

Технології очищення води (короткий конспект лекцій)

Частина 2.



УДК 628.1

Рекомендовано до друку Вченою радою факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника» (протокол № 8 від 23 березня 2023 року)

Рецензенти:

Миронюк Іван Федорович, завідувач кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, доктор хімічних наук, професор

Шийчук Олександр Васильович, професор кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, доктор хімічних наук, професор

Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р. Технології очищення води: [Електронний ресурс] / *Назарій Володимирович Данилюк, Тетяна Романівна Татарчук. Технології очищення води: Конспект лекцій. Частина 2.* / Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023. – 91 с.

Навчальний посібник містить короткий конспект лекцій з курсу «Технології очищення води». Посібник містить наступні розділи: коагуляція та адсорбція. В посібнику розглянуто основні уявлення про механізми і вплив водної основи на процес коагуляції. Детально описано критерії відбору ефективних коагулянтів для реалізації процесу в промисловому масштабі з урахуванням всіх факторів процесу. Перераховано типи коагулянтів та наведено відповідні механізми коагуляції. Другий розділ присвячено теоретичним основам процесу адсорбції (взаємодії адсорбенту і адсорбату, ізотерми адсорбції і кінетика). Проведено огляд основних типів адсорбентів, їх властивостей і застосувань. Описано основні особливості технологічних процесів адсорбції та очищення води. Навчальний посібник призначений для студентів та аспірантів, які навчаються за спеціальністю 102 Хімія.

© Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р., 2023

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2023

Зміст

Лекція 4. Коагуляція.

1. Мета лекції.
2. Коагуляція – основні завдання.
3. Необхідність коагуляції для водопостачання.
4. Загальні етапи процесу коагуляції.
5. Чотири механізми коагуляції.
6. Механізми видалення фосфатів.
7. Проблеми в коагуляції.
8. Підбір коагулянтів.
9. Типи коагулянтів.
10. Органічні коагулянти.
11. Неорганічні коагулянти.
12. Список використаних джерел.



Зміст

Лекція 5. Адсорбція.

1. Мета лекції.
2. Теоретичні відомості.
3. Чинники, що впливають на адсорбцію.
4. Етапи процесу адсорбції (кінетика адсорбції).
5. Ізотерми адсорбції.
6. Адсорбенти.
7. Активоване вугілля.
8. Активованій глинозем.
9. Молекулярні сита.
10. Вуглецеві нанотрубки.
11. Оксид графену.
12. Адсорбенти на основі шпінелей.
13. Нанокompозити.
14. Застосування адсорбції.
15. Технологічні процеси та відновлення вуглецю.
16. Список використаних джерел.



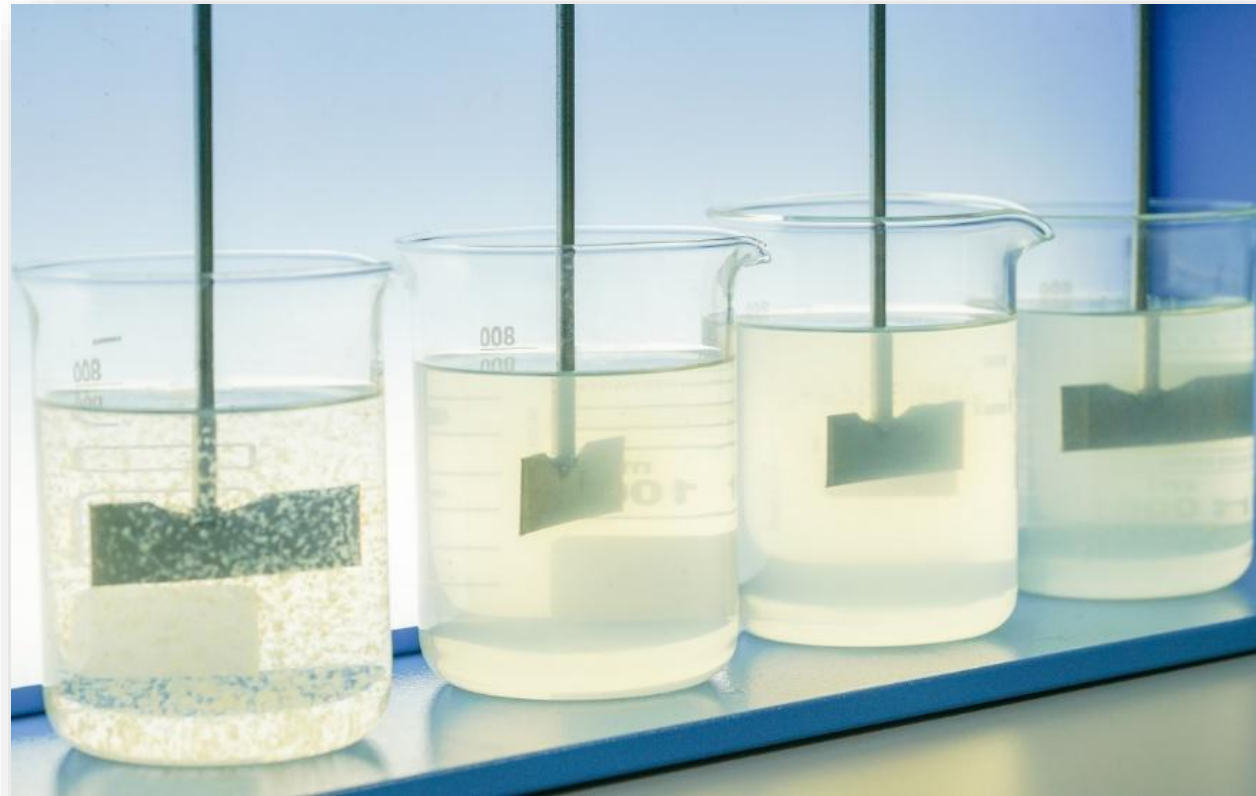


ТЕХНОЛОГІЇ
ОЧИЩЕННЯ
ВОДИ

ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В. СТЕФАНИКА



4. Коагуляція





План:

1. Мета лекції.
2. Коагуляція – основні завдання.
3. Необхідність коагуляції для водопостачання.
4. Загальні етапи процесу коагуляції.
5. Чотири механізми коагуляції.
6. Механізми видалення фосфатів.
7. Проблеми в коагуляції.
8. Підбір коагулянтів.
9. Типи коагулянтів.
10. Органічні коагулянти.
11. Неорганічні коагулянти.
12. Список використаних джерел.

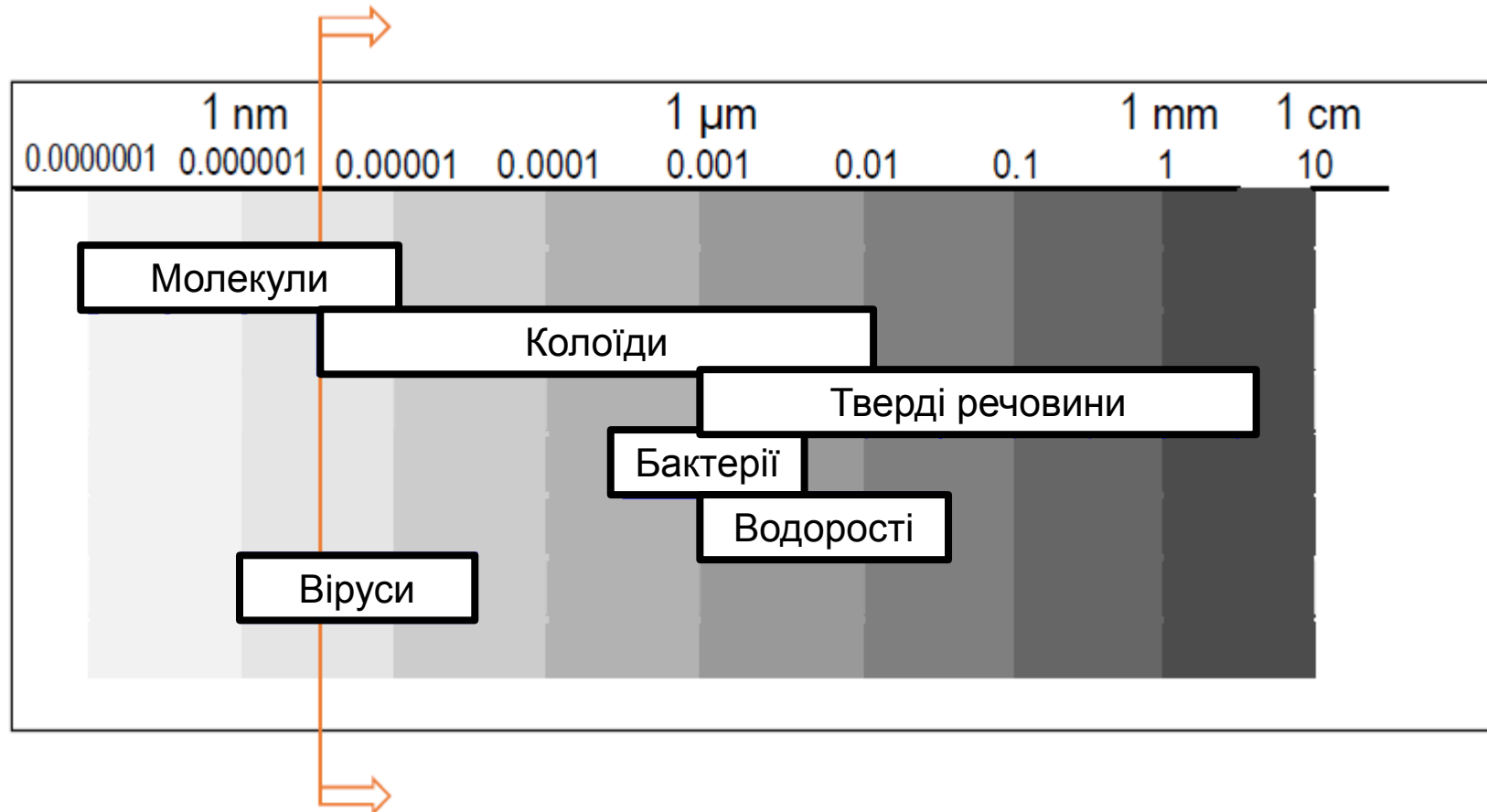


Мета лекції:

1. Основні уявлення про механізми коагуляції і роль водної основи;
2. Огляд критеріїв відбору коагулянтів;
3. Знання про реалізацію процесу коагуляції в промисловому масштабі з урахуванням ряду різних умов.



Які речовини можна видалити шляхом коагуляції?





Коагуляція = агломерація та осадження

- агломерація колоїдів і більш дрібних частинок;
- осадження розчинених забруднюючих речовин;

Розмір частинок має значення при осадженні!

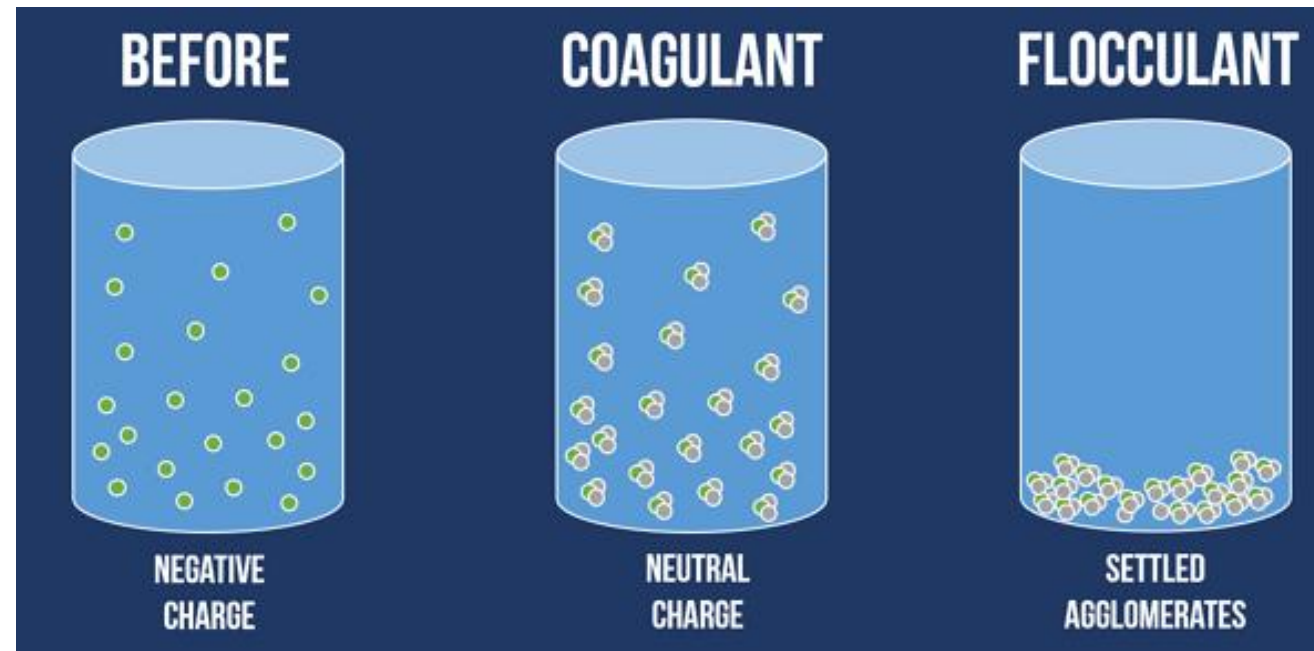
Diameter of particles		Order of size	Particle settling time for 1 m	
mm	Microns		Inorganic	Organic
10	10 000	Gravel	1.3 sec	4 sec
1	1 000	Coarse sand	10 sec	30 sec
0.1	100	fine sand	2 min	16 min
0.01	10	Slit	3 hours	1 day
0.001	1	Bacteria	13 days	3 months
0.0001	0.1	Colloidal	> 3 years	30 years
0.00001	0.001	Colloidal	> 200 years	> 200 years



Коагуляція – основні завдання

Коагулянт - це хімічна речовина, яка використовується для видалення завислих твердих частинок із питної води. Вони складаються з позитивно заряджених молекул, які допомагають забезпечити ефективну нейтралізацію води.

- Видалення частинок (різних забруднюючих речовин);
- Видалення кольору;
- Видалення мікроорганізмів.





Для чого потрібна коагуляція у водопроводі?

➤ Навіщо видаляти колоїдні частинки в питній воді?

- Каламутність у водопровідній воді;
- Накопичення відкладень при водопостачанні;
- Мікроорганізми – це колоїди/частинки;
- Частинки можуть впливати на подальшу обробку, зокрема на дезінфекцію.

➤ Навіщо видаляти природні органічні речовини?

- Природні органічні речовини надають колір;
- Природні органічні речовини зменшують ефект дезінфекції;
- Природні органічні речовини є прекурсорами побічних продуктів дезінфекції.



Загальні етапи процесу коагуляції:

○ Коагуляція:

- додавання коагулянтів;
- змішування.

○ Флокуляція:

- додавання флокулянтів;
- змішування/флокуляція.

○ Поділ:

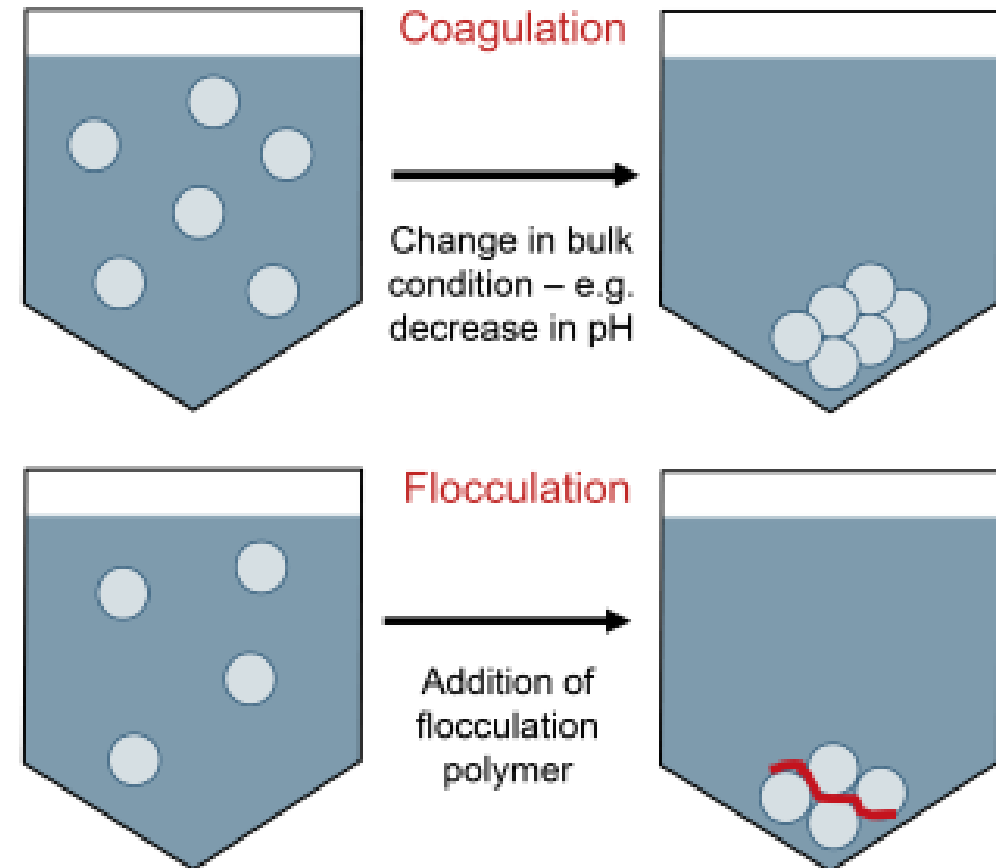
- осадження;
- флотація;
- фільтрування.





Правильна термінологія

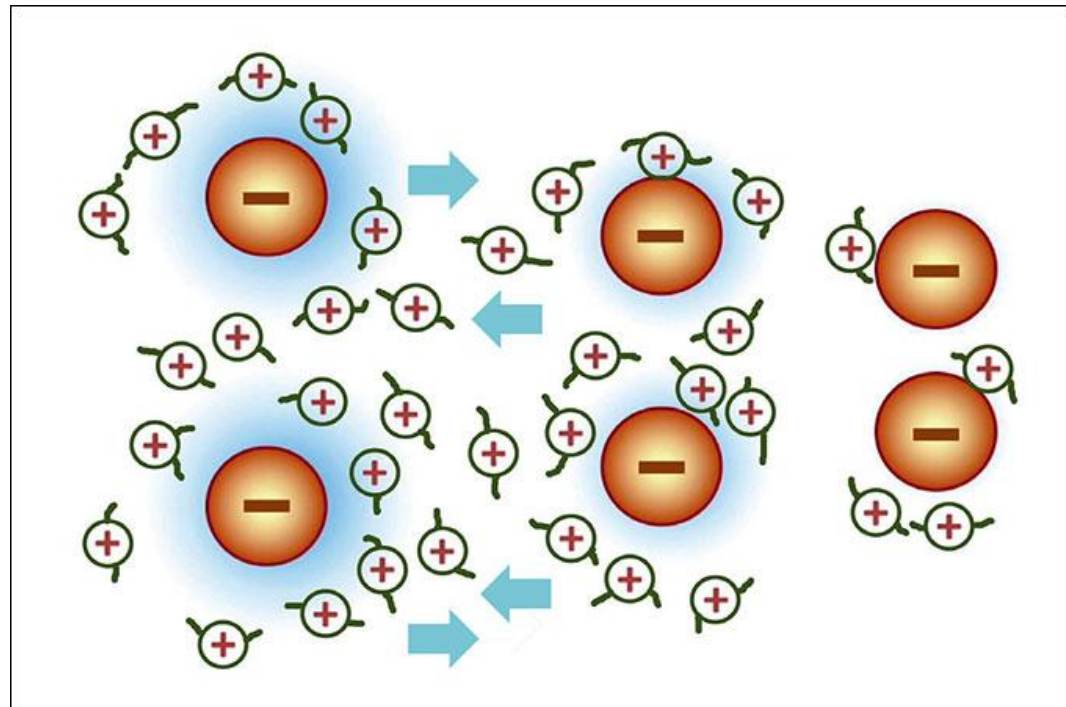
- Коагуляція $\neq$ Флокуляція
- Хімічна обробка = Коагуляція
- Коагулянти = Осаджувачі $\neq$ Флокулянти
- Флокулянти = Допмагають коагулянтам





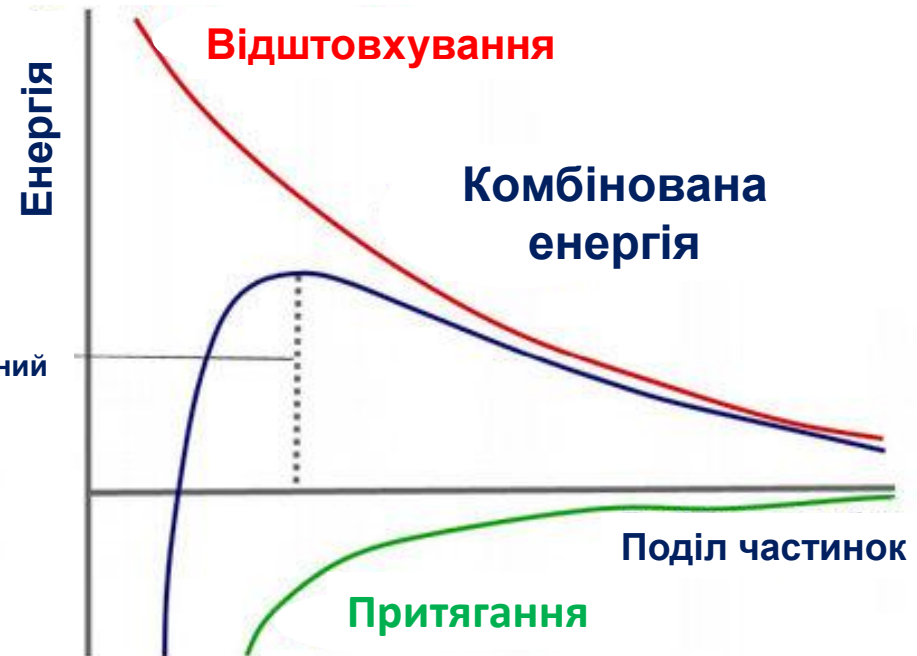
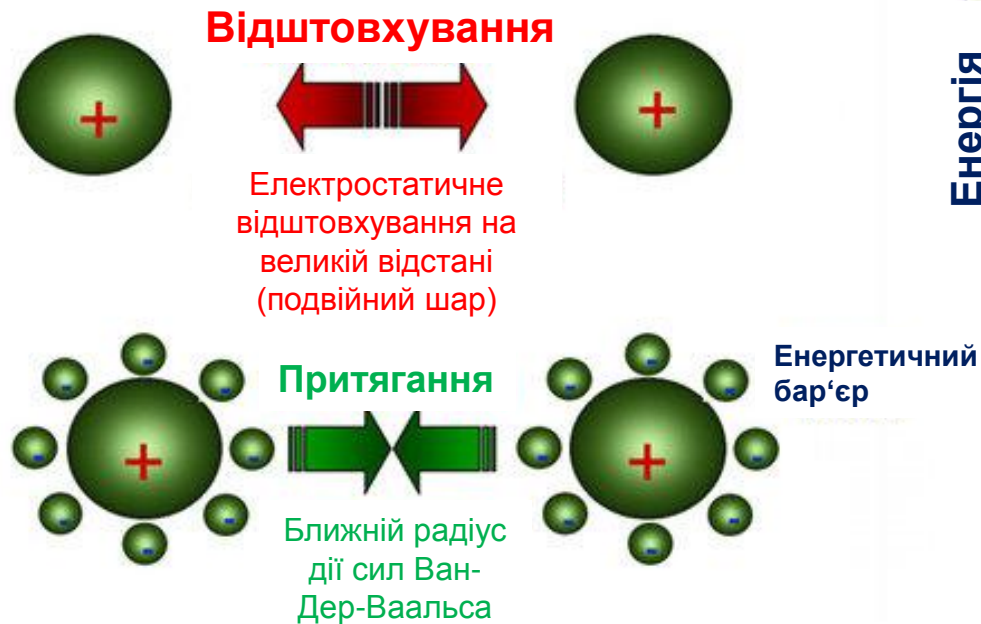
Чотири механізми коагуляції:

1. Стиснення подвійного шару;
2. Адсорбційно-зарядна нейтралізація;
3. Bridging;
4. Sweep floc.



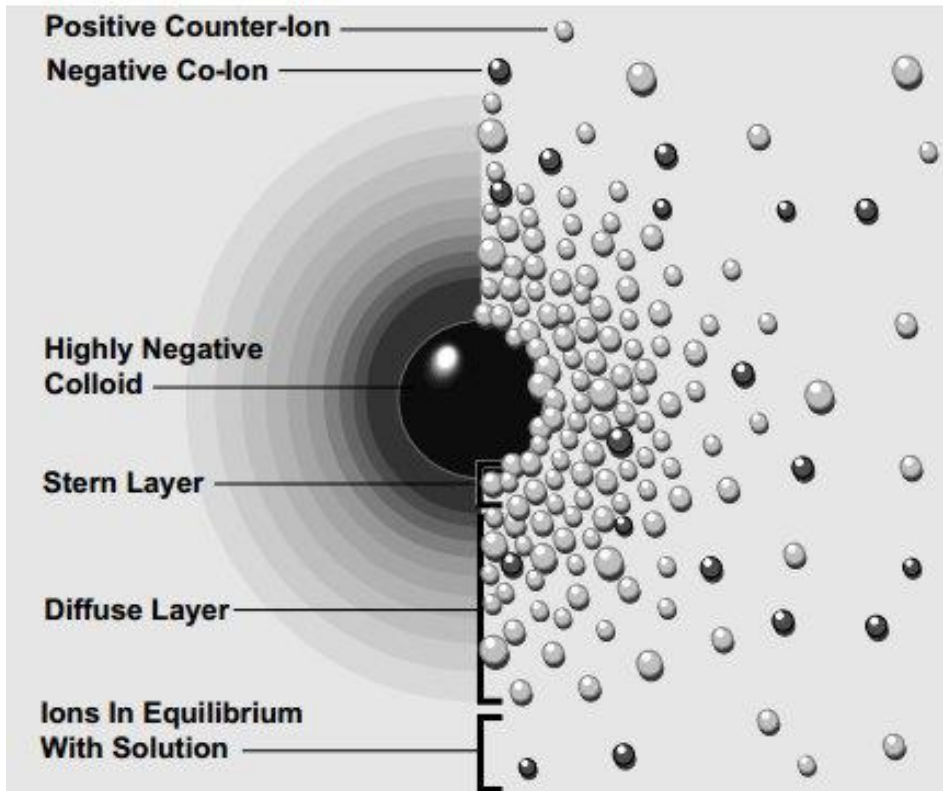


Притягання і відштовхування між колоїдами





Двошарове стиснення

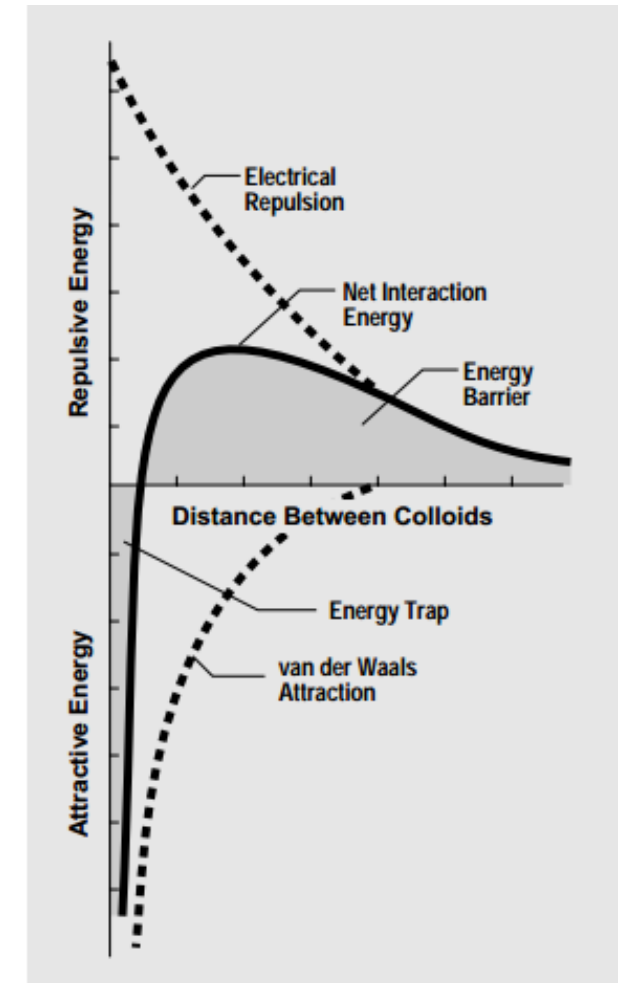


Низька іонна сила

Міцно прикріплені протиіони → Шар Штерна

Іони притягуються «-» шаром, але відштовхуються Шар Штерна → Дифузний шар

Спів-іони (з таким самим зарядом, як і частинка) → у рівновазі.





Правило Шульце-Харді

Емпіричне правило, що підсумовує загальну тенденцію критичної концентрації коагуляції (М) змінюватися обернено пропорційно шостому ступеню заряду протиіонного заряду доданого електроліту без специфічного поглинання (або хімічних реакцій):

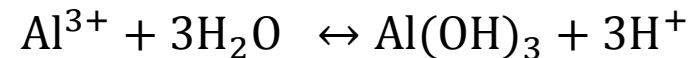
$$M^I : M^{II} : M^{III} = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 100 : 1.6 : 0.3$$



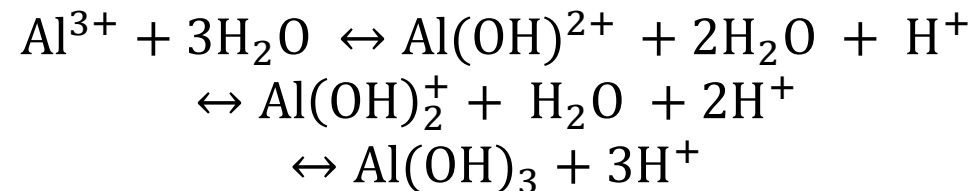
Позитивно заряджені іони/комплекси

- Органічні полімери: катіонні;
- Продукти гідролізу: позитивно заряджені частинки.

Реакція гідролізу (сумарна):



Реакція гідролізу (одностадійна) :





Адсорбційно-зарядна нейтралізація

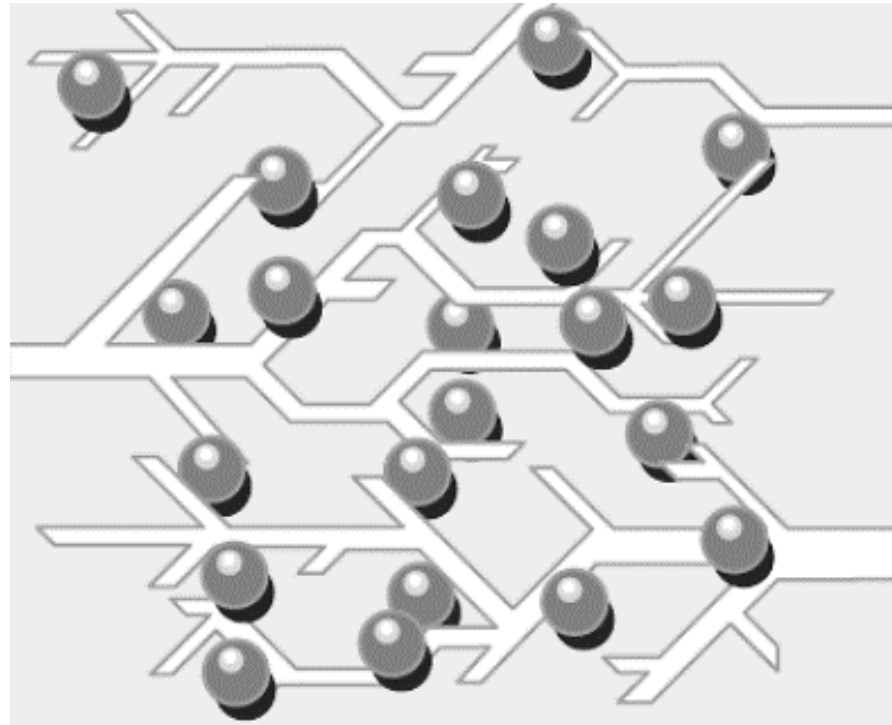
Деякі хімічні речовини здатні адсорбуватися на поверхні колоїдних частинок. Якщо адсорбовані речовини несуть заряд, протилежний заряду колоїдів, така адсорбція спричиняє зниження поверхневого потенціалу та дестабілізацію колоїдної частинки. Зменшення поверхневого заряду шляхом адсорбції є значно іншим механізмом, ніж зменшення шляхом стиснення подвійного шару.

- Сорбовані види здатні дестабілізувати колоїди при значно нижчих концентраціях, ніж несорбовані іони, які «стискають подвійний шар».
- Дестабілізація шляхом адсорбції є стехіометричною. Таким чином, необхідне дозування коагулянту збільшується в міру збільшення концентрації колоїдів.
- Можливе передозування системи адсорбованими речовинами та спричинення рестабілізації в результаті зміни заряду колоїдної частинки.



Bridging

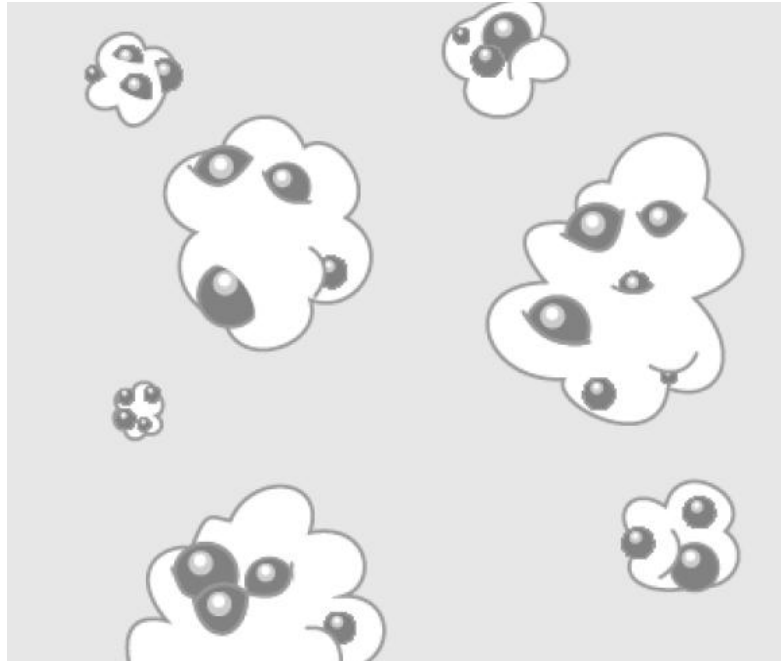
Цей механізм визначає, коли необхідно застосовувати полімери.





Sweep floc

У разі використання високих концентрацій солей металів важливу роль відіграє флок.



колоїди заплутуються в зростаючому осаді



Механізми видалення фосфатів

- **Хімічні реакції** з Al, Fe, Ca з P в результаті чого утворюються MeP-комплекси:
$$\text{Me}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{MePO}_4 \quad (\text{MePO}_4)_x(\text{OH})_{3-3x}$$
- **Адсорбція** або змивання флокул Me-P, комплексів з різними іонами, які розділяються.



Вплив водної основи

Тверду воду легше коагулювати!

Причина:

Іони Ca^{2+} і Mg^{2+} впливають на подвійний шар сильніше через більшу зарядову кількість в порівнянні з одновалентними іонами.



Коагулянти та їх механізми

Тип води	Коагуляція питної води		Коагуляція стічних вод	
Механізми і тип коагулянту	Іонорганічні коагулянти	Органічні коагулянти	Іонорганічні коагулянти	Органічні коагулянти
Двошарове стиснення	іноді	непридатні	використовують, коли доступна морська вода	непридатні
Нейтралізація адсорбційного заряду	домінуючі	відбуваються з катіонними полімерами	часто виникають	відбуваються з катіонними полімерами
Міжчастинковий місток	непридатні	домінуючі	непридатні	домінуючі
Колоїдна пастка (розгортання пластів)	іноді	непридатні	домінуючі	непридатні



Проблеми в коагуляції

- Занадто мало Р після попереднього осадження (біологічні процеси вимагають >0.2 мг-Р/л);
- Занадто низький рівень рН після опадів (біологічні процеси);
- Надто сильне зв'язування Р з Al/Me, тому погана доступність Р до рослин (несприятливий як добриво);
- Робочий діапазон рівня рН змінюється;
- Ціна Fe^{2+} порівняно з Fe^{3+} (Fe^{2+} дешевше, але може використовуватися одночасно для коагуляції).



Вплив преполімеризації

Коагулянт	ОН/Ме	Me[PO], %
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0	57
FeCl_3	0	56
Poly-Aluminium Chloride I	1.1	43
Poly-Aluminium Chloride II	1.7	35
Poly-Aluminium Chloride III	1.9	25



Молярне співвідношення між Al і P

- Результати кількох досліджень показують, що для потрібно 1.4 моль P, щоб видалити 1 моль Al або Fe при робочому діапазоні рН.
- Проте використовуються значно вищі співвідношення ($Al/P = 3$ до 4) на практиці для досягнення 80-95% видалення фосфатів:
 - Гідроліз і осадження фосфатів: конкурентні та одночасні реакції.
- Оптимальний рівень рН:
 - Залежить від коагулянту;
 - На практиці: рН= 5.8-6.2 для Al^{3+} і 5.5-6.0 для Fe^{3+} .



Приклад №1

1) Р осаджують шляхом додавання 250 г/м^3 ALS з 8% Al w/w.

Стічні води містять 14 г-Р/м^3 . Яке молярне відношення (МВ) застосовано?

- Доданий Al = $0.08 \times 250 \text{ г/м}^3 / (27 \text{ г Al/м}^3) = 0.74 \text{ моль Al/м}^3$;
- Вміст Р = $(14 \text{ г-Р/м}^3) / (31 \text{ г -Р/моль}) = 0.45 \text{ моль Р/м}^3$;
- МВ: Al/P = $0.74 / 0.45 = 1.64 \text{ моль-Al/моль-Р}$.



Конструкція очищення води: дозування коагулянту

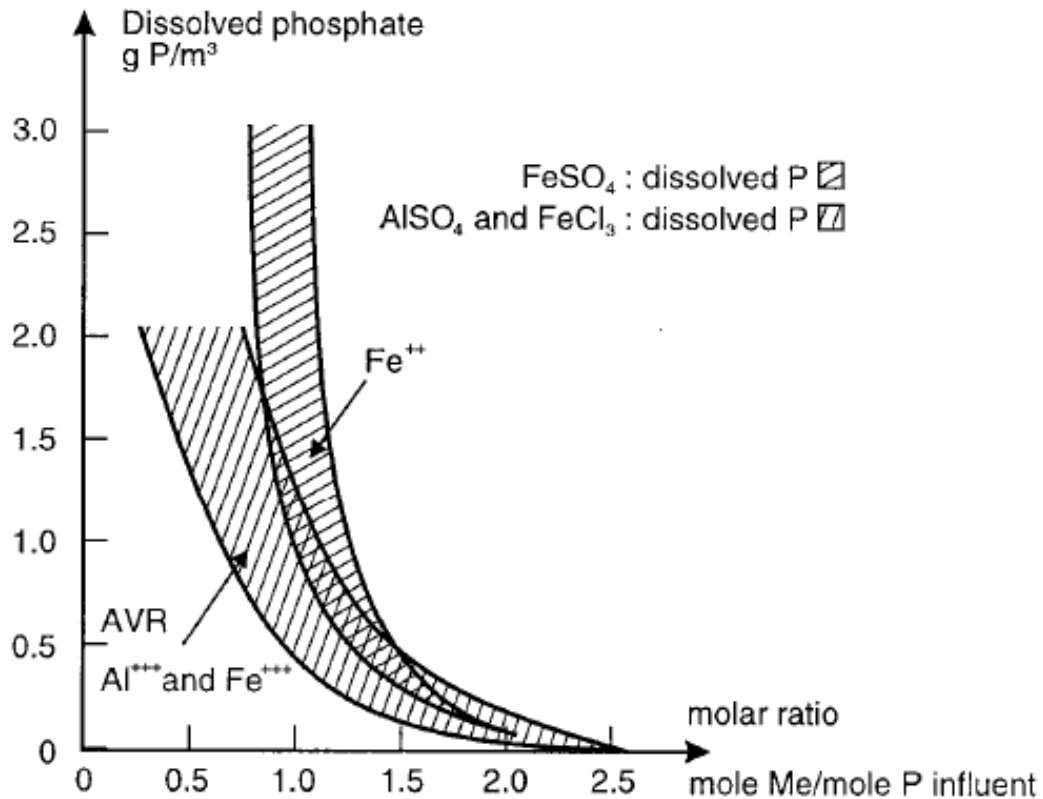
□ Два методи:

- Загальний фосфор;
- Розчинений плюс суспендований фосфор.

$$C_p \text{ (загальний P)} = S_p \text{ (розчинний P)} + X_p \text{ (суспендований P)}$$



Розчинений + суспендований Р



Середня концентрація розчиненого фосфату, Sp , у стічних водах із осаджувальної установки, як функція дозування металу (Me/P).
Зміна рівня pH і концентрації кальцію в стічних водах не враховувалися.
Насичення киснем зазвичай становить 25 відсотків.



Приклад №2

2) Р має бути видалено з очисної станції ($1200 \text{ м}^3/\text{день}$) за допомогою FeCl_3 . Вимоги до стічних вод становлять $1.5 \text{ г-P}/\text{м}^3$, а притоки становлять $13 \text{ г-P}/\text{л}$. Стічні води містять $15 \text{ SS г}/\text{м}^3$ з $3\% \text{ Р}$. Яка необхідна маса FeCl_3 ?

$$C_p = 1.5 \text{ г-P}/\text{м}^3$$

$$X_p = 15 \text{ гSS}/\text{м}^3 \times 0.03 \text{ г-P}/\text{SS} = 0.45 \text{ г-P}/\text{м}^3$$

$$S_p = C_p - X_p = 1.5 - 0.45 = 1.05 \text{ г-P}/\text{м}^3.$$

$1.05 \text{ г-P}/\text{м}^3$ дає МВ $0.7\text{-}1.2$ моль $\text{Fe}^{3+}/\text{моль Р}$.

Виберіть $\text{Fe}^{3+}/\text{Р}=1.1$; $\text{Fe}^{3+} = 1.1 \times \text{Р} = 1.1 \times 13 \text{ г-P}/\text{м}^3 / 31 \text{ гП}/\text{моль}$
 $= 0.46 \text{ моль Fe}^{3+}/\text{м}^3$

$= 0.46 \text{ моль}/\text{м}^3 \times 162.5 \text{ г}/\text{моль} = 75 \text{ г } 100\% \text{ FeCl}_3/\text{м}^3$

$= 75/32\% = 234 \text{ г-FeCl}_3/\text{м}^3$

Молярна маса Р = 31

Молярна маса $\text{FeCl}_3 = 162.5$



Середнє дозування

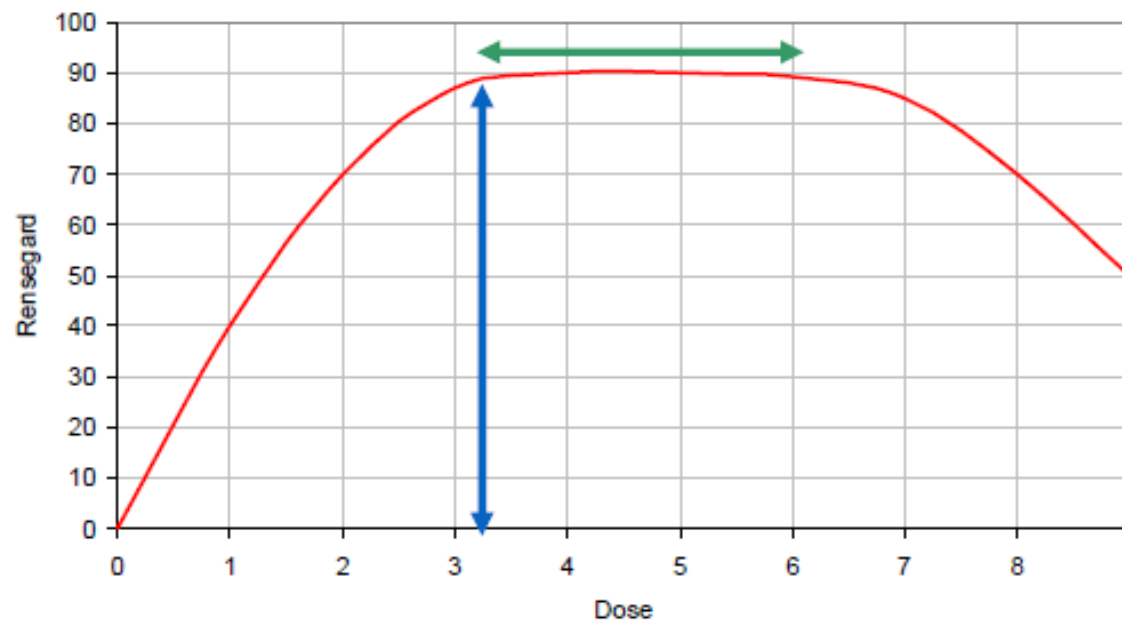
Коагулянт	Оптимальне рН	Доза, mg-Me/l
Al^{3+}	6.0-7.0	1.5-3.0 mg Al/l
Fe^{3+}	4.5-5.5	3.0-6.0 mg Fe/l
PAX	6.5-7.5	1.0-2.5 mg Al/l

- Якщо у вас тверда вода з високим рівнем рН, який необхідно взяти коагулянт?
- Який коагулянт, якщо у вас м'яка вода і опади?



Відходи коагулянтів

- **Оптимальне дозування** – мінімальна доза, необхідна для досягнення необхідної ефективності очищення. Найкраще видалення не означає оптимальне дозування, оскільки настільки ж хороше видалення може бути досягнуто за допомогою дозування в ширшому діапазоні.





Підбір коагулянтів

Основні чинники:

- Якість сирової води;
- Осаджуючі процеси;
- Необхідна ефективність обробки;
- Економічні та практичні умови.



Підбір коагулянтів



■ Звичайні:

- Al^{3+} (Алюміній сульфат, Алюміній хлорид);
- Fe^{3+} (Ферум хлорид, Ферум сульфат (солі феруму));
- Ca^{2+} (Кальцій гідроксид);
- Fe^{2+} (Ферум сульфат (солі феруму)).

■ Нові (інноваційні):

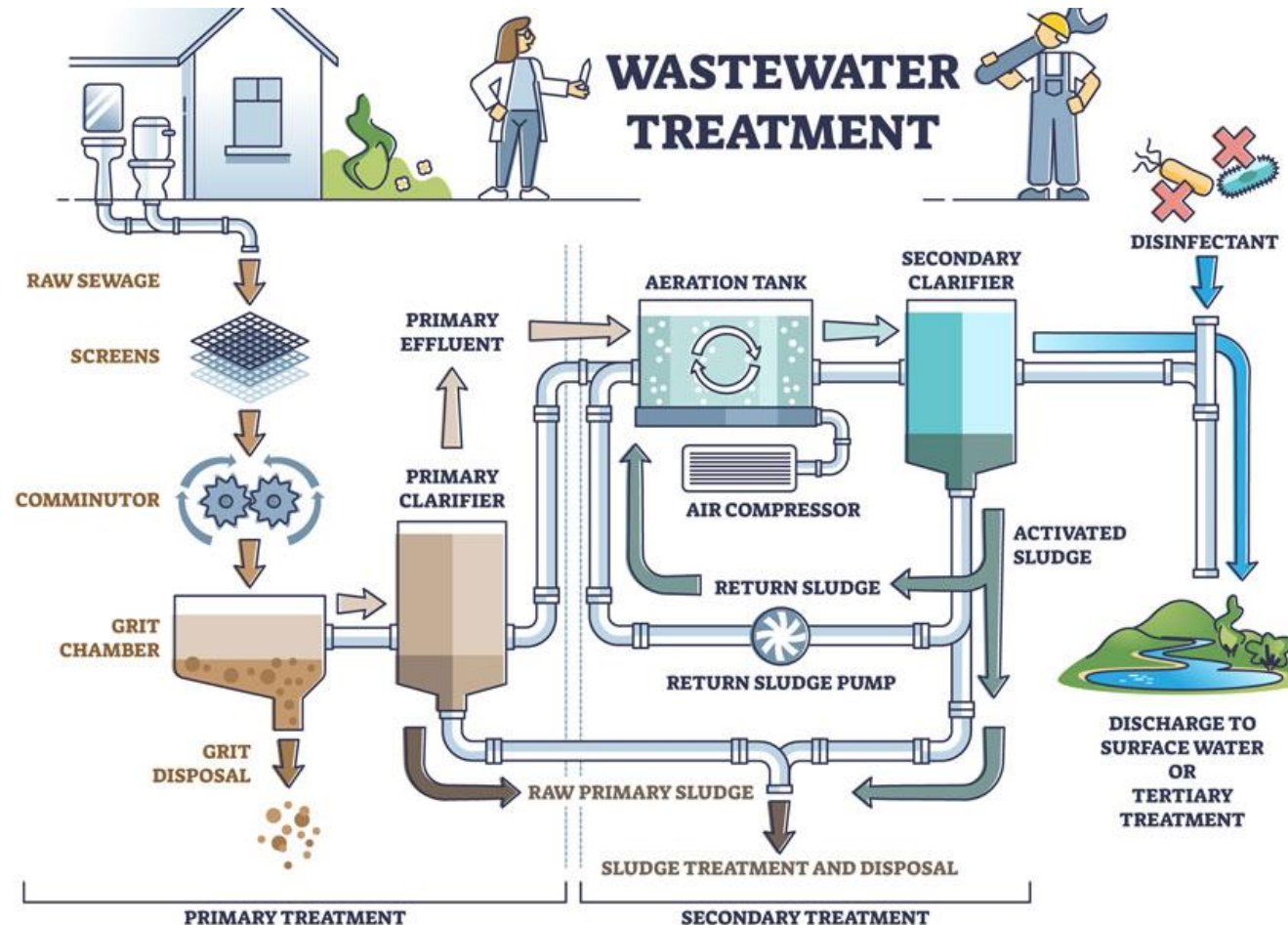
- Попередньо полімеризовані солі металів;
- Солі металів з кремнієм/рідким склом;
- Солі металів з Ca^{2+} ;
- Солі металів з органічними флокулянтами;
- Хітозан;
- Солі Ti^{4+} і Zr^{4+} .



Типи коагулянтів



Сьогодні існує два види коагулянтів, які найчастіше використовуються для очищення питних та стічних вод: органічні та неорганічні





Типи коагулянтів



До неорганічних коагулянтів відносяться:

- **Алюмінієві коагулянти** – алюміній сульфат, алюміній хлорид та натрій алюмінат;
- **Коагулянти заліза** – ферум сульфат, ферум хлорид.

До органічних коагулянтів відносяться:

- Поліаміни;
- Полідіаллілдиметиламоній хлорид (Poly DADMACs);
- Політанат.



Неорганічні коагулянти



Було доведено, що коагулянти алюмінію та феруму дуже ефективні для видалення більшості завислих твердих речовин.

Переваги:

- Дозволяють високзарядженим іонам надати високу густину заряду для нейтралізації завислих частинок, що дозволяє гідратованим неорганічним гідроксидам утворювати та виробляти короткі полімерні ланцюги;
- Здатний видаляти частину органічних прекурсорів, які можуть поєднуватися з хлором з утворенням побічних продуктів дезінфекції;
- Низька вартість та широка доступність.

Недоліки:

- Вони створюють великі об'єми пластівців, багатих металами, які необхідно утилізувати відповідним чином, що може збільшити витрати на утилізацію;
- Вони можуть значно змінити рН води, де рН є критичним для ефективної коагуляції, що вимагає контролю рН. Вони потребують стійкого до корозії обладнання для зберігання.
- Сульфат і хлорид алюмінію, сульфат і хлорид феруму мають високу кислотність і знижують рН. Натрій алюмінат, з іншого боку, додає лужності і підвищує рН.



Органічні коагулянти

Було доведено, що як поліамін, так і полі-DADMAC коагулянти дуже ефективні для видалення більшості завислих твердих речовин.

Переваги:

- Володіють відносно низькою густиною заряду, щоб більш ефективно нейтралізувати менш заряджені завислі частинки. Виробляють більш довгі полімерні ланцюги, які підсилюють утворення мікрофлокулів без металів або гідроксидів;
- Видаляють частину органічних прекурсорів, які можуть поєднуватися з хлором з утворенням побічних продуктів дезінфекції;
- Рідкі форми, не корозійні, готові до безпосереднього використання;
- Не впливають на pH.

Недоліки:

- Вища вартість;
- Потрібні високі концентрації;
- Флок низької густини – не завжди добре осідає.



Органічні коагулянти

PolyAMINEs та PolyDADMACs – ці катіонні коагулянти працюють лише за рахунок нейтралізації заряду та є найбільш широко використовуваними органічними коагулянтами. PolyAMINEs і PolyDADMACs нейтралізують негативний заряд колоїдів у воді, утворюючи губчасту масу під назвою «мікрофлоків». Оскільки вони коагулюють лише шляхом нейтралізації заряду, вони не дають жодних переваг щодо механізму змивання-флоку.

Меламіноформальдегіди та таніни – ці природні коагулянти діють подібно до неорганічних коагулянтів у тому, що вони коагулюють колоїдний матеріал у воді, а також вносять власний осад. Цей флок-осад може поглинати органічні матеріали, такі як олія та жир, одночасно згортаючи непотрібні частинки у воді. Оскільки осад зневоднює все до низької концентрації вологи, ці коагулянти чудово підходять для операцій, які утворюють небезпечний осад, такий як той, який знаходять на нафтопереробних заводах.



Найбільш часто використовувані неорганічні коагулянти

Сульфат алюмінію є найбільш поширеною хімічною речовиною для коагуляції при очищенні стічних вод. Додаткові зазвичай використовувані коагулянти включають натрій алюмінат, ферум сульфат та ферум хлорид.

Алюміній сульфат

Алюміній сульфат є найбільш поширеним алюмінієвим коагулянтом. Він доступний у ряді твердих форм, а також доступний у вигляді розчину. При додаванні у воду кислий коагулянт і природна лужність води реагують з утворенням пластів гідроксиду алюмінію, який зазвичай складається з карбонату кальцію. Контроль рН важливий для коагуляції, як для видалення каламутності та кольору, так і для підтримки мінімального рівня залишкового алюмінію в очищеній воді.

Натрій алюмінат

Натрій алюмінат утворюється шляхом поєднання оксиду натрію та оксиду алюмінію. Тверді форми цієї хімічної речовини зазвичай містять 70-80% натрій алюмінату, тоді як рідкі форми містять близько 30% натрій алюмінату. Крім того, алюмінати підвищують лужність води, усуваючи потребу у вапні або гідроксидах.



Неорганічні коагулянти

Ферум сульфат

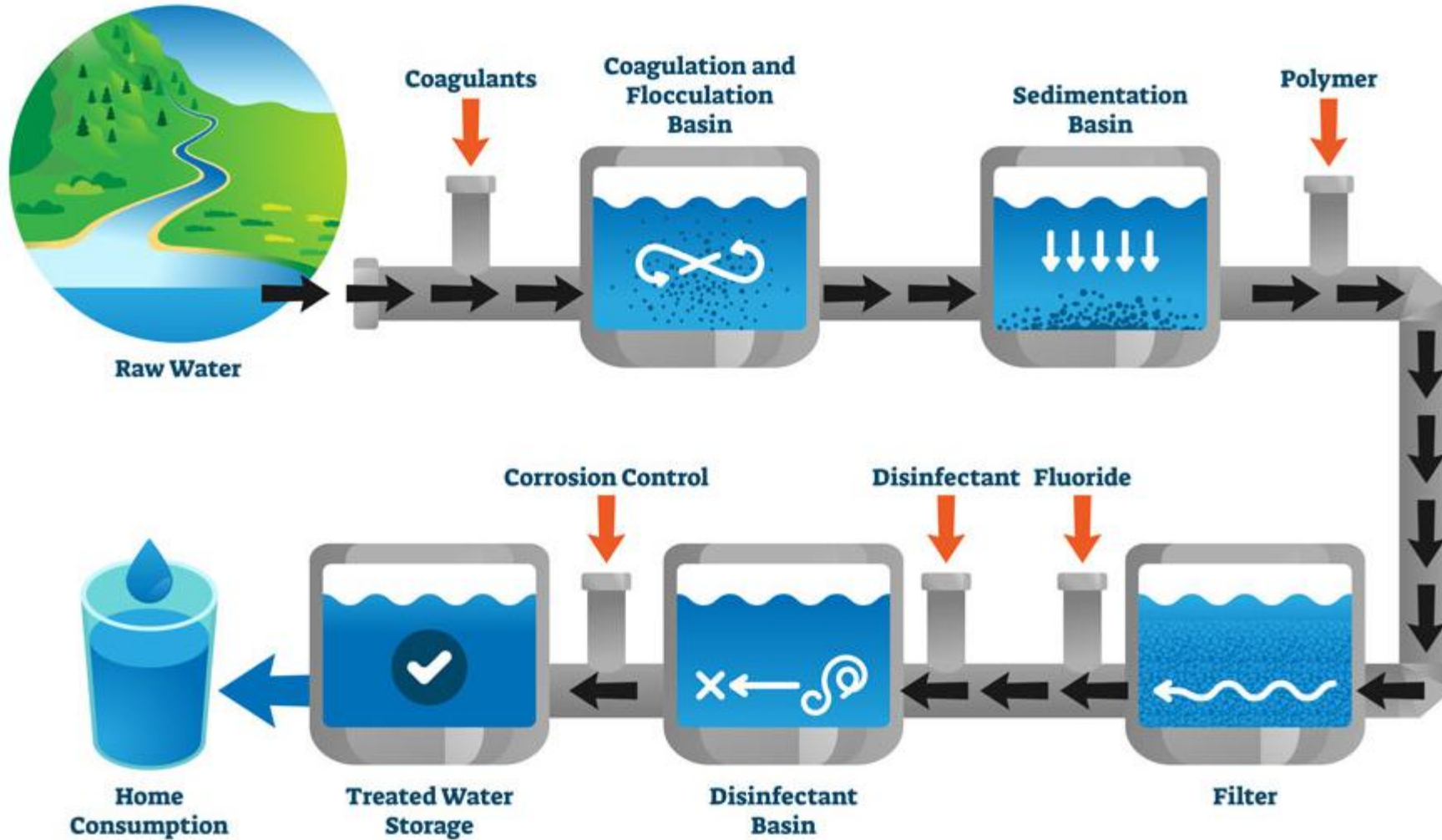
Ферум сульфат - це тип коагулянту феруму, який часто використовується разом з хлором. У порівнянні з галуном феруму має деякі переваги; наприклад, флокові частинки гідроксидів феруму мають більш високу щільність, ніж скупчення галуну, і легше видаляються шляхом осадження. Однак є й недоліки, оскільки він утворює більш важкий гідроксидний осад і його важко розчинити.

Ферум хлорид

Ферум хлорид діє як флокулянт і коагулянт. Він універсальний у промисловості водопідготовки і є альтернативою ферум сульфату. Як правило, це сприяє швидшому осіданню, особливо в холодній воді. Однак це менш популярний вибір, оскільки хлорид може підвищити корозійність води.



Водоочисна установка





Який коагулянт вибрати для очищення води?

Для обробки води зазвичай використовуються металеві коагулянти, такі як перераховані вище. Доступність є ключовими факторами, які загалом впливають на використання коагулянт. Алюміній сульфат широко доступний, а також дуже ефективний.

Однак існують і інші види коагулянтів:

- Синтетичні коагулянти можуть мати високу густину заряду на відносно великих молекулах. Залежно від того, як вони виготовлені, деякі синтетичні похідні можуть діяти, як флокулянти.
- Біополімерні коагулянти з природних джерел (таких, як гриби та рослинні джерела). Як правило, вони виробляють менше осаду, менш токсичні і вважаються більш безпечними.



Список використаних джерел

1. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery. Metcalf & Eddy, 2013
2. About Water Treatment, Kemira Kemwater, 2003
3. Hardcover, 220 Pages, Published 2003
4. Design of Municipal Wastewater Treatment Plants MOP 8, Fifth Edition (Wef Manual of Practice 8: ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice, No. 76), 2009
5. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, John Bratby, Third Edition, 2016
6. <https://www.wwdmag.com/editorial-topical/what-is-articles/article/10940184/what-is-coagulation-for-water-treatment>
7. <https://www.getchemready.com/water-facts/what-is-the-purpose-of-coagulation-in-wastewater-treatment/>
8. <https://www.wcs-group.co.uk/wcs-blog/coagulants-flocculants-wastewater-treatment>
9. [https://en.wikipedia.org/wiki/Coagulation_\(water_treatment\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Coagulation_(water_treatment))

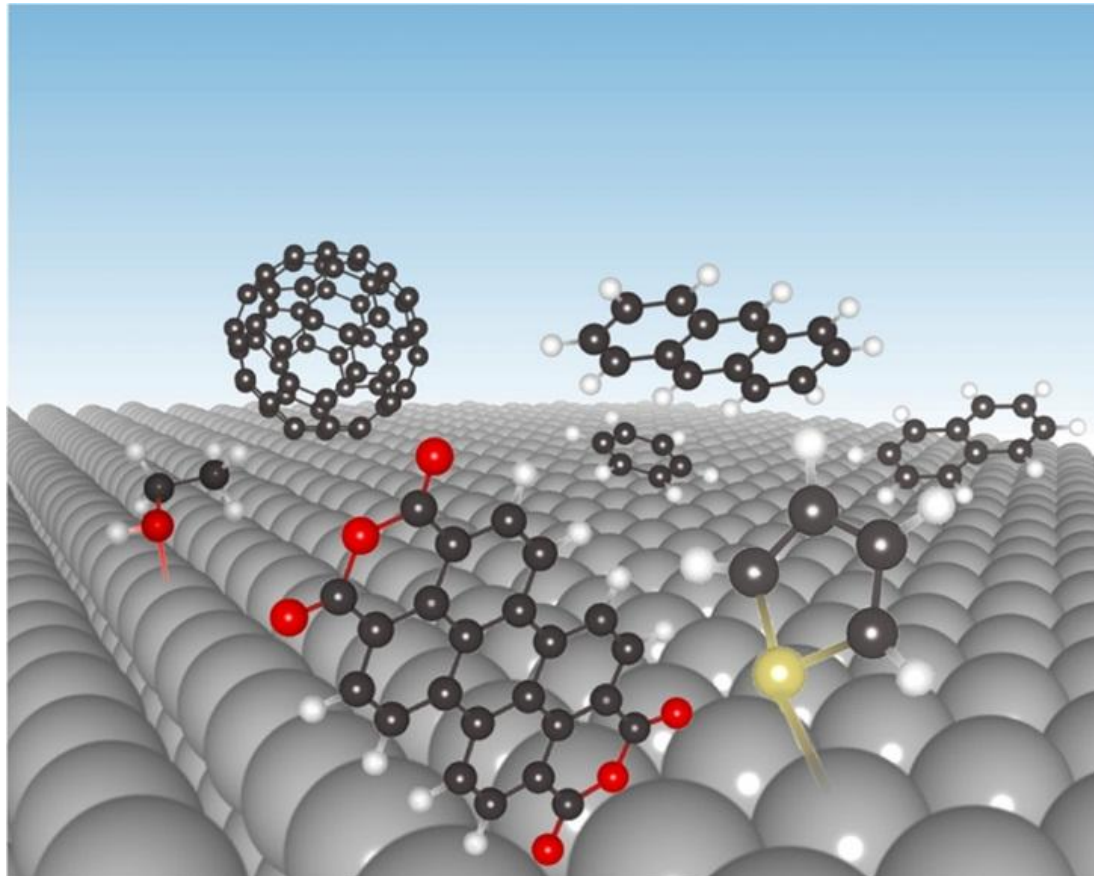


ТЕХНОЛОГІЇ
ОЧИЩЕННЯ
ВОДИ

ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В. СТЕФАНИКА



5. Адсорбція





План:



1. Мета лекції.
2. Теоретичні відомості.
3. Чинники, що впливають на адсорбцію.
4. Етапи процесу адсорбції (кінетика адсорбції).
5. Ізотерми адсорбції.
6. Адсорбенти.
7. Активоване вугілля.
8. Активований глинозем.
9. Молекулярні сита.
10. Вуглецеві нанотрубки.
11. Оксид графену.
12. Адсорбенти на основі шпінелей.
13. Нанокompозити.
14. Застосування адсорбції.
15. Технологічні процеси та відновлення вуглецю.
16. Список використаних джерел.



Мета лекції:

1. Знання теоретичних основ процесу адсорбції (взаємодії адсорбенту і адсорбату, рівновага адсорбції і кінетика);
2. Огляд різних адсорбентів, їх відповідних властивостей і застосувань;
3. Розуміння основних конфігурацій технологічного процесу та розробка зон масообміну в нерухомих шарах.



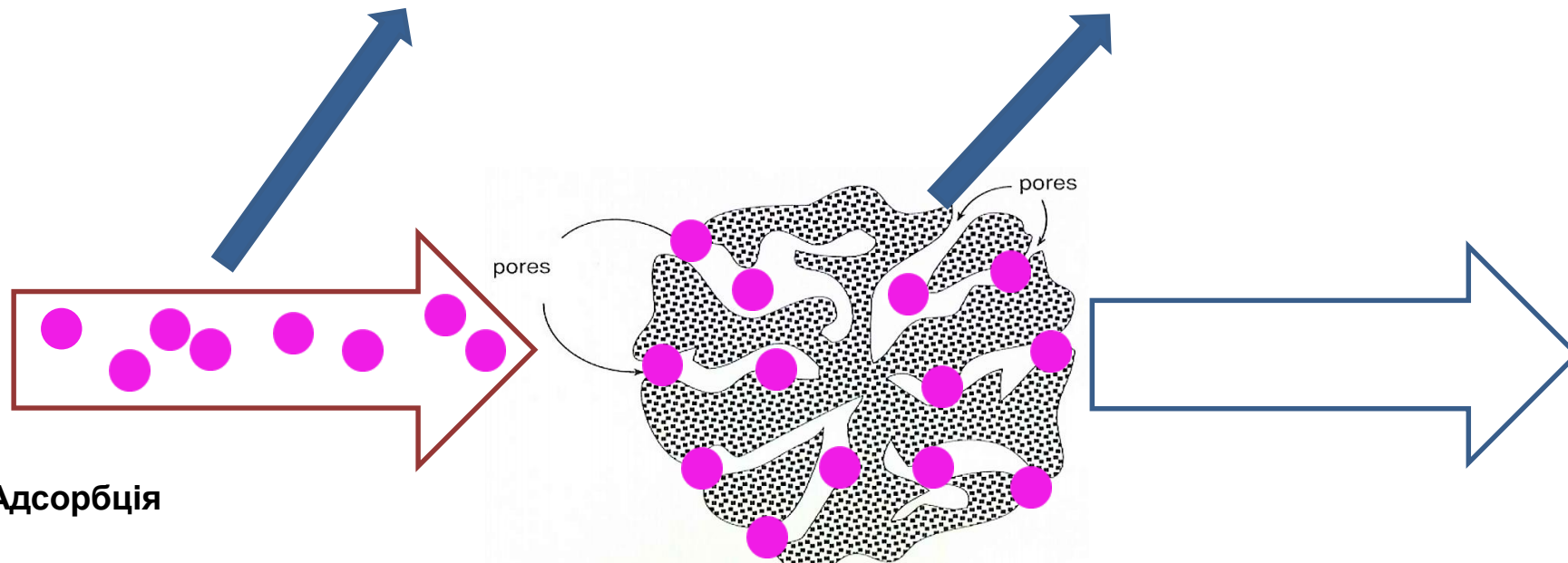
Теоретичні відомості

Адсорбційний процес

Розчинені речовини (адсорбати) накопичуються на поверхні твердого матеріалу (адсорбенту).

Наприклад:

Колір можна видалити з води за допомогою активованого вугілля.
Колір – це **адсорбат**, активоване вугілля – **адсорбент**.





Типи адсорбції:

Властивості	Фізична адсорбція	Хемосорбція
зв'язування	взаємодія Ван-дер-Ваальса	хімічний зв'язок, що включає перекриття орбіт і перенесення заряду
ентальпія	20-40 кДж моль ⁻¹	80-240 кДж моль ⁻¹
насичення	багат шарові	одно шарові
специфіка поверхні	ні	так
природа	оборотні	в основному не оборотні



Чинники, що впливають на адсорбцію:

☐ Площа поверхні адсорбенту

Ступінь адсорбції пропорційний питомій площі поверхні адсорбенту;

☐ Розчинність адсорбату

Чим більша розчинність і чим міцніший зв'язок розчиненої речовини з розчинником, тим менший ступінь адсорбції;

☐ Концентрація іонів водню (pH) розчину



Чинники, що впливають на адсорбцію:

☐ Температура

Видалення важких металів краще відбувається при високій температурі;

☐ Природа адсорбату

Фізико-хімічна природа (наприклад, поверхневі функціональні групи);

☐ Суміш адсорбатів

Сполуки можуть взаємно посилювати адсорбцію, можуть діяти незалежно або можуть заважати одна одній.



Теоретичні відомості

Типи взаємодій між адсорбентом і адсорбатом (адсорбційні сили):

- Кулон-різнойменні заряди;
- Диполь-дипольні взаємодії;
- Сили Ван-дер-Ваальса;
- Водневий зв'язок;
- Точковий заряд і диполь;
- Ковалентний зв'язок.

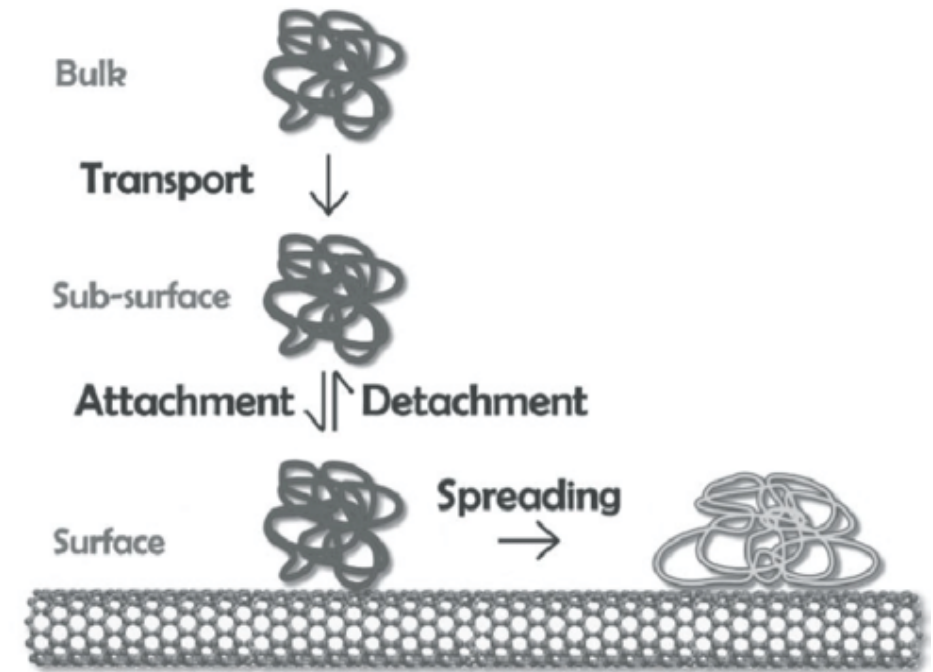
Сили Ван-дер-Ваальса мають перевагу!



Теоретичні відомості

Етапи процесу адсорбції (кінетика адсорбції):

- Переміщення сипучих розчинів;
- Переміщення дифузійної плівки;
- Заповнення пор;
- Адсорбція.





Теоретичні відомості

Адсорбційна рівновага:

Якщо адсорбент і адсорбат знаходяться в контакті досить довго, то буде встановлена рівновага між кількістю адсорбованого адсорбату і кількістю адсорбату в розчині.

Цей рівноважний стан описується **адсорбційною ізотермою**.

Адсорбційна ізотерма:

Співвідношення маси адсорбату на одиницю маси адсорбенту при рівновазі і при сталій температурі.



Ізотерми адсорбції:

Визначення ізотерм адсорбції:

Розрахунок адсорбованого матеріалу по масовому балансу:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m},$$

де

q_e – маса адсорбованого матеріалу (при рівновазі) на масу адсорбенту, мг адсорбату / г адсорбенту;

C_0 – початкова концентрація адсорбату, мг/л;

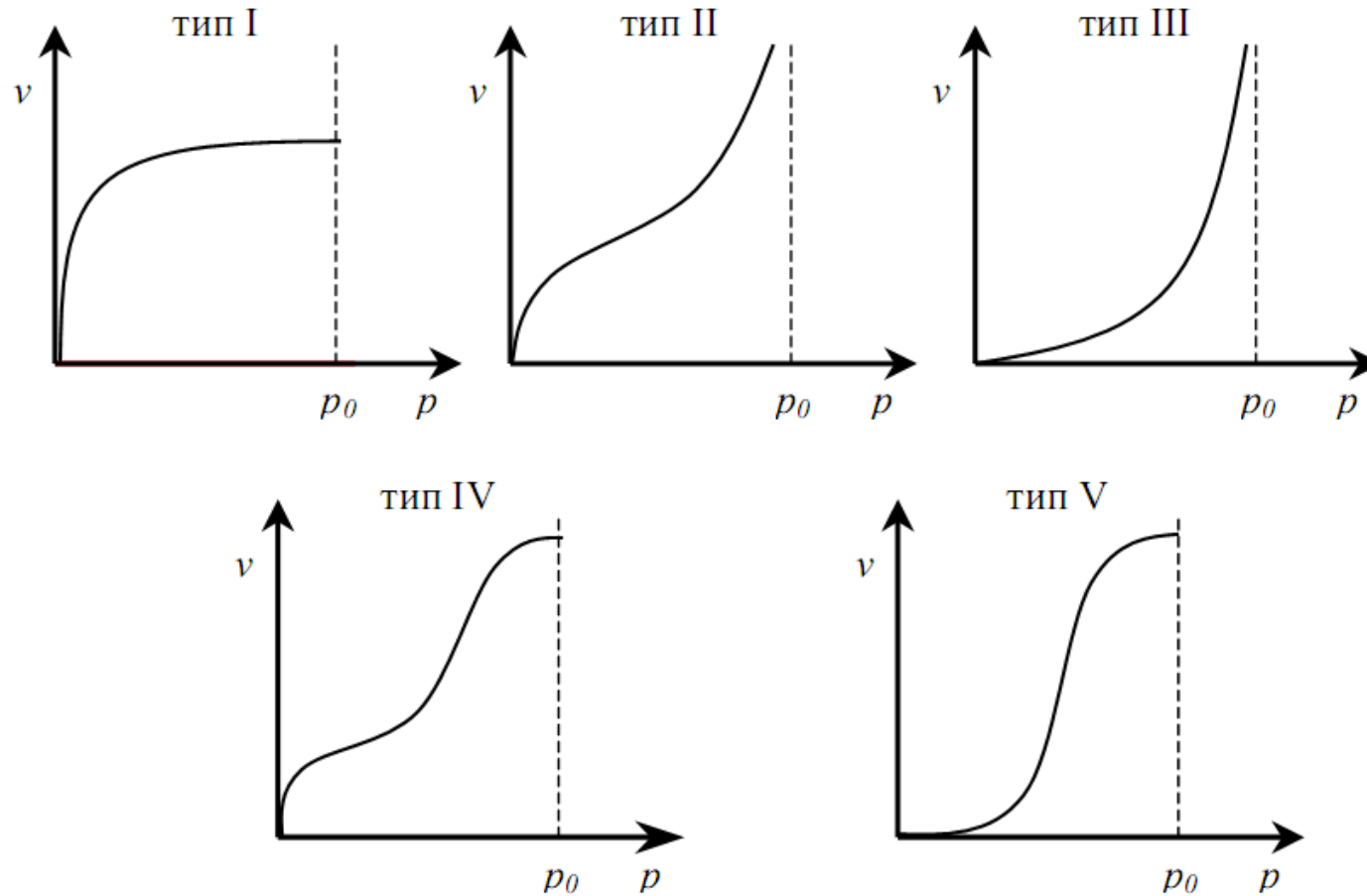
C_e – рівноважна концентрація в розчині, коли кількість адсорбованої речовини дорівнює q_e , мг/л;

V - об'єм рідини в реакторі періодичної дії, л;

m - маса адсорбенту, г.



Ізотерми адсорбції:





Ізотерми адсорбції:



модель Ленгмюра

Модель передбачає одношарове покриття і постійну енергію зв'язку між поверхнею і адсорбатом.

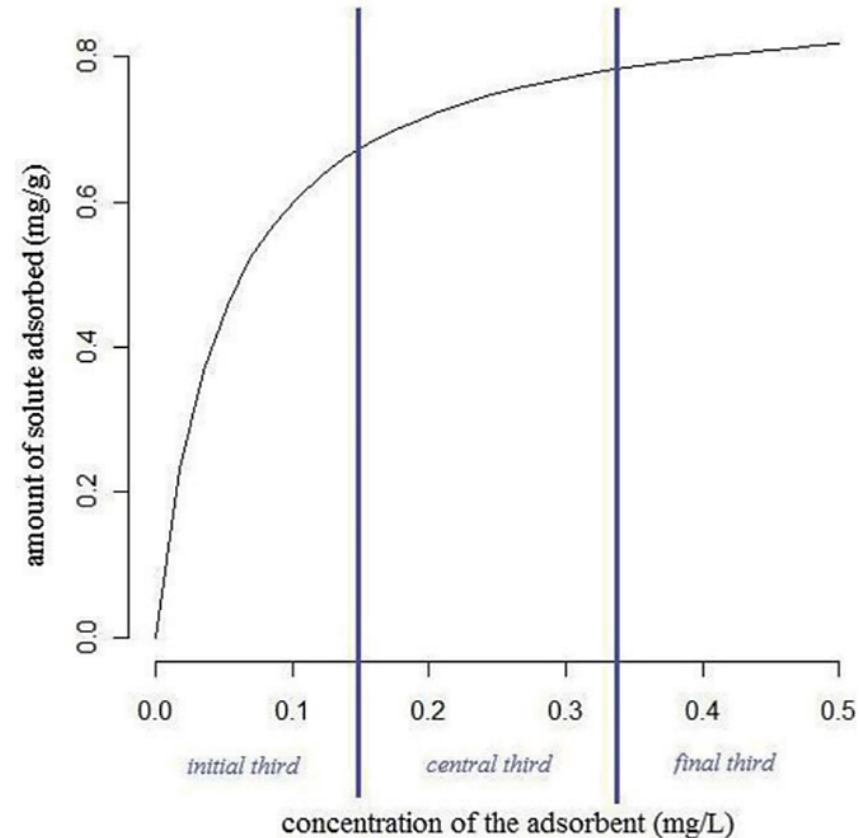
Рівняння моделі має вигляд:

$$q_e = \frac{K * Q_a^0 * C_e}{1 + K * C_e}$$

Q_e^0 — максимальна адсорбційна ємність (одношарове покриття)
(г розчинена речовина / г адсорбенту).

C_e - мг/л;

K - л/мг.





Ізотерми адсорбції:



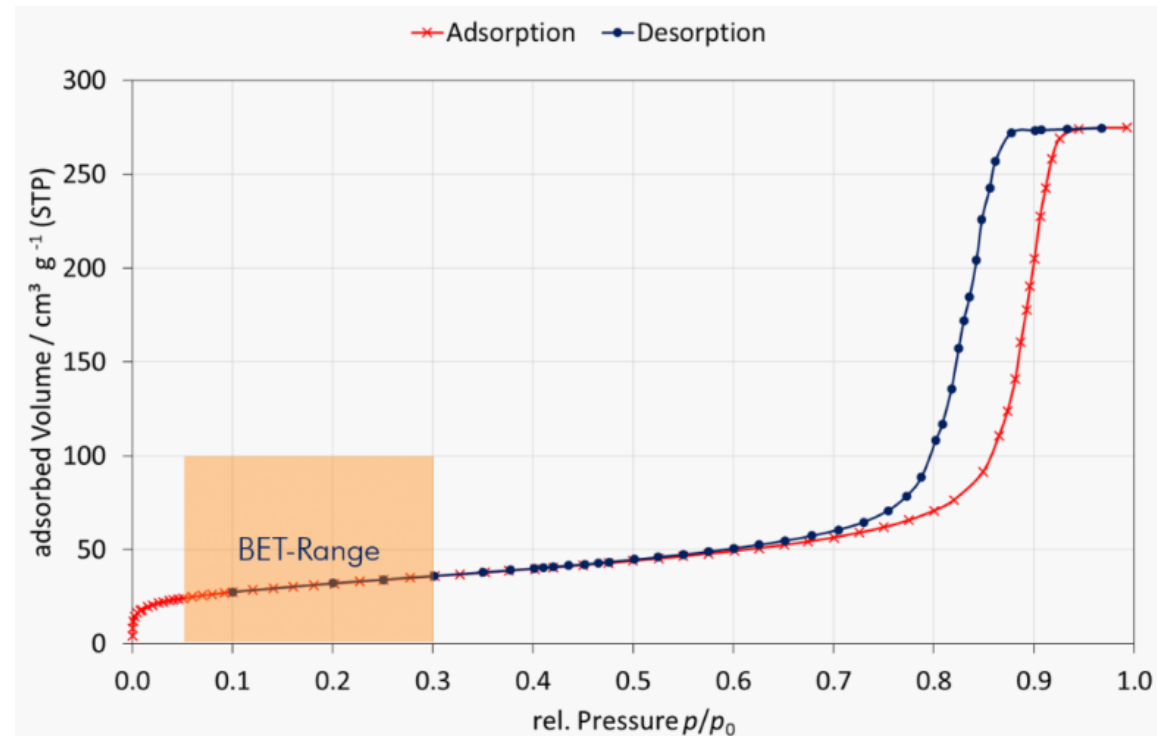
ізотерма БЕТ

Це більш загальна, багатошарова модель. Вони припускають, що ізотерма Легнмюра застосовується до кожного шару і між шарами не відбувається ніякої трансміграції. Також припускають, що для кожного шару, крім першого, існує однакова енергія адсорбції.

Рівняння моделі має вигляд:

$$q_e = \frac{K_B * C_e * Q_a^0}{(C_s - C_e) \{1 + (K_B - 1)(C_B / C_s)\}}$$

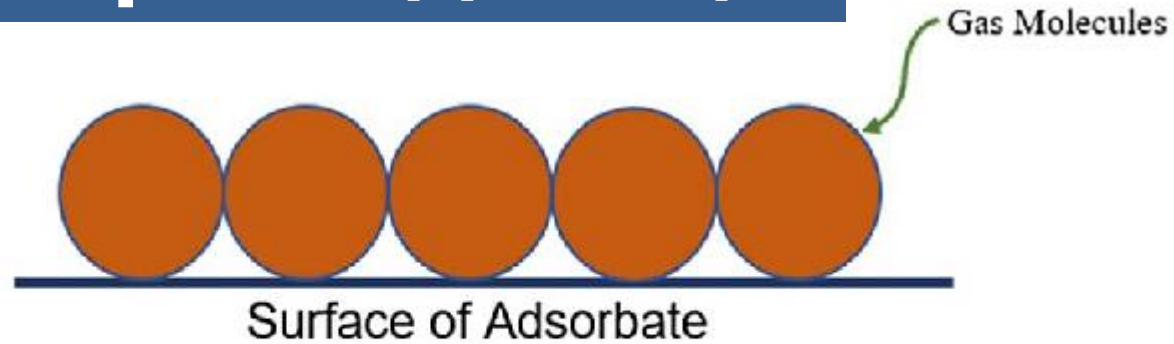
C_s — насичення (межа розчинності)
концентрація розчинної речовини (мг/л)
 K_B — параметр, пов'язаний з
інтенсивністю зв'язування для всіх шарів



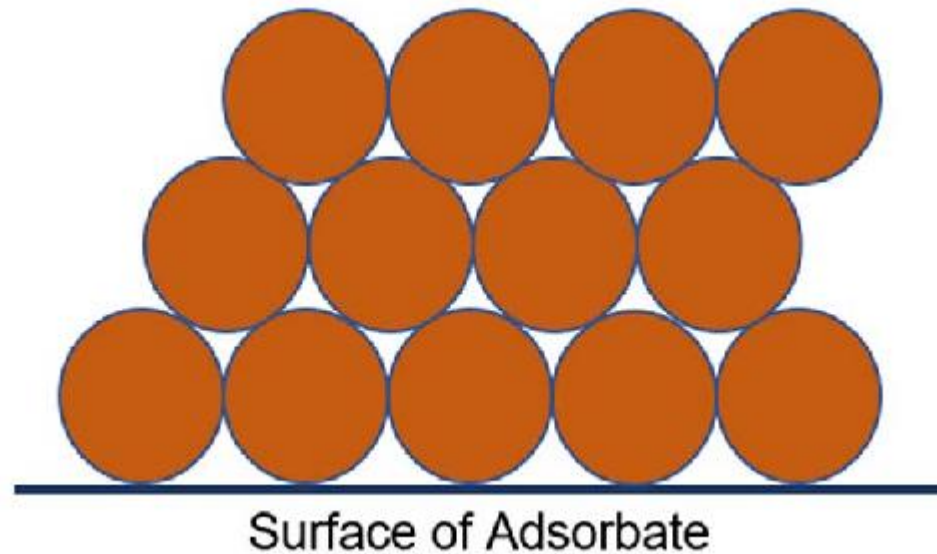


Ізотерми адсорбції:

Monolayer
Adsorption



Multilayer
Adsorption





Ізотерми адсорбції:



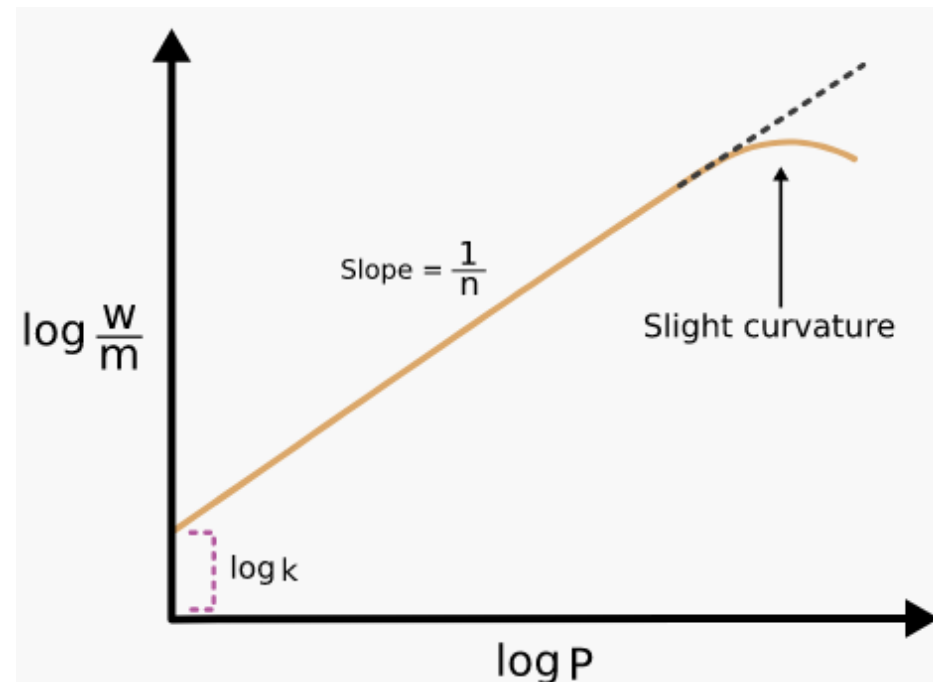
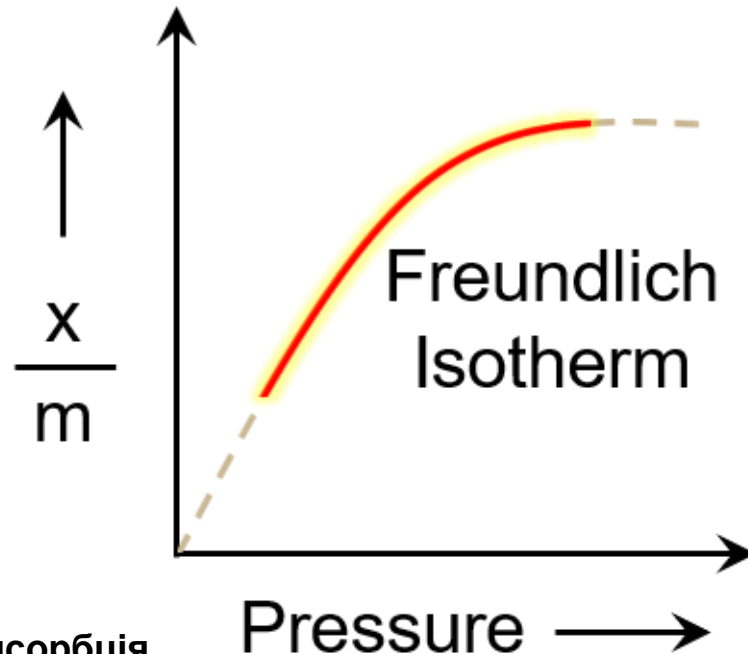
теорія Фрейндліха

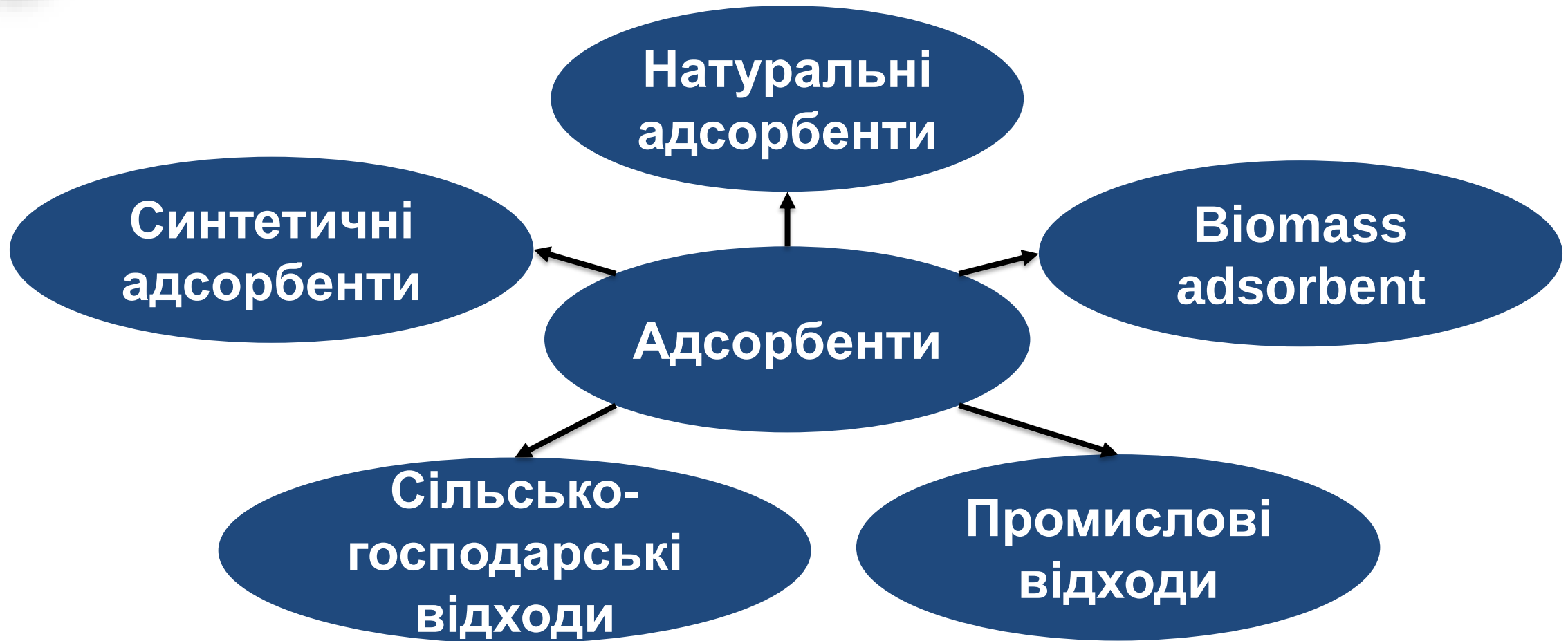
Для випадку, коли поверхневі енергії неоднорідні (особливо для добре змішуваних адсорбатів), в якому енергетичний рівень K_F змінюється в залежності від покриття поверхні, модель Фрейндліха є очевидною.

Рівняння моделі має вигляд:

$$q_e = K_F C^{1/n_e}$$

K_F і n - це конкретні константи системи







Адсорбенти: основні типи

- ☐ **Активоване вугілля**

Видалення всіх адсорбатів найбільш поширеним адсорбентом;

- ☐ **Активований глинозем (оксид алюмінію)**

- ☐ **Молекулярні сита (цеоліт)**

Глини з адсорбційними властивостями.



Адсорбенти: Властивості

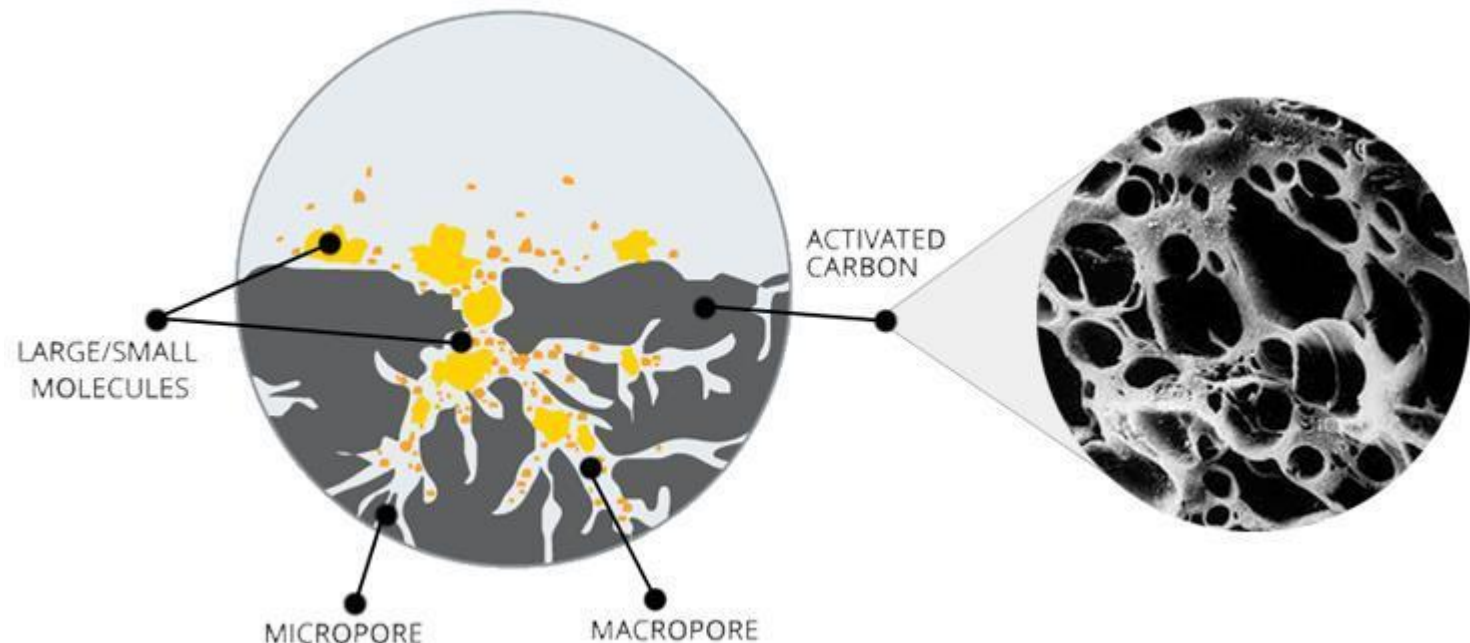
Властивості активованого вугілля	
Насипна густина	22-34 lb/ft ³
Теплоємність	0.27-0.36 BTU/lb°F
Об'єм пор	0.56-1.20 см ³ /г
Площа поверхні	600-1600 м ² /г
Середній діаметр пор	15-25 Å
Температура регенерації	100 – 140°C
Максимально допустима температура	150°C



Адсорбенти: отримання активованого вугілля

Активоване вугілля може бути одержане із будь-якого вуглецевмісного матеріалу, наприклад:

- Деревина;
- Буре вугілля;
- Звичайне вугілля;
- Горіхова шкаралупа;
- Кістки.





Адсорбенти: Властивості

Властивості активованого глинозему

Об'ємна густина гранул	38-42 lb/ft ³
Питома теплоємність	0.21-0.25 BTU/lb°F
Об'єм пор	0.29-0.37 см ³ /г
Площа поверхні	210-360 м ² /г
Середній діаметр пор	18-48 Å
Температура регенерації	200 – 250°C
Максимально допустима температура	500°C



Адсорбенти: отримання активованого вугілля

Процес виробництва: *два етапи*

1. Піроліз:

Вуглецевий матеріал повинен бути піролізований (нагрітий в середовищі з низьким вмістом кисню).

2. Активація:

Потім активно обвуглюється нагріванням до 800-1000 °C в присутності пари, кисню або CO_2 до газоподібних продуктів.



Адсорбенти: Властивості

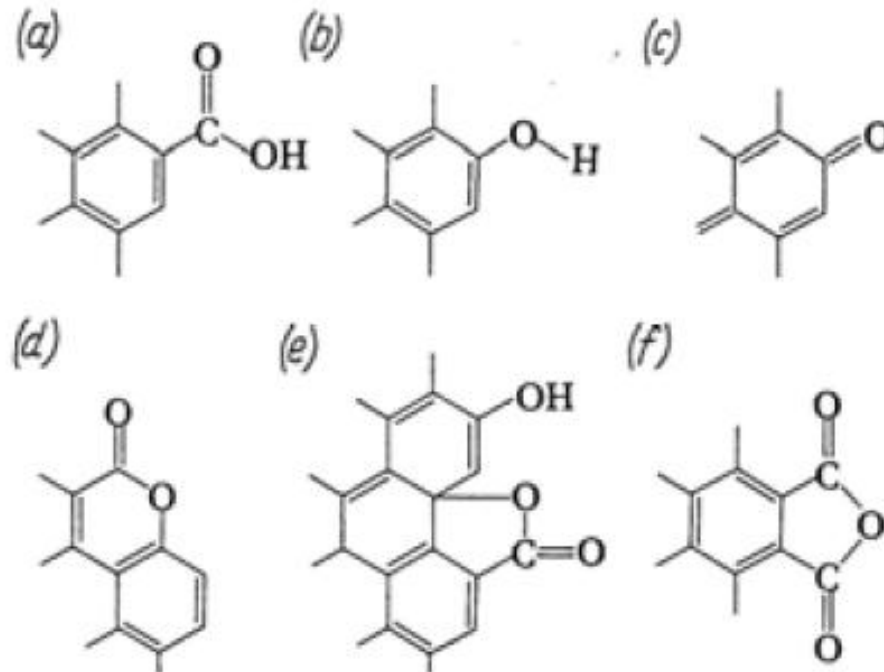
Властивості молекулярних сит

	Безводний алюмосилікат натрію	Безводний алюмосилікат кальцію	Безводний алюмосилікат
Тип	4A	5A	13X
Насипна густина (lb/ft ³)	44	44	38
Питома теплоємність (BTU/lb°F)	0.19	0.19	-
Ефективний діаметр пор (Å)	4	5	13
Температура регенерації (°C)	200-300	200-300	200-300
Максимально допустима температура (°C)	600	600	600



Адсорбенти: отримання активованого вугілля

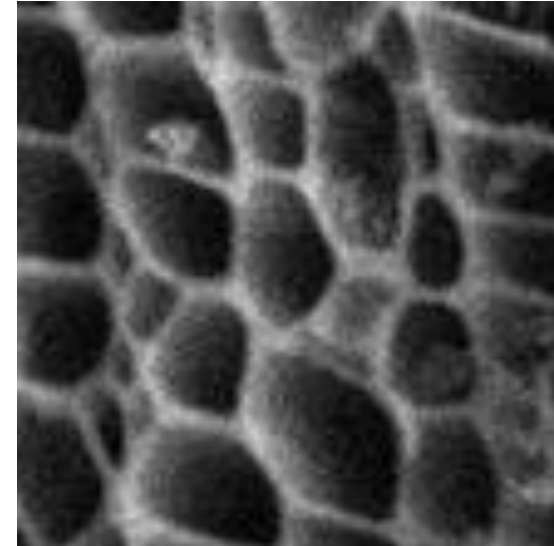
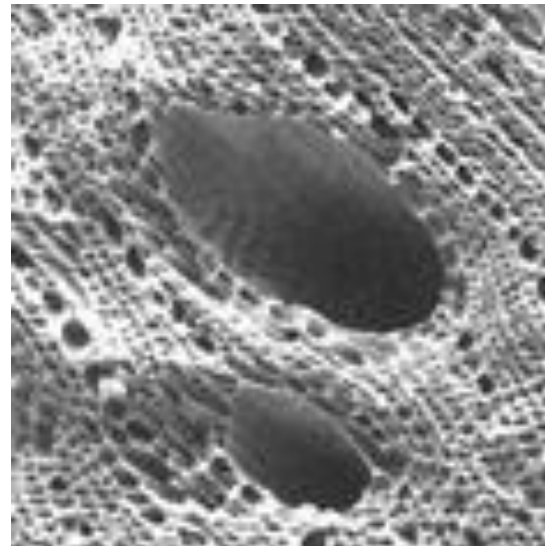
Активоване вугілля містить на своїй поверхні кисневмісні групи:





Адсорбенти: отримання активованого вугілля

Активоване вугілля має гетерогенну пористу структуру
збільшення пор зростає



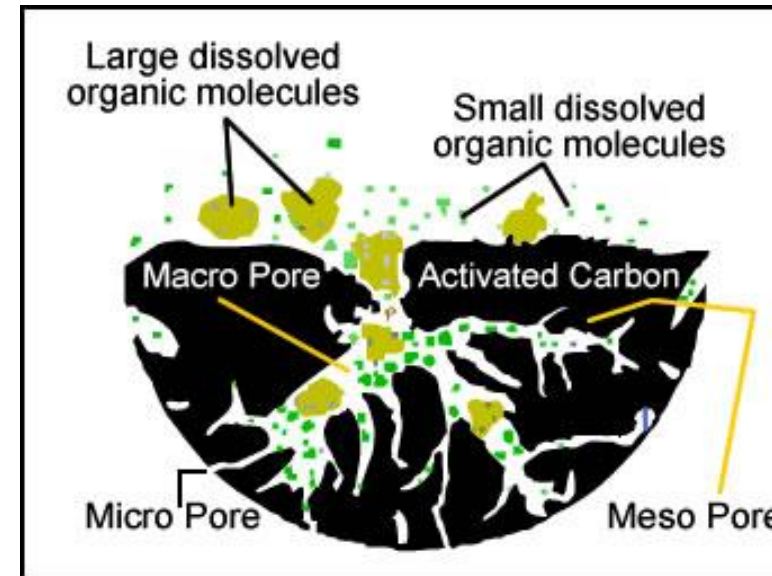


Адсорбенти: отримання активованого вугілля

Визначення розміру пор
активованого вугілля:

- мікропори: $d < 2$ нм;
- мезопори : $d = 2-20$ нм;
- макропори: $d > 20$ нм.

Розподіл:



Розмір пор	% об'єм пор	% поверхня
Мікро	30-60	>95
Мезо	<10	<5
Макро	25-30	незначна



Адсорбенти: отримання активованого вугілля

Порошкоподібне активоване вугілля:

- Дрібний порошок, $d < 0.05$ мм;
- Площа поверхні до ~ 1000 м²/г;
- Розміри пор (радіуси) до 10^{-9} м.



Гранульоване активоване вугілля:

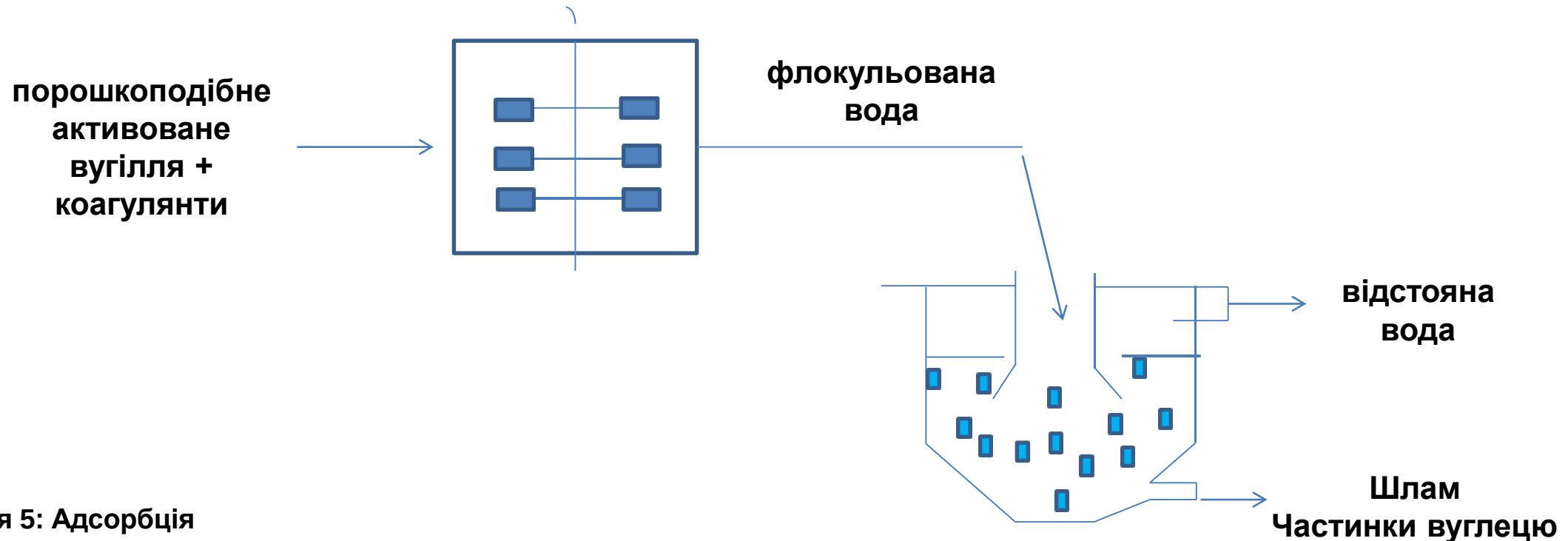
- Діаметр: 0.5-4 мм;
- Площа поверхні дорівнює або трохи менша, ніж у порошкоподібного активованого вугілля.





Адсорбенти: отримання активованого вугілля

Порошкоподібне активоване вугілля використовують для видалення смаку і запаху: Змішування із сирогою водою + видалення осадженням або фільтрацією





Адсорбенти: отримання активованого вугілля

Гранульоване активоване вугілля

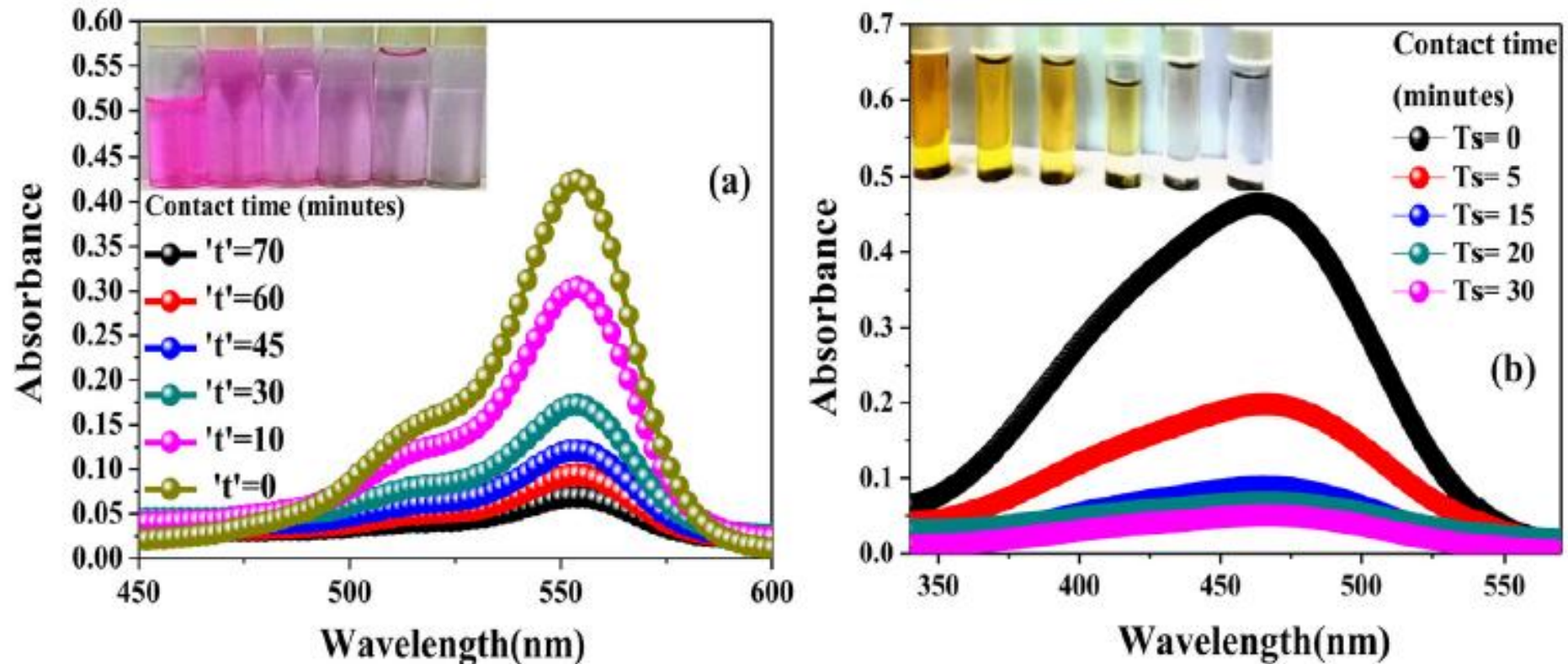
використовується для очищення ґрунтових вод і річкового фільтрату з метою видалення смаку, запаху і мікропоглинаючих речовин:

- Використання стаціонарної колони;
- Низхідний потік через колону;
- Після наповнення вуглецевої ємності відбувається регенерація в печі шляхом окислення адсорбованої органічної речовини.





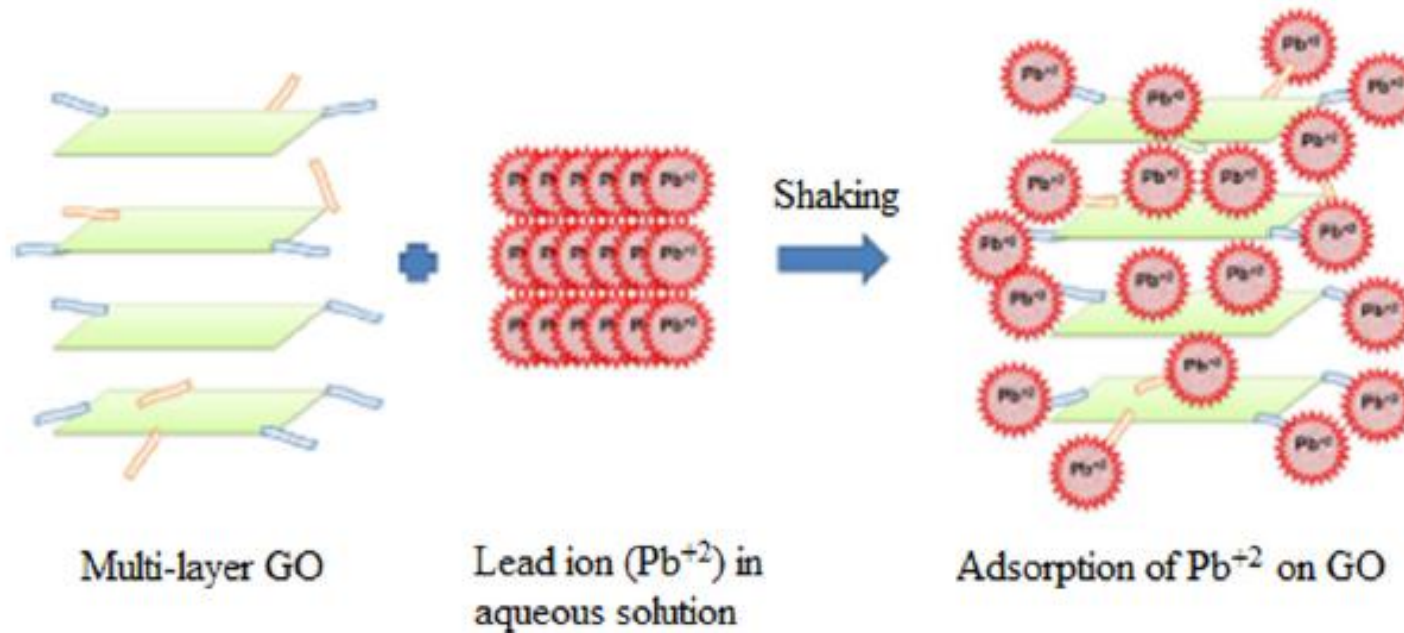
Адсорбенти: вуглецеві нанотрубки



Вплив часу контакту на адсорбцію (а) родаміну Б і (б) метилооранжу з вуглецевими нанотрубками, на вставці показано зміну кольору.



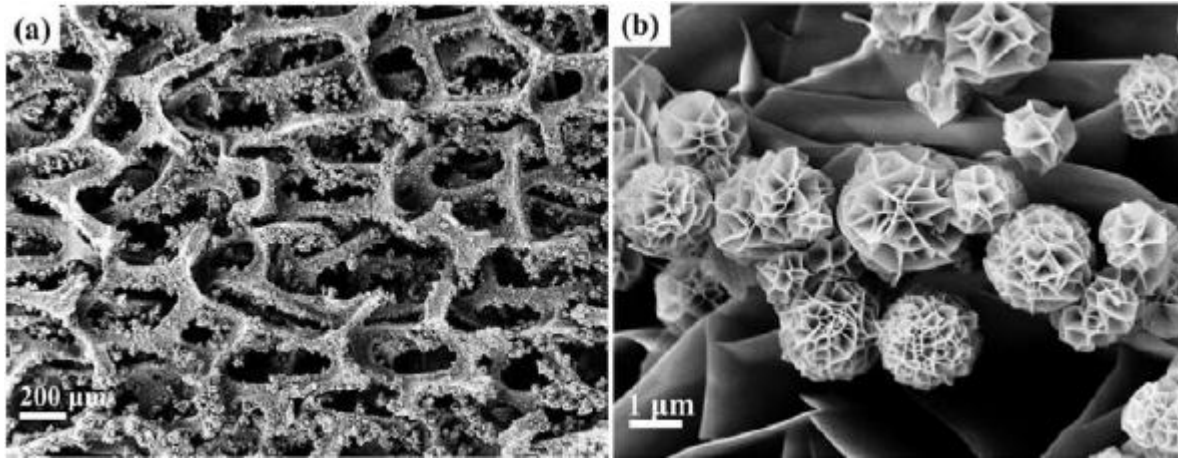
Адсорбенти: оксид графену



Принципова схема адсорбції Pb^{2+} на поверхні оксиду графену.



Адсорбенти на основі шпінелей



(а), (б) СЕМ зображення $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$.

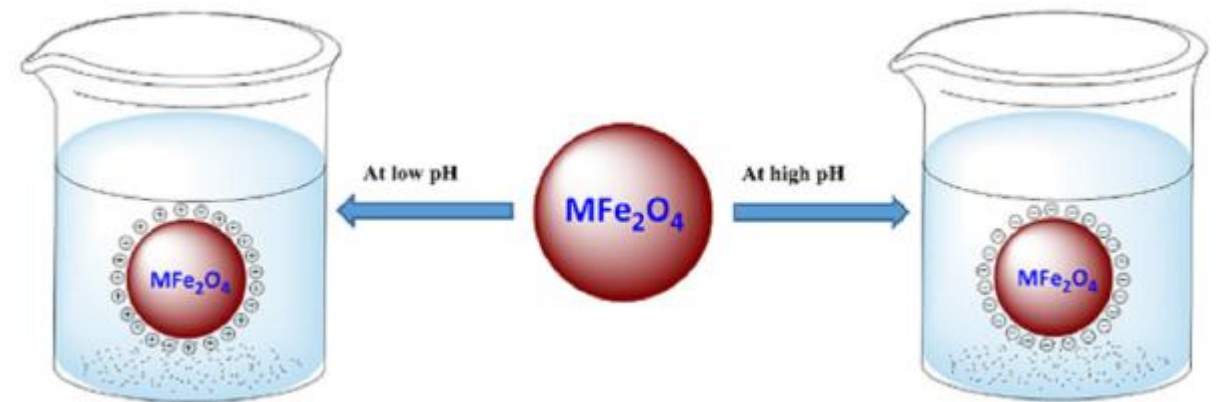
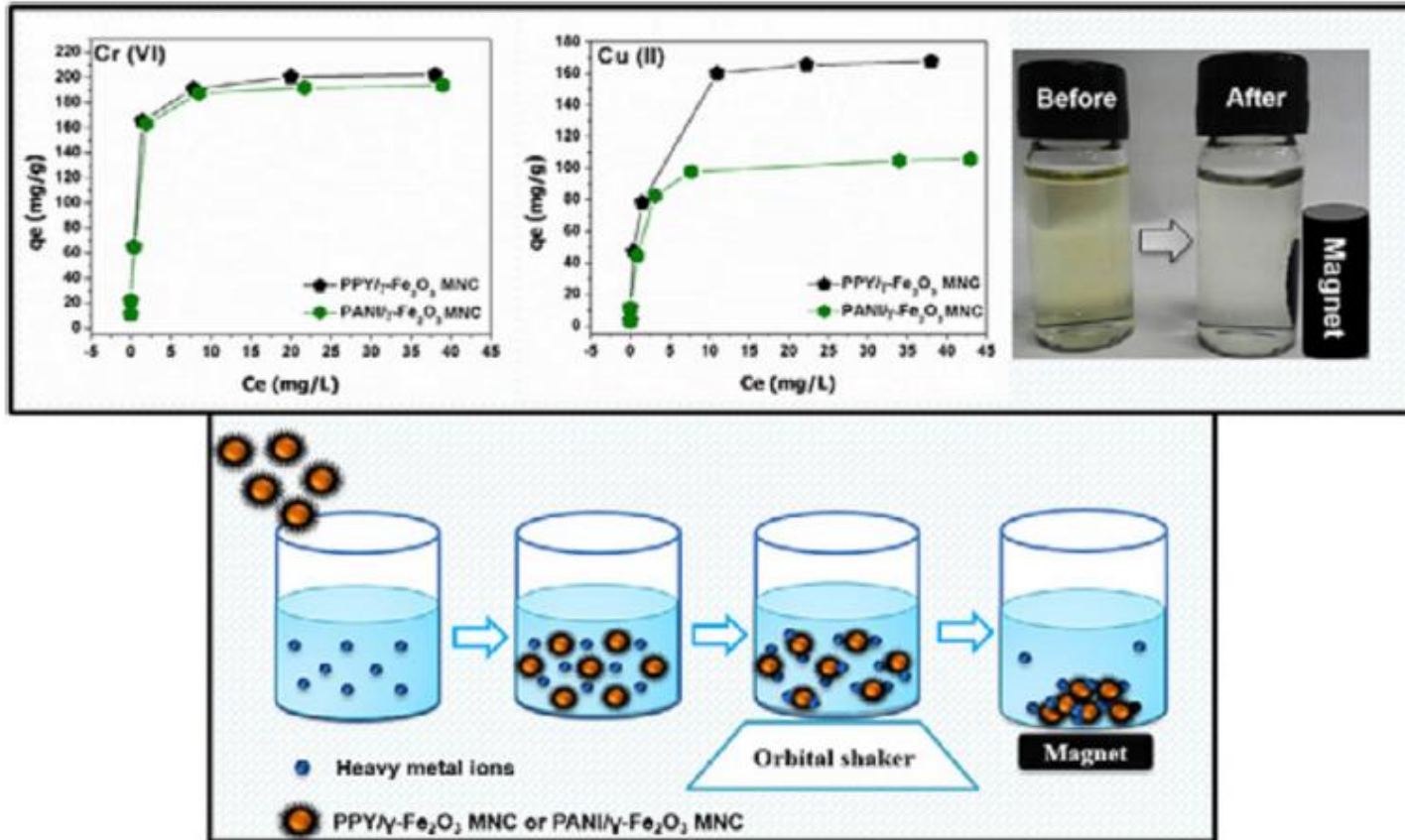


Схема поверхневого заряду шпінелей в умовах низького та високого рівня рН



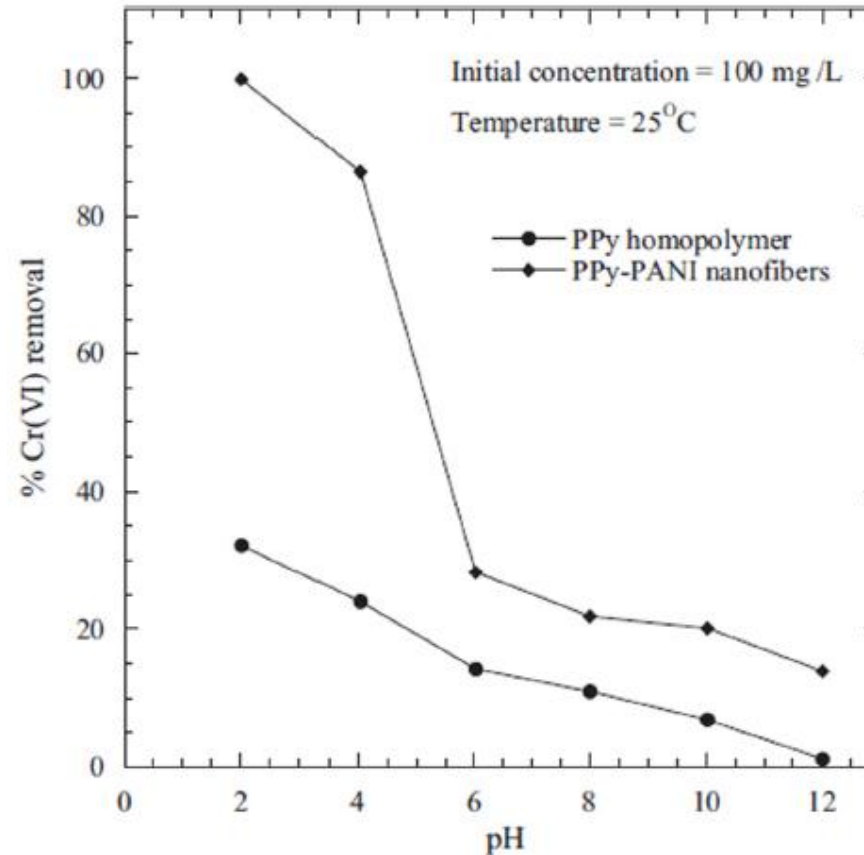
Адсорбенти: Наноконпозити



Адсорбція іонів Cr (VI) та Cu (II) із водних поверхонь магнітних наноконпозитів поліпіролу/магеміту (PPY/ γ – Fe_2O_3) та поліаніліну/магеміту (PANI/ γ – Fe_2O_3)



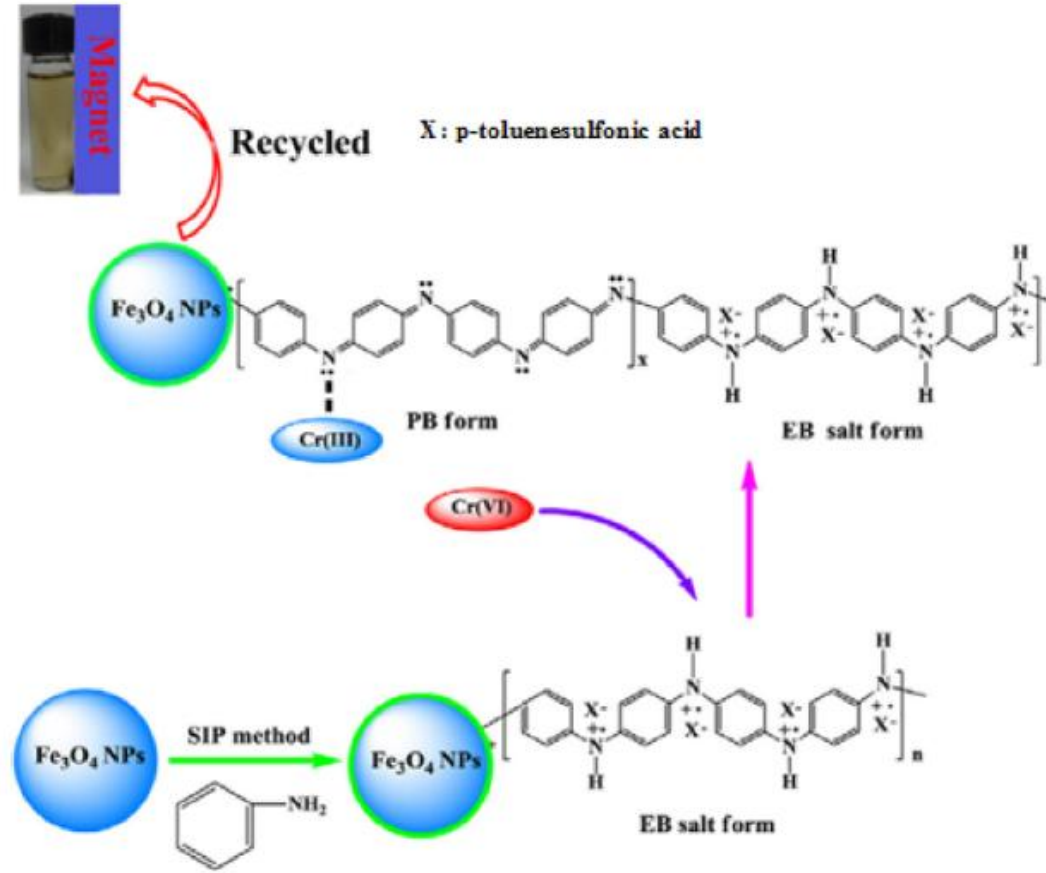
Адсорбенти: Нанокompозити



Вплив рН на видалення Cr(VI) із водного розчину нановолокнами PPy–PANi та гомополімером PPy

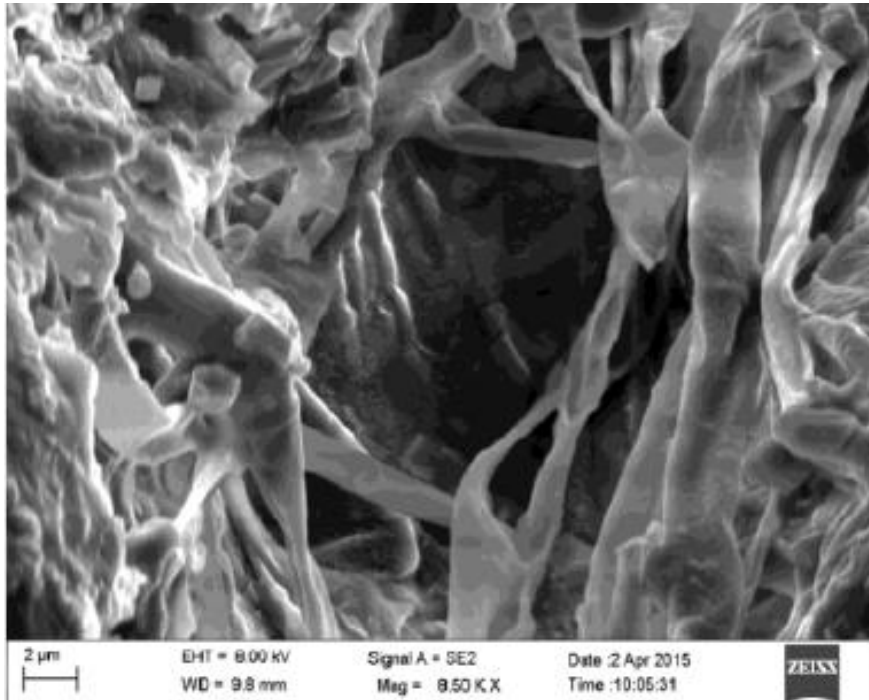


Адсорбенти: Наноккомпозити

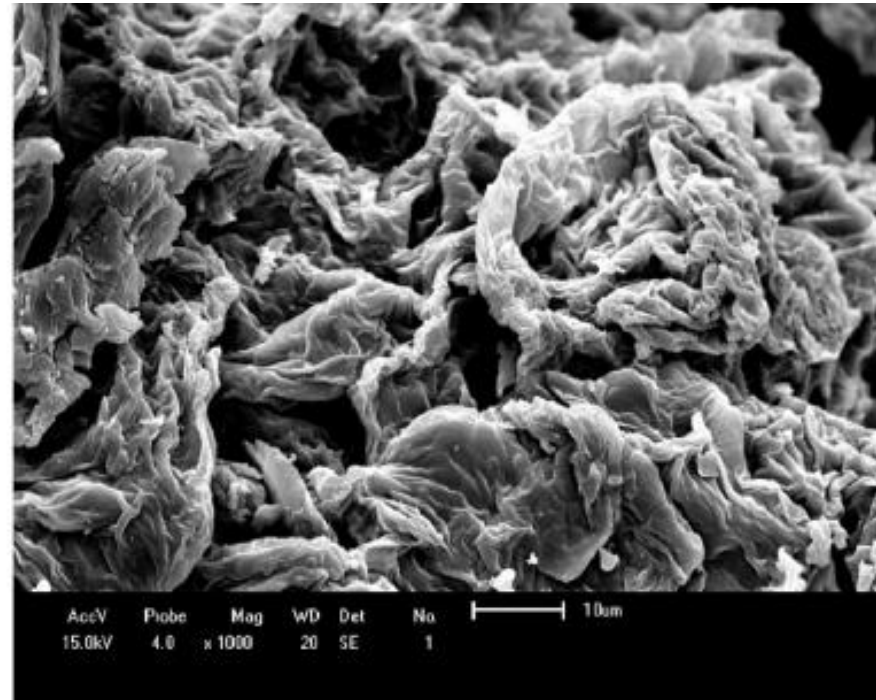


Механізм видалення Cr(VI) за допомогою наноккомпозиту PANi – Fe₃O₄

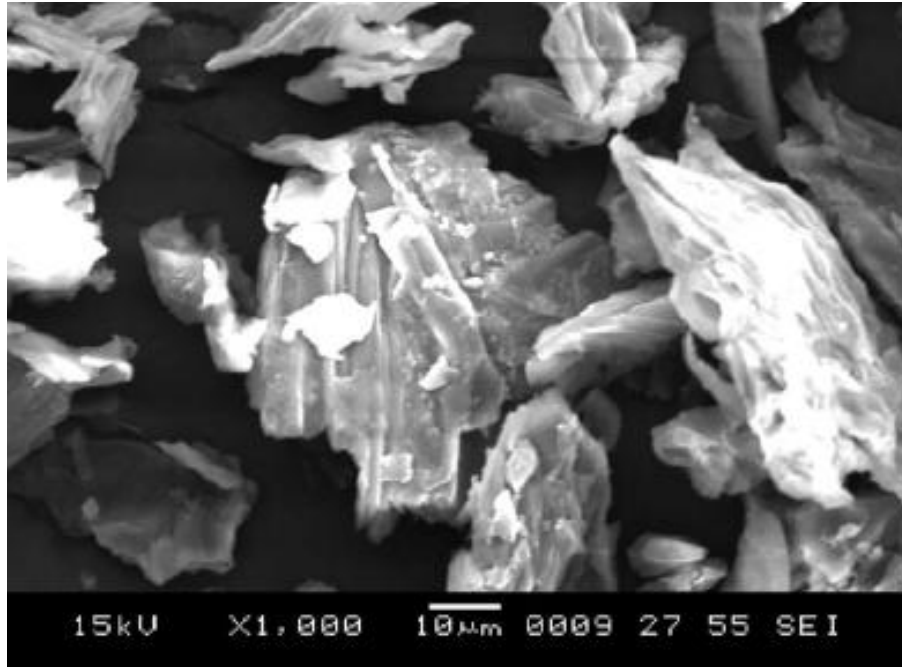




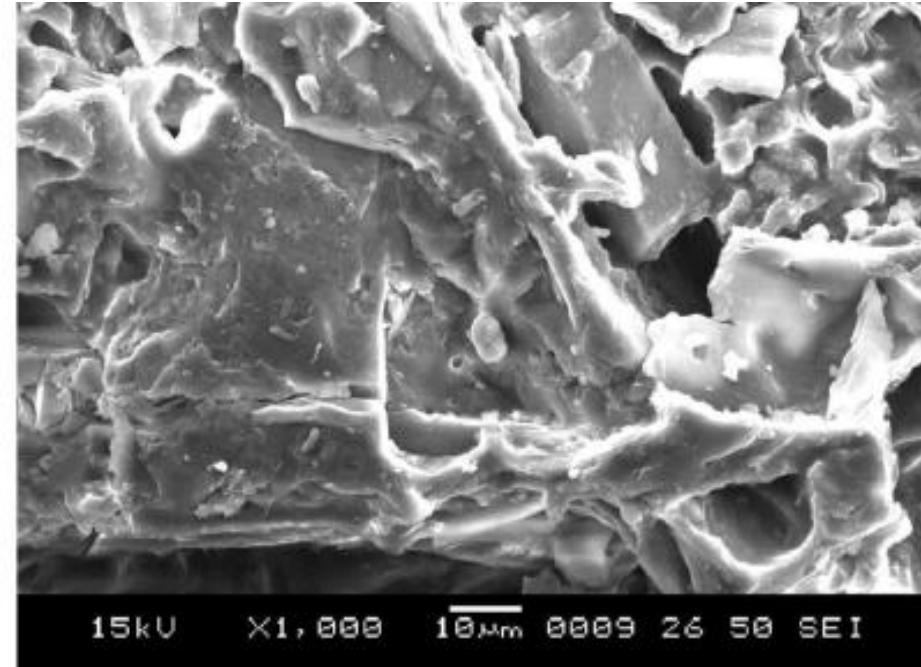
SEM бананової шкірки



SEM апельсинової шкірки



SEM шкірки кавуна



SEM лушпиння часнику



Застосування адсорбції:

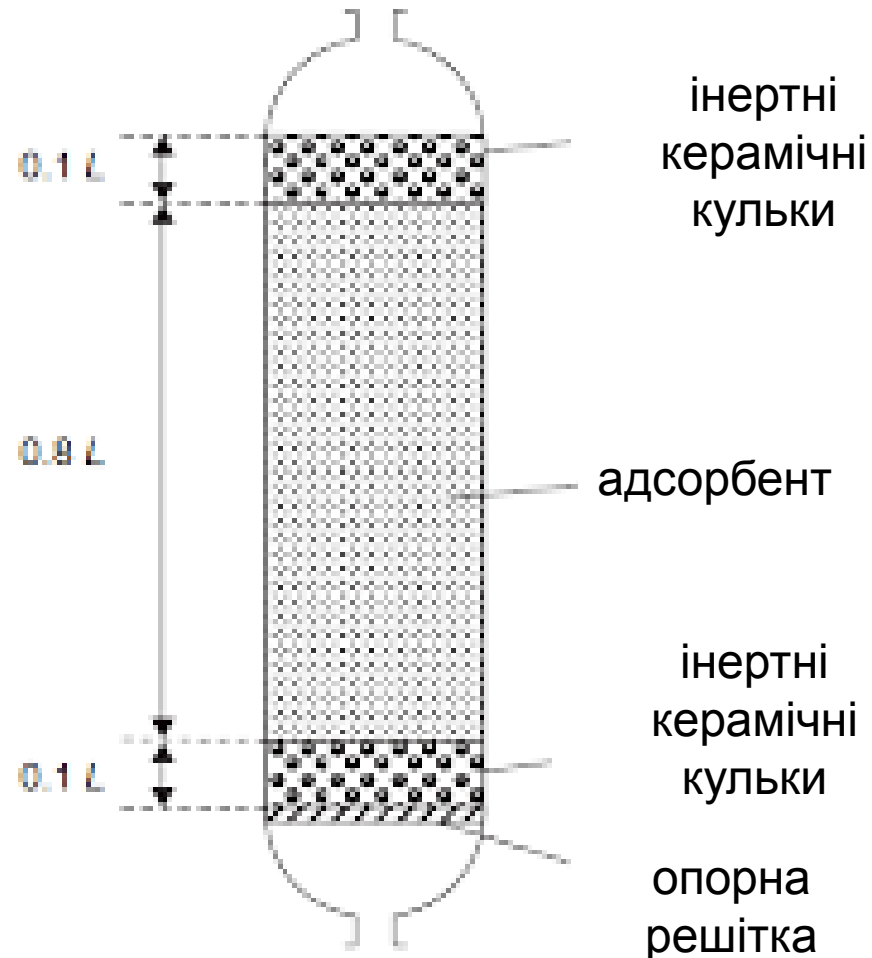
- Видалення тугоплавких органічних сполук;
- Видалення неорганічних сполук, таких як нітрогени, сульфіди і важкі метали;
- Хімічне відновлення окисників;
- Видалення сполук, що надають смак і запах.



Технологічні процеси

Колонна протічна система: стаціонарна

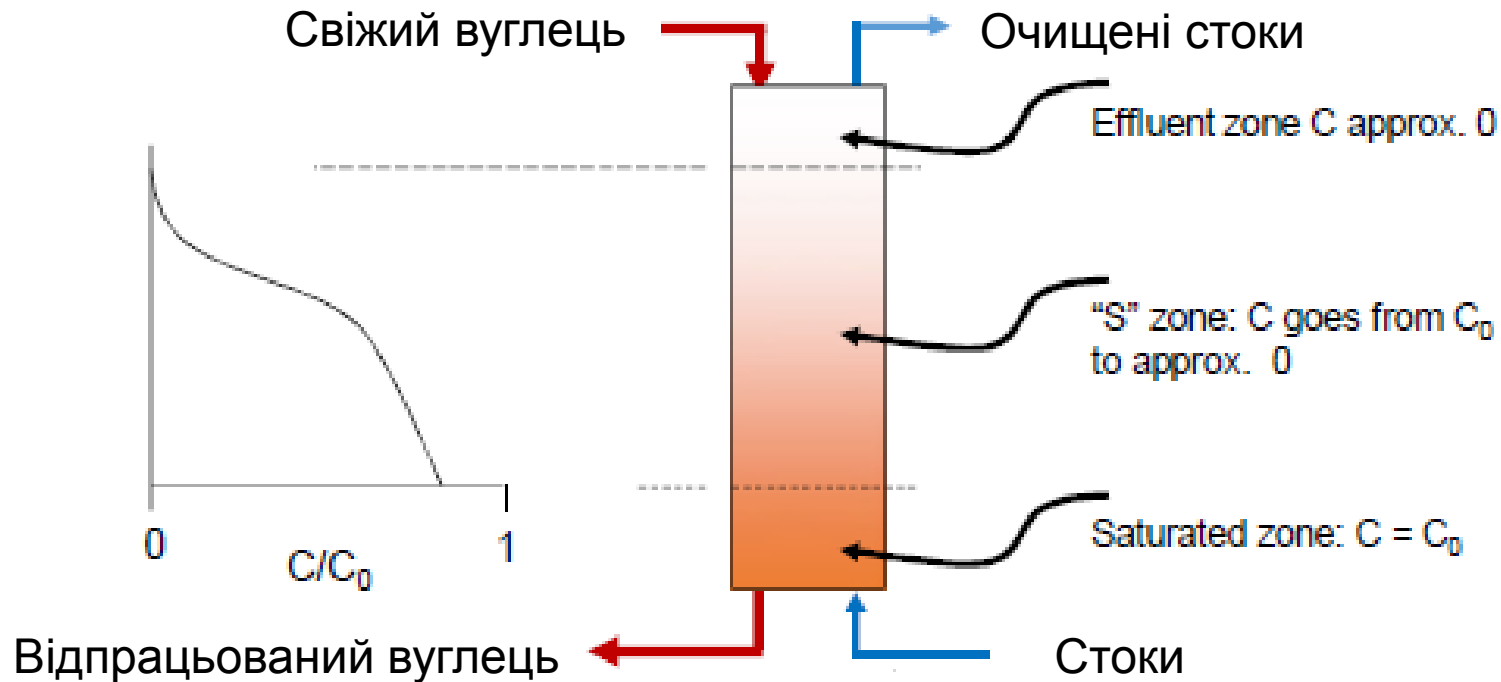
- Забезпечує фільтрацію, а також адсорбцію;
- Необхідно періодично промивати або чистити.





Технологічні процеси

Система з псевдозрідженим шаром: зона масообміну

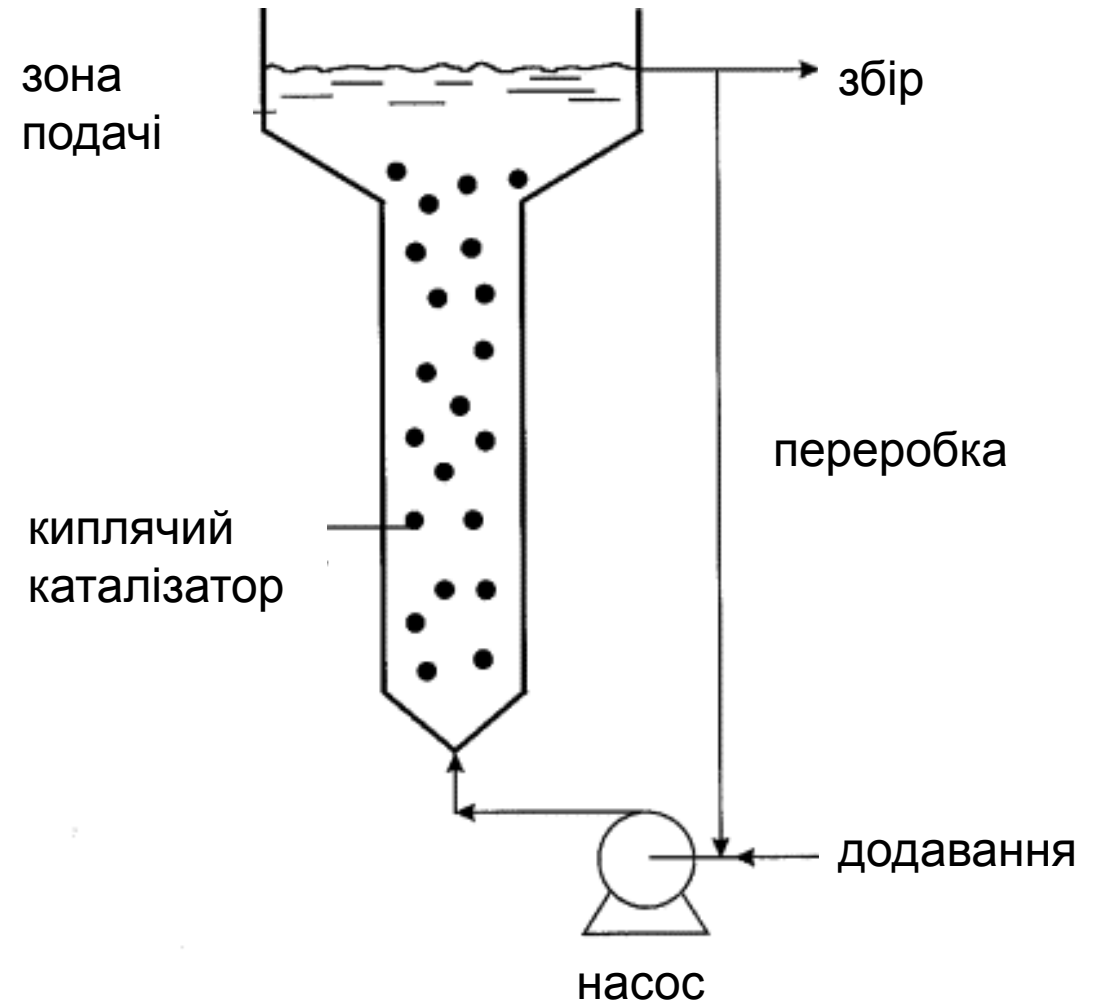




Технологічні процеси

Колонна протічна система з киплячим шаром:

- Безперервна подача свіжого вуглецю + видалення відпрацьованого;
- Не ефективна в якості фільтра.

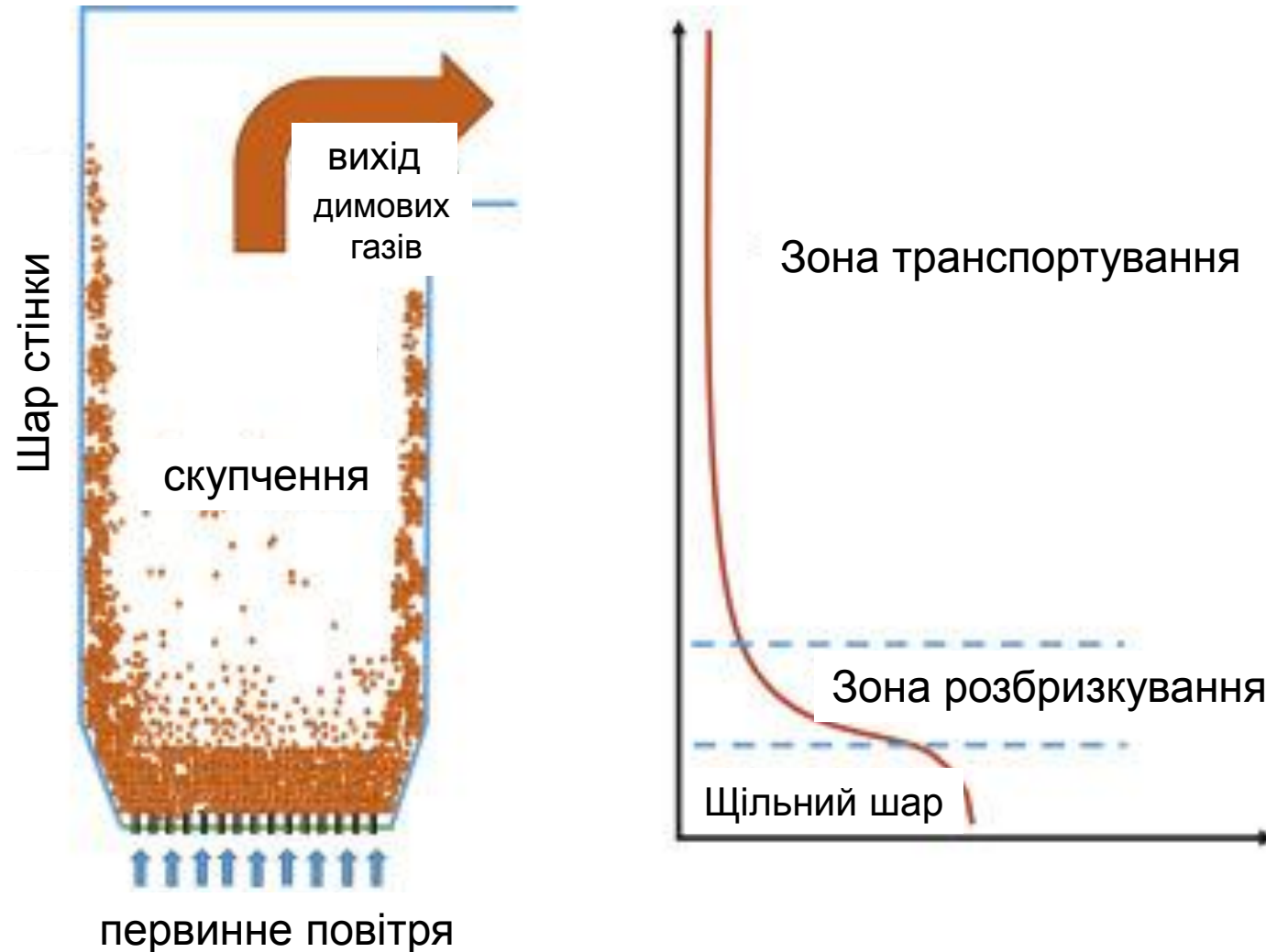




Технологічні процеси



Система киплячого шару: зона масообміну



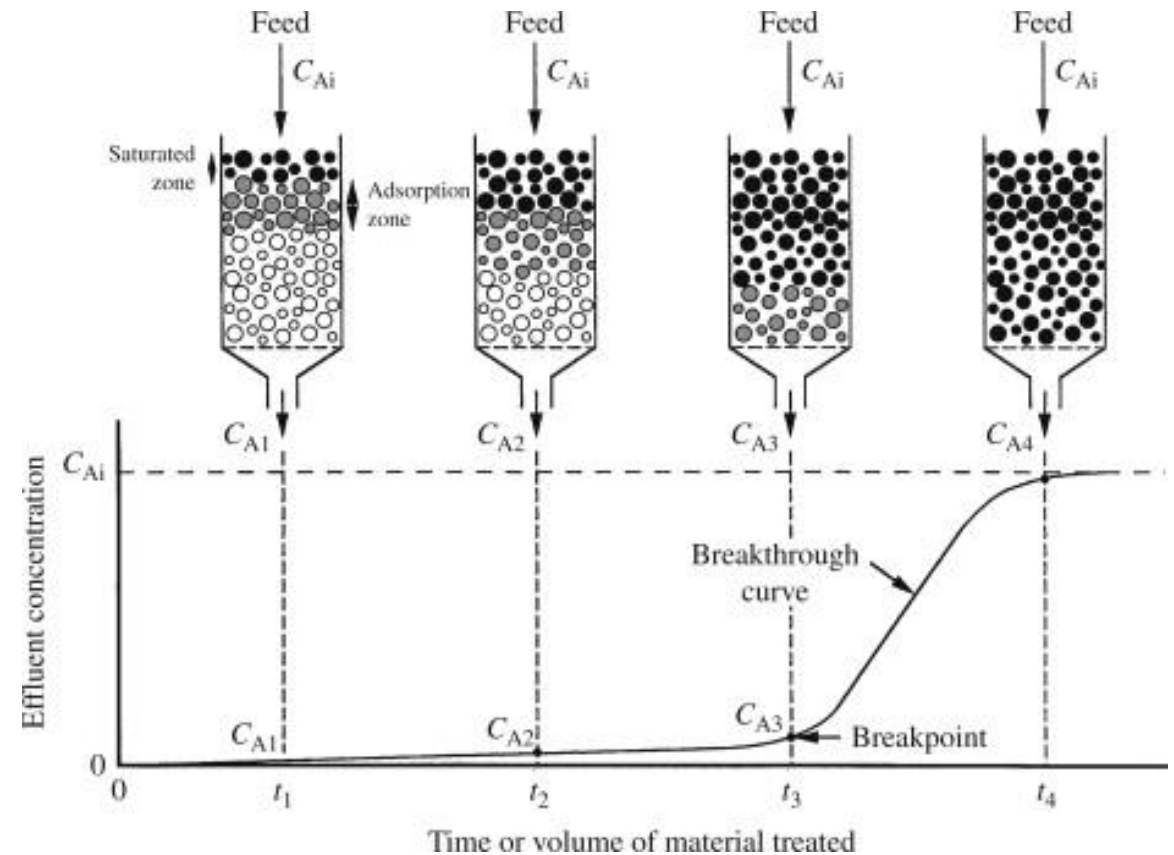


Технологічні процеси

Стаціонарна система: проривний метод

Час до прориву зменшується через:

- Збільшення розміру частинок;
- Висока концентрація потоку;
- Підвищення рівня рН води;
- Збільшення витрат;
- Низька глибина шару.





Відновлення вуглецю

- ☐ Відпрацьований вуглець зазвичай відновлюється при температурі 500 °С в умовах низького вмісту кисню в присутності пари;
- ☐ Втрата активованого вугілля становить близько 5-15% при кожному відновленні;
- ☐ Адсорбовані органічні речовини випаровуються і окислюються в процесі відновлення.



Список використаних джерел

1. Gao, T.Y.: Water and Wastewater Treatment, 4th ed., Higher Education Press, Beijing, 2016 (in Chinese).
2. Kan Carbon 2018 http://www.activatedcarbonindia.com/activated_carbon.htm, accessed April 2018.
3. Mattson, J.S. and Mark, H.B.: Activated Carbon. Surface Chemistry and Adsorption from Solution. Dekker, New York 1971.
4. Zhang, Z.J.: Water and Wastewater Treatment, 4th ed., China Construction Industry Press, Beijing, 2015 (in Chinese).
5. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420301448>
6. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186417302663>
7. <https://www.thoughtco.com/definition-of-adsorption-605820>
8. <https://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption>
9. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110240238/html>