

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

І. М. ЧУБ

***МАСООБМІННІ
ПРОЦЕСИ
ВОДОПІДГОТОВКИ***

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020

УДК 628.1:66.02](075.8)
Ч-81

Автор

Чуб Ірина Миколаївна, кандидат технічних наук, доцент кафедри водопостачання, водовідведення і очистки вод Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рецензенти:

Сахненко Микола Дмитрович, доктор технічних наук, професор завідувач кафедри Фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;

Кочетов Геннадій Михайлович, доктор технічних наук, професор кафедри Водопостачання та водовідведення Київського національного університету будівництва і архітектури

*Рекомендовано до друку Вченою радою ХНУМГ ім. О. М. Бекетова,
протокол № 13 від 31.05.2019.*

Чуб І. М.

Ч-81 Масообмінні процеси водопідготовки: навч. посібник / І. М. Чуб ; Харків. нац. ун-т міськ. гос-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 161 с.

У навчальному посібнику висвітлено загальні положення масообмінних (дифузійних) процесів водопідготовки, а саме абсорбції, перегонки, ректифікації, екстракції, іонного обміну, адсорбції, мембранні технології тощо. Навчальний посібник рекомендовано студентам для вивчення фізичної сутності та теоретичних основ масообмінних процесів; способів їх інтенсифікації; устроїв апаратів та закономірностей протікання періодичних і безперервних, неусталених і стаціонарних процесів водопідготовки та основи їх розрахунку.

УДК 628.1:66.02](075.8)

© І. М. Чуб, 2020

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 СУТНІСТЬ, ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ВОДОПІДГОТОВКИ.....	6
1.1 Масообмінні процеси.....	6
1.2 Основні закони масопередачі.....	9
1.2.1 Рівняння масопередачі. Залежність між коефіцієнтами масопередачі й масовіддачі.....	14
1.3 Механізм масопередачі з однієї фази в іншу.....	15
1.4 Визначення коефіцієнта масовіддачі.....	17
1.5 Масоперенесення у твердій фазі.....	19
1.6 Закон масопровідності.....	21
1.7 Закони збереження маси. Рівняння балансів.....	22
2 РІВНОВАГА МІЖ ФАЗАМИ. ПОБУДОВА ЛІНІЙ РІВНОВАГИ.....	26
2.1 Рівновага при адсорбції.....	26
2.2 Побудова ізотерми адсорбції.....	31
3 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС. РОБОЧІ ЛІНІЇ.....	39
3.1 Традиційна класифікація масообмінних процесів водопідготовки.....	39
3.2 Матеріальний баланс. Рівняння робочої лінії.....	40
3.3 Рушійна сила процесів масопередачі.....	43
3.4 Масообмінні апарати.....	46
4 ЕКСТРАКЦІЯ.....	49
4.1 Фізична сутність процесу.....	49
4.2 Екстракційні апарати й установки.....	50
5 ДИСТИЛЯЦІЯ ТА РЕКТИФІКАЦІЯ.....	56
5.1 Дистиляція.....	56
5.2 Ректифікація.....	59
5.2.1 Видалення фенолів із води.....	61
5.2.2 Технологічна схема процесу знефенолення паровим методом.....	63
6 АБСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ. ДЕСОРБЦІЯ.....	69
6.1 Поняття абсорбції.....	69
6.2 Десорбція.....	71
6.2.1 Деаератори фізичного методу.....	73
6.2.2 Хімічні та біохімічні методи видалення газів.....	79

7 АДСОРБЦІЯ.....	85
7.1 Поняття адсорбції, абсорбенти.....	85
7.2 Апаратурне оформлення адсорбційних процесів.....	89
7.2.1 Розрахунок адсорберів.....	90
7.2.2 Адсорбери безперервної дії із псевдорозрідженим шаром адсорбента.....	94
7.3 Адсорбція в апаратах з перемішуванням.....	96
7.3.1 Процеси і спосіб перемішування.....	97
7.3.2 Визначення дози сорбенту в апаратах з перемішуванням.....	101
8 ХАРАКТЕРИСТИКА ІОННОГО ОБМІНУ.....	107
8.1 Основні поняття та сутність іонного обміну.....	107
8.2 Типи іонітів.....	108
8.2.1 Мінеральні іоніти.....	108
8.2.2 Іоніти на основі вугілля.....	109
8.2.3 Іоніти на основі синтетичних смол.....	110
8.3 Іонообмінна рівновага.....	114
8.4 Фізико-механічні й фізико-хімічні властивості іонітів.....	116
8.5 Динаміка іонного обміну.....	118
8.6 Основні іонообмінні процеси і технології.....	121
9 МАСООБМІН ЧЕРЕЗ НАПІВПРОНИКНІ ПЕРЕГОРОДКИ (МЕМБРАНИ). МЕМБРАННІ ПРОЦЕСИ.....	129
9.1 Фізична сутність процесу.....	129
9.2 Мембрани й мембранні елементи.....	131
9.3 Мікрофільтрація та ультрафільтрація.....	136
9.4 Зворотний осмос та нанофільтрація.....	141
9.5 Забруднення мембран і методи боротьби з ними.....	148
9.6 Дифузійномембранні процеси. Діаліз.....	152
9.7 Електроємбранні процеси. Електродіаліз.....	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	159

ВСТУП

Сучасні вимоги до підготовки питної води, очищення побутових та промислових стічних вод спонукають все частіше застосовувати комплекс фізико-хімічних методів для вилучення органічних забруднень та іонів важких металів. Застосування різних методів водообробки в галузі водопостачання й водовідведення ґрунтується на фундаментальних законах фізики й хімії та потребує знань, що дають змогу аналізувати й розрахувати, підбирати апаратуру, необхідну для проведення цих процесів.

Велика група методів які називаються масообмінними (дифузійними) характеризується перенесенням компонентів усередині фази та з однієї фази в іншу за допомогою дифузії. До цієї групи належать абсорбція, перегонка, ректифікація, екстракція, іонний обмін, адсорбція, мембранні технології тощо.

Мета видання навчального посібника «Масообмінні процеси водопідготовки» – це вивчення теоретичної бази, що дає змогу розраховувати й аналізувати, обґрунтовувати умови проведення та підбирати необхідну апаратуру для здійснення цих процесів.

За допомогою навчального посібника студент має можливість вивчити фізичну сутність та теоретичні основи масообмінних процесів, що застосовуються у водопідготовці, та устрій основних і допоміжних видів апаратів, де здійснюються масообмінні процеси. Знання законів масопереносу речовини між різними фазами, складання матеріальних балансів, дозволяють глибше розуміти процеси водообробки та очищення води, обґрунтовувати технології, виконувати розрахунки та проекти.

Обсяг книги обмежений змістом навчальної програми за курсом і кількістю годин, що відводяться для його вивчення. Тому в посібнику наведено лише відомості, достатні для розуміння й аналізу сутності процесів. Розглянуто принципи улаштування типових апаратів і загальну методику їх розрахунків. Для поглибленого вивчення курсу можна скористатися спеціальною літературою, на яку даються посилання у кінці посібника.

1 СУТНІСТЬ, ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ВОДОПІДГОТОВКИ

1.1 Масообмінні процеси

Існування життя на нашій планеті обумовлюється безперервним обміном речовин між тілами, що перебувають у різному фазовому стані. Так, кисень повітря на межі розділення між газовою та рідкою фазою розчиняється у водах світового океану, забезпечуючи в них життя рослинного та тваринного світу. Вода, що випаровується з поверхні водоймищ і рослин, у пароподібному стані переноситься повітряними потоками в інші регіони, випадає у вигляді вологовмісних осадів і дощу, забезпечуючи та зберігаючи життя на планеті Земля.

У хімічній, нафтопереробній, нафтохімічній та багатьох інших галузях промисловості виробництво різних видів цільової продукції базується на перенесенні (транспортуванні) певної речовини із одного фазового стану в інший та взаємодії різних фаз між собою. У такий спосіб організоване промислове виробництво багатьох неорганічних кислот, мінеральних солей і добрив, розділення газових і рідких багатокомпонентних сумішей на окремі продукти, одержання різних продуктів із мінеральної сировини, захист навколишнього середовища (передусім для очищення стічних вод і водопідготовки).

Масообмін є основою різноманітних процесів розподілу й очищення речовин, які поєднуються у клас масообмінних процесів. Основні масообмінні процеси, що застосовуються для водопідготовки, наведені на рисунку 1.1.

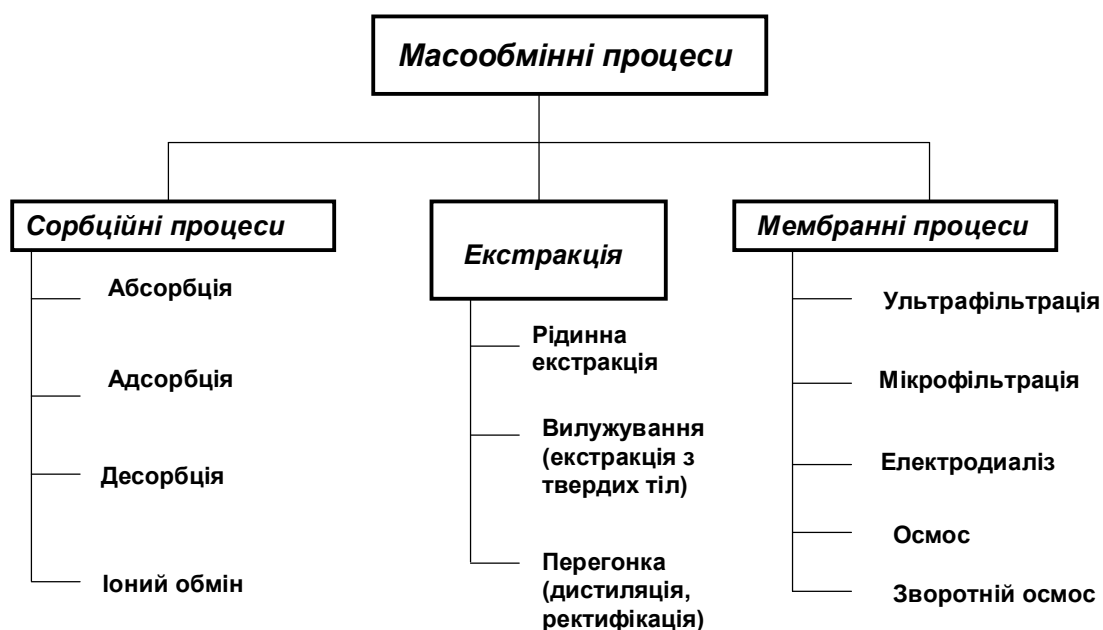


Рисунок 1.1 – Схема масообмінних процесів водопідготовки

Отже, у всіх перелічених вище процесах загальним є перехід речовини (або речовин) з однієї фази в іншу. Фаза це – однорідний складник фізико-хімічної системи, відмежований поверхнею розділу від інших частин цієї системи (напр., суміш льоду й води при 0° С становить фізико-хімічну систему, а окремо лід і вода – тверду й рідку її фази) [1].

Процес переходу речовини (або декількох речовин) з однієї фази в іншу в напрямку досягнення рівноваги називають масопередачею. На відміну від теплопередачі, яка відбувається переважно через стінку, масопередача здійснюється зазвичай при безпосередньому контакті фаз (за винятком мембранних процесів). При цьому границя зіткнення, тобто поверхня контакту фаз, може бути рухливою (система газ – рідина, пара – рідина, рідина – рідина) або нерухливою (газ – тверде тіло, пара – тверде тіло, рідина – тверде тіло) [2].

Що ж таке масообмін та масообмінні процеси в загалі? Щоб мати повне уявлення та не заплутатися у термінах і визначеннях, потрібно спочатку зазначити, що в основі масообмінних процесів лежить фізичне явище – дифузія. Переміщення речовини всередині фази, а також через межу розділу фаз здійснюється шляхом дифузії (молекулярної та конвективної), тому ці процеси називають **дифузійними** (це друга назва масообмінних процесів). Існує багато визначень цих процесів, наведемо деякі з них та дамо роз'яснення.

Технологічні процеси, що базуються на цілеспрямованому перенесенні фізичної маси певної речовини із одного агрегатного стану в іншу фазу через міжфазну поверхню або пористу мембрану та фізичній взаємодії між собою, називаються масообмінними процесами [3].

Процесом масообміну називається дифузійний перехід одного або декількох компонентів бінарних і багатокомпонентних сумішей з однієї фази в іншу: з газової (парової) в рідку або тверду, з рідкої в тверду або іншу рідку фазу, а також у зворотному напрямку. Розрізняють **два варіанти** масообміну: **односторонній** та **двосторонній**. [4].

Згідно з **першим** варіантом процес завершується переходом речовини з однієї фази в іншу, а в **другому** варіанті – зустрічним переходом речовин із кожної фази в іншу [4].

Масообмін – самовільний необернений процес перенесення маси певного компонента в просторі з неоднорідним полем концентрації або парціального тиску цього компонента [5].

Перехід компонента, що розподіляється, з однієї фази в іншу часто супроводжується перенесенням інших компонентів у протилежному напрямку. Отже загалом у процесі масопередачі відбувається перерозподіл компонентів між фазами (масообмін) [6].

Для пояснення, розглянемо масообмін із точки зору термодинамічної системи. Як будь-який процес, що перебігає самовільно, масообмін підпорядковується **другому закону термодинаміки**, згідно з яким неможливий самовільний процес передачі енергії у формі теплоти від менш нагрітого тіла до гарячого (Клаузіус, 1850 р) [7]. Тобто масообмін як дифузійний процес **необернений**, а процеси масопередачі чи масообміну зазвичай **обернені**, тобто можуть здійснюватися у протилежний бік (**напрямок**), коли змінюються **концентрації або інші умови у взаємодіючих фазах**. Це зазначено в багатьох джерелах [2, 4, 6]. Чому така різниця у визначеннях? Варто зауважити, що **швидкість** масообмінних процесів визначається законами дифузії, а **напрямок** – законом рівноважного розподілу. Крім того, напрямком переходу речовини визначається концентраціями речовини у фазах і **умовами рівноваги** [6].

Для технології водопідготовки оберненість масообмінних процесів має велике значення, оскільки при зміні зовнішніх факторів (зміна концентрацій, тисків або підведення зовнішнього тепла) є можливість використовувати процеси іонного обміну, екстракції, абсорбції тощо багатократно.

Масообмін включає масовіддачу (перенесення речовини від границі розподілу в глибоку фазу) і масопередачу (перенесення речовини з однієї фази в іншу через поверхню розподілу фаз). Відокремлюють три стадії:

- 1) перенесення компонента, що розподіляється, з об'єму фази, що віддає, до границі розподілу;
- 2) перехід цього компонента через границю розподілу фаз;
- 3) перенесення компонента, що розподіляється, від границі розподілу в об'єм приймаючої фази [2, 3, 6].

Перехід речовини з однієї фази в іншу через границю розподілу називають масопередачею, а перенесення речовини усередині фази – з фази до границі розподілу фаз або навпаки – від границі розподілу у фазу називають масовіддачею (за аналогією із процесом перенесення теплоти всередині фази – тепловіддачею).

У загальному вигляді зв'язок між концентраціями компонента, що розподіляється, у фазах при рівновазі виражається залежністю $y^* = f_1(x)$, або $x^* = f_1(y)$ де y^* і x^* – рівноважні концентрації.

Відношення концентрацій у фазах при рівновазі називається коефіцієнтом рівноважного розподілу:

$$m = \frac{y^*}{x^*}, \quad (1.1)$$

а залежність $y^* = mx$ – **законом рівноважного розподілу**.

Процес переходу речовини з однієї фази в іншу в ізольованій замкненій системі, що складається із двох або більшої кількості фаз, виникає мимовільно й протікає доти, доки між фазами за даних умов температури й тиску не встановиться рухлива фазова рівновага.

Зазвичай у **масообміні** беруть участь дві або більше фаз. **Рушійною силою процесу масообміну** Δ є різниця концентрацій речовини, що переходить з однієї фази в іншу [4]. Величина Δ залежить від фізико-хімічних властивостей речовин, які беруть участь у масообміні а також від схеми їхнього відносного руху (прямотечія, протитечія, перехресна течія тощо).

Як відзначалося вище, масообмінні процеси перебігають лише у разі порушення фазової рівноваги. Тільки за цієї умови речовина, що розподіляється, переходить із однієї фази в іншу. При цьому розрізняють два види перенесення речовини – **молекулярне та конвективне**.

1.2 Основні закони масопередачі

Переміщення компонента, що розподіляється, у масообмінних процесах може відбуватися як у нерухливих середовищах, так і в потоках, що рухаються. У першому випадку перенесення здійснюється **молекулярною дифузійю**, у другому – **конвективною дифузійю**. Перенесення речовини з ядра фази до границі розподілу фаз зазвичай відбувається одночасно молекулярною та конвективною дифузійю – масовіддачею (за аналогією із тепловіддачею). У випадку переміщення речовини через тверду фазу процес має специфічний характер і називається **масопровідністю**.

Отже, в основі масопередачі **лежать закони молекулярної та конвективної дифузії, масовіддачі та масопровідності**. У нерухливому середовищі речовина, що розподіляється, переходить із внутрішніх шарів першої фази до поверхні розподілу фаз і, пройшовши її, розподіляється по всьому обсязі іншої фази, що перебуває в контакті з першою. Такий перехід маси речовини з однієї фази в іншу називають **молекулярною дифузійю**. Вона є наслідком теплового руху молекул (іонів, атомів), якому чинять опір сили внутрішнього тертя.

Дифузія (від лат. diffusio – поширення, розтікання, розсіювання), перенесення часток різного походження, обумовлений хаотичним тепловим рухом молекул (атомів) в одно – або багатоконпонентних газових або конденсованих середовищах. Таке перенесення здійснюється за наявності градієнта концентрації часток або за його відсутності; в останньому випадку процес називається **самодифузійю** – випадкове переміщення часток середовища, хімічний склад якого при цьому не змінюється.

Крім того, відокремлюють **термодифузію**, яка виникає внаслідок нерівномірного нагрівання середовища. Під впливом градієнта температури відбувається перенесення компонентів, і в обсязі суміші з'являються градієнти концентрації компонентів, що ініціює звичайну дифузію.

При зовнішньому впливі на систему градієнта тиску або гравітаційного поля виникає **бародифузія**. Приклади: зворотний осмос, мікро- й ультрафільтрація.

Дія на систему зовнішнього електричного поля викликає спрямований перенос заряджених часток – **електродифузію**. Приклади: електромембранні процеси, наприклад, електродіаліз – розподіл під дією електричного струму іонізованих з'єднань унаслідок вибіркового перенесення іонів через іонообмінні мембрани. Перенесення речовини молекулярною дифузією обумовлене безладним рухом молекул і не пов'язане з рухом самого потоку. У цьому випадку переміщення молекул компонента, що розподіляється, походить із області його більш високої концентрації в область більш низької концентрації. Закони такого переносу за аналогією до закону теплопровідності Фур'є сформулював Фік. **Молекулярна дифузія описується першим законом Фіка** [2, 6, 8]:

$$dM = -D \frac{\partial c}{\partial n} df d\tau \text{ – перший закон Фіка,} \quad (1.2)$$

де dM – кількість продифундованої речовини;

$\frac{\partial c}{\partial n}$ – градієнт концентрації в напрямку дифузії;

df – елементарна площа, через яку відбувається дифузія;

$d\tau$ – тривалість дифузії;

D – коефіцієнт пропорційності, або коефіцієнт молекулярної дифузії.

Отже, згідно з **першим законом Фіка**, кількість речовини, яка переноситься молекулярною дифузією, пропорційна градієнту концентрацій, площі, перпендикулярної напрямку дифузійного потоку, і часу. Знак мінус у правій частині рівняння (1.2) вказує на те, що при молекулярній дифузії в напрямку переміщення речовини концентрація убуває. Відповідно до рівняння (1.2) [6]:

$$D = \left[\frac{M \cdot n}{c \cdot f \cdot \tau} \right] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}} \right] = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right], \quad (1.2)$$

Конвективний перенос (конвективна дифузія) характеризується переміщенням (перенесенням) речовини частками потоку, що рухаються, в

умовах турбулентного руху фаз. Конвективне перенесення речовини під дією турбулентних пульсацій іноді називають **турбулентною дифузією**.

За наявності конвективної дифузії концентрація речовини, що розподіляється, в елементарному обсязі фази зміниться не тільки внаслідок молекулярної дифузії, але й у результаті механічного перенесення його із зони з більшою концентрацією в зону з меншою концентрацією. У цьому разі концентрація речовини, що розподіляється, буде функцією не тільки *координат* x, y, z і часу τ (як у випадку молекулярної дифузії), але й складників швидкості переміщення *елементів* w_x, w_y, w_z .

Отже, за аналогією з конвективним теплообміном, диференціальне рівняння конвективної дифузії може бути записане в кінцевому вигляді в такий спосіб [6]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial x} w_x + \frac{\partial c}{\partial y} w_y + \frac{\partial c}{\partial z} w_z = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 c. \quad (1.3)$$

Закон масовіддачі. Основний закон масовіддачі був уперше сформульований Щукаревим [2, 4, 6, 8].

Згідно із законом, кількість речовини, перенесеної від поверхні розділу фаз у фазу, що приймає, пропорційна різниці концентрацій у поверхні розділу фаз і в ядрі потоку фази, що приймає, поверхні фазового контакту й часу:

$$dM = \beta (c_2 - c_{я}) df d\tau, \quad (1.4)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує перенесення речовини конвективною та молекулярною дифузією одночасно;

c_2 – концентрація речовини у фазі, яка приймає, у поверхні розподілу фаз;

$c_{я}$ – концентрація речовини в ядрі потоку фази, що приймає.

При цьому концентрація речовини на границі розподілу фаз c_2 розглядається як рівноважна концентрація. З рівняння (1.4) коефіцієнт масовіддачі β [6]:

$$[\beta] = \left[\frac{M}{f \cdot \tau \cdot (c_2 - c_{я})} \right] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}} \right] = \left[\frac{\text{м}}{\text{с}} \right], \quad (1.5)$$

показує, яка кількість речовини передається від поверхні розділу фаз у фазу, яка приймає, через 1 м^2 поверхні фазового контакту протягом 1 с при різниці концентрацій, рівній одиниці.

Для процесу, що встановився, коефіцієнти масовіддачі й концентрації зберігають постійне значення в постійному обсязі, тоді з рівняння (1.5) можна

виключити $d\tau$, тоді dM буде виражати кількість речовини, яка перейшла від поверхні розподілу фаз у фазу, яка приймає, в одиницю часу, тобто:

$$dM = \beta(c_z - c_y)df. \quad (1.6)$$

Якщо коефіцієнт масовіддачі зберігає постійне значення уздовж поверхні розділу фаз і процес, що встановився, то рівняння масовіддачі можна записати у вигляді:

$$dM = \beta(c_z - c_x)df. \quad (1.7)$$

Залежно від напрямку масопередачі (від границі розподілу в ядро потоку або від ядра потоку до границі) рівняння (1.7) перетворюють у рівняння:

$$M = \beta_y f(y - y_z); \quad M = \beta_x f(x_z - x), \quad (1.8)$$

де y, x – середні концентрації речовини в ядрі потоку фази, що приймає й, відповідно, що віддає;

y_{zp}, x_{zp} – концентрації речовини на границі відповідної фази;

β_y – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість перенесення від ядра потоку фази, що віддає, до границі розподілу;

β_x – швидкість перенесення речовини від границі розподілу в ядро фази, що приймає.

Коефіцієнт масовіддачі – є кінетичною характеристикою, що залежить від фізичних властивостей фази (щільності, в'язкості тощо) і гідродинамічних умов у ній, пов'язаних зі свого боку, з фізичними властивостями фази, а також із геометричними факторами, обумовленими конструкцією й розмірами масообмінного апарата.

З основного рівняння масовіддачі (1.8) для масообмінних процесів маємо:

$$y - y_{rp} = \frac{1}{\beta_y} \frac{M}{F}, \quad (1.9)$$

$$x_{rp} - x = \frac{1}{\beta_x} \frac{M}{F}. \quad (1.10)$$

Рівняння лінії рівноваги: $y^* = mx$.

Приймаємо, що утримання цільового компонента безпосередньо в межі поділу фаз рівноважні, отже, $y_{rp} = mx_{rp}$. З цих рівноважних залежностей визначимо кількість цільового компонента у фазі L :

$$x = \frac{y^*}{m}; \quad x_{rp} = \frac{y_{rp}}{m}.$$

Підставляючи значення x і x_{rp} у рівняння (1.10), одержуємо:

$$y_{rp} - y^* = \frac{m}{\beta_x} \frac{M}{F}. \quad (1.11)$$

Складаючи почленно праві й ліві частини рівнянь (1.9) і (1.11), знаходимо

$$y - y^* = \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \right) \frac{M}{F}. \quad (1.12)$$

Як зазначалося, процес масопередачі включає процеси масопередачі в межах кожної з двох взаємодіючих фаз і, крім того, – процес перенесення речовини, що розподіляється, через поверхню поділу фаз. З огляду на це основне рівняння масопередачі, що визначає кількість M речовини, яка переноситься з фази у фазу в одиницю часу, навантаження апарата виражають у такий спосіб [6, 9,10]:

$$M = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} \cdot (y - y^*) \cdot F = K_y F (y - y^*) = K_y \Delta y_{cp} F, \quad (1.13)$$

де $\frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} = K_y$ – коефіцієнт масопередачі.

Якщо в рівняння 1.9 підставити значення y і y_{rp} із рівноважних залежностей, то одержимо:

$$M = \frac{1}{\frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{m \cdot \beta_y}} \cdot (x^* - x) \cdot F = K_x F (x^* - x) = K_x \Delta x_{cp} F, \quad (1.13, a)$$

де $\frac{1}{\frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{m \cdot \beta_y}} = K_x$ – коефіцієнт масопередачі.

Коефіцієнт масопередачі (K_y і K_x) показує, яка кількість речовини переходить з фази у фазу за одиницю часу через одиницю поверхні контакту фаз при рушійній силі масопередачі, що дорівнює одиниці. Величини зворотні коефіцієнтам масопередачі, виражають дифузійні опори на межі поділу фаз:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}, \quad (1.14)$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\beta_y m}. \quad (1.14, a)$$

Ліві частини цих рівнянь становлять загальний опір перенесення речовини з фази у фазу, тобто опір масопередачі, а їхні праві частини суму опорів масовіддачі у фазах. Ці дві залежності є рівняннями адитивності фазових опорів.

Якщо одне з дифузійних опорів дуже мало порівняно з другим $\frac{1}{\beta_y \cdot m} \ll \frac{1}{\beta_x}$, або $\beta \rightarrow \infty$ можна вважати, що $K_x \approx \beta_x$, тобто дифузійним опором можна знехтувати. При $\frac{m}{\beta_x} \ll \frac{1}{\beta_y}$, $K_y \approx \beta_y$.

Для розрахунку коефіцієнтів масовіддачі використовують емпіричні рівняння, отримані на основі теорії подоби.

У промислових масообмінних апаратах, особливо коли одна з взаємодіючих фаз перебуває в дисперсному стані, визначити величину поверхні контакту фаз F дуже складно, а іноді – неможливо. У таких випадках основною геометричною характеристикою є не поверхня фазового контакту, а об'єм апарату. При цьому швидкість масопередачі й масовіддачі виражають через об'ємні коефіцієнти масопередачі та масовіддачі: (K_{V_x}, K_{V_y}) і масовіддачі $(\beta_{V_x}, \beta_{V_y})$ [6]:

$$M = K_{V_x} V(x^* - x) = K_{V_y} V(y - y^*), \quad (1.15)$$

$$M = \beta_{V_x} V(x^* - x) = \beta_{V_y} V(y - y^*) \quad (1.16)$$

Поверхня фазового контакту F пов'язана з робочим об'ємом апарату залежністю:

$$F = Va,$$

де a – питома поверхня контакту фаз – поверхня, віднесена до одиниці робочого об'єму апарата, m^2/m^3 .

1.2.1 Рівняння масопередачі. Залежність між коефіцієнтами масопередачі й масовіддачі

Основним кінетичним рівнянням масообмінних процесів є рівняння масопередачі, яке засновано на загальних кінетичних закономірностях хіміко-технологічних процесів.

Відповідно до загальних кінетичних закономірностей хіміко-технологічних процесів швидкість процесу прямо пропорційна рушійній силі й обернено пропорційна опору. Отже, [6]:

$$\frac{dM}{df d\tau} = \frac{\Delta}{R}, \quad (1.17)$$

де dM – кількість речовини, яка перейшла з однієї фази в іншу;

df – поверхня фазового контакту;

$d\tau$ – час; Δ – рушійна сила масопередачі (Δx або Δy);

R – опір.

Опір R у кінетичних рівняннях зазвичай замінюють зворотною величиною – коефіцієнтом швидкості $K = 1/R$. Тоді рівняння (1.17) можна подати у вигляді

$$dM = K \Delta dF d\tau. \quad (1.18)$$

Рівняння (1.18) називається *основним рівнянням масопередачі*. Коефіцієнт швидкості K у рівнянні (1.20) – *коефіцієнт масопередачі* – показує, яка кількість речовини переходить із однієї фази в іншу в одиницю часу через одиницю поверхні контакту фаз при рушійній силі масопередачі, яка дорівнює одиниці.

Речовина переміщується з ядра фази, що віддає, до поверхні розподілу, і від поверхні розподілу в ядро фази, що приймає, то можна записати рівняння:

$$dM = \beta_y (y - y_{zp}) dF d\tau \quad \text{і} \quad dM = \beta_x (x_{zp} - x) dF d\tau, \quad (1.19)$$

де β_y і β_x – коефіцієнти масовіддачі фаз, які віддають та приймають речовину відповідно.

Зазвичай величина K є функцією багатьох перемінних, і єдиного рівняння для визначення коефіцієнта масопередачі немає. Однак приблизно, якщо провести аналогію з теплопередачею, то можна записати вираз, що зв'язує коефіцієнти масовіддачі з коефіцієнтом масопередачі K [2, 4, 6, 9, 10]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\beta_y}}. \quad (1.20)$$

1.3 Механізм масопередачі з однієї фази в іншу

Розглянемо деякі питання переносу маси всередині однієї фази (масопередача в системах без твердої фази), тобто від ядра потоку до границі розподілу фаз або навпаки – від границі розподілу фаз у ядро потоку. Вважаємо, що в нашому випадку процес масоперенесення відбувається між

газом та рідиною (процес абсорбції, тобто масоперенесення йде з фази Φ_y у фазу Φ_x), режим руху турбулентний.

Процеси, яким властива рухлива (вільна) границя розділу фаз, перебігають у системах рідина – газ (абсорбція, десорбція), рідина – пар (дистиляція та ректифікація), рідина – рідина (рідинна екстракція).

Переміщення компонента, що розподіляється, в обох фазах у цих процесах здійснюється внаслідок масовіддачі, на відміну від масообмінних процесів із твердою фазою, де переміщення відбувається шляхом масопровідності й масовіддачі.

Гідродинамічні умови впливають на перенос речовини усередині фази. Для ілюстрації звернемося до рисунка 1.2 [2, 6]

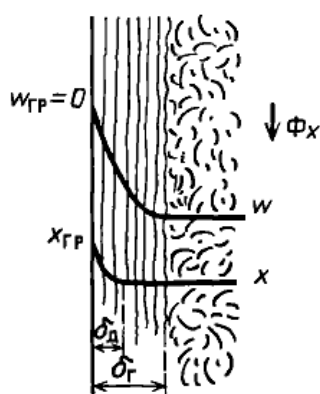


Рисунок 1.2 – Профілі зміни швидкості потоку рідкої фази (w) і концентрації розчиненої речовини (x) у турбулентному потоці

У пограничному шарі товщиною δ_2 (рис. 1.2) відбувається різка, близька до лінійної зміна концентрацій; оскільки в цій області потоку швидкість процесу визначається молекулярною дифузією, роль конвективної дифузії мала. Це пояснюється тим, що на границі розподілу фаз підсилюється гальмувальна дія сил тертя між фазами й сил поверхневого натягу на границі рідкої фази. Утвір гідродинамічного прикордонного шару поблизу поверхні розподілу фаз веде до виникнення в ньому **дифузійного прикордонного шару товщиною δ_d** , що зазвичай не збігається з δ_2 . У ядрі потоку масоперенесення здійснюється переважно турбулентними пульсаціями, тому концентрація речовини, що розподіляється, у ядрі потоку практично постійна. Як відзначалося вище, перенесення речовини частками, що рухаються, що беруть участь у турбулентних пульсаціях, називають *турбулентною дифузією*. Перенесення речовини турбулентною дифузією описується складним рівнянням, яке не приводиться.

Очевидно, що пограничний шар створює основний опір процесу перенесення. Перенесення за розглянутою схемою називають *масовіддачею*.

Теоретичним шляхом товщину пограничного дифузійного шару можна визначити для найпростіших випадків масоперенесення. Використання першого закону Фіка:

$$dM = -D \frac{\partial c}{\partial n} df d\tau \quad (1.21)$$

для опису процесу є складним, оскільки закон розподілу концентрацій у пограничному шарі $(\partial c / \partial n)$ невідомий.

При процесі, що встановився, для всієї поверхні F масовіддачі при $\tau = 1$ рівняння (1.23) виглядає так:

$$M = \beta_x F (x_{cp} - x). \quad (1.21, a)$$

Для фази Φ_y рівняння масовіддачі буде аналогічно рівнянню (1.13, а), але з відповідною заміною концентрацій:

$$M = \beta_y F (y - y_{cp}) \quad (1.21, б)$$

Коефіцієнт масовіддачі, на відміну від коефіцієнта масопередачі, характеризує швидкість перенесення речовини всередині фази конвекцією та молекулярною дифузією одночасно. Коефіцієнт масовіддачі залежить від багатьох факторів (фізичних властивостей фази, швидкості потоку, геометричних розмірів тощо) і є аналогом коефіцієнта тепловіддачі. Через складну залежність коефіцієнта масовіддачі від цих факторів одержання узагальненої залежності для визначення величини β_y , або β_x у край важко.

1.4 Визначення коефіцієнта масовіддачі

Коефіцієнт масовіддачі є функцією багатьох параметрів, головними з яких є коефіцієнт дифузії D , швидкість потоку ω , щільність ρ , в'язкість μ , геометричні розміри тощо [9].

$$\beta = f(D, \omega, \rho, \mu \dots).$$

Для визначення коефіцієнтів масовіддачі необхідно знайти критерії:

- дифузійний критерій Нуссельта $Nu_d = \frac{\beta l}{d}$, β – коефіцієнт масовіддачі;
- дифузійне число Фур'є $Fo_d = \frac{D\tau}{l^2}$ – характеризує зміну потоку дифузійної маси в часі;
- дифузійне число Пекле $Pe_d = \frac{\omega l}{D}$ – характеризує зміну потоку маси, що дифундує у часі;

– дифузійне число Прандтля $Pr_D = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{\mu\xi}{D\gamma}$ – характеризує подоби фізичних величин.

Отримані числа подоби дають можливість знайти рівняння подоби конвективної дифузії:

$$f(Re, Gr, Nu_D, Pr_D, Fo_D) = 0.$$

Числом, що визначається, є критерій Нуссельта:

$$Nu' = f(Re, Gr, Pr_D, Fo_D).$$

За знайденими із рівняння подоби значенням Nu визначають β_y і β_x $\beta = \frac{Nu_D}{Dl}$, а за ними і коефіцієнти масопередачі K_y і K_x .

Поверхню масопередачі розраховують із рівняння:

$$M = K_y \Delta y_{cp}, \quad (1.22)$$

$$\text{або } M = K_x \Delta y_{cp}. \quad (1.22, a)$$

Існують різні моделі для визначення коефіцієнта масовіддачі: «нерухливої плівки», турбулентного прикордонного шару і «проникнення».

У моделі **нерухливої плівки** приймається, що на границі розподілу фаз існує тонкий шар рідини (газу), у якому зосереджений увесь градієнт концентрації, і перенесення через цей шар відбувається винятково внаслідок молекулярної дифузії. За допомогою цієї моделі можна надійно розраховувати швидкість масовіддачі при одночасному протіканні хімічної реакції, якщо проводити зіставлення зі швидкістю в тих самих умовах але за відсутності реакції.

Відповідно до плівкової моделі коефіцієнт масовіддачі дорівнює [6, 9,10]:

$$M = \beta = D/\delta_{nl} \quad (1.23)$$

З рівняння (1.23) випливає, що величина β обернено пропорційна товщині плівки, яка визначається гідродинамічними умовами: чим більш турбулентні фази, тим менше δ_{nl} і, отже, тим вище β .

Рівняння 1.23 також показує, що по плівковій моделі коефіцієнт масовіддачі лінійно залежить від коефіцієнта дифузії, що часто не підтверджується експериментально.

Розвиток теорії **прикордонного дифузійного шару** й експериментальні дані довели, що товщина цього шару залежить від гідродинамічних умов і $\beta \approx D^{2/3}$. Також відомі й інші моделі механізму масоперенесення (рис. 1.3)

Зв'язок між коефіцієнтом масовіддачі у фазах і коефіцієнтом масопередачі знаходять на основі двоплівкової моделі Льюїса й Уїтмена, (рис. 1.3): припускають існування двох тонких концентраційних шарів поблизу границі розподілу фаз і приймають умови рівноваги на границі розподілу фаз. Ця модель добре підтверджена численними експериментами [2, 6, 9].



Рисунок 1.3 – Двоплівкова модель перенесення речовини

1.5 Масоперенесення у твердій фазі

У системах з твердою фазою основними стадіями масоперенесення є перенесення у зовнішній фазі (рідині, газі або парі) і внутрішнє перенесення (у твердій фазі).

Перенесення маси в зовнішній фазі здійснюється шляхом конвективної та молекулярної дифузії. Основні закономірності цього перенесення, обумовлені утворенням поблизу поверхні твердої фази дифузійного прикордонного шару товщиною δ_d (рис. 1.4), у якому переважає молекулярне перенесення.

За межами цього шару в перенесенні маси домінує конвективна дифузія. Профіль концентрацій по товщині шару δ_d криволінійний. Однак, приблизно прийнявши його лінійним, можна описати потік маси q за допомогою рівняння масовіддачі:

$$q = -D \frac{\partial c}{\partial y} = -D(c - c_n) / \delta_d = \beta_c (c_n - c) \quad (1.24)$$

де D і β_c – коефіцієнт молекулярної дифузії та коефіцієнт масовіддачі в суцільній фазі;

c_n і c – **концентрація** на поверхні твердого тіла й в об'ємі зовнішньої фази відповідно.

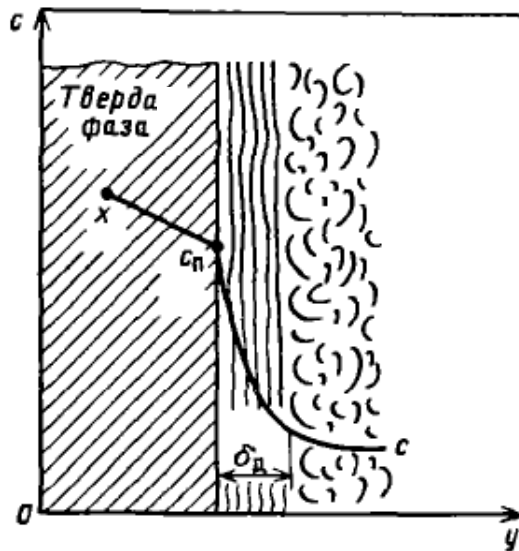


Рисунок 1.4 – Профіль концентрацій у твердій фазі й у потоці коло поверхні твердого тіла

Зазвичай тверда фаза в процесах масоперенесення це пористі тіла. Структура пористих тіл характеризується формою пор, їхньою спрямованістю, взаємним розташуванням і взаємним з'єднанням (рис. 1.5). За формою пори можуть бути такими: трубчасті канали з місцевими звуженнями й розширеннями (рис. 1.5, а); канали, утворені сферами з різною щільністю впакування (рис. 1.5, б); пляшкоподібні (рис. 1.5, в) і V-подібні пори (рис. 1.5, г).

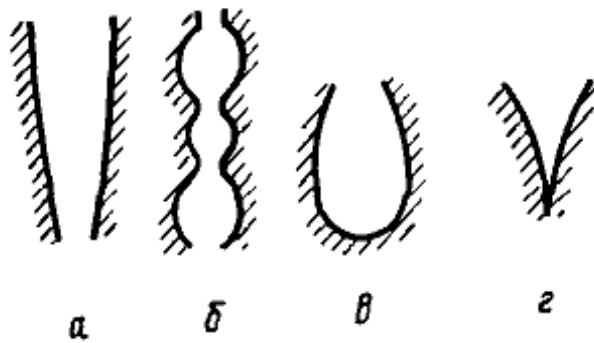


Рисунок 1.5 – Види пор у поздовжньому розрізі твердих частинок: а – трубчасті канали зі звуженнями й розширеннями; б – канали, утворені з'єднуючими сферами; в, г – відповідно пляшкоподібні та V-подібні канали

При всьому різноманітті твердих пористих матеріалів і відмінності процесів, що у них перебігають, можна відокремити загальні для цих матеріалів елементарні види перенесення. До таких елементарних видів перенесення належать: **дифузія у твердому тілі, конвективне перенесення, вільна й кнудсенова дифузія, поверхнева дифузія й термодифузія.**

Перенесення речовини в матриці пористого тіла або в непористих тілах здійснюється за двома основними механізмами: а) обмін місцями атомів із вакантними вузлами кристалічних ґрат; б) обмін місцями двох сусідніх атомів. Дифузія в матриці пористого тіла описується рівнянням, аналогічним закону Фіка. Особливістю масоперенесення у пористому тілі є масоперенесення усередині пор під дією капілярних сил.

1.6 Закон масопровідності

Перенесення речовини, що розподіляється, у нерухливій твердій фазі перебігає в несталому режимі, характерною рисою якого є зміна концентрації цієї речовини в обсязі твердого тіла й у часі. Типова еюра зміни концентрації речовини зображена на рисунку 1.6 як лінія ABCD [6, 10].

Масопередача між твердою фазою й рідким, газовим або паровим потоком складається із двох процесів:

- 1) переміщення речовини, що розподіляється, усередині пор твердої фази до поверхні розподілу фаз шляхом внутрішньої масовіддачі або масопровідності;
- 2) перенесення тієї самої речовини в рідкій, газовій або паровій фазі шляхом зовнішньої масовіддачі.

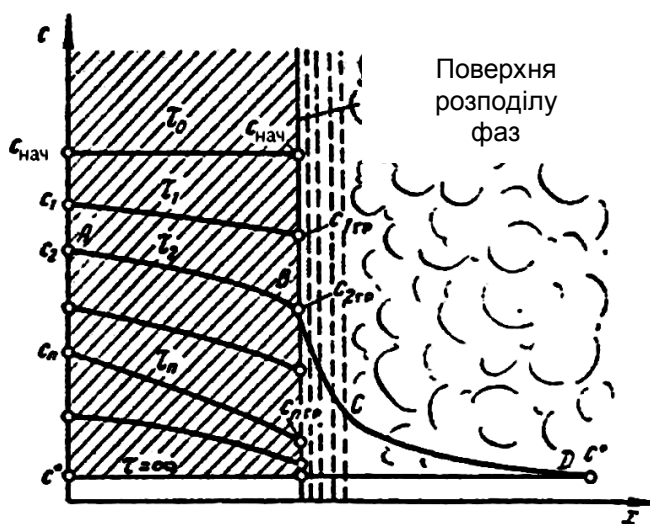


Рисунок 1.6 – Еюра розподілу концентрацій речовини при масопровідності

У початковий момент τ_0 концентрація речовини, що розподіляється, у шарі твердої фази постійна, $c_{\text{поч}} = \text{const}$. У процесі переходу речовини у фазу, що приймає, у твердому тілі виникає градієнт концентрації $\frac{\partial c}{\partial x}$, який змінюється в часі. У моменти часу $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ концентрації у твердій фазі

змінюються відповідно від c_1, c_2, \dots, c_n (у ядрі фази) до $c_{1гр}, c_{2гр}, \dots, c_{nгр}$ (на границі розподілу). Речовина, яка далі розподіляється, дифундує через прикордонний шар рідкої, газової або парової фази. Тут відбувається поступове загасання конвекції та значно різкіша зміна концентрації, що наближається до лінійної безпосередньо у твердої поверхні, де молекулярна дифузія стає визначальною. При цьому в ядрі фази, що приймає, (рідкої, газової або паровий) – області зовнішньої масовіддачі – концентрація речовини знижується, наближаючись у межі до його рівноважної *концентрації* c^* . Отже, концентрація речовини у твердій фазі внаслідок масопровідності змінюється не тільки в просторі $c = f(x)$, але й у часі $c = f(\tau)$. Процес масопровідності описується, за аналогією з молекулярною дифузією, рівнянням:

$$M = -k \frac{dc}{dn} f\tau, \quad (1.25)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який називається **коефіцієнт масопровідності**.

Коефіцієнт масопровідності за своєю сутністю є коефіцієнтом внутрішньої дифузії й вимірюється в тих самих одиницях, що й коефіцієнт молекулярної дифузії (m^2/c). Так само, як і інші коефіцієнти масообміну, він не є постійною величиною й залежить від тих самих факторів, що й коефіцієнт молекулярної дифузії, а також від структури твердої фази.

При прийнятому законі масопровідності, описаному рівнянням (1.25), процес переміщення речовини усередині твердої фази може бути описаний диференціальним рівнянням масопровідності (його вивід аналогічний виводу диференціального рівняння молекулярної дифузії) [2, 6]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = k \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = k \nabla^2 c. \quad (1.26)$$

1.7 Закони збереження маси. Рівняння балансів

Закони збереження маси, енергії й імпульсу допускають тільки такі перетворення, при яких суми маси енергії та імпульсу всередині системи залишаються незмінними [2, 4, 6, 9].

У системі, що перебуває у стані спокою, закони збереження маси та енергії означають, що всередині системи вони можуть перетворюватися, залишаючись у сукупності постійними. Якщо система складається з n компонентів й однієї фази Φ , то за відсутності хімічних взаємодій за законом збереження маси сума мас усіх компонентів повинна дорівнювати масі всієї системи:

$$\sum_{i=1}^n M_i = M \quad (1.27)$$

Якщо система має m фаз та один компонент, то за законом збереження маси сума мас усіх фаз повинна дорівнювати загальній масі системи:

$$\sum_{i=1}^m M_{i\Phi} = M \quad (1.28)$$

Рівняння (1.28) показує, що чим більша маса однієї фази, тим меншою буде маса іншої, але сума мас усіх фаз залишиться незмінною.

За допомогою наведених рівнянь можна одержати матеріальні баланси для кожного компонента й кожної фази, що беруть участь у процесі. Ці баланси встановлюють співвідношення між кількістю матеріалу, що надходить на переробку, $\sum M_{\text{поч}}$, і кількістю отриманої внаслідок переробки речовини $\sum M_{\text{кін}}$.

Із закону збереження маси виходить:

$$\sum M_{\text{поч}} = \sum M_{\text{кін}} \quad (1.29)$$

Однак у практичних умовах неминучими є необоротні втрати речовин, позначаючи які через $\sum M_{\text{втр}}$, одержимо загальний вираз матеріального балансу:

$$\sum M_{\text{поч}} = \sum M_{\text{кін}} + \sum M_{\text{втр}} \quad (1.30)$$

Величина $\sum M_{\text{втр}}$ у рівнянні матеріального балансу враховує неповноту проведення основної, цільової хімічної реакції та механічних втрат, що відбуваються в реальних апаратах.

Для нестационарних процесів матеріальний баланс має трохи інший вигляд, тому що потоки, спрямовані всередину апарата (прихід), і потоки, що виходять з апарата (витрата), можуть бути різні (наприклад, відбувається накопичення маси), тобто:

$$\sum M_{\text{поч}} - \sum M_{\text{кін}} = \sum M_{\text{накоп}} \quad (1.31)$$

Для стаціонарних процесів права частина останнього рівняння дорівнює 0, і без урахування втрат воно набуває вигляду рівняння (1.29).

Рівняння матеріального балансу складають як при розрахунку окремих апаратів, так і для великих технологічних систем.

Питання до розділу 1

1. Які процеси вважаються масообмінними? Приклади масообмінних процесів у водопідготовці.
2. Що таке масопередача? Стадії масопередачі.
3. Чим відрізняється коефіцієнт дифузії від коефіцієнта масовіддачі?
4. Що враховує рівняння матеріального балансу?
5. Скільки величин зв'язує рівняння матеріального балансу?
6. Як відбувається масоперенесення у твердій фізі.
7. Як відбувається масоперенесення у система рідина – рідина, пар тверда фаза, рідина – тверда фаза?
8. Як визначається коефіцієнт масовіддачі? Теорії, що застосовуються для його визначення.
9. Як пов'язані між собою коефіцієнти масовіддачі у взаємодіючих фазах?
10. Які фактори впливають на D – коефіцієнт молекулярної дифузії?
11. Скільки виділяють стадій у масообмінних процесах?

Тестові завдання

1. Перенесення речовини з однієї фази до іншої крізь поверхню розділу фаз – це:
 - а) масообмін;
 - б) масоперенесення;
 - в) масопередача;
 - г) дифузія.
2. Перенесення частинок, обумовлене хаотичним рухом молекул – це:
 - а) масообмін;
 - б) масоперенесення;
 - в) масопередача;
 - г) дифузія.
3. Масоперенесення під дією капілярних сил відбувається в:
 - а) рідкій фазі;
 - б) газоподібної фазі;
 - в) змішаній фазі;
 - г) твердій фазі.

4. Скільки стадій відокремлюють у масообмінних процесах. Оберіть число:

- а) 1;
- б) 5;
- в) 3;
- г) 4.

5. Кількість речовини, перенесеної від поверхні розділу фаз у фазу, що приймає, пропорційна різниці концентрацій у поверхні розділу фаз і в ядрі потоку фази, що приймає, поверхні фазового контакту й часу:

- а) з масообміну;
- б) перший закон Фіка;
- в) закон масовіддачі;
- г) закон Щукарева.

6. Матеріальні баланси складають:

- а) тільки для взаємодіючих фаз;
- б) тільки для однієї фази;
- в) тільки для кожної фази, що беруть участь у процесі;
- г) усе перераховане.

7. Які фактори впливають на D – коефіцієнт молекулярної дифузії:

- а) температура;
- б) тиск;
- в) коефіцієнт масовіддачі;
- г) температура, тиск, концентрація та в'язкість рідини;
- д) рушійна сила?

2 РІВНОВАГА МІЖ ФАЗАМИ. ПОБУДОВА ЛІНІЙ РІВНОВАГИ

Рівновага – термодинамічний стан системи, при якому швидкості прямого й оберненого процесів рівні, або такий термодинамічний стан системи, що при постійних температурі й тиску не змінюється в часі, тобто не відбувається видимого переходу речовини з фази у фазу [2, 4, 6]. Перенесення речовини, що розподіляється, відбувається завжди з фази, де його зміст вище рівноважного, у фазу, у якій концентрація цієї речовини нижче рівноважної. В умовах рівноваги концентрація розподіленої речовини в одній фазі відповідає строго певній його концентрації в іншій фазі.

У загальному вигляді зв'язок між концентраціями компонента, що розподіляється, у фазах при рівновазі виражається залежністю:

$$y^* = f(x) \text{ або } x^* = f_1(y),$$

де y^* і x^* – рівноважні концентрації.

Відношення концентрацій фаз при рівновазі називається **коефіцієнтом рівноважного розподілу**

$$m = \frac{y^*}{x^*}, \quad (2.1)$$

а залежність $y^* = mx$ – **законом рівноважного розподілу**.

Графічно зв'язок між рівноважними концентраціями зображується лінією, (рівноважною лінією) яка в загальному випадку є кривою, в окремому випадку – прямою лінією. Коефіцієнт рівноважного розподілу виражає тангенс кута нахилу лінії рівноваги й для кривої лінії рівноваги є змінним.

Знання рівноважних концентрацій дає змогу визначити напрямок плину масообміну, а також його швидкість. Так, швидкість переходу компонента, що розподіляється, з однієї фази в іншу пропорційна різниці між фактичною концентрацією компонента у певній фазі та рівноважною концентрацією.

Рівноважні концентрації здебільшого не піддаються теоретичним розрахункам, а визначаються досвідченим шляхом і представляються у вигляді таблиць або діаграм.

2.1 Рівновага при адсорбції

Теорія полімолекулярної сорбції, в основу якої покладено уявлення про багаточисловою сорбцію на поверхні макро- й мезопористого сорбенту, була розроблена Брунауером – Еметом – Теллером (БЕТ). Однак у практиці найпоширенішими є мікропористі сорбенти, в надзвичайно малому просторі

мікропор яких пошарової сорбції речовини на поверхні не відбувається. Під час сорбції в мікропорах відбувається заповнення їхніх частин або всього обсягу сорбатом, який під дією адсорбційних полів, що створюються протилежними стінками пор, взаємно підсилюється й перекривається, перебувають у специфічному ущільненому стані. Теорії об'ємного заповнення мікропор, розроблена М. Дубініним і його школою, використовує поняття про граничний обсяг адсорбційного простору мікропористого сорбенту W_0 . Основне рівняння адсорбції парів і газів на мікропористих сорбентах, відоме як рівняння Дубініна – Радушкевіча, має вигляд [11, 12, 13]:

$$A = 100 \rho_T W_0 \exp \left[-B_1 \frac{T}{\beta} \left(\lg \frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (2.2)$$

Під час сорбції речовини з розчину вона займає на поверхні або в об'ємі пор сорбенту місце, яке до цього займали молекули розчинника (води). Присутність води в порах призводить до деякого вирівнювання сорбційного потенціалу. В об'ємі фази концентрація речовини, що сорбується, значно вища, ніж у розчині. При цьому знижується поверхневий натяг на межі розділу фаз: розчин – твердий сорбент.

Основи термодинаміки адсорбції з розчинів уперше було сформульовано Гіббсом понад 100 років тому. Їм було введено поняття надлишкової адсорбції A , тобто надмірного вмісту речовини, що поглинається, в адсорбованій фазі порівняно з його вмістом у розчині. Величина надлишкової (гіббсівської) адсорбції легко визначається за формулою:

$$A = (C_0 - C_k) \frac{V}{m} \quad (2.3)$$

де C_0 і C_k – концентрація речовини в розчині до й після експерименту;

V – обсяг розчину;

m – навішення сорбенту.

Ідею про можливість застосування теорії об'ємного заповнення мікропор для опису сорбції з рідкої фази висунули автори [11,12,14]. Ця ідея використовує уявлення про відсутність впливу фізичного стану сорбату в об'ємній фазі на сорбційний потенціал у мікропорах вугілля й відсутності асоціативних, іонних і водневих зв'язків між молекулами речовини, що сорбується, і води, а також усередині сорбату. Ця теорія може бути застосована для розрахунку сорбції з дуже розбавлених розчинів обмежено розчинних речовин: рівняння ізотерми сорбції на мікропористих АВ у цьому випадку виглядає так:

$$\lg A_p = \lg \frac{W_0}{V_m} - 2,303 \frac{BT^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{C_s}{C_p} \right)^2 \quad (2.4)$$

де W_0 – граничний обсяг мікропор сорбенту;

V_m – мольний об'єм сорбату;

B – структурно-енергетична константа;

C_s – розчинність речовини у воді при певній температурі;

C_p – рівноважна концентрація у воді.

Походження сил, що викликають адсорбцію, може бути різним. Незалежно від походження адсорбційних сил, на величину фізичної адсорбції впливають такі фактори: походження компонента, що поглинається, температура, тиск, а також наявність домішок у фазі, з якої йде поглинання.

Рівновагу при адсорбції зазвичай характеризують залежністю кількості речовини, поглиненого одиницею маси або обсягу певного адсорбенту, від температури й концентрації речовини, яка поглинається, у парогазовій суміші або розчині; відповідно залежність між рівноважними концентраціями фаз при адсорбції має вигляд:

$$\bar{X}^* = f_1(\bar{Y}, T), \quad (2.5)$$

або при постійній температурі

$$\bar{X}^* = f_2(\bar{Y}), \quad (2.6)$$

де \bar{X}^* – відносна масова частка компонента, що поглинається, в адсорбенті, яка рівноважна з концентрацією адсорбтиву в газовій або рідкій фазі, кг адсорбтиву / кг адсорбенту;

\bar{Y} – відносна масова частка адсорбтиву у фазі, з якої поглинається речовина, кг адсорбтиву / кг носія газової фази або розчину.

Кількість \bar{Y} адсорбтиву може бути виражена через його парціальний тиск у парогазовій суміші P , Па, \bar{X}^* може бути замінена величиною адсорбції a^* , кг адсорбтива на м³ адсорбенту:

$$\bar{X}^* = f_3(P), \quad (2.7)$$

$$a^* = f_4(P). \quad (2.8)$$

Залежності (2.6), (2.7), (2.8) становлять аналітичне рівняння лінії рівноваги при адсорбції, або **ізотерм адсорбції**. **Ізотерми адсорбції** є важливою характеристикою адсорбційних властивостей пористих твердих тіл. Конкретна форма цієї залежності визначається властивостями й механізмом взаємодії

адсорбенту та речовини, яка поглинається. Ізотерми адсорбції визначаються найчастіше дослідним шляхом. Досвідчені дані по рівновазі адсорбції є важливим джерелом інформації про структуру адсорбенту, тепловому ефекту адсорбції та низки інших характеристик процесу.

Рівноважні співвідношення при адсорбції можна також описати аналітично, базуючись на основі того чи іншого механізму або теорії процесу адсорбції.

Існує ряд теорій адсорбції: мономолекулярна, полімолекулярна, потенційна, об'ємного заповнення мікропор тощо. Відповідно до запропонованих теорій адсорбції існують рівняння ізотерм адсорбції для адсорбентів різного походження й різної структури, які використовуються при розрахунках робочих характеристик процесу. Конкретний вид цих рівнянь приводиться в літературі, присвяченій питанням фізичної хімії сорбційних процесів [12, 13].

Походження компонента, що поглинається, досить суттєво впливає на рівновагу при адсорбції. На рисунку 2.1 наведені ізотерми адсорбції для азоту, диоксида вуглецю та пари бензолу [6].

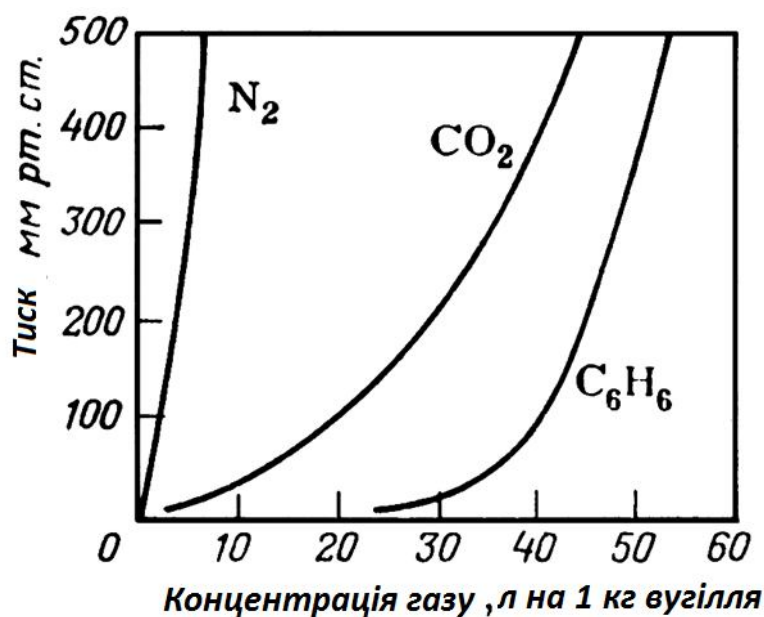


Рисунок 2.1 – Ізотерми адсорбції різних газів на активному вугіллі

Як видно з рисунка 2.1, чим більше молекулярна маса компонента, що поглинається, тим більше рівноважна концентрація його в \bar{X}^* абсорбенті. Розчинам властиве те, що \bar{X}^* залежить насамперед від розчинності компонента, що поглинається з рідини: чим менше розчинність, тим більше \bar{X}^* значення.

Наявність домішок у фазі, з якої поглинається компонент, що розподіляється, також суттєво впливає на рівновагу при адсорбції. При

адсорбції суміші парів двох або декількох компонентів виявлено, що адсорбуються не всі компоненти суміші, причому ступінь адсорбції кожного компонента нижче, чим адсорбція індивідуальної речовини за тих самих умов. Співвідношення їхньої концентрацій в адсорбенті зворотно пропорційно їхній відносній летючості.

Адсорбенти характеризуються динамічною й статистичною активністю. Після деякого часу адсорбент перестає повністю вилучати компонент що поглинається, і починається «проскакування» компонента через шар адсорбенту. Із цього моменту концентрація компонента, що поглинається з парогазової суміші, яка виходить з апарата, зростає, аж до настання рівноваги.

Кількість речовини, яка поглинена одиницею маси або об'ємом адсорбенту за час від початку контакту фаз до «проскакування», визначає *динамічну активність* адсорбенту.

Кількість речовини, що поглинається одиницею маси або об'ємом адсорбенту за час від початку контакту фаз до встановлення рівноваги, визначає *статичну активність* адсорбенту.

Ізотерми адсорбції зображуються кривими, форма яких визначається здебільшого походженням адсорбату й адсорбенту та його пористою структурою. Із усього різноманіття форм ізотерм для аналізу процесів адсорбції варто виокремлювати опуклу та увігнуту (рис. 2.2).

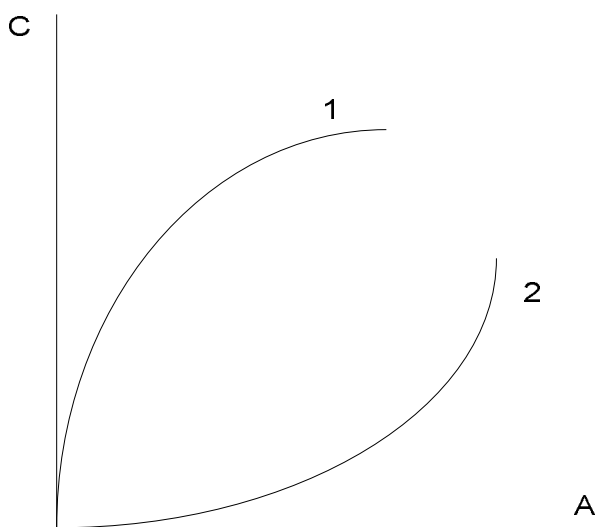


Рисунок 2.2 – Опукла й увігнута ізотерми адсорбції:
1 – опукла (Ленгмюра); 2 – увігнута (на макропорах)

Ізотерма мономолекулярної адсорбції на мікропористих сорбентах зазвичай має вигляд, зображений на рисунку 2.2. Ця крива має дві прямолінійних ділянки – при малих і великих значеннях рівноважної концентрації адсорбату. Увігнуті

ділянки вказують на наявність макропор [4]. Як адсорбція парів, так і адсорбція із розчинів здійснюється в області пор із радіусом 0,5 – 1,6 нм.

Поряд зі співвідношеннями, заснованими на теорії об'ємного заповнення пор, для опису адсорбційної рівноваги використовують ряд інших рівнянь, серед яких найвідоміші рівняння. Для опису рівноважних співвідношень (при адсорбції, екстракції, адсорбції й іонному обміні) використовують також емпіричні рівняння Генрі, Ленгмюра, Фрейдліха й Кісарова [11-14].

Брунауер, Еммет і Теллер виокремили п'ять основних типів ізотерм сорбції (рис 2.3). Опуклі ділянки ізотерм I, II і IV типів (Ленгмюрівська адсорбція) вказують на наявність у сорбентах мікропор, але, крім того, сорбенти II і IV мають ще й макропори. Ізотерми III і V типів зустрічаються рідше й описують сильні міжмолекулярні взаємодії в речовині сорбату. Крутизна ізотерми I типу характеризує розмір мікропор сорбентів: а – ультрамікропористих, б – мікропористих. Ізотерма IVб належить перехідно-пористому сорбенту; IVв – однорідно макропористому, а IVа – зі змішаною структурою.

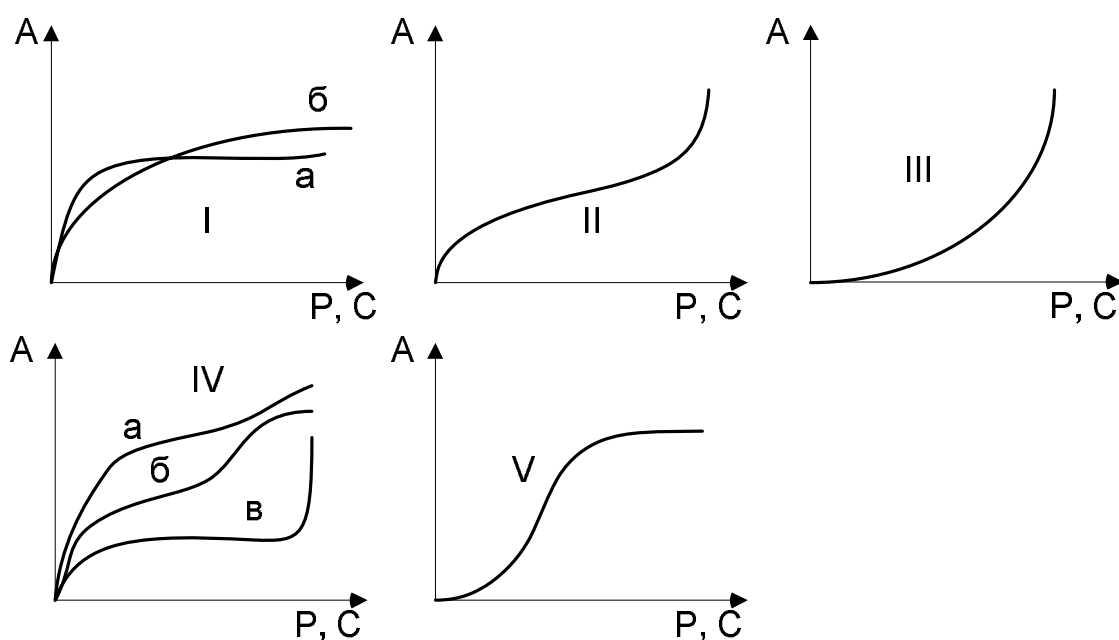


Рисунок 2.3 – Типи ізотерм сорбції за БЕТ

Чим крутіше ізотерма, тим дрібніше мікропори. Граничне значення такої адсорбції A_{np} відповідає покриттю поверхні мономолекулярним шаром.

2.2 Побудова ізотерми адсорбції

Навішення сорбенту однакової маси m (г) і з відомим питомим об'ємом адсорбційного простору пор поміщають у колби. Туди ж доливають однаковий

за обсягом V (100 мл) але різний за концентрацією C_0 , ммоль/мл (моль/дм³) досліджуваний розчин води. Наприклад, розчин води й фенолу. Усі колби струшують до настання рівноваги. Потім уміст кожної колби фільтрують від адсорбенту в чисті колби, і у фільтратах визначають залишкову концентрацію речовини C ммоль/мл (фенолу). Величину питомої адсорбції a (кількість поглиненої речовини – фенолу навішенням адсорбенту, ммоль/г) розраховують за формулою:

$$a = (C_0 - C) \frac{V}{m}. \quad (2.9)$$

Отримані значення a і C наносять на діаграму.

Рівняння Ленгмюра

При адсорбції газів і пару на поверхні твердих тіл (адсорбентів) можливо пряме експериментальне визначення питомої адсорбції за різницею тисків газу до й після адсорбції. Питому адсорбцію розчинених речовин на поверхні твердих тіл також визначають експериментально за зміною концентрації розчину до й після адсорбції.

У деяких випадках при адсорбції газів товщина поверхневого шару (шару адсорбованого газу) дорівнює розміру адсорбованих молекул. До таких систем застосовна теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Ця теорія встановлює таку залежність між питомою адсорбцією й рівноважним тиском [11, 12]:

$$a = a_{\infty} \frac{kp}{1 + kp}, \quad (2.10)$$

де a_{∞} – гранично можливе значення питомої адсорбції при повному заповненні активних центрів поверхні;

k – константа, пропорційна енергії взаємодії молекул газу з адсорбентом.

Для деяких систем a_{∞} чисельно дорівнює питомій адсорбції, відповідної до утворення на поверхні адсорбенту насиченого моношару.

Перетворюючи рівняння (2.10) у лінійне рівняння, одержуємо:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_{\infty}k} + \frac{1}{a_{\infty}} p. \quad (2.11)$$

З рівняння (2.11) випливає, що у випадку застосування рівняння (2.10) ізотерма адсорбції, побудована в координатах $p/a = f(p)$, буде виражена прямою лінією з кутовим коефіцієнтом, рівним $1/a_{\infty}$. Рівняння Ленгмюра для адсорбції з розчинів на поверхні твердих тіл виглядає так:

$$a = a_{\infty} \frac{kc}{1 + kc}, \quad (2.12)$$

Рівняння ізотерми адсорбції Фрейндліха

Рівняння Фрейндліха для адсорбції газу має вигляд:

$$A = kp^n, \quad (2.13)$$

де K і $1/n$ – постійні рівняння Фрейндліха.

Рівняння Нікольського

Під час іонообмінної сорбції відбувається стехіометричний зворотній обмін іонів між обсягом розчину електролітів та іонітом.

Процеси іонного обміну на твердій поверхні характеризуються рівнянням Б. П. Нікольського [12, 15–16]:

$$\frac{\Gamma_1^{\frac{1}{Z_1}}}{\Gamma_2^{\frac{1}{Z_2}}} = K \frac{c_1^{\frac{1}{Z_1}}}{c_2^{\frac{1}{Z_2}}}, \quad (2.14)$$

де Γ_1 і Γ_2 – кількість іонів, поглинених поверхнею сорбенту (кмоль/кг);

c_1 і c_2 – рівноважні концентрації іонів у розчині (кмоль/м³);

K – константа обміну, яка залежить від здатності іонів до адсорбції на сорбенті.

Графічно рівняння Б. П. Нікольського зображується прямою, тангенс кута нахилу якою становлять величину константи K .

Фазова рівновага при абсорбції

Для опису рівноваги абсорбції (газ – рідина) частіше користуються законом Генрі:

$$p_i = \varphi x_i \text{ або } y_i^* = \frac{\varphi}{P} x_i, \quad (2.15)$$

де p_i – парціальний тиск абсорбтиву в газовій фазі;

x_i – мольна частка абсорбтиву в абсорбенті;

φ – константа Генрі;

y_i^* – рівноважна мольна концентрація абсорбтива в газовій фазі;

P – загальний тиск газової суміші.

Як уже зазначалося, величина константи Генрі ϕ для газу залежить від походження абсорбенту й абсорбтиву, а також від температури процесу, але не залежить від загального тиску в системі. Особливістю процесу абсорбції є те, що через малу відносну летючість абсорбенту перенесення речовини відбувається переважно в одному напрямку – з газової фази в рідку. Перехід речовини з газового стану в конденсоване (рідке) призводить до зменшення енергії цієї речовини. У наслідок цього в процесі абсорбції відбувається виділення тепла, кількість якого дорівнює добутку кількості речовини, що поглинається (абсорбтиву) на теплоту його конденсації. Залежність ϕ від температури виражається рівнянням:

$$\ln \phi = -\frac{q}{RT} + C, \quad (2.16)$$

де q – диференційна теплота розчинення газу;

R – газова постійна;

C – постійна, що залежить від походження абсорбенту й абсорбтиву.

Оскільки підвищення температури компонента негативно позначається на протіканні процесу абсорбції, то в промислових установках за необхідності організовують відведення теплоти абсорбції. Зіставляючи залежності $y_i^* = \frac{\phi}{P} x_i$ та $y_i^* = m x_i$, відношення ϕ/P можна замінити коефіцієнтом рівноважного розподілу – m . Звідси випливає, що коефіцієнт рівноважного розподілу при абсорбції загалом залежить від концентрації компонента, що розподіляється у рідині, його тиску P і температури T : $m = f(P, T, x)$. Ця функція для деяких систем (ідеальні суміші, суміші з низькою концентрацією компонента, що поглинається) може бути обчислена, але здебільшого її знаходять дослідним шляхом.

Аналіз і розрахунки процесу абсорбції зручно проводити, виражаючи концентрації газу, що розподіляється, у відносних одиницях, оскільки в цьому випадку розрахункові значення потоків газової та рідкої фаз постійні. Тому в рівнянні рівноважного розподілу концентрації x і y , виражені в мольних частках, замінюють на X і Y , виражені у відносних мольних частках. Оскільки $Y = \frac{y}{1-y}$, а $X = \frac{x}{1-x}$, то $y = \frac{Y}{1+Y}$, $x = \frac{X}{1+X}$. Тоді закон рівноважного розподілу можна переписати так:

$$y = \frac{mX}{1+(1-m)X}. \quad (2.17)$$

При незначних концентраціях X величина $(1 - m)X \ll 1$ і останнє рівняння здобуває простіший вигляд:

$$Y = mx. \quad (2.18)$$

Із зазначеного вище випливає, що до факторів, що поліпшують розчинність газів у рідині, а отже, і умов абсорбції, відносяться підвищений тиск і зниження температури; а до факторів, що сприяють зворотному процесу (десорбції), – **знижений тиск, підвищена температура та додавання до абсорбенту домішок, що зменшують розчинність газів у рідинах.**

У найпростішому випадку з газової суміші поглинається один компонент. Тоді умови фазової рівноваги можуть бути зображені графічно у вигляді кривої лінії, що зображує залежність концентрації цієї речовини в газовій фазі y від його змісту в рідкій фазі x при температурі t (ізотерма абсорбції) рисунок 2.4) [6].

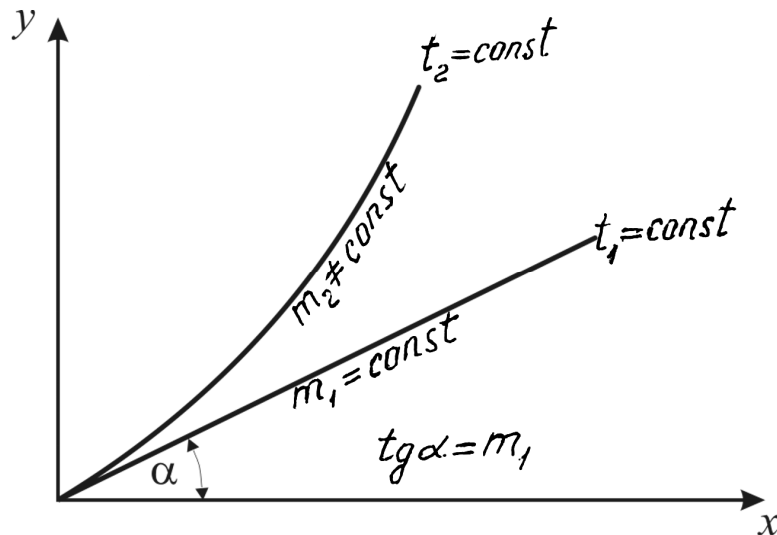


Рисунок 2.4 – Ізотерми абсорбції

При $m = const$ ізотерма є прямою лінією, при $m \neq const$ – кривою. Рівноважні залежності для багатоконпонентних сумішей є функціями концентрацій усіх компонентів суміші. Вони мають значно складніший характер, оскільки залежать від більшої кількості перемінних. Тому в таких випадках користуються експериментальними даними.

Рівновага в системі рідина – рідина

Поділ сумішей методом екстракції можливо за умови різного відносного змісту компонентів у рівноважних рідких фазах Φ_x і Φ_y . Розподіл кожного i -го компонента між фазами виражається за допомогою коефіцієнта розподілу m :

$$y_i = mx_i. \quad (2.19)$$

Якщо зневажити взаємною розчинністю рідин, що становлять фази Φ_x і Φ_y , то кожна з фаз при одному компоненті, що розподіляється, буде являти собою двокомпонентний розчин. Тоді, відкладаючи рівноважні склади по осях координат $x - y$, згідно залежності (2.19) одержимо рівноважну лінію у вигляді прямої. Однак на практиці залежність (2.19) рідко відповідає рівновазі, оскільки коефіцієнт розподілу m не є величиною постійною (він залежить не тільки від походження взаємодіючих речовин, температури й тиску, але й від концентрації компонентів). Тому лінія рівноваги в системі координат $x - y$ має форму кривої $y^* = f(x)$. Величина коефіцієнта розподілу m визначається для кожного конкретного випадку дослідним шляхом.

Отже, в координатах $y - x$ при постійних температурі й тиску одержимо звичайну плоску фазову діаграму, оскільки лінія рівноваги повинна бути прямою, що виходить із початку координат. Однак величина m є постійною тільки при практично повній взаємній нерозчинності фаз, які беруть участь у процесі, що досить рідко зустрічається в реальних умовах. Звичайне значення m залежить від концентрації речовини, що розподіляється, навіть якщо температура при цьому постійна.

Причиною відхилення закону розподілу від прямолінійності може бути асоціація або дисоціація розчинних речовини в одній або обох фазах. Якщо ж при цьому змінюється також і температура, то величина m може змінюватися ще сильніше.

Ізотерми екстракції. Лінії рівноваги на діаграмі $y - x$ при постійній температурі називають ізотермами екстракції (рис. 2.5) [2,4,6].

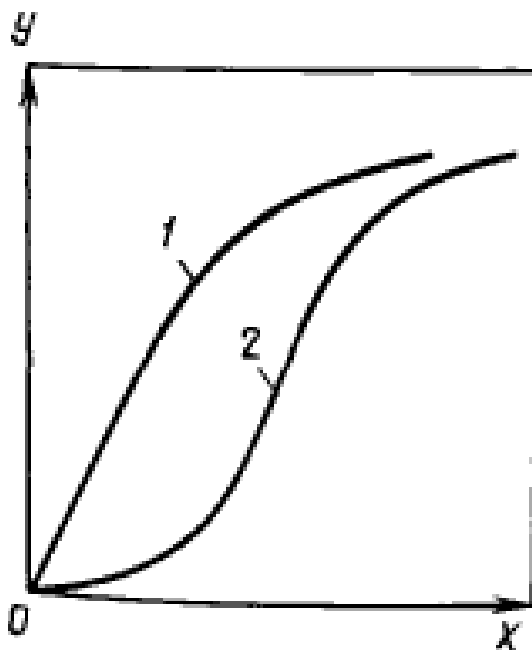


Рисунок 2.5 – Типові ізотерми екстракції неелектролітів (1) і електролітів (2)

Питання до розділу 2

1. Аналіз основного рівняння ТОЗМ.
2. Порівняти теорію БЕТ, ОТА і ТОЗМ.
3. Проаналізувати ізотерму Ленгмюра, її параметри.
4. Як побудувати ізотерму адсорбції?
5. Проаналізувати ізотерми Кісарова, Фрейдліха, Дубініна – Радушкевича.

У чому полягає їхня принципова відмінність?

6. Яким рівнянням описується фазова рівновага при адсорбції?
7. Які фактори впливають на рівновагу між фазами?

Тестові завдання

1. Яку залежність встановлює правило фаз:

- а) між кількістю ступенів вільності, кількістю компонентів (хімічних елементів), що утворюють систему і кількістю фаз;
- б) між кількістю ступенів вільності й числом компонентів (хімічних елементів);
- в) між кількістю компонентів (хімічних елементів), що утворюють систему, і кількістю фаз?

2. Статична характеристика адсорбенту – це:

- а) кількість речовини, яка поглинена одиницею маси або об'ємом адсорбенту за час від початку контакту фаз до «проскакування»;
- б) кількість речовини, що поглинається одиницею маси або об'ємом адсорбенту за час від початку контакту фаз до встановлення рівноваги.

3. Для яких систем застосована теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра:

- а) рідина – рідина;
- б) газ – сорбент;
- в) рідина – сорбент;
- г) газ – рідина?

4. Яким законом користуються частіше при описі рівноваги адсорбції газ – рідина:

- а) законом Генрі;
- б) законом Фрейдліха;
- в) законом Кісарова;
- г) законом Ленгмюра?

5. Оберіть функцію, яка встановлює зв'язок між концентраціями компонента, що розподіляється, у фазах при рівновазі

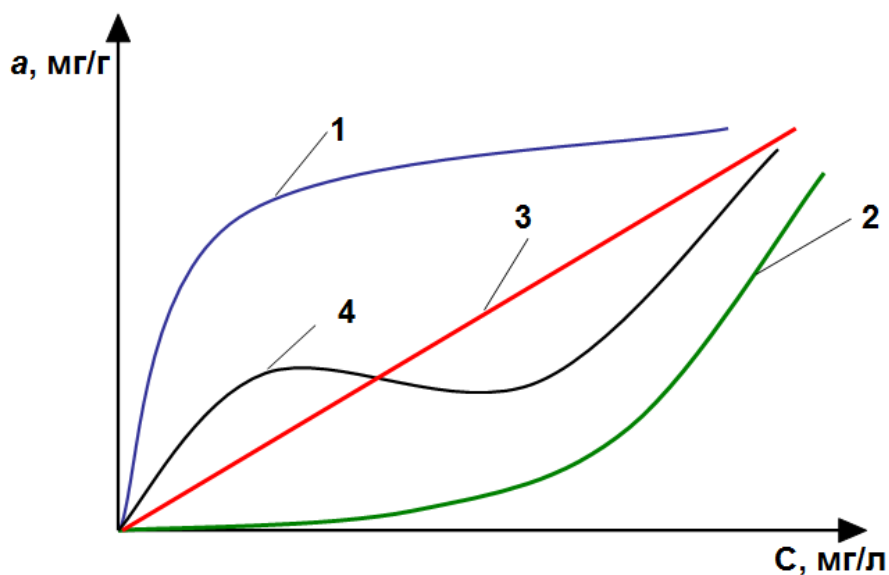
а) $\frac{\Gamma_1^{\frac{1}{Z_1}}}{\Gamma_2^{\frac{1}{Z_2}}} = K \frac{c_1^{\frac{1}{Z_1}}}{c_2^{\frac{1}{Z_2}}}$;

б) $M = -k \frac{dc}{dn} f\tau$;

в) $y = \frac{Dy_2 - Lx_1}{D} + \frac{L}{D}x$;

г) $A = kp^n$.

6. Оберіть правильні назви ізотерм, що графічно наведені на рисунку нижче



- а) ізотерма Генрі;
- б) ізотерма Фрейдліха;
- в) ізотерма Кісарова;
- г) ізотерма Ленгмюра;
- д) ізотерма, що описується поліномом;
- е) ізотерма Нікольського.

3 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС. РОБОЧІ ЛІНІЇ

3.1 Традиційна класифікація масообмінних процесів водопідготовки

Під час аналізу масообмінних процесів будемо виходити з умови стану границі контакту фаз, що суттєво розрізняє механізми процесів переносу маси. За цим принципом масообмінні процеси підрозділяють на *масопередачу в системах із вільною границею розподілу фаз* (газ – рідина, пара – рідина, рідина – рідина), *масопередачу в системах із нерухливою поверхнею контакту фаз* (системи газ – тверде тіло, пара – тверде тіло, рідина – тверде тіло) і *масопередачу через напівпроникні перегородки (мембрани)* [2, 6, 8].

Розрахунки процесів масопередачі ґрунтуються на використанні рівнянь матеріального балансу (закон збереження речовини), явний вид яких визначається умовами проведення процесу. Умови проведення масообмінних процесів відрізняються один від одного характером взаємодії фаз і напрямком їхнього відносного руху. Розрізняють **однократну, безперервну та східчасту** взаємодію фаз. При однократній взаємодії фази змішуються, а потім, після завершення процесу масопередачі розділяються. Такий метод властивий періодичним процесам, коли переробляється невелика кількість речовини. У безперервних процесах масообмін здійснюється при постійному русі фаз у багатоступінчастих установках, у кожному ступені яких фази взаємодіють один з одним, а після виходу із систем – розділяються. У тому й іншому випадку ефективність масообміну визначається напрямком відносного руху фаз і структурою їхніх потоків.

За напрямком відносного руху фаз розрізняють прототечію, протитечію (рух фаз у протилежних напрямках), перехресний рух і змішаний (із них частіше зустрічаються перші два). При цьому умовно припускають, що фази можуть взаємодіяти в режимі ідеального витиснення, ідеального перемішування в одній лише фазі й ідеального витиснення в обох фазах. Така класифікація називається **за типом структурно-конфігураційного комплексу СКК**.

Обґрунтованішою з позицій методів аналізу й розрахунків вважається класифікація **за кількістю фаз і компонентів**. Така класифікація називається **компонентно-фазовою, або КФ – класифікація**. Наприклад, адсорбція в цій класифікації записується як: $3(2-2)1$ – усього 3 компонента та 2 фази, у кожній по 2 компонента; 1 – перехідний компонент. У загальному вигляді числове позначення згідно з **КФ – класифікацією** записується як: $a(b - c)d$, де a – загальне число компонентів у системі; b і c – числа компонентів у кожній фазі (що віддає й одержує компонент); d – число компонентів, що переходять із фази у фазу [8].

3.2 Матеріальний баланс. Рівняння робочої лінії

Мета масообмінного процесу – перенесення речовини (B) із фази у фазу: одна з фаз віддає B , інша його приймає. У ході процесу під час руху потоків в апараті уздовж поверхні контакту відбувається зміна концентрацій B – зниження у фазі, що віддає, підвищення B , яка приймає. Тому в різних точках, перетинах апарата контактують фази з різними концентраціями; ці концентрації в крапці або перетині контакту називаються сполученими. Концентрації речовини, що розподіляється, у фазах G і L зв'язані лінійною залежністю. Тому зручно процеси масообміну зображувати графічно в координатах $x - y$, тобто у вигляді залежності між робочими концентраціями (рис. 3.1). Рівняння прямої, що виражає залежність між робочими концентраціями, називається **робочою лінією процесу**.

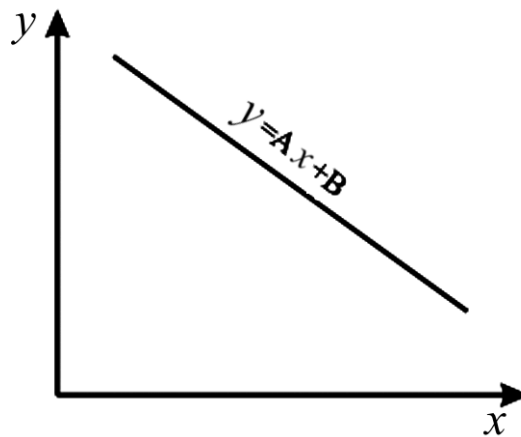


Рисунок 3.1 – Робоча лінія процесу при прямому потоці фаз

Вона виражає матеріальний баланс по потоку речовини всередині масообмінного апарата. На відміну від векторів масопередачі й балансу робоча лінія напрямку не має.

Рівняння й положення робочої лінії не пов'язані з формою ізотерми. Вивід рівняння робочої лінії базується на матеріальному балансі. Матеріальний баланс можна скласти для всього апарата, виділеного фрагмента або одного ступеня. Загальна схема масообмінного процесу в апараті зображена на рисунку 3.2 [2, 6, 8].

Фазові потоки D і L (витрати, кількості) несуть перехідну речовину B . У розглянутому випадку фазові потоки рухаються у протилежному напрямку. Вхідні (початкові) концентрації речовини, що поглинається, позначені індексом «1», вихідні – індексом «2». На рисунку 3.2 стрілкою M зображено перехід речовини з фази « y » у фазу « x », оскільки $y_1 > y_2$, $x_2 > x_1$. Матеріальний баланс для апарата в цілому, по потоку речовини в одиницю часу з однієї фази в іншу можна записати у вигляді:

$$M = D \cdot (y_1 - y_2) = L \cdot (x_2 - x_1). \quad (3.1)$$

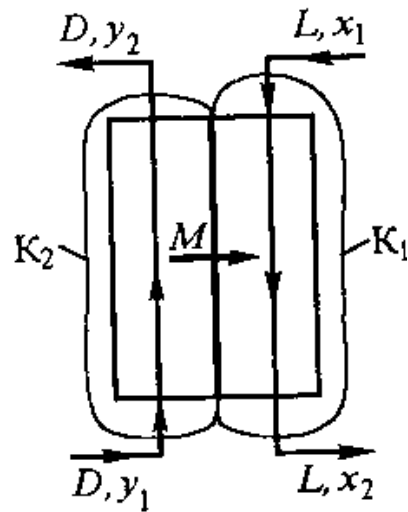


Рисунок 3.2 – До матеріального балансу масообмінного апарата

Баланс зв'язує 6 величин: 2 потоки фаз і 4 концентрації. Якщо задано п'ять змінних із шести, то невідома величина визначається однозначно за рівнянням матеріального балансу (3.1), або по робочій лінії [8]:

$$y = \frac{Dy_2 - Lx_1}{D} + \frac{L}{D}x. \quad (3.2)$$

Рівняння матеріального балансу можна подати графічно. Для цього повинна бути відома ізотерма, що характеризує перехід речовини В з однієї фази (у нашому випадку D) в іншу (фаза L) у рівноважних умовах. Графічно матеріальний баланс по речовині можна подати у вигляді **робочої лінії** на фазовій діаграмі, як це зображено на рисунку 3.3.

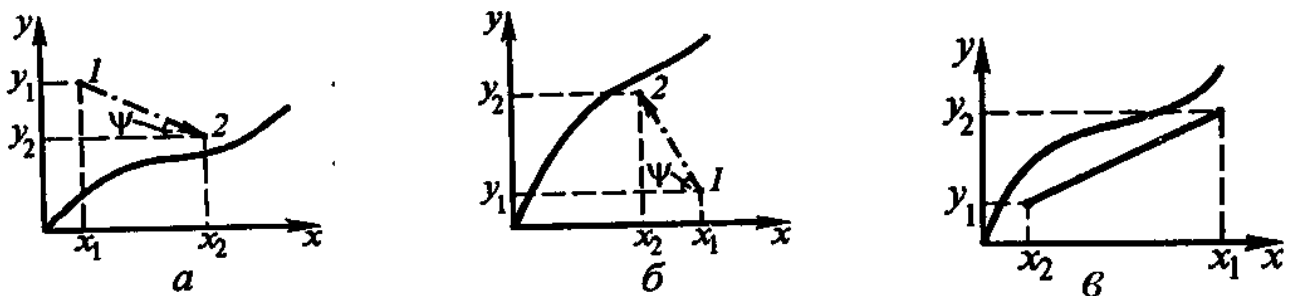


Рисунок 3.3 – Балансові або робочі лінії масообмінного процесу для різних технологічних ситуацій:

$a, б$ – положення робочої лінії для прямоточних процесів; v – робоча лінія для протиточного процесу (перенесення речовини з фази x у фазу y); відрізок 1–2 – робоча лінія

З поняттям робочих ліній пов'язана концепція **теоретичного ступеня**. Під нею розуміється контактний пристрій, із якого потоки фаз виходять із рівноважними концентраціями. Будують ступені в такий спосіб. Побудова ведеться від точки M (перетин із концентрацією C_i) у кілька етапів – відповідно до схеми на рисунку 3.4.

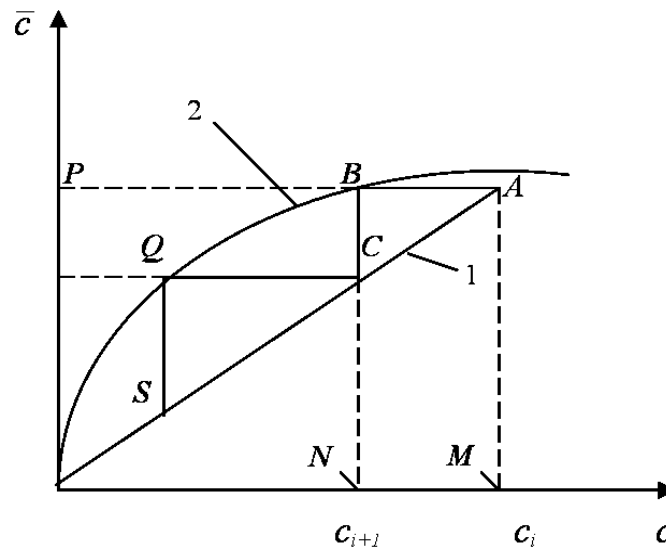


Рисунок 3.4 – Побудова рівноважних щаблів (ступенів) на діаграмі $C-\bar{C}$:
 1 – робоча лінія; 2 – рівноважна крива; CQS , ABC – рівноважні ступені

На робочій лінії знаходять (шляхом перетинання з вертикаллю C_i) початкову точку лінії сполучених концентрацій для i -ого перетину $A(c_i, \bar{c}_i)$, при чому концентрації \bar{c}_i відповідає точка P на осі y . Потім знаходять відповідну \bar{c}_i вихідну концентрацію c_{i+1} , вона відповідає точці B , що лежить на рівноважній кривій, і точці N на вісі x . Встановлюють кінцеву точку сполучених концентрацій у перетині $(i + 1)$: $C(\bar{c}_{i+1}, c_{i+1})$.

Послідовний перехід $M \rightarrow A \rightarrow P \rightarrow B \rightarrow N \rightarrow C$ і є побудова одної рівноважної щаблі (ступені), інакше перехід від перетину i (точка A) до перетину $i + 1$ (точка C). Зрозуміло, немає необхідності фіксувати точки M , P і N – досить просто побудувати трикутник ABC між робочою та рівноважною лініями. Побудова наступного щабля позначиться трикутником CQS . Кількість таких прямокутних трикутників у заданому діапазоні зміни концентрацій і є кількістю рівноважних щаблів, отриманих на основі рівноважної кривої та робочої лінії. Графічний метод використовують для розрахунку масообмінних апаратів.

3.3 Рушійна сила процесів масопередачі

Оскільки в процесах масообміну сполучені концентрації змінюються, рушійна сила також змінюється уздовж поверхні міжфазного контакту. Рушійна сила масообмінних процесів, як відомо, визначається ступенем відхилення системи від рівноваги, тобто різницею між робочою та рівноважною концентраціями (або рівноважною й робочою залежно від напрямку процесу, оскільки різниця повинна бути з позитивним знаком). При цьому вона може бути виражена або через концентрації речовини, що розподіляються, у фазі Φ_x , тобто x , або через концентрації його у фазі Φ_y , тобто y . Із цього випливає, що основне рівняння масопередачі може бути представлено подвійно [2, 4, 9, 8]:

$$dM = K_x \Delta x dF d\tau \quad \text{або} \quad dM = K_y \Delta y dF d\tau . \quad (3.3)$$

Ці самі рівняння для всієї поверхні контакту фаз і віднесені до одиниці часу τ можуть бути записані у вигляді:

$$M = K_x \Delta x F ; \quad M = K_y \Delta y F . \quad (3.4)$$

Якщо кількість фази, що віддає, G , $dM = -dyG$ то знак мінус указує на зменшення концентрації у фазі Φ_y . Дорівнявши праві частини останніх рівностей, одержимо:

$$-dyG = K_y (y - y^*) dF . \quad (3.5)$$

У результаті інтегрування рівності (3.5) у межах $0 - F$ і $y_n - y_k$, а також заміни G , користуючись рівнянням матеріального балансу $-G = M/(y_n - y_k)$ – приходимо до рівняння:

$$M = K_y \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*}} F . \quad (3.6)$$

Аналогічно для фази, що приймає, Φ_x , одержимо:

$$M = K_x \frac{x_k - x_n}{\int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x}} F . \quad (3.7)$$

Порівняння рівнянь (3.6) і (3.7) з рівняннями (3.3) дає змогу зробити висновок, що:

$$\Delta y_{cp} = \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*}}; \quad \Delta x_{cp} = \frac{x_k - x_n}{\int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x}}. \quad (3.8)$$

Рівняння (3.8) можуть бути вирішені аналітично, графічно й чисельним інтегруванням. Так, при графічному інтегруванні знаменника дробі в рівнянні (3.8) для фази Φ_y , у межах концентрацій $y_n - y_k$, через певні інтервали для ряду значень y знаходять відповідні їм рівноважні значення y^* , $y - y^*$ і $\frac{1}{y - y^*}$. На

діаграмі в координатах $y - \frac{1}{y - y^*}$ будують криву (рис. 3.5). Площа F під кривою, обмежена ординатами y_n і y_k , помножена на масштаб діаграми M , дає величину шуканого інтеграла [6].

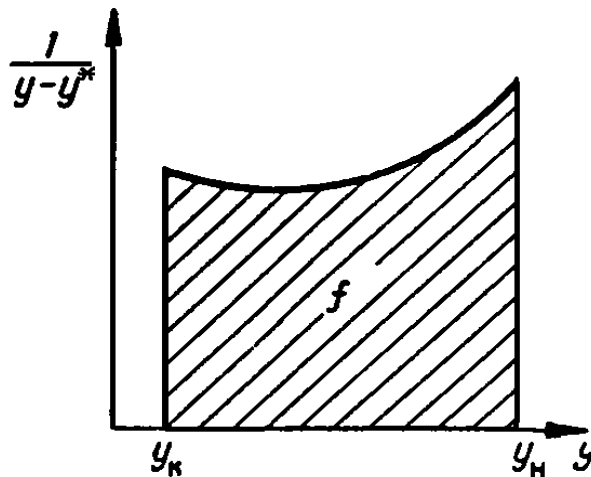


Рисунок 3.5 – До визначення середньої рушійної сили графічним інтегруванням

Унаслідок перетворень середня рушійна сила для фази Φ_y :

$$\Delta y_{cp} = \frac{(y_n - y_n^*) - (y_k - y_k^*)}{\ln \frac{(y_n - y_n^*)}{y_k - y_k^*}} = \frac{\Delta y_n - \Delta y_k}{\ln \frac{\Delta y_n}{\Delta y_k}}, \quad (3.9)$$

де $\Delta y_n = y_n - y_n^*$ – рушійна сила на початку поверхні фазового контакту;

$\Delta y_k = y_k - y_k^*$ – рушійна сила наприкінці поверхні фазового контакту.

Середня рушійна сила для фази Φ_x , визначається аналогічно:

$$\Delta x_{cp} = \frac{\Delta x_n - \Delta x_k}{\ln \frac{\Delta x_n}{\Delta x_k}}, \quad (3.10)$$

де $\Delta x_n = x_n - x_n^*$; $\Delta x_k = x_k - x_k^*$.

Виразення (3.9) і (3.10) можуть бути подані інакше:

$$\Delta y_{cp} = \frac{\Delta y_{\delta} - \Delta y_m}{\ln \frac{\Delta y_{\delta}}{\Delta y_m}}; \Delta x_{cp} = \frac{\Delta x_{\delta} - \Delta x_m}{\ln \frac{\Delta x_{\delta}}{\Delta x_m}}. \quad (3.11)$$

Інтеграл, що стоїть у правій частині рівностей (3.8), має назву число одиниць перенесення (ЧОП) і позначається через n_{oy} або n_{ox} :

$$\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*} = n_{oy}; \int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x} = n_{ox}. \quad (3.12)$$

Зіставлення співвідношень (3.7) і (3.12) показує, що:

$$n_{oy} = \frac{y_n - y_k}{\Delta y_{cp}} \text{ та } n_{ox} = \frac{x_k - x_n}{\Delta x_{cp}}, \quad (3.13)$$

тобто кількість одиниць перенесення характеризує зміну робочої концентрації фази, що доводиться на одиницю середньої рушійної сили.

Для аналізу й розрахунків процесів масообміну в одній діаграмі складу $x - y$ будують робочу лінію процесу з лінією фазової рівноваги (рис. 3.6).

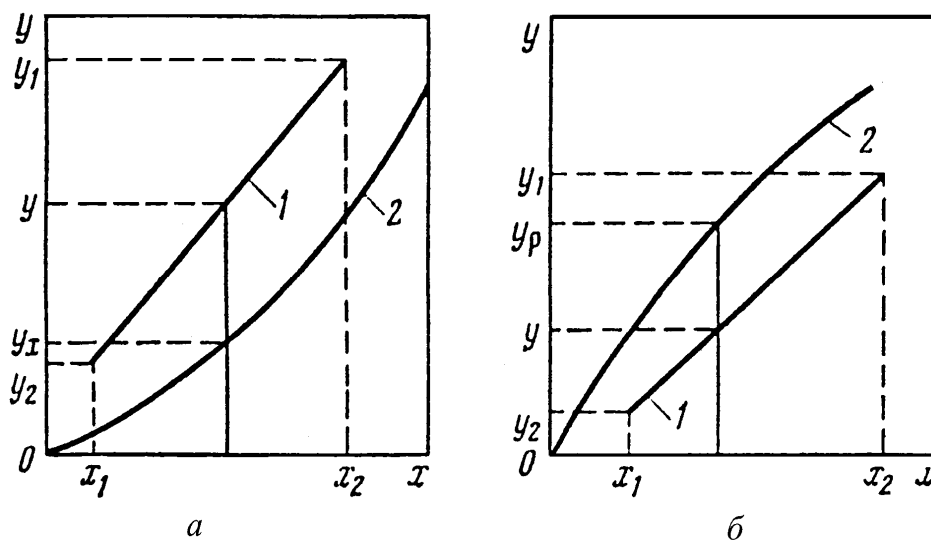


Рисунок 3.6 – Робочі діаграми:
1 – робоча лінія; 2 – лінія рівноваги

Рівноважні лінії можуть розташовуватися на робочих діаграмах нижче або вище робочих ліній залежно від напрямку масопередачі. Тому користуючись такими діаграмами, можна визначити напрямок переміщення компонента, якій розподіляється. Так, якщо масообмін відбувається між фазами Φ_x і Φ_y , робочі концентрації яких x та y , то на рисунку 3.6, *a* зображений процес переміщення речовини, яка розподіляється з фази Φ_y у фазу Φ_x , а на рисунку

3.6, б – процес переміщення цього компонента з фази Φ_x у фазу Φ_y , тому що в першому випадку $y > y^*$, а в другому – $y < y^*$.

3.4 Масообмінні апарати

Масообмінні процеси проводять у спеціальних апаратах, які конструюють у такий спосіб, щоб підвищити максимально інтенсивність міжфазного перенесення. Очевидно, що інтенсивність процесів міжфазного перенесення пов'язана з розвиненістю поверхні контакту фаз. Із цієї причини протягом усього історичного періоду розвитку хімічної технології зусилля хіміків-технологів були постійно спрямовані на винахід усіляких способів організації контакту фаз у системах із відносним рухом газів, рідин і диспергованих твердофазних матеріалів (системи газ – рідина, газ – тверде тіло, рідина – тверде тіло, рідина – рідина). Труднощі в досягненні високих питомих площ контакту фаз у проточних апаратах виникають у зв'язку зі швидким ростом міжфазного обміну імпульсом при підвищенні ступеня дисперсності фаз. В одних випадках це приводить до збільшення неоднорідності структури потоків, в інших (системи з нерухливим шаром твердофазного матеріалу) – до зростання втрат механічної енергії на прокачування газу або рідини через апарат.

В основу класифікації масообмінних апаратів покладено **принцип утворення міжфазної поверхні**:

1) *апарати з фіксованою поверхнею фазового контакту*; до цього типу відносяться насадкові та плівкові апарати, а також апарати (для сушіння, із псевдорозрідженням), у яких здійснюється взаємодія газу (рідини) із твердою фазою;

2) *апарати з поверхнею контакту, утвореною в процесі руху потоків*; серед апаратів цього типу найпоширеніші тарілчасті, яким властива дискретна взаємодія фаз по висоті апарата; до цього класу також належать насадкові колони, що працюють у режимі емульгування фаз, і апарати, у яких здійснюється масообмін у системі рідина – рідина (екстракція); 3) *апарати із зовнішнім підведенням енергії – апарати з мішалками, пульсаційні апарати, вібраційні, роторні апарати тощо*.

За характером зміни складу фаз за висотою апарата розрізняють колони з *безперервною зміною* й колони зі *східчастою зміною* складу фаз. До першого типу відносяться насадкові, плівкові й деякі конструкції розпилювальних колон, до другого – тарілчасті колони. До апаратів із безперервним контактом фаз, як вказувалося вище, належать насадкові колони, поверхня фазового контакту в яких створюється дрібними тілами різної геометричної форми (рис. 3.7) [2, 6].

Найближчі й віддалені перспективи хімічної технології, зокрема технології водопідготовки, пов'язані з розвитком масообмінних процесів і апаратів, оскільки це означає зниження необхідних обсягів апаратури й кількостей робочих речовин, що перебувають в активних зонах апаратів, що, зі свого боку, зменшує питомі витрати конструкційних і функціональних матеріалів, а також потенційну небезпеку можливих виробничих аварій.

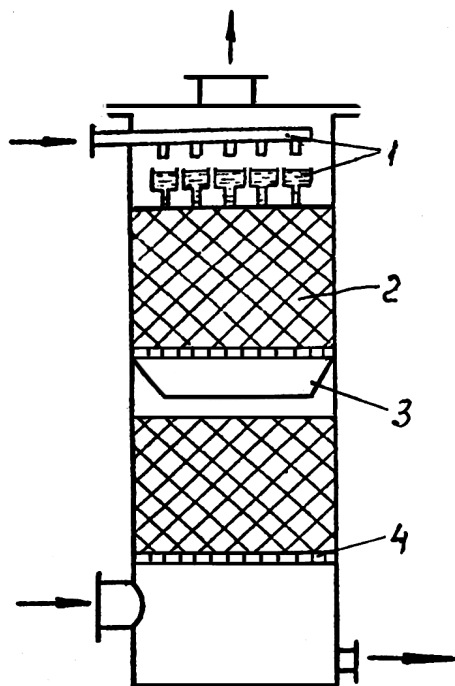


Рисунок 3.7 – Схема насадкової колони:

1 – розподільний пристрій; 2 – насадка; 3 – перерозподільний пристрій; 4 – опорні ґрати

Крім того, ефективність захисту навколишнього середовища від газових викидів і промислового очищення вод визначається успіхами каталізу й рівною мірою ефективністю масообмінних процесів, таких як абсорбція, екстракція, адсорбція тощо. Найперспективніші шляхи інтенсифікації масообмінних процесів – використання явищ самоорганізації на міжфазній поверхні (наприклад, унаслідок виникнення локальних градієнтів поверхневого натягу), організована нестационарність масопередачі, вплив пульсацій і вібрацій, звукових і ультразвукових коливань, електричних і магнітних полів, розробка нових гідродинамічних режимів і спрямоване сполучення хімічних і масообмінних процесів.

Питання до розділу 3

1. Який принцип покладено в основу традиційної класифікації масообмінних процесів водопідготовки?

2. Як може здійснюватися взаємодія фаз (однократна, безперервна та східчаста)?
3. Охарактеризуйте компонентно-фазову класифікацію. Чому вона більш вживана, ніж інші?
4. Що визначає рівняння робочої лінії?
5. Скільки речовин зв'язує рівняння робочої лінії?
6. Як скласти рівняння матеріального балансу для масо обмінного апарата?
7. Дайте поняття теоретичного ступеня, та зображення його на графіку.
8. Що визначає рушійна сила процесів масопередачі?
9. Наведіть принципи класифікації масообмінних апаратів.

Тестові завдання

1. Яка класифікація масообмінних процесів водопідготовки вважається обґрунтованішою з позицій методів аналізу й розрахунків: ?
 - а) за границею контакту фаз;
 - б) за напрямком відносного руху фаз;
 - в) за типом структурно-конфігураційного комплексу СКК;
 - г) за кількістю фаз і компонентів (компонентно-фазова) ?
2. Рівняння прямої, що виражає залежність між робочими концентраціями, називається:
 - а) робочою лінією процесу;
 - б) ізотермою;
 - в) лінією балансу;
 - г) псевдорівноважною кривою.
3. Рушійна сила масообмінних процесів визначає:
 - а) робочу лінію процесу;
 - б) ступінь відхилення системи від рівноваги;
 - в) різницю між робочою та рівноважною концентраціями;
 - г) напрямок процесу перенесення речовини.
4. Рушійна сила масообмінних процесів може бути виражена:
 - а) тільки через концентрації речовини, що розподіляються, у фазі x ;
 - б) тільки через концентрації речовини, що розподіляються, у фазі y ;
 - в) через концентрації речовини у обох фазах одночасно.

4 ЕКСТРАКЦІЯ

4.1 Фізична сутність процесу

Екстракція (від латинського *extractio* – вилучення) [extraction] – екстрагування – процес розділу суміші рідких або твердих речовин за допомогою вибіркового (селективного) розчинників (екстрагентів). Найчастіше – це процес розподілу речовин між двома розчинниками, що не змішуються [2, 4, 6]. Одним із них зазвичай є вода, другим – органічний розчинник. Процес екстракції включає три послідовні стадії: змішання вихідної суміші речовин з екстрагентом; механічний поділ (розшарування) двох фаз, що утворюються; видалення екстрагента з обох фаз і його регенерацію для повторного використання. Після механічного поділу, одержують розчин речовини, яку вилучали, в екстрагенті (екстракт) і залишку вихідного розчину (рафінат) або твердої речовини. Виділення екстрагованої речовини з екстракту й одночасно регенерація екстрагента здійснюється дистиляцією, випарюванням, кристалізацією, висалюванням, тощо. Екстракція підкоряється законам дифузії й рівноважного розподілу. Залежно від агрегатного стану й хімічного складу оброблюємої суміші використовують різні способи й устаткування для екстракції. Рідинна екстракція [liquid extraction] – добування з водяного розчину (F) одного або декількох його компонентів в органічну фазу (екстрагент S), що не змішується з оброблюєним водяним розчином. **Рідинна екстракція** – один із найважливіших масообмінних процесів в очищенні води й гідрометалургії, відрізняється високою продуктивністю й селективністю, легко автоматизується, проводиться при атмосферному тиску й кімнатній температурі, відповідає найвищим екологічним вимогам. Екстрагент багаторазово використовують у технологічному циклі. Процес незамінний при переробці розчинів складного сольового складу. Рідинна екстракція вирішує такі технологічні завдання: добування й концентрування коштовного компонента; поділ коштовних компонентів, наприклад лантаноїдів, Zr і Hf , Mb і Ta тощо; глибоке очищення сполук. Рідинна екстракція включає властиво екстракцію та реекстракцію – перехід коштовного компонента з екстракту у водну фазу для подальшої його переробки. Завдання екстракції полягає в тому, щоб повно й селективно перевести компонент з водної фази в органічну.

Головною характеристикою будь-якого екстракційного процесу є коефіцієнт розподілу (D). Коефіцієнт розподілу визначається відношенням концентрації речовини яка екстрагується в органічній фазі до концентрації речовини у водній фазі після того, як настала рівновага, тобто:

$$D = C_{орг} / C_{водн.} \quad (4.1)$$

Екстракція часто застосовується для добування (виділення) яких-небудь компонентів (наприклад, жирів) із суміші за допомогою розчинника. Як розчинник можуть використовуватися як рідкі (спирти, ефіри), так і газоподібні реагенти (водяна пара, зріджені гази), відповідно до цього розрізняють, крім рідинної, і парову екстракцію. Найчастіше застосовується екстрагування за допомогою рідких органічних розчинників: етиловий спирт, петролейний ефір, діетиловий ефір, вибір яких залежить від декількох факторів, зокрема від чистоти, летючості й хімічної нейтральності розчинника. Апарати для рідинної екстракції (екстрактори) можуть бути з безперервним (колони) або східчастим (змішувачі-відстійники) контактом фаз.

4.2 Екстракційні апарати й установки

Установки рідинної екстракції застосовують для очищення стічних вод, що містять феноли, масла, органічні кислоти, іони металів тощо. Процес полягає в отриманні одного або декількох компонентів із певної суміші екстрагентів, що володіє обмеженою взаємною розчинністю, або двома розчинниками, які не змішуються, кожен з яких переважно розчиняє різні компоненти.

Як екстрагенти використовують органічні розчинники (бензол, тетрахлоридметан, бутилацетат тощо). Екстракційний метод очищення виробничих стічних вод заснований на розподілі забруднювальної речовини в суміші двох взаємо нерозчинних рідин відповідно до його розчинності в них. Метод екстракції дає змогу розділяти такі рідкі суміші, які іншими методами розділити неможливо або важко.

Вихідна суміш утворює одну фазу, екстрагент – іншу. Одна з цих фаз є суцільною, інша дисперсною, розподіленою в першій у вигляді крапель.

Відношення взаємно врівноважених концентрацій у двох розчинниках, які не змішуються (або слабо змішуються) у разі досягнення рівноваги є постійним та називається коефіцієнтом розподілу:

$$k_p = C_э / C_{ст} \approx const,$$

де $C_э$, $C_{ст}$ – концентрація речовини, яка екстрагується відповідно в екстрагенті та стічній воді при сталій рівновазі, кг/м^3 .

Коефіцієнт розподілу k_p залежить від температури, при якій проводиться екстракція, а також від наявності різних домішок у стічних водах та екстрагенті.

Після досягнення рівноваги концентрація речовини, яка екстрагується в екстрагенті значно вище, ніж у стічній воді. Сконцентрована в екстрагенті речовина відділяється від розчинника й може бути утилізована. Екстрагент після цього знову використовується в технологічному процесі очищення.

Метод екстракційного очищення економічно доцільний при значній концентрації органічних домішок або при високій вартості витягуваної речовини. Для більшості продуктів застосування екстракції раціонально при концентрації їх 2 г/л і більше.

Методи екстрагування органічних речовин за схемами контакту екстрагенту та стічної води можна розподілити на перехрестноточні, ступенево-протиточні й безперервно-протиточні. Прямотечія у процесах екстракції не застосовується.

Схема безперервнодіючої екстракційної установки наведена на рисунку 4.1. Важка рідина L зі сховища (1) за допомогою насоса (2) нагнітається у верхню частину екстрактора (5). Аналогічно зі сховища (3) насосом (4) подається легка рідина G у нижню частину екстрактора. Після протиточної взаємодії в екстракторі важка рідина L збирається в ємність (6), а легка G – у ємність (7).

При багатоступеневій перехрестноточній схемі стічна вода на кожному ступені контактує зі свіжим екстрагентом, що вимагає значних його витрат.

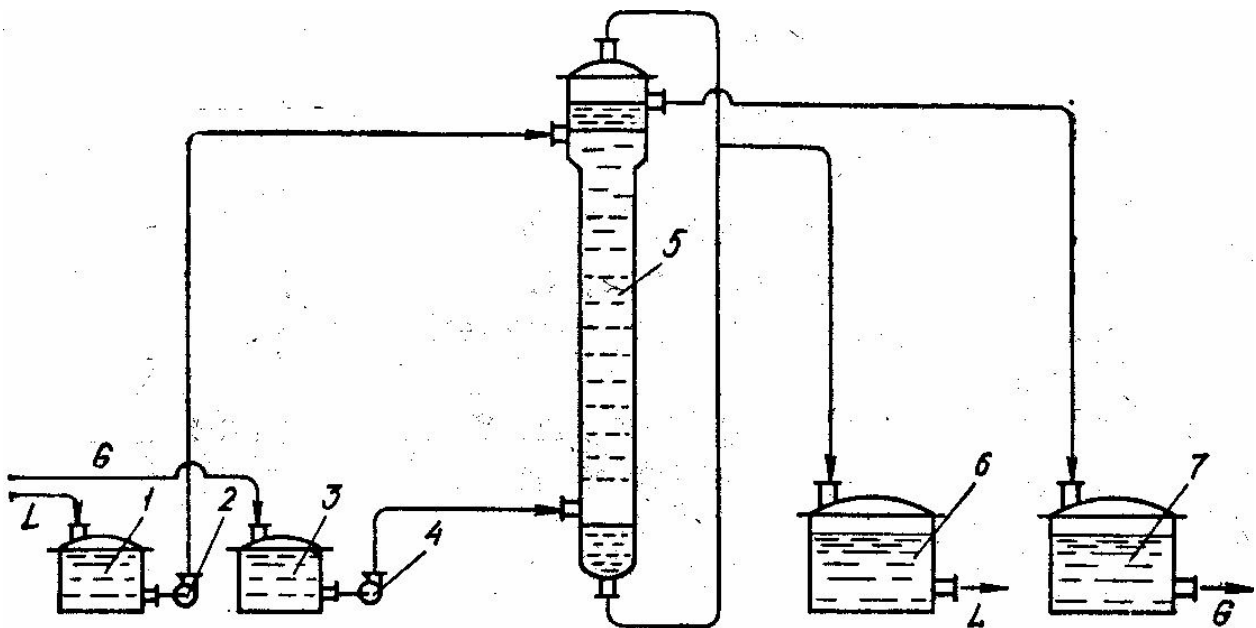


Рисунок 4.1 – Схема безперервнодіючої екстракційної установки:

1, 3 – сховище, 2,4 – насос 5 – екстрактор. 6, 7 – ємність

Для очищення стічних вод найчастіше застосовують протиточні багатоступеневі установки. Практичне застосування отримали методи ступенево-протиточної та безперервно-протиточної екстракції. У цих установках практично повністю використовується ємність екстрагенту.

При ступенево-протиточній екстракції кожен ступінь включає перемішувальний пристрій для змішування фаз і відстійник для їх гравітаційного поділу.

Вода і екстрагент рухаються назустріч один одному, екстракт наступного ступеня змішується в змішувачі з водною фазою попереднього ступеня. Змішувач повинен забезпечити максимальну ступінь диспергування екстракту у воді, яка виключає можливість утворення стійких емульсій, які перешкоджають поділу фаз. Кінцева концентрація речовини, яка екстрагується у воді, може бути визначена за формулою [4, 9]:

$$C_k = \frac{C_n}{(1 + bk_p)^n}, \quad (4.2)$$

де C_k і C_n – відповідно кінцева і початкова концентрація речовини, яка екстрагується у воді, кг/м³;

n – число екстракцій;

b – питома витрата екстрагента для однієї екстракції, м³/м³, дорівнює:

$$b = W/(nQ), \quad (4.3)$$

де W – загальний об'єм екстрагента, що витрачається на екстракцію, м³;

Q – кількість стічних вод, що піддаються екстракції, м³.

Ступенево-протиточна екстракція може бути безперервною та періодичною (при малих витратах стічних вод). При безперервно-протиточній екстракції (при малих витратах стічних вод).

При безперервно-протиточній екстракції вода й екстрагент рухаються назустріч один одному в одному апараті, що забезпечує диспергування екстрагента у воді; при цьому домішки стічної води безперервно переходять в екстрагент.

Якщо щільність оброблюваної стічної води перевищує щільність екстрагента $\rho_{cm} > \rho_e$, то вода вводиться в екстракційну колону зверху, а екстрагент знизу. При $\rho_e > \rho_{cm}$ екстрагент вводиться у верхню частину колони, а оброблювана стічна вода в нижню.

Для визначення концентрації речовини, яка екстрагується в обробленій стічній воді при безперервній екстракції, можна скористатися формулою:

$$C_k = C_n(1 - bk_p). \quad (4.4)$$

Необхідна питома витрата екстрагента при заданих початковій і кінцевій концентраціях речовини, яка екстрагується зі стічної води визначається за формулою:

$$b = \frac{C_n - C_k}{k_p C_n} \quad (4.5)$$

Процес екстракції в промисловості поєднується з процесом регенерації розчинника з метою його повторного використання й виділення з екстрагента цільових продуктів. Найчастіше поділ екстракту на компоненти здійснюється методом перегонки. Вибір методу поділу екстракту залежить від фізико-хімічних властивостей речовин, які містяться в ньому.

Технологічна схема очищення виробничих стічних вод екстракційним методом залежить від кількості та складу стічних вод, властивостей екстрагента, способів його регенерації та зазвичай включає чотири установки:

1) підготовки води перед екстракцією – відстійники, флотатори, фільтри, нейтралізатори, охолоджувальні пристрої;

2) екстракції – колони для уловлювання парів екстрагента, власне екстракційна колона й резервуари (збірники екстрагента);

3) регенерації екстрагента зі стічної води;

4) регенерації екстрагента з екстракту – теплообмінник, підігрівач, одно або двоступенева регенераційна (ректифікаційна) колона, охолоджуючі пристрої, сепаратори, збірники регенованого екстракту та екстрагованих речовин.

Розрізняють горизонтальні, вертикальні й відцентрові змішувально-відстійні екстрактори. Кожна ступінь має змішувальну й відстійну камери. Змішувач становить вертикальний циліндр, що має сферичне днище та гладку внутрішню поверхню або відбивні перегородки на стінках. Більш компактні змішувально-відстійні екстрактори ящикового типу. Одна з конструкцій ступеня ящикового екстрактора зображена на рисунку 4.2 [9].

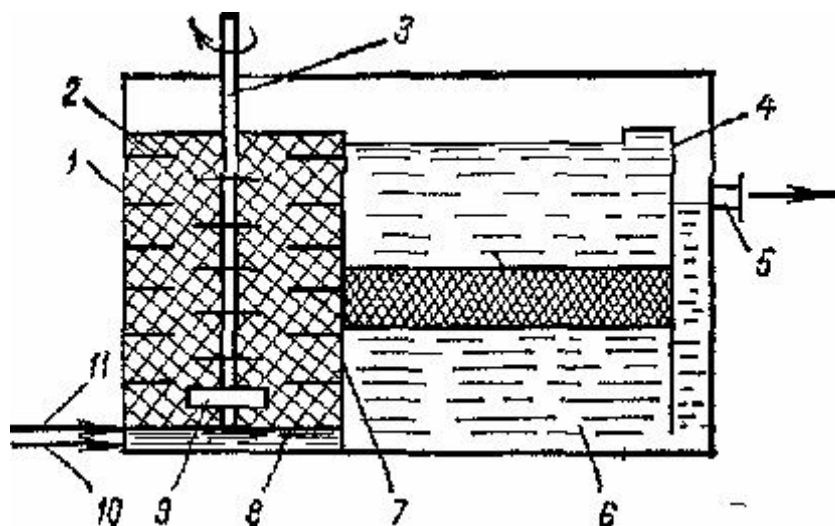


Рисунок 4.2 – Ступінь ящикового екстрактора:

1 – змішувальна камера; 2 – статорна перегородка; 3 – вал із диском; 4 – гідрозатвор; 5 – відведення важкої фази; 6 – відстійна камера; 7 – перегородка між змішувальною та відстійною камерою; 8 – передкамера; 9 – змішувально-транспортуючий пристрій; 10 – підведення важкої фази; 11 – підведення легкої фази

Під час розрахунку екстракційної установки визначають кількість ступенів і конструктивні розміри.

Розрахунок процесів екстракції заснований на спільному вирішенні рівнянь матеріального балансу й фазової рівноваги. Теплові ефекти переходу речовини з однієї рідкої фази в іншу, якщо такий перехід не супроводжується хімічною взаємодією, зазвичай невеликі. Зазвичай вважають, що процес перебігає в ізотермічних умовах.

Питання для самоперевірки

1. Порівняти розподіл сумішей методами екстракції та ректифікації.
2. Охарактеризувати процес екстракції з погляду взаємодіючих фаз.
3. Охарактеризувати технологічну схему екстракції за стадіями (змішання, розподіл, виділення цільових компонентів з екстракту).
4. Охарактеризувати порційну (перехресну) екстракцію.
5. Порівняти порційну й безперервну екстракції.
6. Дати визначення екстрагенту, екстракту, рафінаду.
7. Порівняти горизонтальні й вертикальні екстрактори.
8. Охарактеризувати роботу екстрактора з безперервним контактом фаз.

Тестові завдання

1. Як називається процес розподілу речовини між двома розчинниками:
а) екстракцією;
б) адсорбцією;
в) абсорбцією?
2. Як називається коефіцієнт, що визначається відношенням концентрації речовини яка екстрагується:
а) коефіцієнт дифузії;
б) коефіцієнт масопереносу;
в) коефіцієнт розподілу;
г) коефіцієнт рівноваги?
3. Які три послідовні стадії включає процес екстракції:
а) масовідача, масопередача, масообмін;
б) дифузія, масопередача, масообмін;
в) дифузія, рівновага, масообмін;
г) змішання суміші; механічний поділ, регенерація екстрагента?

4. Які головні умови до обох рідин, що взаємодіють у процесі екстракції:

- а) вони повинні розчинюватися одна в одній;
- б) вони повинні добре розчинювати речовину яка екстрагується;
- в) вони не повинні розчинюватися одна в одній?

5. Оберіть фактори, що впливають на ступінь екстракції:

- а) походження речовини, яка екстрагується;
- б) походження екстрагенту;
- в) значення рН середовища;
- г) наявність висолювачів?

6. Для чого можуть бути застосовані екстракційні апарати й установки:

- а) для очищення стічних вод, що містять феноли;
- б) для очищення стічних вод, що містять масла;
- в) для очищення стічних вод, що містять органічні кислоти;
- г) для очищення стічних вод, що містять іони металів;
- д) для підготовки питної води?

5 ДИСТИЛЯЦІЯ ТА РЕКТИФІКАЦІЯ

5.1 Дистиляція

Одним із найпоширеніших методів поділу рідких однорідних сумішей, що складаються з двох або більшої кількості летючих компонентів, є перегонка (**дистиляція та ректифікація**).

Дистиляція – це процес нагрівання води, при якому випарюється рідина з подальшою конденсацією пара. Молекула води приносить енергію, достатню для перерозподілу сил міжмолекулярного притягання й виявляється в паровому просторі. Малоподривні іони залишаються в розчині.

Компоненти рідких сумішей, за рідкісним винятком, мають при однаковому зовнішньому тиску різноманітні температури кипіння, а при однаковій температурі вони киплять при різних зовнішніх тисках. Завдяки цьому в процесі випарювання рідкої суміші її компоненти виявляють різноманітне прагнення до переходу в пароподібний стан, тобто мають різну *летючість*. Перегонкою розділяють суміші, всі компоненти яких леткі, тобто мають значний, хоча й різний тиск пари. Розділення шляхом перегонки засновано на різній леткості компонентів суміші за однакової температури. Тому при перегонці всі компоненти суміші переходять у пароподібний стан у кількостях, пропорційних їхній фугітивності (леткості).

У спрощеному випадку початкова суміш є бінарною, тобто складається тільки з двох компонентів. Отримана під час перегонки пара містить порівняно більшу кількість легколеткого (ЛЛК) або низькокиплячого (НКК) компоненту, ніж початкова суміш. Отже, під час перегонки рідка фаза збіднюється, а парова фаза збагачується ЛЛК. Рідина, що не випарувалася, має склад, багатший на важколеткий (ВЛК), або висококиплячий (ВКК) компоненти [4, 6, 8–10].

Очевидно, найбільше летючим є компонент із найнижчою індивідуальною температурою кипіння (компонент, що низько кипить). Отже, при випарюванні рідкої суміші концентрація компонента, що низько кипить у парах, що утворюються, більше, ніж у рідкій фазі (закон Коновалова). Процес часткового випарювання рідкої суміші й утворення пари, при конденсації якої утвориться рідина нового складу – дистилят, називається *дистиляцією*. Частина рідини, що не випарувалася, зветься кубовим залишком. Дистиляція, або перегонка, заснована на відмінностях температур кипіння, парціальних тисків і летючості окремих речовин, що входять до складу сумішей.

Розділяють суміші з різноманітною взаємною розчинністю компонентів. Подвійні суміші зазвичай називають бінарними, а ті, що містять декілька компонентів – багатокомпонентними. Розрізняють такі типи бінарних сумішей:

1. Суміші взаєморозчинних рідин, тобто таких рідин, що розчинні одна у одній у будь-яких відношеннях.
2. Суміші рідин, нерозчинних одна в одній.
3. Суміші частково розчинних рідин.

Рівновага процесів дистиляції описується законами Д. П. Коновалова.

Перший **закон Коновалова** визначає якісний склад парової фази стосовно складу рідкої фази: пара, що перебуває в рівновазі з розчином, завжди містить у надлишку той компонент, додавання якого до розчину знижує його температуру кипіння.

Другий **закон Коновалова** слугує для встановлення складу неподільно киплячих сумішей.

Процеси дистиляції різняться залежно від умов їх проведення. Поділ вихідної, рідкої суміші з будь-яким числом компонентів на будь-яку кількість фракцій різноманітних складів шляхом часткового випару цієї суміші й конденсації пари, що утворюються, **називають простою дистиляцією**.

При частковій конденсації пари охолодження суміші, насамперед, будуть скраплюватися компоненти, що високо киплять. При цьому залишок пари буде збагачуватися компонентами, що низько киплять. Такий поділ суміші пар на фракції різноманітних складів називають **фракційною конденсацією**.

Процес простої перегонки в практиці переважно проводиться періодичним способом. У цьому разі утворюється дистилят насичений низькокиплячим компонентом, ніж при безперервному процесі, оскільки концентрація цього компоненту в кубовій рідині знижується від початкової до кінцевої поступово. При безперервному перегоні процес перебігає при кінцевій концентрації кубової рідини.

При простому розчиненні, проведеному періодичним способом, суміш завантажують у куб (1) (рис. 5.1) [9], що обігривається звичайним водяним паром через з'єднувач або сорочку. Після нагрівання суміші до температури кипіння утворені пари відводяться з кубу, конденсуються в теплообміннику (2) й у вигляді конденсату надходять у збірники (3). Кубовий залишок видаляється після закінчення процесу.

У процесі випаровування суміші вміст легколетючого компонента в дистиляції безперервно зменшується, будучи максимальним на початку й мінімальним у кінці перегонки. Це дає змогу в разі необхідності отримувати кілька фракцій дистилятів різного складу, збираючи їх у різні збірники, як зображено на схемі. Спосіб перегонки з розділенням суміші на кілька фракцій із різною концентрацією легколетючого компонента називають **фракційною перегонкою**.

Проста перегонка може проводитися при атмосферному тиску або під вакуумом. В останньому випадку неконденсовані гази відсмоктуються з приймачів дистиляції за допомогою вакуум-насоса.

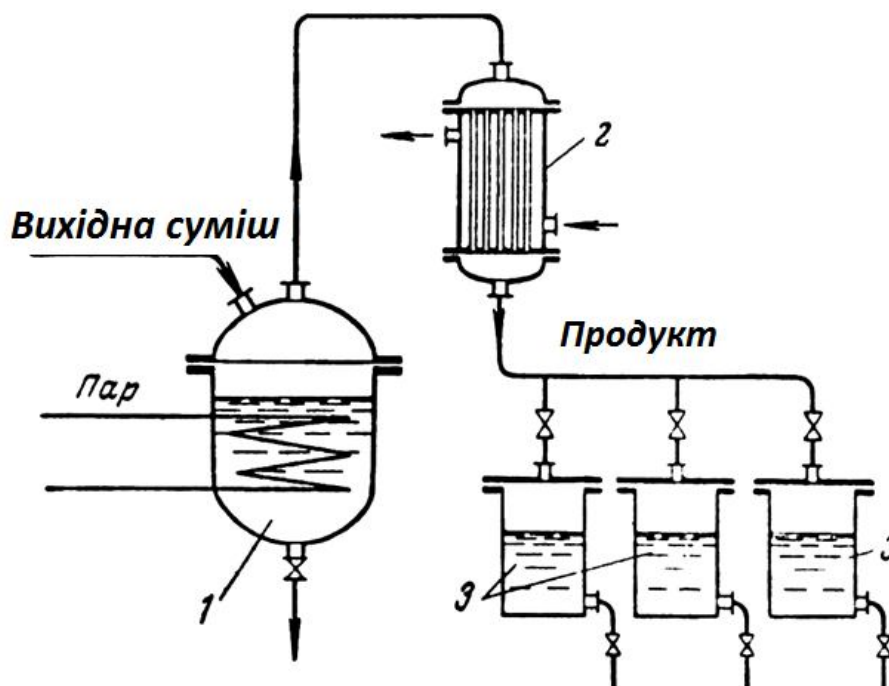


Рисунок. 5.1 – Схема установки для простої перегонки:
1 – куб; 2 – конденсатор; 3 – збірник

При простій перегонці пар, що утворюється, відводиться від апарату та в кожному конкретному моменті часу знаходиться в рівновазі із залишком рідини. Це дає можливість виразити склад пари над рідиною як функція складу рідини та скласти матеріальний баланс для будь-якого моменту процесу.

Просту перегонку з дефлегмацією застосовують у виробництві коньячного спирту.

Інколи є потреба знизити температуру кипіння суміші під час перегонки. Це досягається двома способами: проведенням перегонки під зниженим тиском (під вакуумом) або використанням дистиляції з водяною парою.

Перший спосіб ускладнює установку й підвищує витрати енергії. Цих недоліків позбавлена перегонка з водяною парою, але її можна застосовувати лише тоді, коли дистилят (компонент, що відганяється) погано розчиняється у воді.

Суть процесу перегонки з водяною парою полягає в тому, що в початкову суміш через барботер подають водяну пару одночасно із закритим підігріванням рідини.

Розглянемо спосіб відгонки з олії незначних залишків бензину, що використовується як розчинник в екстракційному методі одержання олії. Якщо

відганяти бензин, застосовуючи просту дистиляцію, то потрібно підігрівати суміш до температури кипіння (близько 200 °С при атмосферному тиску), що небажано, оскільки висока температура знижує якість олії. Введення водяної пари у систему дає можливість знизити температуру кипіння суміші бензин – олія – вода. Згідно із *законом Дальтона* загальний тиск пари над рідкою сумішшю дорівнює сумі парціальних тисків компонентів суміші, а для взаємонерозчинних компонентів парціальний тиск кожного компонента дорівнює тиску пари чистого компонента при тій самій температурі. У суміші, що розглядається, є два взаємонерозчинних компоненти: розчин бензин – олія та вода. Будь-яка рідина починає кипіти, коли сумарний тиск пари над нею починає дорівнювати зовнішньому тиску. Сума тисків парів розчину бензин – олія та води звичайно більша за тиск пари води, тому температура кипіння суміші менша за температуру кипіння води.

5.2 Ректифікація

Ректифікація – процес розділення гомогенних сумішей летких рідин двостороннім масо- і теплообміном між нерівноважними рідкою і паровою фазами, що мають різну температуру та рухаються назустріч один одному. Розділення здійснюється в колонних апаратах при багатократному або безперервному контакті фаз. При кожному контакті з рідини випаровується переважно ЛЛК, яким збагачується пара, а з парової фази конденсується переважно ВЛК, що переходить в рідину. Обмін компонентами між фазами дає змогу отримати пару, яка є майже чистим ЛЛК. Ця пара, що виходить з верхньої частини колони, після конденсації в окремому апараті розділяється на *дистилят*, або *ректифікат* (верхній продукт) й *флегму* – рідину, що повертається для зрошування колони і взаємодії з паром, яка підіймається по колоні. Знизу колони відділяється рідина, що є майже чистим ВЛК, – *залишок* (нижній продукт). Частина залишку випаровують в нижній частині колони для отримання висхідного потоку пара.

Ректифікація відома з початку ХІХ століття як один з найважливіших технологічних процесів переважно спиртової і нафтової промисловості. Сьогодні ректифікацію все ширше застосовують у різноманітних областях хімічної технології, де виділення компонентів у чистому вигляді має важливіше значення (у виробництвах органічного синтезу, ізотопів, полімерів, напівпровідників та інших речовин високої чистоти).

За допомогою простої перегонки неможливо розділити суміш на відносно чисті компоненти. Цього досягають складним процесом перегонки – ректифікацією.

Щоб здійснити процес ректифікації, між дистиляційним кубом (1) і дефлегматором (3) установлюють ректифікаційну колону (2) (рис. 5.2), у якій відбувається контакт потоку пари, що рухається вгору, і флегми, що стікає вниз. Зустрічні потоки пари й рідини у будь-якому перерізі колони нерівноважні, тому між ними існує перерозподіл компонентів у напрямку встановлення фазової рівноваги [6, 8–10].

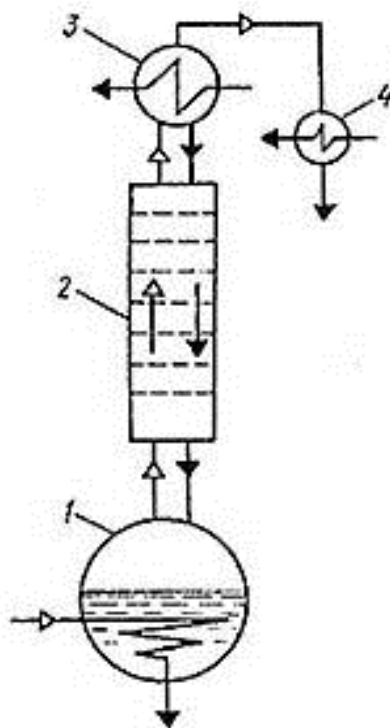


Рисунок 5.2 – Схема ректифікаційної установки періодичної дії

Утворювана пара надходить у колону, зрошувану флегмою. Частина пари, що не сконденсувалася у дефлегматорі, надходить у конденсатор (4), конденсат (дистилят), із якого відводиться у збірник дистиляту. Ректифікацію проводять доти, доки рідина в кубі (кубовий залишок) не досягне заданого складу. Після цього припиняють підігрівання кубової рідини, кубовий залишок вилучають, а куб знову заповнюють вихідною сумішшю, тобто процес повторюється.

Щоб забезпечити тісне масоперенесення між парою та рідиною, в колонах установлюють спеціальні пристрої – так звані тарілки, або контакт відбувається в шарі насадки, що заповнює колону. Здійснюючи послідовно у протитечії багаторазовий контакт нерівноважних потоків парової та рідкої фаз, можна змінити їхній склад до бажаного ступеня. У цьому й полягає суть ректифікації.

Ректифікацію здійснюють в установках періодичної або безперервної дії. В установках періодичної дії (рис. 5.3) вихідну суміш заливають у дистиляційний куб, де її підігривають до кипіння, а потім безперервно кип'ятять.

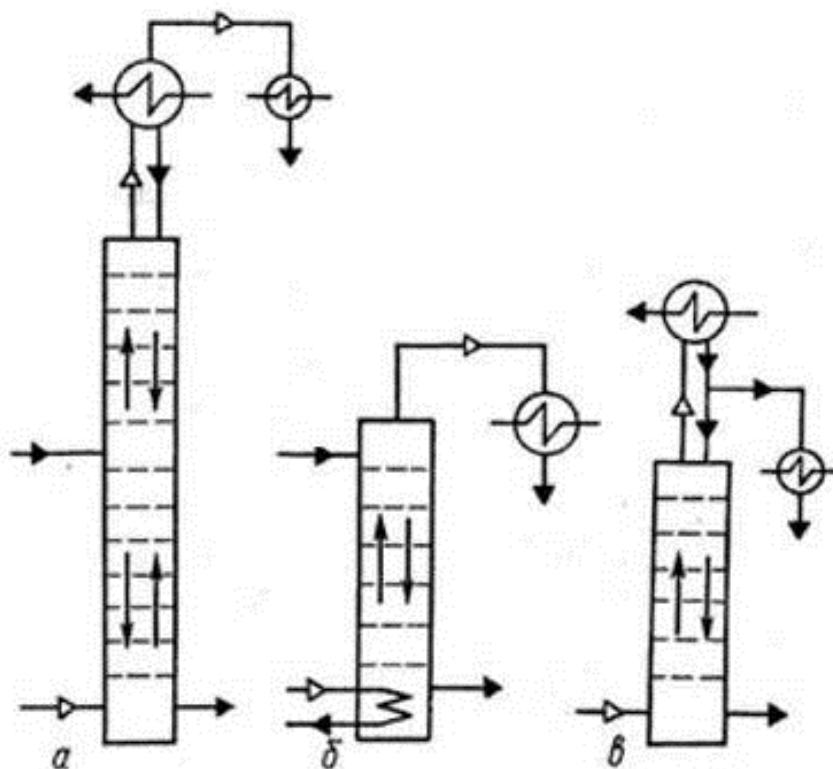


Рисунок 5.3 – Схеми ректифікаційних колон безперервної дії:
а – повна; б – виснажна; в – концентраційна

Ректифікаційні установки періодичної дії використовують найчастіше у виноробстві (виробництві коньяку) та на невеликих спиртових заводах

5.2.1 Видалення фенолів із води

Одним із розповсюджених токсичних забруднювачів стічних вод хімічних виробництв є феноли. Основні джерела фенольного забруднення природних вод – коксохімічні, сланцепереробні, лісохімічні підприємства, виробництва фенолфталеїну, фенолформальдегідних смол, саліцилової кислоти, підприємства нафтохімії [17–18].

Коксохімічна промисловість – галузь важкої промисловості, що здійснює хімічну переробку кам'яного вугілля методом коксування. Для здійснення технологічних процесів ці підприємства потребують величезної кількості вод, які в процесі виробництва забруднюються різними домішками. Основними забруднюючими речовинами цих вод є феноли, роданіди, ціаніди, аміак, смоли та інші шкідливі речовини [17]. Стічні води коксохімічних заводів складаються переважно з вологи шихти, технічної води й водяної пари, що стикаються в технологічних процесах з хімічними продуктами коксування при переробці кам'яновугільної смоли, сирого бензолу тощо. На рисунку 5.4 зображена схема формування стічних вод на коксохімічному підприємстві.

На більшості діючих коксохімічних підприємств очищені стічні води використовуються для гасіння коксу, перед цим вони повинні бути очищені від

летких шкідливих речовин і не містити ті сполуки, котрі при контакті з розпеченим коксом можуть розкладатися з виділенням шкідливих компонентів. Посилені вимоги із захисту повітряного й водного басейнів від забруднень, відповідно до вимог Євросоюзу, підвищують і нормативи до якості очищення стічних вод (зокрема від фенолів, смолистих речовин, роданистих сполук), адже процес мокрого гасіння коксу шкідливо впливає на атмосферне повітря навіть при використанні технічної води [17].

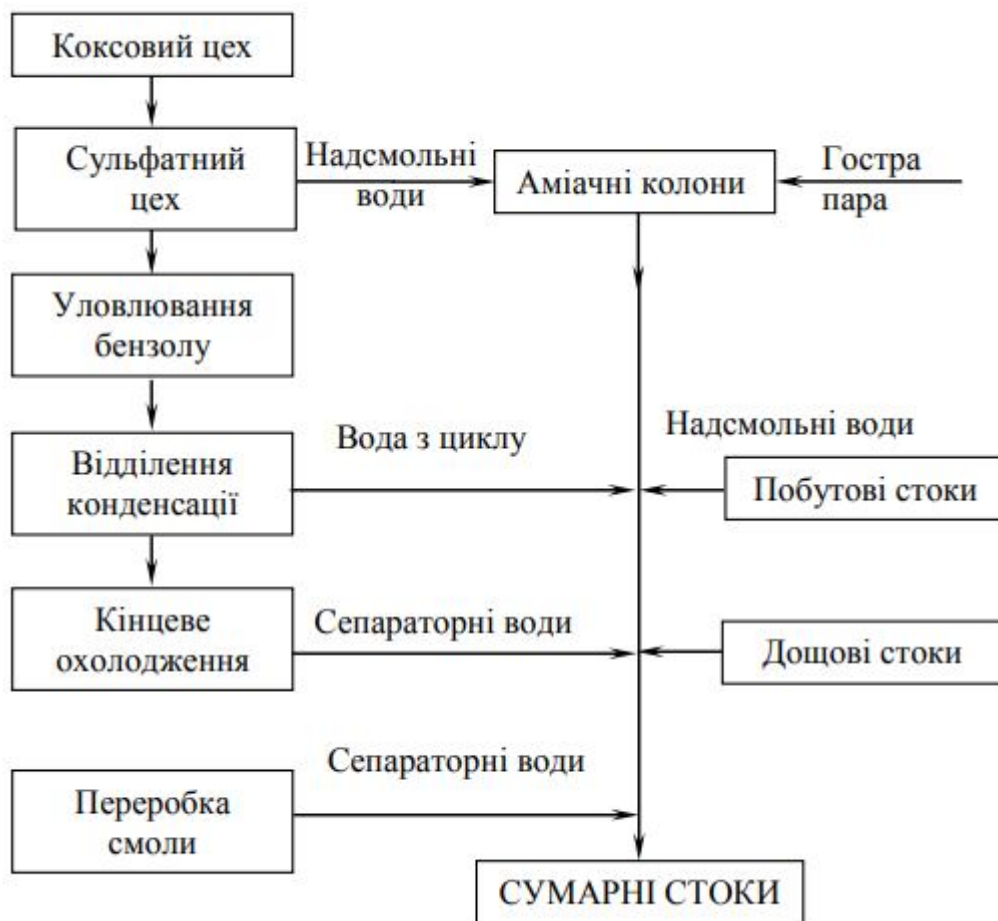


Рисунок 5.4 – Схема формування стічних вод на коксохімічному підприємстві

Для знефенолення промислових стоків найчастіше застосовують пароциркуляційний, екстракційний, адсорбційний, біохімічний метод. Але вони мають низку обмежень у своєму застосуванні й не завжди забезпечують необхідний ступінь очищення.

Для екстракції фенолу зі стічних вод застосовують кисневмісні органічні розчинники з низькою молекулярною масою, для яких коефіцієнт розподілу становить 25–100. Екстрагентом слугує бензол, дізопропіловий ефір, бутилацетат тощо [17].

Пароциркуляційний метод базується на відгонці забруднених речовин зі стічної води циркулюючою водяною парою. Він застосовується для вилучення з води летких органічних речовин, які є слабкими електролітами.

Перед очищенням стічних вод від фенолу пароциркуляційним методом потрібно попередньо вилучити з води аміак NH_3 , сірководень H_2S і CO_2 . Аміак підвищує кислотність води та значна частина фенолу переходить у дисоційний стан, у якому він не відганяється. Вільний сірководень і діоксид вуглецю знижують кислотність стічних вод, які повинні сприяти виведенню фенолу, але, відганяючись одночасно з фенолом, нейтралізують розчин лугу, завдяки чому циркулююча водяна пара відмивається від фенолу. Нейтралізований сірководнем і діоксидом вуглецю розчин лугу припиняє поглинати фенол із циркулюючої пари й концентрація фенолу в ньому підвищується до таких величин, що відгін його зі стічної води практично припиняється. Вміст цих газів у стічній воді перед подаванням до колонки для знефенолення необхідно знижувати до 10–20 г/л.

Паровий метод знефенолення стічних вод у поєднанні з мокрим гасінням коксу й замкнутим циклом фенольних вод, або з біологічним доочищенням набув на вітчизняних коксохімічних заводах досить широкого застосування. Установа знефенолення призначена для видалення основної частини фенолів із надсмольної та сепараторної вод смолоперегінного цеху після обробки в аміачній колоні з отриманням фенолятів встановленої якості за технічними умовами. Ступінь знефенолення стічних вод повинна бути не менше 85 %, а залишковий вміст фенолів в обробленій воді – не більше 0,2 г/л. Сутність цього методу полягає в тому, що зі стічних вод, нагрітих до 100–102 °С, феноли видуються великою кількістю гострої водяної пари, а потім суміш пари й фенолів пропускають через насичений при 102–103 °С розчин лугу для утворення фенолятів [17].

5.2.2 Технологічна схема процесу знефенолення паровим методом

Устрій знефенолювального скрубера видно зі схеми на рисунку 5.5. Він складається з двох секцій (верхньої і нижньої), заповнених насадкою, і однієї проміжної секції (між ними), яка не має насадки й використовується для монтажу зрошувальних пристроїв, що застосовуються для розбризкування лужного розчину по всьому перетину скрубера [18].

Стічна вода, з якої в аміачно-вапняній колоні (1) видалено вільний аміак, нагріта до температури кипіння, надходить до збірника (2), за допомогою насоса (3) подається у верхню частину знефенолювального скрубера (4). Скрубер розділений на дві частини, які сполучені патрубками для проходу парів.

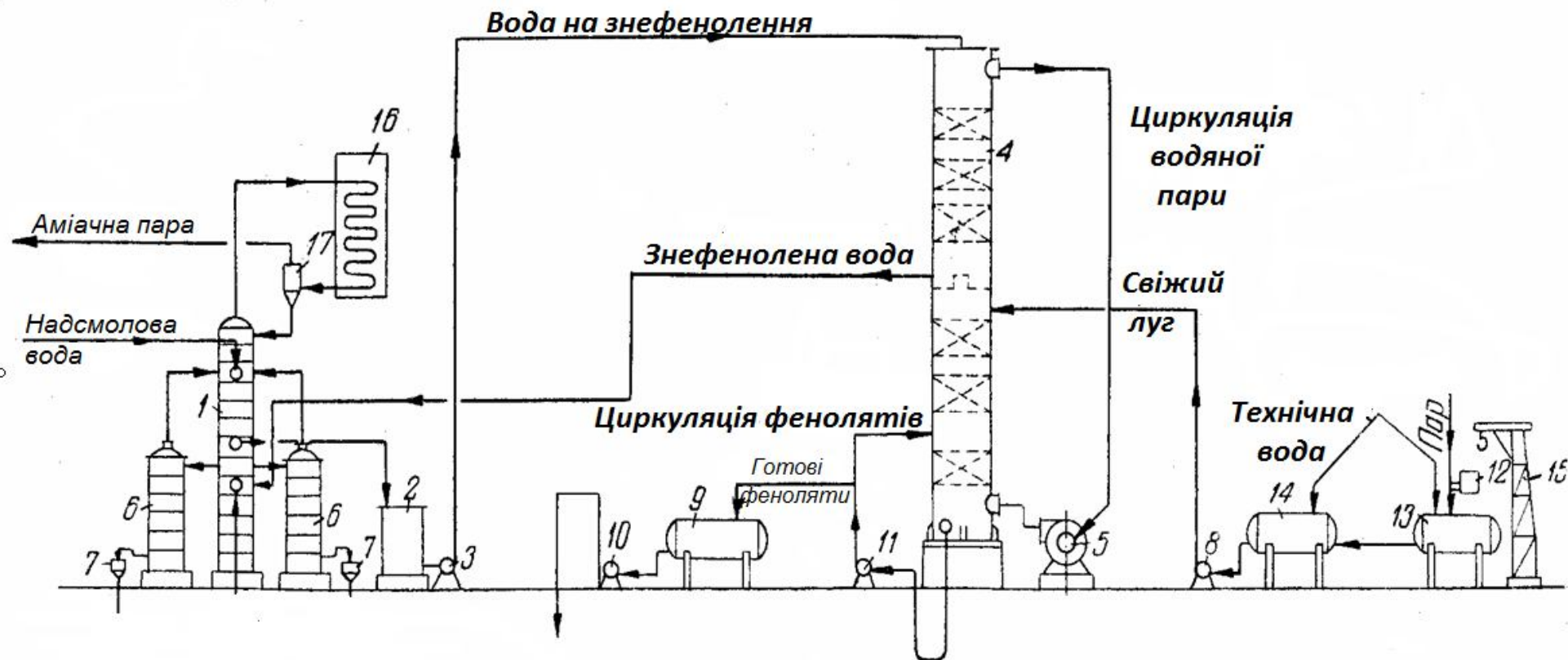


Рисунок 5.5 – Технологічна схема процесу знефенолення стічних вод паровим методом:

1 – аміачно-вапняна колона; 2 – проміжний збірник фенольної води; 3 – насос; 4 – знефенолювальний скруббер; 5 – вентилятор для циркуляції водяної пари; 6 – приколони аміачно-вапняної колони; 7 – поплавкові регулятори для спуску стічних вод з аміачно-вапняної колони; 8 – насос; 9 – збірник фенолятів; 10 – насос; 11 – насос; 12 – апарат для розчинення каустика; 13 – збірник концентрованої луги; 14 – збірник робочого розчину луги; 15 – пристрій для підйому барабанів із твердим каустиком до апарату для приготування розчину луги

Верхня частина скрубера заповнена дерев'яною хордовою насадкою, нижня – металевою спіральною насадкою, покладеною в декілька ярусів. Для циркуляції насиченої водяної пари з температурою 102–105 °С у скрубери передбачений вентилятор (5). Стікаючи по дерев'яній хордовій насадці зверху вниз вода зустрічається з циркулюючим водяним паром. При цьому основна частина фенолів переходить із води в парову фазу. Знефенолена вода, що містить нелеткі солі аміаку, повертається з верхньої частини знефенолювального скрубера у вапняну частину аміачної колони (1), де за допомогою вапняного молока відбувається розкладання та видалення з неї нелеткого аміаку.

Стічні води з приколони (6) аміачно-вапняної колони через поплавковий регулятор (7) стікають у вапняно-шламовий відстійник, після чого направляються в загальновиробничі фенольні відстійники й потім використовуються для гасіння коксу.

Водяна пара разом із фенолами з верхньої частини знефенолювального скрубера відсмоктується тим самим вентилятором і подається в нижню частину знефенолювального скрубера, заповнену металевою спіральною або іншого типу насадкою. Назустріч парі по насадці в цій частині скрубера стікає 10%-ий розчин їдкого натрію.

Розчин їдкого натрію, зустрічаючись із водяною парою, витягує з нього феноли, а позбавлена фенолів водяна пара знову надходить у верхню частину знефенолювального скрубера через патрубок у проміжному днищі, який ділить скрубери на дві частини. Оскільки поперечний переріз знефенолювального скрубера великий, а потрібна кількість свіжого розчину лугу для зв'язування фенолів незначна (не більше 300–500 л/год), то, при безперервній рівномірній подачі розчину лугу в скрубери, цієї кількості розчину було б абсолютно недостатньо для повного змочування насадки скрубера. Тому свіжий розчин лугу подають у скрубери не безупинно, а періодично, але збільшеними порціями, щоб зволожити всю насадку.

Періодична подача розчину лугу в знефенолювальний скрубери регулюється спеціальним автоматичним приладом (реле часу), яке впливає на пусковий пристрій відцентрового насоса (8).

У нижній частині знефенолювального скрубера утворюється розчин фенолятів, який відводиться в проміжний збірник (9) і звідти насосом (10) перекачується в складські сховища, а потім вантажиться в залізничні цистерни для відправлення на переробку.

При зрошенні насадки в нижній частині скрубера тільки свіжим лугом утворюються слабкі феноляти, концентрація яких відповідає 7–10 % фенолів. Для збільшення концентрації фенолятів зрошення насадки лугом проводять у два стани. У цьому разі слабкий розчин фенолятів, що утворюється, стікає зі скрубера та містить до 50 % вільного лугу, знову повертаються насосом (11) для зрошення насадки й насичення фенолами до 20–25 %. При цьому – верхній ярус насадки зрошується тільки свіжим лугом (щоб не було втрати фенолів), а нижній ярус зрошується фенолятами, що циркулюють у замкненому циклі. Феноляти з нижнього ярусу відводяться в збірник (9) у концентрованому вигляді у кількості, яка відповідає розчину свіжого лугу, що подається на зрошення.

Розчин їдкого натрію необхідної концентрації готується: або шляхом розбавлення концентрованого розчину їдкого натрію, або шляхом розчинення твердої каустичної соди в спеціальному розчиннику (12) паром.

З розчинника розчин лугу надходить до збірника (13), у якому він розбавляється водою до потрібної концентрації, і передається до збірки робочого розчину (14), звідки насосом (8) подається в знефенолювальний скрубер для вилучення фенолів із циркулюючого пара.

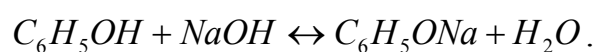
Ступінь знефенолювання стічних вод паровим методом становить близько 85 %. Вміст фенолів у сирих фенолятах має бути не нижче 20 %.

Витрата 100 % -ого їдкого натрію становить 0,8–1,0 кг на 1 кг вилучених фенолів.

Пар, пройшовши ступені зрошення фенолятами та свіжим розчином лугу, знефенолюється й знову надходить у верхню частину скрубера. Для того щоб уникнути виносу бризок лугу, пар попередньо пропускають через невеликий шар осушувальної насадки з металевих спіралей. Отримані феноляти (надлишок розчину) безперервно самопливом стікають через гідрозатвор до збірника (9), із якого їх періодично насосом (10) перекачують на склад. У скрубері підтримують тиск парів близько 100 мм. рт. ст., подаючи невелику кількість пару.

Отже, стічні води після знефенолювальних установок вважаються недостатньо очищеними й не можуть бути скинуті у водойми. Ці води після знефенолювальних установок повинні бути або додатково очищені від фенолів біологічним методом, або можуть бути використані для гасіння коксу.

Поглинання фенолу відбувається за реакцією:



Нижні яруси металевої насадки зрошуються циркулюючими розчинами фенолятів. Для підігрівання розчину фенолятів слугує підігрівач. Нижній ярус зрошується більш концентрованим розчином фенолятів, ніж середній. Концентрований розчин фенолятів із піддона колонки періодично передається в збірник 9.

Ступінь очищення стічної води установкою досягає 85–92 %.

Питання до розділу 5

1. Загальні відомості про процеси дистиляції та ректифікації.
2. Деякі властивості бінарних розчинів та їхньої пари.
3. Принцип простої (одноразової) дистиляції.
4. Способи вилучення фенолів із води. Технологічна схема процесу знефенолення стічних вод паровим методом.
5. Діаграми рівноваги бінарних розчинів.
6. Дистиляційні методи розділення розчинів.
7. Ректифікація, фізична сутність і принцип процесу.
8. Принципова схема ректифікаційної установки.
9. Технологічний розрахунок ректифікаційної колони.
10. Флегмове число та його визначення.
11. Визначення кількості теоретичних і практичних тарілок.
12. Тепловий баланс ректифікаційної колони.
13. Вибір теплообмінного обладнання ректифікаційної установки.
14. Послідовність розрахунку ректифікаційної колони.
15. Ректифікація багатокомпонентних сумішей.
16. Спеціальні методи поділу сумішей ректифікацією.

Тестові завдання

1. Що називають простою дистиляцією:
 - а) процес розділення гомогенних сумішей летких рідин двостороннім масо- й теплообміном між нерівноважними рідкою та паровою фазами, що мають різну температуру й рухаються назустріч один одному;
 - б) поділ вихідної рідкої суміші з будь-якою кількістю компонентів на будь-яке число фракцій різноманітних складів шляхом часткового випару цієї суміші й конденсації пари, що утворюються?

2. Як застосовується закон Дальтона у процесах дистиляції та ректифікації:
- а) для визначення парціальних тисків компонентів суміші у пари над рідиною;
 - б) для визначення коефіцієнтів масоперенесення;
 - в) для визначення коефіцієнту розподілу;
 - г) для визначення коефіцієнту дифузії?
3. Яким законом описується рівновага процесів дисциляції
- а) першим законом Коновалова;
 - б) першим і другим законами Коновалова;
 - в) законами Фіка;
 - г) змішання суміші; механічний поділ, регенерація екстрагента?
4. Який продукт утворюється у процесі знефенолення стічних вод паровим методом:
- а) фенолят натрію;
 - б) фенол;
 - в) гексол;
 - г) толуол?
5. Як феноли витягають із пари:
- а) феноли просто випаровуються із суміші при відстоюванні;
 - б) водяна пара разом із фенолами подається в нижню частину знефенолювального скрубера і проходить крізь металеву насадку;
 - в) водяна пара разом із фенолами подається в нижню частину знефенолювального скрубера і проходить крізь металеву насадку яка зрошується 10%-им розчином їдкого натрію.

6 АБСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ. ДЕСОРБЦІЯ

6.1 Поняття абсорбції

Абсорбцією називається процес поглинання газів або пари із газових або парогазових сумішей рідкими поглиначами. *Поглиначі* у цьому випадку називаються абсорбентами, газ, який поглинається – *абсорбтивом*. При фізичній абсорбції між абсорбентом та абсорбтивом не відбувається хімічних взаємодій. Якщо поглинутий газ – абсорбтив хімічно не взаємодіє з абсорбентом, то таку абсорбцію називають фізичною. Якщо компонент, що поглинається, вступає в хімічну реакцію з абсорбентом, то такий процес називають *хемосорбцією* [6].

Фізична абсорбція (або просто абсорбція) зазвичай зворотна. На цій властивості абсорбційних процесів засновано вилучення газів із води – десорбція. Десорбцію газу проводять або відгонкою водяної пари в умовах підігріву або зниженням температури. Фазова рівновага при абсорбції виражається законом Генрі (див. розділ 2).

Комбінація абсорбції з десорбцією дає змогу багаторазово використовувати поглинач і виділяти абсорбований компонент у чистому вигляді. Для цього розчин після абсорберу направляють на десорбцію, де відбувається виділення компонента, а регенований (звільнений від компонента) розчин знову повертають на абсорбцію. При такій схемі (круговий процес) поглинач не витрачається, якщо не вважати деяких його втрат, і увесь час циркулює через систему абсорбер – десорбер – абсорбер. У деяких випадках (за наявності малоцінного поглинача) у процесі проведення десорбції відмовляються від багаторазового застосування поглинача.

У багатьох галузях промисловості процеси абсорбції широко застосовують для вилучення цінних компонентів із газових сумішей, а також для очищення газових систем від шкідливих домішків. У водопідготовці важливим вважається процес зворотній абсорбції – дегазація води (десорбція). Умови, сприятливі для десорбції, протилежні умовам, що сприяють абсорбції. Для здійснення десорбції над розчином повинен бути помітний тиск компонента, щоб він міг виділятися в газову фазу. Поглиначі, абсорбція в яких супроводжується незворотною хімічною реакцією, не піддаються регенерації шляхом десорбції. Регенерацію таких поглиначів можна робити хімічним методом.

Класифікація абсорберів, що використовуються на виробництвах, наведена на рисунку 6.1 [9].

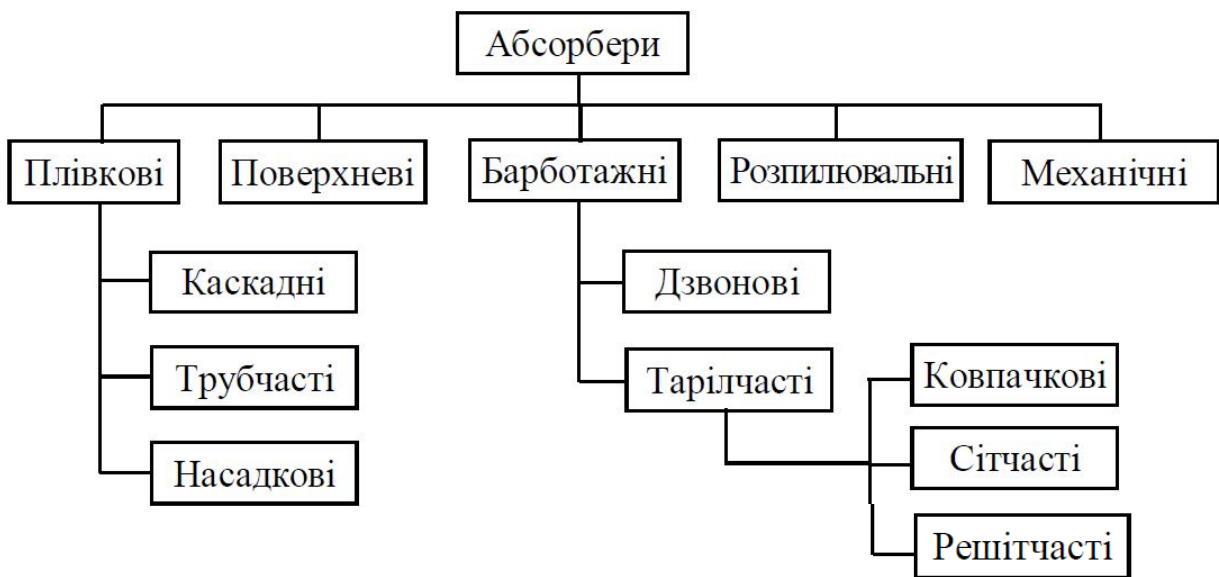


Рисунок 6.1 – Класифікація абсорберів

Абсорбція перебігає на поверхні розділу фаз. Тому абсорбери повинні мати розвинуту поверхню контакту фаз між газом і рідиною. За способом утворення цієї поверхні абсорбери можна розподілити на чотири основні групи: поверхневі, плівкові, насадкові (у яких поверхнею контакту фаз є поверхня рідини, що розтікається по спеціальній насадці), барботажні абсорбери, в яких поверхня контакту фаз створюється потоками газу (пари) і рідини, розпилюючі абсорбери, в яких поверхня контакту фаз створюється внаслідок розбризкування рідини та механічні.

Плівкові абсорбери. Компактніші й ефективніші, ніж поверхневі. У плівкових абсорберах поверхнею контакту фаз є поверхня стікаючої плівки рідини. До абсорберів цього типу належать трубні апарати, в яких рідина стікає по зовнішній поверхні вертикальних труб зверху донизу, а газ подається знизу абсорбера протитечією стікаючій плівці рідини; абсорбери з плоскопаралельною або листовою насадкою; абсорбери, в яких взаємодія між газом і рідинною плівкою відбувається в умовах прямотечії.

Поверхневі абсорбери, у яких поверхнею контакту між фазами є дзеркало рідини (властиво поверхневим абсорберам) або поверхня поточної плівки рідини (плівкові абсорбери). До цієї ж групи ставляться насадкові абсорбери, у яких рідина стікає по поверхні завантаженої в абсорбер насадки з тіл різної форми (кільця, грудковий матеріал тощо), і механічні плівкові абсорбери. Для поверхневих абсорберів поверхня контакту певною мірою визначається геометричною поверхнею елементів абсорбера (наприклад, насадки), хоча в багатьох випадках і не дорівнює їй.

Барботажні абсорбери, у яких поверхня контакту розвивається потоками газу, що розподіляється в рідині у вигляді пухирців і струмків. Такий рух газу (барботаж) здійснюється шляхом пропущення його через заповнений рідиною апарат (суцільний барботаж) або в апаратах колонного типу з різного типу тарілками. Подібний характер взаємодії газу й рідини спостерігається також у насадкових абсорберах із затопленою насадкою.

У цю групу також входять барботажні абсорбери з перемішуванням рідини механічними мішалками. У барботажних абсорберах поверхня контакту визначається гідродинамічним режимом (витратами газу та рідини).

Розпилюючі абсорбери, у яких поверхня контакту утворюється шляхом розпилення рідини в масі газу на дрібні краплі. Поверхня контакту визначається гідродинамічним режимом (витратою рідини). До цієї групи ставляться абсорбери, у яких розпилення рідини проводиться форсунками (форсункові, або порожні, абсорбери), у струмі газу, що рухається з великою швидкістю (швидкісні прямооточні розпилювальні абсорбери), або обертовими механічними пристроями (механічні розпилювальні абсорбери).

Під час абсорбції здійснюється поглинання речовини всім обсягом абсорбенту. Під час адсорбції – тільки поверхнею адсорбенту. Обидва ці процеси називаються сорбцією.

6.2 Десорбція

Комплекс заходів, пов'язаних із видаленням із води розчинених газів (вільної вуглекислоти CO_2 , кисню O_2 , сірководню H_2S), називається дегазацією, в деяких випадках – деаерацією, а при видаленні вільної вуглекислоти – декарбонізацією. Видалення з води тільки кисню називається знекисненням.

Вміст у воді надлишку кисню й вуглекислого газу спричиняє появу корозійних властивостей щодо металевих труб та арматури. Цю воду не можна використовувати в системах гарячого водопостачання, технологічних процесах ТЕС, АЕС на підприємствах хімічної промисловості. Наявність у воді розчиненого сірководню викликає появу неприємних запахів та зумовлює агресивність води при контакті з металами, бетоном, гумою. Поява у воді метану небезпечна у зв'язку з вибуховими властивостями цього газу, що робить неможливим використання такої води як у питному водопостачанні, так і в промисловості.

Методи для дегазації води поділяються на фізичні й хімічні (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Класифікація методів дегазації

Газу у воді	Хімічні методи	Фізичні методи
	Сутність методів у зв'язуванні розчинених у воді газів за допомогою реагентів	Сутність методів у створенні умов, за яких розчинність газів у воді наближується до нуля, або шляхом фільтрування через сорбційно-обмінні матеріали
Кисень	1. Сульфід натрію (Na_2S): $2\text{Na}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$. 2. Сірчистий газ (SO_2): $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$, $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$. 3. Гідразин гідрат (N_2H_4): $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$. 4. Фільтрування води через металеву стружку $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$. Термін контакту 1,5—2 хв. Швидкість фільтрування 25—10 м/год	1. Воду доводять до кипіння (100 °С), розчинність кисню при цьому падає до 0. 2. Понижують тиск і створюють вакуум у спеціальних апаратах вакуумних дегазаторах. 3. Фільтрування через електронно-обмінні та електронно-іонообмінні смоли
Вуглекислий газ	1. Вапно (CaCO_3): $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. 2. їдкий натрій (NaOH): $\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$. 3. Сода (Na_2CO_3): $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$	Видаляється на дегазаторах: плівкових, барботажних, пінних, вакуумних
Сірководень	1. Хлор (Cl_2): $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HCl} + \text{S}$, або $4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$. 2. Озон (O_3): $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{O}_2$. 3. Перманганат калію (KMnO_4): $4\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{MnO} + 3\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. 4. Фільтрування води крізь металеву стружку: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2$. При $\text{H}_2\text{S} < 10$ мг/дм ³ рекомендується використовувати хімічні методи	1. Аерація на плівкових дегазаторах при $\text{H}_2\text{S} < 3$ мг/дм ³ . 2. Повне видалення досягається при попередньому підкисленні води сірчаною кислотою або при Н-, Na-катионітовому пом'якшенні води
Метан		Метод вакуумної дегазації з примусовим насиченням води, яка обробляється, повітрям або діоксидом вуглецю

Фізичні методи передбачають контакт води з повітрям, у якому парціальний тиск цього газу наближений до нуля. При видаленні вільної вуглекислоти й сірководню це забезпечується шляхом аерування води, а при видаленні кисню потрібне нагрівання або зниження тиску (вакуумні або термічні дегазатори).

Видалення газів з води проводиться в дегазаторах таких типів:

- змішувального;
- барботажного;
- вакуумного;
- плівкового з різними типами насадок;
- струменево-плівкового (контактні градирні).

6.2.1 Деаератори фізичного методу

Схему деаератора наведено на рисунку 6.1. Вода, яку обробляють, потрапляє у верхню частину деаераційної колони (11) деаератора змішувального типу (рис. 6.1), розподіляється по площі, стікає тарілками (4), (5) донизу та при цьому розприскується. Пара подається знизу розподільником (10), проходить назустріч воді й віддуває газ. Оброблена вода збирається в баку-акумуляторі (1) із гідро-затвором (13), який підтримує постійний рівень води в баці, і подається споживачу.

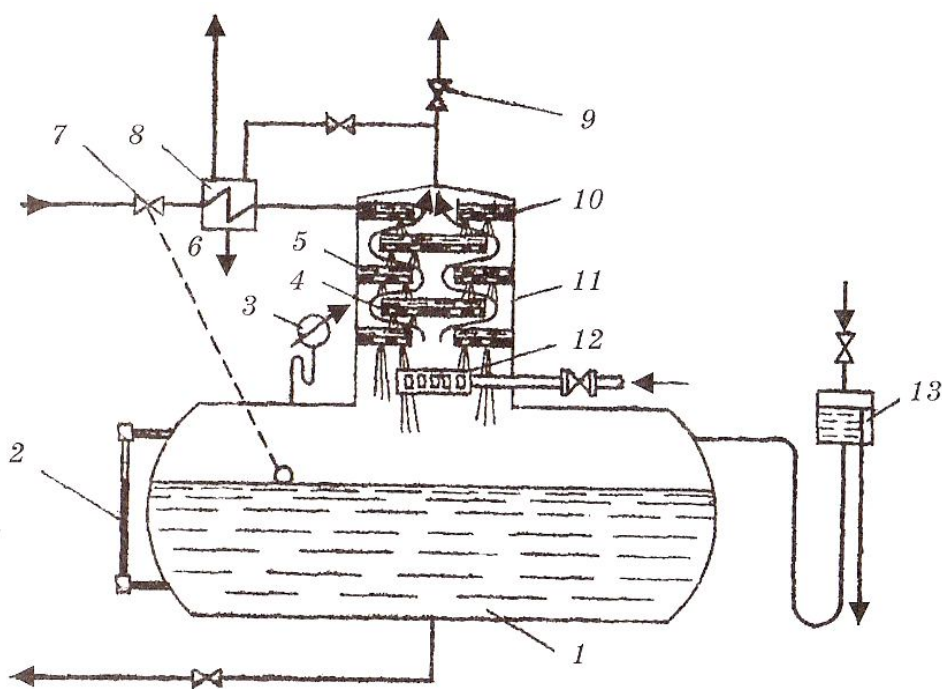


Рисунок 6.1 – Схема атмосферного деаератора змішувального типу:

- 1 – бак-акумулятор; 2 – мірне скло; 3 – манометр; 4,5 – тарілки; 6 – скид у дренажний бак; 7 – регулятор подавання води; 8 – охолоджувач; 9 – викид в атмосферу; 10 – розподільний пристрій; 11 – деаераційна колона; 12 – розподільник пари; 13 – гідравлічний затвор

Холдингова компанія «Сибірпроменерго» випускає деаератори атмосферного тиску, передбачені для вилучення кисню й вільної вуглекислоти з живильної води парових котлів та підживлювальної води, рисунок 6.2. У деаераторі застосована двоступінчаста схема дегазації: два рівні розміщено в деаераційній колонці: 1-й рівень – струменева, 2-й – барботажна. У баку деаератора розміщений третій, додатковий, рівень у вигляді затопленого барботажного пристрою. Вода, що підлягає деаерації, подається в колонку. Тут вона послідовно проходить струменевий і барботажний рівні, де здійснюються її нагрівання та обробка паром. З колонки вода струменями стікає в бак, після витримки в якому відводиться з деаератора.



Рисунок 6.2 – Зовнішній вигляд деаераторів марки ДА-5/2 і ДА 100/ теплоізоляцією та площадками для обслуговування

Основна пара подається в бак деаератора, вентилує паровий об’єм бака й надходить у колонку. Проходячи через отвори барботажної тарілки, пара забезпечує на ній інтенсивну обробку води (здійснюється догрівання води до температури насичення й видалення газів). При збільшенні теплового навантаження спрацьовує гідрозатвор пароперепускного пристрою, через який пара перепускається в обвід барботажної тарілки. При зниженні теплового навантаження гідрозатвор заливається водою, припиняючи перепускання пари. З барботажного відсіку пара прямує у струминний відсік [19]. У струменях відбуваються нагрівання води до температури, близької до температури насичення, видалення основної маси газів і конденсація більшої частини пари. Парогазова суміш (випар), що залишилася, відводиться з верхньої зони колонки в охолоджувач випару або безпосередньо в атмосферу. Процес дегазації завершується в баку деаератора, де відбувається виділення з води найдрібніших бульбашок газів шляхом відстоювання. Частина пари може подаватися через

штуцер у розміщений у водяному об'ємі бака барботажний пристрій, призначений для забезпечення надійної деаерації (особливо в разі використання води з низькою бікарбонатною лужністю (0,2...0,4 ммоль/кг) та високим вмістом вільної вуглекислоти (більше 5 мг/кг) і при різких змінах навантаження деаератора).

Окремі струмені води можуть неповністю дегазуватись. Тому у двоступеневому барботажному дегазаторі (рис. 6.3) додатково в нижній частині бака-акумулятора може встановлюватись дірчастий аркуш (13) із паровою коробкою (12), у яку подають барботажну пару. Ця пара додатково продуває (барботує), інтенсивно перемішує і в такий спосіб дегазує воду. Пару високого тиску подають у верхню частину бака-акумулятора (9), звідки вона проходить над водою у деаераційну колонку (6). Перегородки (2), (14) і вікно (16) забезпечують перетікання дегазованої води у зливний відсік та відведення трубою (15).

Випар в атмосферу дорівнює 2 кг/т дегазованої води. Оптимальними витратами пари на барботаж вважаються 20 кг/т води при залишковій концентрації кисню 0,01...0,02 мг/дм³.

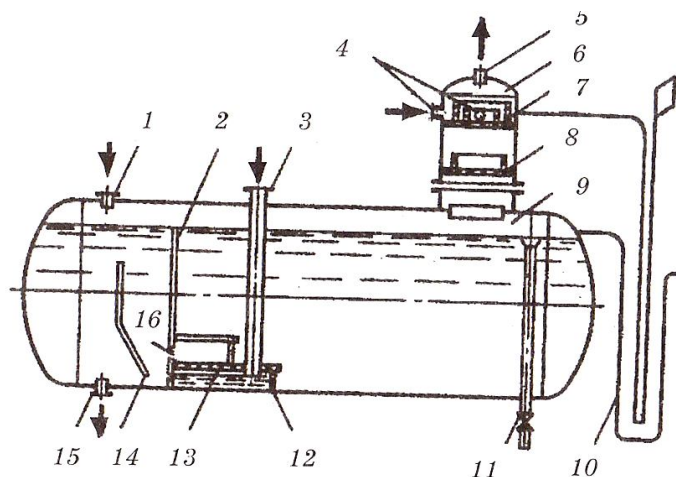


Рисунок 6.3 – Схема двоступеневого барботажного дегазатора:

- 1 – подавання пари під тиском; 2 – секціонована перегородка; 3 – подавання барботованої пари; 4 – подавання води; 5 – випар; 6 – деаераційна колонка; 7, 8 – верхня й нижня дірчасті тарілочкі; 9 – бак-акумулятор; 10 – гідрозатвор; 11 – злив; 12 – парова коробка; 13 – дірчастий лист; 14 – перегородка; 15 – відведення води; 16 – вихідне вікно

У деяких випадках (для зниження будівельної висоти установки деаераторів у приміщеннях) замість запобіжного пристрою встановлюють запобіжні клапани (для захисту від перевищення тиску) та пристрої для відведення конденсату до штуцера переливу (рис. 6.4).

Компанія «Геліос» налагодила проектування та збирання систем мембранної дегазації, заснованої на використанні мембранних контакторів Liqui-cel (рис. 6.5) [19].

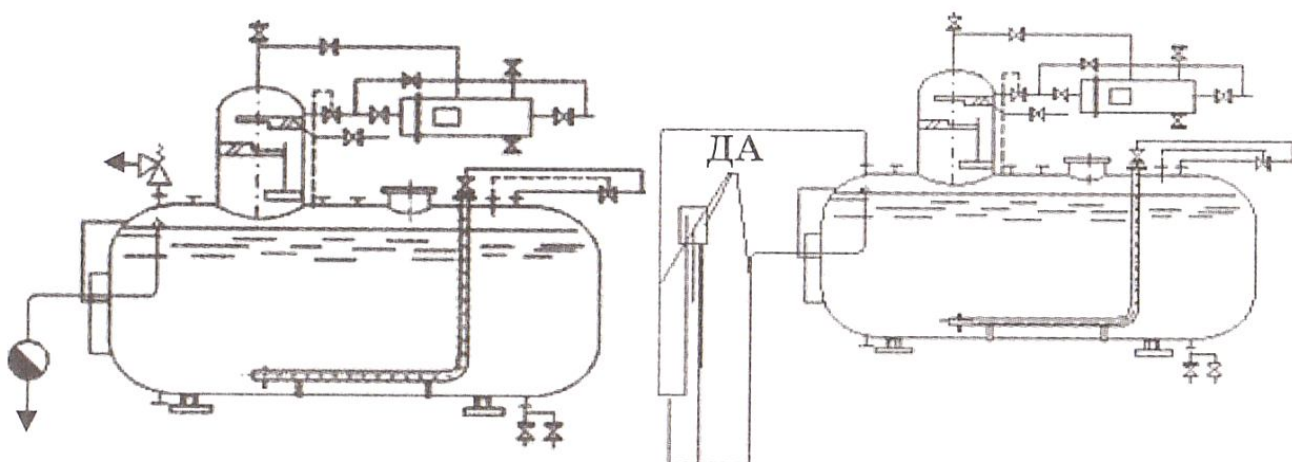


Рисунок 6.4 – Деаератори з попереджувальним пристроєм і попереджувальним клапаном та пристроєм для відведення конденсату

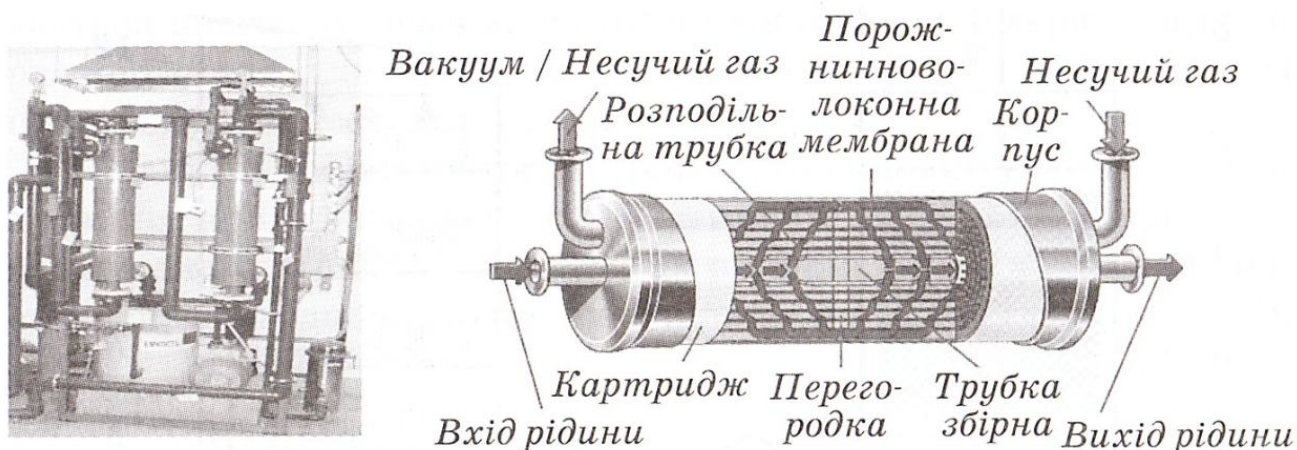


Рисунок 6.5 – Загальний вигляд і схема пристрою для деаерації, заснованої на використанні мембранних контакторів Liqui-cel

Залежно від робочих умов, що створюються в мембранному контакторі, за допомогою цієї технології можна ефективно видаляти гази з рідин і, навпаки, насичувати рідини різними газами та їхніми сумішами або парами рідини контактні гази. Позитивні властивості мембранної дегазації порівняно з іншими методами такі: відсутність прямого контакту фаз, низькі витрати енергоносіїв, мінімальні експлуатаційні затрати та площі, зайняті устаткуванням, універсальність процесу дегазації (видаляються всі розчинені гази), екологічна чистота виробництва, можливість глибокої дегазації води (менше ніж 5

мкг/дм³). Найперспективнішими сферами застосування контакторів є деаерація живильної води для котлів; виробництво надзвичайно чистої води для потреб мікроелектроніки; процеси дегазації при підготовці води для підживлення тепломереж. У медицині мембранні контактори застосовуються в процесах насичення крові киснем.

При живленні котлів низького тиску малої потужності, систем гарячого водопостачання можуть використовуватись вакуумні деаератори, в яких постійно підтримується вакуум. Значення вакууму залежить від температури води й збільшується зі зменшенням температури. Конструкція деаератора подібна до попередньої. Деаератори працюють при температурах, нижчих за 100 °С (від 40 °С до 70 °С), що дає змогу відмовитись від подачі пари, знизити температуру води. Проте випар в них у 2...3 рази більший за попередні, погано видаляється вуглекислота, потрібні висока герметичність, додаткове обладнання (вакуум-насоси, баки, ежектори).

Основним елементом плівкових і струменево-плівкових дегазаторів є насадка. Насадка може бути:

- шматкова (пемза, гравій, кокс, подрібнений кварц);
- шахова (цегла, поставлена на ребро);
- хордова (дерев'яні щити з дошок, які вкладаються плазом із зазором між ними);
- керамічна, зі складною геометричною формою;
- кільця Рашига (кільця з розміром 25 x 25,3 x 3 мм).

Насадка повинна мати за можливості найбільшу поверхню контакту й найбільшу поруватість, малу масу, повинна бути дешевою, затримувати якнайбільше води, мати хімічну стійкість, механічну міцність та малий опір для проходження повітря.

Плівкові дегазатори працюють в умовах протитечії дегазованої води й повітря, яке подається вентилятором, або без примусової подачі повітря. На рисунку 6.6, а наведений плівковий дегазатор, завантажений кільцями Рашига. Вихідна вода трубопроводом (6) потрапляє у верхній відсік дегазатора, рівномірно розподіляється по площі плитою з короткими патрубками (4) зливу води на насадку (3), проходить її і зливається у піддон, із якого відводиться через гідрозатвор. Гідрозатвор не дає можливості виходити повітрю разом із водою. Повітря подається у піддон вентилятором (8). Над піддоном на висоті 600 мм знаходиться дірчаста перегородка, на якій і розташовані кільця Рашига. Повітря, після проходження насадки, проходить через вісім патрубків у плиті (4) і через трубу (7) виходить назовні. Патрубки для проходження повітря перекриваються зверху ковпачками, що запобігає винесенню водяних бризок. Такі дегазатори використовуються при будь-якій продуктивності для глибокого

очищення від вільної вуглекислоти, сірководню, часткового видалення вільної вуглекислоти при знезалізненні води.

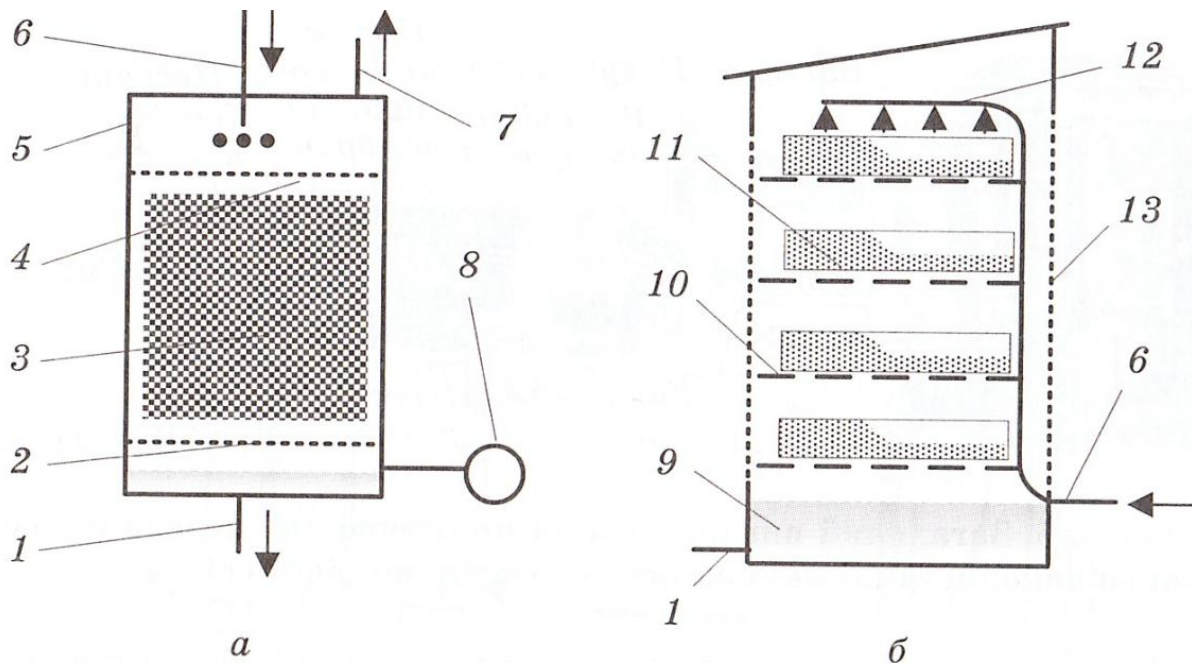


Рисунок 6.6 – Схема дегазаторів:

а – плівкового з примусовою подачею повітря; *б* – струменево-плівкового без примусової подачі повітря: 1 – відведення дегазованої води; 2 – дірчаста перегородка; 3 – насадка; 4 – плита з патрубками; 5 – корпус; 6 – подавання води на дегазацію; 7 – відведення повітря; 8 – вентилятор; 9 – резервуар; 10 – підтримувальні конструкції; 11 – коробки з насадкою; 12 – трубчастий розподільник води; 13 – жалюзійна решітка

Замість кілець Рашига може використовуватись дерев'яна хордова насадка. Проте дегазатори з хордовою насадкою використовуються при продуктивності до 150 м³/год.

У струменево-плівкових дегазаторах (рис. 6.6, б) насадкою є гравій, кокс, шлак із розмірами шматків 30...50 мм, які вкладаються в ящики з дірчастим дном. Висота шару насадки в кожному ящику – 300...400 мм, проміжок між ними – 600 мм. Вода зверху розподіляється по площі розподільною дірчастою системою (12) і вільно стікає через насадку в резервуар. Одночасно вода продувається повітрям через жалюзійні стінки. Такі деаератори використовуються для часткового видалення вільної вуглекислоти при продуктивності установки до 50 м³/год.

У вакуумних деаераторах проходить відсмоктування газу вакуумним пристроєм з верхньої частини герметичного апарату, завантаженого кільцями Рашига. Їх використовують для видалення кисню або одночасно кисню й вільної вуглекислоти (рис. 6.7) [19].

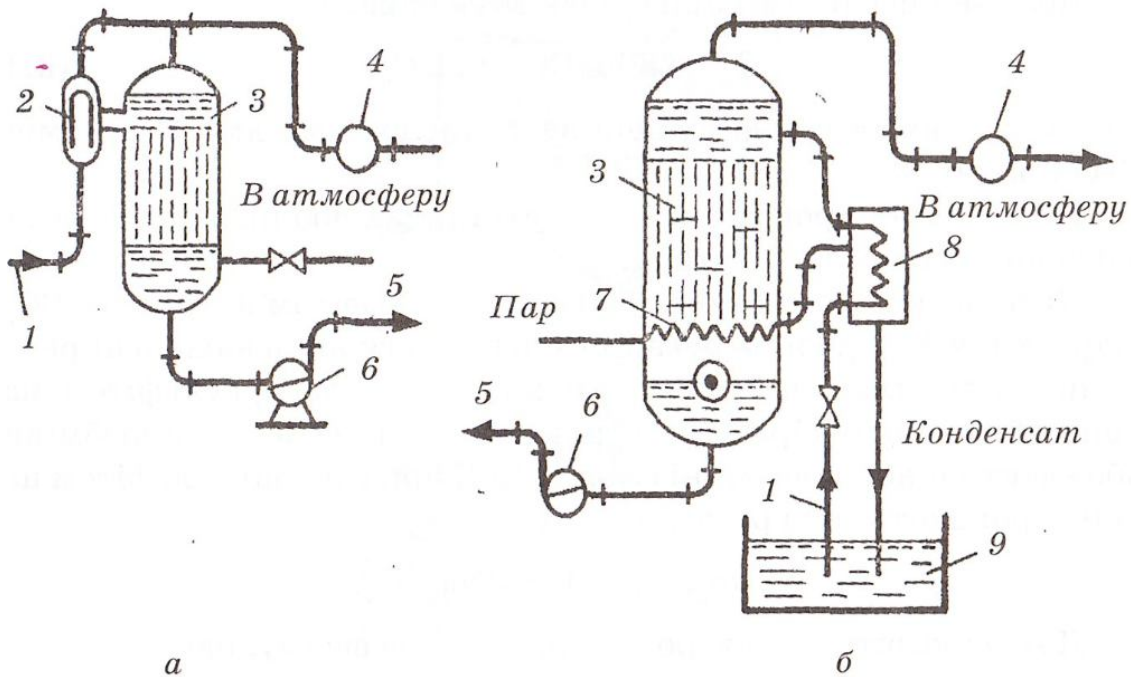


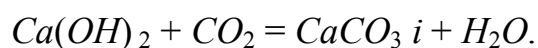
Рисунок. 6.7 – Пристрій дегазації води під вакуумом без підігріву (а) та з підігрівом (б):

1,5 – подавання й відведення дегазованої води; 2 – відділювач повітря; 3 – котел; 4 – вакуум-насос; 6 – насос; 7 – подавання пари; 8 – теплообмінник; 9 – збірний бак

Площу дегазатора визначають на основі допустимої щільності зрошення, яка залежно від глибини дегазації й типу насадки, коливається від 40 до 60 м³/(м² · год). Питомі витрати повітря становлять 15... 20 м³ повітря / м³ води.

6.2.2 Хімічні та біохімічні методи видалення газів

Хімічний метод передбачає зв'язування розчинених газів хімічними елементами. Так, для видалення вільної вуглекислоти можна використати вапно:



Дозу вапна (мг/дм³) призначають за виразом:

$$D_v = 2800 [CO_2] : 22 C_v, \quad (6.1)$$

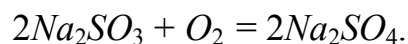
де $[CO_2]$ – вміст у воді вільної вуглекислоти мг/дм³;

C_v – вміст CaO у вапні, %.

Прояснення проводиться у відстійниках або прояснювачах із завислим осадом та фільтрах.

Кисень видаляється обробкою води сульфідом натрію Na_2S , гідразинном N_2H_4 , фільтруванням через легкоокиснювальні речовини, наприклад, металеву

стружку, оброблену сульфідом натрію, або оксидом сірки, фільтруванням через електронно обмінні або іонообмінні смоли. Так, при обробці сульфідом натрію проходить така реакція:



Доза сульфідату натрію розраховується за формулою:

$$D = 1DP [O_2], \quad (6.2)$$

де $[O_2]$ – концентрація розчиненого кисню в воді, мг/дм³;

P – теоретичні витрати реагенту на зв'язування 1 мг розчиненого кисню, мг.

Розчин сульфідату поглинає кисень і перетворюється в інертний сульфат. Тому при приготуванні розчину (рис. 6.8) сульфідат натрію засипають на решітку в розчинник (1) через лійку (2), продувають паром для видалення повітря, заливають водою, в нижню частину подають пару для підігрівання та перемішування. Готовий розчин пропускають для очищення через фільтр і подають у дозатор.

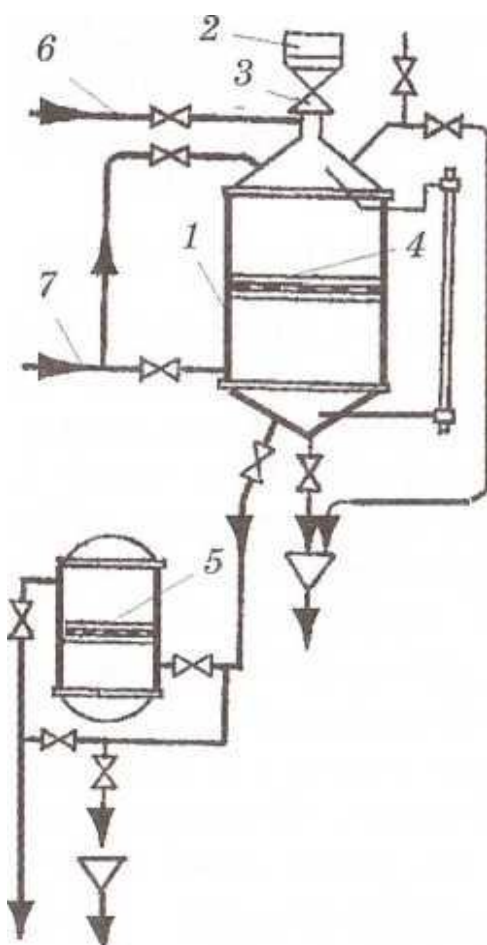


Рисунок 6.8 – Схема установки для приготування розчину сульфідату:
1 – розчинник; 2 – лійка; 3 – засувка; 4 – решітка; 5 – фільтр із тканини; 6 –
подавання води; 7 – подавання пари

Сульфитування не потребує громіздкої апаратури, але на кожний 1 мг розчиненого кисню збільшується кількість натрію на 12 мг.

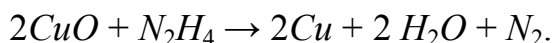
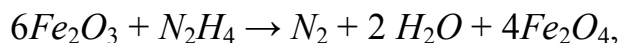
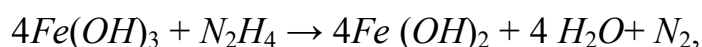
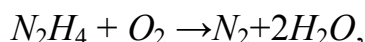
Гідразин N_2H_4 широко використовується для попередження корозії котлів високих і понад критичних параметрів.

Є два типи реагентів:

1) гідразин-гідрат $N_2H_4 \cdot H_2O$, рідина без кольору, легко поглинає з повітря кисень, вологу та вільну вуглекислоту, має лужні властивості;

2) гідразин-сульфат $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, тверда речовина, має кислі властивості, погано розчиняється у воді.

Гідразин зв'язує кисень та відновлює оксиди металів:



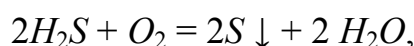
Витрати гідразину визначаються за формулою:

$$q = 3C_1 + 0,3C_2 + 0,15C_3, \quad (6.3)$$

де C_1, C_2, C_3 – концентрація у воді відповідно O_2, Fe_2O_3, CuO .

При pH менше ніж 7 гідразин не попереджає корозію, а при $pH = 9 \dots 9,5$ та температурі води близько $100^\circ C$ кисень зв'язується за 2...3 с. Гідразин-сульфат використовується тільки для барабанних котлів, а гідразин-гідрат – для прямотечійних котлів, оскільки не збільшує сухий залишок. Реагенти дозують у воду безперервно при знекисненні. Розчин гідразину отрутний, тому він повністю має розчинитися в котлі, щоб не потрапити до споживача.

Сірководень окиснюють киснем повітря, хлором, озоном, перманганатом калію, оксидом хлору, зв'язують гідроксидом заліза. Під час аеруванні води проходить реакція:



при цьому воду попередньо потрібно підкислити соляною або сірчаною кислотою до $pH = 5,5$, а після видалення сірководню необхідно стабілізувати воду шляхом підлугування.

Сірководень із води з $pH = 6 \dots 8$ можна видаляти біохімічним методом із використанням тіонових бактерій типу *Thiobacillus thioaratus*. Вихідна вода подається в нижню частину реактора біохімічного окиснення, проходить знизу доверху шар гравію або щебеню крупністю 5...30 мм і завтовшки 1 м.

Одночасно знизу подається повітродувкою повітря в кількості 2...5 м³ на м³ води. Над засипкою має бути шар води в 1 м, з верхньої частини якого вода перетікає на швидкий фільтр. Вода в реакторі перебуває 0,5... 1 год. Додатково у воду перед реакторами можна вводити до 3 мг/дм³ азоту й фосфору, а перед фільтрами 25...35 мг/дм³ сірчаноокислого алюмінію.

Видалення метану. Специфічні властивості метану (вибуховість) вимагають його видалення. Застосовуються фізичні й біохімічні методи очищення води від метану. Набув поширення метод вакуумної дегазації з примусовим насиченням води повітрям або діоксидом вуглецю (CO₂) (рис. 6.9).

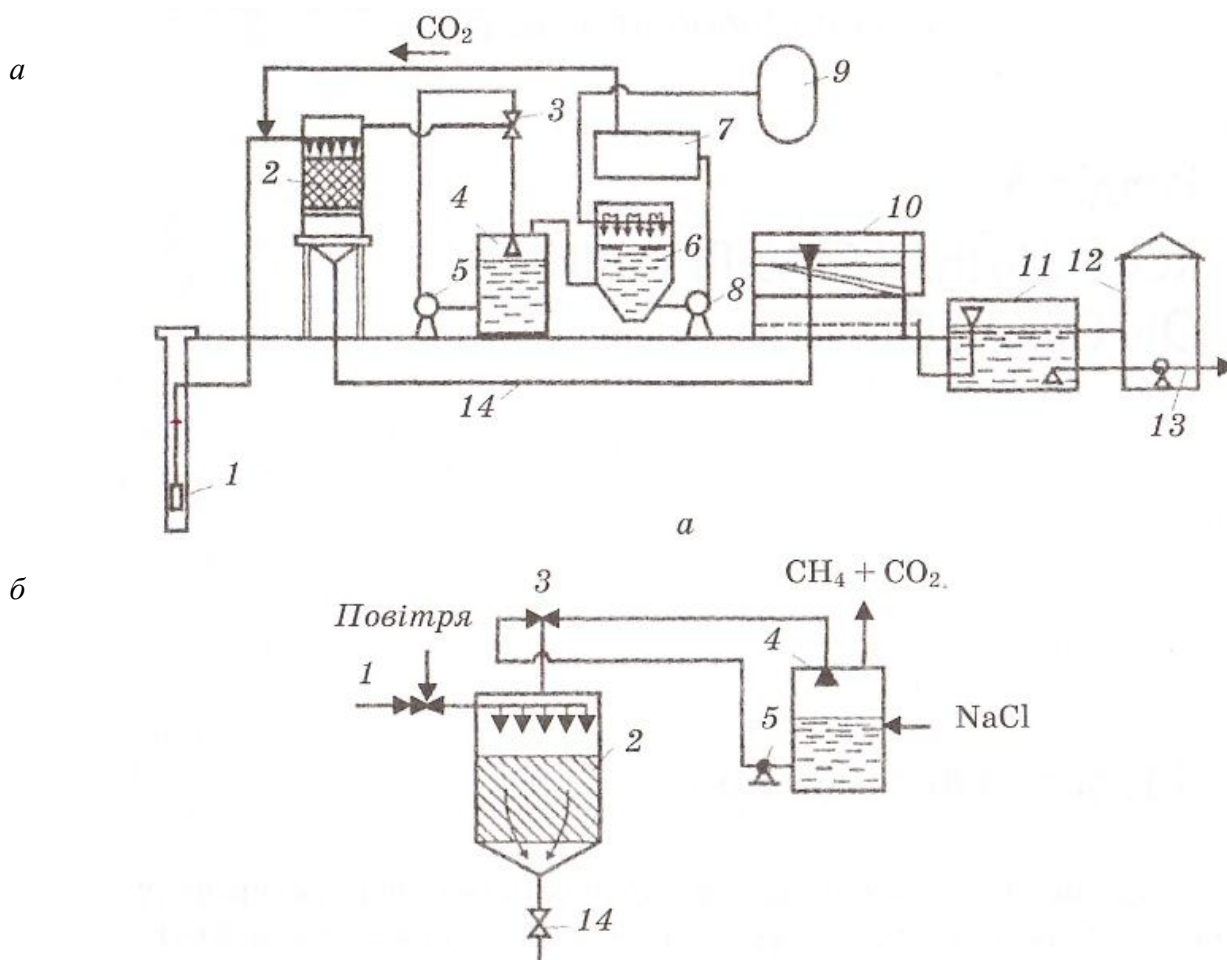


Рисунок 6.9 – Технологічна схема видалення метану з підземних вод вакуумним способом із попереднім насиченням вихідної води інертним газом (а) або повітрям (б):

1 – подавання вихідної води зі свердловини; 2 – вакуумний дегазатор; 3 – ежектор; 4 – проміжна місткість; 5 – циркуляційний насос; 6 – бак для розчинення вапна; 7 – електропіч; 8 – насос для перекачування пульпи CaCO₃; 9 – газгольдер для метану; 10 – фільтр; 11 – РЧВ; 12 – НС-2; 13 відведення споживачу; 14 – відведення дегазованої води

Контрольні запитання та завдання

1. Що таке дегазація води?
2. Що таке знекиснення?
3. Як класифікують методи дегазації води?
4. Розкрийте сутність фізичних методів дегазації.
5. Які пристрої використовують при фізичних методах дегазації?
6. У чому полягає сутність хімічних методів дегазації води?
7. Які типи дегазаторів використовують?
8. Яка насадка використовується в дегазаторах?
9. Які реагенти використовують для вилучення кисню?
10. Які реагенти використовують для вилучення вуглекислого газу?
11. Які реагенти використовують для вилучення сірководню?
12. Розкрийте сутність біохімічного методу дегазації.
13. Які методи використовують при вилученні метану з води?

Тестові завдання

1. Дегазація передбачає видалення з води:

- а) вільної вуглекислоти;
- б) кисню;
- в) сірководню;
- г) хлору;
- д) озону.

2. Методи дегазації є:

- а) фізичні;
- б) хімічні;
- в) механічні;
- г) біохімічні;
- д) аеробні

3. Дегазатори є таких типів

- а) плівкові;
- б) струменево-плівкові;
- в) барботажні;
- г) вакуумні;
- д) маханічні

4. Насадка в дегазаторах може бути

- а) шматкова;
- б) шахова;
- в) хордова;
- г) кільця Рашига;
- д) бікфордова

5. Абсорбція – це:

- а) процес змішування між собою двох рідин, що розчинюються одна в одній;
- б) процес змішування між собою різних газів;
- в) об'ємне поглинання розчиненої речовини в рідині твердою фазою;
- г) об'ємне поглинання газоподібної речовини рідкою фазою.

6. Яким законом описуються газові суміші:

- а) законом Дальтона;
- б) тільки законом Генрі;
- в) законом Архімеда.

7. Від яких факторів залежить розчинність газів у воді:

- а) від парціального тиску газу;
- б) не залежить від присутності інших газових компонентів;
- в) залежить від присутності інших газових компонентів;
- г) залежить тільки від температури та природи газу;
- д) залежить від: природи газу і рідини, тиску, температури, концентрації розчинених в рідині речовин.

7 АДСОРБЦІЯ

7.1 Поняття адсорбції, абсорбенти

Адсорбція – це процес виборчого поглинання одного або декількох компонентів газо-або рідкої суміші твердим поглиначем, що називається адсорбентом.

Та речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається **адсорбентом**, а речовина, яка адсорбується – **адсорбатом**. Адсорбція може йти на поверхні розподілу таких фаз: газ – тверде тіло, розчин – тверде тіло, газ – розчин. Сили взаємодії адсорбенту й адсорбата, що визначають адсорбцію, різні, і звичайно розглядають два крайні випадки, коли адсорбція характеризується фізичними або хімічними взаємодіями: так звана *фізична* й *хімічна адсорбція* [12–14].

Адсорбція є одним з ефективних методів поділу газоподібних і рідких сумішей компонентів, різних за структурою молекул. Порівняно з іншими масообмінними процесами найефективніше її використання в разі малого вмісту видобутих компонентів у вихідній суміші. Велику роль у розвитку вчення про адсорбційні процеси зіграли роботи М. С. Цвета в галузі хроматографії, Н. Д. Зелінського в галузі вугільної адсорбції, М. М. Дубініна та його школи в галузі теорії адсорбції та практичного її застосування. У нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості адсорбція застосовується для видалення природних і попутних вуглеводневих газів, при поділі газів нафтопереробки з метою отримання водню й етилену, для осушування газів і рідин, виділення низькомолекулярних ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, ксилолів) із бензинових фракцій, для очищення масел, при очищенні стічних вод із використанням пилоподібного активованого вугілля тощо.

Одним із найперспективніших адсорбентів, які використовують для видалення з води домішок і забруднень, що обумовлюють погіршення органолептичних показників якості води, є активоване вугілля. Активне вугілля це пористе вуглецеве тіло (рис. 7.1), зернове або порошкоподібне, що має велику площу поверхні.

Неоднорідна маса, що складається з кристалітів графіту й аморфного вуглецю, визначає своєрідну пористу структуру активованого вугілля, а також його адсорбційні та фізико-механічні властивості. Пориста структура активного вугілля характеризується наявністю розвиненої системи пір, які класифікуються за розміром у такий спосіб:

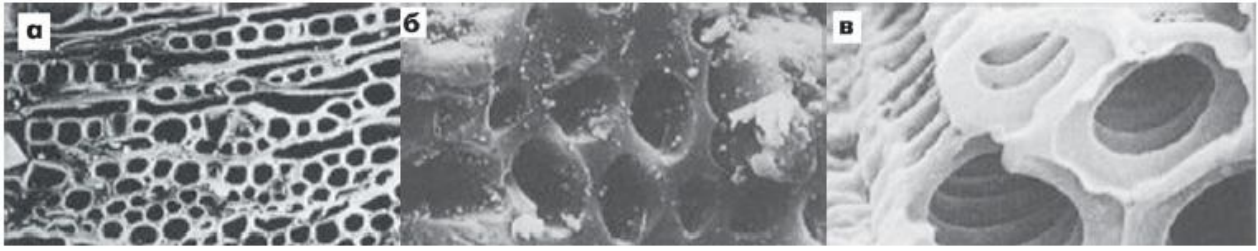


Рисунок 7.1 – Структури активованих матеріалів:
 а – карбонізоване деревинне; б – активоване кам'яне вугілля; в – активована шкарлупа кокоса

- мікропори – з розміром пор ($0,6-0,7 \text{ нм} < r_{ef} < 1,5-1,6 \text{ нм}$);
- мезопори – з розміром пор ($1,5-1,6 < r_{ef} < 100-200 \text{ нм}$);
- макропори – з розміром ($r_{ef} > 100-200 \text{ нм}$), (рис.7.2).

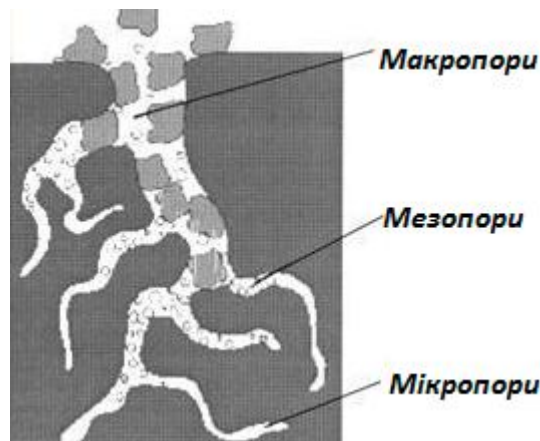


Рисунок 7.2 – Схема будови активованого вугілля й поглинання ним забруднень

Мікропори – найдрібніший різновид пір, співмірний із розмірами адсорбованих молекул. Питома площа поверхні мікропор досягає $800 - 1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Мезопори – пори, для яких властиве пошарове заповнення поверхні адсорбованими молекулами, що завершується їх наповненням за механізмом капілярної конденсації. Питома площа поверхні мезопор досягає $100 - 200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Макропори – найбільший різновид пор, питома площа поверхні яких зазвичай не перевищує $0,2-0,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Макропори в процесі сорбції не заповнюються, але виконують роль транспортних каналів для доставляння речовини до поверхні адсорбуючих її пор.

Значення питомої поверхні пор у кращих марок активованого вугілля може досягати $1\,800-2\,200 \text{ м}^2$ на 1 г вугілля. Адсорбційну здатність АУ визначають, переважно, пори радіусом $0,5-1,6 \text{ нм}$, порівняним із радіусами

адсорбованих молекул. Пори радіусом менше 0,5 нм практично недосяжні для молекул органічних домішок, затримання яких – основна мета використання активного вугілля. Сумарний обсяг пор радіусом 0,5–1,6 нм дорівнює приблизно 0,15–0,50 см³/г. Обираючи марку активного вугілля, необхідно отримати відомості про його фракційний склад, насипну та істину щільності, міцність на стирання й роздроблення, вологість, зольність, сумарний обсяг пор і розподілі пор за розміром. Знання про сорбційну ємність АВ дуже важливо для практичного застосування. Однак, незважаючи на численні дослідження, досі немає адекватного розрахунку цієї величини.

Адсорбційні властивості активного вугілля оцінюються кількістю стандартної речовини, адсорбованої одиницею маси вугілля при певних умовах, а також часом захисної дії одиниці об'єму вугілля до повного його насичення. Зазвичай адсорбційні властивості вугілля визначаються мікропорами, які становлять до 90 % усієї поверхні активного вугілля. На ній і перебігають процеси адсорбції, в основі яких лежить взаємодія енергетично ненасичених атомів вуглецю з молекулами сорбуючих речовин. Краще сорбуються речовини в молекулярній формі, гірше – в іонній. Здатність органічних речовин до сорбції зростає в ряді:

– *гліколи < спирти < кетони < складні ефіри < альдегіди < недисоційовані кислоти < ароматичні сполуки.*

Здатність до сорбції зростає зі зростанням молекулярної маси й температури.

Застосування активного вугілля дозволяє усунути майже всі присмаки та запахи води, значне поліпшення технологічних показників обробки води іншими реагентами й, нарешті, інтенсифікацію знезаражування внаслідок сорбції найпростіших, бактерій і інших мікроорганізмів. За допомогою активованого вугілля, крім речовин, що погіршують смак і запах води, віддаляються деякі гербіциди й інсектициди, віруси тощо. Обробка води активним вугіллям через універсальність дії є одним із найперспективніших методів дезодорації й знебарвлення води.

Для обробки питної води використовують в основному деревинне активне вугілля: БАУ, КАД, ОУ, дозволено застосування вугілля АГ-3. Найчастіше при адсорбційному очищенні питної води, як і при очищенні стічних вод, використовується фільтрування через нерухливий шар сорбенту.

За формою і розміром частинок активне вугілля може бути порошкоподібним, зернистим (подрібненим і гранульованим), а також волокнистим. Порошкоподібні мають розмір частинок менше 0,1 мм, зернисті – від 0,5 мм до 5 мм, волокнисті – діаметр менше 0,1 мм, а довжина декілька сантиметрів.

Як адсорбенти використовуються гранульовані й порошкоподібне активоване вугілля. Крім того, для цих цілей також використовують мінеральні адсорбенти, вуглецеві волокна, змішаний бентонітокрохмальний адсорбент, комбінований сорбент на основі супермікропористого вугілля та мікропористого вуглецевого тканого матеріалу, полімерні матеріали.

При фізичній адсорбції з розчинів на активованому вугіллі поглинаються у основному молекули розчинених органічних речовин. При хімічній адсорбції поглинаються іони.

Адсорбованість речовин залежить від їхнього походження, будови молекул, а також від походження та структури адсорбенту (величини питомої поверхні, розмірів пор тощо).

Адсорбованість вуглеводнів зазвичай зростає зі збільшенням їхньої молекулярної маси, однак значніший вплив мають структура та розміри їхніх молекул. Так, парафінові й нафтеніві вуглеводні поглинаються меншою мірою, ніж ароматичні. Для ароматичних вуглеводнів адсорбованість зростає зі збільшенням кількості циклів у молекулі.

Сірчані з'єднання краще сорбуються, ніж ті, які містять їхні парафінові й нафтеніві вуглеводні, і мають близьку адсорбованість до ароматичних вуглеводнів. Це ускладнює відділення сірчанних сполук від ароматичних шляхом адсорбції.

Кисневі, смолисті й особливо азотисті органічні сполуки, що містяться в нафтах і нафтопродуктах, відрізняються значно вищою адсорбованістю, ніж вуглеводні, і відділення цих речовин від вуглеводневої суміші відбувається порівняно легко.

Ненасичені низькомолекулярні вуглеводні (етилен, пропілен) адсорбуються краще, ніж відповідні граничні їхні аналоги (етан, пропан).

Адсорбованість більш низькомолекулярних ненасичених вуглеводнів вивчена недостатньо. Використання адсорбції для розділення сумішей, що містять ненасичені вуглеводні, в низці випадків ускладнюється тим, що в процесі поділу ці вуглеводні піддаються каталітичному впливу адсорбенту, у зв'язку з чим можуть відбуватися їх хімічні перетворення, наприклад полімеризація.

Активне вугілля виготовляють на дерев'яній і кам'яновугільній основах, а також із полімерних волокон. Процес їх виробництва полягає в піролізі матеріалу основи, тобто його високотемпературній обробці без доступу повітря. Активне вугілля з деревинної сировини потім додатково активується обробкою гострим паром.

Деревне вугілля характеризуються високою питомою площею (до 1,8–2,0 см³/г), широким розподілом пор за розмірами, і, як наслідок, високою

ємністю. Однак вони мають низьку механічну міцність і питому масу. У системах водопідготовки застосовуються, зазвичай, у побутових і малогабаритних промислових фільтрах.

Вугілля на кам'яновугільній основі має значно кращі гідравлічні й механічні характеристики, що дає змогу застосовувати їх у сорбері із нерухомим і рухомим шаром будь-яких габаритів.

Особливу групу становить нове для нашого ринку активне вугілля, виготовлене з шкарлупи кокосового горіха, наприклад, вугілля 207 С фірми Sutcliffe Carbons. У ньому поєднуються висока міцність, стабільний оптимальний гранулометричний склад і висока ємність.

7.2 Апаратне оформлення адсорбційних процесів

Можна виокремити три типи апаратів, що принципово різняться за умовами контакту адсорбенту й води, що очищається:

- із щільним шаром адсорбенту;
- із псевдорозрідженим шаром;
- із примусовим перемішуванням.

Зі свого боку, апарати із щільним шаром адсорбенту підрозділяються на апарати з *нерухливим завантаженням*, і апарати із *завантаженням, що рухається*, через яке вода рухається або зі *спадним* потоком, зі швидкістю до 20 м/год або з *висхідним* потоком, зі швидкістю до 12 м/год. У таких апаратах застосовується адсорбент із дисперсійним складом 0,8–5 мм.

В адсорбери із псевдорозрідженим шаром адсорбенту розширення завантаження здійснюється не менше ніж на 50 % висхідним потоком води зі швидкістю 10–40 м/год. У таких апаратах застосовується адсорбент з дисперсійним складом 0,25–2,5 мм.

В адсорберах із примусовим перемішуванням застосовується активне вугілля або інший адсорбент фракцією 0,05–0,5 мм.

Інші типи адсорбційних апаратів за умовами масообміну між рідиною й адсорбентом можна розглядати як модифікацію зазначених трьох.

Адсорбери із щільним шаром адсорбенту можуть застосовуватися для очищення води з будь-якою витратою, з різними хімічними забрудненнями практично будь-яких концентрацій. Вони можуть розміщуватися паралельно або послідовно.

Адсорбери з нерухливим гранульованим завантаженням виконуються у вигляді металевих колон або залізобетонних резервуарів. Можливе застосування сорбційних вугільних фільтрів для очищення води на ТЕЦ. ФСУ-фільтри сорбційні вугільні діаметром 2; 2,6; 3; 3,4 м, розрахованими на

робочий тиск до 6 атм: ФСУ-2,0-6; ФСУ-2,6-6; ФСУ-3,0-6; ФСУ-3,4-6, (рис. 7.3) [12–14].

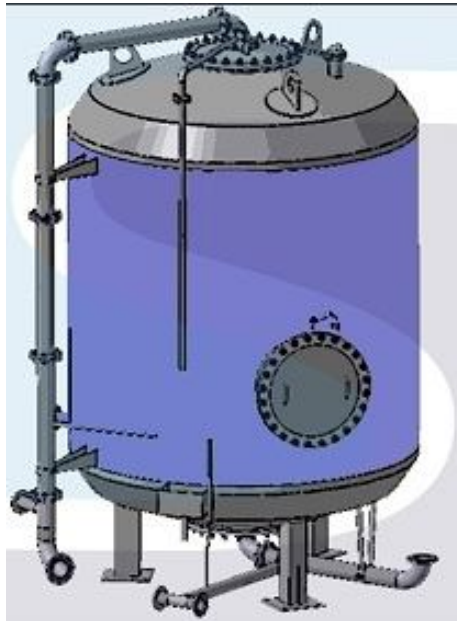


Рисунок 7.3 – Сорбційний вугільний фільтр (загальний вигляд)

Вони становлять однокамерні циліндричні апарати з листової сталі із привареними еліптичними штампованими днищами. До нижнього днища приварено три опори для установки адсорбера на фундамент. У центрі верхнього й нижнього днища приварені патрубки для підведення й відводу води. До них зовні приєднуються трубопроводи, розташовані по фронту адсорбера, а усередині – розподільні пристрої, верхнє й нижнє.

Корпус вугільного фільтра постачено двома лазами – верхнім еліптичним розміром 420мм x 320 мм і нижнім круглим діаметром 600 мм. На рівні нижнього розподільного пристрою до корпуса фільтра приварений штуцер для гідравлічного вивантаження відпрацьованого вугілля. При загальній висоті фільтра 5–5,7 м висота завантаження становить 2,5 м.

Як адсорбери можуть бути використані іонообмінні фільтри. Ці фільтри також розраховані на робочий тиск до 0,6 МПа, але можуть працювати й у безнапірному режимі. Корпус і труби фільтрів виготовляють із вуглецевої сталі. Внутрішні поверхні захищені корозійностійким покриттями. Розподільні пристрої виготовляються з неіржавної сталі й поліетилену.

7.2.1 Розрахунок адсорберів

Процеси адсорбції не відрізняються за своїм механізмом від інших процесів масопередачі за участю твердої фази й характеризуються тими самими закономірностями.

Визначення діаметра адсорбера. Для визначення діаметра адсорбера спочатку визначають фіктивну швидкість w_0 парогазової суміші (або розчину). Оптимальне значення w_0 знаходять із врахуванням того, що зі збільшенням w_0 швидкість адсорбції зростає (якщо процес лімітується швидкістю зовнішньої дифузії), але одночасно з цим збільшуються витрати енергії на переміщення потоку газу (або розчину) через шар адсорбенту. Знаючи фіктивну швидкість w_0 , із рівняння витрати знаходимо діаметр апарата [6]:

$$D = \sqrt{\frac{V_{cm}}{0,785w_0}}, \quad (7.1)$$

де V_{cm} – об'ємна витрата парогазової суміші або розчину, м³/с.

У періодичному процесі сорбції з нерухомим шаром відбувається зміна концентрацій у часі й за висотою шару, як у твердій, так і в рідкій фазі. Зазвичай, спочатку насичуються верхні шари сорбенту, втрачаючи при цьому свою поглинальну здатність. Ступінь насичення цих лобових ділянок поступово зростає, концентрація в сорбенті з часом стає ближче до рівноважної a_p . Далі насичуються наступні нижче розташовані шари. Отже, процес поглинання поступово зрушується в нижню частину фільтра, а через верхній шар виснаженого сорбенту вода проходить майже без змін хімічного складу.

У деякий момент часу τ_ϕ перший шар іоніту у верхньому перетині, насичений до концентрації a^p , відповідно до рівноваги з концентрацією надходячої рідини $C_{нач}$. Отже, в момент τ_ϕ утворювалася початкова ділянка шару завдовжки l_0 із характерним поступовим зниженням (зверху вниз) концентрації в сорбенті, від a^p до 0. Ділянка завдовжки l_0 називається *працюючим шаром або зоною реакції (масопередачі) у якому відбувається практично повне поглинання адсорбованої речовини*. Працюючий шар l_0 переміщається з незмінним розподілом у ньому концентрації речовини, що поглинається. Характерний час τ_ϕ називається *часом формування фронту сорбції*, а переміщення концентраційних кривих являє собою *концентраційну хвилю або фронт сорбції*. Ділянка, що рухається вниз, довжиною l_0 являє собою фронт сорбції. Переміщення концентрацій відбувається в режимі паралельного перенесення, коли ізотерма опукла. Більшість процесів сорбції проводиться при опуклій ізотермі. Тому зону реакції будемо вважати незмінною.

Процес сорбції в апараті з нерухомим шаром розділяється на два періоди:

1) період формування зони масопередачі (формування сорбційного фронту);

2) період паралельного перенесення. Цей період починається з моменту τ_ϕ .

Розрахунки сорбційних процесів у нерухомому шарі полягають у визначенні часу, протягом якого шар заданої довжини здатний поглинати речовину з потоку рідини так, щоб концентрація на виході із шару не перевищувала заданої величини (до проскакування). Залежність часу сорбції τ від висоти шару сорбенту L подана на рисунку 7.4 [20].

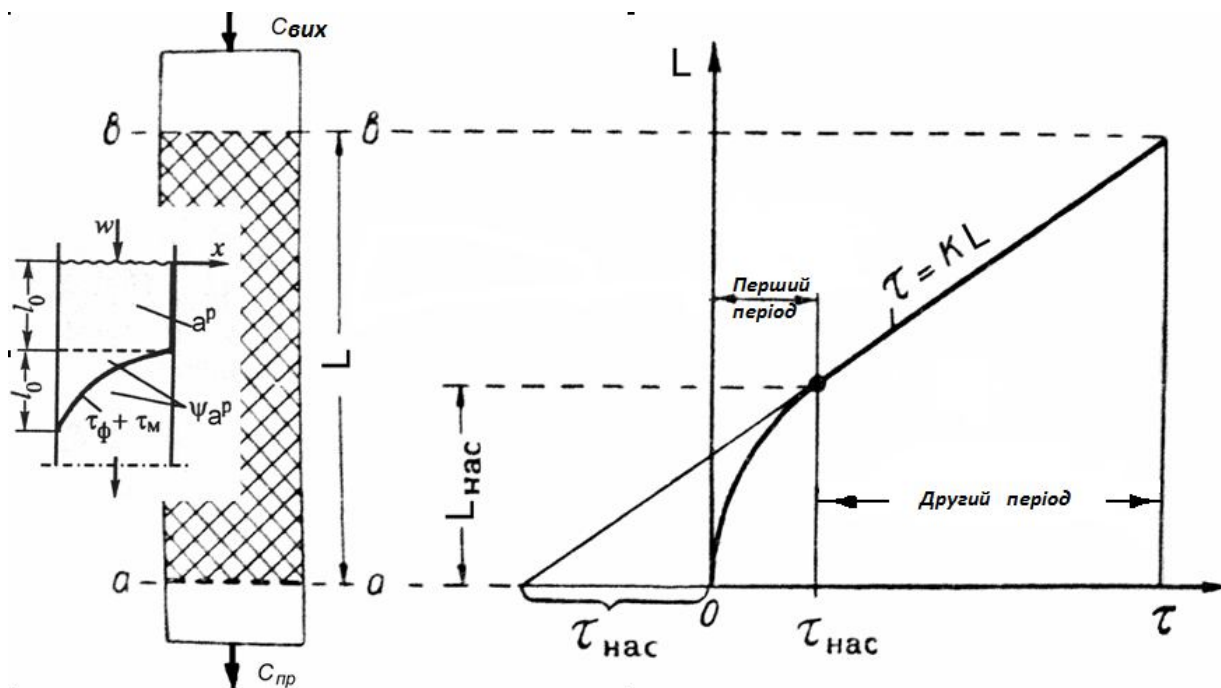


Рисунок 7.4 – Схема процесу сорбції і залежність часу сорбції τ від довжини шару сорбенту L

У завершальний момент процесу сорбції шар сорбенту можна розділити на дві ділянки: на основний (верхній) довжиною $L-l_0$, де концентрація адсорбата a^p відповідає практично повному насиченню (рівноважна з потоком вихідної концентрації C_n), і на ділянку довжиною l_0 , насичення якого неповне. Для визначення довжини невикористаного шару сорбенту необхідно знати середній ступінь насичення – ψ робочої зони зображеної на рисунку 7.4.

Розглянута вище модель процесу періодичної адсорбції називається моделлю пошарової (фронтальної) обробки шару адсорбенту. Вона була вперше запропонована Н. А. Шиловим зі співробітниками стосовно умов роботи протигазів. Модель застосовна тільки для тих систем, для яких ізотерма адсорбції є опуклою стосовно осі абсцис. Н. А. Шиловим було отримано емпіричне рівняння для режиму паралельного перенесення фронту адсорбції з постійною швидкістю, м/с (рис. 7.5.) Згідно із цим рівнянням час захисної дії шару адсорбенту висотою L (м) становить [6, 8, 20]:

$$\tau = kL - \tau_0, \quad (7.2)$$

де k – коефіцієнт захисної дії шару сорбенту завдовжки 1 см (м);
 L – довжина шару сорбенту (висота), м;
 τ_0 – втрата часу захисної дії шару, год.

Коефіцієнт k можна знайти через співвідношення:

$$k = 1/u, \quad (7.3)$$

де u – швидкість руху стаціонарного фронту, м/год.
Вона може бути визначена по формулі Вільсона:

$$u = \frac{w}{\varepsilon_0 \left(1 + \frac{a_p^0}{C_0} \right)}, \quad (7.4)$$

де a_p^0 – кількість адсорбованої речовини адсорбентом г/л;
 C_0 – початкова концентрація речовини, що поглинається, у воді, г/л;
 w – лінійна швидкість руху рідини, м/год;
 ε_0 – порозність шару сорбенту.

Для визначення втрати часу захисної дії τ_0 розглянемо рисунок 7.5.

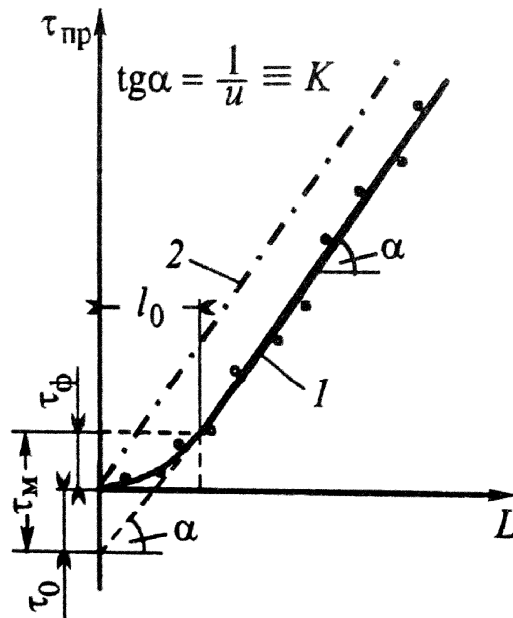


Рисунок 7.5 – Графічна інтерпретація формули Шилова

Час масопередачі τ_m – становить час, за який фронт сорбції проходить зі швидкістю u ділянку шару довжиною l_0 . На основі цих величин формується

кінетична величина вхідна в рівняння Шилова, яка називається загубленим часом захисної дії [6, 20]:

$$\tau_0 = \tau_m (1 - \psi). \quad (7.5)$$

Очевидно, що τ_0 враховує вплив кінетики в зоні масопередачі й залежить від величини ψ – ступеня насичення робочої зони. Для визначення величини ψ запропоновані формули:

$$\psi \approx \frac{1}{n_x}; \quad \psi \approx 1 / \ln \left(\frac{C_0}{C_{np}} \right), \quad (7.6)$$

де n_{0x} – число одиниць перенесення;

C_{np} – проскокова концентрація на виході з апарата.

7.2.2 Адсорбери безперервної дії із псевдорозрідженим шаром адсорбенту

У псевдорозрідженому шарі зернистий адсорбент інтенсивно перемішується, тому всі частки адсорбенту практично однаково насичені, що розподіляється компонентом у повному обсязі шару. При цьому вважають, що газовий (рідинний) потік рухається через шар у режимі ідеального витиснення, а твердий адсорбент у режимі ідеального змішання.

Визначення діаметра апарата із псевдорозрідженим шаром адсорбенту роблять за рівнянням 7.1. Вхідну в це рівняння фіктивну швидкість газової (рідинної) суміші розраховують, як швидкість псевдорозрідження при порозності шару – 0,5÷0,65.

Критична швидкість псевдорозрідження визначається за формулою:

$$v_k = \frac{R'_{es} \cdot \gamma \cdot a_0 \cdot (1 - \varepsilon)}{4}, \quad (7.7)$$

де $R'_{es} = \frac{Ar_3}{54 \cdot k}$ – ефективний критерій Рейнольдса.

Тоді ефективний критерій Архімеда Ar_3 визначається за формулою:

$$Ar_3 = \frac{g}{\gamma^2} \left(\frac{6}{a_0} \right)^3 \cdot \frac{\rho_u - \rho}{\rho} \cdot (1 - \rho_i) \cdot \frac{\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon)^2}, \quad (7.8)$$

де ρ_u і ρ – відповідно дійсна щільність частки й середовища;

ρ_i – пористість зерна;

ε – порозність псевдорозрідженого шару;

γ – коефіцієнт кінетичної в'язкості;

a_0 – питома поверхня зерен шару;
 g – прискорення вільного падіння.

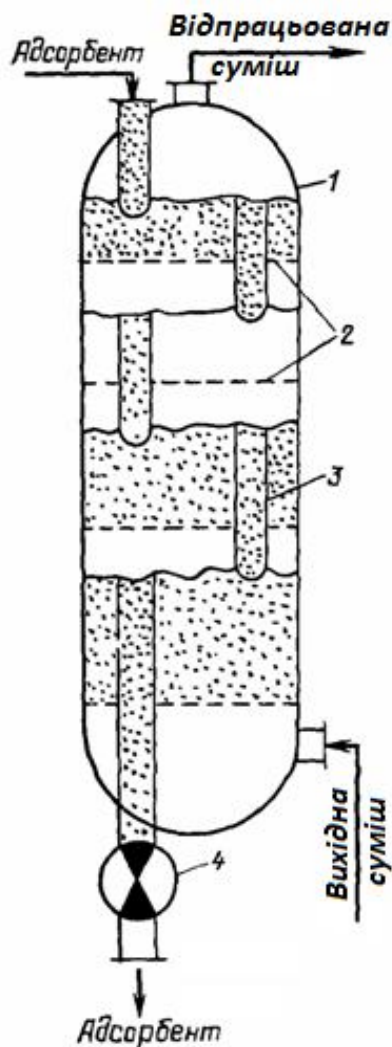


Рисунок 7.6 – Багатоступінчастий адсорбер із псевдорозрідженим шаром:
 1 – корпус; 2 – розподільні ґрати; 3 – перетічна труба; 4 – затвор-регулятор

Мінімальну витрата адсорбенту в односекційному апараті визначають за рівнянням:

$$L_{\min} = G \frac{\bar{y}_n - \bar{y}_k}{\bar{x}_{y_n}^* - \bar{x}_n}, \quad (7.9)$$

де $\bar{x}_{y_n}^*$ – концентрація компонента, що розподіляється в адсорбенті, кг/кг, рівноважна концентрації в газі (або рідині) на вході в адсорбційний апарат y_n , кг/кг.

Дійсна витрата адсорбенту, як для односекційних, так і для багатосекційних апаратів приймають у 1,1–1,3 рази більше мінімального.

Висоту шару адсорбенту в односекційному апараті визначають із основного рівняння масопередачі, при цьому враховують, що рух газоподібної

(рідкої) фази відповідає режиму ідеального витиснення, а твердої – режиму ідеального змішання:

$$-G_V dy = K_y (y - y_k^*) S dH, \quad (7.10)$$

де – G_V об'ємна витрата газоподібної або рідкої фази, м³/с;

K_y – об'ємний коефіцієнт масопередачі по газоподібній або рідкій фазі, кг/(м³/с м²/м³);

y – поточна концентрація компонента, що розподіляється, у газоподібній або рідкій фазі, кг /м³;

S – площа поперечного переріза, м².

Зі співвідношення (7.10) одержують рівняння, що зв'язує висоту H псевдорозрідженого шару адсорбенту та зміну концентрації в газовому або рідкому потоці:

$$H = \frac{G_V}{K_{yV} S} \ln \frac{y_H - y_{x_k}^*}{y_k - y_{x_k}^*}. \quad (7.11)$$

У випадку багатосекційних адсорберів із псевдорозрідженим шаром (див. рис. 7.6), розрахунок висоти шару адсорбенту також ведуть за основним рівнянням масопередачі:

$$H = \frac{G_V}{K_{yV} S} \cdot \frac{y_H - y_k}{\Delta y_{cp}} = \frac{G_V}{K_{yV} S} \cdot n_{oy}, \quad (7.12)$$

де n_{oy} – число одиниць перенесення по газоподібній або рідкій фазі.

7.3 Адсорбція в апаратах з перемішуванням

Принципові схеми взаємодії води й адсорбенту. Залежно від напрямку відносного руху фаз ці схеми можна класифікувати в такий спосіб:

1) прямоточні (рис. 7.7);

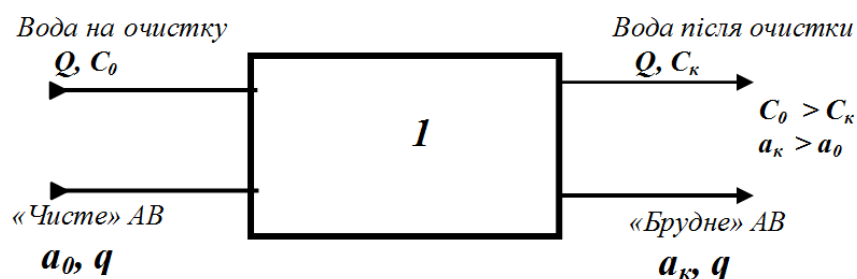


Рисунок 7.7 – Одноступенева прямоточна установка:

Q, q – витрати відповідно води й адсорбенту, м³/год, кг/год; C_0, a_0 – початкова (вихідна) концентрації компонента, що вилучається, у воді й АВ, мг/дм³, мг/г; C_k, a_k – кінцеві концентрації речовини, що вилучається, у воді й АВ, мг/дм³, мг/г

- 2) із перехресним рухом (рис. 7.8);
- 3) протиточні (схеми, за якими вода й адсорбент рухаються у протилежних напрямках)(рис 7.9).

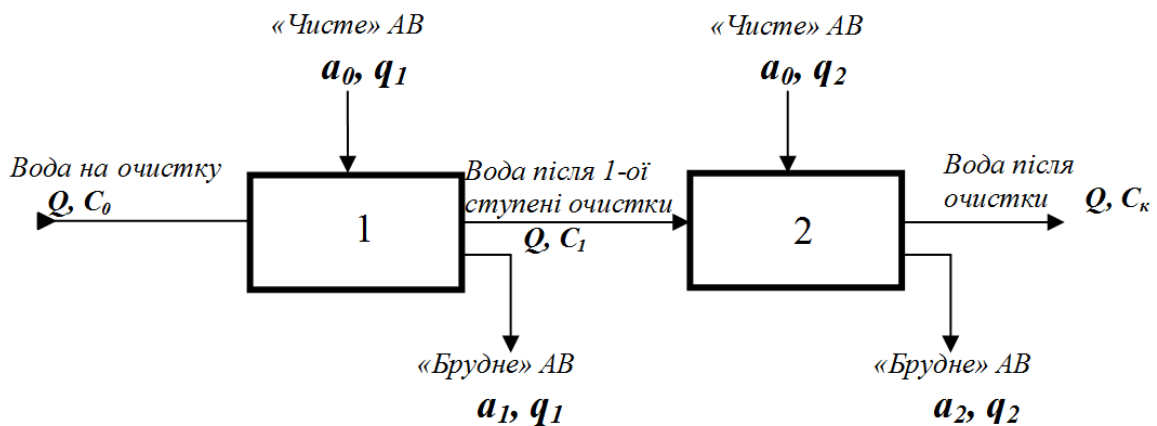


Рисунок 7.8 – Двоступенева установка з перехресним рухом фаз:

q_1, q_2 – витрати адсорбенту на першому й другому ступені
 $C_0 > C_1 > C_k$ мг/дм³, при цьому витрата води Q , м³/год, не змінюється (постійна);
 $a_1 > a_2 > a_0$ мг/г, при цьому сумарна витрата адсорбенту: $q_{перекр.} = q_1 + q_2$, кг/год

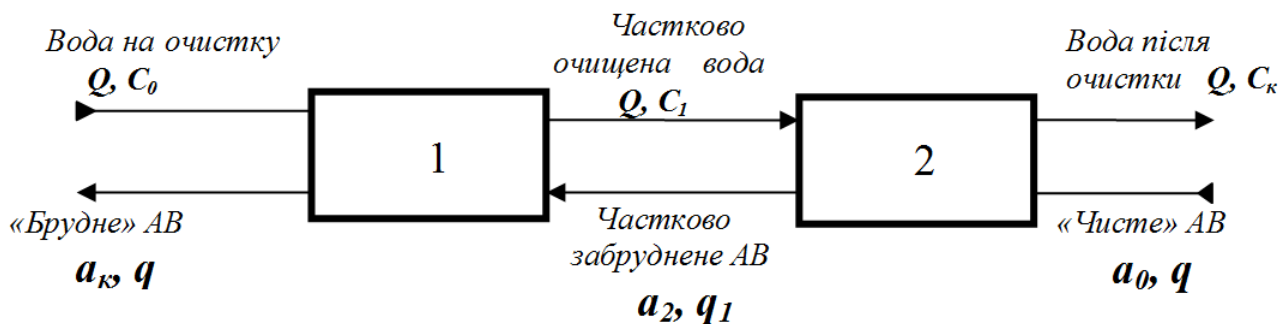


Рис. 7.9 – Двоступенева установка з рухом води й вугілля у протилежних напрямках:

1 – перший ступінь очищення; 2 – другий ступінь очищення
 $C_0 > C_1 > C_k$ мг/дм³, при цьому витрата води Q , м³/год, не змінюється;
 $a_k > a_2 > a_0$ мг/г, при цьому витрата адсорбенту q не змінюється, кг/год

Більш ефективними вважаються установки з рухом води й вугілля у протилежних напрямках.

7.3.1 Процеси і спосіб перемішування

Перемішування – це процес багаторазового переміщення частинок рідини або сипучого матеріалу в обсязі апарату один щодо одного під дією імпульсу, який передається від механічних пристроїв, тобто мішалці або струменю рідини, пару або газу. Перемішування може йти самовільно,

наприклад, за рахунок дифузії. Самовільне перемішування відбувається повільно та в техніці майже не застосовується [4, 9, 10].

Способи перемішування, незалежно від агрегатного стану середовища, розрізняють за методом введення енергії в перемішуване середовище: механічний; циркуляційний; струминний; пульсаційний; барботажний; газліфтний; електромагнітний; магнітно-вихровий.

Кожен із зазначених способів перемішування має свої переваги й недоліки, а також певну галузь застосування. Найважливішими характеристиками перемішувальних пристроїв, які покладені в основу їх порівняльної оцінки, є такі: *ступінь*, *інтенсивність* та *ефективність* перемішування.

Під **ступенем перемішування** загалом випадку розуміють взаємний розподіл компонентів суміші після закінчення перемішування всієї системи. У спеціальній літературі використовують й інші назви цієї величини, наприклад, ступінь гомогенізації, показник перемішування, ступінь однорідності, ступінь сегрегації тощо.

Інтенсивність перемішування зазвичай визначають за такими параметрами:

- 1) кількість обертів мішалки при сталому часі процесу перемішування;
- 2) час досягнення заданого технологічного результату при сталій частоті обертання мішалки;
- 3) потужність N , що витрачається на перемішування одиниці об'єму V або маси M рідини.

Кожна з цих величин є мірою інтенсивності перемішування для конкретного змішувача, що утруднює їх порівняння. Дещо точніше інтенсивність перемішування визначається за значенням питомої потужності N/V або N/M , однак і в цьому випадку, внаслідок розходжень характеру розсіювання енергії в апаратах різних конструкцій, показник питомої потужності не можна вважати універсальним.

Інтенсивність перемішування виражають кількісно за допомогою наступних величин:

- 1) частота обертання мішалки, n ;
- 2) потужність, що витрачається на перемішування, приведена або до одиниці об'єму V або до одиниці маси рідини, яка перемішується.

Ефективність перемішування

Ефективність перемішування залежить від значення властивому конкретному процесу параметра (ступеня перемішування, типу диспергування, коефіцієнта тепло- або масоперенесення, виходу продукту при хімічних процесах тощо). Ефективність перемішування є зручним параметром для порівняння й вибору оптимального режиму роботи змішувачів. З двох апаратів

із мішалками ефективніше працює той, у якому досягається заданий технологічний результат при меншій витраті енергії [4, 9, 10].

Типи й конструкції перемішувальних пристроїв. Мішалка є робочим органом пристрою, її закріплюють на вертикальному, горизонтальному або похилому валу.

Привід здійснюється або безпосередньо від електродвигуна (для швидкохідних мішалок), або через редуктор або клиноремінну передачу. Робота апарата з мішалкою залежить не тільки від типу й конструкції перемішувального пристрою, але й типу посудини, в якому він встановлений.

Кожна мішалка створює потік рідини, що має три складники швидкості: тангенціальну (окружну), радіальну та осьову. Обертальний рух рідини викликається тим, що лопаті мішалки тиснуть певною частиною своєї поверхні. Під дією відцентрової сили, що виникає під час обертання будь-якого типу мішалки з досить великою частотою, рідина стікає з лопатей у радіальному напрямку. Цей потік, рухаючись у площині обертання мішалки, дійшовши до стінки апарату, ділиться на дві частини: одна прямує уздовж стінки апарату вниз на дно посудини, інший – угору, до вільної поверхні рідини. Мішалки поділяються на три групи:

- 1) створюючи окружний (тангенціальний) потік – це лопатеві і якрні мішалки;
- 2) радіальний потік – турбінні мішалки;
- 3) осьовий потік – пропелерні мішалки.

При тангенціальному потоці рідина в посудині рухається, зазвичай, паралельно шляху, описуваного мішалкою; такий рух зображено на рисунку 7.10 де через W_t позначена тангенціальна швидкість. Витікання рідини з простору між лопатями мішалки та її підсмоктування незначне. Перемішування в вертикальному напрямку мало. Переважно тангенціальний потік спостерігається під час перемішування лопатевими мішалками з малою кількістю оборотів, при якому ще не виникають яскраво виражені потоки, викликані відцентровою силою.

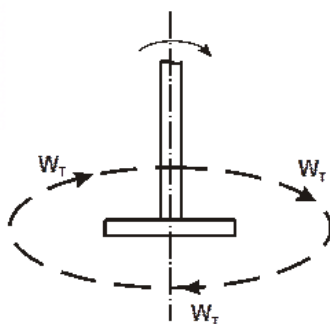


Рисунок 7.10 – Лінії потоку тангенціального руху

Радіальний потік, при якому рідина тече переважно від мішалки перпендикулярно осі її обертання у напрямку до стінок посудини, зображено на рисунку 7.11, де W_p – радіальна швидкість.

Радіальний потік можливий лише тоді, коли відцентрова сила, що залежить від діаметру мішалки й кількості обертів, буде достатньою для подолання опору навколишньої рідини [4, 9, 10].

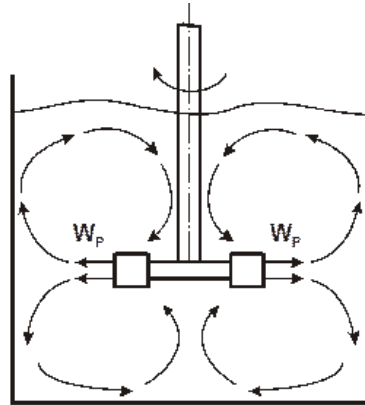


Рисунок 7.11 – Радіальний потік рідини від периферії мішалки до стінок посудини

У деяких випадках тангенціальний потік у посудині можна змінити на радіальний шляхом збільшення кількості обертів мішалки. На рисунку 7.11 зображені лінії потоку при радіальному перебігу рідини. У цьому випадку мішалка утворює в посудині дві зони течії: в нижній частині посудини рідина підсмоктується знизу вгору, а у верхній частині посудини – зверху вниз.

Аксіальний (осьовий) потік, при якому рідина надходить і витікає з мішалки паралельно осі її обертання (W_a – аксіальна швидкість), переважно властивий пропелерним мішалкам (рис. 7.12).

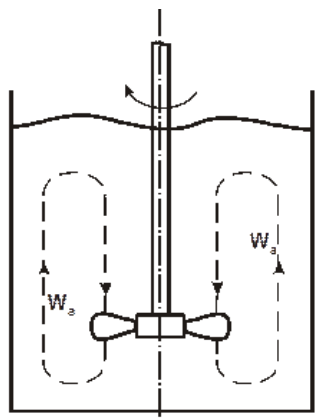


Рисунок 7.12 – Аксіальний (осьовий) потік рідини

У промислових апаратах із мішалками можливі різні поєднання перелічених вище типів потоків рідини. Отже, при роботі мішалок виникає

складний тривимірний потік рідини, при якому залежно від конструкції мішалок і частоти їхнього обертання може переважати один із зазначених типів руху (тангенціальний потік, радіальний, аксіальний). Великий вплив на інтенсивність перемішування в апараті з мішалкою має циркуляція рідини в ньому, яка викликається насосним ефектом, тобто здатністю мішалки транспортувати рідину подібно насосу [4, 9, 10].

7.3.2 Визначення дози сорбенту в апаратах з перемішуванням

Прямоточні сорбційні установки. У таких умовах взаємодіючі фази рухаються в одному напрямку, і по шляху їхнього руху відбувається адсорбція. Концентрація органічних (забруднювальних) речовин у воді буде зменшуватися від C_0 до C_k , а в адсорбенті збільшуватися від a_0 до a_k . Схема одноступінчастої прямоточної установки наведена на рисунку 7.13 [12].

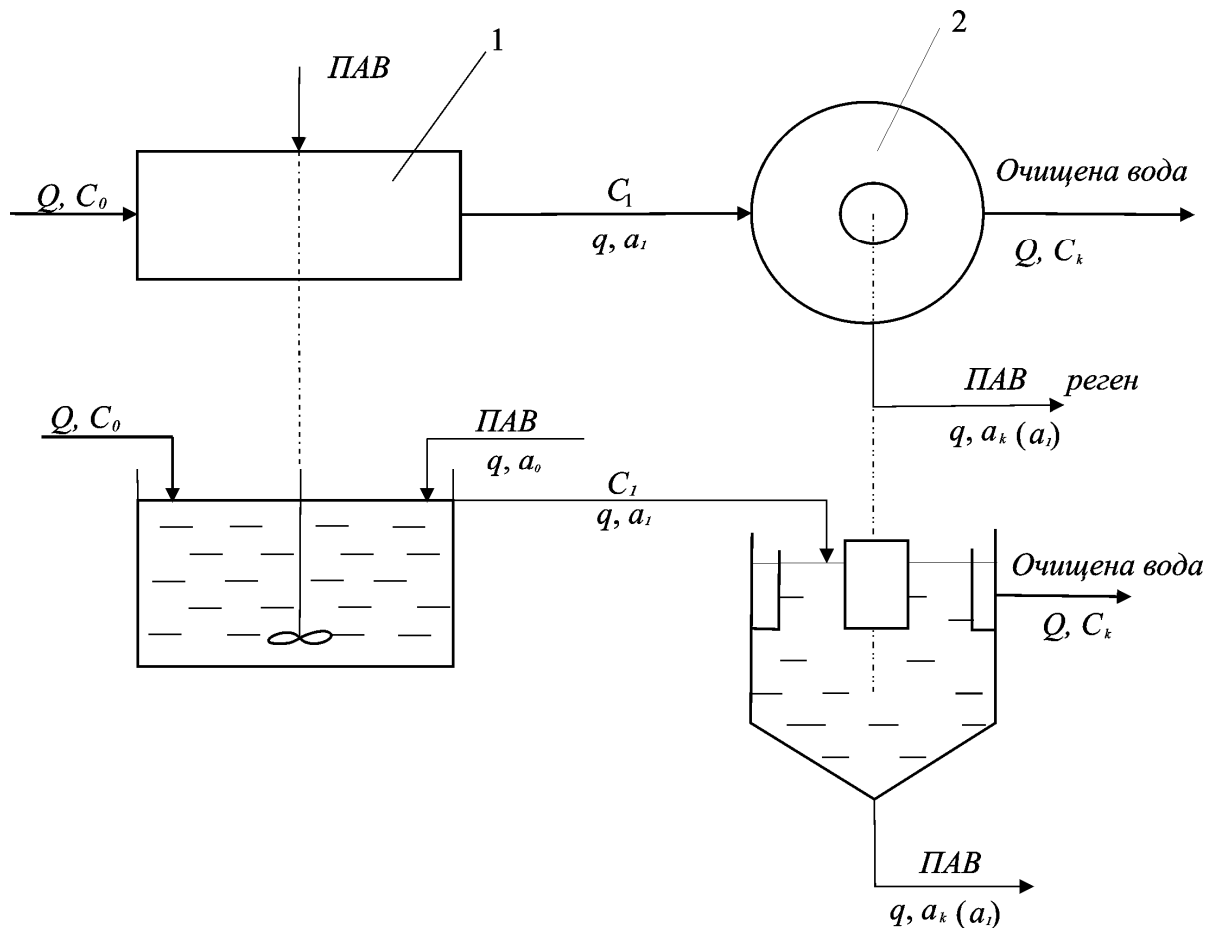


Рисунок 7.13 – Схема одноступінчастої прямоточної установки:

1 – апарат із перемішуванням; 2 – відстійник

За законом збереження маси зберігається баланс речовини. Рівняння матеріального балансу для процесу адсорбції з прямим рухом фаз [12, 21]:

$$Q \cdot C_0 + q \cdot a_0 = Q \cdot C_k + q \cdot a_k \quad (7.13)$$

$$Q \cdot (C_0 - C_k) = q \cdot (a_k - a_0)$$

$$\frac{C_0 - C_k}{a_k - a_0} = \frac{q}{Q} \quad (7.14)$$

На вході сорбент не містить забруднювальних речовин, що вилучаються із води, тому: $a_0 = 0$, $a_k = K \cdot C_k$. Отже, дозу активованого вугілля для одноступеневої проточної установки визначаємо за формулою

$$D = \frac{C_0 - C_k}{K \cdot C_k}, \quad \text{г/дм}^3, \quad (7.15)$$

Істотним недоліком проточних схем очищення води є висока витрата сорбенту, величина якого залежить від залишкової рівноважної концентрації речовини у воді на виході з апарата, отже, чим нижче припустима концентрація речовини в обробленій воді, тим менше величина питомої адсорбції і більше доза активованого вугілля.

Установка з перехресним рухом води й вугілля. У такій установці вода послідовно проходить через два ступеня очищення. На кожний ступінь подається чисте АВ в рівних кількостях (рис 7.14).

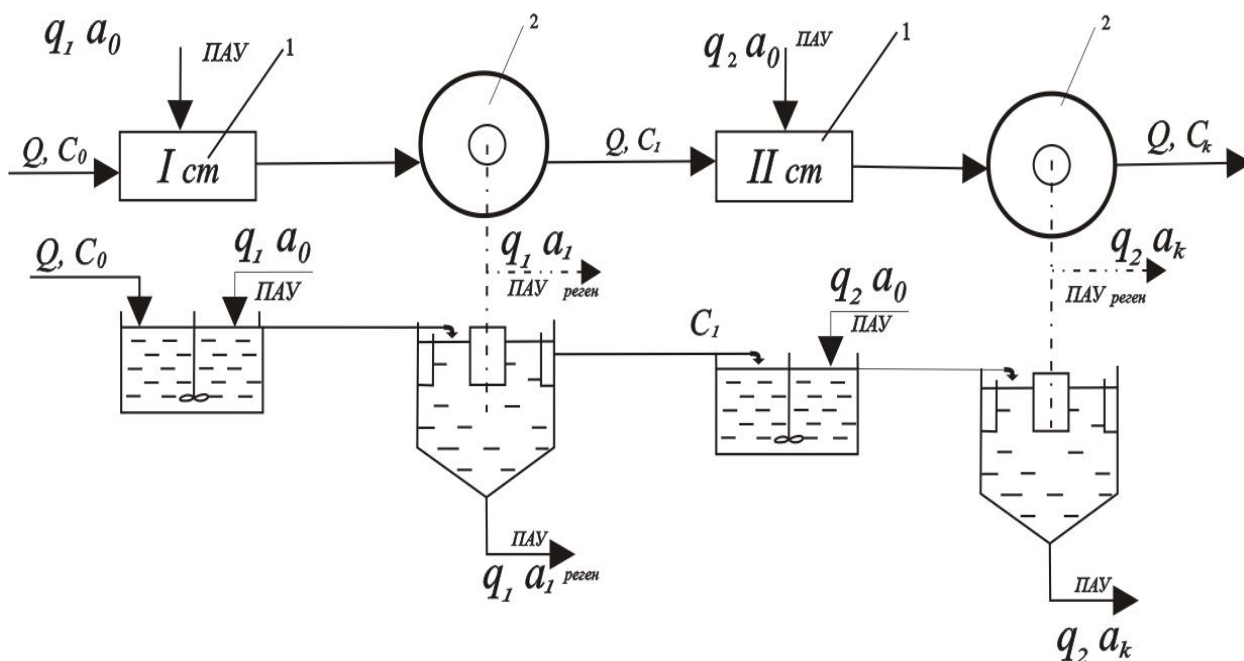


Рисунок 7.14 – Схема двоступеневого очищення з перехресним рухом активованого вугілля і води: 1 – апарат із перемішуванням; 2 – відстійник

Міра насичення сорбенту на виході з першого та другого ступеня різна, оскільки залежить від концентрації забруднюючої речовини у воді. На першому

ступені подається вода з вихідною кількістю речовин. Вихідна вода з першого ступеня (після очищення) містить менше органічних забруднень порівняно з вихідною водою, що подається на другий ступінь, де контактує з чистим АВ і остаточно очищується. Адсорбент після кожного ступеня очищення відокремлюється від води у відстійнику, після чого відправляється на регенерацію. Адсорбційна ємкість активованого вугілля найповніше використовується у першому (по руху води) адсорбері [21].

Визначаємо дозу АВ, поданого на установку, вважаючи (умовно), що на кожний ступінь подаються однакові кількості активованого вугілля, тобто $q_1 = q_2$, кг/год:

$$D_1 = \frac{q_1}{Q}, \quad D_2 = \frac{q_2}{Q}, \quad (7.16)$$

$$D_1 = D_2. \quad (7.17)$$

Тоді загальна витрата вугілля буде $q = q_1 + q_2$, а загальна доза: $D = D_1 + D_2$.

Матеріальний баланс на кожному ступені:

$$\text{1-й ступінь: } Q \cdot C_0 + q_1 \cdot a_0 = Q \cdot C_1 + q_1 \cdot a_1; \quad (7.18)$$

$$D_1 = \frac{q_1}{Q} = \frac{(C_0 - C_1)}{a_1} = \frac{(C_0 - C_1)}{K \cdot C_1}; \quad (7.19)$$

$$\text{2-й ступінь: } Q \cdot C_1 + q_2 \cdot a_0 = Q \cdot C_k + q_2 \cdot a_k; \quad (7.20)$$

$$D_2 = \frac{q_2}{Q} = \frac{(C_1 - C_k)}{a_k} = \frac{(C_1 - C_k)}{K \cdot C_k}; \quad (7.21)$$

Установка з рухом води й вугілля у протилежних напрямках. Сорбент, насичений речовиною до стану рівноваги в розчині з однією концентрацією, може поглинати ще деяку кількість речовини, якщо його помістити в більш концентрований розчин тієї самої речовини.

Принцип роботи установки полягає в тому, що свіже АВ подається в апарат з мішалкою на останній ступінь очищення (рис. 7.15). Туди ж надходить вода з відстійника передостаннього ступеня. Свіже АВ вступає у контакт із водою, що пройшла часткове очищення, і дочищає воду до потрібної концентрації (кінцевої). Потім АВ і очищена вода надходять у відстійник останнього ступеня, де відбувається розділення води й вугілля. АВ у вигляді концентрованої пульпи подається з відстійника останнього ступеня у апарат із мішалкою передостаннього ступеня, де так само поглинає забруднення внаслідок контакту з водою. Відділення АВ від води здійснюється у відстійнику передостаннього ступеня, звідки прояснена вода надходить в апарати з

мішалками кінцевої ступені, а АВ подається у апарат з мішалкою першого ступеня.

Отже, вода, що очищується, проходить послідовно всі ступені, а АВ рухається у зворотному напрямку (щодо руху води), досягаючи при виході з відстійника першого ступеня високого рівня насичення. Відпрацьоване АВ подається на регенерацію [21].

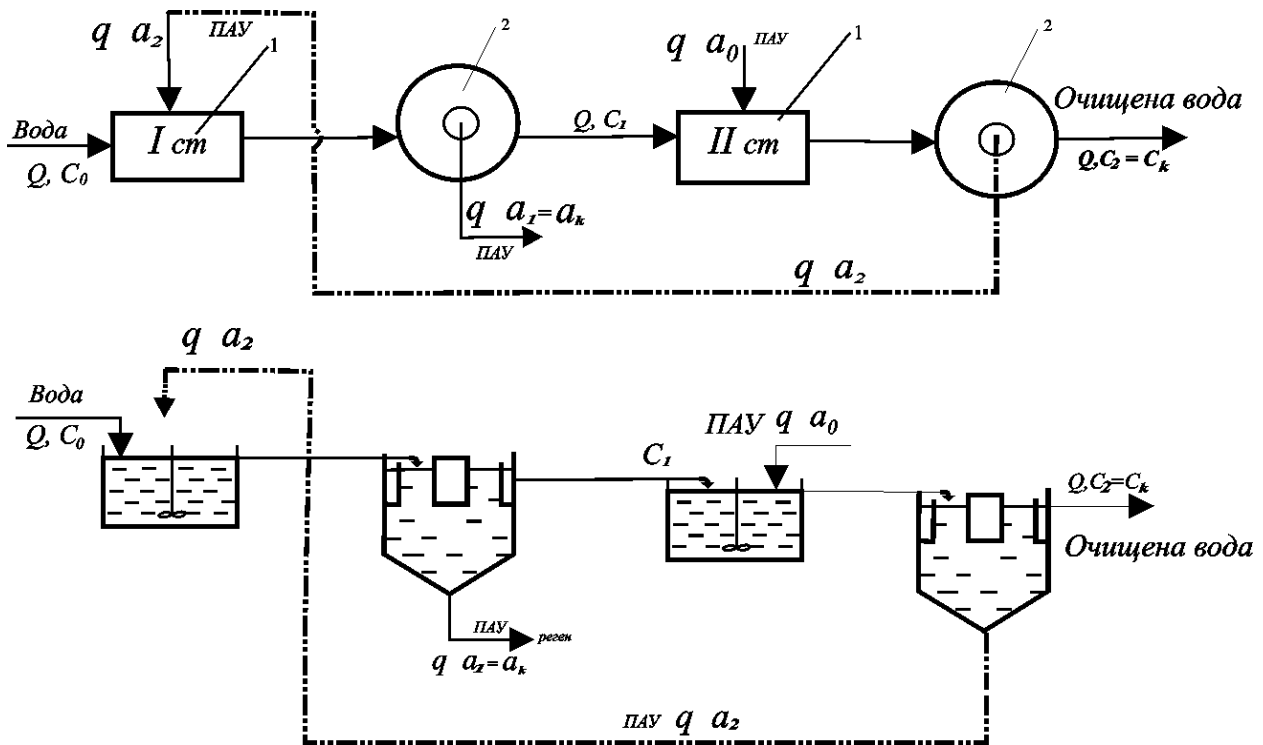


Рисунок 7.15 – Схема очищення двоступеневої установки з рухом води й вугілля у протилежних напрямках

Визначення дози АВ графічно зображено на рисунку 7.9.

$$D_1 = ctg\alpha_1; D_2 = ctg\alpha_2; D = ctg\alpha; \quad (7.22)$$

$$D_1 = \frac{q}{Q}; D_2 = \frac{q}{Q}; D = \frac{q}{Q}; \quad (7.23)$$

$$D_1 = D_2 = D. \quad (7.24)$$

Будують робочу лінію для всієї установки. Між робочою лінією та ізотермою вписують дві ступені. Починають з C_k і так далі.

На рисунку 7.16 визначають $ctg\alpha_1; ctg\alpha_2; ctg\alpha$:

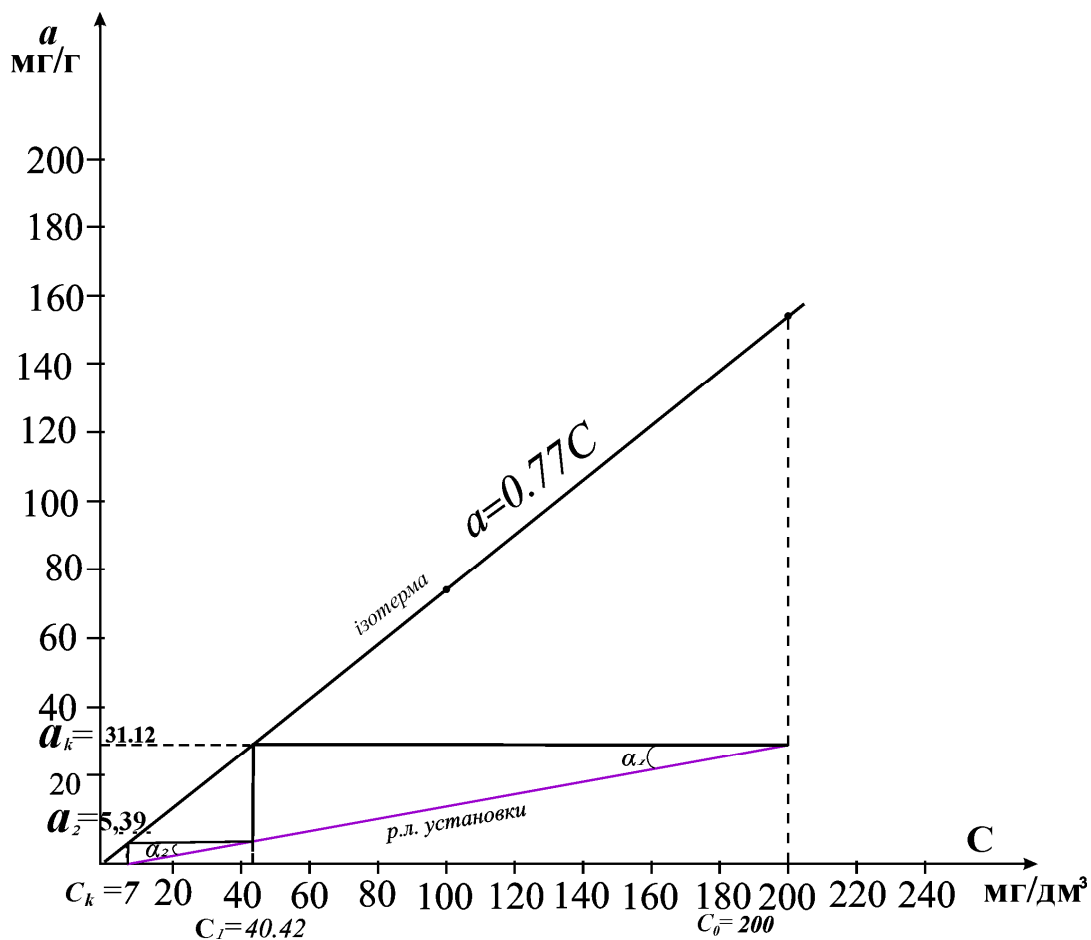


Рисунок 7.16 – Ізотерма та робоча лінія для двоступеневої установки з рухом води й вугілля у протилежних напрямках

Питання для самоперевірки

1. Вплив внутрішньої і зовнішньої дифузії на процес адсорбції в апараті з нерухомим щільним шаром.
2. Проаналізувати форму сорбційного фронту при опуклій і увігнутій ізотермах. Дати пояснення. При яких умовах відбувається стиск і розтягання сорбційного фронту?
3. Які умови потрібні для формування сорбційного фронту?
4. Аналіз параметрів рівняння Шилова. Значення рівняння Шилова для розрахунку адсорбційних апаратів з нерухомим щільним шаром.
5. Графічна інтерпретація рівняння Шилова. Що можна визначити за допомогою графічної інтерпретації рівняння Шилова.
6. Що позначають $\Delta\tau$, τ_m , τ_{np} , τ_0 ? Як вони співвідносяться?
7. Як співвідносяться між собою коефіцієнт захисної дії шару та швидкість сорбційного фронту?
8. Переваги й недоліки апаратів із псевдорозрідженим шаром.
9. Для чого розбивають апарат на секції? Що цим досягається?

10. Як перемішування впливає на процес масообміну при адсорбції розчинних забруднень.

Тестові завдання

1. Пори якого радіусу визначають адсорбційну здатність АУ:

- а) мікропори – з розміром пор ($0,6-0,7 \text{ нм} < r_{\text{еф}} < 1,5-1,6 \text{ нм}$);
- б) мезопори – з розміром пор ($1,5-1,6 < r_{\text{еф}} < 100-200 \text{ нм}$);
- в) макропори – з розміром ($r_{\text{еф}} > 100-200 \text{ нм}$)?

2. У яких апаратах із перемішуванням відбувається краще поглинання речовини:

- а) у прямоточних апаратах із перемішуванням;
- б) в апаратах із перехресним рухом води і вугілля;
- в) в апаратах із рухом води й вугілля у протилежних напрямках?

3. Від яких факторів залежить адсорбованість органічних речовин

- а) від їхнього походження;
- б) будови молекул;
- в) від природи та структури адсорбенту (величини питомої поверхні, розмірів пор тощо);
- г) температури середовища;
- д) від солового складу води?

4. Робоча зона, що утворюється у фільтрі впливає на:

- а) походження сорбенту;
- б) вихідну концентрацію;
- в) форму вихідної кривої;
- г) динамічну ємкість сорбенту;
- д) кількість відпрацьованого сорбенту або ступінь його використання

5. Хемосорбція на відміну від фізичної сорбції:

- а) є більш виборчим процесом і дуже сильно залежить від походження сорбенту й сорбтива;
- б) перебігає з набагато більшою швидкістю та не залежить від температури;
- в) супроводжується значним тепловим ефектом;
- г) є незворотнім процесом;

8 ХАРАКТЕРИСТИКА ІОННОГО ОБМІНУ

Іонний обмін, або **іонообмінна сорбція** – процес обміну між іонами, що містяться в розчині, і іонами, присутніми на поверхні твердої фази – іоніту.

Іонний обмін є одним з основних способів пом'якшення, опріснення та знесолення вод, а також способом рекуперації розчинених іонних компонентів. Очищення виробничих стічних вод методом іонного обміну дає змогу витягувати й утилізувати цінні домішки (сполуки миш'яку, фосфору, а також хром, цинк, свинець, мідь, ртуть та інші метали), ПАР і радіоактивні речовини, очищувати стічну воду до гранично допустимих концентрацій із подальшим її використанням у технологічних процесах або в системах оборотного водопостачання.

8.1 Основні поняття та сутність іонного обміну

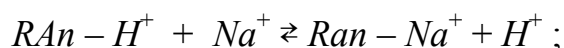
Іонний обмін – це процес, під час якого деякі речовини поглинають із розчину електроліту катіони або аніони й виділяють у розчин еквівалентну кількість інших іонів із зарядом того самого знаку. Явище іонного обміну було відкрито ще у середині XVIII століття під час вивчення процесів, що відбуваються у ґрунтах. Носіями іонообмінних властивостей виявилися глинисті фракції, що складаються з алюмосилікатів [22].

За знаком заряду іонів іоніту (іонообмінника), які обмінюються на іони з розчину, іоніти розділяють на *катіоніти* (*катіонообмінники*) і *аніоніти* (*аніонообмінники*). Катіоніти обмінюються з розчином катіонами, а аніоніти – аніонами. Існують також *амфотерні іоніти*, здатні обмінюватися і катіонами, і аніонами. Такі іоніти називаються *амфолітами*.

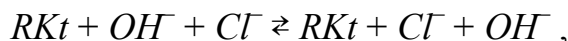
Іоніт складається з *каркасу* (*матриці*), який володіє позитивним або негативним зарядом, що компенсується зарядом іонів протилежного знаку, тому загалом іоніт електронейтральний. Іони іонообмінника, які компенсують заряд каркаса та здатні до обміну, носять назву *протиіони*. Здатність іоніту до обміну протиіонів на іони з розчину обумовлена тим, що протиіони володіють певною рухливістю у межах каркасу.

У порах іоніту містяться не тільки протиіони, але й розчинник і розчинені речовини. Тому поряд з обміном в іоніті відбуваються і такі процеси, як набрякання, що пов'язане з поглинанням розчинника, і адсорбція розчинених речовин. Процеси іонного обміну на іонітах можна проілюструвати такими реакціями:

катіонний обмін:



аніонний обмін:



де R – каркас іоніту, який містить іоногенну групу Ap^- або Kt^+ , яка обумовлює заряд каркасу; H^+ і OH^- – протиіони.

У зв'язку з тим, що властивості іоніту залежать від сутності походження його протиіона, при характеристиці іоніту вказують, який іон є протиіоном. Якщо, наприклад, протиіонами будь-якого катіоніту є іони H^+ , то говорять, що цей катіоніт буде знаходитись у гідрогенній формі (H -формі). Аніоніт, для якого протиіоном є, наприклад, хлорид-іон, буде знаходитись у хлоридній формі (Cl -формі) [23–24].

Іонообмінні сорбенти повинні відповідати таким вимогам:

- 1) володіти високою поглинальною здатністю;
- 2) володіти вибірковою сорбцією відповідно речовин суміші, що розділяється;
- 3) бути однорідними, мати достатній ступінь дисперсності для забезпечення необхідної швидкості сорбції та рівномірного проходження розчину через колонку з необхідною швидкістю;
- 4) мати обмежене набрякання, не розчиняються у розчині, володіти механічною міцністю;
- 5) виробництво сорбентів має бути економічно доцільним.

8.2 Типи іонітів

Властивостями іонітів володіє велика кількість різноманітних природних і синтетичних речовин. Найважливішими з них є синтетичні смоли, вугілля та деякі мінеральні речовини. Окремі їхні види володіють різноманітними властивостями, що обумовлює широкі можливості застосування іонітів у найрізноманітніших галузях практики.

8.2.1 Мінеральні іоніти

Природні мінеральні іоніти є, зазвичай, кристалічними алюмосилікатами. У вузлах кристалічної ґратки алюмосилікатів іони Силіцію частково ізоморфно заміщені на іони Алюмінію, що призводить до негативного заряду матриці, який компенсується позитивно зарядженими іонами Натрію, Калію, Кальцію, Магнію та іноді Барію та Літію.

Найважливішими представниками цієї групи іонітів є цеоліти, загальна формула яких $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (n – ступінь окиснення атома лужного чи лужно-земельного металу M). До них належать мінерали:



шабазит $(Ca, Na_2)[Si_2AlO_6]_2 \cdot 6H_2O$;
гармотом $(K_2, Ba)[Al_2Si_5O_{14}] \cdot 5H_2O$;
гейландит $Ca[Si_3AlO_8]_2 \cdot 5H_2O$;
натроліт $Na_2[Si_3Al_2O_{10}] \cdot 2H_2O$.

Цеоліти володіють правильною просторовою сітчастою структурою з великими відстанями між вузлами решітки (розмір пор приблизно 3–7 Å). Унаслідок цього цеоліти порівняно слабо набрякають та рухливість протиіонів в їх порах дуже мала. Роль протиіонів виконують катіони лужних і лужноземельних металів, які не зв'язані будь-якими певними місцями в решітці та здатні до обміну на катіони із розчину.

Деякі алюмосилікати (монтморилоніт $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_2] \cdot nH_2O$, бейделіт $Al_2[(OH)_2AlSi_3O_9OH] \cdot 4H_2O$) мають рихлу пошарову структуру. Вони утворюють дрібнодисперсну частину ґрунту – глини. Їхні протиіони знаходяться в міжплощинних просторах. Ці алюмосилікати також володіють катіонообмінними властивостями. Алюмосилікати поведуться і як аніоніти, обмінюючись іонами OH^- на іони Cl^- , SO_4^{2-} та PO_4^{3-} . Такими мінеральними аніонітами, що використовуються в техніці, є апатит $[Ca_5(PO_4)_3]F$ і гідроксиapatит $[Ca_5(PO_4)_3]OH$. Недоліком природних неорганічних іонітів є погана відтворюваність їхніх властивостей і низька хімічна стійкість. Усі неорганічні катіоніти, зокрема й синтетичні, розкладаються кислотами та лугами, тому їх застосовують лише в нейтральних розчинах [22–25].

8.2.2 Іоніти на основі вугілля

Деякі сорти кам'яного вугілля, м'яке та тверде буре вугілля володіють властивостями слабокислих іонітів і можуть застосовуватися навіть без спеціальної обробки. Тут функціональними групами є, насамперед, рухомі карбоксильні групи гумінових складових. Гелеподібне буре вугілля, жирне кам'яне й блискуче буре вугілля, після обробки їх розчинами натрій гідроксиду та хлоридної кислоти, володіють гарними катіонообмінними властивостями, які також мають рухомі карбоксильні групи.

Сульфування бурого, кам'яного вугілля й антрацитів концентрованою сірчаною кислотою дає змогу вводити у вугілля рухомі сульфогрупи, а також карбоксильні групи, які отримуються внаслідок окиснення. Сульфування сприяє проходженню реакцій поліконденсації та перетворює вугілля в гель. Завдяки цьому іоніти на основі сульфованого вугілля наближуються за своїми властивостями до синтетичних органічних іонітів. Але, порівняно з останніми, сульфоване вугілля володіє менш визначеними властивостями, неоднорідним

складом, а також меншою хімічною стійкістю, особливо до дії лугів. Сульфоване вугілля широко використовують для очищення води.

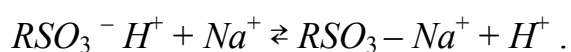
Обмінні реакції з використанням сульфованого вугілля (СВ) можна виразити такими рівняннями:



Динамічна обмінна ємність сульфованого вугілля дорівнює 0,750–0,960 ммоль екв./г.

8.2.3 Іоніти на основі синтетичних смол

Найбільше практичне значення мають синтетичні органічні іоніти. Їх отримують шляхом полімеризації або поліконденсації мономерів. Найзручнішими в роботі виявились іоніти, що отримані на основі співполімеризації стиролу та дивінілбензену. Зазвичай вміст дивінілбензену, що виконує функцію зшивального агента, складає 8–10 %. Такі смоли меншою мірою змінюють свій об'єм під час набрякання. Масову частку дивінілбензену в полімеризаційній суміші часто застосовують для визначення відсотка поперечних зв'язків у смолі. Наприклад, сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 має 8 % дивінілбензену. Варіюючи ступінь поперечного зшивання у полімерної смоли, можна отримувати іонообмінники з різною селективністю. Додаткове зшивання збільшує механічну міцність, але при цьому зменшує здатність до набрякання. У процесі синтезу або шляхом обробки отриманого полімеру їм надають іонообмінні властивості. Наприклад, шляхом сульфонування співполімеру стиролу й дивінілбензену отримують катіонообмінну смолу, що містить здатні до іонного обміну кислотні сульфогрупи $SO_3^- H^+$. Ця група хімічно зв'язана з молекулою смоли, однак висока рухливість протиіона H^+ дає змогу заміщувати його на інші катіони, наприклад:



Синтетичні іонообмінні смоли є типовими гелями. Їхній каркас, так звана матриця, складається з неправильної високополімерної просторової сітки вуглеводневих ланцюгів. У матриці закріплені групи, які несуть заряд, так звані фіксовані іони. У синтетичних смол катіонітів це кислотні групи – SO_3^- , $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-AsO_3^{2-}$. Негативні заряди каркасу компенсуються позитивними зарядами протиіонів H^+ , Na^+ тощо, тому в цілому, катіоніт залишається нейтральним. Протиіони, на відміну від функціональних груп каркасу, володіють рухливістю й можуть переходити у розчин в обмін на еквівалентну кількість іонів із розчину.

Фіксуєчими функціональними групами каркасу аніонітів є групи $-NH^{3+}$, $=NH^{2+}$, $\equiv NH^+$, $\equiv N^+$, $\equiv S^+$. Позитивні заряди каркасу аніоніту компенсуються негативними зарядами протионів OH^- або Cl^- . Найрозповсюдженіші аніоніти з групою четвертинної амонійної основи: $2R-N^+(CH_3)_3Cl^- + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [R-N^+(CH_3)_3]_2 SO_4^{2-} + 2Cl^-$. У цьому випадку для двозарядного сульфат-іона необхідні два активні іонообмінні центри. Іоніти, що містять однакові іоногенні групи, називають монофункціональними (*KУ-2*, *АВ-17* тощо), а ті, що мають одночасно декілька різних груп, наприклад групи $-OH$ та $-SO_3H$, – поліфункціональними (*KУ-1*, *ЕДЕ-10П*).

Матриця іоніту гідрофобна. Уведення фіксуєчих іонів означає введення в гідрофобну матрицю гідрофільних груп, унаслідок чого матриця набуває здатності до набрякання, а смола перетворюється в поліелектроліт. Щоб її розчинити, потрібно розірвати міцні $C-C$ зв'язки. Тому іоніти нерозчинні в усіх розчинах, які не руйнують сам іоніт. Отже, синтетичні іонообмінні смоли є гелями поліелектролітів, здатних до набрякання. Але їх набрякання обмежене завдяки наявності в полімерній молекулі поперечних зв'язків. На відміну від каркасу цеолітів, каркас синтетичної смоли не володіє періодичною структурою. Унаслідок цього розміри пор синтетичних іонітів неоднакові й бути іонними ситами вони не можуть. Іонний обмін, зазвичай, проводять у динамічних умовах шляхом пропускання розчину, який містить іони, що обмінюються, через колонку з іонітом. Іонний обмін можна також провести в статичних умовах, коли наважку іоніту вносять у розчин, який містить іони, що обмінюються, і витримують при струшуванні до повного обміну.

Іоніти на основі синтетичних смол, а також інші іоніти класифікують за здатністю обміну їхніх гідроген-іонів (для катіонітів у *H*-формі) і гідроксид-іонів (для аніонітів в *OH*-формі) на інші іони з розчину при різноманітних значеннях *pH*. Ця класифікація іонітів запропонована Б. П. Нікольським. Згідно з цією класифікацією розрізняють чотири типи іонітів, як для катіонітів, так і для аніонітів [25].

I тип – іоніти, які виявляють властивості сильних кислот або сильних основ. Катіоніти цього типу характеризуються легкістю витіснення з них гідроген-іонів іншими катіонами розчину й залежністю обмінної ємності від *pH* у дуже вузькій області. Обмінна ємність такого типу катіонітів швидко зростає з ростом *pH* розчину та вже при малих значеннях *pH*, досягаючи граничної величини, залишається постійною при подальшому збільшенні значень *pH*. Функціональними групами в катіонітах I типу є сульфогрупи $-SO_3H$, які введені в ароматичне кільце полімеру (рис. 8.1). Сульфогрупи, подібно до сульфатної кислоти, легко дисоціюють на $-SO_3^-$ -іон, який залишається в

каркасі, і гідроген-іон, який є протиіоном. Сульфокатіоніти характеризуються великою швидкістю встановлення іонообмінної рівноваги. Катіоніти I типу називають сильнокислотними або універсальними. До катіонітів I типу належать синтетичні смоли КУ-2, КУ-3, КУ-4, СДВ-2, СДВ-3 і АР. Сильнокислотні катіонообмінні смоли можна застосовувати в діапазоні рН від 1 до 14 [22–25].

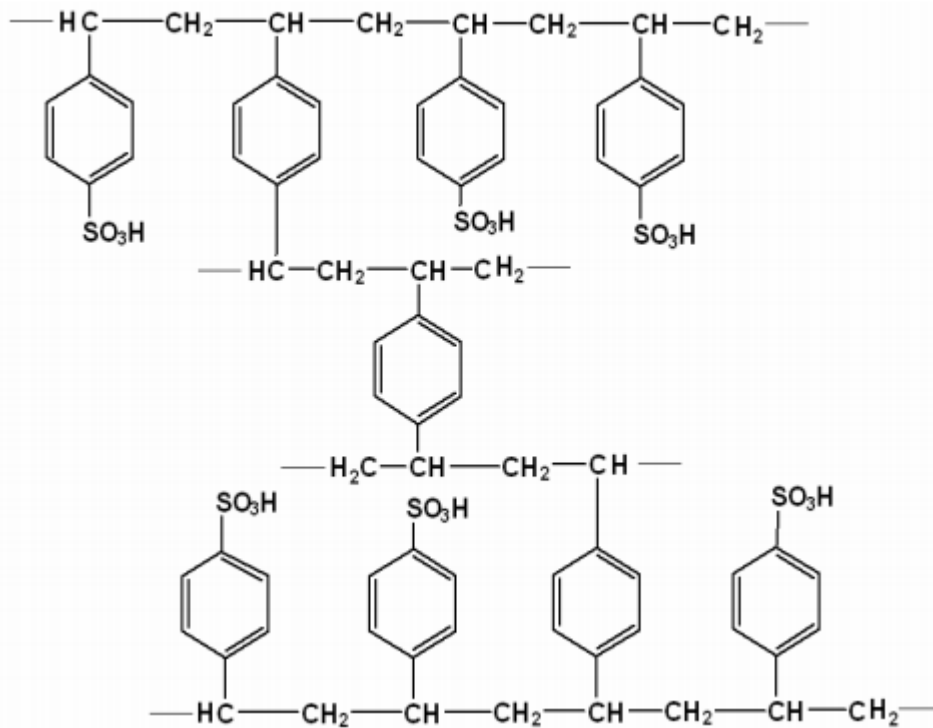
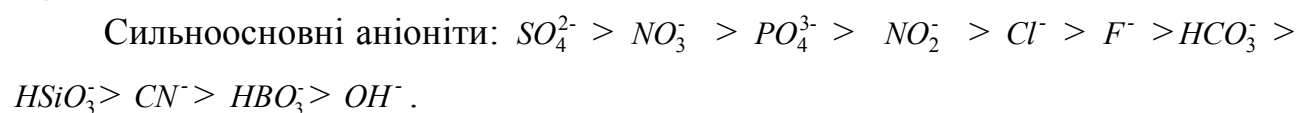
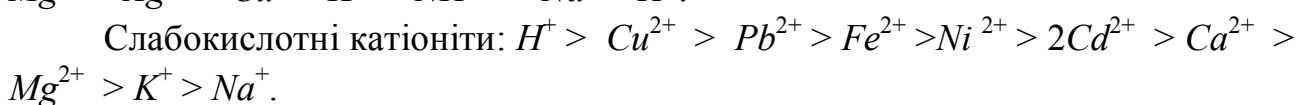
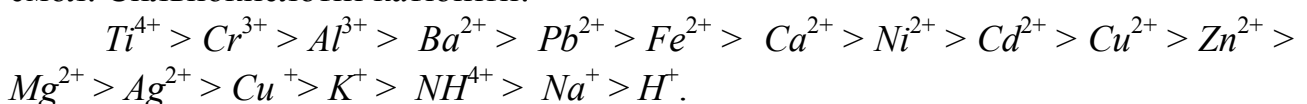


Рисунок 8.1 – Структура катіоніту КУ-2-8

Для сильнокислотних катіонітів більшу спорідненість до катіонообмінника має катіон із більшим зарядом.

Селективністю називають здатність вибірково сорбувати з розчинів деякі іони або групи іонів [22]. Селективність іонітів визначається типом іоногенних груп, кількістю зшивок, розміром пор іоніту та складом розчину, що перебуває в контакті з іонітом. Відповідно до теоретичних уявлень і ґрунтуючись на емпіричних даних отримано ряди селективності для різних типів іонообмінних смол: Сильнокислотні катіоніти:



Чим правіше розташований іон у такому ряді, тим вища спорідненість його до катіонообмінника.

До аніонітів I типу належать синтетичні смоли *AB-16*, *AB-17* (рис. 8.2). З наведеної формули фрагменту будови аніоніту *AB-17* видно, що іоногенними групами в ньому є четвертинна амонійна основа. Для аніонітів цього типу також є ряди селективності поглинання аніонів, наприклад [22, 24]:

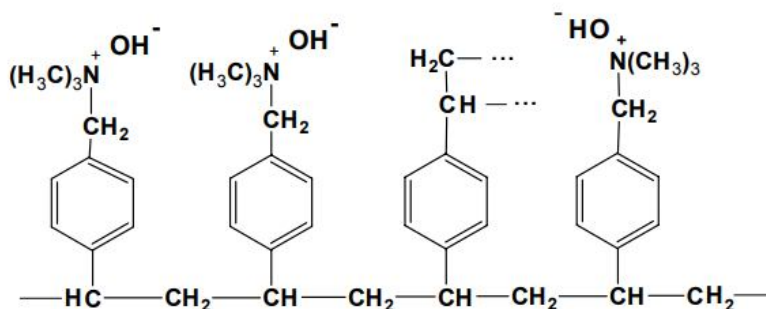
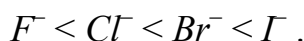


Рисунок 8.2 – Структура аніоніту *AB-17*

II тип – іоніти, які проявляють властивості слабких кислот або основ. Катіонітам цього типу властиво, що при малих значеннях *pH* розчину більшість катіонів не витискує з них гідроген-іони, оскільки дисоціація слабкокислотних груп пригнічується в сильнокислих розчинах. Під час зростання *pH* розчину обмінна ємність катіонітів цього типу різко збільшується й досягає найбільшого значення. Величина *pH* розчину, при якій починає різко збільшуватися обмінна ємність катіоніту, залежить від концентрації катіона в розчині та походження іоніту. Фіксуєчими групами катіонітів **II типу** є групи, властиві слабким кислотам: $-COOH$ карбоксигрупа, $-SiO_3H$ силікатна група, $-OH$ фенольна група та інші. Слабкокислотні катіоніти називають ще буферними катіонітами (*КБ*), їх можна застосовувати в діапазоні *pH* від 5 до 14. До катіонітів II типу належать силікагель, скло *ЕС-1*, яке застосовується для виготовлення скляних електродів, а також синтетичні смоли *КБ-4*, *КБ-4П2*, *СГ-1*. Слабкоосновні аніонообмінники можна застосовувати в діапазоні *pH* від 0 до 9.

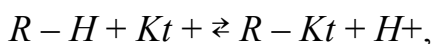
III тип – іоніти змішаного типу, які проявляють властивості суміші сильної та слабкої кислот або, відповідно, основ. Іоніти цього типу володіють двома граничними значеннями обмінної ємності залежно від *pH* або *pOH* розчину. Для катіонітів перша величина граничної обмінної ємності пов'язана з присутністю в їхньому складі сильнокислотних груп, а інша обумовлена наявністю слабкокислотного фіксуєчого іону. Як приклад катіонітів, що

належать до III типу, можна привести синтетичні смоли *KУ-1*, *KУ-6*, *КБУ-1*, *СНФ*, *КФ-1*, *КФУ*, *СМ-12*, а також сульфовугілля.

IV тип – іоніти, обмінна ємність яких з ростом *pH* або *pOH* безперервно збільшується. Іоніти, які належать до цього типу, поводяться подібно суміші багатьох кислот або основ різноманітної сили. Для іонітів цього типу іноді неможливо знайти граничне значення обмінної ємності. Типовим прикладом іонітів IV типу можуть бути ґрунт, глини, глауконіт.

8.3 Іонообмінна рівновага

Якщо іоніт, який містить протиіони тільки одного виду, наприклад H^+ , помістити в розчин, у якому знаходяться іони іншого виду (Kt^+), то іони H^+ будуть залишати іоніт і переходити в розчин, а іони Kt^+ будуть у строго еквівалентній кількості переходити в іоніт. При досягненні рівноваги іоніт і розчин будуть містити іони H^+ і Kt^+ у певному кількісному співвідношенні. Застосовуючи закон дії мас, встановлену рівновагу можна описати кількісно константою рівноваги, яка називається константою рівноваги іонного обміну. Наприклад, для реакції катіонного обміну [12, 25]:



отримаємо:

$$K_{обм} = \frac{[Kt^+] \cdot [H^+]}{[H^+] \cdot [Kt^+]}, \quad (8.1)$$

де $[Kt^+]^+$, $[H^+]^+$ – рівноважні концентрації іонів у фазі іонообмінника, $[H^+]$,

$[Kt^+]$ – рівноважні концентрації іонів у розчині.

За константою рівноваги можна визначити ступінь сорбованості іонів. Якщо $K_{обм} = 1$, сорбційна здатність іона, що витісняється, та іона, що витісняє, однакова; якщо $K_{обм} > 1$, сорбційна здатність іона, що витісняє, більша; якщо $K_{обм} < 1$, сорбційна здатність іона, що витісняється, вища. Таких констант відомо дуже багато. Чим більша різниця між константами рівноваги іонного обміну, тим ефективніше розділення катіонів, тому процес іонного обміну може бути застосований для розділення сумішей катіонів, тобто для іонообмінної хроматографії.

Можливість і ефективність розділення катіонів (аніонів) визначають також за допомогою коефіцієнтів селективності, які є відношенням констант рівноваги іонного обміну двох іонів *A* і *B*, що розділяють:

$$K_{A/B} = \frac{K_A}{K_B}. \quad (8.2)$$

Наприклад, коефіцієнт селективності при розділенні катіонів Co^{2+} і Ni^{2+} на катіоніті КУ-2 $K_{Co^{2+}/Ni^{2+}} = 0,49$. Отже, здатність іонообмінника відбирати іони Co^{2+} приблизно у два рази менше, ніж іони Ni^{2+} , які присутні в одному й тому самому розчині. Якщо іони розчину, що обмінюються з катіонообмінником, мають різні за величиною заряди, то необхідно враховувати стехіометричні коефіцієнти.

Ключові особливості іонообмінних процесів:

1. Стехіометричність. Обмін протиіонів на іони того самого заряду, що знаходяться в розчині, відбувається строго відповідно до принципу еквівалентності.

2. Оборотноість. Іонообмінні реакції відбуваються до стану рівноваги, після досягнення якого іонна форма іонообмінної смоли може бути відрегенована, тобто переведена у вихідну.

3. Багатостадійність. Стадії іонного обміну такі:

- перенесення іонів розчину до поверхні гранули іоніту;
- дифузія іонів усередині гранули;
- здійснення реакції іонного обміну;
- дифузія протиіону, якій витісняється з гранули, зсередини до поверхні гранули;
- перенесення протиіону від поверхні гранули іоніту в об'єм розчину.

Загальна швидкість усього іонообмінного процесу визначається найповільнішою з послідовних стадій, зазвичай – дифузією іонів усередині зерна.

Розрізняють:

1. Взаємодифузію іонів A і B усередині зерна іоніту – внутрішньо дифузійну або гелеву кінетику.

2. Взаємодифузію іонів A і B у дифузійному шарі, прилеглому до зерна – зовнішньо дифузійну або плівкову кінетику.

Схильність до гелевої кінетики мають системи з вищою концентрацією фіксованих іонів, із меншим ступенем зшивання, з меншим розміром зерен, із меншою концентрацією розчину та зі слабким перемішуванням розчину.

У разі гелевої кінетики швидкість іонного обміну може бути збільшена, якщо зменшити розміри зерен і підвищити температуру, взяти іоніт з меншим ступенем зшивання або збільшеним набряканням.

У разі плівкової кінетики швидкість обміну збільшиться зі збільшенням концентрації розчину, швидкості перемішування, а також у випадку зв'язування протиіону, який переходить у розчин, наприклад, унаслідок утворення комплексу або асоціації.

8.4 Фізико-механічні й фізико-хімічні властивості іонітів

Іоніти характеризуються низкою *фізико-хімічних* та *фізико-механічних* властивостей. До *фізико-хімічних* властивостей належать: *обмінна ємність*, *здатність іоніту до регенерації*, *швидкість іонного обміну*, *хімічна стабільність*.

Хімічна стабільність – це стійкість іоніту до зміни *pH* розчину й до дії окисників.

До фізико-механічних властивостей іонітів належать: *вологість у повітряно-сухому стані*, *пористість*, фракційний склад у набряклому стані, *механічна міцність* і термічна стійкість, *насипна маса*, *істинна густина* у гідратованому й негідратованому стані, *питомий об'єм*, *набрякання*.

Термічну стійкість частинок іонообмінника можна оцінити шляхом висушування іонообмінника при підвищених температурах. Після висушування не повинна змінюватися форма частинок іонообмінника та його іонообмінні властивості. Властивості синтетичних іонітів (*ступінь набрякання*, *рухомість протиіонів*, *електропровідність*) переважно визначаються кількістю і типом фіксуємих іонів, а також будовою матриці, особливо кількістю поперечних зв'язків у ній (ступенем зшивання). Залежно від величини константи дисоціації функціональних груп катіоніти поділяють на сильнокислотні та слабокислотні, аніоніти – на сильноосновні й слабоосновні (рис. 8.3).

Гранулометричний склад – відносний вміст гранул різних розмірів. Серед іонітів розрізняють полідисперсні (рис. 8.4, а) і монодисперсні (рис. 8.4, б) смоли. Застосування монодисперсних смол дає змогу одержувати воду найвищої якості за найменших експлуатаційних витрат, оскільки такі іоніти мають найкращу кінетику, високу механічну міцність, краще регенеруються [22–23].

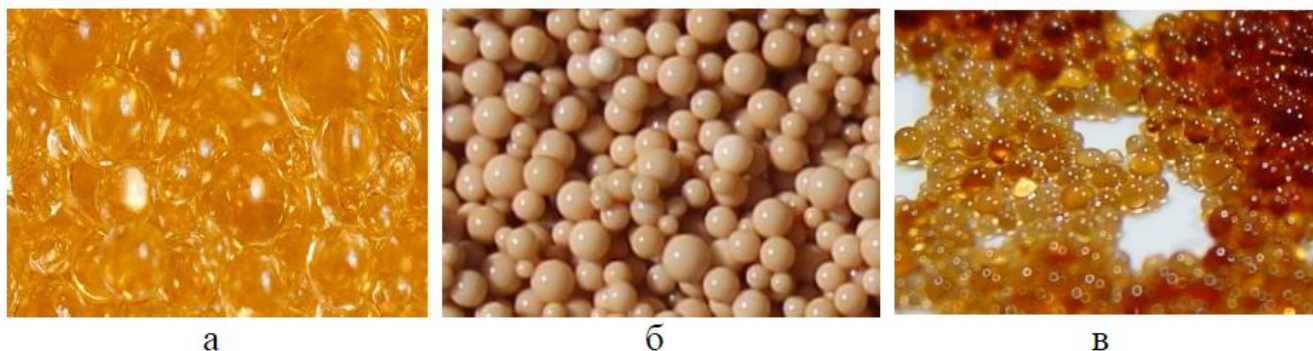


Рисунок 8.3 – Види іонітів

а – гелевий (непористий) іоніт; б – макропористий іоніт;
в – сильнокислотний катіоніт КУ-2-8

З технологічного та економічного погляду оптимальний гранулометричний склад іонітів:

- 0,3...1,3 мм – гранули полімеризаційних іонітів із середнім розміром 0,5 ... 0,6 мм;
- 0,4...2,0 мм – гранули поліконденсаційних іонітів із середнім розміром 0,7 ... 0,8 мм.

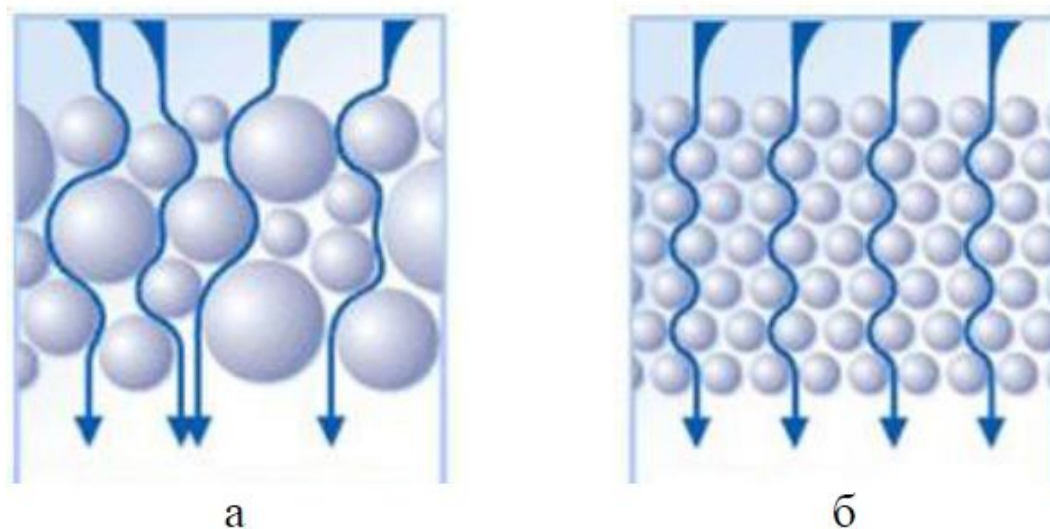


Рисунок 8.4 – Полідисперсний та монодисперсний іоніти:

а – полідисперсний іоніт; б – монодисперсний іоніт

Насипну масу (густину) іоніту (d_s) виражають у г/см³ і розраховують за формулою:

$$d_s = \frac{m}{V},$$

де m – наважка іоніту, г;

V – об'єм іоніту, см³.

Основною характеристикою якості іонообмінника є його *обмінна ємність*, тобто активність, яка визначається кількістю функціональних груп каркасу іоніту та ступенем їх іонізації. Розрізняють декілька видів обмінної ємності: *теоретичну питому ємність* іонообмінника, *об'ємну ємність* іонообмінника, *практичну питому ємність* іонообмінника, *ємність шару іонообмінника до проскоку*.

Теоретична питома ємність іонообмінника, Q_o – це кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 г сухого іонообмінника. Якщо немає інших вказівок, необхідно зазначати ємність із розрахунку на 1 г катіонообмінника в *H*-формі й аніонообмінника в *Cl*- або *OH*-формі.

Теоретична питома ємність даного іонообмінника є постійною величиною та визначається тільки кількістю фіксованих іонів, тобто іонів, які визначають заряд каркасу, і не залежить від стану іоніту, від природи протиіону й від pH розчину.

Об'ємна ємність іонообмінника Q_v – це кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 см^3 набряклого іонообмінника (потрібно вказувати форму іонообмінника та середовище).

Практична питома ємність іонообмінника, Q_a – загальна кількість ммоль еквівалента іонів, яку поглинув 1 г сухого іонообмінника за певних умов. Ця ємність залежить від низки факторів, зокрема від pH розчину, і не є постійною величиною, тому при визначенні практичної питомої ємності іонообмінника необхідно вказувати умови, за яких вона визначена. Величина практичної питомої обмінної ємності синтетичних іонообмінних смол складає звичайно 2–10 ммоль еkv. іона на 1 г смоли.

Для визначення практичної питомої обмінної ємності іонообмінних смол існують два методи – *статичний і динамічний*.

Практична обмінна ємність, яка знайдена у статичних умовах, коли наважку смоли вносять у розчин, що містить достатню концентрацію іонів, які насичують смолу, і витримують при струшуванні до повного насичення, називають статичною обмінною ємністю (*СОЄ*).

Практична обмінна ємність, яка отримана в *динамічних умовах* (при пропусканні розчину, який містить іони, що обмінюються, через колонку з іонітом), характеризується двома показниками: динамічною обмінною ємністю іонообмінника до проскоку (Q_B або *ДОО* – *робоча ємність іоніту*) та *повною динамічною обмінною ємністю (ПДОО)*. Практична обмінна ємність шару іонообмінника до проскоку – ємність шару іонообмінника, отримана експериментально шляхом пропускання розчину з деякою іонною або молекулярною формою через колонку з іонообмінником і вимірювання кількості цієї форми, яка була поглинута до моменту її виявлення в елюаті. Ємність до проскоку можна виражати в ммоль речовини еквівалента, або мг, що поглинув 1 г сухого іонообмінника або 1 см^3 об'єму шару.

8.5 Динаміка іонного обміну

Більшість методів, у яких використовують іонообмінні смоли у промисловому масштабі, пов'язані із застосуванням сорбційних колон, заповнених іонообмінним матеріалом. Ці процеси полягають у тому, що в колону подають розчин, наприклад, воду, з якої повинні бути видалені іони певного виду. Процес у колоні залежить від властивостей іоніту (стану

насичення, ємності, розмірів зерен, ступеня зшивання тощо), складу вихідного розчину, розмірів колони й від виробничих умов – швидкості протікання розчину та температури. Протікаючи через колону зверху вниз, розчин буде весь час стикатися з новими шарами невикористаної іонообмінної смоли. Згодом верхні шари іоніту віддадуть усі іони A і втратять працездатність – виснажаться (рис. 8.5, а). Унаслідок цього перехідна зона, в якій відбувається іонний обмін, звана фронтом сорбції, буде все далі й далі переміщатися вниз по колоні. З колони буде витікати розчин $AХ$ доти, доки перехідна зона не досягне нижнього кінця колони.

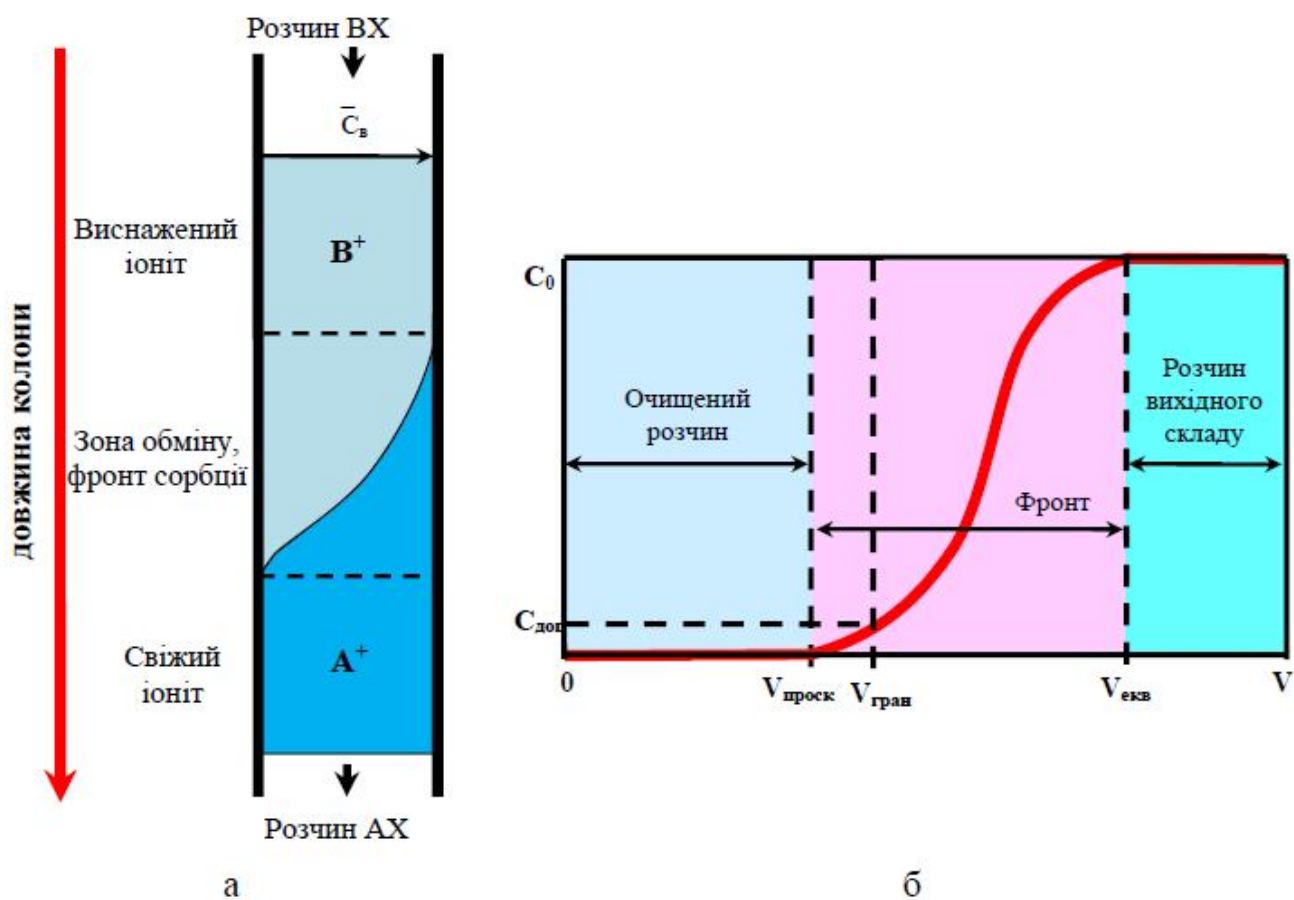


Рисунок 8.5 – Динаміка іонного обміну:

а – схема іонообмінного процесу в колоні; б – вихідна крива іонного обміну

Після цього настане проскакування іонів B й іоніт повинен бути відрегенований, тобто переведений у початкову форму. Якщо пропускання розчину продовжити, то іони B повністю витиснуть з розчину іони A . Унаслідок цього іоніт по всій довжині колони прийде в стан рівноваги з розчином $BХ$, який буде проходити через колону без зміни складу. Поглинаючу здатність іоніту до проскакування іонів B називають ємністю до проскакування, яка завжди менше його повної обмінної ємності. Наближення ємності до проскакування до повної обмінної ємності свідчить про максимально повне

використання іоніту й оцінюється за ступенем використання іоніту – відношенням ємності до проскакування до повної обмінної ємності. Ступінь використання іоніту залежить від розмірів колони та ширини перехідної зони, інакше кажучи, від гостроти фронту сорбції іонів B . На гостроту фронту найбільше впливає іонообмінна рівновага. Швидкість переміщення фронту переважно залежить від швидкості потоку й концентрації вихідного розчину. Однак усі заходи, що вживаються для уповільнення переміщення фронту за однакового поперечного перерізу колони, пов'язані з великими витратами часу [22, 24].

Іонообмінні процеси в динаміці прийнято наводити у вигляді вихідних кривих іонного обміну (рис. 8.5, б) – залежності концентрацій обмінюваного іону від часу або об'єму вихідного розчину, пропущеного через колону, – питомого об'єму.

До певного об'єму ($V_{\text{проск}}$ – об'єм проскакування) іони B у фільтраті відсутні – спостерігається повне заміщення іонів B на іони A . Починаючи з $V_{\text{проск}}$ концентрація іонів B у фільтраті починає рости, досягаючи свого допустимого значення – $C_{\text{доп}}$. Об'єм розчину, який може бути очищений до цього моменту, відповідає $V_{\text{гран}}$, а площа, обмежена знизу ділянкою вихідної кривої, а праворуч прямий $C = f(V_{\text{пред}})$, відповідає величині робочої динамічної обмінної ємності ($РДОЄ$). Якщо пропускання розчину через колону продовжити, то концентрація іонів B у розчині перевищить бажану й поступово зрівняється з C_0 за величини еквівалентного об'єму. Площа, обмежена знизу вихідної кривої, а праворуч $C = f(V_{\text{екв}})$ відповідає величині повної динамічної обмінної ємності ($ПДОЄ$), яка завжди менше повної обмінної ємності іоніту.

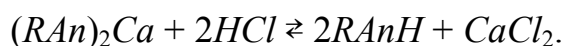
$ПДОЄ$ більша, ніж $РДОЄ$. $ПДОЄ$, яка виражається в ммоль еквівалента на 1 г сухої смоли, не залежить від природи іону, який насичує іонообмінні групи, розмірів колонки, а також від випадкових факторів. $ПДОЄ$ сухої сульфованої катіонообмінної смоли, що знаходиться в H^+ -формі, дорівнює приблизно 5 ммоль екв./г, а $ПДОЄ$ вологої смоли складає приблизно 1,8 ммоль екв./см³. $ПДОЄ$ сухої аніонообмінної смоли четвертинного амонійного типу, що знаходиться в Cl^- -формі, дорівнює 3,0–3,5 ммоль екв./г, а $ПДОЄ$ вологої смоли складає приблизно 1,2 ммоль екв./см³. Обмінна ємність, яка визначається в статичних умовах, може відрізнятись від величини обмінної ємності, яка отримана у динамічних умовах.

За величиною $РДОЄ$ можна визначити максимальний об'єм води, який може очистити фільтр і після досягнення якого необхідно буде провести регенерацію. Цю величину називають тривалістю фільтроциклу.

Важливою стадією роботи з іонообмінниками є регенерація їх після використання. Товарні іоніти досить часто є сумішами, в яких поряд з

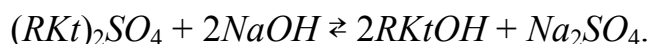
основною речовиною – високополімерною смолою – присутні різноманітні домішки, особливо іони феруму (III). Тому іоніти необхідно попередньо очищати. Крім того, іоніт повинен бути доведений до набрякання, оскільки тільки в набрякломому стані його можна завантажувати в колонку.

Регенерують катіоніт, пропускаючи крізь колонку 2 М розчин HCl або H_2SO_4 . Наприклад, якщо катіоніт раніше сорбував іони Кальцію, то регенерацію його можна зобразити за схемою:

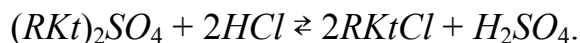


При регенерації відмивку катіоніту проводять від сорбованих раніше іонів, в нашому прикладі – від іонів Кальцію (проба з амоній оксалатом).

Регенерацію відробленого **аніоніту** проводять 1М розчином лугу або кислоти. Наприклад, якщо аніоніт раніше поглинав SO_4^{2-} -іони, то регенерацію його лугом можна представити схемою:



Регенерацію аніоніту кислотою можна представити схемою:



Промивання водою до pH 5 – 6 завершує регенерацію.

8.6 Основні іонообмінні процеси і технології

Усе різноманіття існуючих іонообмінних апаратів для зручності їх розгляду може бути розбите на окремі групи апаратів, близьких по конструкції, принципу дії та характеристиками. Запропоновано безліч різних варіантів класифікації іонообмінного обладнання [16, 22].

Згідно з представленою класифікацією іонообмінне обладнання підрозділяється на групи за двома основними ознаками: за режимом роботи й за гідродинамічним режимом. Відповідно до цих ознак апарати поділяються на такі групи: періодичної та безперервної дії; та з псевдозрідженим (зваженим) шаром іоніту.

Більшість іонообмінних процесів включають чотири основних стадії [22, 23]:

1. Робочий цикл.
2. Зворотне промивання, яке необхідне для розпушування шару іоніту й видалення механічних домішок, затриманих у шарі; після цього іоніту дають самочинно осісти;

3. Регенерація – процес переведення іоніту у вихідну форму шляхом пропускання через його шар регенераційних розчинів.

4. Пряме промивання для видалення з колони залишку регенераційних розчинів.

На сьогодні існують дві основні технології – прототечійна та протитечійна, що відрізняються напрямками руху води, яку очищають, і регенераційних розчинів. Зображення фільтрів для іонного обміну наведено на рисунку 8.6

Історично сталося так, що майже всі конструкції іонообмінних фільтрів – паралельнотечійні (прямотечійні), тобто вода, що обробляється, і регенеруючий розчин рухаються у фільтрі в одному напрямку – зверху вниз.

У процесі просування регенераційного розчину зверху вниз через шар іоніту концентраційний напір – різниця концентрацій між раніше затриманими іонами (наприклад, кальцієм і магнієм) й іонами регенераційного розчину, які витісняють їх (наприклад, натрію), – становиться все менш та менш. Наприкінці «слабкий» регенераційний розчин зустрічається з шаром іоніту, який містить деяку, хоч і невелику, кількість іонів, які потрібно витіснити із іоніту. Витіснення не відбувається. Унаслідок цього наступний потік очищеної води не досягає необхідної якості.

Ця особливість технології іонного обміну, а також властивості іонітів та регенераційних розчинів, визначають принципові недоліки іонообмінної технології очищення води: великі витрати реагентів, води для відмивання іоніту від залишків регенераційного розчину та велика кількість стічних вод, якість яких не відповідає вимогам нормативних документів.

Вихід із положення був знайдений технологами, які запропонували двоступеневе – для натрій-катіонування та тріступеневе – для демінералізації іонуванням – фільтрування.

У випадку сучасного та економічного протитечійного фільтрування (рис. 8.6) подача регенераційного розчину та води, що обробляється, відбувається у різних напрямках [22].

Переваги протитечійного фільтрування були відомі давно, але промислове застосування воно знайшло лише з появою спеціальних конструкцій фільтрів та розвинутого виробництва різноманітних вискоєфективних іонітів.

У процесі протитечійної технології іонування найкраще відрегенований катіоніт розташований у тому шарі, який знаходиться на виході з фільтра. Вода, що обробляється, проходить шари іоніту зі все більшою глибиною регенерації, тобто концентраційний напір зберігається по всьому шляху води.

Отже забезпечується висока якість зм'якшення й демінералізації, найповніше використовується робоча обмінна ємність іоніту, зменшується витрата реагентів, води на власні потреби та стічних вод.

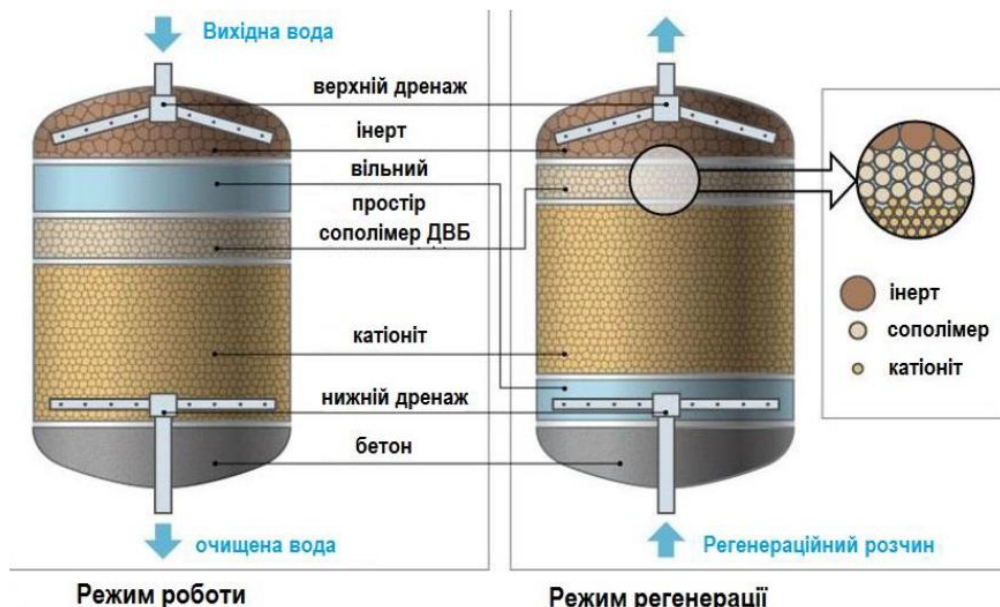


Рисунок 8.6 – Схема протитечійної технології регенерації

У наш час відомо декілька конструкцій протитечійного фільтрування, які принципово розрізняються за напрямками потоків: потік води – знизу вгору, регенерація – зверху вниз; потік води – зверху вниз, регенерація – знизу вгору.

Конструкції іонообмінних апаратів безперервної та напівбезперервної дії. Класичні прямоточні установки іонного обміну, які широко застосовуються для пом'якшення та знесолення води з нерухомим шаром смоли, мають певні принципові недоліки. Працюють вони періодично, оскільки в процесі насичення смоли установку відключають для регенерації. При прямоточною регенерації реагенти використовуються недостатньо повно, тому витрати їх більше. Унаслідок неповного використання реагентів іонообмінне завантаження регенерується тільки частково, що призводить до підвищеного «проскоку» іонів і в такий спосіб до погіршення ступеня очищення води [16].

Використання апаратів, у яких іоніт, у процесі його насичення вилучаються з води іонами, видаляється з робочої зони в зону регенерації та в еквівалентній кількості замінюється раніше відрегенованою смолою, дає змогу усунути простої іонообмінних фільтрів і, отже, скоротити загальну кількість фільтрів і кількість смоли, укладеної в апаратах іонообмінної установки.

В установках безперервної дії іоніт застосовується в щільному, слабо розширеному або псевдорозрідженому шарі. У першому випадку довжина зони масоперенесення найменша і, відповідно, загальна висота шару іоніту (що не перевищує 3–5 м) порівняно невелика. У псевдорозрідженому шарі довжина зони масоперенесення в 8–10 разів перевищує довжину зони масоперенесення в щільному шарі і, відповідно, загальна висота псевдорозрідженим шаром іоніту в апараті повинна бути більше в кілька разів, ніж в апаратах із щільним шаром смоли.

Установки безперервного й напівбезперервного іонного обміну характеризуються тим, що в них кожна технологічна операція проводиться в окремому апараті або виділеній секції апарату, а іоніт безперервно пересувається через ці секції, причому його витрата на всіх апаратах однаковий (рис. 8.7) [16]. Кількість апаратів залежить від кількості технологічних операцій, необхідної глибини вилучення й ефективності апаратів на цих операціях.

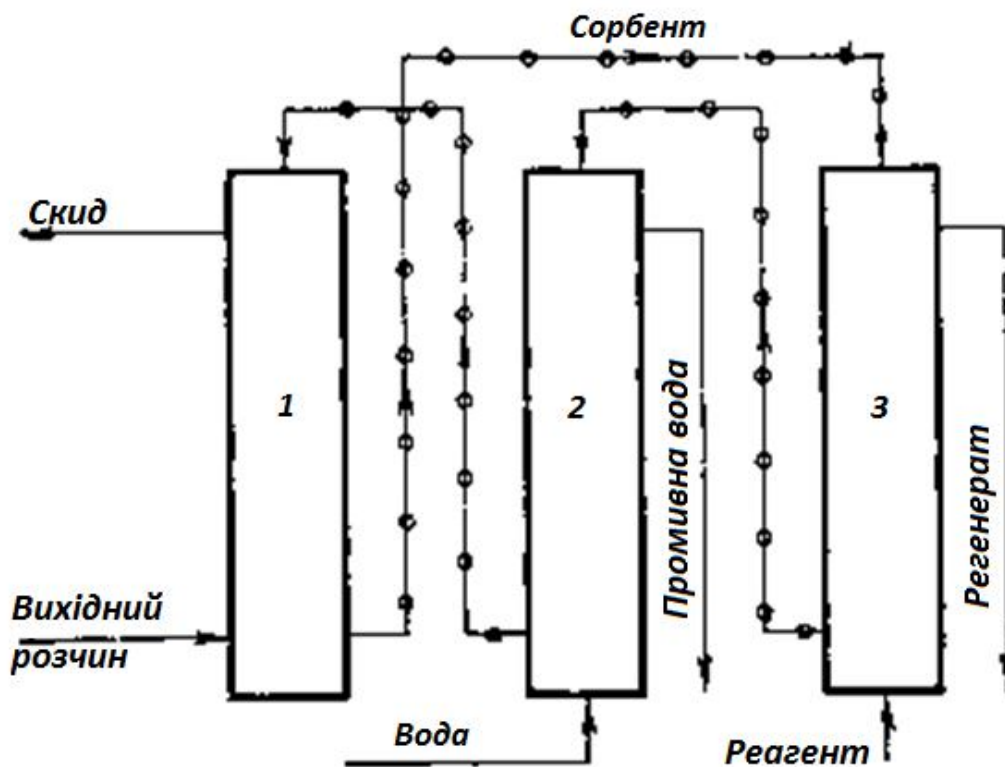


Рисунок 8.7 – Схема установки безперервного іонного обміну:
1 – сорбційний апарат; 2 – промивний апарат; 3 – регенераційні апарат

В апаратах безперервної дії обидві фази подаються та рухаються всередині них безперервно. В апаратах напівбезперервної дії пересування іоніту відбувається періодично: при зупинках або реверсуванні руху розчину.

До складу установок **безперервного іонного обміну** входить допоміжне обладнання для вимірювання витрат використовуваних розчинів або пульпи,

для дозування й транспортування іоніту, поділу смоли та транспортування розчину. Перевагою таких установок, порівняно з періодичними, є те, що вони дають змогу отримати насичений регенераційні розчини, скоротити витрати реагентів і смоли, промивних вод, виробничі площі тощо.

Розміри апаратів безперервної дії вибирають такими, щоб весь іоніт брав участь у процесі. Цим вони вигідно відрізняються від періодичних апаратів, у яких в кожен момент часу є шар свіжої (1), працюючої (2) і насиченої (3) смоли, до того ж товщина шарів (1) і (3) значно більше, ніж товщина шару (2). Унаслідок цього завантаження смол в установки безперервної дії в 2–15 разів менше, ніж у періодичні. Оскільки кожен процес проводиться тільки в «своєму» апараті, то його тип, конструкція й розміри можуть бути обрані оптимальними.

Зазвичай апарати безперервної дії працюють з протитечею фаз у самому апараті або в їхньому каскаді, що складається з апаратів змішування або прямоточних.

Протиточний рух фаз (смоли й розчину) в апараті забезпечує підвищення концентраційного напору, що дає змогу значно (в 2–5 разів) скоротити необхідний час контакту фаз і додатково зменшити кількість смоли в апараті, а також реалізувати в одному апараті необхідну кількість теоретичних ступенів контакту і, отже, глибину очищення. Протитечія і безперервний рух фаз дозволяють стабілізувати концентрації обробленого розчину й регенерату, краще використовувати ємність іоніту, а також кислоту (луг) для регенерації. Унаслідок цього досягається скорочення обсягу відходів, капітальних і експлуатаційних витрат [16, 23, 24].

Апарати безперервної дії з примусовим рухом іоніту. Для збільшення питомої продуктивності на шар смоли докладають зверху додаткове зусилля, яке перешкоджає його псевдозрідженню. Це зусилля створюється за допомогою напірного стовпа іоніту (рис. 8.8, б), циркуляцією розчину, що обробляється («гідротараном») (рис. 8.8, в), механічними пристроями [16].

Відомі конструкції апаратів із примусовим безперервним рухом іоніту вгору, назустріч потоку розчину [16, 22]. Такий рух створюється за допомогою похилих спіралей або порожнистих шнеків типу гвинта Архімеда. Іоніт (сорбент) знаходиться в нижніх частинах витків спіралі. Його рух відбувається внаслідок обертання корпусу апарату, при якому порції іоніту перевалюються всередині витків спіралі і, постійно перемішуючись із розчином, повільно піднімаються вгору, назустріч стікає по виткам спіралі розчин. Однак такі апарати важкі у виготовленні, вимагають складного механічного приводу, займають велику площу, а їхній внутрішній об'єм використовується неефективно.

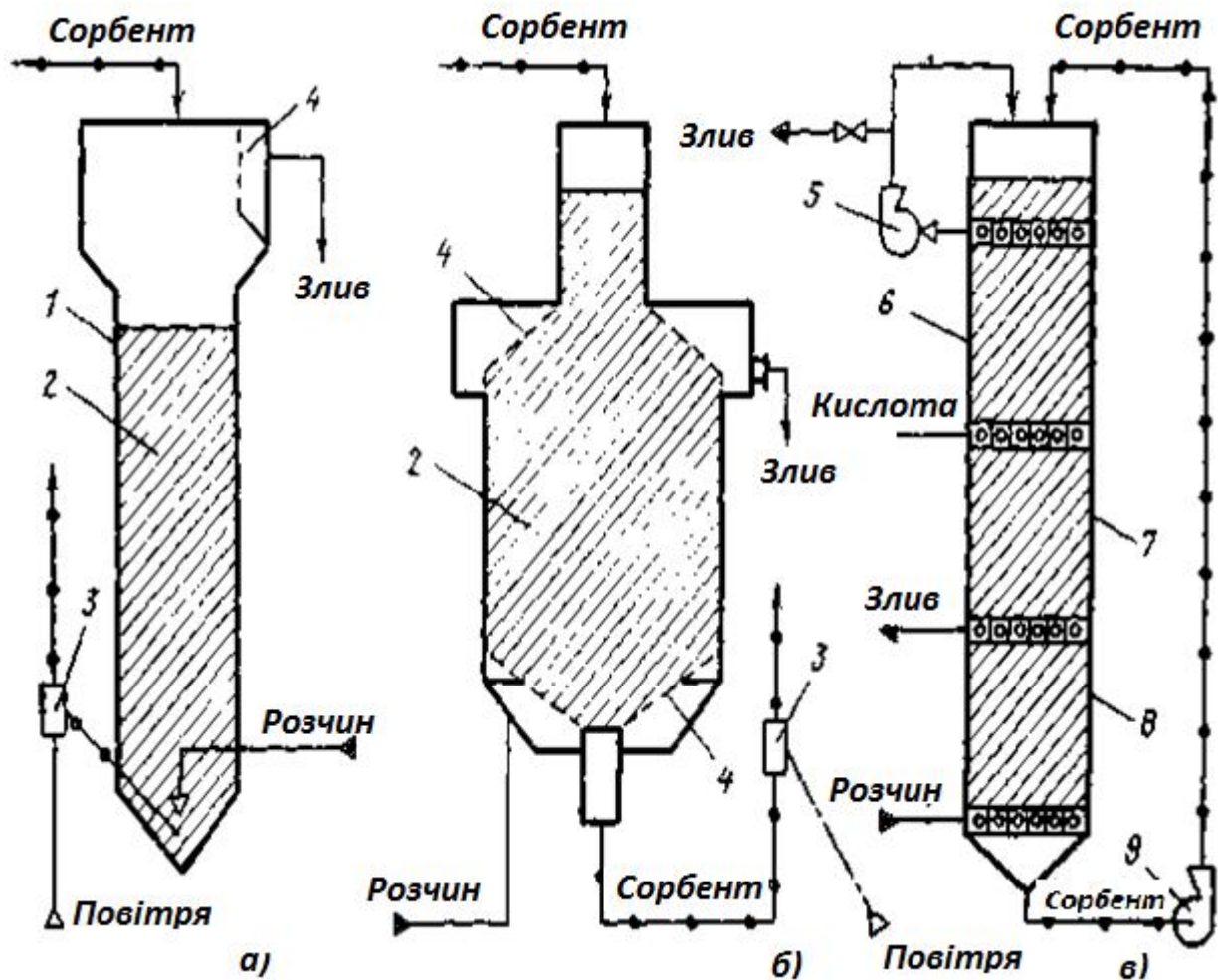


Рисунок 8.8 – Апарати з шаром іоніту безперервної дії:

а – із гравітаційним пересуванням іоніту;

б – із напірним стовпом іоніту; в – із гідротараном

1 – корпус; 2 – шар іоніту (сорбенту); 3 – ерліфт; 4 – дренажні системи; 5 – циркуляційний насос; 6 – зона регенерації; 7 – зона промивання; 8 – зона сорбції; 9 – насос для іоніта

При очищенні стічних вод, забруднених зваженими речовинами, застосовують іонообмінні колони з псевдозрідженим шаром іоніту (рис. 8.9). Для визначення основних параметрів такої установки підраховують сумарну площу перетину іонообмінних колон $S_{заг}$, m^2 , за витратою стічних вод Q , $m^3/год$, і оптимальною швидкістю фільтрування через псевдозріджений шар іоніту v_{opt} , $m^3/(m^2 \cdot год)$.

В апаратах, у яких рухається або кипить шар іоніту вдається досягти більшої швидкості процесу шляхом зняття зовні дифузійного гальмування та повніше використовувати ємність іоніту шляхом ліквідації застійних зон у шарі. Конструкції апаратів із шаром, що рухається, іоніту (рис. 8.9) становлять

собою вертикальні колонні апарати із сітчастими тарілками та переливними пристроями.

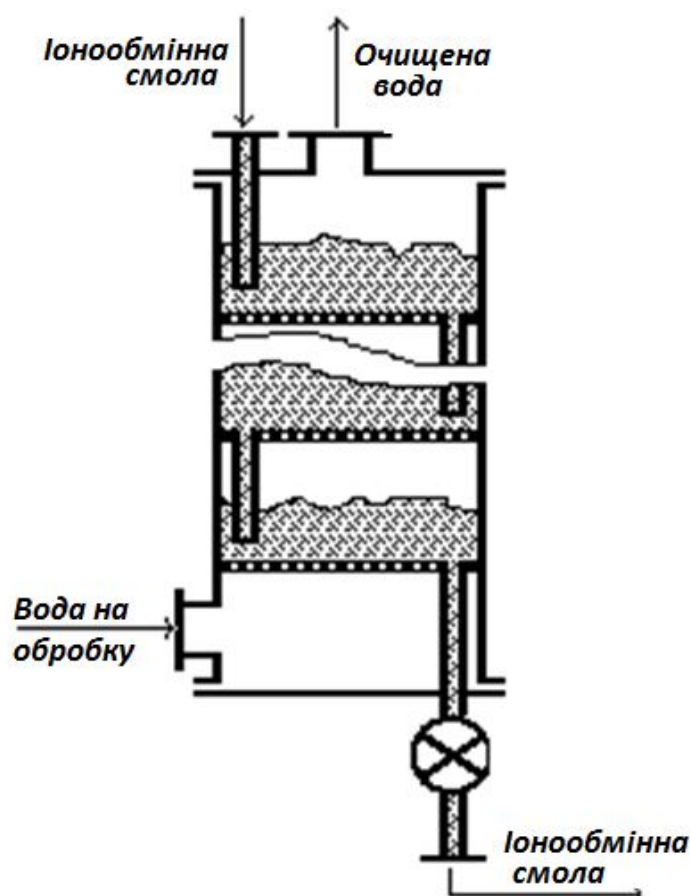


Рисунок 8.9 – Іонообмінна колона з псевдорозрідженим (киплячим) шаром іоніту

Розчин, що очищається, рухається знизу нагору зі швидкістю, що забезпечує псевдорозрідження шару іоніту на тарілці. Регенований іоніт беззупинно подається на верхню тарілку, звідки через переливний пристрій «стікає» на нижчу тарілку й так далі. З останньої нижньої тарілки відпрацьований іоніт подається на регенерацію. Регенерацію та відмивання іоніту проводять в окремому апараті.

Контрольні запитання до розділу 8

1. Що таке іоніти, їхня будова? На яких властивостях полімерних матеріалів базується класифікація іонообмінних смол?
2. Що є кількісною характеристикою здатності іонітів до іонного обміну?
3. Назвіть види обмінної ємності.
4. Перелічіть головні властивості іонообмінних смол.
5. Від яких параметрів залежить положення іонообмінної рівноваги, як цю рівновагу зображують графічно?
6. Якими стадіями описують кінетику іонного обміну?

7. Назвіть основні типи іонообмінних процесів і технологій.
8. Охарактеризуйте термічний та криогенні методи зм'якшення води.

Тестові завдання

1. Слабоосновні аніоніти обмінюють свої іони на:
 - а) аніони сильних кислот;
 - б) аніони слабких кислот;
 - в) катіони кальцію;
 - г) катіони магнію;
 - д) аніони гідроксидної групи.
2. Аніонітові фільтри регенеруються:
 - а) їдким натрієм;
 - б) кальціонованою содою;
 - в) бікарбонатом натрію;
 - г) кухонною сіллю
3. Багатоступенева установка іонітового знесолення забезпечує:
 - а) повне пом'якшення;
 - б) часткове знесолення;
 - в) часткове пом'якшення;
 - г) знекремнення;
 - д) повне знесолення.
4. Робоча зона, що утворюється у фільтрі впливає на:
 - а) природу іоніту;
 - б) вихідну концентрацію;
 - в) форму вихідної кривої;
 - г) динамічну ємність іоніту;
 - д) ступінь використання завантаженого іоніту
5. Іонний обмін – це:
 - а) процес, під час якого деякі речовини поглинають із розчину електроліту катіони або аніони й виділяють у розчин еквівалентну кількість інших іонів із зарядом того самого знаку;
 - б) процес змішування між собою різних газів;
 - в) об'ємне поглинання розчиненої речовини в рідині твердою фазою;
 - г) об'ємне поглинання газоподібної речовини рідкою фазою.

9 МАСООБМІН ЧЕРЕЗ НАПІВПРОНИКНІ ПЕРЕГОРОДКИ (МЕМБРАНИ). МЕМБРАННІ ПРОЦЕСИ

9.1 Фізична сутність процесу

Мембранні процеси розподіляють на чотири групи залежно від рушійної сили процесу (рис. 9.1):

1. Градієнт тиску – баромембранні процеси (мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, гіперфільтрація (зворотний осмос)).

2. Градієнт електричного потенціалу – електромембранні процеси (електродіаліз, електродеіонізація, мембранний електроліз).

3. Градієнт концентрації (різниця концентрацій розчиненої домішки) – дифузійномембранні процеси (мембранна дегазація, діаліз).

4. Градієнт температури – мембранна первапорація й мембранна дистиляція [2, 6, 22].

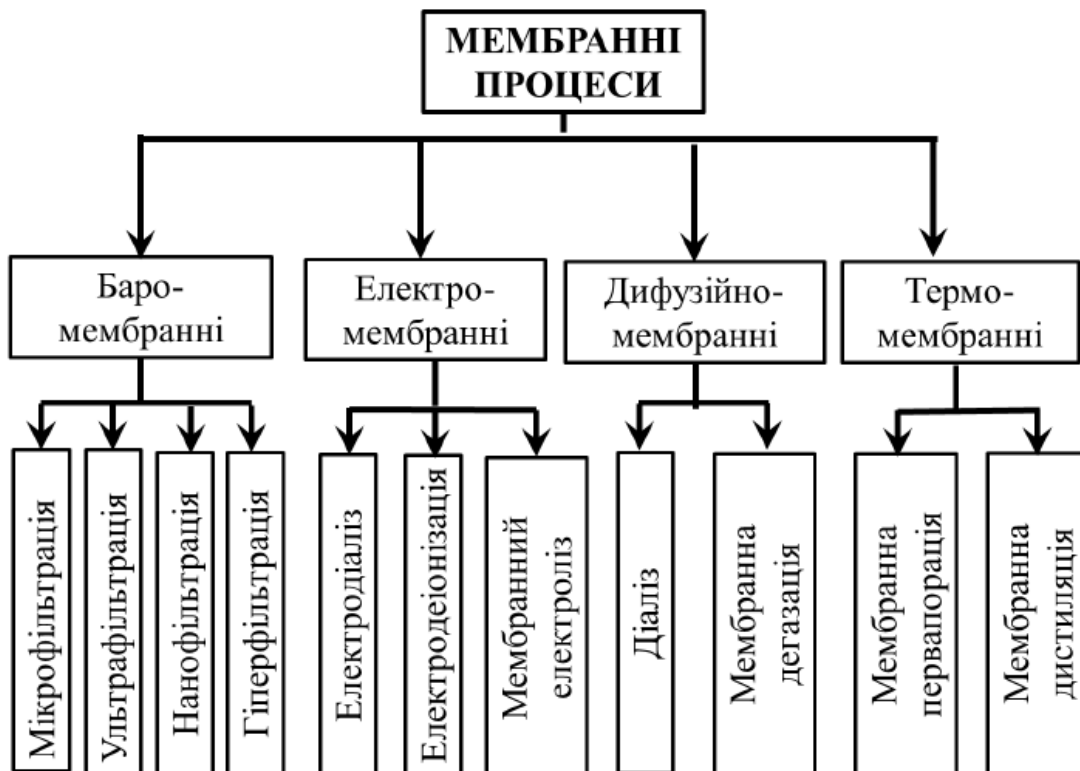


Рисунок 9.1 – Класифікація мембранних процесів

Процесами мембранного розподілу сумішей, або мембранними процесами називають поділ сумішей за допомогою напівнепроникних мембран.

Природа за мільйони років еволюції живих організмів виробила найдоцільніший метод поділу з використанням напівпроникних мембран. Учені довго прагнули пізнати й повернути на користь людини чудові властивості біологічних мембран – пропускати одні речовини й затримувати інші. Однак

ідея застосування напівпроникних мембран для технологічних цілей стала реальною лише порівняно недавно у зв'язку з розвитком наших знань про походження та структуру речовин, а також новими досягненнями в різних галузях науки й, насамперед, у розробці й виробництві синтетичних матеріалів. У цей час мембранні методи інтенсивно розвиваються й використовуються у водопідготовці, в хімічній, нафтохімічній, харчовій, мікробіологічній й інших галузях промисловості. До основних мембранних методів поділу належать: *зворотний осмос, ультрафільтрація, мікрофільтрація, випаровування через напівпроникну мембрану, діаліз, електродіаліз, дифузійний поділ газів* (рис. 9.2) [22].

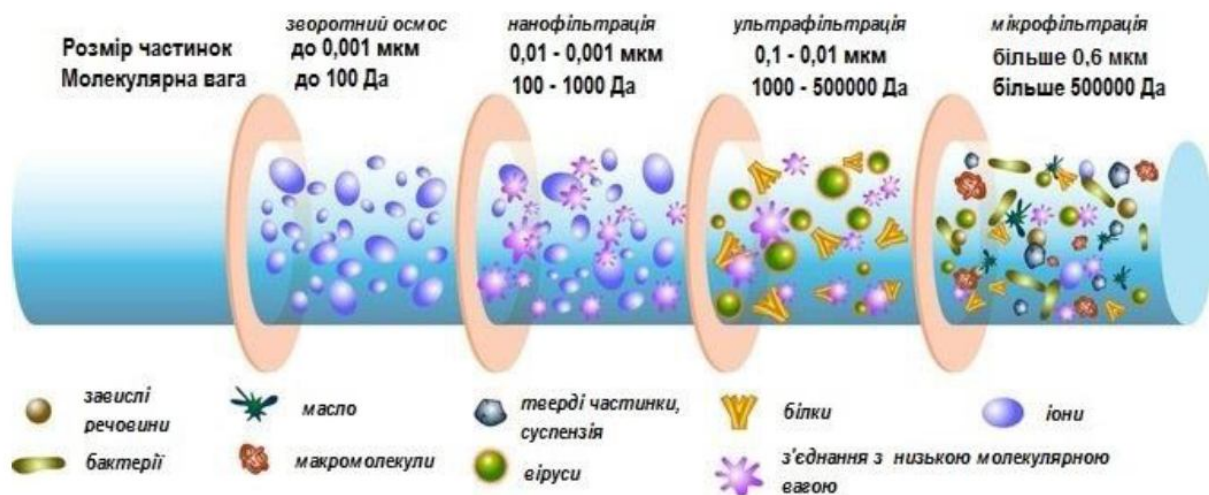


Рисунок 9.2 – Спектр фільтрування різноманітних мембранних процесів

Кожному із цих процесів властиві свої діапазони таких параметрів:

- розмір частинок, що затримуються мембраною;
- молекулярна маса частинок, що затримуються;
- розмір пор мембрани;
- величина робочого тиску;
- питома продуктивність мембран.

Основні сфери застосування мембранних процесів у сучасній водопідготовці такі:

- очищення води з поверхневих джерел, що може бути як попередньою підготовкою для подальшого доочищення, так і самостійною технологією;
- різноманітні технології очищення стічних вод;
- підготовка питної води з різних джерел.
- підготовлення води для харчових виробництв, виробництв безалкогольних та алкогольних напоїв;
- одержання глибокознесоленої води для потреб різних галузей промисловості – енергетики, мікроелектроніки, фармацевтичних виробництв.

Відмінною рисою всіх мембранних процесів є простота апаратурного оформлення, можливість здійснювати процеси при температурі навколишнього середовища, безреагентність, економічність.

Процеси мембранного поділу характеризуються двома основними параметрами: проникністю G і селективністю φ .

Минулий через мембрану продукт прийнято називати *перміатом*, а розділену суміш, що залишився перед мембраною, – *ретантом* (або концентратом).

Проникність G (кг/м² с), або питома продуктивність характеризує кількість перміата W (кг/с), отриманого при конкретній рухомій силі в одиницю часу τ (с) з одиниці поверхні F мембрани, м²:

$$G = \frac{W}{F\tau}. \quad (9.1)$$

Селективність φ (%) характеризує ефективність процесу мембранного поділу:

$$\varphi = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100 \%, \text{ або } \varphi = \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right) \cdot 100 \%, \quad (9.2)$$

де c_1 – концентрація компонента, що розподіляється, у вихідній суміші;

c_2 – концентрація компонента, що розподіляється, у перміаті.

9.2 Мембрани й мембранні елементи

Мембрана – розділювальна перегородка між фазами, для якої властива напівпроникність – здатність пропускати одні речовини й залишатися непроникною для інших.

Баромембранним методам властиві два механізми затримання домішок мембраною та перенесення через неї розчинника:

- ситовий (механізм виключення за розміром);
- дифузійний.

Перебіг процесу за тим чи іншим механізмом обумовлено будовою бар'єрного шару мембрани. У разі пористої мембрани спостерігається ситовий механізм, за якого мембрана затримує частинки домішок, які мають розміри більше діаметра найбільших пор мембрани; водночас усі частинки менших розмірів вільно проникають через мембрану. Ситовий механізм властивий мікрофільтрації та ультрафільтрації.

У випадку ситового механізму масоперенесення розчинника через мембрану можна розглядати як протікання рідини через отвори пор під дією

різниці тисків, яке описується рівнянням Хагена – Пуазейля для пористих мембран [22]:

$$J = \frac{N \cdot \pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot \delta}, \quad (9.3)$$

де J – об’ємний потік через мембрану;

N – число пор на одиницю площі мембрани;

R – радіус пори;

ΔP – різниця тисків по обидві сторони мембрани;

δ – товщина мембрани;

η – в’язкість розчинника.

Для процесів із використанням непористих мембран (нанофільтрація, зворотний осмос) запропоновано механізм розчинення-дифузії, що описує процес перенесення речовини як розчинення кожного компонента суміші в мембрані з подальшою дифузією розчиненої речовини через мембрану, того ж інтенсивність і напрямок перенесення залежить від різниці хімічних потенціалів даного компонента по обидві сторони мембрани. У випадку дифузійного механізму процес перебігає через такі стадії:

1. Адсорбція проникаючого компонента на поверхні мембрани.
2. Розчинення компонента в мембрані.
3. Дифузія компонента в матеріалі мембрани.
4. Виділення компонента на іншій стороні мембрани.
5. Десорбція компонента з поверхні мембрани в об’єм.

Загалом будь-яка стадія може бути лімітуючою, тобто визначати інтенсивність перенесення. Найчастіше це буває третя стадія – дифузія, але іноді варто брати до уваги й другу стадію – розчинення компонента в матеріалі мембрани.

Також баромембранні процеси відрізняють способом організації фільтрації через мембранну перегородку. Існують два типи фільтрації, що розрізняють за напрямом руху потоку води відносно мембрани (рис. 9.3):

– тупикова;

– тангенціальна.

У випадку тупикової фільтрації весь об’єм води, яку очищають, під впливом тиску проходить через мембрану, а домішки затримуються на мембрані й поступово накопичуються на ній в значних кількостях. Така фільтрація властива для мікрофільтрації та ультрафільтрації.

У разі тангенціальної фільтрації потік води, яку очищають, проходить над мембраною паралельно її поверхні. При цьому під дією прикладеного тиску частина води проходить через мембрану, створюючи потік очищеної води, –

перміату, а залишок води з усім об'ємом затриманих домішок створює потік концентрату. Тангенціальна фільтрація характерна для нанофільтрації та зворотного осмосу.

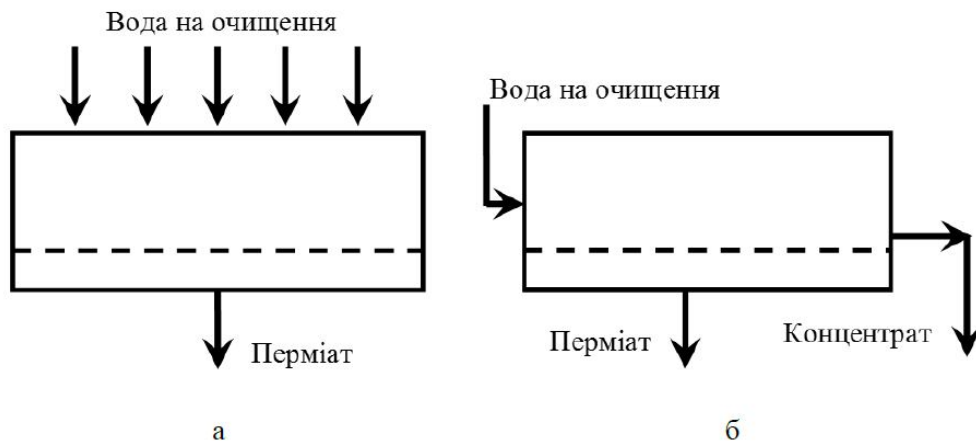


Рисунок 9.3 – Схеми напрямку руху потоку води відносно мембрани:
а – тупикова; б – тангенціальна

За будовою мембранного полотна існуючі мембрани поділяють на три типи (рис. 9.4) [6, 9, 22]:

- ізотропні (симетричні);
- анізотропні (асиметричні);
- композитні.

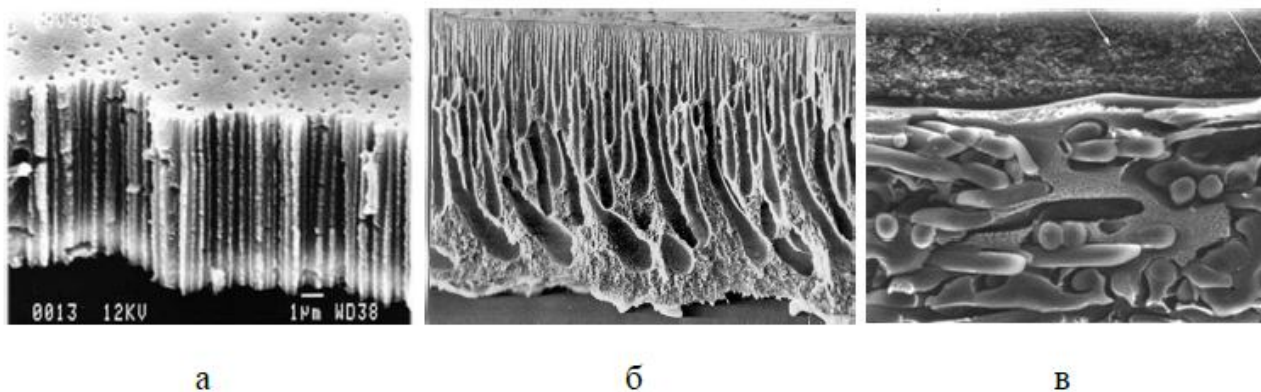


Рисунок 9.4 – Структура мембран
а – ізотропна; б – анізотропна, в – композитна

Ізотропні характеризують сталим перетином пор по всій їхній глибині, до того ж пори утворені частинками або волокнами матеріалу мембрани й можуть мати циліндричну або невизначену форму.

Анізотропним мембранам властива поступова зміна діаметру пор – діаметр пор поступово зростає від тонкого робочого шару (5...10 % від загальної товщини) робочого шару до підтримуючого шару мембранного

полотна, і саме робочий шар визначає властивості мембрани, а підтримувальний шар виконує лише функцію опори для робочого шару.

Ізотропні й анізотропні мембрани виготовлені з одного матеріалу.

Композитна мембрана складається з декількох шарів, виготовлених з різних матеріалів.

Композитна мембрана, як правило, є ультратонким шаром (УТШ) однієї речовини, розташованим на пористому шарі іншої речовини. Можна сказати, що сьогодні майбутнє мембранної технології пов'язують із розвитком композитних мембран, кількість яких вже зараз дуже велика.

Переваги композитних мембран такі:

- розділювальний шар і пориста підкладка одержані з різних матеріалів, звідси широкий вибір варіантів компонування мембрани;
- одержання шарів окремо полегшує формування оптимальної внутрішньої структури кожного шару;
- поєднання високих масообмінних характеристик розділювального шару з високими фізико-механічними властивостями підкладки різко підвищує технологічні параметри мембран і розширює сферу їх застосування;
- мала витрата дорогих і дефіцитних матеріалів на формування ультратонкого шару знижує вартість мембрани.

Серед полімерних матеріалів для виготовлення мембран найбільшого поширення набули:

- ацетати целюлози – для мембран зворотного осмосу;
- поліетилен і поліпропілен – для підкладки в композитних мембранах або для мембран мікрофільтрації;
- політетрафторетилен (ПТФЕ) – для мембран мікрофільтрації;
- полісульфон (ПС) і поліефірсульфон (ПЕС) – для мембран мікрофільтрації та ультрафільтрації;
- полівініліденфторид (ПВДФ) – для мембран ультрафільтрації;
- ароматичний або аліфатичний поліамід – для виготовлення бар'єрного шару мембран зворотного осмосу.

Як підкладки для композитних мембран використовують тканини, папери, неткані шари з природних і синтетичних волокон, пористі плівки й волокна з пластмас, пористі вироби з металів, скла, кераміки, вже готові різні мікрофільтраційні та ультрафільтраційні мембрани.

Методи формування ультратонкого шару можна розподілити на дві групи:

- фізичні (лакування, просочення, нашарування, поливання, напилення, осадження, різні види термооброблення тощо);

– хімічні (полімеризація, прищеплена сополімеризація, міжфазна поліконденсація, радіаційне зшивання, плазмова полімеризація тощо).

Для практичного застосування мембранне полотно оформлюють у вигляді мембранних елементів.

Переважають чотири основних типи модульних проектів:

1. Трубчасті – тонкостінні трубки діаметром 5...20 мм із полімерів, пористої кераміки, металів (рис. 9.5). Переваги – можливість очищення розчинів із великою кількістю колоїдів, високомолекулярних речовин, суспензій; недолік – мала площа активної поверхні. Трубчасті модульні проекти можуть бути тупиковою та тангенціальною фільтрацією. Використовують у процесах мікрофільтрації та ультрафільтрації.

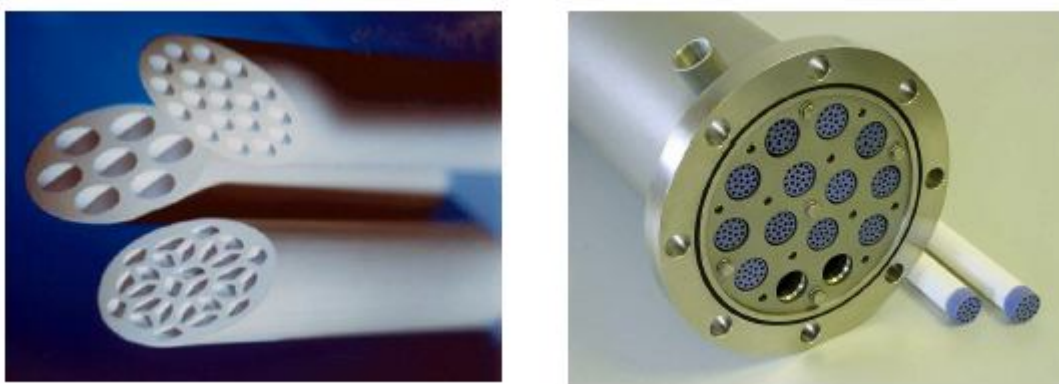


Рисунок 9.5 – Трубчасті модульні проекти

2. Плівкові (пластинчасті) – пакет мембранних елементів, затиснутих між двома цільними плитами.

3. Порожнистоволоконні. Мембранний елемент є корпусом, у який покладено пучки з безлічі порожніх волокон (рис. 9.6). Використовують у процесах мікрофільтрації та ультрафільтрації.

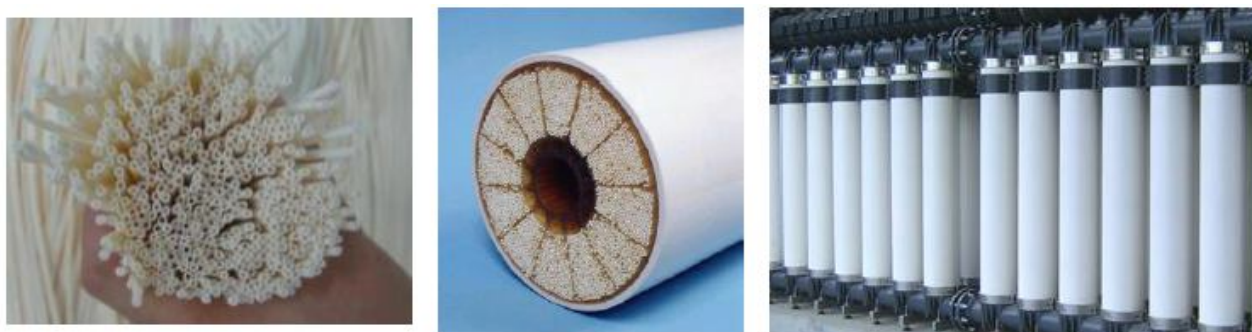


Рисунок 9.6 – Порожнистоволоконні модульні проекти та їх компонування

4. Рулонні (спіральні) – склеєні з трьох сторін прямокутники з композитних мембран (рис. 9.7). Незаклеєною стороною приєднані до перфорованої труби для збирання перміату та скручуються в спіраль. Між пакетами прокладена розділова сітка (спейсер), уздовж якої протікає вода, яку очищують. Сітка турбулізує потік, сприяючи перемішуванню та покращуючи видалення домішок потоком. У середині пакета також знаходиться спейсер перміату. Конверти мембрани разом зі спейсером згорнуто в тугий рулон і зафіксовано. Недолік – чутливість до наявності механічних домішок.

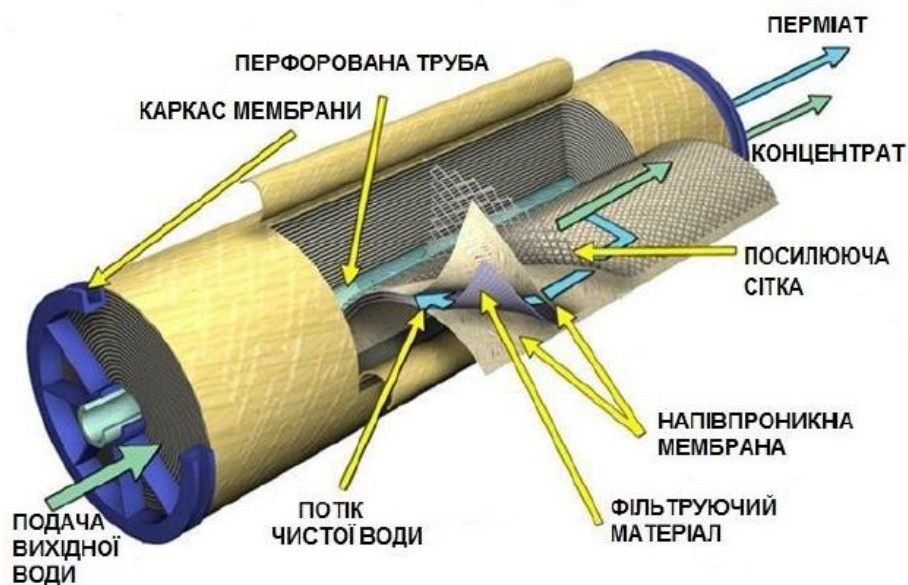


Рисунок 9.7 – Рулонний (спіральний) модульний проект

Трубчасту й пластинчасту моделі відносять до початкового періоду мембранної технології. Обидва ці проекти знаходять застосування в харчовій промисловості (наприклад, концентрування молока для виробництва сиру, концентрування томатного соку) і в концентруванні під час оброблення стоків. Ці проекти рідко конкурують зі спіральними і волокнистими моделями під час опріснення та є додатком для очищення води.

9.3 Мікрофільтрація та ультрафільтрація

Мікрофільтрація та ультрафільтрація – це процеси мембранного розділення, під час яких відбувається фільтрування рідини під дією різниці тисків до та після мембрани. Мембрани, які використовують у цих методах, є пористими перегородками з певними розмірами пор. Незважаючи на те, що ці технології належать до технологій видалення завислих та колоїднодисперсних частинок, доцільно їх розглядати спільно з усіма мембранними процесами [6, 9, 22].

Механізм розділення ґрунтується на «ситовому» ефекті – відбувається селективне видалення всіх частинок з розмірами більше розміру пор мембрани. Частинки, розмір яких перевищує розмір пор мембрани, затримуються мембраною. Більша частина води й частинки, розміри яких менші максимального розміру пор, проходять через мембрану, утворюючи перміат. Сольовий склад води при цьому зберігається незмінним.

Технології мікрофільтрації та ультрафільтрації ґрунтуються на використанні пористих мембран з діаметром пор від 0,1 мкм до 10 мкм у випадку мікрофільтрації та від 0,01 мкм до 0.1 мкм у разі ультрафільтрації. Діаметр пор мембран визначає домішки, які видаляються за допомогою цих технологій.

Так, мікрофільтраційні мембрани затримують завислі речовини, великі колоїдні частинки та бактерії. При цьому мембрана вільно пропускає віруси, органічні речовини, розчинені іони й газу.

Ультрафільтраційні мембрани затримують усі колоїди, протеїни, мікробіологічні елементи й великі органічні молекули. Усі розчинені солі й невеликі молекули проходять через мембрану.

Мікро- та ультрафільтрація як технології підготовки води мають низку переваг перед традиційною фільтрацією:

- ефективне видалення домішок колоїдного ступеня дисперсності;
- ефективне видалення мікробіологічних домішок;
- відсутність ймовірності проскакування домішок в очищену воду;
- значно менші площі, які займають установки;
- менші витрати води на власні потреби.

Основними типами мембран для мікрофільтрації та ультрафільтрації є неорганічні мембрани з керамічних матеріалів або металів, а також пористі полімерні мембрани з поліетилену та поліпропілену, політетрафторетилену (ПТФЕ), полісульфону (ПС), поліефірсульфону (ПЕС) та полівініліденфториду (ПВДФ).

Найважливішими характеристиками таких мембран є механічна міцність, розміри пор, хімічна стійкість та ступінь змочуваності (показник гідрофобності або гідрофільності).

Механічна міцність, яку характеризують як міцність на розривання або як еластичність мембранного полотна або волокна, є важливим показником, який показує, наскільки легко матеріал мембрани здатний переносити вплив тиску води. Найповнішими на цей час є мембрани з ПВДФ.

Хімічна стійкість матеріалів мембран указує на те, який спектр вод можна оброблювати за допомогою цієї мембрани, а також – наскільки інтенсивно можна проводити хімічні промивання мембран.

Основними показниками хімічної стійкості є інтервал pH і стійкість до впливу активного хлору. Значення цих показників приводять в специфікаціях мембранних елементів.

Показник гідрофобності або гідрофільності матеріалу мембрани вказує на те, як інтенсивно мембрана пропускає воду. Гідрофільні мембрани легко змочуються та пропускають воду, але також легко можуть бути забруднені відкладеннями домішок вихідної води. Гідрофобні мембрани стійкіші до забруднення, але мають меншу питому продуктивність. Останнім часом для виробництва мембран використовують гідрофілізовані полімери, наприклад, гідрофілізований ПВДФ (H-PVDF) [22].

Найрозповсюдженіші такі форми мембран для мікрофільтрації та ультрафільтрації, як трубки та порожні волокна, описані вище.

Для таких форм мембран можливі два основних варіанта фільтрації:

1) якщо розділювальний шар знаходиться на внутрішній поверхні волокна, то оброблювана вода подається всередину волокна (трубки), а фільтрат відводиться назовні – так званий спосіб фільтрування «зсередини назовні»;

2) якщо розділювальний шар знаходиться на зовнішній поверхні волокна (трубки), то оброблювана вода подається назовні волокна, а фільтрат збирається у внутрішньому каналі – так званий спосіб фільтрування «ззовні всередину».

Переваги способу фільтрування «зсередини назовні»:

– можливість забезпечити високі значення витрати потоку фільтрату під час зворотного промивання, що сприяє ефективному очищенню поверхні від забруднень;

– можливість регулювання швидкості потоку в каналі волокон із метою оптимізації гідродинамічного режиму для зниження утворення осаду на поверхні;

– можливість режиму рециркуляції вод з високим вмістом завислих частинок.

Недоліки такого способу: менша площа фільтрування та знімання фільтрату з одного волокна порівняно зі способом фільтрування «ззовні всередину» і, відповідно, вищі витрати енергії.

Переваги способу фільтрування «ззовні всередину»:

– більша площа фільтрування і, відповідно, вище знімання фільтрату з одного волокна; як наслідок – необхідний менший тиск води, що знижує енергозатрати;

– компактність установок, оскільки мембранні елементи не завжди повинні знаходитися у корпусах (насамперед у випадку безнапірного фільтрування).

Недоліки цього способу фільтрування:

– порівняно низька витрата фільтрату в процесі зворотного промивання, що утруднює якісну регенерацію мембрани й може приводити до скорочення робочого циклу;

– неможливість забезпечити однорідний характер омивання мембран водою, яку очищують, що приводить до нерівномірного відкладення осаду на поверхні і, як наслідок, обмеження граничного вмісту завислих домішок у воді.

За способом організації процесу та забезпечення рушійної сили – різниці тисків – мікрофільтрацію та ультрафільтрацію підрозділяють на занурювальну (вакуумну) і напірну.

Рушійна сила вакуумної фільтрації виникає на мембрані в процесі створення розрядження на лінії фільтрату. Модулі, які для цього використовують, є безкорпусними касетами з блоків порожніх волокон, трубок або плоскорамних елементів, які занурюють у ємності з водою, яку очищують. В процесі фільтрування насос створює вакуум всередині волокон або трубок і відкачує пермеат із модулю.

Недоліком цього методу є обмеженість робочого трансмембранного тиску і тому менші значення питомого знімання, але такий спосіб дає змогу обробляти води з високою каламутністю.

У процесі напірного фільтрування воду нагнітають насосом, і саме тиск води, яку очищують, забезпечує перебіг процесу розділення. Приклад принципової технологічної схеми напірної ультрафільтраційної установки наведено на рисунку 9.8 [22]. На рисунку 9.9 наведено приклад установок ультрафільтрації [22].

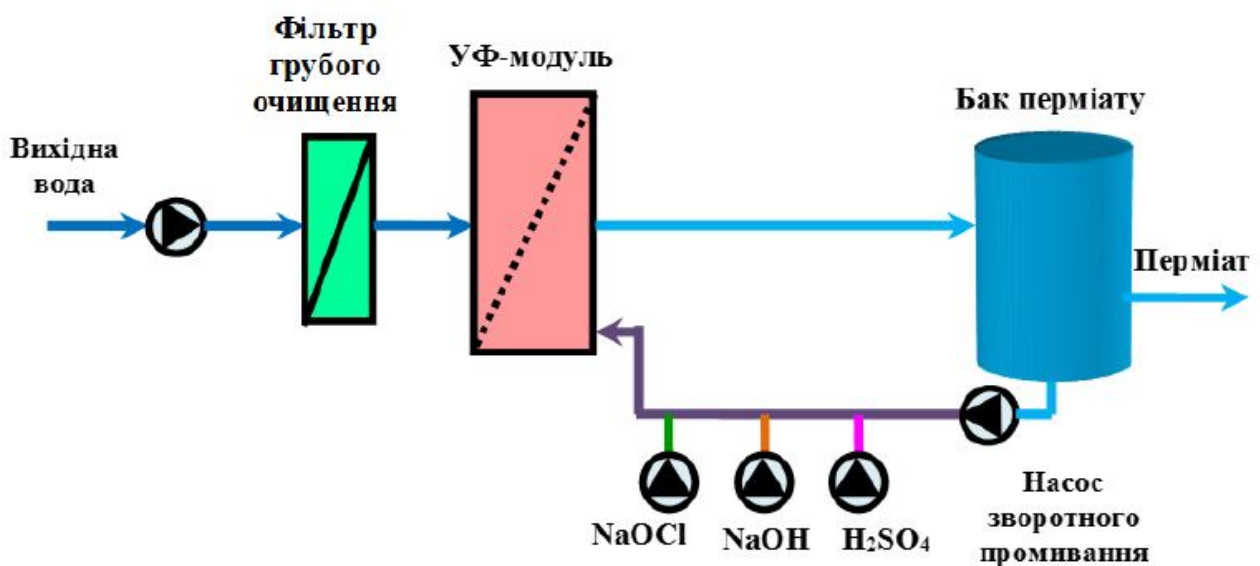


Рисунок 9.8 – Принципова технологічна схема ультрафільтрації, яка працює у режимі тупикового фільтрування зі зворотним промиванням фільтратом

У процесі фільтрації відкладення домішок, які утворюються, будуть приводити до зростання трансмембранного тиску. У разі досягнення певного значення цього показника відбувається промивання мембранного елемента зворотним потоком води.



Рисунок 9.9 – Установки для ультрафільтрації

Отже, відновлення властивостей порожнистоволоконних мембран у процесі експлуатації є необхідним етапом роботи установок мікрофільтрації та ультрафільтрації.

Для фізичного усунення домішок із поверхні мембрани використовують зворотне промивання. У випадках, коли зворотне промивання неефективно видаляє домішки, використовують промивання з застосуванням хімічних реагентів, які руйнують або розчинюють домішки, що нагромадилися. Як реагенти зазвичай використовують розчин натрію гідроксиду концентрацією $0,5 \dots 2,0 \text{ мг/дм}^3$ та розчин хлоридної кислоти концентрацією до 2 мг/дм^3 .

Сфера застосування мікрофільтрації та ультрафільтрації достатньо широка й включає переважно такі напрямки:

- очищення вод поверхневих джерел;
- MBR – мембранний біореактор для очищення стічних вод;
- передпідготовлення води перед зворотним осмосом та іонним обміном;
- кондиціювання мінеральних і питних вод;
- оброблення господарсько-побутових і промислових стоків.

9.4 Зворотний осмос та нанофільтрація

Зворотний осмос є одним із методів мембранного розділення, який застосовують найчастіше. Його широко використовують для знесолення (демінералізації) усіх типів вод в установках різної продуктивності.

Нанофільтрація є мембранним процесом, схожим зі зворотним осмосом. Відмінністю є селективність до багато- та однозарядних іонів, а також до органічних речовин. Так, якщо мембрани зворотного осмосу мають високу селективність відносно всіх іонів, то нанофільтраційні мембрани високоселективні відносно іонів кальцію, магнію, сульфат-іонів та інших багатозарядних іонів, однак порівняно проникні для однозарядних іонів – натрію, калію, хлоридів, нітратів тощо.

Отже, зворотний осмос – технологія знесолення води, а нанофільтрація – безреагентна технологія зм'якшення води й видалення органічних домішок.

Для зрозуміння перебігу процесу зворотного осмосу необхідно, насамперед, розглянути процес осмосу – довільного проникнення у розчин розчинника крізь напівпроникну мембрану.

Явище осмосу можна спостерігати, якщо чисту воду й розчин помістити в закриту посудину з різних боків від напівпроникної мембрани, яка пропускає тільки молекули води. За таких умов молекули води будуть проникати в розчин, зменшуючи його концентрацію (рис. 9.10, а). Завдяки замкненості посудини тиск у зоні розчину буде зростати, а в зоні чистої води – знижуватися. Так буде відбуватися доти, доки утворена різниця тисків не компенсує енергетичні вигоди від розведення розчину. Система прийде в стан рівноваги (рис. 9.10, б). Різницю тисків (висот стовпів рідини) в двох зонах називають осмотичним тиском розчину.

Осмотичний тиск розчину залежить від концентрації розчинених домішок відповідно до рівняння Вант-Гоффа [6, 22, 26]:

$$\pi = \phi \cdot R \cdot T \cdot C, \quad (9.4)$$

де π – осмотичний тиск розчину;

C – молярна концентрація розчинених домішок;

ϕ – коефіцієнт осмотичного тиску;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

Якщо надлишковий тиск із боку розчину перевищить величину осмотичного, молекули води почнуть переходити із зони розчину в зону чистої води, тобто потік води буде протилежним потоку в процесі осмосу (рис. 9.10, в) [22]. Таке явище отримало назву зворотного осмосу.

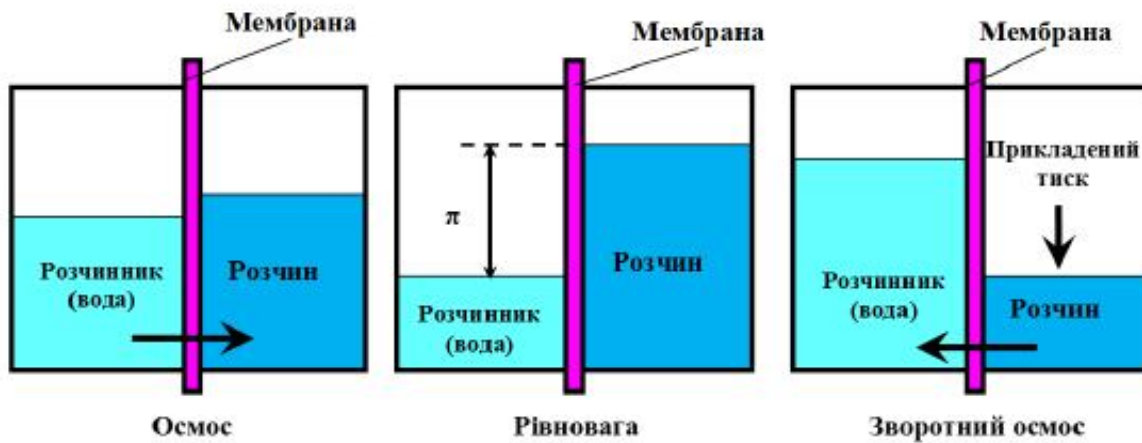


Рисунок 9.10 – Схема процесів осмосу та зворотного осмосу

Рухливою силою процесу зворотного осмосу є різниця прикладеного (робочого) тиску води й різниці осмотичних тисків вихідної води та перміату:

$$\Delta P = P - (\pi_1 - \pi_2) = P - \Delta \pi, \quad (9.5).$$

де P – робочий тиск води, яку очищують, Па;

π_1 – осмотичний тиск води, яку очищують, Па;

π_2 – осмотичний тиск фільтрату, Па.

Основними характеристиками мембран є продуктивність і селективність. Продуктивність (флакс) – питоме знімання перміату з одиниці поверхні мембрани [22, 26]:

$$J_w = \frac{\Delta q}{S \cdot \Delta \tau} = K_w \cdot \Delta P, \quad (9.6)$$

де J_w – потік води через мембрану;

Δq – осмотичний тиск води, яку очищують;

K_w – константа проникності, яка враховує всі фактори, що впливають на процес;

ΔP – різниця тисків відповідно рівнянню (9.5).

Селективність показує ступінь затримання мембраною розчинених домішок:

$$R = 1 - \frac{C_{perm}}{C_{in}}, \quad (9.7)$$

де R – потік води через мембрану;

C_{perm} – концентрація домішок у потоці перміату;

C_{in} – концентрація домішок у потоці води, що очищують.

Крім того важливим є вихід за перміатом (конверсія, гідравлічний ККД, відновлення системи):

$$a_{perm} = \frac{Q_{perm}}{Q_{in}} = \frac{Q_{perm}}{Q_{conc} - Q_{perm}}, \quad (9.8)$$

де a_{perm} – потік води через мембрану;

Q_{in} , Q_{perm} , Q_{conc} – об'ємні потоки води, що очищують, перміату та концентрату відповідно.

Продуктивність і селективність залежать не тільки від самої мембрани, але й від параметрів процесу розподілу:

- тиску;
- температури;
- відновлення;
- солемісту вихідної води.

Вплив цих параметрів на продуктивність та селективність схематично наведено на рисунку. 9.11 [22].

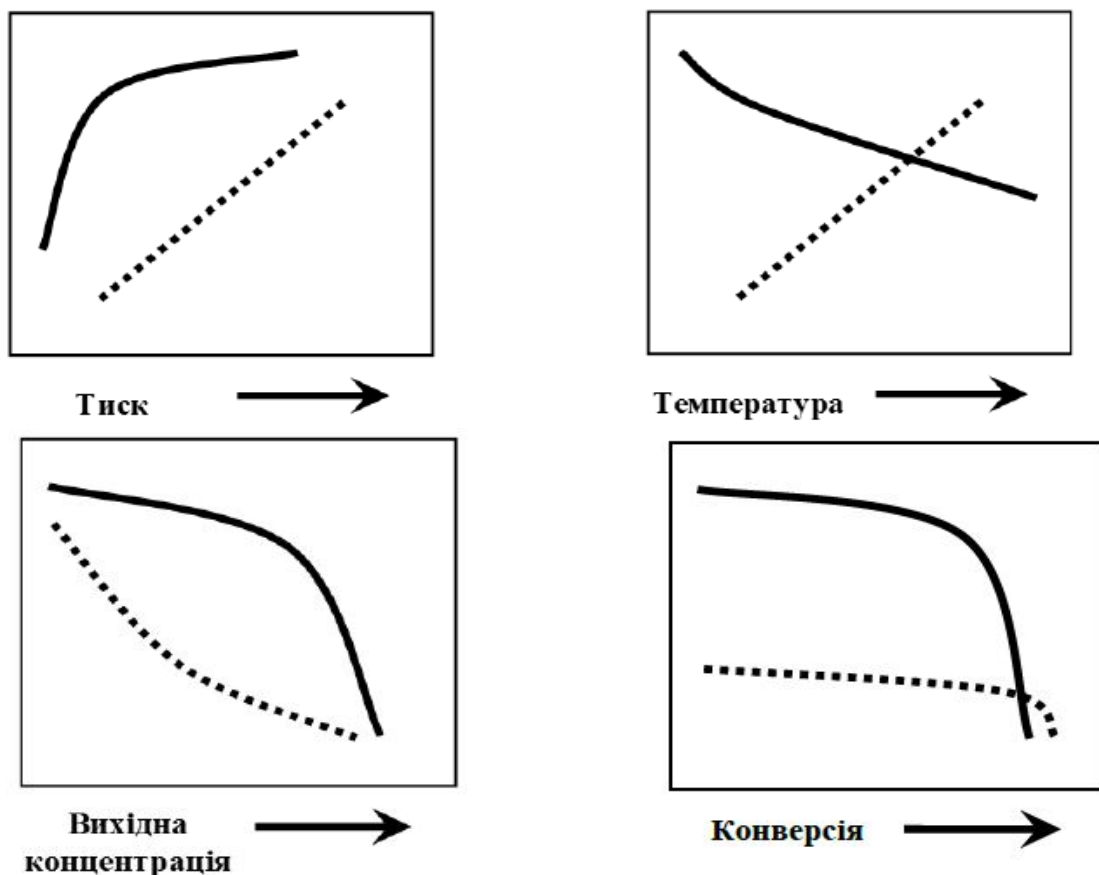


Рисунок 9.11 – Вплив параметрів процесу розділення на продуктивність та селективність

————— Селективність Об'ємний потік

У разі збільшення робочого тиску питома продуктивність мембран лінійно зростає відповідно до формули, а селективність зростає завдяки тому, що дифузійне перенесення іонів від тиску не залежить, тоді як через мембрану проходить більше розчинника.

З підвищенням температури підвищується рухливість іонів і молекул, що забезпечує зростання питомої продуктивності мембрани за одночасного зниження її селективності.

У випадку збільшення солевмісту вихідної води зростає осмотичний тиск вихідного розчину та значно меншою мірою – осмотичний тиск перміату, що призводить до зниження питомої продуктивності мембрани. Також знижується селективність мембрани через зростання дифузійного потоку пропорційно вихідній концентрації.

Підвищення конверсії призводить до збільшення середньої концентрації розчинених речовин, підсилює виразність концентраційної поляризації, через що особливо підвищується концентрація солей над поверхнею мембрани. Усе призводить до падіння як селективності, так і питомої продуктивності.

Збільшення конверсії можливо лише до певної межі, поки значення осмотичного тиску концентрату через збільшення його солевмісту не наблизиться до тиску живильної води. Тоді процес перенесення розчинника припиняється.

Крім того можливе досягнення концентрацій малорозчинних солей межі розчинення, що призведе до масового забруднення мембран відкладеннями.

Концентраційна поляризація – це зростання концентрацій розчинених речовин у тонкому примембранному шарі порівняно з концентрацією в об'ємі води, яку очищують, внаслідок інтенсивного масоперенесення розчинника через мембрану.

Негативний вплив концентраційної поляризації на ефективність баромембранних процесів такий:

1. Пропорційно зростанню концентрації розчинених домішок у тонкому примембранному шарі зростає та осмотичний тиск розчину, що знижує значення різниці тисків – рушійної сили процесу.

2. Зростання концентрації солей близько поверхні мембрани призводить до виникнення перенасиченого розчину, в якому й починається утворення нерозчинних відкладень.

Сучасні зворотноосмотичні та нанофільтраційні мембрани – це або анізотропні мембрани на основі ацетатів целюлози, або тонкоплівкові композитні (ТПК) мембрани, які складаються з трьох шарів (рис. 9.12) [22]:

1. Ультратонкий бар'єрний шар (ароматичний поліамідний).
2. Мікропористий проміжний полісульфонний шар.

3. Посилювальна поліестерна сітка.

Як видно з рисунка 9.12, поверхня мембрани достатньо неоднорідна, оскільки її структура зв'язана з хімічною будовою бар'єрного шару.

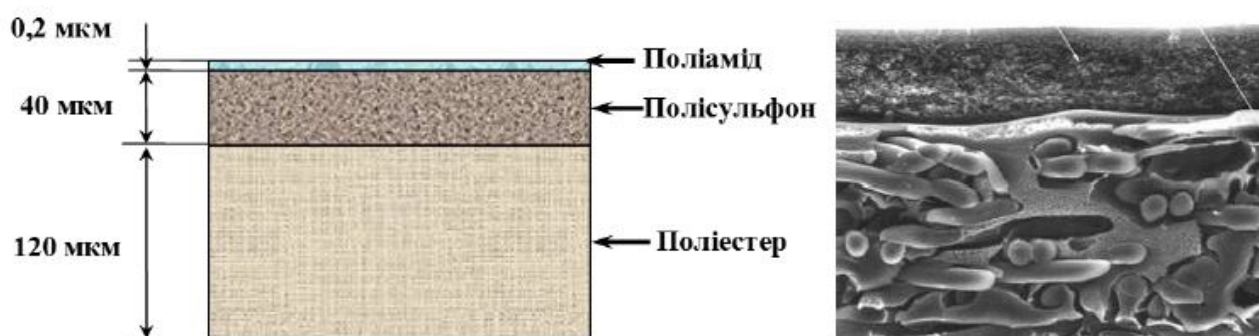


Рисунок 9.12 – Структура композитного мембранного полотна та його фотографія

Сучасні нанофільтраційні мембрани за структурою та матеріалом аналогічні зворотньоосмотичним, але їхній розділювальний шар має менш щільну структуру внаслідок відмінності параметрів виробництва або через використання іншого матеріалу. Так, нанофільтраційна мембрана виробництва FILMTEC має тонкоплівкову композитну структуру з бар'єрним шаром на основі переважно поліаміду або піперазину.

Сучасні композитні поліамідні мембрани здатні витримувати діапазон значень pH 2...12, температуру до 45 °C протягом тривалого часу, здатні забезпечити селективність 99,8 %, витримують робочий тиск до 12 МПа та забезпечують питоме знімання перміату понад 50 $дм^3/(м^2 \cdot год)$.

Найрозповсюдженіший на сьогодні тип мембранного елемента для зворотного осмосу та нанофільтрації – рулонний (рис. 9.7). У такому елементі процес проводять у тангенціальному режимі. Потік вихідної води рухається вздовж мембранного елемента крізь канал, утворений поверхнею мембрани й сіткою – спейсером вихідної води. Перміат відводиться відповідним каналом у центральну трубу, якою відводиться із елемента.

Зворотньоосмотичні мембрани мають спеціалізацію: мембранний елемент готують спеціально для конкретного класу завдань, що забезпечує оптимальні техніко-економічні показники.

Наприклад, класифікація мембранних елементів FILMTEC виробництва «Dow Chemical» така:

- TW – для чистої води (Tap Water);
- BW – для солонуватої води (Brackish Water);
- SW – для морської води (Sea Water);
- NF – для нанофільтрації.

Крім того, додатково позначають специфічні характеристики елемента:

– LE – економічний, низького тиску (Low Energy);

– XLE – понаднизького тиску (eXtra Low Energy);

– HP – високої продуктивності (High Production);

– HR – підвищеної селективності (High Rejection);

– FF – захищений від мікробіологічного забруднення для харчової та фармацевтичної промисловості (Full Fit).

Використання рулонних мембранних елементів нанофільтрації та зворотного осмосу, на відміну від мембранних елементів мікрофільтрації та ультрафільтрації, вимагає розміщення елементів у спеціальних корпусах – мембранотримачах. Призначення мембранотримачів – забезпечення підведення вихідної води й відведення перміату та концентрату крізь відповідні штуцери, а також утворення тиску вихідної води, який забезпечує рушійну силу процесу.

Мембранотримачі розрізняють за типорозміром мембранних елементів, що використовуються, за кількістю мембранних елементів (від 1 до 7) за матеріалом (скловолокно, ПВХ, сталь) та за типом підключення.

Мембранний елемент у мембранотримачі є основною частиною системи зворотного осмосу або нанофільтрації. Схематичне зображення найпростішої системи наведено на рисунку 9.13.

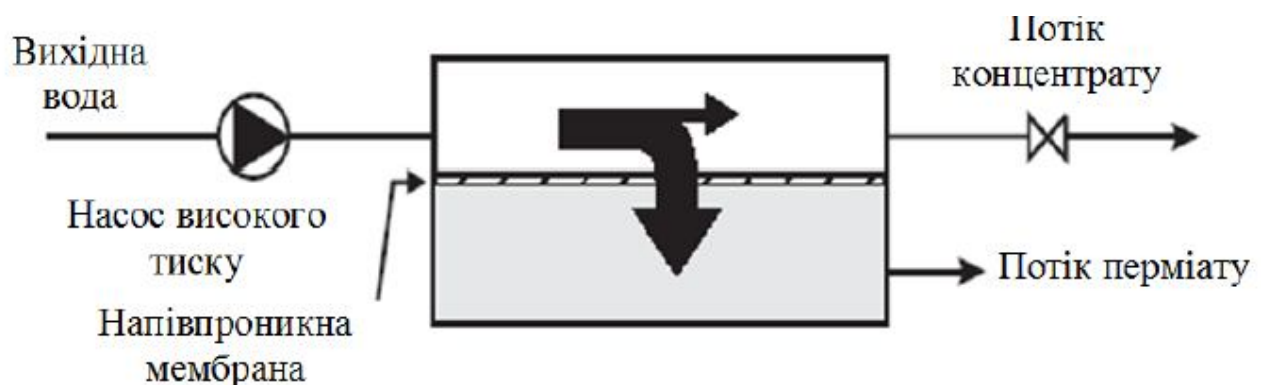


Рисунок 9.13 – Принципова схема системи зворотного осмосу й нанофільтрації

Така схема організації процесу має невисокі значення виходу за перміатом. Так, виробниками допускається конверсія 15...19 % на мембранному елементі. Однак таку схему використовують у побутових системах очищення питної води, а також у деяких випадках для опріснення морських вод.

Значно раціональнішою є схема з рециклом концентрату, яка забезпечує значно вищі значення конверсії – в середньому 75 %. Таку схему наведено на рисунку 9.14.

Крім того, поширені багатостадійні схеми, що працюють за концентратом і перміатом. У цьому випадку система зворотного осмосу умовно поділена на

дві стадії. У разі схеми, що працює за концентратом, концентрат першої стадії подають на очищення на другу стадію, а потоки перміату двох стадій об'єднують і направляють споживачу. Таку схему використовують у разі порівняно високої якості води, яку очищують.



Рисунок 9.14 – Принципова схема системи зворотного осмосу й нанофільтрації з рециклом концентрату

Багатостадійні схеми, які працюють за перміатом, використовують для одержання глибоко знесоленої води. У цьому випадку перша стадія працює за схемою з рециклом, перміат першої стадії подається на очищення на другу стадію, а потік концентрату другої стадії може подаватися як рецикл перед першою стадією зворотного осмосу (рис. 9.15) або зливатися в каналізацію.

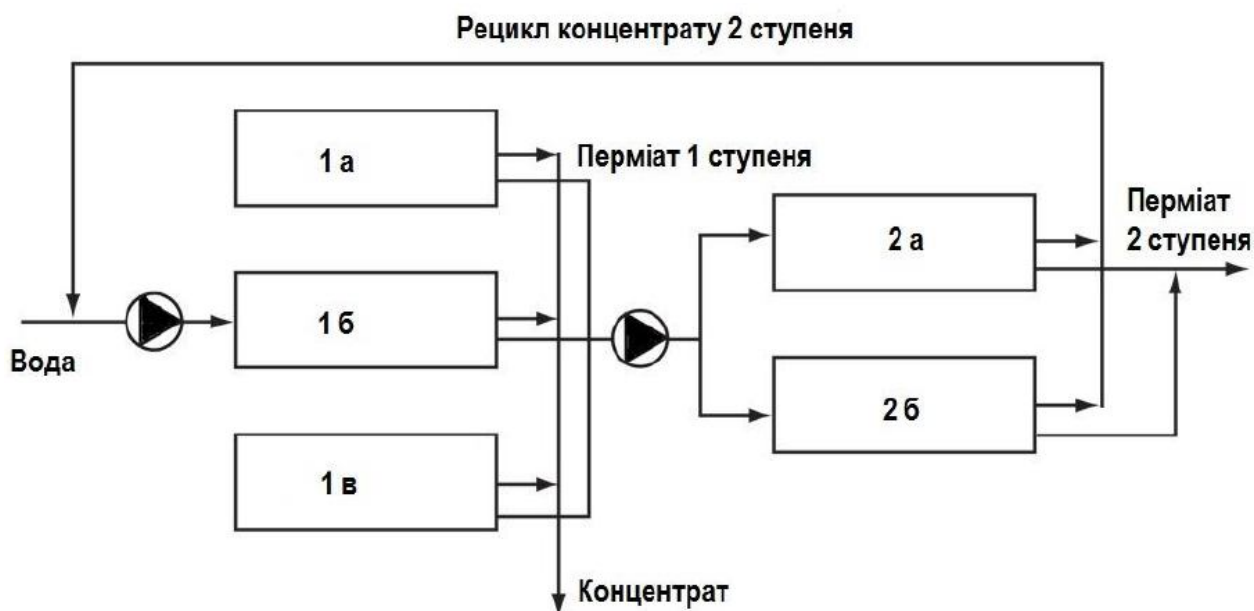


Рисунок 9.15 – Принципова схема установки зворотного осмосу з двома ступенями знесолення

1 – мембранні елементи 1 ступеня; 2 – мембранні елементи 2 ступеня

Сфера використання технологій зворотного осмосу й нанофільтрації надзвичайно широка та включає таке:

- підготовлення питної води із води різного складу;
- доочищення питної води в побутових фільтрах;
- підготовлення води для харчових виробництв, виробництв безалкогольних та алкогольних напоїв;
- підготовлення води для парових котлів різної продуктивності;
- одержання глибокознесоленої води для потреб різних галузей промисловості – енергетики, мікроелектроніки; фармацевтичних виробництв;
- опріснення морської води для одержання питної води або води для технологічного використання.

9.5 Забруднення мембран і методи боротьби з ними

Забруднення мікро- та ультрафільтраційних мембран. Мікрофільтрація та ультрафільтрація на практиці переважно відбуваються в режимі тупикової фільтрації, який включає стадію фільтрування та стадію промивання – зазвичай, зворотне та пряме промивання. У процесі експлуатації виникає частка незворотних забруднень, які знижують ефективність роботи мембранного модуля.

У випадку мікрофільтрації та ультрафільтрації забруднення переважно складаються з таких груп:

- мікроорганізми й біоплівка на поверхні мембрани;
- гелеподібні відкладення органічних речовин – найчастіше у поєднанні з біоплівкою;
- різноманітні відкладення, утворені завислими та колоїдними частинками;
- відкладення окиснених форм феруму та мангану, зокрема в глибині пор мембран;
- у випадку вод високої жорсткості ймовірні локальні відкладення солей кальцію.

Методами усунення цих забруднень є хімічні промивання мембран, а також використання окисників під час роботи установок. Оптимальна періодичність, послідовність і концентрації реагентів для промивань на практиці визначають тільки дослідним шляхом у процесі проведення пілотних випробувань.

Важливим фактором мінімізації забруднень мембран є дотримання вимог до якості води, яку обробляють, що пред'являють виробники мембранних елементів. У загальному вигляді вимоги включають низку показників, наведених у таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Вимоги до якості води, яку подають на мікрофільтрацію та ультрафільтрацію

Параметр якості води, яку обробляють	Значення
Мінімальна температура	40 °С
Максимальна концентрація натрію гіпохлориту (короткочасно, для промивання)	2 мг/дм ³
Допустимий інтервал значень рН (для мембран із Н-PVDF)	2...11
Максимальна каламутність води	150 мг/дм ³
Максимальний вміст нафтопродуктів і жирів	2 мг/дм ³
Максимальна окисність води	20 мг О ₂ /дм ³

Забруднення мембран нанофільтрації та зворотного осмосу. Зворотний осмос та нанофільтрація зазвичай експлуатуються у безперервному режимі тупикової фільтрації, яка повинна забезпечити видалення концентрованих домішок з поверхні мембрани.

Крім того, в алгоритм експлуатації більшості систем зворотного осмосу й нанофільтрації закладене гідравлічне промивання – подача вихідної води з великою витратою, але під невисоким тиском для інтенсивного промивання каналів мембранного модуля.

Незважаючи на це, внаслідок концентраційної поляризації у тонкому примембранному шарі концентрація домішок стане достатньо високою та відбувається утворення відкладень. Крім того, канали, якими рухається вихідна вода, мають малу висоту (близько 0,8 мм), що призводить до дуже швидкого їх заби-вання завислими частинками [22, 26].

Загалом вигляді усю сукупність забруднень мембран прийнято називати фоулінгом (англ. *fouling*). Сюди входять:

1. Біофоулінг – відкладення біологічного походження, бактерії, водорості, найпростіші та продукти їхньої життєдіяльності.

Для запобігання біофоулінгу застосовують знезараження води в процесі передпідготовки в різні способи, а також періодичне оброблення мембранних елементів спеціальними антисептичними реагентами – біоцидами.

2. Колоїдний фоулінг – відкладення завислих частинок і колоїдних домішок, присутніх у водному середовищі.

Для запобігання колоїдного фоулінгу використовують як передпідготовки води ультрафільтрації.

3. Органічний фоулінг – відкладення органічних речовин природного та штучного походження.

Для запобігання органічному фоулінгу у комплекс передпідготовки необхідно включити видалення органічних речовин із води за допомогою сорбційних методів, методів окиснення, коагуляції або комбінації цих методів.

4. Неорганічний фоулінг (скейлінг) – відкладення переважно кристалічної структури, утворені умовно нерозчинними та малорозчинними за цих умов неорганічними сполуками.

У випадку неорганічного фоулінгу практикують застосування технології іонного обміну для передпідготовки води, що є достатньо витратним рішенням, або використання антискаланту.

Антискаланти – хімічні реагенти, що запобігають утворенню різних осадів на поверхні мембрани. Більшість сучасних антискалантів зазвичай є сумішшю декількох активних компонентів, які виявляють синергетичний ефект, тобто посилення цільового ефекту у випадку спільного використання.

Зовнішній вигляд різних видів фоулінгу наведено на рисунку 9.16.

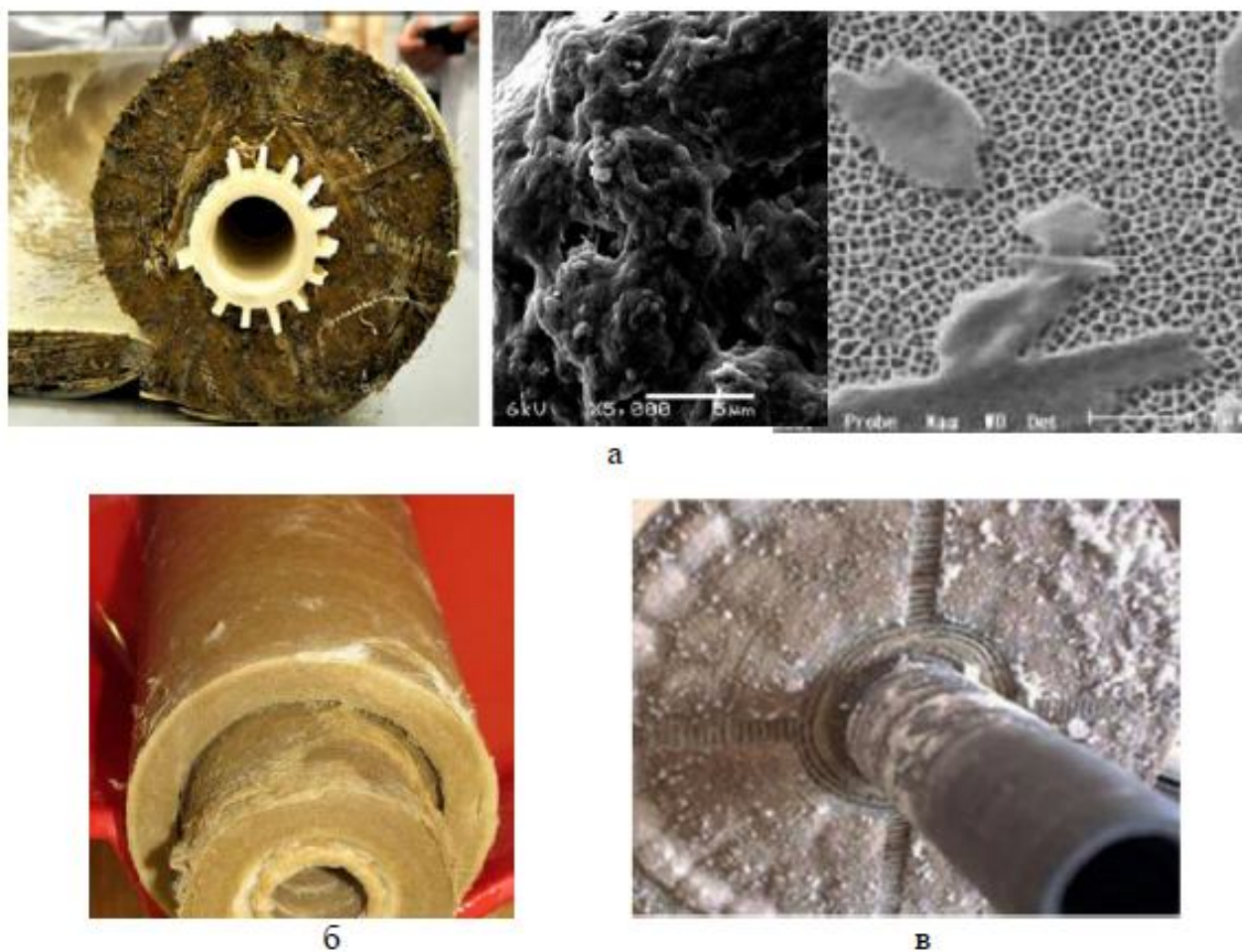


Рисунок 9.16 – Зовнішній вигляд різних видів фоулінгу
а – біофоулінг; б – колоїдний фоулінг; в – скейлінг

Отже, до води, яку очищують за допомогою систем зворотного осмосу й нанофільтрації, висувають певні вимоги. Загалом ці вимоги включають низку показників, наведених у таблиці 9.2 (на прикладі мембран Filmtec).

Таблиця 9.2 – Вимоги до якості води, яку подають на установки зворотного осмосу

Параметр якості води, яку обробляють	Значення
Залишковий хлор, не більше	0,1 мг/дм ³
Ферум, не більше	0,1 мг/дм ³
Манган, не більше	0,05 мг/дм ³
Силікати, не більше	20 мг/дм ³
Окисність, не більше	4 мг O ₂ /дм ³

Отже, у більшості випадків перед подачею води на системи зворотного осмосу й нанофільтрації необхідне передпідготовлення. До технологій передпідготовлення висувають головну вимогу – забезпечити достатню якість очищеної води за мінімальних витрат ресурсів і енергії.

Якщо уникнути забруднення мембранного елемента не вдалося, то проводять хімічне промивання спеціальними композиціями реагентів, які включають лужний (натрію гідроксид) або кислотний (лимонна кислота) реагент, хелатоутворюючі сполуки, ПАР та інші компоненти.

Для забезпечення очищеною водою промислових споживачів є системи з продуктивністю 1...40 м³/год. У випадку, коли необхідно забезпечити великі витрати очищеної води, будують цехи очищення води з використанням великої кількості мембранних елементів, які розташовано блоками (рис. 9.17).



Рисунок 9.17 – Цех підготовлення води в спосіб зворотного осмосу

Сучасні системи очищення води на основі баромембранних технологій набувають все ширшого розповсюдження внаслідок своїх незаперечних переваг: універсальності, надійності, компактності, простоти обслуговування та автоматизації тощо. Існує багато систем невеликої продуктивності для одержання питної та господарсько-побутової води у власних будинках.

9.6 Дифузійномембранні процеси. Діаліз

До дифузійномембранних процесів, рушійною силою яких є градієнт концентрацій розчинених речовин по обидві сторони мембрани, належать діаліз і мембранна дегазація.

Діаліз відбувається з використанням непористих (дифузійних) мембран і застосовується для розділення речовин, що значно відрізняються за молекулярною масою (наприклад, розчини полімерів очищають від низькомолекулярних електролітів та інших з'єднань).

Мембрана розділяє розчин певної речовини та розчинник (рис. 9.18) [22].

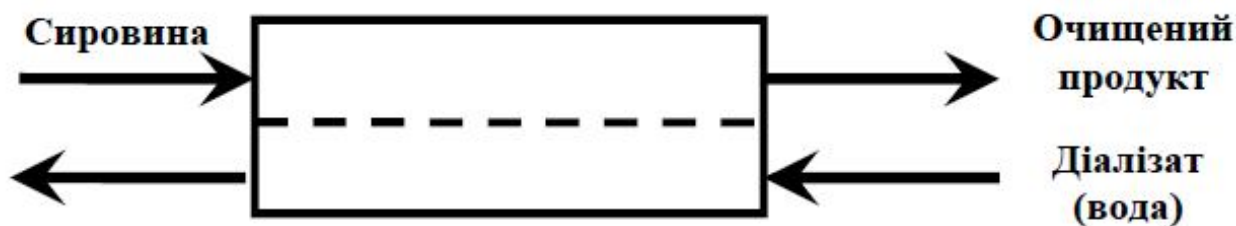


Рисунок 9.18 – Принципова схема діалізу

Обидва потоки прокачують уздовж мембрани зазвичай протитечією, хоча є спосіб здійснення діалізу, коли вихідний розчин залишається нерухомим (наприклад, мішечний діаліз).

Основне застосування діалізу – очищення крові від низькомолекулярних токсинів – сечовини, фосфатів, креатиніну тощо. Процес називається гемодіаліз, або штучна нирка. Зрозуміло, що найважливішою обставиною є сумісність крові та матеріалу мембрани. Крім того, необхідно загальмувати осмотичне перенесення, для чого в діалізат вводять ті самі солі, які знаходяться в крові, отримуючи так званий фізіологічний розчин.

Недолік методу – його низька продуктивність і великі об'єми розчинника, які багаторазово замінюються з одного боку мембрани. Діаліз раціонально використовувати в технологічних процесах після ультра- або мікрофільтраційного концентрування розчинів високомолекулярних сполук або колоїдів.

9.7 Електромебранні процеси. Електродіаліз

Рухомою силою електромебранних процесів є градієнт електричного потенціалу. Електромебранні процеси поділяють на електродіаліз, електродеіонізацію та мембранний електроліз. Мембранний електроліз використовують для виробництва хлору та натрію гідроксиду, тому він тут розглядатися не буде.

Сутність методу полягає у використанні спрямованого руху іонів під дією електричного поля. Якщо до електродів прикласти напругу, то іони, які знаходяться у розчині, почнуть рухатися відповідно зі знаком їх заряду – негативно заряджені (аніони) до аноду, позитивні (катиони) – до катоду. Якщо розділити електролізер на три відділення, в двох крайніх розмістити електроди (відділення називають електродними камерами) і пропускати електричний струм, то концентрація солей в електродних камерах буде зростати, а в середньому відділенні – зменшуватися (рис. 9.19, 9.20).

Для розділення камер такого електролізера-діалізатора використовують іонообмінні мембрани, які мають здатність селективно пропускати іони одного знаку й перешкоджати руху протилежно заряджених іонів.

Перенесення струму в мембрані здійснюється незакріпленими в матриці іонами – протиіонами. Чим більша кількість рухомих іонів, тобто вище обмінна ємність, тим більше електропровідність мембрани [6, 22, 26].

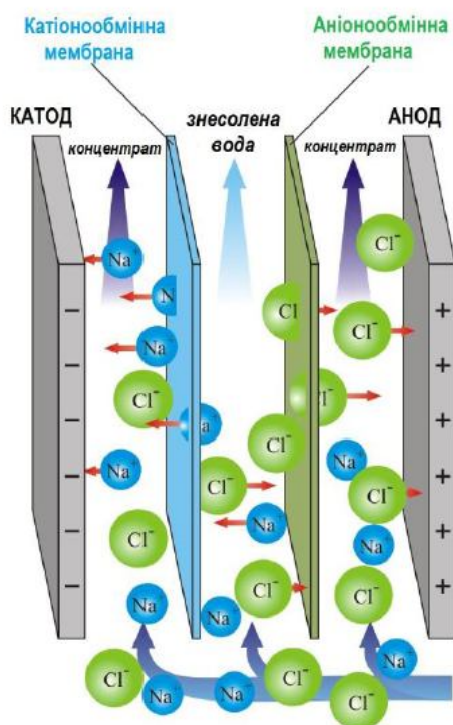


Рисунок 9.19 – Схема зміни концентрації розчинів у електродіалізаторі

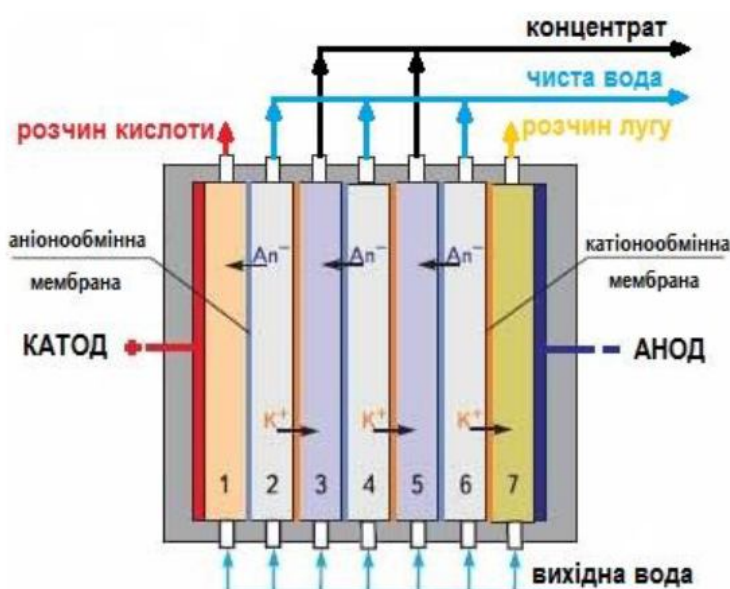
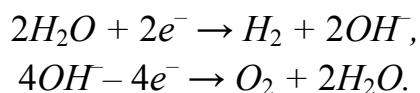


Рисунок 9.20 – Схема роботи електродіалізаційної установки

Основні електрохімічні характеристики мембран – селективна проникність і електропровідність, які визначаються кількістю іонообмінних груп у матриці та їхнім походженням.

Для підтримування електричного струму в ланцюзі на електродах повинні проходити електрохімічні реакції – на катоді переважно виділення водню, на аноді – виділення кисню [22]:



Відповідно до рівнянь реакцій розчин у анодній камері буде підкислюватися, в катодній камері буде утворюватися луг.

Сьогодні використовують багатокамерні електролізери з великою кількістю пар катіоно- й аніонообмінних мембран (рис. 9.26). Такі установки є електролізерами (рис. 9.21), що складаються з 100...200 гідравлічних камер, які можуть бути з'єднані послідовно або паралельно з горизонтальною або вертикальною циркуляцією води. Селективність мембран створює умови, за яких із непарних камер ні катіони, ні аніони не можуть пройти в сусідні камери, внаслідок того, що знак їх заряду збігається зі знаком відповідно катіонообмінних і аніонообмінних мембран. Тому в парних камерах відбувається процес опріснення, а в непарних, навпаки, концентрація солей, унаслідок чого в камерах утворюється розсіл (концентрат). Знесолену воду й концентрований розчин відводять відповідними трубопроводами. Лужний розчин із катодної камери та кислий розчин з анодної камери можна відводити самостійно окремими лініями для подальшого використання або ж, якщо такої необхідності немає, приєднувати до лінії розсолу.



Рисунок 9.21 – Установки для електродіалізу води

В електродіалізаторах застосовуються хімічно стійкі електроди з платинованого титану, ОРТА (оксидно-рутенієві титанові аноди), рідше – з неіржавної сталі або графіту.

Недоліком методу електродіалізу є необхідність попереднього очищення води від завислих і колоїдних частинок, які можуть засмічувати іонообмінні мембрани.

У реальних умовах мембрани не мають ідеальної селективності й частково переносять іони обох зарядів.

Крім селективності, іонообмінна мембрана повинна мати загальні властивості: високу електропровідність, хімічну та механічну стійкість в окисних середовищах, стабільність характеристик, великий термін служби.

Щільність струму в електродіалізаторі становить $0,2 \dots 1,0$ А/дм². Чим більша щільність струму, тим більші витрати електроенергії. У разі різкого збільшення щільності струму може початися перегрівання й навіть пропалення мембран. Допускають максимальну температуру нагрівання не більше 60 °С.

Найдосконаліші мембрани виробляють сьогодні японські фірми «Асахі кемікал» та «Асахі глас» на основі перфторвуглецевих матеріалів із групою – COOH як іоногенною групою, а також фірма «Дюпон» (США).

Електродіаліз отримав дуже широкий розвиток як процес знесолення, опріснення морської води без витрат реагентів на регенерацію іонітів, а також одержання концентратів солей, чистих лугів і кислот. До сих пір процес електродіалізу є конкурентом зворотного осмосу, хоча кожен з них може зайняти певну нішу.

Електродеіонізація. Електродеіонізація – процес безперервної демінералізації води з одночасним використанням іонообмінних смол, іонселективних мембран і постійного електричного поля. Основною рушійною силою процесу є різниця електричних потенціалів по обидві сторони міжмембранного каналу, заповненого іонообмінною смолою. Різниця електричних потенціалів забезпечує перенесення іонів через іоноселективні мембрани та здійснює необхідну безперервну регенерацію іоніту.

Процес безперервної електродеіонізації включає три стадії, що відбуваються одночасно:

1) іонний обмін, у процесі якого іони солей, кислот і основ, розчинених у воді, проходять через шари іонообмінних смол та сорбуються на зернах катіоніту й аніоніту;

2) безперервне відведення іонів через шари іонітів і іоноселективні мембрани в зону утворення концентрату;

3) безперервна регенерація іоніту іонами водню й гідроксид-іонами, одержаними в процесі електролізу молекул води під впливом постійного електричного струму.

Для реалізації зазначених процесів використовують спеціальні модулі ЕДІ. У таких модулях є два типи проточних каналів: канал де мінералізації (D-канал) – канал або камера фільтрату та канали або камери концентрату (C-канали).

Один D-канал, одна катіонітна мембрана, один C-канал і одна аніонітна мембрана разом утворюють ЕДІ-осередок.

ЕДІ-модуль є збіркою ЕДІ-осередків, які працюють паралельно (рис. 9.22) [26].

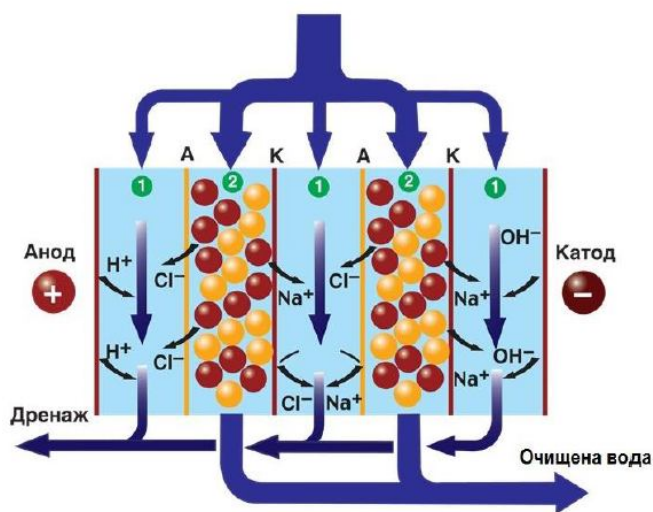


Рисунок 9.22 – Схема електродеіонізаційної установки

Вихідна вода надходить у D-канали, заповнені сумішшю катіоніту й аніоніту, які сорбують розчинені катіони й аніони та обмінюють їх на іони водню та гідроксид-іони. На виході з D-каналу виходить глибоко демінералізована вода.

Під дією електричного струму катіони з катіонообмінної смоли й аніони з аніонообмінної смоли рухаються через частинки іонітів, що стикаються, в напрямку відповідних електродів. Іони, які пройшли крізь відповідні мембрани, потрапляють в C-канали, в яких організовується постійний протік води, звідки вони у вигляді концентрату виводяться з модуля. На практиці найчастіше застосовують рулонні ЕДІ-елементи, але є також плоскорамні ЕДІ-елементи. Ступінь очищення залежить від солемісту вихідної води й може досягати 99,9 %. На відміну від іонообмінної технології демінералізації води електродеіонізація є безреагентною технологією, тому вважається найперспективнішою у виробництві ультрачистої води.

Контрольні запитання до розділу 9

1. Класифікація мембранних процесів залежно від рушійної сили.
2. Які процеси належать до баромембранних?
3. Вкажіть сфери застосування мембранних методів підготовки води.
4. Назвіть основні властивості та характеристики мембран.
5. У чому полягає відмінність механізму тупикової фільтрації від тангенціальної?
6. Назвіть основні матеріали, з яких виготовляють сучасні мембрани.
7. Сформулюйте переваги мікро- та ультрафільтрації як технології водопідготовки перед традиційною фільтрацією.
8. Вкажіть види мікро- та ультрафільтрації залежно від способу організації процесу та забезпечення рушійної сили процесу.
9. Поясніть схематично явище осмосу, зворотного осмосу.
10. Дайте характеристику таким показникам, як продуктивність та селективність мембран.
11. Що таке концентраційна поляризація?
12. Вкажіть основні схеми організації процесів зворотного осмосу та нанофільтрації.
13. Що прийнято називати фоулінгом мембран?
14. Що є рушійною силою дифузійномембранних процесів? Їх класифікація.
15. Сутність та область застосування мембранної дегазації та діалізу.
16. Що є рушійною силою термомембранних процесів?
17. Мембрана дистиляція та мембрана первапорація: сутність та сфера застосування.
18. Класифікація та рушійна сила електромембранних процесів.
19. Електродіаліз та електродеіонізація: сутність, сфера застосування, апарати для здійснення.

Тестові завдання

1. За будовою мембранного полотна існуючі мембрани поділяють на:
 - а) ізотропні;
 - б) анізотропні (асиметричні);
 - в) композитні;
 - г) дифузійні.
2. Гіперфільтрація передбачає фільтрування:
 - а) з малими швидкостями через плівку на піску;

- б) з великими швидкостями через плівку на піску;
- в) через спеціальні напівпроникні мембрани;
- г) через катіонітові та аніонітові мембрани;
- д) через пінополістирол.

3. Апаратурне оформлення гіперфільтрації може бути:

- а) фільтр-прес;
- б) рулонно-спіральна мембрана;
- в) трубчаста мембрана;
- г) полосове волокно.

4. В електродіалізаторі розподіл катіонів та аніонів відбувається під дією:

- а) постійного електричного струму;
- б) змінного електричного струму;
- в) ультрафіолетового опромінення;
- г) магнітної обробки від електромагнітів.

5. Під дією електричного струму в електродіалізаторі відбуваються такі процеси:

- а) катіони проходять крізь одну діафрагму;
- б) аніони проходять крізь іншу діафрагму;
- в) катіони й аніони осідають на дні;
- г) катіони послідовно проходять через дві різні діафрагми;
- д) аніони послідовно проходять через дві різні діафрагми

6. Дифузія води (самовільний процес) через напівпроникні мембрани з області з її високою концентрацією в область з низькою концентрацією називається:

- а) зворотній осмос;
- б) ультрафільтрація;
- в) мікрофільтрація;
- г) осмос;
- д) електродіаліз.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Вікіпедія [Електронний ресурс] : Фаза (Фізична хімія). – Електронні текстові дані. – Режим доступу: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Фаза_\(фізична_хімія\)](https://uk.wikipedia.org/wiki/Фаза_(фізична_хімія)), вільний (дата звернення: 26.06.19) – Назва з екрана.
2. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: [учебник в 2-х книгах] / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1995. – 608 с.
3. Врагов А. П. Масообмінні процеси та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв : навч. посібник / А. П. Врагов – Суми : ВТД «Університетська книга», 2007. – 248 с.
4. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Н. И. Гельперин – М. : Химия, 1981. – 812 с.
5. Массообмен [Електронний ресурс] : Современный толковый словарь изд. «Большая Советская Энциклопедия». – Електронні текстові дані. – Режим доступу : <https://classes.ru/all-russian/russian-dictionary-encycl-term-33461.htm>, вільний (дата звернення: 26.06.19) – Назва з екрана.
6. Процеси і апарати хімічної технології: підручник у 2-х частинах / [Л. Л. Товажнянський., А. П. Готлінська та ін.]. – Харьков : НТУ, «ХПИ», 2005. – 2 частина. – 532 с.
7. Базаров И. П. Термодинамика / И. П. Базаров – М. : Высшая школа, 1991. – 376 с.
8. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : учебник в 2-х книгах / [Айнштейн В. Г., Захаров М. К. Носов Г. А., и др] ; под ред. В. Г. Айнштейна. – М. : Логос, Высшая школа, 2006. – 1 часть. – 872 с.
9. Шалугін В. С. Процеси та апарати промислових технологій: навч. посібник / В. С. Шалугін, В. М. Шмандій. – Київ : Центр учбової літератури, 2008. – 392 с.
10. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М. : Химия, 1973. – 752 с.
11. Лукин В. Д. Циклические адсорбционные процессы : Теория и расчет / В. Д. Лукин, А. В. Новосельский. – Л. : Химия, 1989. – 256 с.
12. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А. М. Когановский. – Киев : «Наукова думка», 1983. – 240 с.
13. Сорбция [Електронний ресурс] : Сорбционная очистка воды – Електронні текстові дані. – Режим доступу : <http://masters.donntu.org/2004/feht/pichakhchi/lib/sorb.htm>, вільний (дата звернення: 26.06.19) – Назва з екрана.

14. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и пара : учеб. пособие [для студ. высш. учеб. заведений] / Е. Н. Серпионова. – 2-е изд. переработ. – М. : Высшая школа, 1969. – 416 с.
15. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ / М. М. Сенявин. – М. : Химия, 1980. – 272 с.
16. Рябчиков Б. Е. Оборудование для ионного обмена / Б. Е. Рябчиков, Е. И. Захаров. – М. : ЦНИИТЭИ цветной металлургии, 1974. – 63 с.
17. Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства: учебник для техникумов / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов; под. ред. Н. А. Рядинова. – М. : Металлургия, 1982. – 360 с.
18. Гринберг А. М. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. – М. : Металлургия, 1968. – 212 с.
19. Орлов В. О. Водопостачання промислових підприємств : навч. посібник / В. О. Орлов, Л. Л. Литвиненко, А. М. Орлова. – Київ : Знання, 2014. – 278 с.
20. Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган – Л. : Химия, 1977. – 592 с.
21. Методичні вказівки до виконання курсової роботи та розрахунково-графічної роботи з навчальної дисципліни «Процеси і апарати водопідготовки» (для студентів 2–3 курсів денної та заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060101 – Будівництво фахове спрямування «Водопостачання та водовідведення») / Харків. нац. ун-т. міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. І. М. Чуб. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016. – 44 с.
22. Іванченко Л. В. Хімія і технологія води : навчальний посібник / Л. В. Іванченко, В. Я. Кожухар, В. В. Брем. – Одеса : Екологія, 2017. – 208 с.
23. Кишневський В. А. Сучасні методи обробки води в енергетиці: Навчальний посібник для студентів спеціальностей «Теплоенергетика», «Атомна енергетика» та експлуатаційного персоналу ТЕС и АЕС. – Одеса : ОГПУ, 1999. – 196 с.
24. Процессы и аппараты / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, А. П. Пильщиков; [под ред. О. И. Мартыновой]. – М. : Энергоиздат, 1990. – 272 с.
25. Ионные методы очистки веществ / Под ред. Г. А. Чикина, О. Н. Мягкого. – Воронеж : Издательство ВГУ, 1984. – 372 с.
26. Водоподготовка : справочник / Под ред. С. Е. Беликова. – М. : Аква-Терм, 2007. – 240 с.

Навчальне видання

ЧУБ Ірина Миколаївна

МАСООБМІННІ ПРОЦЕСИ ВОДОПІДГОТОВКИ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Відповідальний за випуск *Г. І. Благодарна*

Редактор *В. І. Шалда*

Комп'ютерне верстання *Є. Г. Панова*

Дизайн обкладинки *Т. А. Лазуренко*

Підп. до друку 13.08.2019. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 9,4.

Тираж 50 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.