

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

САБАДАШ ВІРА ВАСИЛІВНА

УДК 66.021.3+66.021.2.081.3+628.16.081.3



**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ПРИРОДНИХ ТА
СИНТЕТИЧНИХ СОРБЕНТАХ**

Спеціальність 05.17.08 — Процеси та обладнання хімічної технології

**АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук**

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Гумницький Ярослав Михайлович, Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, професор кафедри екології та збалансованого природокористування, м. Львів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ведь Валерій Євгенович, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, м. Харків

доктор технічних наук, професор
Вітенько Тетяна Миколаївна, Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри обладнання харчових технологій, м. Тернопіль

доктор технічних наук, професор
Лященко Олександр Олександрович, Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, доцент кафедри процесів та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв, м. Суми

Захист відбудеться 06 вересня 2019 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 в Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 76013, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, головний корпус, ауд. 226.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1 та на сайті спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 за електронною адресою: <http://lp.edu.ua/research/disscoun/d-3505209>

Автореферат розісланий «06» серпня 2019 р.

В.о. ученого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д35.052.09,
доктор технічних наук, професор



Нагурський О.А.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Хімічна промисловість належить до важливих галузей народного господарства. Від її потенціалу залежить економічна незалежність держави. Основу хімічних технологій становлять хімічні та біологічні перетворення, виконання яких вимагає проведення ряду процесів, що належать до фізичних та механічних, які є предметом досліджень процесів та обладнання хімічної технології. На даний час існує строга класифікація основних процесів і провідну роль відіграють масообмінні процеси.

Важливе місце у масообмінних процесах належить сорбційним процесам, до яких належать абсорбція, хемосорбція, адсорбція, іонний обмін. У процесах адсорбції та іонного обміну використовуються тверді сорбенти, що відносять їх до масообмінних процесів з твердою фазою. Дані процеси використовуються як складова частина технології, а також з природоохоронною метою. У промисловій практиці використовуються синтетичні та природні адсорбенти, особливо природні цеоліти. Запаси природних цеолітів на Україні оцінюються мільйонами тон, а їх висока ефективність та дешевизна у порівнянні до синтетичних адсорбентів забезпечує їх широке застосування. Актуальним є дослідження теоретико-практичних аспектів використання природних сорбентів, у першу чергу встановлення їх сорбційної здатності та можливості її збільшення через модифікацію сорбенту. Вимагає дослідження рівноважних залежностей для сорбції неорганічних та органічних речовин, катіонного та аніонного складу, одночасної сорбції двох та більшої кількості компонентів (паралельна адсорбція), використання сорбенту після поглинання одного компоненту для абсорбції другого (послідовна адсорбція). У літературних джерелах мало уваги приділяється встановленню механізму та кінетики поглинання, визначенню кінетичних коефіцієнтів зовнішньо- та внутрішньодифузійної області процесу, а також дослідження динамічних характеристик адсорбції у нерухомому шарі адсорбенту. Важливими є дослідження методів інтенсифікації сорбційних процесів та розроблення технологічних схем процесів хімічної та природоохоронної технології з використанням природних сорбентів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри екології та збалансованого природокористування згідно з пріоритетними напрямами розвитку науки і техніки в Україні на період до 2020 р. (Закон України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки», ст. 3, пп. 1, 3, 4), а саме: 1. Розроблення інженерних методів захисту довкілля для забезпечення сталого розвитку суспільства. 2. Хіміко-технологічні процеси з використанням природних дисперсних сорбентів. 3. Масообмін у системах з твердим тілом. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри екології та збалансованого природокористування Національного університету “Львівська політехніка”: “Дослідження адсорбційно-дифузійних процесів у нерухомому шарі дисперсного матеріалу” (№ держреєстрації 0118U000409); «Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології» (№ держреєстрації 0194U029586), а також в межах реалізації міжнародного проекту «Новий спосіб усунення газових і нафтопохідних

забруднень при використанні адсорбентів, виготовлених на основі золи виносу» в рамках Фінансового Механізму Європейської Економічної Зони та Норвезького Фінансового Механізму, Пріоритет 6 – Наукові дослідження.

Мета роботи полягає у встановленні термодинамічних, статичних, кінетичних та динамічних закономірностей процесу сорбції речовин неорганічного та органічного походження катіонної та аніонної форми на природних та синтетичних сорбентах.

Для досягнення основної мети в дисертації необхідно вирішити наступні **завдання**:

- встановити хімічний склад і структуру досліджуваної партії природного цеоліту;
- фізико-хімічними методами дослідити склад золи виносу та обґрунтувати методику її модифікування;
- вивчити процеси модифікування золи виносу та встановити характеристики одержаних сорбентів;
- встановити термодинамічну імовірність проходження реакцій хемосорбції та полімолекулярної адсорбції на прикладі адсорбції хлориду амонію та ортофосфорної кислоти клиноптилолітом Сокирницького родовища;
- встановити статичну (рівноважну) активність адсорбентів для різних речовин неорганічного та органічного складу, катіонної та аніонної форми та математично представити опис ізотерм адсорбції для досліджуваних середовищ ;
- дослідити статичну активність природних та синтетичних сорбентів за умови одночасного паралельного та послідовного поглинання двох і більше компонентів;
- дослідити кінетичні закономірності процесу сорбції на природних та синтетичних компонентах; визначити вплив механічного перемішування на швидкість адсорбції;
- встановити області зовнішньо- та внутрішньодифузійного протікання процесу і визначити коефіцієнти масовіддачі та внутрішньої дифузії;
- дослідити динаміку сорбції різних речовин у нерухомому стаціонарному шарі сорбенту та здійснити математичний опис динаміки;
- дослідити динаміку сорбції під час паралельного поглинання двокомпонентної суміші на прикладі адсорбції важких металів;
- дослідити використання надвисокочастотного випромінювання для інтенсифікації процесу очищення стічних вод, які містять білок;
- дати приклади застосування методу з представленням технологічних схем для конкретних процесів.

Об'єкт дослідження – масообмінний процес сорбції компонентів різного хімічного складу за допомогою природних та синтетичних сорбентів.

Предмет дослідження – термодинамічні основи сорбції компонентів з водних розчинів природними сорбентами; статичні закономірності поглинання одно-, дво- та багатокомпонентних матеріалів та математичний опис ізотерм адсорбції; механізм та кінетичні коефіцієнти зовнішньо- та внутрішньодифузійної областей; динаміка адсорбції у шарі адсорбенту та математичний опис вихідних кривих;

розробка технологічних схем для конкретних адсорбційних процесів за участю природних та синтетичних цеолітів.

Методи досліджень. Для вирішення наукових завдань, поставлених у дисертації, використовувались: структуру природних та синтезованих сорбентів досліджували методами рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії, синхронної термогравіметрії, рентгено-флуоресцентної спектроскопії. Питому поверхню, пористість і розподіл пор за діаметром визначали методом газової адсорбції. Для визначення концентрації нафтопродукту, фосфат-іонів, іонів амонію, та іонів купруму використовували наступні фізико-хімічні методи: фотоколориметрію, ІЧ-спектроскопію, електронну мікроскопію, титрометрію, хімічні методи аналізу за методиками, що відповідають міжнародним стандартам, а також статичні та кінетичні методи дослідження сорбційних процесів. Обробку експериментальних даних виконували за допомогою пакетів програм Microsoft Excel; OriginPro 8 та алгоритмів: SOLGASWATER і HALTAFALL.

Наукова новизна одержаних результатів. На основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень сорбційних процесів з використанням природного цеоліту отримані наступні нові результати, які вирішують важливу наукову проблему, а саме:

1. Вперше на основі проведеного термодинамічного аналізу для системи твердий природний адсорбент – компонент у рідкому середовищі обґрунтовано можливість поглинання іонів амонію алюмосилікатами, яке супроводжується хімічною реакцією.

2. Вперше досліджено механізм сорбції на природному цеоліті та експериментально підтверджено наявність одночасно іонного обміну, фізичної адсорбції та хемосорбції, що визначається складною хімічною та кристалічною будовою цеоліту.

3. Вперше для природного цеоліту експериментально визначено ізотерми адсорбції для речовин катіонної та аніонної форм, неорганічної та органічної природи та показано можливість їх опису з високим ступенем достовірності рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха.

4. Вперше експериментально підтверджено наявність іонообмінної сорбції визначенням концентрації коіонів у розчині та констатовано фізичну абсорбцію та хемосорбцію.

5. Вперше встановлено можливість одночасного (паралельного) поглинання катіонної та аніонної форм, неорганічних та органічних речовин. Разом з цим спостерігається хроматографічне розділення поглинальних компонентів на прикладі сорбції іонів купруму та хрому, коли іон купруму витісняє іон хрому.

6. Вперше досліджено послідовну адсорбцію і показано можливість використання цеолітів з адсорбованим купрумом для подальшої адсорбції інших компонентів із розчинів.

7. Вперше показано можливість використання золи виносу теплових електростанцій, що працює на кам'яному вугіллі, після її гідротермічної та високотемпературної модифікації та визначено статичні, кінетичні та динамічні характеристики модифікованих сорбентів.

8. Вперше використано наближену математичну модель Томаса для опису вихідних кривих, що дає можливість прогнозувати ступінь адсорбції у нерухомому шарі адсорбенту на інших висотах, що кратні до висоти шару модельного шару.

9. Вперше показано можливість хроматографічного розділення компонентів на основі їх різної адсорбційної здатності, що визначається ізотермами сорбції за їх одночасної присутності та розроблено функціональну схему хроматографічного розділення системи купрум – хром з метою очищення стічної води гальванічного виробництва.

10. Вперше за результатами розрахунків за методикою БЕТ та термогравіметричного аналізу пояснено полімолекулярну адсорбцію фосфатів з концентрованих розчинів ортофосфорної кислоти природним цеолітом.

Набули подальшого розвитку:

11. Теоретичні аспекти інтенсифікації зовнішньої дифузійної області процесу сорбції, визначення коефіцієнтів масовіддачі та їх узагальнення критеріальними рівняннями.

12. Використання методу теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі на основі локальної ізотропної турбулентності та порівняно експериментальні коефіцієнти з теоретичними.

13. Визначення ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії компонентів, які представляють сукупну об'ємну та поверхневу дифузію адсорбатів всередині пор та капілярів.

14. Інтенсифікація процесів розділення багатокомпонентних розчинів, що містять білки, шляхом застосування надвисокочастотного випромінювання.

Практичне значення одержаних результатів. Визначено статичну активність природного цеоліту щодо компонентів неорганічного та органічного складу, які математично описано рівняннями ізотерми і значення активності, що характеризує рівновагу може бути використане під час вибору адсорбента та розрахунку рушійної сили процесу. Одержані кінетичні залежності та коефіцієнти масовіддачі та ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії дозволяють визначити час проведення процесу адсорбції. Дані дисертаційної роботи пройшли апробацію та передані для впровадження на Підприємстві «Аргентум» ГО «НДО»; ПрАТ Львівський електроламповий завод «Іскра»; ПАТ «Дубнимолоко»; ПАТ «Віжеон» та ПФ «Терміт». Результати роботи впроваджено у навчальному процесі кафедри Хімічної інженерії у курсі «Процеси та апарати хімічних виробництв» та кафедри екології та збалансованого природокористування у курсі «Інженерна екологія».

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі стану проблеми адсорбції з використанням природного цеоліту як адсорбенту, встановленні рівноважних концентрацій для однокомпонентних та багатокомпонентних систем, дослідженні кінетичних та динамічних залежностей масообміну у системі адсорбент – адсорбат у рідкій фазі, створенні математичних моделей досліджуваних процесів, основу яких складає твердий адсорбент, встановленні кінетичних закономірностей та їх математичному опису, розробці експериментальних стендів та методик дослідження, проведенні експериментів, їх систематизації та узагальненні. Автор дисертації брав безпосередню участь в усіх експериментальних дослідженнях.

Внесок автора в роботах, опублікованих у співавторстві, наведений у списку праць за темою дисертації, є визначальним. Обговорення деяких теоретичних аспектів роботи та узагальнення результатів досліджень проведено з науковим консультантом д.т.н., професором Я.М.Гумницьким.

Апробація основних результатів дослідження. Основні положення та результати доповідались та обговорювались на 30 конференціях, симпозиумах та конгресах, а саме: I, III, IV та V міжнародних конгресах «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2009-2018); другій та шостій міжнародних науково-практичних конференціях «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток» (Київ, 2010, 2018); II міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2011 «Хімія та хімічні технології» (Львів, 2011); Polish-Swedish-Ukrainien seminar «Future urban sanitation to meet new requirements for water quality in the Baltic sea region», (Poland, Krakow, 2011); Міжнародній науково-практичній конференції «Удосконалення процесів і обладнання – запорука інноваційного розвитку харчової промисловості» (Київ, 2012); I міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства» (Львів, 2012); IX Международной научно-технической конференции «Техника и технология пищевых производств» (Могилев, 2013); IV – VI Всеукраїнських з'їздах екологів з міжнародною участю, (Вінниця, 2013-2017pp); Всеукраїнській науково-технічній конференції «Актуальні проблеми харчової промисловості» (Тернопіль, 2013). XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми і перспективи практичної реалізації наукових досліджень» (Чернівці, 2015). Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія та інженерія» (Львів, 2017); Семінари "Сталий розвиток - погляд у майбутнє" (Львів, 2017); International research and practice conference "Modern methods and experience of practical application in the field of technical sciences": (Poland, Radom, 2017); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції "Гуманітарні, природничі та точні науки як фундамент суспільного розвитку" (Харків, 2018); Міжнародному науковому симпозиумі SDEV'2018 (Славське, 2018); XVI Міжнародній науково-методичній конференції БЖДЛ-2018 (Львів, 2018); XI-XVII Міжнародних наукових конференціях «Удосконалення процесів і обладнання харчових і хімічних виробництв» (Одеса, 2011-2018); 4-th, 6-th; 7-th 8-th International Youth Science Forum "Litteris et artibus" (Lviv, 2013 - 2018);

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано у 73 наукових працях, з них 1 колективна монографія, 40 статей, з них 12 статей у наукових виданнях, що входять до наукометричних баз, зокрема 4 у Scopus та Web of Science, 24 статті у наукових фахових виданнях України, 2 у нефахових виданнях України та 2 статті у закордонних неперіодичних виданнях, 31 теза доповідей на науково-технічних конференціях та конгресах міжнародного, всеукраїнського та регіонального рівня, 1 патент на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 8 розділів, висновку та списку літератури. Вона містить 360 сторінок тексту, 135 рисунків, 18 таблиць та 360 використаних джерел літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність проблеми, яка вирішується у дисертаційній роботі, сформульовано мету та завдання дослідження, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації роботи.

У першому розділі виконано аналітичний огляд зарубіжних та вітчизняних літературних та патентних джерел. Приведено аналіз даних щодо характеру впливу структури адсорбентів на їх сорбційні властивості. Розглянуто досвід синтезу та модифікації сорбентів та мінеральної сировини для одержання високоселективних сорбентів. Розглянуто дослідження щодо синтезу цеолітних матеріалів на основі природної сировини з високим вмістом кремнію та техногенних зольних матеріалів, виконано огляд існуючих методів дослідження статички, кінетики та динаміки у процесах адсорбції. Проаналізовано існуючі моделі опису процесів адсорбції. Математичний опис процесів адсорбції згідно даних вітчизняних та закордонних авторів розглядається з точки зору хімічної кінетики без урахування масообмінних та дифузійних процесів. Здійснено аналіз апаратурного оформлення процесу адсорбції. Проведений аналіз виявив перспективність синтезу цеолітних сорбентів на основі золи виносу та дослідження процесу адсорбції речовин органічного та неорганічного походження з рідкої фази.

У другому розділі наведено методологічну схему досліджень сорбційних процесів на основі природних і синтезованих сорбентів (табл. 1)

Таблиця 1 – Концептуальна схема досліджень



У дисертаційній роботі подано характеристики досліджуваних сорбентів, методики досліджень та аналізу середовищ з метою визначення параметрів

сорбційних процесів. Теоретичні та експериментальні дослідження присвячені встановленню закономірностей сорбційних процесів, а саме термодинаміки, статички (встановлення рівноважних станів), кінетики (механізму та кінетичних параметрів), динаміки сорбції у нерухомому шарі. Наведено характеристики об'єктів дослідження, та методики проведення експериментів. Результати дослідження структури та хімічного складу цеоліту, який використовували у дослідженнях, наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Хімічний склад природного цеоліту

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO
Вміст, %	71,5	13,1	0,9	0,5	3,44	0,68
Компонент	P ₂ O ₅	K ₂ O+ Na ₂ O	F	As	Pb	Cu
Вміст, %	0,014	3,03	0,025	0,0015	0,002	0,02

Вміст мікроелементів у цеоліті, г/т: Mn-242, Zn-45, Ga-20, Th-12, Rb-110, Y-22, Zr-235, Nb-22, Ba-232, Ce-52.

Представлено методики синтезу сорбційних цеолітних матеріалів модифікуванням золи виносу гідротермічним методом та методом спікання золи виносу з кристалічним лугом (фюзинг).

Наведено методики проведення структурних досліджень - метод рентгенівської дифракції, скануючої електронної мікроскопії, синхронної термогравіметрії, а також визначення питомої поверхні, пористості і розподілу пор за діаметром за допомогою газової адсорбції-десорбції азоту. Описано методики дослідження сорбційного очищення водного середовища та кількісного визначення концентрацій речовин-забрудників.

Описано методику та подано експериментальну установку для дослідження сорбції купрум сульфату у динамічних умовах. Наведено методику дослідження кінетики процесу сорбції йонів купруму синтезованими матеріалами. Надано характеристики адсорбатів – α –оксіпропіонової кислоти, альбуміну, хрому нітрату та хрому біхромату, дизельного палива, купрум сульфату, хлориду амонію та калію фосфатів, ПАР та натрію фториду. Представлено методики модифікації природного цеоліту Сокирницького родовища та синтезу сорбентів зі золи виносу ТЕС. Приведено методики аналізу природних та синтетичних сорбентів. Описано методики визначення сорбційної здатності природного цеоліту щодо сполук амонію, важких металів, фосфатів, фторидів, органічних та високомолекулярних сполук і ПАР у статичних умовах, а також в умовах механічного перемішування та в колонному апараті з нерухомим шаром дисперсного матеріалу.

Третій розділ присвячений термодинаміці адсорбційних процесів. Обґрунтовано термодинамічні засади адсорбції на прикладі поглинання йонів амонію на цеоліті. Розраховано термодинамічні параметри адсорбційних систем. Встановлено, що адсорбція хлориду амонію на природному цеоліті є екзотермічним і спонтанним процесом. Розраховано термодинамічні параметри для встановлення

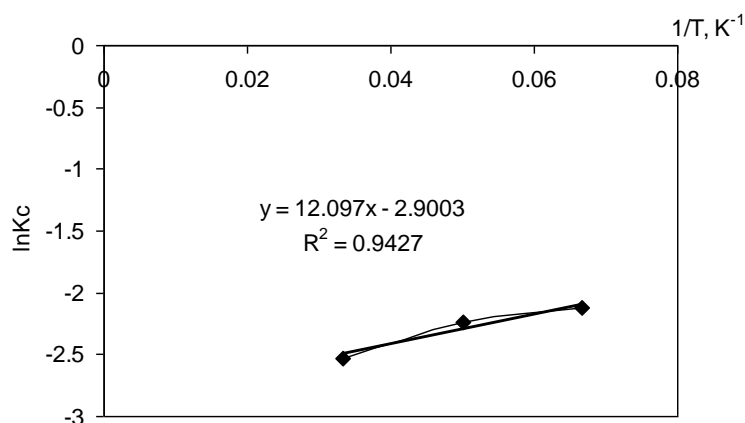


Рисунок 1 – Вплив температури на адсорбцію іонів NH_4^+ на цеоліті

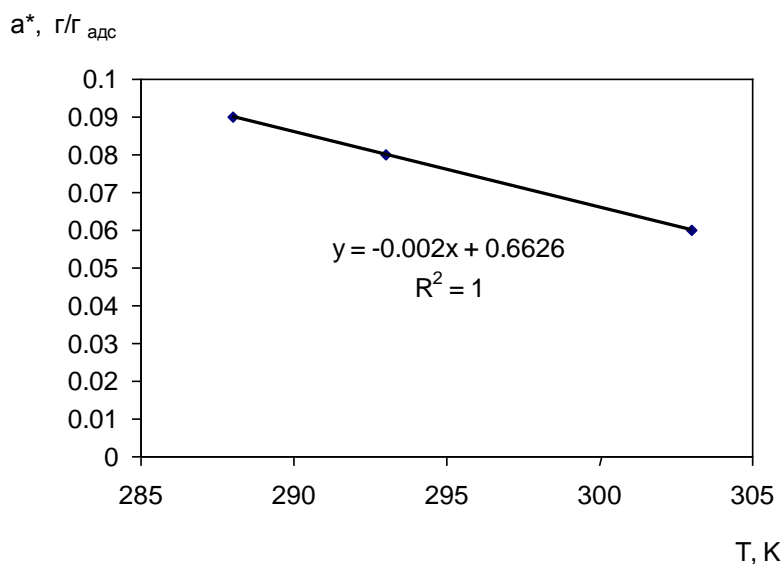


Рисунок 2 – Залежність константи рівноваги (K_C) від температури процесу адсорбції

механізму протікання процесу адсорбції амонію природним цеолітом, включаючи зміни ентальпії (ΔH_0), ентропії (ΔS_0) та стандартної вільної енергії Гіббса (ΔG_0).

Проведено дослідження щодо адсорбції іонів амонію природним цеолітом з однокомпонентного розчину за початкової концентрації іонів амонію 1г/дм^3 за різних температур. Адсорбційна здатність сорбента щодо іонів амонію зменшується з підвищенням температури, як видно з рис.1.

Для обчислення значення термодинамічних параметрів іонообмінного процесу визначали рівноважну концентрацію іонів амонію в досліджуваному розчині за різних температур: 15, 20 та 25 °C. Константу рівноваги представляли як відношення кількості компонента в сорбенті та рідині, згідно закону діючих мас (рис.2). ΔH_0 та ΔS_0 розраховувались графічно згідно залежності $\ln K_C = f(1/T)$ (рис. 2). $\Delta H_0 / R = \text{tg}\alpha$, а $\Delta S_0 / R$ відповідає значенню $\ln K_C$ при

$T \rightarrow \infty$. Розрахункові значення K_C , ΔG_0 , ΔH_0 та ΔS_0 представлено у табл. 3.

Зміна стандартної вільної енергії ΔG_0 з негативними значеннями: -5.08, -5.45 та -6.72 кДж / моль у досліджуваному діапазоні температур свідчить про те, що процес адсорбції у вказаних умовах самовільний. Крім того, враховуючи те, що -20 кДж/моль $< \Delta G_0 < 0$ кДж/моль, процес поглинання іонів амонію цеолітом проходить за механізмом фізичної адсорбції.

Таблиця 3 – Зміна термодинамічних параметрів процесу адсорбції з температурою

T, K	1/T	a*, мг/г.адс	K _c	lnK _c	ΔG_0 , кДж/моль	ΔS_0 , кДж/моль·К	ΔH_0 , кДж/моль
288	0.06	0.09	0.11	-2.12	-5.08	-0.034	-0.101
293	0.05	0.08	0.106	-2.23	-5.45		
303	0.033	0.06	0.08	-2.52	-6.36		

У четвертому розділі представлено дослідження закономірностей статичної адсорбції значної кількості компонентів, серед яких неорганічні сполуки катіонної та аніонної форми, важкі метали, органічні речовини, на природних та синтезованих сорбентах. Математичний опис взаємозв'язку між концентраціями у рідкій та твердій фазах визначається ізотермами адсорбції, достовірність яких підтверджується статистичними методами. Визначення сорбційної здатності даного адсорбента щодо сорбованого компонента є найважливішим у дослідженні даних процесів. Воно визначає максимально можливу кількість адсорбованого компонента, його залежність від концентрації адсорбтива та температури сорбції, вказує на рушійну силу процесу, а також служить підставою для визначення десорбції. Як видно з літературного огляду, найбільша кількість публікацій присвячена саме статичним закономірностям адсорбції.

Як приклад, одержані дослідні дані наведено на рис.3 у вигляді залежності сорбційної здатності a^* від

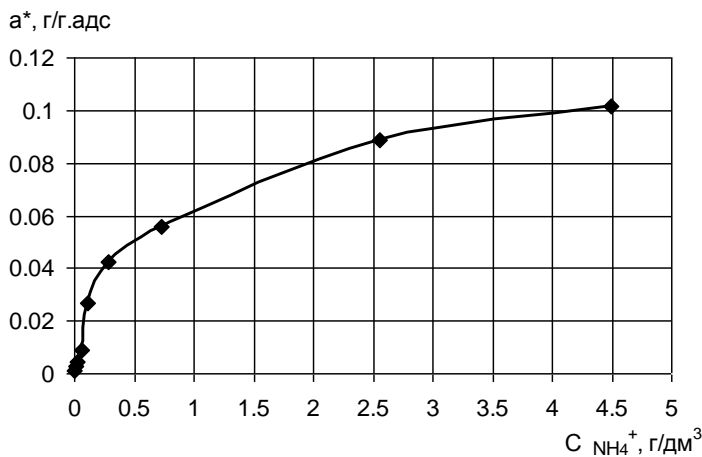


Рисунок 3– Ізотерма адсорбції іонів амонію
клинотилолітом Сокирницького родовища

концентрації NH_4^+ у розчині за температури $(20 \pm 0,4) ^\circ C$. Характер одержаної залежності вказує на можливість її опису рівнянням Ленгмюра та рівнянням Фрейндліха, достовірність яких підлягала перевірці статистичними методами.

З цією метою рівняння ізотерма Ленгмюра представлялась у лінеаризованому виді $1/a^* = f(1/C)$. Апроксимація експериментальних результатів

лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,9963$, що вказує на високу вірогідність опису ізотерми рівнянням Ленгмюра, яка має вид:

$$a^* = 0.07 * \frac{65.28C}{1 + 65,28C} \quad (1)$$

Експериментальні дані особливо в області невисоких концентрацій адсорбтива можуть бути описані рівнянням Фрейндліха, яке для адсорбції амонію з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,9436$ має вигляд:

$$a^* = 0.29C^{1.49} \quad (2)$$

Аналізуючи експериментальні результати, можна стверджувати про проходження двох сорбційних процесів поглинання амонію природним клинотилолітом:

- іонний обмін іонів амонію NH_4^+ на обмінні катіони цеоліту: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ та інші, про що свідчить наявність цих катіонів після сорбції у розчині, що визначалось експериментально;

- фізичну адсорбцію іонів NH_4^+ , яку можна описати наступними механізмами: іон амонію є донором вільної електронної пари для кислотних центрів Льюїса ($-\text{Si}-\bar{\text{O}}-\text{Al}-$) та адсорбцією, що супроводжується витісненням з цеолітового каркасу молекул води, які є теж донорами електронної пари, та їх заміну на іон амонію.

У роботі досліджено статичні закономірності ряду систем, які наведено у табл.4 рівняннями ізотерм адсорбції для однокомпонентних рідких систем з визначеним коефіцієнтом достовірності математичного опису експериментальним результатом. Даний механізм є характерний для інших дво- і багатокомпонентних систем, що досліджувались у дисертаційній роботі та наведено у розділі 5.

Таблиця 4 – Рівняння ізотерм адсорбції для однокомпонентних досліджуваних рідких систем

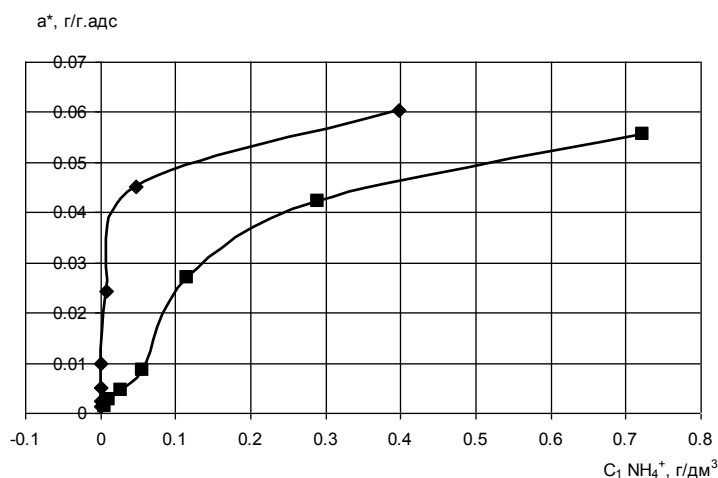
Система, одиниці виміру маси адсорбтива	Рівняння Ленгмюра	R^2	Рівняння Фрейндліха	R^2
1	2	3	4	5
$\text{NH}_4^+ - \text{Z}$, мг-екв	$a^* = 0.07 * \frac{65.28C}{1 + 65,28C}$	0.9963	$a^* = 0.29C^{1.49}$	0.9436
$\text{Cu} - \text{Z}$, мг-екв	$a^* = 0.315 * \frac{0.04C}{1 + 0.04C}$	0.9966	$a^* = 0.01881 \cdot C^{0.6058}$	0.9859
$\text{Pb} - \text{Z}$, мг-екв	$a^* = 0.39 * \frac{0.02C}{1 + 0.02C}$	0.9913	$a^* = 0.01 \cdot C^{0.8221}$	0.9668
$\text{Zn} - \text{Z}$, мг-екв	$a^* = 0.2 * \frac{0.026C}{1 + 0.026C}$	0.9902	$a^* = 0.006 \cdot C^{0.8395}$	0.9689
$\text{Cr(III)} - \text{Z}$, мг-екв	$a^* = 0.2 * \frac{0.05C}{1 + 0.05C}$	0.9939	$a^* = 0.066 \cdot C^{0.6076}$	0.9559
$\text{Cr(VI)} - \text{Z}$, мг-екв	$a^* = 0.374 * \frac{0.051C}{1 + 0.051C}$	0.9971	$a^* = 0.02 \cdot C^{1.1378}$	0.9873
$\text{F} - \text{Z}$, мг-екв	$a^* = 10.45 * \frac{0.49C}{1 + 0.49C}$	0.9538	$a^* = 0.2 \cdot C^{0.3801}$	0.9028
$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Z}$	$a^* = 24.5 * \frac{0.0072C}{1 + 0.0072C}$	0.9716	$a^* = 0.104 \cdot C^{0.857}$	0.8425
$\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Z}$	$a^* = 6.57 * \frac{0.02C}{1 + 0.02C}$	0.9876	$a^* = 0.463 \cdot C^{0.4571}$	0.9723
$\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{Z}$	$a^* = 12.5 * \frac{0.0014C}{1 + 0.0014C}$	0.9982	$a^* = 0.0246 \cdot C^{0.89}$	0.9847
$\text{K}_3\text{PO}_4 - \text{Z}$	$a^* = 14.92 * \frac{0.0012C}{1 + 0.0012C}$	0.9982	$a^* = 0.0167 \cdot C^{1.00}$	0.9939
$\text{ОПК} - \text{Z}$, мг-екв	$a^* = 0,04 \frac{124,124 C}{1 + 124,124 C}$	0,982	$a^* = 1.52 \cdot C^{0.3015}$	0.9217

1	2	3	4	5
ОПК-С, мг-екв	$a^* = 0,025 \frac{1088,6C}{1+1088,6C}$	0,993	$a^* = 1,08 \cdot C^{0,4469}$	0,9995
ПАР мг	$a^* = 1,64 \cdot \frac{0,074 \cdot C}{1+0,074 \cdot C}$	0,9939	$a^* = 0,43 \cdot C^{0,3799}$	0,9167
Alb-Z, мг	$a^* = 18,31 \cdot \frac{0,22 \cdot C}{1+0,22 \cdot C}$	0,9852	$a^* = 5,59 \cdot C^{0,3438}$	0,9354
NH ₄ ⁺ – зола ГТ, мг	$a^* = 0,11 \cdot \frac{1,3 \cdot C}{1+1,3 \cdot C}$	0,9998	$a^* = 7,17 \cdot C^{0,38}$	0,9934
P ₂ O ₅ – зола, мг	$a^* = 7,14 \cdot \frac{0,003 \cdot C}{1+0,003 \cdot C}$	0,9883	$a^* = 45,26 \cdot C^{1,015}$	0,9421
P ₂ O ₅ -зола ГТ, мг	$a^* = 68,49 \cdot \frac{0,0037 \cdot C}{1+0,0037 \cdot C}$	0,9849	$a^* = 1,93 \cdot C^{0,7}$	0,9713
P ₂ O ₅ -зола СП1, мг	$a^* = 12,85 \cdot \frac{0,004 \cdot C}{1+0,004 \cdot C}$	0,9222	$a^* = 26,33 \cdot C^{1,096}$	0,987
P ₂ O ₅ -зола СП2, мг	$a^* = 3,04 \cdot \frac{0,038 \cdot C}{1+0,038 \cdot C}$	0,9557	$a^* = 1,092 \cdot C^{0,99}$	0,9205
ДП-зола	$a^* = 24,5 \frac{0,007C}{1+0,007C}$	0,9652	$a^* = 5,67C^{0,98}$	0,9937
ДП-зола ГТ, мг	$a^* = 312,5 \frac{6,84 \cdot 10^{-4} C}{1+6,84 \cdot 10^{-4} C}$	0,9937	$a^* = 4,68C^{0,99}$	0,9931
ДП-зола СП, мг	$a^* = 116,28 \frac{0,0056 C}{1+0,0056 C}$	0,9931	$a^* = 1,53C^{0,91}$	0,9652

Пояснення скорочень: Z – цеоліт; ОПК – оксіпропіонова кислота; АЛБ – альбумін; ПАР – поверхнева активна речовина; ГТ – гідротермічний метод; СП – метод спікання.

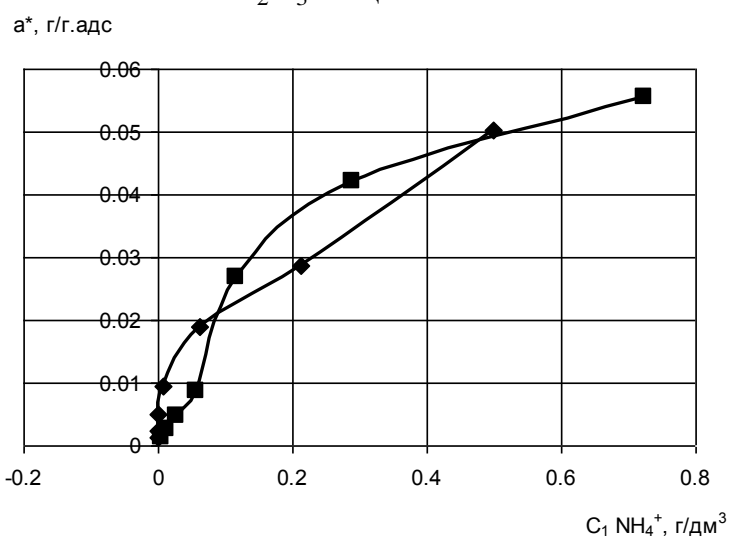
На адсорбцію катіонів суттєвий вплив має співвідношення відсотку кремнію до алюмінію. Завдяки вмісту алюмінію в цеоліті містяться обмінні іони, які проявляють іонообмінні властивості сорбенту. Крім іонообмінних процесів відбувається фізична адсорбція на центрах зі сполуками кремнію та алюмінію. Ці функціональні групи компенсують заряд цеолітового каркасу і є кислотними центрами Льюїса – сильними акцепторами електронів. У кислому середовищі відбувається деалюмування цеоліту. В результаті відбувається деструкція поверхні цеоліту та виділення іону Al³⁺ в розчин. При цьому в розчині утворюються комплекси та сполуки різної розчинності. Порівняння адсорбційної активності цеоліту та матеріалів, які складають його основу (Al₂O₃, SiO₂), представлено на рис.4 і 5. Порівнюючи дані рис. 4 і 5, можна стверджувати, що сорбційна ємність алюміній оксиду та силікагелю є дещо вищою за сорбційну ємність клиноптилоліту. Це

пов'язане з тим, що питома поверхня цеоліту становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$, алюміній оксиду $340 \text{ м}^2/\text{г}$, а силікагелю – $420 \text{ м}^2/\text{г}$. Крім цього цеоліт характеризується високопористою структурою та значним внутрішньодифузійним опором ($\sim 1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$). В той час, сорбційна поверхня алюміній оксиду через незначні розміри



◆ - Al_2O_3 ; ■ – цеоліт

Рисунок 4 – Ізотерми адсорбції іонів амонію на Al_2O_3 та цеоліті



◆ - SiO_2 ; ■ – цеоліт

Рисунок 5 – Ізотерми адсорбції іонів амонію на силікагелі та цеоліті

кристалів

розташовується у безпосередньому контакті з розчином адсорбтиву.

Адсорбційні властивості цеоліту стосовно іонів важких металів залежали від радіусів іонів та їх заряду. Видалення важких металів у цьому дослідженні відбувалося в порядку $\text{Pb(II)} > \text{Cr(VI)} \geq \text{Cu(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Zn(II)}$. Радіуси атомів: $\text{Pb(II)} 147 \text{ пм} (120 \text{ пм}) > \text{Cu(II)} 138 \text{ пм} (96 \text{ пм}) > \text{Zn(II)} 131 \text{ пм} (74 \text{ пм}) > \text{Cr} 127 \text{ пм} (\text{III}) (65 \text{ пм}) > \text{Cr(VI)} (52 \text{ пм})$ і електронегативності за Полінгом: $\text{Pb(II)} (2.33) > \text{Cu(II)} (1.9) > \text{Cr(VI)} (1.66) > \text{Cr(III)} (1.66) > \text{Zn(II)} (1.65)$. Таким чином, адсорбційна здатність цеоліту щодо іонів важких металів залежить від радіусу іона та валентності металу у відповідній сполуці. Найкраще сорбуються багатозарядні іони. Якщо адсорбуються катіони однакового ступеня окислення, то краще будуть адсорбуватися іони в порядку зростання електронегативності за Полінгом. В нашому випадку: $\text{Pb(II)} (2.33) > \text{Cu(II)} (1.9) > \text{Zn(II)}$

(1.65).

У п'ятому розділі представлено механізми послідовної та паралельної адсорбції у статичних умовах. Розглядали дво-, та трикомпонентні адсорбційні системи «тверде тіло-рідина». Системи з двома та трьома компонентами: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4^+$, $\text{Cu}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$, $\text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$, $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4^+$ + білок можуть поглинатись одночасно (паралельна адсорбція) або послідовно. Встановлено статичні закономірності паралельної та послідовної адсорбції. Досліджено селективність адсорбенту щодо

багатокомпонентних систем, які містять у своєму складі катіони, аніони та високомолекулярні сполуки – білки.

Як приклад, наведено процеси паралельної адсорбції за участі іонів амонію для області низьких концентрацій адсорбтива, що найбільш часто зустрічається у промисловій практиці. На ізотермі адсорбції низькі концентрації NH_4^+ відповідають першій прямолінійній ділянці, що дозволяє описати ізотерму лінійною залежністю закону Генрі.

Процес адсорбції амонію з двокомпонентного розчину (у присутності фосфатів) описується рівнянням:

$$a^* = 0,19C_{\text{NH}_4^+} \quad (3)$$

Процес адсорбції фосфатів з двокомпонентного розчину (у присутності амонію) описується рівнянням:

$$a^* = 5,12C_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (4)$$

Для адсорбції фосфатів з трьохкомпонентного розчину що містить фосфати, іони амонію та альбумін:

$$a^* = 1,182 C_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (5)$$

У табл.5 наведено результати дослідження статички паралельного поглинання іонів важких металів за їх сумісної присутності. Досліджувані системи зустрічаються у електрохімічних та гальванічних виробництвах, тому очищення водного середовища з катіонів важких металів є актуальною задачею.

Таблиця 5 – Рівняння ізотерм адсорбції для багатокомпонентних систем

Система, одиниці виміру маси адсорбтива	Рівняння Ленгмюра	R^2	Рівняння Фрейндліха	R^2
1	2	3	4	5
Zn (Pb+Zn)-Z, мг-екв	$a^* = 0,177 \cdot \frac{0,019 \cdot C}{1 + 0,019 \cdot C}$	0,9859	$a^* = 0,0066C^{0,7415}$	0,9501
Pb (Pb+Zn)- Z, мг-екв	$a^* = 0,3 \cdot \frac{0,019 \cdot C}{1 + 0,019 \cdot C}$	0,9759	$a^* = 0,0053C^{0,9244}$	0,9082
Cu- Z(H_3PO_4), г	$a^* = 0,049 \cdot \frac{3,61 \cdot C}{1 + 3,61 \cdot C}$	0,9969	$a^* = 0,99C^{1,52}$	0,9974
Cu- Z(NaOH), г	$a^* = 0,022 \cdot \frac{1,87 \cdot C}{1 + 1,87 \cdot C}$	0,9799	$a^* = 0,72C^{2,27}$	0,964
Cr- Z(H_3PO_4), г	$a^* = 0,03 \cdot \frac{1,26 \cdot C}{1 + 1,26 \cdot C}$	0,9693	$a^* = 0,73C^{2,16}$	0,9636
Cr- Z(NaOH), г	$a^* = 0,037 \cdot \frac{3,03 \cdot C}{1 + 3,03 \cdot C}$	0,9994	$a^* = 0,93C^{1,73}$	0,996
Cu (Cu +Cr(VI)) - Z, мг-екв	$a^*_{\text{Cu}} = 0,25 \frac{0,05C}{1 + 0,05C}$	0,997	$a^* = 0,01689 \cdot C^{0,6248}$	0,9894

1	2	3	4	5
Cr(VI) (Cu +Cr(VI))-Z, МГ-екв	$a^*_{Cr} = 0,036 \frac{0,056 C}{1 + 0,056 C}$	0.9965	$a^* = 0.0027 \cdot C^{0.61}$	0.9879
Cu (Cu +Cr(III)) - Z, МГ-екв	$a^*_{Cu} = 0.52 \frac{0,11 C}{1 + 0,11 C}$	0.6961	$a^* = 0.0525 \cdot C^{0.5121}$	0.9353
Cr(III) (Cu +Cr(III)) -Z, МГ-екв	$a^*_{Cr} = 0,044 \frac{0,092 C}{1 + 0,092 C}$	0.9433	$a^* = 0.019 \cdot C^{0.1549}$	0.9884

З наведеної табл.5 видно, що існують системи, у яких відбувається одночасна адсорбція обох катіонів (наприклад, цинк і свинець), про що свідчать їх ізотерми. Разом з тим, експериментально встановлено, що ізотерми сорбції іонів купруму та хрому значно відрізняються. Статична активність купруму є значно вищою за активність хрому за їх сумісної присутності. Досліджено причину селективності цеоліту щодо катіонів купруму та хрому у катіонній або аніонній формі. Встановлено, що на селективність цеоліту щодо суміші однотипних катіонів має вплив іонний радіус та електронегативність. У випадку багатозарядних іонів вирішальне значення має валентність адсорбата у досліджуваній сполучі. Дані результати можуть служити для хроматографічного розділення систем з сорбційною здатністю, що за їх сумісної присутності значно відрізняються.

Представлено результати сорбції важких металів цеолітом, який був попередньо модифікований ортофосфорною кислотою. Ці дані представляють послідовну адсорбцію, яка дозволяє адсорбувати одним адсорбентом два компоненти. Крім цього, за результатами термогравіметричного аналізу з'ясовано, що після модифікації сорбенту ортофосфорною кислотою у сорбенті міститься натрію трифосфат, який добре зв'язує катіони.

У шостому розділі представлено результати теоретичного та експериментального дослідження кінетичних закономірностей процесів адсорбції компонентів неорганічного та органічного походження на природних та синтетичних адсорбентах. Завданням досліджень було встановлення механізмів протікання адсорбції та визначення на основі експериментальних досліджень кінетичних коефіцієнтів, які використовуються під час розрахунку адсорбційної апаратури. Аналіз літературних джерел та наші дослідження підтверджують дифузійний характер кінетики. Дослідження кінетики адсорбції проводилось в апараті з механічним перемішуванням з метою визначення впливу гідродинаміки на кінетику. Гідродинаміка є одним з вирішальних факторів, які підтверджують дифузійний механізм взаємодії. Методика досліджень наведена у дисертаційній роботі, а на рис.6 представлено результати дослідження кінетики на прикладі поглинання іонів амонію природним цеолітом. Для опису механізмів поглинання амонію з розчинів розглядали наступні стадії процесу: дифузія амоній іону з розчину до поверхні іонообмінника; дифузія амоній іону з поверхні іоніту до точки проходження реакції; іонний обмін, що супроводжується хімічною реакцією; дифузія обмінного іону цеоліту з місця проходження реакції до поверхні іоніту;

дифузія обмінного іону цеоліту від поверхні клиноптилоліту в розчин. Порівнюючи експериментальні та теоретичні дані та враховуючи значення достовірності апроксимації $R^2 \approx 1$ можна свідчити про задовільну збіжність результатів. Подані дані показують зміну концентрації іонів амонію у часі та у залежності від числа обертів мішалки. Характер одержаних залежностей дозволив встановити вплив перемішування середовища на зміну швидкості поглинання і підтвердження дифузійного механізму адсорбції. Різні зміни швидкості зміни концентрації іонів амонію у часі вказують на наявність зовнішньодифузійного процесу у початкові моменти часу ($t < 10$ хв.). Цей період відповідає транспорту реагентів до зовнішньої поверхні зерен адсорбенту і визначається гідродинамічними умовами його проведення. Даний процес характеризується коефіцієнтом масовіддачі β , який визначався згідно експериментальних даних з рівняння масовіддачі:

$$\beta = \frac{\Delta M}{F \cdot (\bar{C} - C_{zn}) \cdot \Delta \tau}, \quad (6)$$

де ΔM - маса іонів купруму, що поглинулася зовнішньою поверхнею цеоліту, г; $\Delta \tau$ - час відбирання проби рідини на аналіз, с; \bar{C} - середня концентрація адсорбата у рідині, г/дм³; C_{zn} - середня концентрація адсорбтива у приповерхневому шарі рідини, який рівноважний з адсорбційним шаром на поверхні адсорбента, г/дм³; F - зовнішня поверхня адсорбента, м². Механічне перемішування

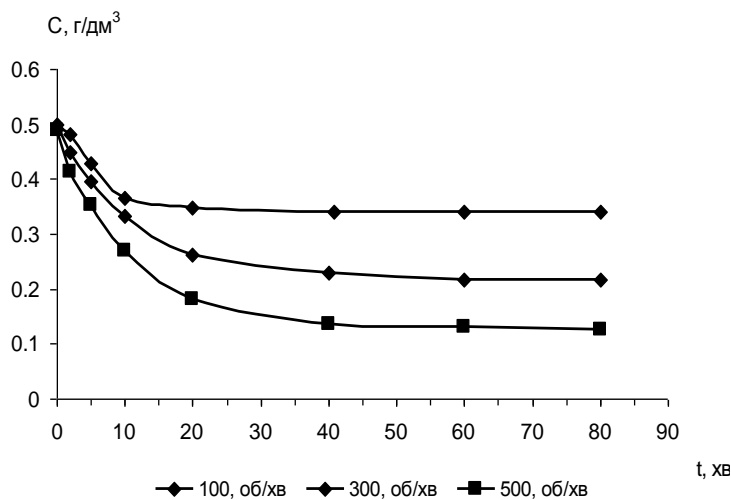


Рисунок 6 – Кінетика поглинання NH_4^+ з модельних розчинів

переводить частинки адсорбента у зважений стан і у ряді випадків в апараті можуть бути створені умови рівномірного розподілу частинок по об'єму рідини в апараті. Ця ситуація носить назву ізотропної турбулентності. Згідно локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок у літературі наведено теоретично визначений коефіцієнт масовіддачі β_p :

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{-\frac{3}{4}}, \quad (7)$$

де ε_0 - питома енергія дисипації; ν - кінематична в'язкість рідини, м²/с; Sc - число Шмідта.

Залежність (7), що одержана для розчинення, використана нами для теоретичної оцінки коефіцієнта масовіддачі для адсорбційних процесів, які є ідентичними згідно теорії масообміну у системах з твердою фазою. Результати розрахунків експериментальних $\beta_{\text{експ}}$ та розрахункових $\beta_{\text{розра}}$ (згідно теорії локальної ізотропної турбулентності) значень коефіцієнта масовіддачі для адсорбції іонів амонію в умовах механічного перемішування представлено у табл. 6.

Як видно з табл. 6, зі збільшенням обертів мішалки збільшується коефіцієнт масовіддачі та, відповідно, й інтенсивність процесу.

Таблиця 6 – Залежність коефіцієнтів масовіддачі β від числа обертів n

Кількість обертів, n , 1/хв.	100	300	500
Коефіцієнт масовіддачі, β , м/с	$9.8 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$
Коефіцієнт масовіддачі згідно теорії локальної ізотропної турбулентності, β , м/с	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$3.23 \cdot 10^{-5}$	$4.47 \cdot 10^{-5}$

Одержані нами результати адсорбції у зовнішньодифузійній області узагальнено критеріальною залежністю для області чисел Рейнольдса $4000 < Re < 25000$. У теорії тепломасообміну експериментальні результати представляються узагальненими змінними – критеріями подібності. Коефіцієнт масовіддачі у безрозмірній формі представляється числом Шервуда (Sh), а гідродинаміка – числом Рейнольдса (Re_M). Їхня залежність відповідає критеріальній залежності $Sh = f(Re_M)$. Враховуючи ту обставину, що кінетичні дослідження проводились за однакової температури і фізичні константи у процесі дослідження не змінювались, число Шмідта можна не враховувати, а критеріальну залежність визначати як взаємозв'язок між критеріями Шервуда та Рейнольдса:

$$Sh = 6,9 + 2 \cdot 10^{-4} Re_M \quad (8)$$

де $Sh = \frac{\beta \cdot d_r}{D}$ - число Шервуда; $Re_M = \frac{\rho n d^2}{\mu}$ - число Рейнольдса; d_r – діаметр

Зовнішньодифузійна кінетика сорбції іонів купруму представлена на рис. 7. Результати експериментальних досліджень кінетики адсорбції іонів купруму в умовах механічного перемішування вказують, що збільшення числа обертів мішалки

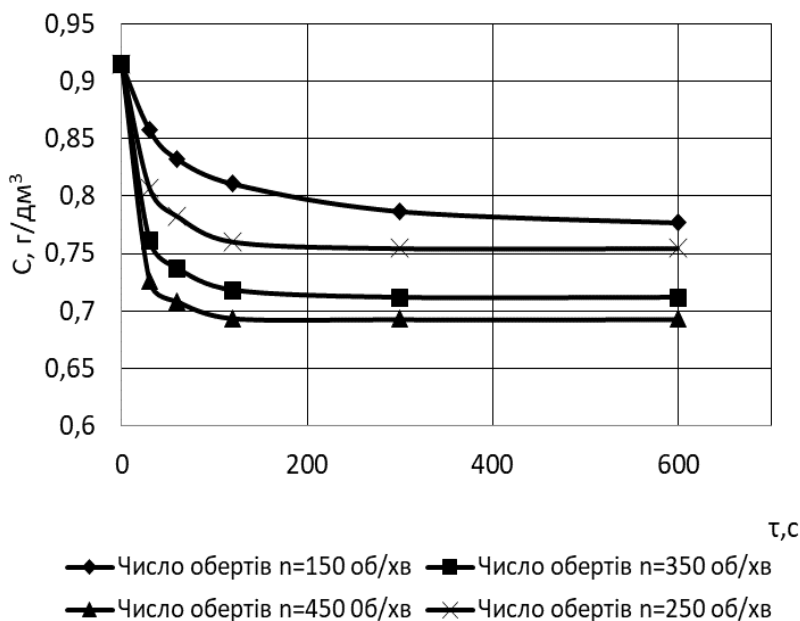


Рисунок 7 – Кінетика адсорбції іонів Cu^{2+} у залежності від інтенсивності перемішування

інтенсифікує процес сорбції важкого металу. Інтенсифікація проявляється на першому етапі сорбції (рис. 7), який властивий для процесу зовнішньої дифузії, коли іони купруму з об'єму розчину транспортуються до зовнішньої поверхні розділу фаз, яка їх адсорбує. Процес зовнішньодифузійної адсорбції тривав близько 50 – 60 с. Цей процес є нетривалим порівняно з процесом встановлення адсорбційної рівноваги. За цей період на поверхні цеоліту концентруються іони купруму і у зерні сорбенту виникає градієнт

концентрацій, згідно якого іони купруму дифундують всередину пор цеоліту. Цей процес є внутрішньодифузійним і розпочинається після перехідної області, що триває до часу приблизно 100 с. Для внутрішньодифузійного процесу характерні практично паралельні кінетичні криві, що вказує на відсутність впливу гідродинаміки на інтенсифікацію процесу. На цій стадії відбувається переміщення молекул адсорбтиву всередині каналів і пор адсорбенту. Існує ще стадія власне процесу адсорбції чи іонного обміну – процес міжмолекулярної взаємодії адсорбтива з поверхнею адсорбенту. Ця стадія протікає швидко і на загальну швидкість процесу не впливає. На рис. 7 наведені кінетичні залежності адсорбції іонів купруму природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням, що дозволяють встановити характерні ознаки зовнішньодифузійного процесу.

Це значення є рівноважним із першим приповерхневим шаром рідини, для якого на ізотермі сорбції концентрація становить $C_{\text{погр}} = 0,005 \text{ г/дм}^3$. Дана концентрація відповідає статичній активності цеоліту у часі 30 с, тобто концентрація у пограничному шарі змінюється від 0 до $0,005 \text{ г/дм}^3$. Для розрахунків коефіцієнта масовіддачі необхідно враховувати середні значення концентрацій як в об'ємі рідини, так і у поверхневому шарі.

Наявність зовнішньодифузійної стадії підтверджується залежністю зміни концентрації іонів купруму у рідинній фазі за зміни числа обертів механічного перемішувального пристрою, що, як відомо, є одним із методів підтвердження наявності зовнішньодифузійного механізму. Максимальна інтенсифікація процесу адсорбції досягається за числа обертів $n = 450 \text{ 1/хв}$. Зростання числа обертів до $n = 600 \text{ 1/хв}$ не змінює значень концентрації у розчині. Механічне перемішування може інтенсифікувати лише зовнішньодифузійний процес, який має місце у початковій стадії адсорбції. Як видно з рис. 7, до часу адсорбції $t = 30 \text{ с}$ відбувається різка зміна концентрації, що є підтвердженням зовнішньодифузійного механізму. Після цього часу концентраційні криві стають пологими, паралельними, незалежними від перемішування, що є характерним для внутрішньодифузійної області.

Вплив числа обертів на значення коефіцієнтів масовіддачі розраховували за рівнянням (6) та теоретично за рівнянням (7). Результати обчислень представлено у табл. 7:

Таблиця 7 – Залежність коефіцієнтів масовіддачі β від числа обертів n

Кількість обертів, n , 1/хв.	150	250	350	450
Коефіцієнт масовіддачі, β , м/с	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$6,05 \cdot 10^{-5}$	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
Коефіцієнт масовіддачі згідно теорії локальної ізотропної турбулентності, β , м/с	$8,14 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$

Експериментальні дані представлені графічно безрозмірними критеріями і задовільно описуються залежністю:

$$Sh = 2 + 0,017 Re_M, \quad (9)$$

яка справедлива в інтервалі чисел Рейнольдса $6000 < Re_M < 20000$. Одержана прямолінійна залежність з високим ступенем достовірності ($R^2 = 0,9848$) описує

процес і показує, що коефіцієнт масовіддачі прямо пропорційний для даного діапазону чисел Рейнольдса числу обертів перемішуючого пристрою.

Порівняння теоретичного результату β_p згідно залежності (7) з даними адсорбції за $n = 150$ об/хв. показує, що β має однаковий порядок, але практично визначене значення є дещо меншим за теоретичне. Це пов'язане з тим, що не досягається ізотропна турбулентність, тобто не всі частинки рівномірно розподілені по об'єму рідини.

Експериментальні дослідження кінетики сорбції α -оксіпропіонової кислоти ($C_3H_6O_3$) природним цеолітом наведено на рис. 8.

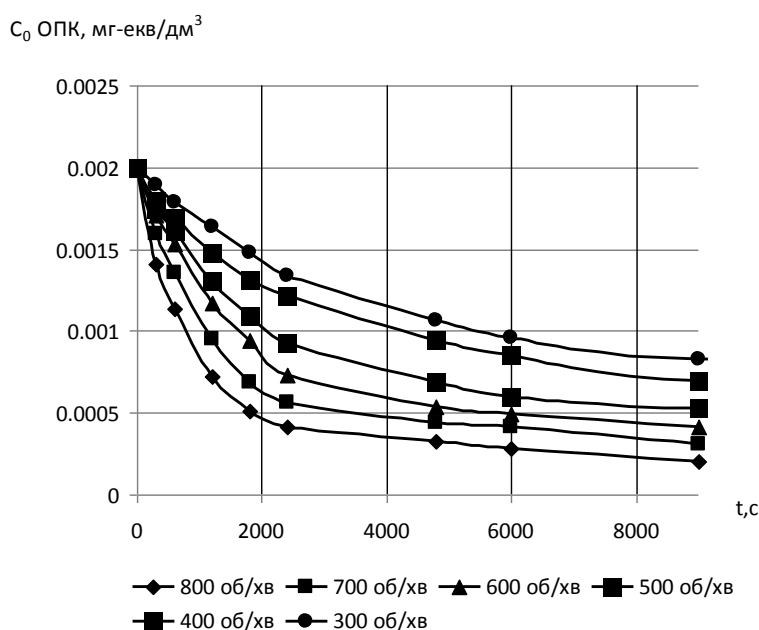


Рисунок 8 – Вплив числа обертів на кінетику сорбції α -оксіпропіонової кислоти

кислоти природним цеолітом здійснювали в умовах механічного перемішування в апараті з мішалкою відповідно до методики, представленої у розділі 2 за частоти обертів 200-800 об/хв.

Для проведення експериментів використовували модельний розчин α -ОПК з початковою концентрацією 2 мг-екв./дм³. В реактор завантажували цеоліт з розміром фракції 3мм в розрахунку 50 г на 1 дм³ розчину. Одержані експериментальні дані $C = f(\tau)$ за різних чисел обертів мішалки наведено на рис. 8. На графіку представлено вплив механічного перемішування на кінетику адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в апараті з мішалкою. Всі експериментальні залежності мають подібний характер, що свідчить про однотипність процесів сорбції в умовах механічного перемішування. На графіку можна виділити три області. Зонішньодифузійна область має місце в інтервалі часу 0 - 500 с. Вона характеризується стрімким зниженням концентрації іонів гідрогену та кислотного залишку. В цій області механічне перемішування суттєво впливає на масообмін.

Як зазначено вище, реально на процес поглинання впливає зовнішньодифузійне та внутрішньодифузійне перенесення компонента. Зовнішньодифузійний опір може бути зменшено за рахунок збільшення гідродинаміки в апараті. Це може бути досягнуто механічним і пневматичним перемішуванням, збільшенням швидкості руху рідини відносно твердої фази, застосуванням фізичних явищ, що інтенсифікують процес. Дослідження процесу сорбції α -оксіпропіонової

Перехідна область прослідковується в інтервалі 500 - 2500 с. На цій ділянці відбувається зрівноваження дифузійних потоків в середині зерна сорбента та на його поверхні.

При тривалості процесу понад 2500с лімітуючою стадією є дифузія компоненту в середині зерна сорбента і процес переходить у внутрішньо дифузійну область. Ця стадія є найповільнішою і її інтенсифікація можлива лише застосуванням певних фізичних дій, наприклад, радіації, високочастотного випромінювання, підвищення температури. Усі ці методи не завжди можуть бути використані через їх небезпеку під час застосування та значні енергетичні затрати.

Як видно з наведеної графічної залежності, збільшення числа обертів інтенсифікує процес сорбції, але до певної границі. Підвищення числа обертів понад 800 об/хв не призводить до суттєвого збільшення швидкості поглинання α -оксіпропіонової кислоти. Це означає, що процес адсорбції протікає у внутрішньодифузійній області, при якій зовнішній вплив не впливає на кінетику сорбції. Максимальна інтенсифікація процесу сорбції відповідає умовам переходу процесу у внутрішньодифузійну область.

Загальна швидкість масопереносу при адсорбції залежить від швидкостей зовнішнього і внутрішнього переносів маси і лімітується найповільнішою з цих стадій. Для технологічних розрахунків важливо встановити лімітуючу стадію і оцінити її кількісно. Зовнішньодифузійний процес у чистому вигляді має місце тільки в початковій проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул забрудника дорівнює 0, а у розчині - дорівнює початковій.

Для даного гранулометричного складу середній діаметр частинок цеоліту дорівнює $d_{\text{сер}} = 3 \cdot 10^{-3}$ м. Визначення коефіцієнта масовіддачі проводилось у початковий момент часу на короткому інтервалі його зміни, що дозволило прийняти концентрацію на поверхні цеоліту рівну нулеві.

Згідно залежності (6) було визначено експериментальні значення коефіцієнта масовіддачі залежно від числа обертів механічного перемішування та розрахункові значення згідно рівняння (7). Ці дані наведено у таблиці 8. У таблиці подано критерії, які представляють параметри системи безрозмірними величинами.

Таблиця 8 – Значення числа обертів n , $\beta_{\text{експ}}$, $\beta_{\text{розр}}$, Sh і Re

$n, \text{об/хв}$	$\beta_{\text{експ}}, \text{м/с}$	$\beta_{\text{розр}}, \text{м/с}$	$Sh_{\text{розр}}$	$Sh_{\text{експ}}$	Re
300	$5.40 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	50,87	16.2	14044.94
400	$6.09 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	63,12	18.3	18726.59
500	$7.36 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	74,6	22.1	23408.24
600	$8.82 \cdot 10^{-6}$	$2.85 \cdot 10^{-6}$	85,6	26.5	28089.89
700	$1.10 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	96	33	32771.54

Залежність кінетики поглинання від числа обертів n показує, що за числа обертів $n > 600$ кінетичний коефіцієнт масовіддачі $\beta_{\text{експ}}$ не залежить від числа обертів n , тобто основну роль відіграє внутрішньо дифузійний процес, при якому число Біо, що є мірою співвідношення зовнішнього масообміну до внутрішньо дифузійного, прямує до ∞ . Причому найбільша його інтенсивність спостерігається у діапазоні початкової концентрації. Збільшення числа обертів до 800 1/хв для α -

ОПК у порівнянні до адсорбції іонів амонію, де n є нижче пояснюється тим, що в'язкість розчину органічної кислоти є вищою за в'язкість неорганічних сполук. Результати розрахунків у критеріях наведено на рис. 9. Коефіцієнти масовіддачі, та критерії Шервуда відповідно, практично відповідають розрахунковим даним. Деяко занижені результати свідчать про те, що в процесі перемішування відбувається незначне руйнування гранул цеоліту і реальний розмір частинок стає меншим і розрахункові значення критерію Шервуда та коефіцієнта масовіддачі теж будуть менші. У той же час згідно з літературними даними для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок внаслідок радіальної сепарації твердих частинок спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі в порівнянні з розрахунковим згідно рівняння (9). Тому з підвищенням обертів відбувається вирівнювання експериментальних та теоретичних даних. Результати експериментального дослідження графічно представлені у вигляді узагальнених змінних $Sh=f(Re_m)$ (рис. 9). Дана залежність описана нами математично і може бути представлена виразом:

$$Sh = 2,145 + 0.0009Re \quad (10)$$

При адсорбції молочної кислоти на цеоліті спостерігалось зниження кислотності розчинів. В процесі адсорбції молочної кислоти поглинається не лише вуглецевий радикал, але і протон водню, який утворюється при дисоціації кислоти.

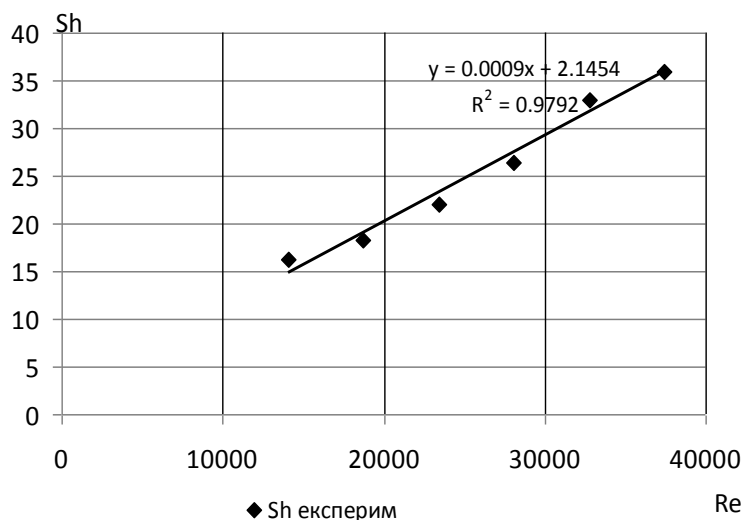
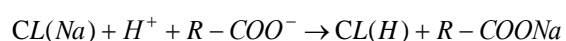
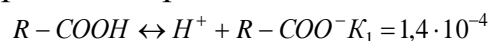


Рисунок 9 – Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса в процесі адсорбції α – оксіпропіонової кислоти в умовах механічного перемішування.

Якщо розглядати процес адсорбції молочної кислоти на цеоліті, справедливим може бути твердження, що протон може сорбуватися за механізмом іонного обміну, в результаті якого в розчин надходять обмінні катіони. В такому процесі задіяні активні Бренстедовські центри. Тому, прийнявши до уваги імовірність проходження процесів іонного обміну, ми експериментально досліджували кінетику вивільнення натрію під час сорбції кислоти, яка

підтвердила наявність іонного обміну.

Проте клиноптилоліт Сокирницького родовища, який застосовувався в даних дослідженнях містить в своєму складі кальцій та магній, що мають здатність також вивільнятися в результаті іонного обміну. В ході експерименту катіонів кальцію та магнію не було виявлено, що свідчить про утворення нерозчинних лактатів кальцію та магнію на поверхні та в порах сорбенту. Дані сполуки можуть збільшувати дифузійний опір сорбенту і зменшувати його сорбційну здатність.

Однотипність кривих сорбції α -оксіпропіонової кислоти (рис. 8) та кінетичних кривих вивільнення іонів натрію з матричної структури цеоліту підтверджує іонообмінний характер даного процесу. Разом з цим, як представлено у розділі 3, крім іонообмінного процесу відбувається і адсорбція кислоти, тому що кількість натрію є меншою за стехіометричну кількість поглинутої α -оксіпропіонової кислоти.

Внутрішньодифузійна кінетика сорбції

Після насичення поверхневих активних центрів сорбента відбувається дифузійне перенесення адсорбата у об'ємі адсорбента. Розв'язок диференційного рівняння молекулярної дифузії у об'ємі твердого адсорбента за умови врахування дифузії у поверхневому шарі та об'ємі пор, що представлено ефективним коефіцієнтом дифузії D^* , подається наступним рівнянням:

$$\frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_{AP}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\pi^2 n^2 \frac{D^* \tau}{R^2}\right), \quad (11)$$

де \bar{c}_A – середня концентрація адсорбату у зерні адсорбента; τ - час, с; \bar{c}_{AP} – рівноважна концентрація адсорбату; R – радіус зерна адсорбента, м, n – числовий ряд.

За допомогою рівняння матеріального балансу рішення (10) може бути представлено через концентрації адсорбтиву у розчині, а кінетичне рівняння внутрішньодифузійної сорбції для випадку великих значень чисел Фур'є дозволяє обмежитись першим членом ряду Тейлора, яке для даного випадку має вид:

$$\left(\frac{C_1}{C_{10}} + \frac{\alpha}{1+\alpha}\right) / \frac{\alpha}{1+\alpha} = A_1 e^{-\mu_1^2 Fo} \quad (12)$$

де C_{10} — початкова концентрація розчину, кг/м³; C_1 – біжуча концентрація розчину, кг/м³; Fo - число Фур'є; α – відношення рівноважних мас адсорбтива у рідкій фазі та у адсорбенті, μ – корінь характеристичного рівняння.

Залежність (11) представляє собою пряму лінію у координатах $\ln\left(1 - \frac{C_n - C_1}{C_n - C_p}\right) = f(t)$ і

носить назву прямої регулярного режиму, тангенс кута нахилу прямої γ регулярного режиму представляє величину:

$$\operatorname{tg} \gamma = \mu_1^2 \frac{D^*}{R^2} \quad (13)$$

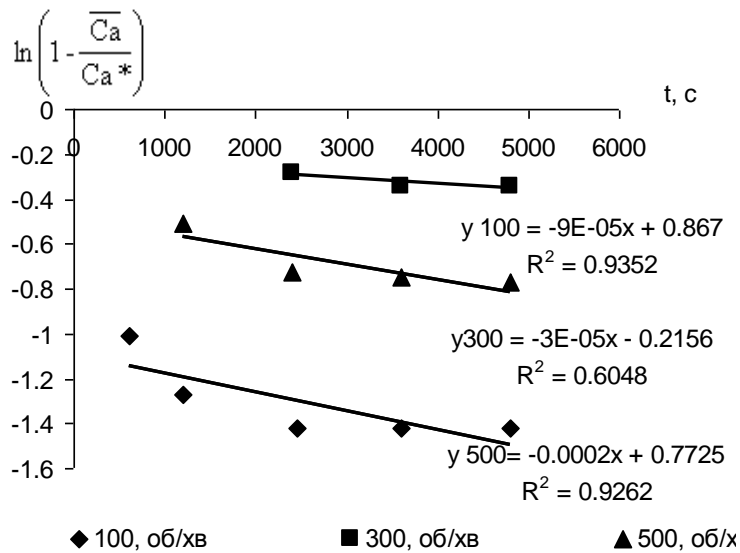


Рисунок 10 – Кінетика внутрішньодифузійного поглинання NH_4^+ з модельних розчинів

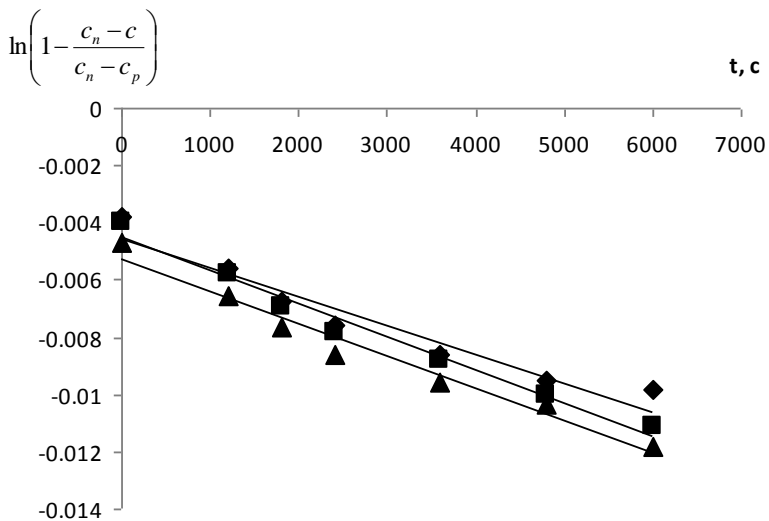


Рисунок 11 – Кінетика сорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом в кінетичних умовах

8 відповідає часу адсорбції $t > 2500 \text{ с}$. З даних графіка виникає, що криві адсорбції у цій області проходять паралельно одна одній, що підтверджує незалежність стадії внутрішньої дифузії від числа обертів. Використавши рівняння матеріального балансу, рівняння (10) можна привести до вираження зміни концентрації не віднесеної до об'єму частинок адсорбента, а до зміни концентрації у розчині C_1 , яка визначається під час експерименту. Це рівняння (11), яке для величини чисел Фур'є,

Внутрішньодифузійний процес адсорбції іонів амонію природним цеолітом розглядали з двадцятої хвилини від початку експерименту до встановлення рівноваги, відповідно до результатів, представлених на рис. 10.

Визначимо коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* для умов досліду. Початкова концентрація для NH_4^+ $C_{10} = 0,5 \text{ г/дм}^3$, рівноважна об'ємна ємність цеоліту $a^* = 0,0495 \text{ г/г.адс.}$ Густина цеоліту $\rho_{\text{ад}} = 2150 \text{ г/дм}^3$, пористість зерна $\epsilon_p = 0,3$. Діаметр фракції цеоліту $d = 3,0 \text{ мм}$. Значення $\alpha = 0,369$.

Згідно залежностей (11) та (12) визначали перший корінь характеристичного рівняння дорівнює $\mu_1 = 10,0668$;

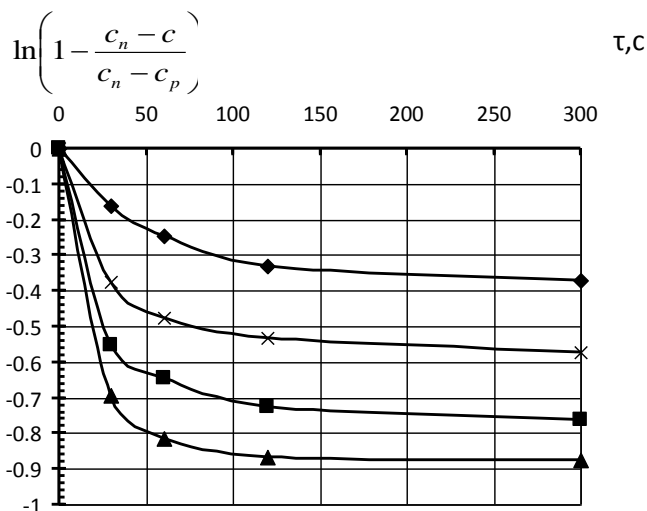
Визначивши з (рис. 11) $\text{tg} \gamma_{100} = 7,69 \cdot 10^{-4}$, ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії іонів амонію $D^*_{100} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Для значення $\text{tg} \gamma_{300} = 3,4 \cdot 10^{-4}$, ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^*_{300} = 2,51 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Для $\text{tg} \gamma_{500} = 7,27 \cdot 10^{-4}$, ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^*_{500} = 5,37 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Внутрішньодифузійний процес адсорбції α – оксіпропіонової кислоти на рис.

записане для першого члена розкладу і на рис. 11 наведено залежності

$$\ln\left(1 - \frac{C_n - C_1}{C_n - C_p}\right) = f(t)$$

для трьох чисел обертів. З графіка видно, що ці лінії є паралельними і тангенс кута їх нахилу є однаковим. Використовуючи залежність (12) для частинок фракції 3,0 мм, визначався ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії. Його значення



◆ Число обертів n=150 об/хв ■ Число обертів n=350 об/хв
 ▲ Число обертів n=450 об/хв ✕ Число обертів n=250 об/хв

Рисунок 12 – Залежність $\ln\left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p}\right) = f(\tau)$

для внутрішньодифузійного процесу адсорбції іонів купруму в зернах адсорбента

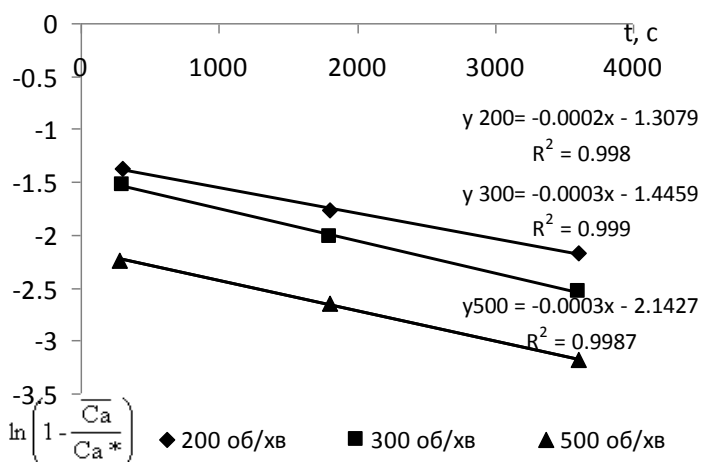


Рисунок 13 – Залежність $\ln\left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p}\right) = f(\tau)$

для внутрішньодифузійного процесу адсорбції альбуміну в зернах адсорбента

Коефіцієнти внутрішньої дифузії альбуміну

мають величину $D^* = 2,62 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Порівняння ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії іонів амонію (неорганічна сполука) та α -ОПК (органічна сполука) показує, що для молекул α -ОПК це значення є меншим через більший розмір молекул α -ОПК та більшу в'язкість розчину

Внутрішньодифузійний процес сорбції іонів купруму на природному цеоліті наведено на рис. 12 для різних чисел обертів.

Представлені експериментальні дані у логарифмічній формі згідно рівняння 11 є паралельними, що свідчить про однакове значення тангенса кута їх нахилу і згідно залежності (12) визначалось значення ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії.

Розрахунок ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії для дослідних даних, наведених на рис. 12, для числа обертів $n = 450 \text{ 1/хв}$, що відповідає

максимальній інтенсифікації зовнішньої дифузії, дозволило визначити величину коефіцієнта внутрішньої дифузії, яка дорівнює $D^* = 2,194 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Експериментальні дані щодо кінетики внутрішньо-дифузійної адсорбції альбуміну наведено на рис. 13. Вихід на плато при $\tau > 200 \text{ с}$ сорбції вказує на перехід адсорбційного процесу у внутрішньодифузійну область.

на цеоліті за різних чисел обертів

механічного перемішування. $D^*_{200}=7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $D^*_{300}=2,14 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $D^*_{500} = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Різні коефіцієнти внутрішньої дифузії та їх збільшення з ростом числа обертів залежать від просторової структури альбуміну, що належить до реологічної рідини, яка з об'ємно-просторової форми переходить частково у лінійну форму, що впливає на внутрішню дифузію.

У цьому розділі «Динаміка адсорбції на природних сорбентах» представлено результати досліджень сорбції однокомпонентних та двокомпонентних систем у нерухомому шарі природного цеоліту за різних висот адсорбенту. Даний метод найчастіше використовується у промисловості та природоохоронних технологіях. Одним із важливих показників адсорбції у нерухомому шарі є коефіцієнт використання шару адсорбенту η , який є відношенням кількості адсорбованого компонента до проскоку $G_{\text{пр}}$ до максимально можливої кількості G_0 , що

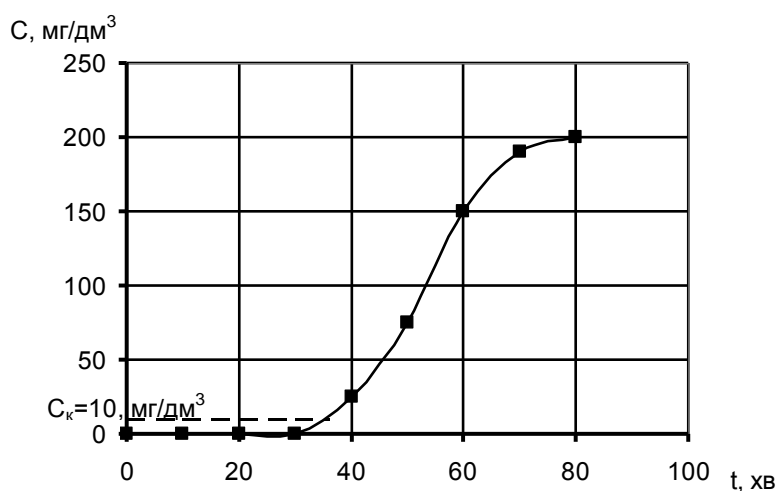


Рисунок 14 – Вихідна крива динаміки сорбції іонів купруму у нерухомому шарі цеоліту

для концентрації $C_A=200 \text{ мг/дм}^3$ сорбційна здатність становить $a^*=0,28 \text{ мг/г}$. Визначений коефіцієнт використання для шару для даних умов склав величину $\eta=0,875$. Очевидно, що зміна крутизни вихідної кривої приведе до зростання η . Математичний опис вихідних кривих становить значні труднощі, тому що концентрації не є функціями часу, а й лінійного розміру системи. У дисертаційній роботі для математичного опису запропоновано аналітичні рішення, що дозволяють одержати вихідні концентрації з шару адсорбенту різної висоти. Рішення подаються з використанням безрозмірних параметрів. Для математичного вираження залежності між концентрацією досліджуваних речовин та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку використовували модель Томаса. Модель пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - ae^{-\lambda Fo}, \quad (14)$$

визначається ізотермою рівноваги. З цією метою нами проведено дослідження динаміки адсорбції іонів Cu^{2+} у вертикальній колонці діаметром 0,01 м та висотою шару адсорбенту 0,05 м. Початкова концентрація іонів Cu^{2+} становила $C_{\text{п}}=200 \text{ мг/дм}^3$. Проскокова концентрація згідно літературних джерел під час розрахунків становить $0,05C_{\text{п}}$, отже, $C_{\text{к}}=10 \text{ мг/дм}^3$. Одержані експериментальні дані наведено на рис. 14 у вигляді вихідної кривої. Згідно ізотерми адсорбції

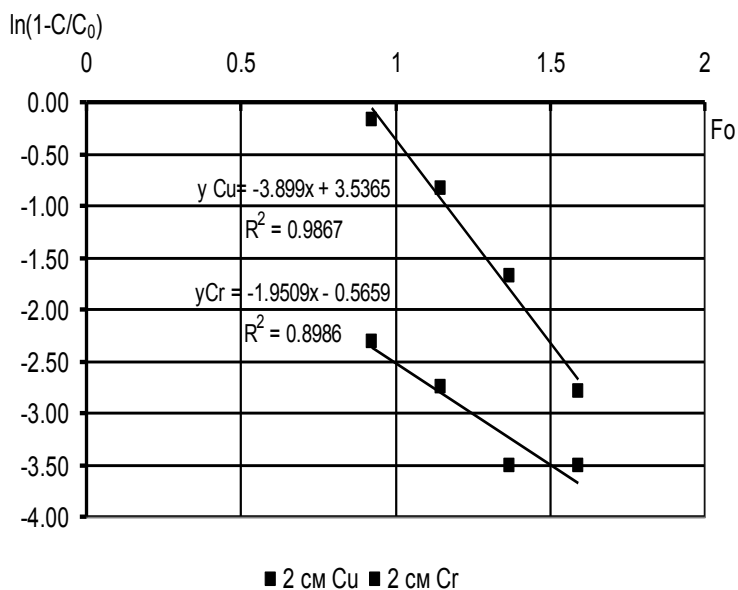


Рисунок 15 – Визначення коефіцієнтів математичної моделі динаміки сорбції іонів купруму та хрому з однокомпонентних розчинів за Z=2см в лінійних координатах

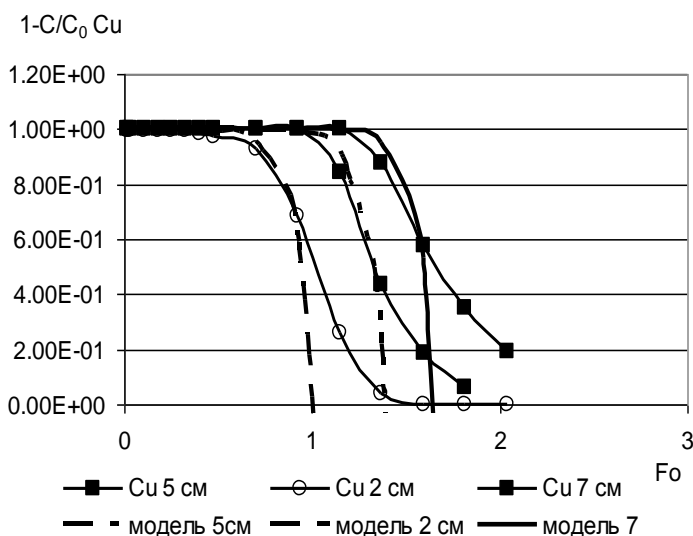


Рисунок 16 – Порівняння теоретичних та експериментальних даних процесу адсорбції Cu(II) в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента

2,4036, 1/с.

де λ - константа моделі, 1/с; a – коефіцієнт пропорційності; $Fo = D \cdot t / R^2$ - число Фур'є; D^* - коефіцієнт внутрішньої дифузії іонів важких металів у зерні адсорбенту, m^2/c ; R - радіус зерна адсорбенту, м; t - час, с.

Дана модель, яка апроксимує дослідні дані для «короткого» шару сорбента, коли вихідна крива виходить з початку координат, дозволяє встановити постійні α і λ , представивши залежність (14) у вигляді:

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln a - \lambda Fo, \quad (15)$$

На рис. 15 наведено лінеаризовані дані згідно залежності (15) та визначено параметри α і λ у моделі Томаса. Як видно, одержано лінійні залежності і згідно (15) можна визначити α і λ , що наведено на рис. 15. Перехід до інших довжин шару може бути виконаний за допомогою наближеного рішення:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left[1 + \lambda Fo + \frac{(\lambda Fo)^2}{2!} + \dots \right] \quad (16)$$

Такий метод переходу був використаний нами для опису інших висот шару під час адсорбції іонів Cu^{2+} (рис. 16) та Cr^{3+} (рис. 17).

Представлено інтерпретацію експериментальних даних згідно моделі (14). Константа моделі $\lambda =$

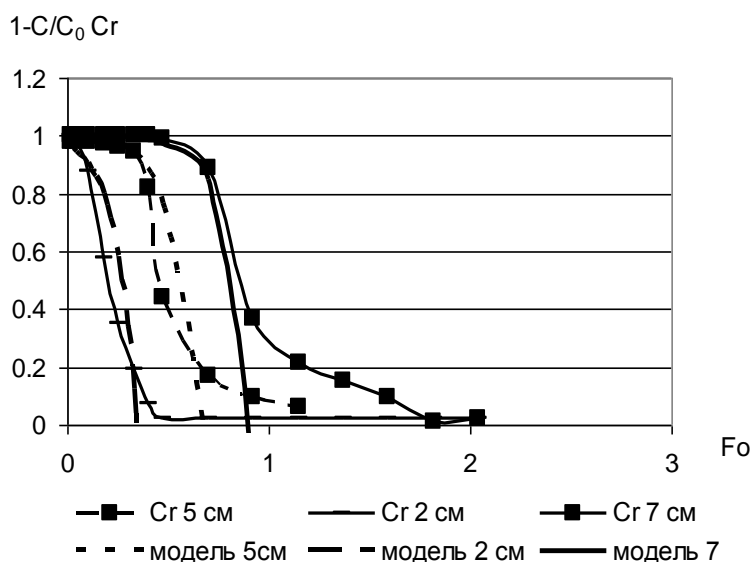


Рисунок 17 – Порівняння теоретичних та експериментальних даних процесу адсорбції Cr(III) в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента

Розподіл адсорбата у шарі сорбента розраховували за наступним рівнянням:

$$1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \omega \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6Bi^2}{\mu_n^2 + Bi(Bi-1)} e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (17)$$

де C_0 та C - початкова та біжуча концентрації адсорбата в розчині; μ_n - корені характеристичного рівняння; Fo - число Фур'є $Fo = \frac{D_{ef} \cdot t}{R^2}$; D - коефіцієнт дифузії, m^2/s ;

$$\omega = (1 + A) \frac{\sigma Dx}{\nu R^2}, \quad (18)$$

A - параметр, що враховує явище адсорбції. Для процесів, що не супроводжуються адсорбцією $A=0$; x - висота шару, м; R - радіус частинки, м;

ν - швидкість потоку в шарі; σ - пористість сорбента, m^3/m^3 ;

Порівняння розрахункових даних та результатів експерименту на прикладі адсорбції іонів Cr(III) цеолітом на рис. 18 та приведено на рис. 19 сорбцію Cu(II).

З рис. 16 та 17 видно, що теоретичні криві, побудовані за рівнянням (15) для шарів товщиною 2, 5 та 7 см, корелюється з експериментальними даними.

Динаміка сумісної конкуруючої адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} в апараті колонного типу за їх одночасної присутності в розчині. Вивчення динаміки дозволяє встановити розподіл сорбованого компонента у рідинному середовищі та адсорбенті у просторі та часі. На основі динаміки сорбції визначається час досягнення явища «проскоку». Це необхідно для забезпечення ефективної роботи обладнання та забезпечення необхідного ступеня очищення стічних вод. Нами досліджувався процес адсорбції із стічних вод двох компонентів – купруму і хрому. Виявлено їх різну поглинальну здатність на природному цеоліті. Нами досліджено одночасне поглинання цих компонентів у апараті колонного типу. Запропонована нами технологія адсорбційного очищення стічних вод, що містять важкі метали, дає змогу вирішити проблеми зниження агресивності середовища, має низьку енергоємність, та може реалізовуватися в широкому діапазоні зміни складу стічних вод. Робота проводиться на установці колонного з висотою шару цеоліту 2, 5 та 7 см. Схема установки та методика експерименту наведена у розділі дисертації 2. Концентрація вихідного розчину становила $0,002 \text{ кг/дм}^3$. Визначення концентрації іонів купруму та хрому проводили атомно-абсорбційним методом за стандартною методикою. Дослідження процесу сумісної сорбції іонів купруму та хрому природним цеолітом в динамічних умовах проводились в апараті колонного типу. Розчин подавався зверху колонки, проходив через шар адсорбенту різної висоти та збирався у приймачі очищеної води.

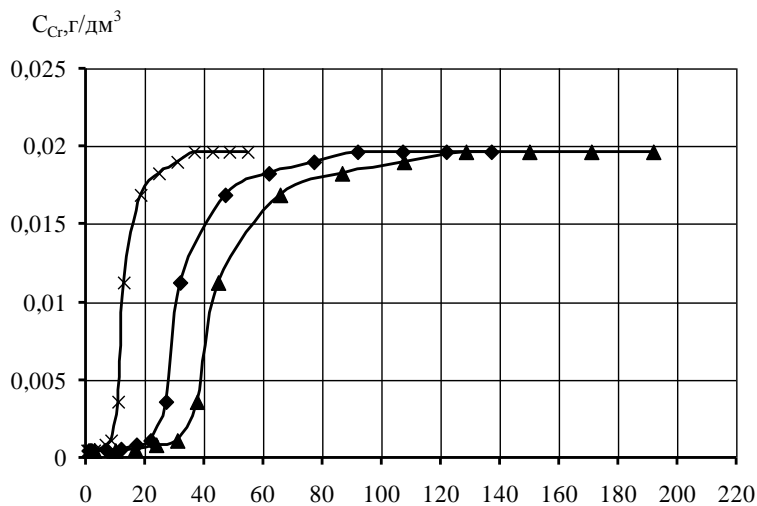


Рисунок 18 – Вихідна крива сорбції Cr^{3+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту
 —▲— 2см, —◆— 5см, —×— 7см в присутності іонів Cu^{2+}

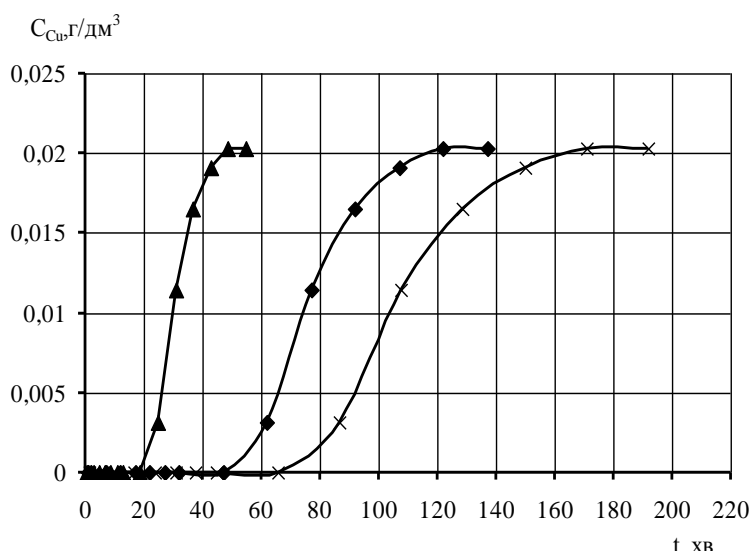


Рисунок 19 – Вихідна крива сорбції Cu^{2+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту
 —▲— 2см, —◆— 5см, —×— 7см у присутності іонів Cr^{3+}

явище носить назву хроматографії. Це означає, що для даної системи купрум – хром застосування природного цеоліту не лише може очистити стічні води від цих важких металів, але дає змогу їх розділити на складові частини з метою їх подальшого використання.

З графіку 20 визначаємо $\ln(a) = 3,5365$, $a = 34,34$, $\lambda = 2175,6$.

Рівняння вихідної кривої для шару при адсорбції іонів купруму матиме вигляд:

$$C/C_0 = 1 - 3,5365 e^{-2175,6Fo} \quad (19)$$

Проводились заміри об'єму рідини у часі та з певної порції рідини відбирались проби на визначення концентрації іонів купруму та хрому. Вихідні криві для різних висот шару цеоліту показано на рис. 18 та 19. На виході із шару іони купруму і хрому появляються неодночасно. Іони купруму появляються із запізненням після появи на виході з шару іонів хрому.

Наприклад, для шару висотою 5 см проскок хрому спостерігається приблизно на 20 хв, а проскок купруму лише біля 50 хв. Ці дані підтверджують одержані раніше результати щодо статички одночасного поглинання двох іонів. Присутність іонів купруму заблокує поглинання іонів хрому. Це явище спостерігається і під час сумісного поглинання у шарі природного цеоліту. Спочатку поглинається купрум, що витісняє з шару хром і він появляється на виході з колонки у першу чергу.

На рис.19 для висоти шару 5 см проскок хрому починається приблизно за 18 хв. від початку процесу сорбції. Іонів купруму у цей час у вихідному з апарата розчині немає. Описане вище

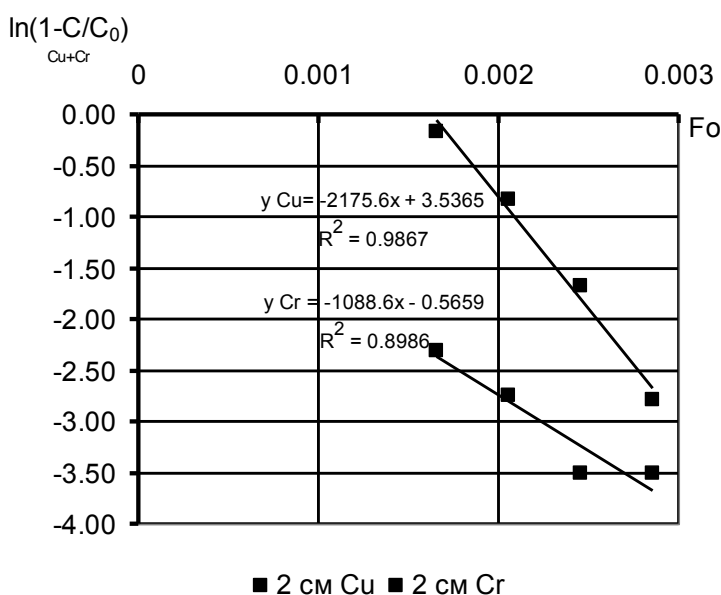


Рисунок 20 – Визначення коефіцієнтів математичної моделі динаміки сумісної сорбції іонів купруму та хрому за $Z=2\text{см}$ в лінійних координатах

Дослідження масообміну в апараті колонного типу в залежності від напрямку фронту дифузії

Для експериментального дослідження дифузії виключаючи адсорбцію компоненту по висоті адсорбційної колонки, використовували кристалічний кварц.

$$\frac{C}{C_n} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{Z}{2D\varepsilon\sqrt{\tau}}\right) \quad (21)$$

де C , C_n – концентрація; Z – висота шару зернистого матеріалу, м; D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; ε – пористість шару зернистого матеріалу, $\text{м}^3/\text{м}^3$; τ – час, с.

Відповідно до експериментальних даних крім молекулярної дифузії має місце конвективний масоперенос забруднюючих речовин, спричинений зміною густини розчину в результаті проходження дифузійного фронту. Було встановлено, що значення коефіцієнту дифузії добре розчинного компоненту, розраховане за рівнянням (21) по різні напрямки осі Z , тобто у вертикальному напрямі відрізняється на п'ять порядків, а при порівнянні коефіцієнтів дифузії компоненту у від'ємному напрямі осі Z (вниз) та у напрямі осі Y на порядок.

Таблиця 9 – Визначення коефіцієнту дифузії Cu^{2+} по висоті колонки

$K=k\omega/Z$	$z=1$	$z=5$	$z=10$	$z=15$	$z=20$
дифузія в додатному напрямі осі Z	0,1380	0,0827	0,2277	0,1379	0,1804
дифузія у від'ємному напрямі осі Z	0,0088	0,0664	0,1221	0,1791	0,2458
дифузія в додатному напрямі осі Y	0,0041	0,0392	0,0842	0,1281	0,1740

Для адсорбції іонів хрому $\ln(a)=0,5659$, $a = 0,5678$, $\lambda=1088,6$.

Рівняння вихідної кривої для шару при адсорбції іонів хрому матиме вигляд:

$$C/C_0 = 1 - 0,5659 e^{-1088,6Fo} \quad (20)$$

Моделювання процесу поглинання активного компоненту зернистим сорбентом описують нестационарні дифузійно-кінетичні процеси в багатокомпонентних розподілених системах.

У восьмому розділі представлено технологічну схему очищення стічної води молокозаводів від оксіпропіонової кислоти, технологічні рішення щодо хроматографічного розділення двокомпонентного розчину, що містить іони купруму та хрому, варіанти вирішення проблеми вилучення з водного середовища макромолекул білків, які заважають проходженню адсорбції внаслідок створення дифузійного опору на поверхні зерна сорбента. Представлено спосіб використання випромінювання надвисокочастотного діапазону для денатурації білків, що дає змогу вилучити їх з водної дисперсії адсорбцією. Розроблено математичну модель процесу та одержано рішення для розрахунку часу та температури нагрівання дисперсії білка, яка в момент часу τ після впливу НВЧ поля буде рівна:

$$\tau = (T_2 - T_1) \frac{cm l (1 - e^{-R/l})}{P_2 R}, \quad (22)$$

де τ – час, с; P_2 – потужність НВЧ-генератора, Вт; m – маса об'єкта, що піддається нагріву, кг; T_1 і T_2 – початкова та кінцева температури досліджуваного об'єкта °К; c – теплоємність, Дж/(кг·К); S – площа поверхні об'єкта, що піддається нагріву, м²; R – відношення об'єму до площі поверхні досліджуваного об'єкта, м; l – глибина проникнення НВЧ-випромінювання у досліджуваний об'єкт, м.

Спосіб можна використовувати для вилучення білків з водних дисперсій, зокрема з промислових стоків з високим вмістом білка. Дана технологія дає змогу забезпечити скорочення тривалості процесу обробки та мікробіологічну стабільність продукції. Перспективи більш широкого застосування НВЧ-випромінювання пов'язані з розробкою і впровадженням НВЧ-установок нового покоління.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтовано та розроблено наукові положення, висновки та рекомендації, які в сукупності представляють собою вирішення важливої та актуальної для хімічної та суміжних технологій наукової проблеми, що пов'язана з одним із основних масообмінних процесів, а саме адсорбцією компонентів з рідкої фази природними та синтетичними адсорбентами і їх модифікаціями. Вирішена науково-технічна проблема дає змогу розраховувати та моделювати адсорбційні процеси, інтенсифікувати швидкість адсорбції, розраховувати адсорбційні апарати та проектувати технологічні схеми, що вміщують стадію адсорбції.

1. Встановлено хімічний склад і структуру природного цеоліту та золи виносу теплових електростанцій, що одержується під час спалювання вугілля; основу досліджуваних зразків складали мінерали, у кристалічну ґратку яких входили SiO_2 та Al_2O_3 та обмінні катіони – Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , та ін.

2. Фізико-хімічними методами досліджено склад золи виносу та обґрунтовано методику її модифікування; вивчено процеси модифікування золи виносу фюзингом та гідротермічним методом; встановлено характеристики одержаних сорбентів;

3. Встановлено статичну (рівноважну) активність адсорбентів щодо різних речовин неорганічного та органічного складу, катіонної та аніонної форми;

Експериментальні дні описано ізотермами Ленгмюра, Фрейндліха та БЕТ з високими ступенями достовірності;

4. Досліджено статичну активність природних та синтетичних сорбентів за умови одночасного паралельного та послідовного поглинання двох і більше компонентів; встановлено і обгрунтовано пріоритетність адсорбції одного з компонентів на основі фізико-хімічних властивостей складових адсорбційної системи;

5. Досліджено кінетичні закономірності процесу сорбції на природних та синтетичних сорбентах; обгрунтовано механізм сорбції та встановлено області зовнішньо- та внутрішньодифузійного протікання процесу;

6. Визначено вплив механічного перемішування на швидкість зовнішньодифузійного процесу адсорбції та визначено коефіцієнти масовіддачі у залежності від числа обертів перемішуючого пристрою; експериментальні результати узагальнено критеріальними залежностями $Sh=f(Re)$; експериментально визначено коефіцієнти масовіддачі порівняно з теоретично розрахованими згідно теорії локальної ізотропної турбулентності за рівнянням (6);

7. Теоретично та експериментально досліджено внутрішньодифузійну кінетику адсорбції компонентів; наведено математичну модель внутрішньодифузійної кінетики адсорбції, згідно якої на основі експериментальних даних визначено ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії для неорганічних та органічних речовин;

8. Досліджено динаміку сорбції різних речовин у апараті з нерухомим стаціонарним шаром сорбенту; розроблено математичні моделі динаміки процесів адсорбції та іонообмінного вилучення амонію з рідкої фази;

9. Досліджено динаміку паралельної сорбції складових двокомпонентної суміші на прикладі адсорбції важких металів: Cu^{2+} сумісно з Cr^{3+} ;

10. Досліджено динаміку адсорбції окремих компонентів розчину, що містив іони купруму та хрому на шарі адсорбенту різної висоти; одержано вихідні криві, що характеризують процес адсорбції у шарі; математично описано динаміку адсорбції на основі наближеної моделі Томаса для процесів у короткому шарі; експериментально визначено константи адсорбційної моделі для іонів купруму та хрому;

11. Запропоновано принципову технологічну схему хроматографічного розділення двокомпонентної системи купрум – хром у водному розчині та показано можливості їх використання.

12. Одержав подальший розвиток метод послідовної адсорбції, згідно якої на першій стадії відбувається поглинання Cu^{2+} , а на другій – послідовна адсорбція фосфатів.

13. Досліджено ефективність застосування надвисокочастотного випромінювання для інтенсифікації процесу очищення стічних вод від білка;

14. Приведено технологічні схеми адсорбційного методу та комплексних технологічних процесів для очищення багатоконпонентних вод, що містять білок, фториди, важкі метали.

Список праць за темою дисертації
Колективна монографія

1. Мальований М.С. Стратегія управління екологічною безпекою природо-заповідних об'єктів // Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого-економічних, туристичних та екоінформаційних систем: монографія / М. С. Мальований, Я. М. Гумницький, В.В. Сабадаш, – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 340 с. *Особистий внесок – комп'ютерна графіка, теоретичний опис та обробка експериментальних даних.*

Статті у наукових фахових виданнях, які входять до наукометричної бази даних (Scopus, Index Copernicus)

1. Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. / V. Sabadash, A. Hyvlyud, Ya. Gumnitsky // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Volume 10, number 2. – P. 235–240. (Scopus) *Особистий внесок – постановка експерименту, обробка та візуалізація даних.*

2. Sabadash V. Kinetic appropriateness of copper ions adsorption on natural zeolite. / V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsuska, J. Gumnitsky // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Volume 11, number 4. – P. 435–440. (Scopus) *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, обробка результатів.*

3. Sabadash V. Thermodynamics of (NH_4^+) cation adsorption under static conditions / A. Hyvlyud, V. Sabadash, Ya. Gumnitsky, N. Ripak // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Volume 12, number 2. – P. 143–146. (Scopus) *Особистий внесок – термодинамічні розрахунки, постановка експерименту.*

4. Hyvlyud A. Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – Volume 13, number 1. – P. 95–100. (Scopus) *Особистий внесок – монтаж установки, математичний опис та обробка результатів*

5. Гумницький Я.М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции ионов аммония в присутствии других ионов. /Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Мацуська//Восточно-европейский журнал передовых технологий.- 2013.-№2/6 (62).- С.30-34. (Index Copernicus) *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, обробка і опис результатів.*

6. Сидорчук О.В. Паралельно - послідовні процеси адсорбції фосфатів природними сорбентами / О. В. Сидорчук, О. В. Мацуська, В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький //Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2014. - № 6(6). - С. 56-60. (Index Copernicus) *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, теоретичне обґрунтування, комп'ютерна графіка.*

7. Сабадаш В.В. Дослідження внутрішньодифузійної кінетики сорбції α -оксіпропіонової кислоти цеолітом/ В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький //Вісник Вінницького політехнічного інституту. - 2016. - № 2. - С. 9-14. (РИНЦ,) *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, обробка результатів.*

8. Сабадаш В.В. Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах /В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький// Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2016.

— Вип. 26.3. — С. 333—338. (Index Copernicus) *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, теоретичне обґрунтування, комп'ютерна графіка.*

9. Гивлюд А.М. Проблема очищення стічних вод молокопереробних підприємств/А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Наукові праці ОНАХТ. – 2016. – Т.80, № 1. – С. 126–131. (РИНЦ) *Особистий внесок –узагальнення результатів та їх опис, комп'ютерна графіка.*

10. Сабадаш В.В. Сумісна сорбція катіонів купруму та хрому для очищення стічних вод /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Милянник, Л.М. Романюк// Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2017. — Вип. 27.1. — С. 129—132. (Index Copernicus) *Особистий внесок – постановка експерименту, опис результатів*

11. Сабадаш В.В. /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Милянник, О.В. Люта Статика адсорбції важких металів природним цеолітом // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2017. — Вип. 27.3. — С. 117—120. (Index Copernicus) *Особистий внесок – постановка експерименту, опис результатів*

12. Сабадаш В.В. Дослідження адсорбційно-дифузійних процесів у нерухомому шарі дисперсного матеріалу в статичних та динамічних умовах /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Наукові праці ОНАХТ. – 2017. – Т.81, № 1. – С. 54–59.(РИНЦ) *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень, побудова графічних залежностей*

Статті у наукових фахових виданнях України

13. Сабадаш В. В. Вилучення білків зі стічних вод харчових виробництв шляхом застосування НВЧ випромінювання / В. В. Сабадаш , Я. М. Гумницький // Наукові праці ОНАХТ і. – 2018. – Т. 82, вип. 1. – С. 82–87. *Особистий внесок – монтаж установки, обробка результатів, розробка та перевірка математичної моделі.*

14. Гумницький Я.М. Міграція важких металів у ґрунтовому середовищі / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, Г.А. Тижбір // Вісник НУ Львівська політехніка Хімія, технологія речовин та їх застосування.-2008.-№ 609.- с.210-212 *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень, побудова графічних залежностей.*

15. Гумницький Я.М. Дослідження міграції мінеральних речовин у ґрунтовому середовищі за постійної концентрації /Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, Л.О. Венгер //Вісник НУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування № 644,- 2009 р.- С.192-195.) *Особистий внесок – постановка експерименту, опис результатів.*

16. Сабадаш, В.В. Експериментальне визначення кінетичних коефіцієнтів міграції мінеральних речовин за профілем ґрунту/ В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, Л.О. Венгер //Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія,технологія речовин та їх застосування №667.-2010.- С. 299-303. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень, побудова графічних залежностей.*

17. Гумницький Я.М. Механізм адсорбції іонів амонію природними алюмосилікатами / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, Г.А. Тижбір // Вісник НУ

«Львівська політехніка». – 2011. – № 700. – С.308-311. *Особистий внесок – виконання експерименту, опис результатів.*

18. Гумницький Я.М. Сорбційне вилучення фосфатів з рідкої фази / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, Г.А. Тижбір // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – Випуск 39. Том 2. – 2011. – С.82-85.) *Особистий внесок – постановка експерименту, опис результатів.*

19. Гумницький Я.М. Зміна активності адсорбційних центрів цеолітів щодо P_2O_5 залежно від хімічного складу промислових стічних вод./Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, Н.Ю. Цюник, О.В. Сидорчук //Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування».-2012.-Львів.-№726.-С.248.-252. *Особистий внесок – розробка методики досліджень, кількісний аналіз, побудова графічних залежностей.*

20. Гумницький Я.М. Сорбційне вилучення амонію з рідкої фази / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш//Одеська Національна академія харчових технологій «Наукові праці» - Випуск 41.- Т.2.- 2012.- С. 197-200. *Особистий внесок – розробка методики досліджень, кількісний аналіз, побудова графічних залежностей.*

21. Мацуська О.В. Еколого-економічна доцільність застосування кавітаційно-адсорбційного очищення стічних вод м'ясопереробних підприємств. /О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький//Вісник НУВМБТ імені С.З. Гжицького. Т.14. №1(55). Львів 2013. С.123-127 *Особистий внесок – розробка методики аналізу, обґрунтування результатів.*

22. Сабадаш В.В. Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції фосфат іонів на цеоліті в присутності сторонніх речовин. / В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Мацуська// Наукові праці ОНАХТ. - Випуск 43.- Т.1.-Одеса, 2013. - С. 109-112 *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень, побудова графічних залежностей.*

23. Сабадаш В.В. Адсорбційні процеси у природних дисперсних системах. /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, М.І. Басумак, Н.В. Глимбоцька //Вісник НУ «Львівська політехніка»

24. Хімія, технологія речовин та їх застосування . – 2013. – № 761. – С. 277-280 *Особистий внесок – розробка методики аналізу, обґрунтування результатів.*

25. Гивлюд А.М. Кінетика адсорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом /А.М.Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Наукові праці ОНАХТ. - Одеса, 2014. – Вип. 45.- Т.2. - С. 25-30. *Особистий внесок – монтаж установки, обробка результатів, розробка та перевірка математичної моделі.*

26. Мацуська О.В. Адсорбція фосфатів природними та модифікованими сорбентами із водних розчинів. /О.В. Мацуська, О.В. Сидорчук. В.В. Сабадаш // Науковий вісник ЛНУВМБТ імені С.З. Гжицького. – 2014. – №3 (60). – Том 16. – Част. 3. – С. 342-346. *Особистий внесок – монтаж установки, обробка результатів, розробка та перевірка математичної моделі.*

27. Сабадаш В.В. Адсорбційне очищення стічних вод від ПАР //Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2014. - № 787. - С. 327-331.

28. Sabadash V.V. Use of zeolite of the Sokyrnytsa deposit in engineering of environment /V.V. Sabadash // Вісник НУ “Львівська політехніка” Теорія і практика будівництва.-№ 781.-2014.- С.154-158.
29. Сабадаш В. В., (Гивлюд А. М.), Гумницький Я. М. Кінетика внутрішньо дифузійного поглинання оксіпропіонової кислоти цеолітом. //Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2015. - № 812. - С. 339-344. *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, теоретичне обґрунтування, комп'ютерна графіка.*
30. Гумницький Я.М. Кінетика адсорбції альбуміну природним сорбентом/ Я.М. Гумницький, (А.М. Гивлюд), В.В.Сабадаш //Наукові праці ОНАХТ. - Одеса, 2015. – Вип. 47.- Т.1. - С. 133-139. *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, теоретичне обґрунтування, комп'ютерна графіка.*
31. Гивлюд А.М. Обґрунтування можливості застосування природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів /А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький //Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. - 2015. - № 12. - С. 185-190. *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, розробка технологічної схеми.*
32. Сабадаш В.В. Динаміка адсорбції а-оксіпропіонової кислоти в апараті колонного типу / В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2016. – № 841. – С. 330–334. *Особистий внесок – монтаж установки, обробка результатів, розробка та перевірка математичної моделі.*
33. Сабадаш В.В. Динаміка адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} в апараті колонного типу /В.В. Сабадаш, Я. М. Гумницький, О.В. Милянник // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2017. – № 868. – С. 285–290. *Особистий внесок – постановка і виконання експерименту, теоретичне обґрунтування, виконання креслень установки.*
34. Сабадаш В. В.Адсорбція іонів Cu (II) з рідкої фази в нерухомому шарі сорбента /В. В. Сабадаш , Я. М. Гумницький // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2017. – Т.4. – С. 32–36. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень, побудова графічних залежностей*
35. Сабадаш В.В. Очищення стічних вод у полі дії надвисокочастотного випромінювання // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки. – 2018. – том 29 (68), No 1. – С. 184–188.
36. Гумницький Я.М. Динаміка адсорбційного розділення суміші іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} в апараті колонного типу/В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький// Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018.– Vol. 1, № 1.– Р. 111–116. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень, побудова графічних залежностей*
37. Sabadash V. Adsorption of Cu (II) and Cr (III) ions from aqueous medium in fixed bed column /V. Sabadash, J. Gumnitsky// Environmental Problems = Екологічні проблеми. – 2018. – Vol. 3, № 1. – Р. 69–74. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень, побудова графічних залежностей.*

Статті, що додатково відображають наукові результати дисертації:

38. Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, G. Tyzrbir // Environmental problems. – 2016. – Volume 1, number 2. – P. 159–162.

39. Sabadash V. Concurrent sorption of copper and chromium cations by natural zeolite. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Mylanyk, L. Romaniuk // Environmental problems. – 2017. – Volume 2, number 1. – P. 159–162.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав:

40. Gumnitsky J. Complex water treatment of agroindustrial complexes before wastewaters discharge into basins of rivers. /J. Gumnitsky, V. Sabadash, G. Tyzrbir. O. Matsuska // TRITA-LWR.REPORT 3031. -Stockholm.-2013. - p. 30-36.

41. Sabadash V. Adsorptive removal of fluorides from waste water. // Innovative development trends in modern technical sciences: problems and prospects, B & M Publishing, San Francisco, California, USA.2013. pg. 127-131.

42. Sabadash V. Application of natural and synthetic zeolites for adsorption treatment of wastewaters. // Development trends of the modern technical sciences, B & M Publishing, San Francisco, California, USA.2013. pg. 42-49.

Тези доповідей

43. Мацуська О.В. Моделювання статистики та кінетики адсорбції йонів амонію. /О.В. Мацуська, Я.М. Гумницький, Р.П. Параняк, В.В. Сабадаш// тези доповідей другої міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток». - Київ, 2010. – С. 96-98.

44. Тижбір Г.А. Статика та кінетика адсорбції речовин сорбентами синтезованими на основі золи виносу ТЕС / Тижбір Г.А., Сабадаш В.В., Гумницький Я.М. // Матеріали II міжнародної конференції молодих вчених ССТ-2011 «Хімія та хімічні технології». Видавництво Національного університету "Львівська політехніка". – 2011.-С.214-215.

45. Gumnitsky J. Complex water treatment of agroindustrial complexes before wastewaters discharge into the basins of rivers/J. Gumnitsky, V. Sabadash, O. Matsuska, G. Tyzrbir //Future urban sanitation to meet new requirements for water quality in the Baltic sea region.- Krakow.-2011.-pg.20.

46. Гумницький Я.М. Оптимізація процесу адсорбційного очищення стічних вод підприємств харчової промисловості від фосфатів. / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Сидорчук//матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Удосконалення процесів і обладнання – запорука інноваційного розвитку харчової промисловості».- Київ НУХТ. 10-11.04.2012., с. 120-121.

47. Акулова А.В. Адсорбційне очищення стічних вод від сполук фосфору. / А.В. Акулова, В.В. Сабадаш // Матеріали I міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства». – Львів : ЛДУ БЖД, 2012. – С.194-196.

48. Мацуська О.В. Кавитационно-адсорбционная очистка сточных вод мясоперерабатывающих предприятий. /О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш // Тезисы докладов IX Международной научно-

технической конференции «Техника и технология пищевых производств».- Могилев.- 2013.-С.188.

49. Сабадаш В.В. Сорбційне очищення стічних вод молокопереробних підприємств від молочної кислоти. // IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2013), 25-27 вересня, 2013. Збірник наукових статей.-Вінниця: видавництво-друкарня ДІЛО, 2013./Вінницький НТУ МОН України.- С. 67-70.

50. Сабадаш В.В. Модифікування природних цеолітів іонами металів для інтенсифікації процесу адсорбції фосфатів зі стічних вод. /В.В. Сабадаш, А.В. Акулова //Всеукраїнська науково-технічна конференція «Актуальні проблеми харчової промисловості». Тернопіль, 8-9 жовтня 2013 р.: матеріали конференції. – Тернопіль: В-во ТНТУ, 2013. –С. 176-177.

51. Гивлюд А.М. Застосування вуглецевих та мінеральних сорбентів для очищення стічних вод молокопереробних підприємств /А.М.Гивлюд, В.В. Сабадаш// Матеріали 1 міжнародної конференції молодих вчених EcoTour-2013.-Львів, 21-23 листопада 2013 / НУ «ЛП».– Львів.– 2014.- С.34-36.

52. Гивлюд А.М. Проблема очищення стічних вод молокопереробних підприємств від молочної кислоти. //А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш/III міжнародний конгрес. Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів. Львів, 17-19 вересня 2014р. С. 121 .

53. Сабадаш В.В. Адсорбція молочної кислоти цеолітом //В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, К.О. Фролова / III міжнародний конгрес. Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів. Львів, 17-19 вересня 2014р. С. 125 .

54. Сабадаш В.В. Квантово-хімічний розрахунок адсорбційної системи цеоліт - оксіпропіонова кислота//В.В. Сабадаш/ III міжнародний конгрес. Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів. Львів, 17-19 вересня 2014р. С. 126 .

55. Сабадаш В.В. Дослідження кінетики адсорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом. /В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд // Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми і перспективи практичної реалізації наукових досліджень». Чернівці 27-28 лютого 2015р./ Буковинська економічна фундація. - Чернівці.-2015.-С. 28-31.

56. Гумницький Я.М. Дослідження внутрішньо дифузійної кінетики сорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом. /Я.М. Гумницький, А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш // V Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю. Вінниця 23–26 вересня 2015р. /Вінницький національний технічний університет. – Вінниця.-2015.-С. 167-168.

57. Гумницький Я.М. Кінетика адсорбції альбуміну природним сорбентом/ Я.М. Гумницький, А.М. Гивлюд, В.В.Сабадаш //Збірник тез доповідей V міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні енерготехнології». Одеса, 7-11 вересня 2015р. /Одеська національна академія харчових технологій. – Одеса, 2015. – С. 13-18.

58. Нувлюд А. The Kinetics of Oxipropionic Acid on Natural Zeolite/A. Нувлюд, V. Sabadash, J. Gumnitsky // "Litteris et artibus": Праці VI Міжнародного молодіжного форуму (Львів, 26–28 листопада 2015 р.). – 2015. – Р. 450–452.
59. Сабадаш В.В. Очищення багатокomпонентних промислових стічних вод // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: Збірник матеріалів 4-го Міжнародного конгресу (Львів, 21-23 вересня 2016 року). – 2016. – С. 141–142.
60. Sabadash V. Adsorption of Cu^{2+} and Cr^{3+} cations by modified sorbents/ V. Sabadash, A. Habuda, J. Gumnitsky// "Litteris et artibus": Proceedings of 7-th International Youth Science Forum (Lviv, 23–25 November 23–25, 2017). – 2017. – Р. 148–150.
61. Гумницький Я.М. Динаміка адсорбції з рідинної фази природними та синтетичними цеолітами. /Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд // VI Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю. Вінниця 20–22 вересня 2017 р. /Вінницький національний технічний університет. – Вінниця.-2017.-С. 195-196.
62. Sabadash V. Investigation of adsorption-diffusion processes in fixed bed of dispersed material in static and dynamic conditions/ V. Sabadash, J. Gumnitsky //Збірник тез доповідей V міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні енерготехнології». Одеса, 4-8 вересня 2017р. /Одеська національна академія харчових технологій. – Одеса, 2017. – С. 143-148.
63. Сабадаш В.В. Кінетика та динаміка адсорбції забрудників промислових стічних вод природним цеолітом // Хімічна технологія та інженерія : збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції (Україна, Львів, 26–30 червня 2017 р.) - Львів : Видавництво Львівської політехніки. – С. 395 – 396.
64. Гумницький Я.М. Хроматографічне розділення іонів важких металів /Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Милянник//Семінар "Сталий розвиток - погляд у майбутнє": збірник матеріалів, (Львів, 15 вересня 2017 р.) - Львів : Видавництво Львівської політехніки. – С. 27.
65. Сабадаш В.В. Адсорбція катіонів Cu(II) та Cr(III) модифікованим цеолітом / .В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Люта//International research and practice conference "Modern methods and experience of practical application in the field of technical sciences": Conference proceedings, Poland, Radom, December, 27-28, 2017 - Radom: Radom academy of economics, Poland, zdevnieciba "Baltija Publishing". – р. 193-197.
66. Сабадаш В.В. Використання природних сорбентів для очищення навколишнього середовища //Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції "Гуманітарні, природничі та точні науки як фундамент суспільного розвитку" (Харків, 26-27 січня 2018) . – С. 56 – 59.
67. Сабадаш В.В. Адсорбція аніонів синтетичними сорбентами на основі Al_2O_3 //SDEV'2018: Матер. Міжнар. наук. симпоз. 28 лютого – 3 березня 2018 р., Славське: НУ ЛП, 2018. С.169-170.
68. Гумницький Я. М. Математична модель адсорбції в апараті колонного типу. /Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш// Комп'ютерне моделювання в хімії та

технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2018: Збірник наукових статей VI міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018.–С.105– 107.

69. Сабадаш В.В. Адсорбційні процеси в природних дисперсних системах /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький// Матеріали XVI Міжнародної науково-методичної конференції БЖДЛ-2018 (Львів, 25-27 квітня 2018) . – С. 169 – 171.

70. Сабадаш В. В. Застосування НВЧ випромінювання для вилучення білків зі стічних вод харчових виробництв /В. В. Сабадаш , Я. М. Гумницький // Удосконалення процесів і обладнання харчових і хімічних виробництв : тези доповідей XVII Міжнародної наукової конференції (Одеса, 3–8 вересня 2018 р.). – 2018. – С. 25–28.

71. Сабадаш В. В. Теоретичні аспекти кінетики і динаміки адсорбції/В. В. Сабадаш , Я. М. Гумницький// Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: 5-й Міжнародний конгрес, Львів, 26-29 вересня 2018 р. : збірник матеріалів. – 2018. – С. 110. 0,04 ум.д.ар.

72. Sabadash V. Thermodynamic studies on the adsorption behavior of ammonium on zeolite/ V. Sabadash, J. Gumnitsky, T. Hertsyk // "Litteris et artibus": Proceedings of 8-th International Youth Science Forum (Lviv, November 22–24, 2018) - Lviv : Lviv Polytechnic Publishing House. – С. 190 – 193.

Патент

73. Патент на корисну модель № 109918, Україна МПК C02F 1/28 (2006.01). Спосіб очищення стічних вод молокопереробних підприємств/ Гивлюд А.М., Сабадаш В.В., Гумницький Я.М.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u2016 04089; заявл. 14.04.2016; опубл. 12.09.2016, Бюл. №17, 2016 р.

АНОТАЦІЯ

Сабадаш В.В. Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробленню теоретичних основ адсорбційних процесів у системі тверде тіло-рідина. Дисертаційна робота присвячена вивченню механізмів та закономірностей процесів адсорбції за участю синтетичних та природних сорбентів з метою оптимізації хіміко-технологічних процесів та ресурсозбереження. Адсорбційні процеси є основою багатьох хіміко-технологічних та біологічних процесів на поверхні розділу фаз тверде тіло-рідина. Наведено характеристику природного цеоліту, подано його фізико-хімічні властивості, структуру кристалів цеоліту, сорбційні та іонообмінні властивості. Досліджено вплив гранулометричного складу сорбентів на їх статичну ємність. Встановлено вплив фізико-хімічних властивостей компонентів адсорбційної системи на пріоритетність вилучення її складових. Приведено результати дослідження сорбційної здатності природних та синтезованих сорбентів щодо органічних та неорганічних сполук у молекулярному та дисоційованому вигляді, розроблено

методики аналітичного визначення складових багатокomпонентних сумішей. Подано результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків кінетичних досліджень з метою визначення коефіцієнтів масовіддачі та ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії. Розроблено математичні моделі для опису процесів адсорбції та іонного обміну в апараті колонного типу. Представлено порівняння експериментальних та обчислюваних даних для процесів сорбції одно та багатокomпонентних розчинів у апараті колонного типу. Представлено результати прикладного застосування адсорбційних процесів у хімічній промисловості.

Ключові слова: масообмін, адсорбція, міжфазна поверхня, хроматографія, статична активність, кінетика, динаміка.

ABSTRACT

Sabadash V.V. Theoretical foundations of sorption processes on natural and synthetic sorbents. – On the rights of the manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of the doctor of technical sciences in the specialty 05.17.08 – Processes and equipment of chemical technology. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of theoretical foundations of adsorption processes in the system of “solid-liquid”. The dissertation is devoted to the study of mechanisms and patterns of adsorption processes involving synthetic and natural sorbents in order to optimize chemical and technological processes and resource conservation. Adsorption processes are the basis of many chemical-technological and biological processes on phase interface of “solid-liquid”. The characteristic of natural zeolite and its physical and chemical properties, structure of zeolite crystals, sorption and ion-exchange properties were given. The fractional distribution of natural zeolite has been fulfilled and a distribution function was presented, on the basis of which the average diameter of zeolite grains was determined. The physical-chemical characteristics of two types of heavy metals ions: copper and chromium were given. Their toxicological characteristics, which determine the need for sewage treatment from these components, were described. The maximum permissible concentrations of cuprum and chromium in purified water were given. The static activity of natural zeolite with respect to components of inorganic and organic composition was determined. The statics of adsorption processes were mathematically described by the equations of the Langmuir, Freundlich, and BET isotherms. The kinetic dependences and coefficients of mass deducing and effective coefficients of internal diffusion, which allow determining the time of the adsorption process, were obtained. The methods of determining the sorption ability of natural and synthesized sorbents for organic and inorganic compounds in molecular and dissociation form, methods of analytical determination of components of multi-component mixtures were given. Methods of conducting kinetic researches are presented in order to determine the coefficients of mass return and effective coefficients of internal diffusion. The mathematical models for describing adsorption and ion exchange processes in a column type apparatus are developed. Technological solutions for separating of bicomponent solutions containing of cuprum and chromium ions were presented. The variants of solution the problems of proteins macromolecules extraction from the aqueous medium

that interfere with the adsorption of proteins by creating a diffusion resistance on the surface of the sorbent grain were solved. The methods of ultrahigh-frequency radiation application for denaturing of proteins were presented. These methods allow them to be removed from the water dispersion. The mathematical model of the process was developed and a mathematical solution was obtained for calculating the time and temperature of heating the dispersion of the protein. The temperature of the heating of a body of arbitrary shape at the time τ after the influence of microwave radiation was calculated.

Key words: mass transfer, adsorption, interfacial surface, chromatography, static activity, kinetics, dynamics.

АННОТАЦИЯ

Сабадаш В.В. Теоретические основы сорбционных процессов на природных и синтетических сорбентах. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.08 - Процессы и оборудование химической технологии. - Национальный университет «Львівська політехніка» - Министерства образования и науки Украины, Львов, 2019.

Диссертация посвящена разработке теоретических основ адсорбционных процессов в системе твердое тело-жидкость. Диссертационная работа посвящена изучению механизмов и закономерностей процессов адсорбции с участием синтетических и природных сорбентов с целью оптимизации химико-технологических процессов и ресурсосбережения. Адсорбционные процессы являются основой многих химико-технологических и биологических процессов на поверхности раздела фаз твердое тело-жидкость. Приведена характеристика природного цеолита, представлены его физико-химические свойства, структуру кристаллов цеолита, сорбционные и ионообменные свойства. Исследовано влияние гранулометрического состава сорбентов на их статическую емкость. Установлено влияние физико-химических свойств компонентов адсорбционной системы приоритетность изъятия ее составляющих. Приведены результаты исследования сорбционной способности природных и синтезированных сорбентов относительно органических и неорганических соединений в молекулярном и диссоциированном виде. Разработаны методики аналитического определения составляющих многокомпонентных смесей. Представлены результаты экспериментальных исследований и теоретических расчетов кинетических исследований с целью определения коэффициентов массоотдачи и эффективных коэффициентов внутренней диффузии. Разработаны математические модели для описания процессов ионного и обмена адсорбции в аппарате колонного типа. Представлены сравнения экспериментальных и вычислительных данных для процессов сорбции одно и многокомпонентных растворов в аппарате колонного типа. Представлены результаты прикладного применения адсорбционных процессов в химической промышленности.

Ключевые слова: массообмен, адсорбция, межфазная поверхность, хроматография, статическая активность, кинетика, динамика.