

6.6. Сорбция

Сорбция

Процесс поглощения вещества из окружающей среды твёрдым телом или жидкостью.

Поглощающее тело называется *сорбентом*, а поглощаемое вещество – *сорбатом*.

Различают два основных вида сорбции:

абсорбция – поглощение вещества всей массой сорбента;

адсорбция - поглощение вещества поверхностным слоем сорбента.

Если сорбция сопровождается химическим взаимодействием сорбента с сорбатом, то её называют *хемосорбцией*.

Сорбция является одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от растворенных органических веществ.

Сорбционная очистка может применяться самостоятельно и совместно с другими методами обработки воды на стадиях предварительной и глубокой очистки.

Преимущества сорбции

- возможность адсорбции веществ из многокомпонентных смесей;
- высокая эффективность очистки низкоконцентрированных сточных вод.

Сорбционные методы эффективны для извлечения из сточных вод ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией и использованием очищенных сточных вод в системах оборотного водообеспечения.

Адсорбция растворенных веществ является результатом перехода молекулы растворенного вещества из раствора на поверхность сорбента под действием силового поля поверхности. При этом можно выделить два вида межмолекулярного взаимодействия:

- молекул растворенного вещества с молекулами или атомами поверхности сорбента;
- молекул растворенного вещества с молекулами воды в растворе (гидротация).

Разность сил этих двух межмолекулярных взаимодействий определяет силу, с которой извлеченное из раствора вещество удерживается на поверхности сорбента. Чем больше энергия гидротации молекул сорбата, тем большее противодействие испытывают эти молекулы при переходе на поверхность сорбента и, соответственно, тем слабее адсорбируется это вещество из раствора.

Сорбционная очистка сточных вод наиболее рациональна, если в них содержатся преимущественно ароматические соединения, неэлектролиты или слабые электролиты, красители, непредельные соединения или гидрофобные алифатические соединения. При содержании в сточных водах только неорганических соединений, а также низших одноатомных спиртов, этот метод неприменим.

В качестве сорбентов используют различные искусственные и природные пористые материалы: золу, коксовую мелочь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины и др. Эффективными сорбентами являются активированные угли различных марок. Адсорбционные свойства того или иного сорбента зависят в основном от структуры пор, их величины и распределения по размерам.

В зависимости от преобладающего размера пор сорбенты подразделяются на мелко- и крупнопористые и смешанного типа.

Поры по размеру делят на три вида:

- макропоры (0,1-2,0 мкм);
- поры переходного размера (0,004-0,1 мкм);
- микропоры (менее 0,004 мкм).

Макропоры и переходные поры в основном играют роль транспортирующих каналов, адсорбционная способность сорбента определяется главным образом микропористой структурой.

Растворенные органические вещества, имеющие размеры частиц менее 0,001 мкм, заполняют объём микропор сорбента, полная ёмкость которых соответствует поглощающей способности сорбента.

Важной величиной, характеризующей сорбент является его активность, которая представляет собой количество поглощаемого вещества на единицу объёма или массы сорбента ($\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{кг}/\text{кг}$).

Процесс сорбции может осуществляться в различных условиях. При этом выделяют два типа условий:

- статические условия (частица жидкости не перемещается относительно частицы сорбента, т.е. движется вместе с последней);
- динамические условия (частица жидкости перемещается относительно сорбента).

В соответствии с этим различают статическую и динамическую активности.

Статическая активность сорбента - это максимальное количество вещества, поглощенного единицей объёма или массы сорбента к моменту достижения равновесия при постоянной температуре и начальной концентрации вещества.

Динамическая активность сорбента – максимальное количество вещества, поглощенного единицей объёма или массы сорбента до момента появления сорбируемого вещества в фильтрате при пропуске сточной воды через слой сорбента.

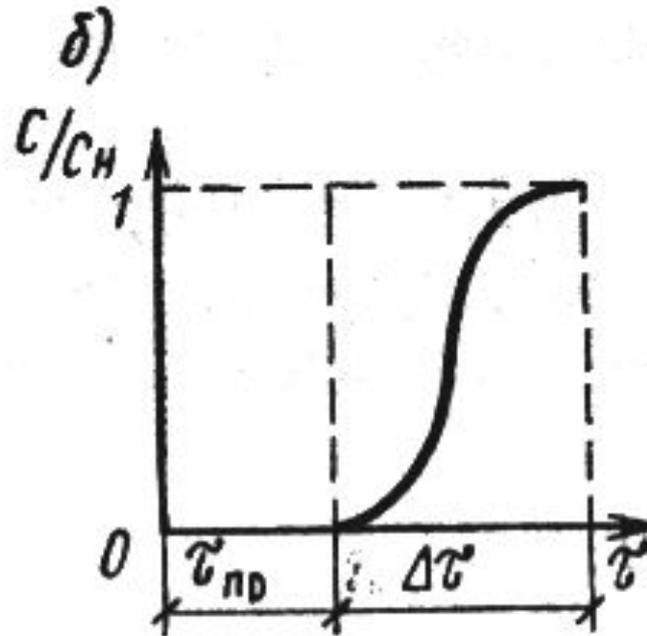
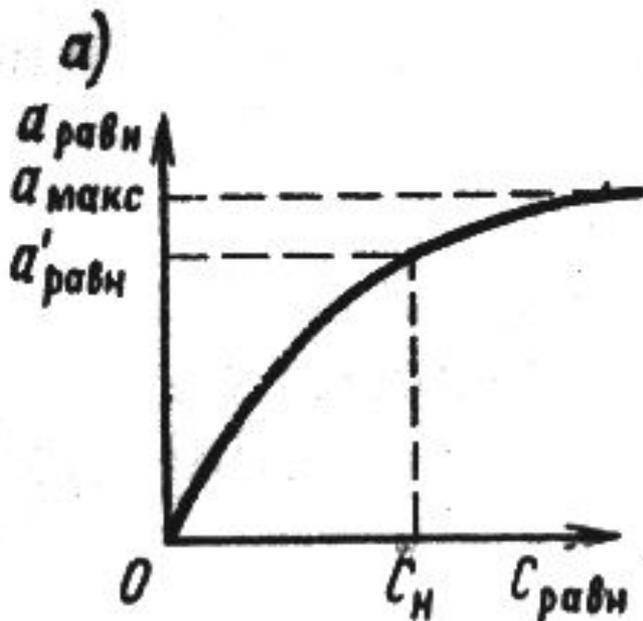
Динамическая активность обычно составляет 45÷90% статической.

Соотношение между количеством адсорбированного вещества и количеством вещества, оставшегося в растворе, находится в соответствии с законом распределения, который определяет момент наступления равновесия между этими количествами вещества.

Сорбция является обратимым процессом, т.е. адсорбированное вещество может переходить с сорбента обратно в раствор. При прочих равных условиях скорости протекания сорбции и обратного процесса (десорбции) пропорциональны концентрации вещества в растворе и на поверхности сорбента. Поэтому в начальный момент (концентрация сорбата в растворе максимальна) скорость сорбции будет максимальной. С течением времени по мере увеличения количества вещества на сорбенте увеличивается скорость процесса десорбции.

Когда скорости прямого и обратного процессов сравняются, концентрация вещества в растворе станет постоянной. Эту концентрацию вещества называют равновесной. Если после достижения сорбционного равновесия повысить концентрацию извлекаемого вещества, то сорбент может принять еще некоторое количество этого вещества. Однако нарушаемое таким образом равновесие будет восстанавливаться лишь до полного исчерпания сорбционной ёмкости (способности) данного сорбента; после чего повышение концентрации вещества в растворе не будет менять величины адсорбции.

Изотерма сорбции



а – сорбция в статических условиях; б – сорбция в динамических условиях;
 $a_{\text{макс}}$ – максимальная ёмкость сорбента; $a_{\text{равн}}$ – предельная насыщенность сорбента, соответствующая концентрации вещества; $C_{\text{н}}$ – начальная концентрация сорбируемого вещества в сточной воде; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация; $\Delta\tau$ – время, в течение которого концентрация вещества в фильтрате изменяется от концентрации сорбата при допустимом проскоке до $C_{\text{н}}$; τ – время проскока.

Сооружения сорбционной очистки

Сорбция в динамических условиях

Сорбционные фильтры

Классификация сорбционных фильтров

- с неподвижным слоем сорбента (насыпные и намывные);
- с подвижным слоем сорбента (с псевдооживленным слоем сорбента).

Фильтры относятся к аппаратам периодического действия.

Применяются при малых расходах сточных вод.

Фильтры с неподвижным слоем сорбента выполняются напорными или безнапорными, с нисходящим или восходящим потоком воды, одно- или двухнаправленными. Их применяют при концентрации взвешенных веществ не более 8 мг/л.

Фильтры с псевдооживленным слоем сорбента могут быть напорными или безнапорными, с восходящим потоком воды, однонаправленными. Их применяют при концентрациях взвешенных веществ более 8 мг/л (не более 1 г/л при гидравлической крупности частиц не более 0,3 мм/с), а также когда равновесие устанавливается медленно.

Фильтры являются наиболее простыми сооружениями. Они представляет собой колонны с неподвижным или подвижным слоем сорбента, через который фильтруется сточная вода. Скорость фильтрования зависит от концентрации загрязняющих веществ в воде и составляет $1 \div 12$ м/ч, крупность зерен сорбента – $0,8 \div 5,0$ мм. Для насыпных фильтров наиболее рациональное направление фильтрования – снизу вверх. Это связано с тем, что в данном случае происходит равномерное заполнение всего сечения фильтра и относительно легко вытесняется воздух или другие газы, попадающие в слой сорбента вместе со сточной водой.

В аппарате слой зерен сорбента укладывают на решетку. Обычно используют решетки с отверстиями диаметром $5 \div 10$ мм и шагом $10 \div 20$ мм. На них укладывают поддерживающий слой мелкого щебня и крупного гравия высотой $400 \div 500$ мм, предохраняющий зерна сорбента от проваливания в подрешеточное пространство и обеспечивающий равномерное распределение потока жидкости по всему сечению. Сверху слой сорбента для предотвращения выноса закрывают сначала слоем гравия, затем слоем щебня и покрывают решеткой.

Обычно сорбционная установка представляет собой несколько параллельно работающих секций, состоящих из 3÷5 последовательно расположенных фильтров. При достижении предельного насыщения головной фильтр отключается на регенерацию, а обрабатываемая вода подаётся на следующий фильтр. После регенерации головной фильтр включается в схему очистки уже в качестве последней ступени.

Основы расчета

Продолжительность защитного действия

$$t_{з.д.} = k_{з.д.} H - \tau$$

$k_{з.д.}$ - коэффициент защитного действия, определяемый экспериментально; H – высота слоя сорбента, м; τ - потеря времени защитного действия.

Коэффициент защитного действия

$$k_{з.д.} = \frac{a_{равн}}{VC_H}$$

$a_{равн}$ – предельная насыщенность сорбента, устанавливаемая по изотерме сорбции, кг/кг; V – скорость фильтрования, м/ч; C_H – начальная концентрация сорбируемого вещества в сточной воде, кг/м³.

Потеря времени защитного действия

$$\tau = \varepsilon \Delta \tau$$

ε – пористость сорбента (доли единицы); $\Delta \tau$ - время, в течение которого концентрация вещества в фильтрате изменяется от концентрации сорбата при допустимом проскоке $C_{д.п.}$ до C_n

Количество вещества, задерживаемого фильтром

$$V' = (H - h)F a_d$$

h – эмпирическая константа; F – площадь фильтра, м²; a_d – динамическая активность сорбента, кг/м³.

Площадь фильтра

$$F = \frac{Q}{V}$$

Q – среднечасовой расход сточных вод, м³/ч.

Число последовательно работающих фильтров определяется из условия

$$N = \frac{H_{\text{общ}}}{H}$$

$H_{\text{общ}}$ – общая высота сорбционного слоя, м

$$H_{\text{общ}} = \frac{(C_H - C_K)Qt}{F\rho} \left(\frac{1}{Ka_{\text{max}}} + \frac{1}{a_{\text{min}}} \right) + H_p$$

C_H и C_K - концентрации сорбируемого вещества в сточной воде до и после очистки, г/м³; t - период работы адсорбера, ч; ρ - насыпная плотность сорбента, г/м³;

$K=0,6\div 0,8$ - коэффициент сорбции; a_{max} и a_{min} - максимальная и минимальная ёмкости сорбента (определяются экспериментально), г/м³; H_p - высота резервного слоя сорбента, г/м³.

Потери напора в слое сорбента при крупности частиц 0,8-05 мм принимают не более 0,5 м на 1 м слоя загрузки.

Отработавший сорбент выгружают из адсорбера насосом, гидроэлеватором, эрлифтом и шнеком при относительном расширении загрузки 20-25%, создаваемом потоком воды со скоростью 40-45 м/ч. в напорных адсорберах допускается выгрузка сорбента под давлением не менее 0,3 МПа.

Металлические конструкции, трубопроводы, арматура и ёмкости, соприкасающиеся с влажным сорбентом, должны быть защищены от коррозии.

Сорбция в статических условиях

Процесс сорбции в статических условиях осуществляется путем интенсивного перемешивания обрабатываемой сточной воды с сорбентов в течение определенного времени и последующего отделения сорбента от воды отстаиванием, фильтрованием и т.д. В случае последовательного введения новых порций сорбента в очищаемую воду можно очистить её от загрязняющих веществ до любой концентрации.

Балансовое уравнение

$$m a + Q C_{\text{равн}} = Q C_{\text{н}}$$

m - количество сорбента, кг; Q - количество обрабатываемых сточных вод, м³

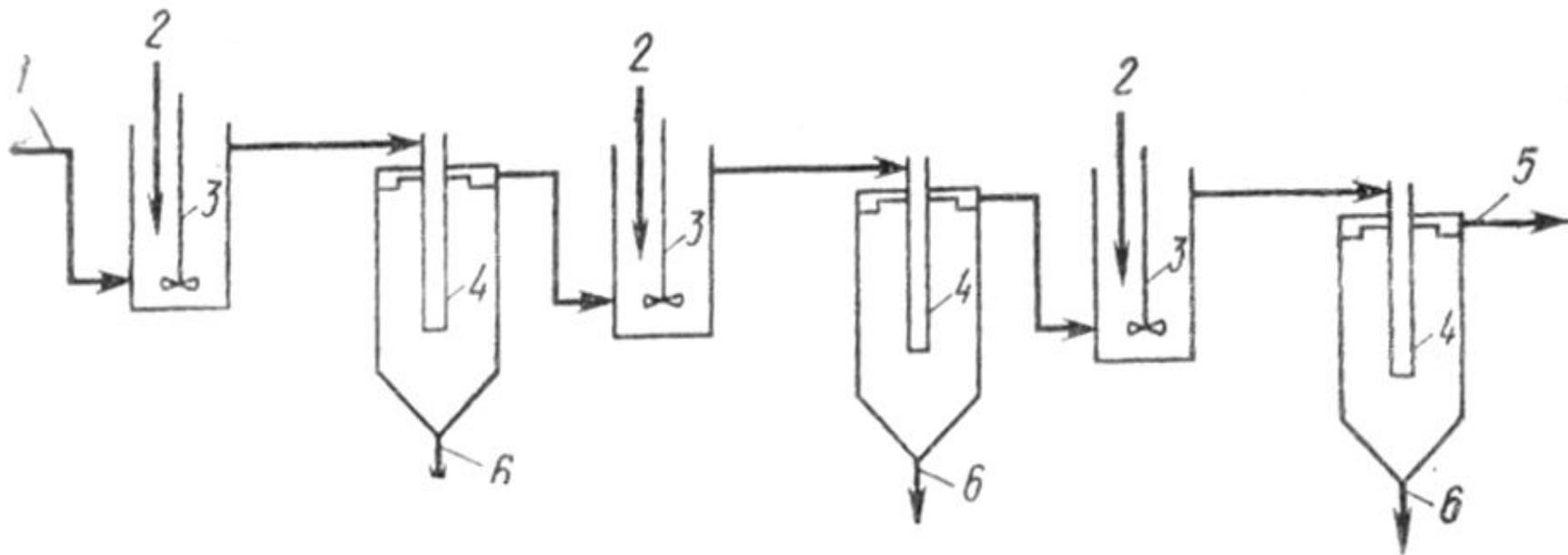
Количество сорбента

$$m = \frac{Q (C_{\text{н}} - C_{\text{равн}})}{K_{\text{адс}} C_{\text{равн}}}$$

Концентрация сорбата в сточной воде при одноступенчатой схеме сорбции

$$C_{1\text{к}} = \frac{Q C_{\text{н}}}{Q + K_{\text{адс}} m}$$

Сорбционная установка с последовательным введением сорбента



1, 2 – трубопроводы для подачи сточной воды и сорбента; 3 – резервуар с перемешивающим устройством; 4 – отстойники для отделения отработанного сорбента от сточной воды; 5 – трубопровод для выпуска обработанной сточной воды; 6 – то же, для отработанного сорбента.

Концентрация сорбата в сточной воде при n -ступенчатой схеме сорбции

$$C_{nk} = \left(\frac{Q}{Q + K_{адс} m_n} \right)^n C_H$$

C_{nk} - концентрация сорбата после очистки на n -й ступени; n - число ступеней

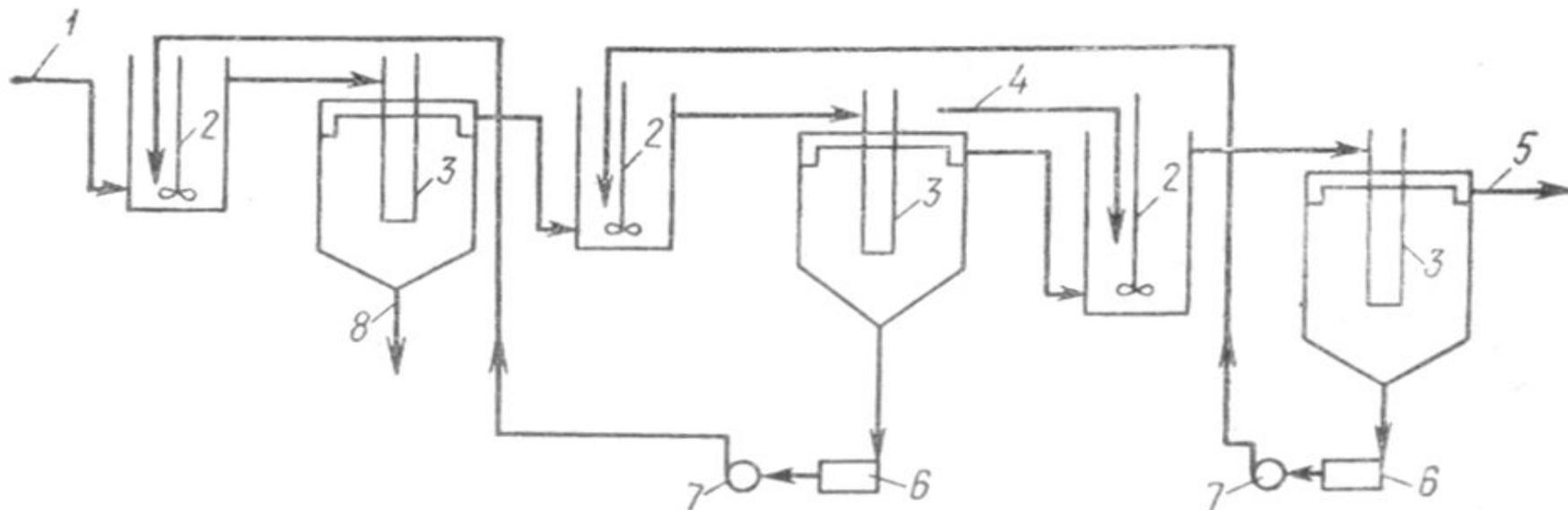
Доза сорбента, вводимого в каждую ступень

$$m_n = \frac{\left(\sqrt[n]{C_H / C_{nk}} - 1 \right) Q}{K_{адс}}$$

Общее количество сорбента

$$m = n m_n$$

Сорбционная установка с противоточным введением сорбента



- 1 - трубопровод для подачи сточной воды; 2 - резервуар с переливающим устройством; 3 - отстойники для отделения отработанного сорбента от сточной воды; 4 - трубопровод для подачи сорбента; 5 - трубопровод для выпуска отработанной сточной воды; 6 - резервуар для сбора сорбента; 7 - трубопровод для выпуска отработанного

Концентрация сорбата в сточной воде при n-ступенчатой схеме сорбции

$$C_{nk} = \frac{K_{адс} m/Q - 1}{(K_{адс} m/Q)^{n+1} - 1} C_H$$

Расход сорбента

$$\alpha m^{n+1} - \beta m - \gamma = 0$$

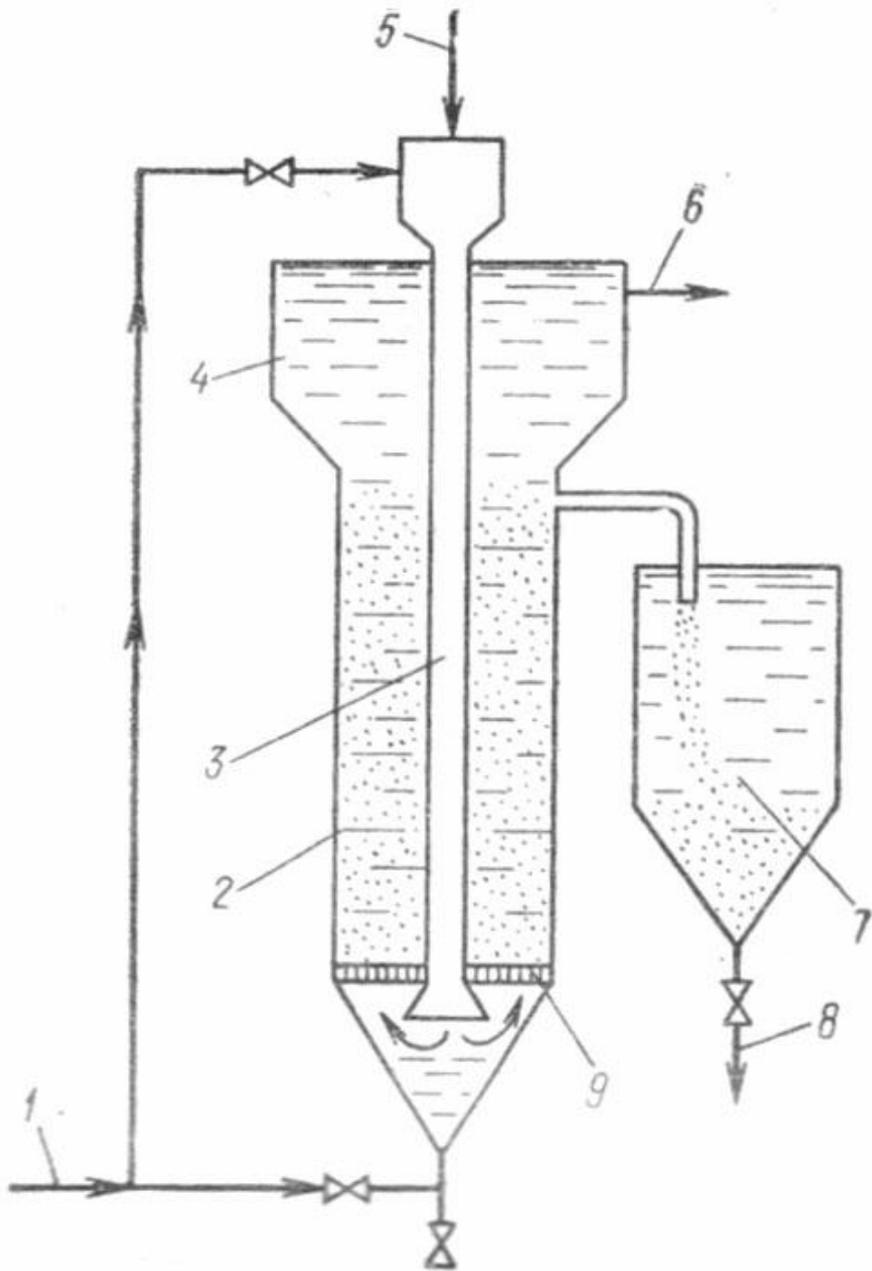
$$\alpha = (K_{адс}/Q)^{n+1};$$

$$\beta = K_{адс} C_H / (Q C_{nk});$$

$$\gamma = C_H / C_{nk} - 1$$

Сорбционные аппараты непрерывного действия

Цилиндрический одноярусный адсорбер



- 1 - трубопровод подачи сточной воды; 2 - цилиндрическая колонна; 3 - центральная труба с диффузором; 4 - царга; 5 - трубопровод подачи сорбента;
- 6 - трубопровод отвода сточной воды; 7 - сгуститель сорбента; 8 - трубопровод выпуска отработанного сорбента; 9 - распределительная решетка

Регенерация сорбента

Сорбционную очистку подразделяют на два типа: регенеративную (извлеченные вещества утилизируют) и деструктивную (извлеченные вещества уничтожают). В зависимости от назначения сорбционной очистки применяют те или иные методы регенерации или уничтожения сорбента.

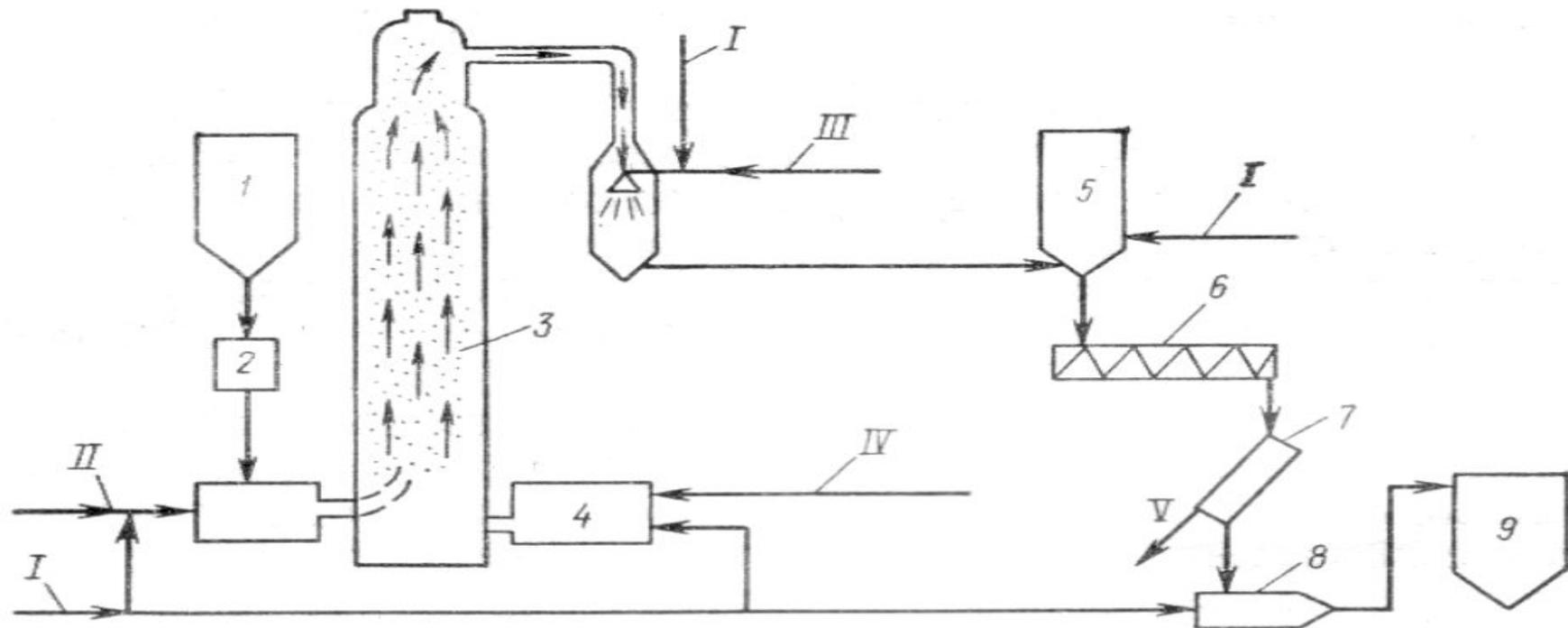
Для извлечения сорбированных веществ могут быть применены экстрагирование органическим растворителем, изменение степени диссоциации слабого электролита в равновесном растворе, отгонка адсорбированного вещества током инертного газообразного теплоносителя. В отдельных случаях применяют химические превращения сорбированных веществ с последующей десорбцией.

Легколетучие органические вещества (бензол, нитробензол, толуол, этиловый спирт) десорбируются воздухом, инертными газами, перегретым паром. При этом температура воздуха должна быть 120-140⁰С, перегретого пара – 200-300⁰С, а дымовых или инертных газов – 300-500⁰С. Расход пара на отгонку легколетучих веществ из активированного угля составляет 3-12 кг на 1 кг сорбированного вещества. В качестве десорбентов могут использоваться низкокипящие, легко перегоняющиеся с водяным паром органические растворители: бензол, бутилацетат, дихлорэтан, толуол и др. Процесс десорбции осуществляется при нагревании или охлаждении, затем растворитель отгоняется из сорбента водяным паром или другим теплоносителем.

При деструктивной очистке обычно применяют термические или окислительные методы. При применении термического метода следует учитывать потери сорбента (для активированного угля они составляют 5-10%).

При проектировании сорбционных установок необходимо также учитывать затраты на эксплуатацию, основная доля которых приходится на затраты на сорбент (для активированных углей они составляют 30-35% от стоимости очистки воды на этих сооружениях).

Установка термической регенерации высокодисперсного активированного угля



I–IV – трубопроводы подачи воздуха, пара, воды и природного газа; V – трубопровод выпуска отходов; 1 - сборник отработанного угля; 2 - дозатор; 3 - регенератор; 4 - камера сгорания; 5 - сепаратор; 6 - шнек; 7 - фильтр; 8 - пневматический транспортер; 9 - сборник регенерированного угля