Кинетика адсорбции

Адсорбция, как и любой реальный процесс, происходит **во** времени. Поэтому раздел о кинетике - один из важнейших в теории адсорбции. Элементарный акт адсорбции осуществляется практически мгновенно

(исключение - хемосорбция). Поэтому временные зависимости адсорбции определяются в основном механизмом диффузии, т. е. подводом адсорбтива к месту адсорбции. Различают внешнедиффузионную и внутридиффузионную области адсорбции. Если адсорбция на открытой поверхности протекает мгновенно, такой процесс происходит во внешнедиффузионной области; при этом законы диффузии не специфичны для адсорбции. В случае же пористых адсорбентов, кроме внешней диффузии, важную роль начинает играть внутренняя диффузия, т.е. перенос адсорбтива в порах адсорбента при наличии в них градиента концентрации. Механизм такого переноса может зависеть от концентрации адсорбтива и размеров пор.

Различают молекулярную, кнудсеновскую и поверхностную (фольмеровскую) диффузию. Молекулярная диффузия осуществляется, если длина свободного пробега молекул в порах меньше размера пор, кнудсеновская - если эта длина превышает размер пор. При поверхностной диффузии молекулы перемещаются по поверхности адсорбента без перехода в объемную фазу. Однако значения коэффициента диффузии не одинаковы для разных механизмов диффузии. Во многих случаях экспериментально не удается установить, как именно происходит диффузия, и поэтому вводят так называемый эффективный коэффициент диффузии, описывающий процесс в целом.

Основным экспериментальным материалом о кинетике адсорбции служит так называемая кинетическая кривая (схематически представлена на рис.1.2), т.е. функция $\gamma = a/a_{равн} = f(t)$, где γ - относительная адсорбция, равная отношению текущего значения адсорбции a к $a_{равн}$ - ее значению при времени $t \rightarrow \infty$.

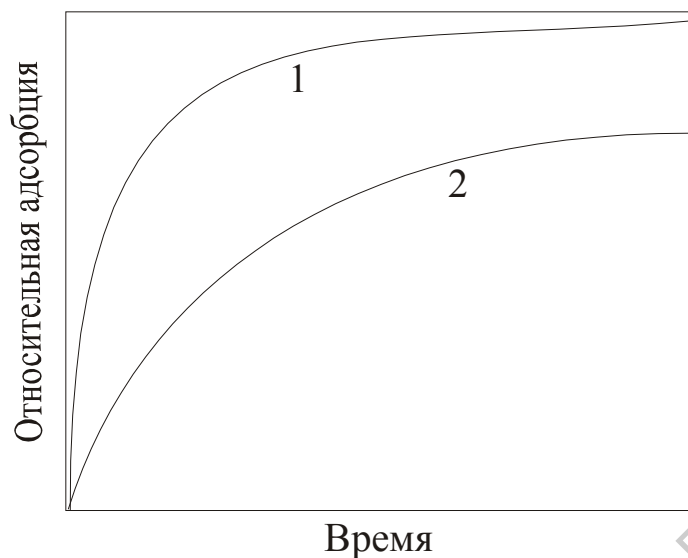


Рис. 1.2. Схема кинетической кривой адсорбции. Кривая 1 - преобладает быстрый внешнедиффузионный механизм; кривая 2 - значительная доля внутренней диффузии.

Для истолкования кинетической кривой в простейшем случае предполагают, что зерно адсорбента имеет совершенно однородную по объему пористую структуру (эту модель называют квазигомогенной). Значит, усовершенствование квазигомогенной модели - представление о том, что каждое зерно содержит области с более крупными и более тонкими порами. Диффузия в таком зерне описывается двумя различными коэффициентами.

В случае открытой поверхности, принимая модель Ленгмюра, легко получить кинетическое уравнение адсорбции. Скорость приближения к равновесию $d\theta/dt$ представляет собой разность скоростей адсорбции и десорбции. Считая, как обычно в кинетике, что скорости процессов пропорциональны концентрациям реагирующих веществ, имеем:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{адс}(1 - \theta) - k_{дес}\theta, \quad (1.10)$$

где $k_{адс}$ и $k_{дес}$ - константы скорости соответственно адсорбции и

десорбции.

Давление в газовой фазе считается постоянным. При интегрировании этого уравнения от $t=0$ до любого значения t получим:

$$\theta = \frac{k_{адс}}{k_{адс} + k_{дес}} \left[1 - \exp\left(-\{k_{адс} + k_{дес}\}t\right) \right] \quad (1.11)$$

Отсюда при $t \rightarrow \infty$ имеем:

$$\theta = \theta_{равн} [1 - \exp(-kt)], \quad (1.12)$$

где $k = k_{адс} + k_{дес}$.

Влияние температуры на скорость адсорбции выражается уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса. С увеличением температуры $k_{адс}$ экспоненциально возрастает. Т.к. диффузия в порах адсорбента связана с преодолением активационных барьеров, температурные зависимости $k_{адс}$ и $k_{дес}$ не одинаковы.

Знание скоростей диффузии важно не только для теории адсорбции, но и для расчета промышленных адсорбционных процессов. При этом обычно имеют дело не с отдельными зернами адсорбента, а с их слоями. Кинетика процесса в слое выражается очень сложными зависимостями. В каждой точке слоя в данный момент времени величина адсорбции определяется не только видом уравнения изотермы адсорбции и закономерностями кинетики процесса, но также аэро- или гидродинамическими условиями обтекания зерен газовым или жидкостным потоком. Кинетика процесса в слое адсорбента в отличие от кинетики в отдельном зерне называется динамикой адсорбции, общая схема решения задач которой такова: составляется система дифференциальных уравнений в частных производных, учитывающая характеристики слоя, изотерму $A.$, диффузионные характеристики

(коэффициенты диффузии, виды переноса массы по слою и внутри зерен), аэро- и гидродинамические. особенности потока. Задаются начальные и краевые условия. Решение этой системы уравнений в принципе приводит к значениям величин адсорбции в данный момент времени в данной точке слоя. Как правило, аналитическое решение удается получить только для простейших случаев, поэтому такая задача решается численно с помощью ЭВМ.

При экспериментальном исследовании динамики адсорбции через слой адсорбента пропускают газовый или жидкостной поток с заданными характеристиками и исследуют состав выходящего потока как функцию времени. Зависимость концентрации данного компонента за слоем от времени называется выходной кривой. Появление поглощаемого вещества за слоем сорбента называется проскоком, а время до проскока - временем защитного действия.

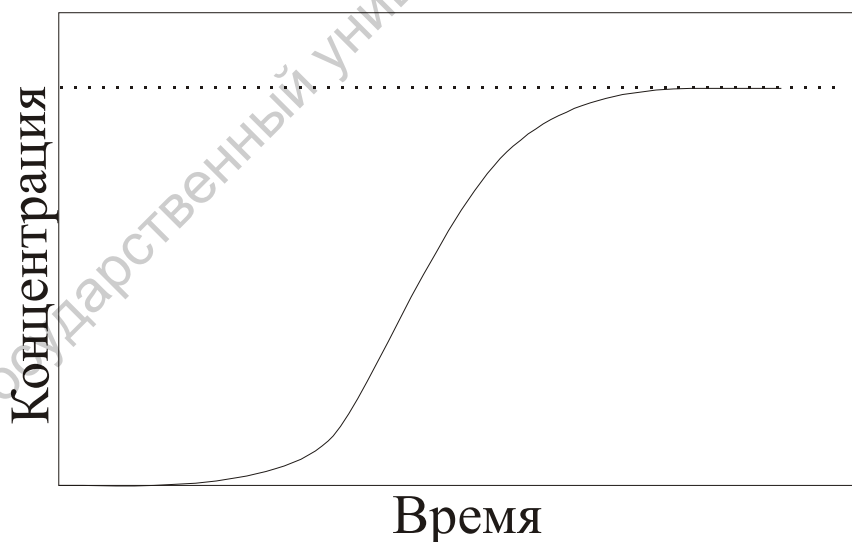


Рис 1.3. Схема выходной кривой сорбции в динамических условиях.

ГЛАВА 2. АДСОРБЕНТЫ

2.1. Основные характеристики адсорбентов

Каждое твердое тело, в принципе, является сорбентом. Однако для заметной адсорбции эти тела должны обладать развитой пористой структурой. Пористые тела широко распространены в природе (минералы, растительные организмы) и технике (адсорбенты, катализаторы, пенопласт, строительные материалы, фильтры, наполнители, пигменты и т.п.). Основными структурными характеристиками сорбентов являются удельная поверхность, размер пор, распределение пор по размерам, объем пор. Часто их объединяют термином «текстура пористого тела». Различают корпускулярные структуры, образующиеся путем сращивания отдельных частиц (зерен) разной формы и размера, и губчатые структуры, образованные не зернами, а сплошной сеткой твердой фазы, в которой поры представляют собой систему пустот и каналов. Типичный представитель корпускулярной структуры - силикагель, губчатой структуры - пористое стекло. Существуют смешанные структуры: либо частицы имеют губчатое строение, либо в полостях губчатых тел имеются скопления мелких частиц. Для большинства пористых тел характерна корпускулярная структура.

Пористость - доля объема пор в общем объеме тела. В широком смысле понятие пористости включает сведения о морфологии пористого тела. Согласно рекомендациям ИЮПАК, пористые тела классифицируют по преимущественному размеру пор на микропористые (поры до 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (свыше 50 нм); по однородности этих размеров - однородно- и разнороднопористые; по жесткости структуры - на жесткие и набухающие.

Удельная поверхность A - поверхность сорбента (m^2), отнесенная к единице массы или объема твердого тела. Для большинства сорбентов

изменяется в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен м²/г. Определяется чаще всего по десорбции инертных газов (азота или аргона) по теории БЭТ. В уравнении изотермы БЭТ величина a_m отождествляется не с числом дискретных адсорбционных центров, а с числом молекул адсорбата в первом слое при плотнейшей упаковке (т.е. с емкостью монослоя). Если известна средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в насыщенном монослое (S_m), то удельная поверхность находят по формуле:

$$A = N_A S_m n_m / m, \quad (2.1)$$

где N_A - число Авогадро, n_m - количество молей адсорбата в монослое, m - масса сорбента.

Суммарный объем пор $\sum V_{\text{пор}}$ определяется двумя методами:

1) по предельной адсорбции какого-либо вещества, полностью заполняющего все поры, в предположении, что плотность вещества в порах равна плотности нормальной жидкости;

2) по кажущейся ($\rho_{\text{каж}}$) и истинной ($\rho_{\text{ист}}$) плотностям пористого тела

$$\sum V_{\text{пор}} = \frac{1}{\rho_{\text{каж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ист}}} \quad (2.2)$$

Для определения $\rho_{\text{каж}}$ пикнометр с образцом заполняют несмачивающей жидкостью (ртуть), для определения $\rho_{\text{ист}}$ - смачивающей жидкостью. Пористость (E) находится из соотношения:

$$E = \frac{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \quad (2.3)$$

Средний размер пор d_{cp} (нм) определяют из соотношения объема пор V (см³/г) и площади их поверхности A (м²/г) на основе принятой модели пор. Для

цилиндрических капилляров $d_{cp} = 4 \cdot 10^3 \frac{V}{A}$; для щелевидных пор $d_{cp} = 2 \cdot 10^3 \frac{V}{A}$,

для пор между глобулами, имеющими форму горла, $d_{cp} = 2,8 \cdot 10^3 \frac{V}{A}$.

Распределение по размерам мезопор определяется методом *капиллярной конденсации*, мезо- и макропор—методом ртутной порометрии; распределение микропор находят по изотермам сорбции в области объемного заполнения микропор, до начала капиллярной конденсации в мезопорах.

В методе ртутной порометрии ртуть вдавливают в пористое тело. Поскольку ртуть не смачивает тела, по мере увеличения давления заполняются всё более мелкие поры. Кроме ртути могут быть использованы жидкости, смачивающие пористые тела. Такая жидкость заполняет поры самопроизвольно, и при определении размеров пор из них жидкость выдавливается. Давление возрастает по мере вытеснения жидкости из пор; обычно вытесняют жидкость из пор с помощью газа.

В мезопорах происходит конденсация пара на вогнутой поверхности адсорбционной пленки при тем меньшем давлении p , чем меньше радиус кривизны этой пленки. Согласно уравнению Кельвина

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sigma V_m, \quad (2.4)$$

где p_0 - давление насыщенного пара над плоской поверхностью, r_1 и r_2 - главные радиусы кривизны мениска конденсата, σ - поверхностное натяжение жидкого сорбата, V_m - его молярный объем.

Для расчетов распределения пор по размерам используют преимущественно десорбционную ветвь и модель цилиндрических пор. В результате получают интегральную кривую, дифференцирование которой дает сведения об интервале размеров пор в образце и их преимущественном размере (рис.2.1).

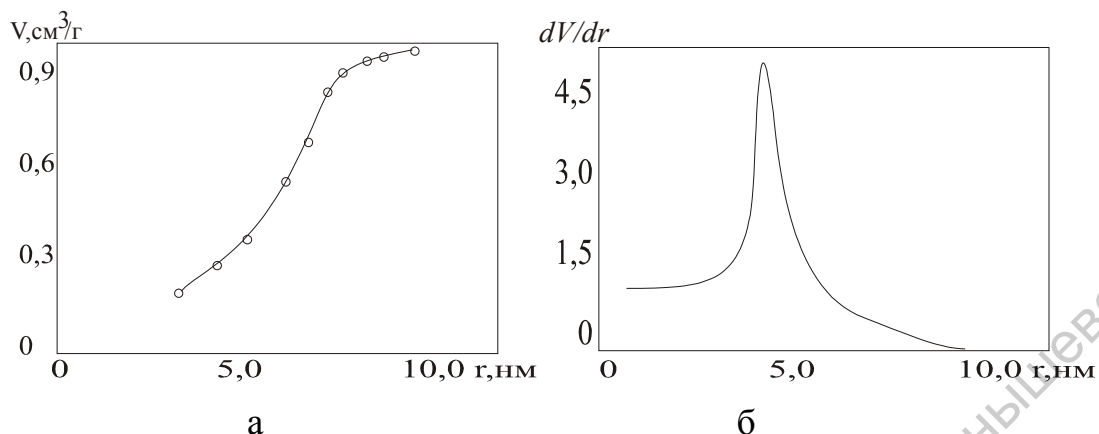


Рис.2.1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые зависимости объема пор от их радиуса r для силикагеля, полученные по капиллярной конденсации бензола.

Структурно-поверхностные характеристики в значительной степени определяют сорбционные свойства веществ, такие, как статическая обменная емкость (СОЕ) и динамическая обменная емкость (ДОЕ) - это количество адсорбата, поглощаемого единицей массы адсорбента в статических и динамических условиях соответственно.

Кроме структурно-поверхностных и адсорбционных характеристик большое технологическое значение имеют такие качества, как механическая прочность (истираемость, измельчаемость), инертность, дешевизна и доступность.

2.1. Классификация сорбентов

Как уже было сказано, любое твердое тело может быть сорбентом. Поэтому существует много способов их классификации по следующим признакам:

1. По структурно-поверхностным характеристикам: микро-, мезо-, макропористые, однородно- и разнороднопористые, кристаллические и аморфные и пр.(см. выше).

2. По происхождению: природные и синтетические, органические и неорганические.

3. По химическому и минеральному составу: активированные угли различных марок; силикагели; глинистые минералы (монтмориллонит, бентонит, клиноптилолит и пр.); цеолиты (природные и синтетические); дисперсные кремнеземы (диатомиты, трепелы, опоки); карбонатные минералы (доломит, кальцит, магнезит); сорбенты на основе гидроксидов железа и т.д.

4. По заряду поверхности: полярные и неполярные.

5. По характеру адсорбции: физические адсорбенты и хемосорбенты, ионообменники.

В рамках данной работы мы рассмотрим сорбенты и ионообменники (как природные, так и синтетические), которые наиболее часто используются в процессах очистки газовых и водных выбросов.

Активный (активированный) уголь - материал с развитой пористой структурой. На 87-97% (по массе) состоит из углерода, содержит также Н, О и вещества, введенные в активированный уголь при его получении. Зольность активированного угля может составлять 1-15% (иногда его обеззоливают до 0,1-0,2%).

Поры в активированном угле классифицируют по их линейным размерам d (полуширина – для щелевидной модели пор, радиус – для цилиндрической или сферической): $d < 0,6-0,7$ нм- микропоры; $0,6-0,7 < d < 1,5-1,6$ нм – супермикропоры; $1,5-1,6 < d < 100-200$ нм – мезопоры; $d > 100-200$ нм- макропоры.

Для адсорбции в микропорах (уд. объем 0,2-0,6 см³/г), соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, характерен главным образом механизм объемного заполнения. Аналогично происходит адсорбция также в супермикропорах (уд. объем 0,15-0,2 см³/г)- промежуточной области между микропорами и мезопорами. В этой области свойства микропор постепенно вырождаются, свойства мезопор проявляются.

Механизм адсорбции в мезопорах заключается в последовательном образовании адсорбционных слоев (полимолекулярная адсорбция), которое завершается заполнением пор по механизму капиллярной конденсации. У обычных активированных углей удельный объем мезопор составляет 0,02-0,10 см³/г, уд. поверхность - от 20 до 70 м²/г; однако у некоторых активированных углей (например, осветляющих) эти показатели могут достигать соответственно 0,7 см³/г и 200-450 м²/г.

Макропоры (уд. объем и поверхность соответственно 0,2-0,8 см³/г и 0,5-2,0 м²/г) служат транспортными каналами, подводящими молекулы поглощаемых веществ к адсорбционному пространству зерен (гранул) активированного угля.

В активированном угле часто существуют все разновидности пор, и дифференциальная кривая распределения их объема по размерам имеет 2-3 максимума. В зависимости от степени развития супермикропор различают активированный уголь с узким распределением (эти поры практически отсутствуют) и широким (существенно развиты).

Основное сырье для производства активированного угля - каменноугольный полукокс, углеродсодержащие растительные материалы (например, древесный уголь, торф, древесные опилки, скорлупа орехов, косточки плодов фруктовых деревьев). Продукты карбонизации этого сырья подвергают активации (в большинстве случаев парогазовой - в присутствии паров H₂O и CO₂, реже - химической, т.е. в присутствии солей металлов, напр. ZnCl₂, K₂S) при 850-950°С. Очень однородные по размерам пор тонкопористые

активированные угли получают разложением поливинилиденхлорида (сарановые угли).

Структура антрацитового и древесного угля почти одинакова. Структура и свойства древесного угля зависят от исходного материала – чем плотнее древесина, тем более мелкопористым получается сорбент. Сосновый уголь крупнопористый, механически непрочен и практически не применяется в адсорбционных процессах. Самые мелкопористые угли получают из скорлупы орехов и косточек плодов (скорлупа кокоса, косточки абрикоса и т.д.). Активацией можно добиться удельной поверхности до $1000\text{ м}^2/\text{г}$.

В настоящее время используются активированные угли следующих марок: БАУ – березовый активированный, газовый; КАД – каменноугольный активированный, дробленый; АР-3 – рекуперационный, для улавливания паров летучих растворителей из воздуха с последующей их десорбцией и конденсацией; АГ – антрацитовый гранулированный, газовый; СКТ – гранулированный торфяной, для поглощения различных газов.

Активированный уголь хорошо адсорбируют пары веществ со сравнительно высокими t -рами кипения (напр., бензол), хуже – летучие соединения (напр., NH_3). При относительных давлениях пара $p_p/p_{нас}$ менее 0,10-0,25 (p_p – равновесное давление адсорбируемого вещества, $p_{нас}$ – давление насыщенного пара) активированный уголь незначительно поглощает водяные пары. Однако при $(p_p/p_{нас}) > 0,3-0,4$ наблюдается заметная адсорбция, а в случае $(p_p/p_{нас}) \approx 1$ практически все микропоры заполнены водяными парами. Поэтому их наличие может осложнить поглощение целевого вещества.

Активированный уголь широко применяют как адсорбент для поглощения паров из газовых выбросов (например, для очистки воздуха от CS_2), улавливания паров летучих растворителей с целью их рекуперации, для очистки питьевой и сточных вод, в противогазах, в вакуумной технике, напр. для создания сорбционных насосов, в газоадсорбционной хроматографии, для

заполнения запахопоглотителей в холодильниках, очистки крови, поглощения вредных веществ из желудочно-кишечного тракта и др.

Силикагели – пористые, полярные, специфические адсорбенты. Их получают поликонденсацией ортокремниевой кислоты, образующейся при гидролизе ее хлорангидрида или при действии минеральных кислот на растворимые силикаты. Гель кремниевой кислоты – это по существу полимер следующего строения:

Эластичные куски гидрогеля промывают водой, сушат, дробят на куски и промывают. При сушке образуются твердые пористые тела глобулярной структуры, называемые ксерогелями. В зависимости от условий сушки и обработки получают силикагели с различными структурно-поверхностными характеристиками.

Наша промышленность выпускает несколько структурных типов его: КСК – крупный силикагель крупнопористый; МСК – мелкий силикагель крупнопористый; АСК – активированный силикагель крупнопористый; КСМ – крупный силикагель мелкопористый; ШСМ – шихта-силикагель мелкопористый; МСМ – мелкий силикагель мелкопористый; САМ – активированный силикагель мелкопористый.

Зерна высушенного силикагеля – это агрегаты шаровидных частиц полимера кремниевой кислоты – глобулы, а поры – просветы между отдельными глобулами. В зависимости от условий приготовления глобулы бывают разных размеров и по разному объединяются, образуя силикагель различной пористости.

Водород гидроксильной группы на поверхности силикагеля сильно протонизирован и имеет более кислотный характер, чем в гидроксильной группе метанола, фенола и воды. Вследствие этого силикагель способен вступать в реакции ионного обмена. Дегидратация поверхности силикагеля

резко снижает адсорбцию веществ, способных к специфическому взаимодействию с гидроксильными группами и слабо влияет на неспецифическую адсорбцию, обусловленную вандерваальсовым взаимодействием. Силикагель содержит 99,7% SiO_2 , и 0,3% оксидов Fe, Al, Ti, Na, Ca и др. Удельная поверхность промышленных силикагелей колеблется в пределах 100-1000 м²/г.

Силикагели применяются для разделения смесей воздуха, этана, этилена, пропана, пропилена, ацетилен и суммы бутиленов, а также для осушки несорбирующихся газов.

Алюмогель (активная окись алюминия) – частично гидратированная окись алюминия. Воды в ней 1-3%, А - 170-300 м²/г. Получают из чистой гидроокиси алюминия, которую активируют азотной кислотой, а затем нагревают при 450⁰С. При 500⁰С активная γ -окись превращается в неактивную α -модификацию. Активную окись алюминия выпускают сортов А-1, А-2. Это полярный специфический, но менее пористый сорбент, чем силикагель. Кроме того обладает меньшим поляризующим действием.

Цеолиты (молекулярные сита) – адсорбенты, селективное действие которых основано на размере пор: молекулы с поперечником меньше ширины поры удерживаются адсорбентом, превышающие ее не поглощаются им. Цеолитами первоначально называли природные алюмосиликаты, а их искусственные аналоги – пермутитами. Однако сейчас и искусственные и природные продукты называют цеолитами. Существует Na- и Ca- форма цеолитов. Формы NaA и CaA, NaX и CaX различаются размером пор и процентным содержанием SiO_2 . Марки некоторых выпускаемых промышленностью молекулярных сит приведены в табл. 2.1.

Табл.2.1

Характеристика молекулярных сит

Тип молекулярного сита	Формула	Размер пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г
NaA	$m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2$	0.4	800
CaA	$0.7\text{CaO} \cdot 0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	0.5	750-800
CaX	$0.66\text{CaO} \cdot 0.31\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.95\text{SiO}_2$	0.8	1030
NaX	$m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot r\text{SiO}_2$	0.9-1.0	1030

Коэффициенты m и n меняются от 0,84 до 1,00, p – от 1,83 до 2,12 и r – от 2,20 до 3,49.

Молекулярные сита – это однороднопористые кристаллы, состоящие из двуокиси кремния, окиси алюминия и окислов одно- или двухвалентного металла; природа последнего определяет радиус пор, и следовательно, сорбционные свойства цеолитов. Путем ионного обмена получают молекулярные сита с самыми различными размерами пор.

Дисперсные кремнеземы. Диатомит, трепел, опока и другие близкие к ним по минеральному и химическому составу породы образуют особую группу кремнеземистых пород, называемых дисперсными кремнеземами или опаловыми породами. Общим для этих пород является то, что они в значительной мере сложены опалом: органогенным, образующим скорлупки диатомей и спикулы кремневых губок, или зернистым (глобулярным), происхождение которого не связано с органическими остатками.

Входящие в состав этой группы породы можно разделить на:

- 1) породы, сложенные органическими остатками, и

2) породы без четко выраженной органогенной структуры.

К первым относятся диатомиты, сложенные скорлупками диатомовых водорослей и в меньшей мере обломками спикулей губок и остатками радиолярий, спонгилиты, сложенные обломками спикул кремниевых губок, и радиоляриты.

Трепелы (рыхлые породы) и опоки (плотные породы), относящиеся ко второму типу пород, сложены мельчайшими зернышками опала и халцедона и содержат иногда незначительное количество органических остатков.

По своему минеральному и химическому составу опоки близки к трепелам и отличаются от них только физическими свойствами - большей плотностью, сцементированностью и твердостью. Плотность опок составляет 2300...2350 кг/м³. Объемная масса в куске колеблется от 1040 до 1820 кг/м³. Твердость меняется от 3...4 до 5 по Моосу (обычно для темно-серых, почти черных).

Применение перечисленных пород основано, в основном, на их физических свойствах, и наличие катионообменных центров используется очень мало. Из наиболее важных свойств этой группы минералов следует указать:

- способность поглощать из раствора различные коллоидные вещества и удерживать при фильтрации механические примеси;

- высокая пористость при значительной термостойкости, позволяющая использовать опаловые породы в качестве теплоизоляционного материала;

- относительно небольшая твердость и способность легко измельчаться в тонкий порошок, обуславливающие возможность использования диатомитов в качестве полировального материала;

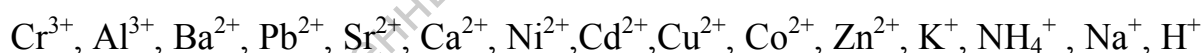
- химическая стойкость по отношению к кислотам и щелочам, позволяющая применять диатомиты и трепелы в агрессивных средах.

Адсорбционные и фильтрационные свойства опаловых пород используются в процессах очистки различных веществ (нефтепродуктов, масел, газов, соков, вина и др.)

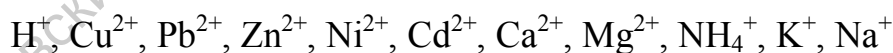
Ионообменные смолы (сетчатые полиэлектролиты, ионообменные сорбенты, ионообменные полимеры), синтетические органические иониты.

Твердые нерастворимые, ограниченно набухающие в растворах электролитов и органических растворителях полимеры, способные к ионному обмену в водных и водно-органических растворах. По структуре - сетчатые полимеры (называемые матрицей, каркасом), содержащие ионогенные группы; последние способны диссоциировать на фиксированные (полимерные) ионы и эквивалентное число подвижных ионов противоположного знака - противоионы.

Сильнокислые катиониты широко применяются при очистки жидких отходов ввиду их высокой селективности к многовалентным металлам. Для этой группы ионитов можно привести следующий ряд селективности:



Слабокислые катиониты применяются на очистных станциях в качестве заключительной стадии ионного обмена, а также для улавливания неионогенных ПАВ и извлечения цветных металлов. Для них можно привести следующий ряд селективности:



Характеристика отечественных ионитов (по ГОСТ 20298-74) при ведена в

Большинство ионитов выпускается и хранится во влажном состоянии или под слоем воды. Если перед загрузкой окажется, что ионит высох, его предварительно замачивают в 20 %-ном растворе хлорида натрия.

Перед очисткой на ионитах, вода подается на механический фильтр для очистки от грубодисперсных загрязнений, содержание которых в стоке

отрицательно сказывается на работе ионообменных фильтров. Профильтрованная вода подается на сильнокислотный катионит в H^+ - форме, где ионы водорода обмениваются на имеющиеся в воде катионы (металлы, аммоний, катионактивные ПАВ). В случае очистки цианосодержащих отходов на катионите происходит также разложение комплексных цианидов. Для более глубокой очистки жидких отходов применяется двухступенчатое катионирование на сильнокислотном катионите. После катионирования вода, содержащая преимущественно кислоты, подается на слабоосновный ионит, где происходит второй этап обессоливания, т.е. связывание анионов, прежде всего CrO_4^- из хромсодержащих стоков и CN^- из цианосодержащих. Кроме неорганических анионов слабоосновный ионит задерживает анионоактивные ПАВ, а также благодаря своей пористой структуре адсорбирует часть неионогенных ПАВ. В процессе очистки обменная способность ионитов постоянно снижается. При достижении полного замещения ионоактивных групп производится регенерация ионитов, в результате которой катионит переводится в H^+ -форму, анионит - в OH^- форму. Продуктами регенерации являются элюаты - растворы кислот и щелочей, содержащие извлекаемые из ионитов компоненты. Первые порции элюатов являются наиболее концентрированными по извлекаемым компонентам. В среднем их концентрация в 50 раз выше концентрации поступающих на очистку стоков.

Так как в процессе очистки иониты уплотняются, перед регенерацией их взрыхляют очищенной водой с интенсивностью 3-5 л/(с·м²). Регенерация катионитов производится 7...8% раствором соляной кислоты; анионитов - 4...5% раствором гидроксида натрия. Элюаты от регенерации направляются на нейтрализацию или обработку с целью утилизации из них ценных продуктов.

Табл.2.2

Основные показатели ионитов, применяемых для очистки жидких отходов гальванических цехов

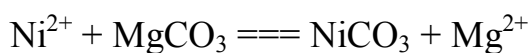
Группа ионитов	Ионогенная группа	Обменная способность, г-экв/к		Размер зерен, мм	Стойкость к воздействию внешней среды		Увеличение объема после ионного обмена, %	Скорость фильтрации, м/ч
		полная	полезная		по рН	по температуре, оС		
сильнокислые	-SO ₃ H ⁺	1,4-1,9	0,8-1,5	0,3-1,2	1-14	До 120	4-9	5-40
слабокислые	-COOH ⁺	3,5-4,5	1-3	0,3-1,5	4-14	До 100	До 60	10-50

Марка катионита	Фракционный состав набухшего катионита	Содержание рабочей фракции, %, не менее	Содержание влаги, %	Насыпная плотность товарного ионита, т/м ³	Полная объемная емкость, г-экв/м ³	Допускаемая температура воды при очистке, °С
КУ-2-8	0,315-1,250	93	40-60	0,72-0,8	1850	120
КУ-2-20	0,315-1,250	92	30-40	0,8	1300	-
КУ-23	0,315-1,250	95	50-70	0,72	1100	120
КБ-4	0,355-1,50	90	35-65	0,55-0,72	1200	150
КБ-4п-2	0,355-1,50	95	60-70	0,7-0,8	2500	150
КБ-4-10П	0,355-1,50	95	55-70	-	1800	-

Карбонатные минералы (доломит, кальцит и пр.)

В общем случае механизм сорбции доломитом ионов тяжелых металлов можно выразить следующей схемой:

Взаимодействие катионов металла (например никеля, Ni^{2+}) с карбонатом магния или кальция с образованием малорастворимых осадков:



Внедрение осажденных катионов в кристаллическую решетку доломита. Этому процессу способствует близость значений радиусов ионов Ni^{2+} и Mg^{2+} .

Большой обменной емкостью характеризуются образцы доломита, прокаленные при $650^{\circ}C$. При такой обработке достигается диссоциация доломита на индивидуальные аморфные карбонаты кальция и магния.

Применению доломита в процессах водоочистки способствует дешевизна и доступность этого минерала.

Как было сказано в первой главе, сточные воды, содержащие соединения шестивалентного хрома представляют серьезную опасность для окружающей среды. Для очистки таких стоков применяются преимущественно электрохимические методы. В НИИ Химии СГУ разработан сорбент на основе гидроксида железа(III), который с успехом заменяет дорогостоящую электрохимическую технологию. Сорбент получают из отработанных растворов травления печатных плат или стали.

Для регенерации отработанного сорбента его растворяют в кислоте и снова осаждают из этого раствора гидроксид железа(III).

Для извлечения простых или комплексных ионов тяжелых металлов из сточных вод можно использовать адсорбент, получаемый путем нагревания органического гумуса (предпочтительно смешанного с поливинилацетатом или желатином) при $200-250^{\circ}C$ в течение 1 ч в присутствии формальдегида или его производных (параформальдегида, гексаметилентетрамина и др.). В качестве

источника органического гумуса предлагается использовать продукт ферментативного разложения избыточного активного ила, образующегося в результате биохимической очистки сточных вод. Поливинилацетат или желатин от 1 до 50 масс.ч. на 100 масс.ч. гумуса являются связующими компонентами. Формальдегид или его производные используются в количестве 0,1-10 масс.ч. на 100 масс.ч. гумуса, причем наиболее предпочтительно применять их в виде водного раствора.

Удаление солей тяжелых металлов из сточных вод может быть осуществлено при смешении этих вод с порошкообразным неорганическим материалом и ПАВ с последующим обжигом полученной смеси при 1000-1300°C. В качестве порошкообразного неорганического материала может быть использована глина, тальк или каолин. В результате такой обработки образуется твердый продукт, не выделяющий тяжелых металлов при выщелачивании. Так, водный раствор, содержащий 100 мг/л хрома (VI), обрабатывают смесью, состоящей из 93-94 мас.% глины, 5 мас.% бентонита (в качестве связующего) и 1-2 мас.% ПАВ. После фильтрации и сушки при комнатной температуре твердый продукт покрывают глазурью и подвергают обжигу при 1230 °С в электропечи. Полученный материал не выделяет хрома при контакте с водой.

Калифорнийским технологическим институтом (США) запатентован магнитный сорбент для удаления ионов тяжелых металлов, а также анионов, таких как нитраты, фосфаты, бораты, фториды. Сорбент представляет собой гранулы магнетита, покрытые тонким слоем полисахарида, например хитозана. Хитозан является отходом переработки устриц, крабов, омаров, раков. Содержание железа в сорбенте 90 и более мас.%, размер полученных гранул от 100 до 1000 Ангстрем. Хитозан образует хелатные соединения с ионами тяжелых металлов и анионами при диспергировании сорбента в сточных водах и перемешивании в течение 1 ч. После этого сорбент может быть удален из сточных вод осаждением в магнитном поле

ГЛАВА 3. Методы проведения адсорбционных процессов

Существует множество приемов проведения адсорбционных процессов. Широко распространены циклические (периодические) установки с неподвижным слоем адсорбента, основной узел которых - один или несколько адсорберов, выполненных в виде полых колонн, заполняемых гранулированным адсорбентом. Газовый (или жидкостной) поток, содержащий адсорбируемые компоненты, пропускается через слой адсорбента до проскока. После этого адсорбент в адсорбере регенерируют, а поток направляют в другой адсорбер. Регенерация сорбента включает ряд стадий, из которых основная - десорбция, которую проводят нагреванием, сбросом давления в газовой фазе, вытеснением (например, острым водяным паром); в случае ионного обмена - обработкой раствором кислоты или щелочи. Так как времена адсорбции и регенерации не совпадают, подбирают такое число одновременно работающих адсорберов, чтобы в целом процесс шел непрерывно. На рис. 3.1 приведена схема очистки сточной воды от катионов металлов, работающей по данному принципу.

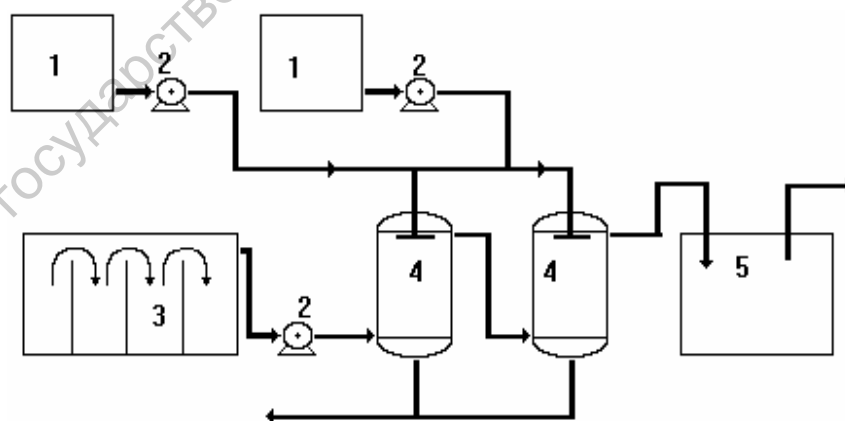


Рисунок 3.1. Схема локальной установки очистки воды от катионов металлов (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и др.): 1 - накопительные емкости, 2 - электронасосы, 3 - система отстойников, 4 - адсорберы, 5 - емкость с очищенной водой.

Более современной является технология замкнутого цикла по воде. На рис.

3.2. приведена схема установки очистки промывных вод гальванического производства от соединений шестивалентного хрома (разработка НПФ "Гальтек"). Все адсорберы снабжены запорной арматурой, позволяющей отключать каждый адсорбер по отдельности. Это позволяет регенерировать сорбент одного адсорбера, не останавливая очистку на другом. Оптимальным является включение адсорберов попарно, с наличием одного резервного адсорбера. Для подвода очищаемой воды на адсорберы имеется электронасос (2). Для очистки используется вода из ванны 3, а очищенная вода подается в промывную ванну 4. Таким образом реализуется замкнутый цикл водооборота и сточные воды, содержащие катионы шестивалентного хрома, не образуются.

При достижении расчетной динамической емкости сорбент может быть регенерирован обработкой его 15% раствором серной кислоты.

Потери обменной емкости при регенерации составляют 5-10%. После регенерации сорбент относится к IV классу токсичности. Срок службы сорбента без замены - не менее трех лет.

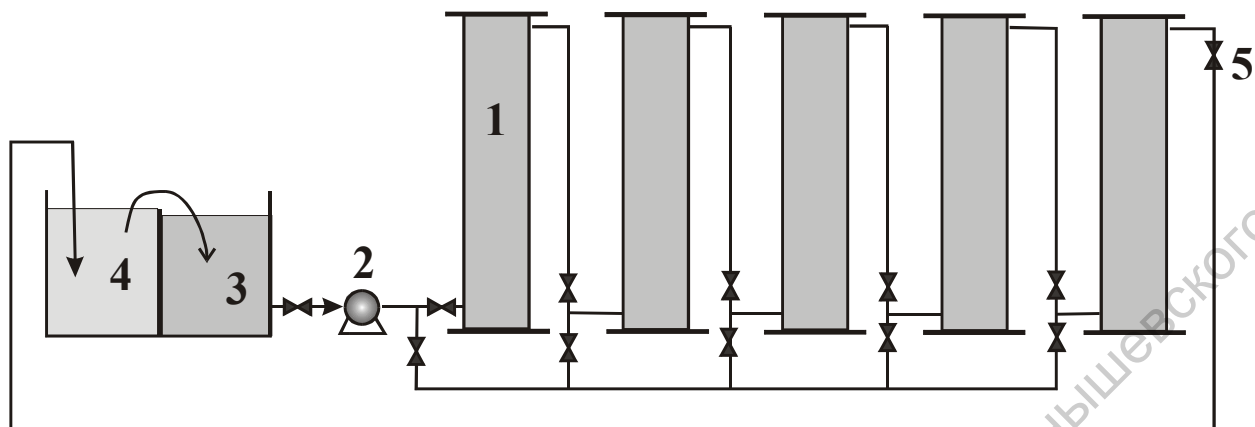


Рис. 3.2. Схема локальной очистки от катионов хрома (VI).

В установках с движущимся слоем адсорбента (гиперсорберы) адсорбент под действием силы тяжести медленно опускается, выводится из нижней части адсорбера и попадает в так называемый эрлифт, представляющий собой вертикальную трубу, параллельную адсорбционной колонне. По этой трубе снизу вверх движется поток воздуха, который поднимает зерна сорбента в верхнюю часть колонны. Перерабатываемый газовый поток поступает в среднюю часть колонны и движется вверх противотоком к адсорбенту. В верхней части колонны непрерывно происходит адсорбция, в нижней - регенерация сорбента. В качестве примера установок с движущимся слоем сорбента можно привести аппараты для извлечения оксидов серы по методу "Bergbau Forschung".

Процесс "Bergbau Forschung" разработан в Германии, осуществляется без охлаждения газа при температуре 100 - 150°C. Метод "Bergbau Forschung" (Бергбау Форшунг) основан на связывании диоксида серы активированным коксом, и его окислении до триоксида серы кислородом, который, взаимодействуя с водяным паром, связывается в серную кислоту. Содержащий серную кислоту активированный кокс проходит регенерацию для повторного использования. Для этого процесса разработано два варианта стадии регенерации. Регенерация может осуществляться промывкой кокса водой (рис.

3.3), при этом получается разбавленная серная кислота. Насыщенный серной кислотой уголь опускается к промывочной трубе, где обрабатывается водой. Далее уголь поступает на транспортер и потоком воды подается к верхней части реактора. Регенерированный уголь отделяется на сите от воды и подается в адсорбер (без предварительной сушки). Температура газообразных продуктов сгорания на выходе из реактора снижается на 10 - 15°C. Несмотря на регенерацию путем промывки водой, этот метод очистки можно считать сухим.

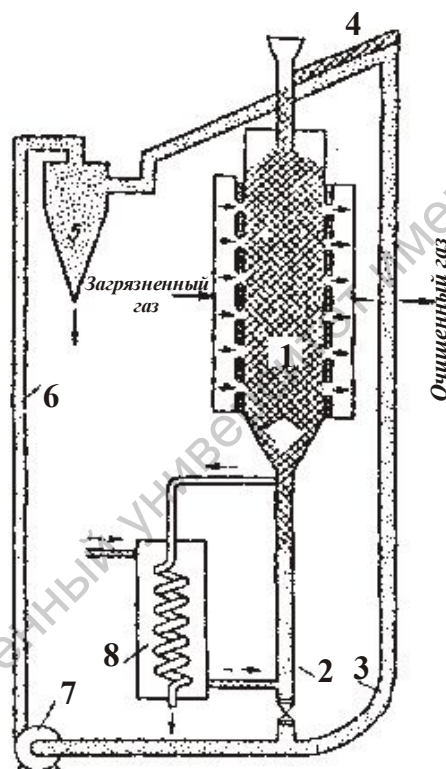


Рис.3.3. Схема установки для очистки газа от серы методом Бергбау-Форшунг с мокрой регенерацией: 1 - адсорбер, 2 - промывочная труба, 3 - трубопровод для подачи кокса, 4 - разделитель, 5 - циклон, 6 - гидравлический транспортер, 7 - помпа, 8 - холодильник для кислот.

Иначе проходит очистка газа от SO_2 с термической регенерацией (рис. 3.4). Она начинается в подвижном слое реактора при подаче газа в поперечном направлении к подаваемому сверху адсорбенту. Насыщенный серной кислотой адсорбент непрерывно поступает на регенерацию, где контактирует с горячим

песком, десорбируя SO_2 . Адсорбент, отделенный на сите от песка и охлажденный, направляется в адсорбер. Нагретый раскаленным воздухом песок пневматически подается в регенератор.

Получаемая серная кислота путем взаимодействия с углеродом при температуре выше 350°C разлагается с образованием диоксида серы, воды и диоксида углерода. Потребление углерода приводит к увеличению пористости адсорбента, используемого для улавливания диоксида серы. Оптимальным является содержание SO_2 в очищаемом газе 12 г/м^3 . Продуктами утилизации могут быть: элементарная сера, серная кислота, жидкий диоксид серы.

К недостаткам рассмотренных двух процессов можно отнести высокую стоимость кокса. наличие зон с высокой температурой и малый опыт эксплуатации.

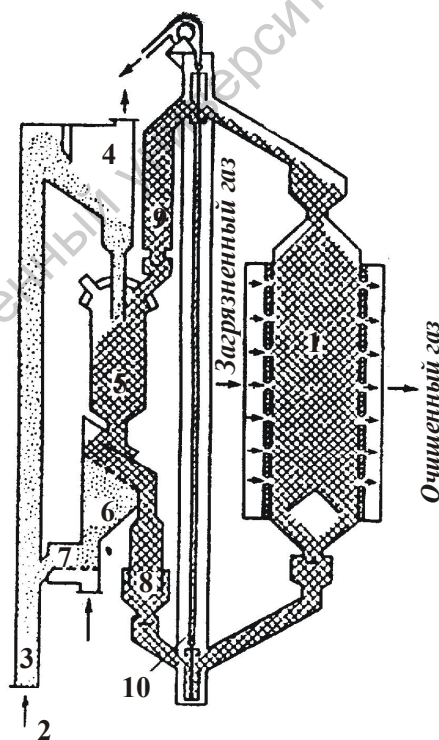


Рис. 3.4.Схема установки для очистки газа от серы методом Бергбау-Форшунг с термической регенерацией: 1- абсорбер, 2 - запальник, 3 - устройство для подачи песка, 4 - камера осаждения, 5 - десорбер, 6 - разделитель, 7 - емкость для шлама, 8 - охладитель кокса, 9 - отборник, 10 - транспортер.

В установках с псевдооживленным (кипящим) слоем адсорбента газовый или жидкостной поток, поступающий в адсорбер снизу, приводит адсорбент во взвешенное состояние. При этом резко увеличивается эффективность массообмена между адсорбентом и адсорбтивом и сокращается длительность адсорбции и десорбции, однако на коэффициент массопереноса оказывает вредное влияние продольное перемешивание зерен адсорбента.

Попытки уменьшить это влияние привели к созданию аппаратов большой высоты, в которых слой разделен на несколько частей провальными решетками, у отверстия которых создается дополнительное сопротивление восходящему потоку псевдооживляющей жидкости. Аппараты такой конструкции (рис. 3.5) нашли промышленное применение при доочистке биологически очищенных сточных вод с целью получения технической воды заданного качества. Устройство таких провальных решеток - "тарелок" позволило несколько уменьшить интенсивность перемешивания зерен адсорбента в слое, но не смогло устранить его полностью.

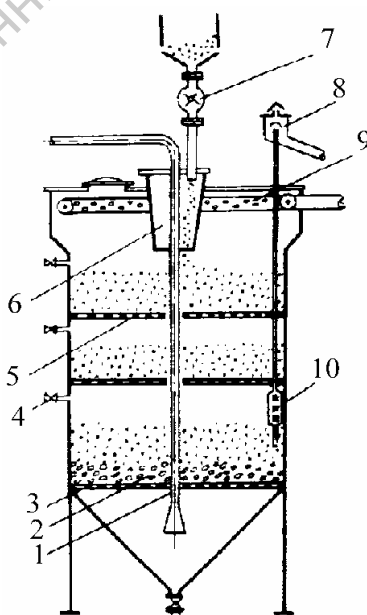


Рис. 3.5. Схема адсорбционного аппарата с провальными тарелками:

1 - центральная подающая труба, 2 - гравийные слои, 3 - подвижные секционирующие пластины, 4 - пробоотборники, 5 - провальные тарелки, 6 - загрузочная воронка, 7 - шлюзовой питатель для подачи активного антрацита в адсорбер, 8 - воздухоотделитель, 9 - дренажное устройство для сбора очищенной воды, 10 – эрлифт

Значительно более совершенны многокамерные аппараты, в которых псевдооживленный слой адсорбента разделен беспровальными тарелками, пропускающими поток жидкости, но не зерна адсорбента, и поэтому ограничивающими продольное перемешивание только пределами одной камеры. Принципиальная схема такого аппарата приведена на рис. 3.6. Поток жидкости подается через коллектор 9 в нижнюю часть аппарата и проходит снизу вверх все камеры с активным углем, переводя его слой в псевдооживленное состояние. За время перемещения потока через слой осуществляется адсорбция растворенных веществ, и очищенная жидкость через сборный лоток отводится из верхней части аппарата. Свежий активный уголь из бункера 4 поступает на верхнюю секционирующую тарелку 1, окна 2 которой закрыты перфорированными пластинами 3. После отработки сорбента в пределах верхней контактной зоны его передают в расположенную под ней зону с помощью привода 7 и тяги 6, которые перемещают подвижные перфорированные пластины 3 и открывают таким образом переточные окна 2 верхней тарелки 1. Через эти окна активный уголь перетекает в следующую зону равномерно во все сечение адсорбера. Отработанный адсорбент из нижней камеры отводят с помощью эрлифта.

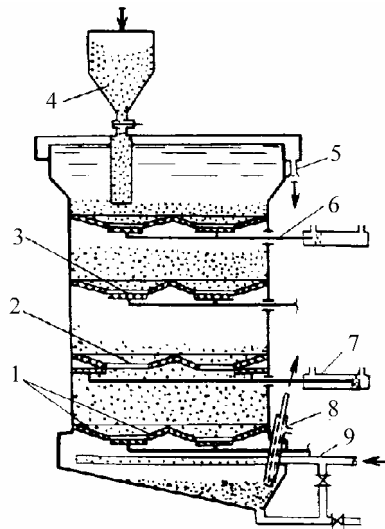


Рис. 3.6. Схема адсорбционного аппарата с подвижными секционирующими тарелками: 1 - неподвижные секционирующие тарелки; 2 - окна; 3 - подвижные секционирующие пластины, 4 - бункер с активным углем, 5 - патрубок для отвода очищенной воды, 6 - тяга; 7 - привод; 8 - эрлифт; 9 - коллектор подачи сточной воды.

Установки с псевдокипящим слоем адсорбента имеют высокую производительность, однако их широкому применению препятствуют высокие требования, предъявляемые к механической прочности сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров.- М.:Ин.лит., 1948.- с.
2. Де Бур И. Х. Динамический характер адсорбции.- М.-Л.: Издательство ИЛ, 1962.- 282с.
3. Адсорбция и пористость.: М.: Наука, 1976.- 358 с.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость.- М.: Мир, 1984- 306 с.
5. Адсорбция органических веществ из воды / А.М.Когановский, Н.А.Клименко, Т.М.Левченко, И.Г.Рода. - Л.:Химия, 1990.-256с.
6. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники, 2 изд. М.: 1984.
7. Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / СО РАН. ГПНТБ Ин-т катализа им. К.Г.Борескова; Отв. ред. В.Н.Пармон - Новосибирск, 1996. - 156с.