

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова праця на
правах рукопису

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

(шифр і назва спеціальності)

05 «Технічні науки»

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

В.В. Сабадаш

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант: Гумницький
Ярослав Михайлович
доктор технічних наук, професор

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради

Д 35.052.09, д.т.н., проф.

Нагурський О.А.

Львів – 2019

АНОТАЦІЯ

Сабадаш В.В. Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах. – Кваліфікаційна наукова праця 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 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. Порівняно з іншими методами розділення сумішей, адсорбційні процеси мають ряд переваг та дозволяють вилучати слідові кількості адсорбата. Однак деякі адсорбенти мають низьку ефективність видалення, вимагають високих витрат на виробництво та регенерацію, а також можуть генерувати вторинне забруднення і мати низьку ефективність при малому навантаженні забруднювача. Загалом існує велика потреба для нових і економічно ефективних матеріалів та технологічних процесів для розділення багатокомпонентних розчинів та вилучення корисних компонентів з промислових стічних вод. Розроблено науково-обґрунтований метод розділення багатокомпонентних систем за участю природних та синтезованих цеолітів від широкого спектру хімічних сполук за умови їх одинарної та сумісної присутності. Досліджено вплив гранулометричного складу на поглинальну здатність сорбента. Наведено характеристики природних та синтетичних цеолітів. Подано фізико-хімічні властивості, структуру кристалів цеолітів, сорбційні та іонообмінні властивості досліджуваних сорбентів. Приведено методологію дослідження сорбційної здатності досліджуваних сорбентів щодо поверхнево-активних речовин, високомолекулярних сполук, органічних кислот, неорганічних сполук та нафтопродуктів. Подано методики проведення досліджень у статичних, динамічних умовах та для процесу адсорбції у реакторі з механічним

перемішуванням. Подано методики кількісного визначення досліджуваних сполук за їх сумісної присутності.

Розраховано термодинамічні параметри адсорбційних систем для встановлення імовірності та напрямку проходження процесів. Обчислено зміни ентальпії, ентропії та ізобарно-ізотермічні потенціали для адсорбції іонів амонію та ортофосфорної кислоти природним цеолітом.

Обґрунтовано термодинамічні засади адсорбції іонів амонію на цеоліті. Розраховано термодинамічні параметри адсорбційних систем. Встановлено, що адсорбція хлориду амонію на природному цеоліті є екзотермічним і спонтанним процесом. Розраховано термодинамічні параметри, включаючи зміни ентальпії (ΔH_0), ентропії (ΔS_0) та стандартної вільної енергії Гіббса (ΔG_0), які підтверджують фізичний процес адсорбції. Враховуючи результати термодинамічних розрахунків, було підтверджено, що поглинання ортофосфорної кислоти відбувається за механізмом полімолекулярної адсорбції.

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. Визначено статичні активності та побудовано ізотерми адсорбції для катіонів, аніонів, макромолекул, ПАР, та органічних кислот з однокомпонентних розчинів, а також їх сумісної присутності. Представлено результати експериментальних досліджень статичної адсорбції одинарних речовин катіонної та аніонної форми, неорганічної та органічної природи природним цеолітом та встановлено їх адсорбційну здатність. Результати експериментів інтерпретовано ізотермами Ленгмюра та Фрейндліха з високою ступенем достовірності. Для процесу адсорбції природним кліноптилолітом концентрованих розчинів ортофосфорної кислоти встановлено ідентичність експериментальних даних ізотермі БЕТ. Досліджено поглинальну здатність синтетичних алюміній оксиду та силіцій оксиду, які складають основу

природного цеоліту, щодо іонів амонію та фосфат іону з метою встановлення механізму їх взаємодії з поверхнею цеоліту. Експериментально доведено, що механізм поглинання полягає у фізичній адсорбції та хемосорбції. Ці дослідження підтверджують механізм поглинання компонентів природним цеолітом, який складається з іонного обміну, фізичної адсорбції та хемосорбції. Досліджено процес статичних закономірностей сорбції на синтезованому сорбенті на основі золи виносу, що утворюється під час спалювання кам'яного вугілля на теплових електростанціях. Визначено ізотерми сорбції для гідротермічного та термічного методу модифікації. Вперше класифіковано адсорбційні процеси у дво- та багатокомпонентних системах на паралельно та послідовно протікаючі. Наведено приклади сорбційної рівноваги та визначено ізотерми адсорбції для компонентів досліджуваних систем. Встановлено закономірності конкуруючої адсорбції у багатоконпонентних сумішах. Встановлено відповідність адсорбційної здатності сорбента щодо суміші компонентів до іонного радіусу, електронегативності, валентності атомів розчинених компонентів. Досліджено послідовні адсорбційні процеси як технологічний підхід до синтезу високоселективних сорбентів. Запропоновано механізм інтенсифікації процесу адсорбції шляхом зменшення дифузійного опору на поверхні сорбента. кінетику сорбції в умовах перемішування. Встановлено, що адсорбційний процес характеризується двома етапами: зовнішньою дифузією, яка залежить від гідродинаміки, та внутрішньою дифузією. Встановлено вклад на перебіг процесу адсорбції властивостей та структури цеоліту, розчинника та адсорбтиву. Представлено результати експериментального дослідження кінетики адсорбції з одно та багатокомпонентних розчинів природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням. Встановлено залежність коефіцієнта масовіддачі β від інтенсивності перемішування на основі теорії локальної ізотропічної турбулентності. Встановлено вплив гідродинаміки процесу на коефіцієнти масовіддачі для зовнішньодифузійної області адсорбції у однокомпонентних та багатокомпонентних системах. Математично описано внутрішньодифузійну область процесу адсорбції та визначено ефективні коефіцієнти внутрішньої

дифузії. Досліджено динаміку адсорбції у шарі адсорбенту різної висоти та одержано вихідні криві для одно та двокомпонентних розчинів. На основі наближеної моделі Томаса описано динаміку адсорбції для різних висот шару сорбента з можливістю їх перенесення на кратні висоти інших шарів. Запропоновано метод переходу від значень короткого шару до шарів адсорбенту різної висоти. Запропоновано спосіб хроматографічного розділення двокомпонентної системи. Розроблено математичну модель розподілу компоненту в нерушомому шарі сорбента у відповідності до напрямку фронту дифузії. Розроблено математичну модель іонного обміну в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента. Представлено технологічні рішення щодо 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. Розроблено математичну модель процесу адсорбції та одержано математичне рішення для розрахунку часу та температури нагрівання дисперсії білка температура нагрівання тіла довільної форми в момент часу τ після впливу НВЧ поля. Спосіб можна використовувати для вилучення макромолекул альбуміну та інших 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.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ 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. Huvlyud, 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 / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Lyuta, I. Pochapska // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Volume 12, number 2. – P. 143–146. (Scopus) *Особистий внесок – термодинамічні розрахунки, постановка експерименту.*

4. Huvlyud A. Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite/ A. Huvlyud, V. Sabadash, Ya. Gumnitsky, N. Ripak // 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 α -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), № 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 статички 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), 25-27вересня, 2013. Збірник наукових статей.-Вінниця: видавництво-друкарня ДЛЮ, 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. Huvlyud A. The Kinetics of Oxipropionic Acid on Natural Zeolite/A. Huvlyud, 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 багатоконпонентних 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. – P. 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". – p. 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.

SUMMARY

Sabadash V.V. Theoretical foundations of sorption processes on natural and synthetic sorbents. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in 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". Compared to other methods of separation of mixtures, adsorption processes have several advantages and allow to remove trace amounts of adsorbate. However, some adsorbents have low removal efficiency, require high production and regeneration costs, and may also generate secondary contamination and have low efficiency at low pollutant load. In general, there is a great need for new and cost-effective materials and processes for the separation of multicomponent solutions and the extraction of useful components from industrial wastewater. A scientifically sound method of separating multicomponent systems with the participation of natural and synthesized zeolites from a wide range of chemical compounds has been developed, provided that they have a single and compatible presence.

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 this data the average diameter of zeolite grains was determined. The effect of the particle size distribution on the absorption capacity of the sorbent was investigated. The characteristics of natural and synthetic zeolites are given.

Physicochemical properties, structure of zeolite crystals, sorption and ion exchange properties of the studied sorbents are presented. The methodology for the study of the sorption capacity of the investigated sorbents for surfactants, macromolecular compounds, organic acids, inorganic compounds and petroleum products is presented. Methods for conducting studies under static, dynamic conditions and for the adsorption process in a mechanical stirred reactor are presented. Methods for quantitative determination of test compounds in their joint presence were presented.

The thermodynamic parameters of adsorption systems were calculated to determine the probability and direction of the processes. Changes in enthalpy, entropy, and isobar-isothermal potentials for adsorption of ammonium and orthophosphoric acid by natural zeolite have been calculated. The thermodynamic principles of adsorption of ammonium ions on zeolite were substantiated. The thermodynamic parameters of adsorption systems have been calculated. Adsorption of ammonium chloride on natural zeolite has been found to be an exothermic and spontaneous process. Thermodynamic parameters were calculated, including enthalpy (ΔH_0), entropy (ΔS_0), and Gibbs standard free energy (ΔG_0), which confirm the physical adsorption process. Taking into account the results of thermodynamic calculations we confirmed that the absorption of orthophosphoric acid occurs by the mechanism of polymolecular adsorption.

The study of the laws of static adsorption of a considerable number of components, including inorganic compounds of cationic and anionic forms, heavy metals, organic substances, on natural and synthesized sorbents were presented. The mathematical description of the relationship between concentrations in the liquid and solid phases was determined by adsorption isotherms, the reliability of which was confirmed by statistical methods. Static activities were determined and adsorption isotherms for cations, anions, macromolecules, surfactants, and organic acids from one-component solutions, as well as their compatible presence were constructed. The results of experimental studies of adsorption statics of single substances of cationic and anionic forms, inorganic and organic nature of natural zeolite are presented and their adsorption capacity were established. The results of the experiments were interpreted by Langmuir and Freundlich isotherms with high confidence. For the process of adsorption by natural

clinoptilolite of concentrated solutions of orthophosphoric acid, the identity of the experimental data of the BET isotherm was established. The absorption capacity of synthetic aluminum oxide and silicon oxide, which form the basis of natural zeolite, with respect to ammonium ions and phosphate ions has been investigated in order to establish the mechanism of their interaction with the zeolite surface was established. It has been experimentally proved that the mechanism of absorption is physical adsorption and chemisorption. These studies confirm the mechanism of component absorption by natural zeolite, which consists of ion exchange, physical adsorption, and chemisorption. The process of static patterns of sorption on the synthesized sorbent based on the fly ash generated during the burning of coal at thermal power plants was investigated. The sorption isotherms for the hydrothermal and thermal modification method were determined. For the first time, adsorption processes in two- and multicomponent systems were classified into parallel and sequential processes. Examples of sorption equilibrium were given and adsorption isotherms for the components of the systems under study were determined. The laws of competing adsorption in multicomponent mixtures have been established. The adsorption capacity of the sorbent with respect to the mixture of components to the ionic radius, electronegativity, valence of atoms of the dissolved components has been established.

Consistent adsorption processes as a technological approach to the synthesis of highly selective sorbents have been investigated. The mechanism of intensification of the adsorption process by reducing the diffusion resistance on the surface of the sorbent was proposed. Sorption kinetics under stirring conditions was investigated. It has been established that the adsorption process was characterized by two steps: external diffusion, which depends on hydrodynamics, and internal diffusion. The contribution to the process of adsorption of the properties and structure of the zeolite, solvent and adsorbent has been established. The results of an experimental study of the adsorption kinetics of single and multicomponent solutions with natural zeolite in a mechanical stirring apparatus were presented. The dependence of the mass transfer coefficient β on the mixing intensity based on the theory of local isotropic turbulence was established. The influence of process hydrodynamics on mass transfer coefficients for the external

diffusion region of adsorption in one-component and multi-component systems was established. The intra-diffusion region of the adsorption process was mathematically described and the effective internal diffusion coefficients were determined. The dynamics of adsorption in the layer of adsorbent of different heights were investigated and the initial curves for single and bicomponent solutions were obtained. We described the dynamics of adsorption for different heights of the sorbent layer with the possibility of transferring them to multiple heights of other layers on the basis of an approximate model of Thomas.

The method of transition from values λ of short layer to layers of adsorbent of different height was proposed. A method of chromatographic separation of a two-component system was proposed. A mathematical model for the distribution of a component in a fixed layer of sorbent in accordance with the direction of diffusion front was developed. A mathematical model of ion exchange in a columnar type apparatus with a fixed sorbent layer has been developed. Technological solutions for the separation of a two-component solution containing cuprum and chromium ions were presented. A method of ultra-high frequency radiation (microwave) application to denaturapion of proteins was presented. Thia method allows them to be removed from the aqueous dispersion. A mathematical model of the adsorption process was developed and a mathematical solution was obtained to calculate the time and temperature of heating of the protein dispersion. The method can be used to extract macromolecules of albumin and other proteins from aqueous dispersions, in particular from industrial effluents with high protein content. This technology allows to reduce processing time and microbiological stability of products.

Keywords: mass transfer, adsorption, interfacial surface, thermodynamics, static activity, kinetics, dynamics.

LIST OF PUBLISHED PAPERS ON THE DISSERTATION

Collective monograph

1. Malovanyi M.S. Stratehiiia upravlinnia ekolohichnoiu bezpekoiu pryrodopapovidnykh obiektiv // Rozvytok i vidtvorennia resursnoho potentsialu subiektiv ekoloho-ekonomichnykh, turystychnykh ta ekoinformatsiinykh system: monohrafiia / M. S. Malovanyi, Ya. M. Gumnitsky, V.V. Sabadash, – Lviv: Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniky, 2015. – 340 c. Osobystyi vnesok – kompiuterna hrafika, teoretychnyi opys ta obrobka eksperymentalnykh danykh.

Articles in scientific journals that are part of the scientometric database

(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) Osobystyi vnesok – postanovka eksperymentu, obrobka ta vizualizatsiia danykh.

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) Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, obrobka rezultativ.

3. Sabadash V. Thermodynamics of (NH₄⁺) 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) Osobystyi vnesok – termodynamichni rozrakhunky, postanovka eksperymentu.

4. Hyvlyud A. Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite// Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – Volume 13, number 1. – P. 95–100. (Scopus) Osobystyi vnesok – montazh ustanovky, matematychnyi opys ta obrobka rezultativ

5. Gumnitsky Ya.M. Vneshnedyffuzyonnaia kynetyka adsorbtsyy yonov ammonyia v prysutstvyi druhykh yonov. /Ia.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash, O.V. Matsuska//Vostochno-evropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohyi.- 2013.-№2/6 (62).-

S.30-34. (Index Copernicus) Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, obrobka i opys rezultativ.

6. Sydorchuk O.V. Paralelno - poslidovni protsesy adsorbtsii fosfativ pryrodnyimi sorbentamy / O. V. Sydorchuk, O. V. Matsuska, V. V. Sabadash, Ya. M. Gumnitsky //Vostochno-Evropeiskyi zhurnal peredovykh tekhnolohiyi. - 2014. - № 6(6). - S. 56-60. (Index Copernicus) Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, teoretychne obgruntuvannia, kompiuterna hrafika.

7. Sabadash V.V. Doslidzhennia vnutrishnodyfuziinoi kinetyky sorbtsii α -oksiopropionovoi kysloty tseolitom/ V.V. Sabadash, A.M. Hyvliud, Ya.M. Gumnitsky //Visnyk Vinnytskoho politekhnichnoho instytutu. - 2016. - № 2. - S. 9-14. (RYNTs,) Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, obrobka rezultativ.

8. Sabadash V.V. Doslidzhennia adsorbtsii α -oksiopropionovoi kysloty v dynamichnykh umovakh /V.V. Sabadash, A.M. Hyvliud, Ya.M. Gumnitsky// Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy: Zbirnyk naukovo-tekhnichnykh prats. — Lviv : RVV NLTU Ukrainy. — 2016. — Vyp. 26.3. — S. 333—338. (Index Copernicus) Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, teoretychne obgruntuvannia, kompiuterna hrafika.

9. Hyvliud A.M. Problema ochyshchennia stichnykh vod molokopererobnykh pidpriemstv/A.M. Hyvliud, V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky // Naukovi pratsi ONAKhT. – 2016. – T.80, № 1. – C. 126–131. (RYNTs) Osobystyi vnesok – uzahalnennia rezultativ ta yikh opys, kompiuterna hrafika.

10. Sabadash V.V. Sumisna sorbtsiia kationiv kuprumu ta khromu dlia ochyshchennia stichnykh vod /V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky, O.V. Mylianyk, L.M. Romaniuk// Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy: Zbirnyk naukovo-tekhnichnykh prats. — Lviv : RVV NLTU Ukrainy. — 2017. — Vyp. 27.1. — S. 129—132. (Index Copernicus) Osobystyi vnesok – postanovka eksperymentu, opys rezultativ

11. Sabadash V.V. /V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky, O.V. Mylianyk, O.V. Liuta Statyka adsorbtsii vazhkykh metaliv pryrodnym tseolitom // Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy: Zbirnyk naukovo-tekhnichnykh prats. — Lviv : RVV NLTU Ukrainy.

— 2017. — Vyp. 27.3. — S. 117—120. (Index Copernicus) Osobystyi vnesok – postanovka eksperymentu, opys rezultativ

12. Sabadash V.V. Doslidzhennia adsorbtsiino-dyfuziinykh protsesiv u nerukhomomu shari dyspercnoho materialu v statychnykh ta dynamichnykh umovakh /V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky // Naukovi pratsi ONAKhT. – 2017. – T.81, № 1. – C. 54–59.(RYNTs) Osobystyi vnesok – vykonannia eksperymentalnykh doslidzhen, pobudova hrafichnykh zalezhnostei

Articles in scientific professional editions of Ukraine:

13. Sabadash V. V. Vyluchennia bilkiv zi stichnykh vod kharchovykh vyrobnytstv shliakhom zastosuvannia NVCh vyprominiuvannia / V. V. Sabadash , Ya. M. Gumnitsky // Naukovi prats ONAKhT i. – 2018. – T. 82, vyp. 1. – S. 82–87. Osobystyi vnesok – montazh ustanovky, obrobka rezultativ, rozrobka ta perevirka matematychnoi modeli.

14. Gumnitsky Ya.M. Mihratsiia vazhkykh metaliv u gruntovomu seredovyshchi / Ya.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash, H.A. Tyzhibir // Visnyk NU Lvivska politehnika Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia.-2008.-№ 609.-.s.210-212 Osobystyi vnesok – vykonannia eksperymentalnykh doslidzhen, pobudova hrafichnykh zalezhnostei.

15. Gumnitsky Ya.M. Doslidzhennia mihratsii mineralnykh rehovyn u gruntovomu seredovyshchi za postiinoi kontsentratsii /Ia.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash, L.O. Venher //Visnyk NU “Lvivska politehnika” Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia № 644,- 2009 r.- S.192-195.) Osobystyi vnesok – postanovka eksperymentu, opys rezultativ.

16. Sabadash, V.V. Eksperymentalne vyznachennia kinetychnykh koefitsientiv mihratsii mineralnykh rehovyn za profilem gruntu/ V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky, L.O. Venher //Visnyk Natsionalnoho universytetu “Lvivska politehnika” Khimiia,tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia №667.-2010.- S. 299-303. Osobystyi vnesok – vykonannia eksperymentalnykh doslidzhen, pobudova hrafichnykh zalezhnostei.

17. Gumnitsky Ya.M. Mekhanizm adsorbtsii ioniv amoniiu pryrodnyimi aliumosylikatamy / Ya.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash, H.A. Tyzhbir // Visnyk NU «Lvivska politekhnika». – 2011. – № 700. – S.308-311. Osobystyi vnesok – vykonannia eksperymentu, opys rezultativ.

18. Gumnitsky Ya.M. Sorbtsiine vyluchennia fosfativ z ridkoi fazy / Ya.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash, H.A. Tyzhbir // Naukovi pratsi Odeskoi natsionalnoi akademii kharchovykh tekhnolohii. – Vypusk 39. Tom 2. – 2011. – S.82-85.) Osobystyi vnesok – postanovka eksperymentu, opys rezultativ.

19. Gumnitsky Ya.M. Zmina aktyvnosti adsorbtsiinykh tseotriv tseolitiv shchodo R2O5 zalezno vid khimichnoho skladu promyslovykh stichnykh vod./Ia.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash , N.Iu. Tsiunyk , O.V. Sydoruk //Visnyk NU «Lvivska politekhnika» «Khimii, tekhnolohii rechovyn ta yikh zastosuvannia».-2012.-Lviv.-№726.-S.248.-252. Osobystyi vnesok – rozrobka metodyky doslidzhen, kilkisnyi analiz, pobudova hrafichnykh zalezhnosti.

20. Gumnitsky Ya.M. Sorbtsiine vyluchennia amoniiu z ridkoi fazy / Ya.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash//Odeska Natsionalna akademiia kharchovykh tekhnolohii «Naukovi pratsi» - Vypusk 41.- T.2.- 2012.- S. 197-200. Osobystyi vnesok – rozrobka metodyky doslidzhen, kilkisnyi analiz, pobudova hrafichnykh zalezhnosti.

21. Matsuska O.V. Ekoloho-ekonomichna dotsilnist zastosuvannia kavitatsiino-adsorbtsiinoho ochyshchennia stichnykh vod miasopererobnykh pidpriemstv. /O.V. Matsuska, R.P. Paraniak, V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky//Visnyk NUVMBT imeni S.Z. Hzhyskoho. T.14. №1(55). Lviv 2013. S.123-127 Osobystyi vnesok – rozrobka metodyky analizu, obhruntuvannia rezultativ.

22. Sabadash V.V. Zovnishnodyfuziina kinetyka adsorbtsii fosfat ioniv na tseoliti v prysutnosti storonnikh rechovyn. / V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky, O.V. Matsuska// Naukovi pratsi ONAKhT. - Vypusk 43.- T.1.-Odesa, 2013. - S. 109-112 Osobystyi vnesok – vykonannia eksperymentalnykh doslidzhen, pobudova hrafichnykh zalezhnosti.

23. Sabadash V.V. Adsorbtsiini protsesy u pryrodnykh dyspersnykh systemakh. /V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky, M.I. Basumak, N.V. Hlymbotska //Visnyk NU «Lvivska politehnika»

24. Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia . – 2013. – № 761. – S. 277-280 Osobystyi vnesok – rozrobka metodyky analizu, obhruntuvannia rezultativ.

25. Hyvliud A.M. Kinetyka adsorbtsii oksipropionovoi kysloty pryrodnym tseolitom /A.M.Hyvliud, V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky // Naukovi pratsi ONAKhT. - Odesa, 2014. – Vyp. 45.- T.2. - S. 25-30. Osobystyi vnesok – montazh ustanovky, obrobka rezultativ, rozrobka ta perevirka matematychnoi modeli.

26. Matsuska O.V. Adsorbtsiia fosfativ pryrodnymy ta modyfikovanymy sorbentamy iz vodnykh rozchyniv. /O.V. Matsuska, O.V. Sydorchuk. V.V. Sabadash // Naukovyi visnyk LNUVMBT imeni S.Z. Gzhytskoho. – 2014. – №3 (60). – Tom 16. – Chast. 3. – S. 342-346. Osobystyi vnesok – montazh ustanovky, obrobka rezultativ, rozrobka ta perevirka matematychnoi modeli.

27. Sabadash V.V. Adsorbtsiine ochyshchennia stichnykh vod vid PAR //Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politehnika". Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia. - 2014. - № 787. - S. 327-331.

28. Sabadash V.V. Use of zeolite of the Sokyrnytsa deposit in engineering of environment /V.V. Sabadash // Visnyk NU “Lvivska politehnika” Teoriia i praktyka budivnytstva.-№ 781.-2014.- S.154-158.

29. Sabadash V. V., (Hyvliud A. M.), Gumnitsky Ya. M. Kinetyka vnutrishno dyfuziinoho pohlynannia oksipropionovoi kysloty tseolitom. //Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politehnika". Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia. - 2015. - № 812. - S. 339-344. Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, teoretychne obgruntuvannia, kompiuterna hrafika.

30. Gumnitsky Ya.M. Kinetyka adsorbtsii albuminu pryrodnym sorbentom/ Ya.M. Gumnitsky, (A.M. Hyvliud), V.V.Sabadash //Naukovi pratsi ONAKhT. - Odesa, 2015. – Vyp. 47.- T.1. - S. 133-139. Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, teoretychne obgruntuvannia, kompiuterna hrafika.

31. Hyvliud A.M. Obhruntuvannia mozhlyvosti zastosuvannia pryrodnoho tseolitu dlia ochyshchennia stichnykh vod molokozavodiv /A.M. Hyvliud, V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky //Visnyk Lvivskoho derzhavnogo universytetu bezpeky zhyttiediialnosti. - 2015. - № 12. - S. 185-190. Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, rozrobka tekhnolohichnoi skhemy.

32. Sabadash V.V. Dynamika adsorbtsii α -oksiopropionovoi kysloty v aparati kolonnoho typu / V.V. Sabadash, A.M. Hyvliud, Ya.M. Gumnitsky // Visnyk Natsionalnoho universytetu “Lvivska politekhnikha”. Seriiia "Khimiiia, tekhnolohiiia rehovyn ta yikh zastosuvannia". – 2016. – № 841. – C. 330–334. Osobystyi vnesok – montazh ustanovky, obrobka rezultatyv, rozrobka ta perevirka matematychnoi modeli.

33. Sabadash V.V. Dynamika adsorbtsii ioniv Su_{2+} ta Sr_{3+} v aparati kolonnoho typu /V.V. Sabadash, Ya. M. Gumnitsky, O.V. Mylianyk // Visnyk Natsionalnoho universytetu “Lvivska politekhnikha”. Seriiia "Khimiiia, tekhnolohiiia rehovyn ta yikh zastosuvannia". – 2017. – № 868. – C. 285–290. Osobystyi vnesok – postanovka i vykonannia eksperymentu, teoretychne obgruntuvannia, vykonannia kreslen ustanovky.

34. Sabadash V. V.Adsorbtsiia ioniv Cu (II) z ridkoi fazy v nerukhomomu shari sorbenta /V. V. Sabadash , Ya. M. Gumnitsky // Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia. – 2017. – T.4. – C. 32–36. Osobystyi vnesok – vykonannia eksperymentalnykh doslidzhen, pobudova hrafichnykh zalezhnostei

35. Sabadash V.V. Ochyshchennia stichnykh vod u poli dii nadvysokochastotnoho vyprominiuvannia // Vcheni zapysky TNU imeni V.I. Vernadskoho. Seriiia: Tekhnichni nauky. – 2018. – tom 29 (68), No 1. – S. 184–188.

36. Gumnitsky Ya.M. Dynamika adsorbtsiinoho rozdilennia sumishi ioniv Su_{2+} ta Sr_{3+} v aparati kolonnoho typu/V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky// Khimiiia, tekhnolohiiia rehovyn ta yikh zastosuvannia. – 2018.– Vol. 1, № 1.– P. 111–116. Osobystyi vnesok – vykonannia eksperymentalnykh doslidzhen, pobudova hrafichnykh zalezhnostei

37. Sabadash V. Adsorption of Cu (II) and Cr (III) ions from aqueous medium in fixed bed column /V. Sabadash, J. Gumnitsky// Environmental Problems =

Ekolohichni problemy. – 2018. – Vol. 3, № 1. – P. 69–74. Osobystyi vnesok – vykonannia eksperymentalnykh doslidzhen, pobudova hrafichnykh zalezhnosti.

Articles additionally reflecting the scientific results of the dissertation:

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.

Statti u naukovykh periodychnykh vydanniakh inshykh derzhav:

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.

Scientific works certifying the testing of the dissertation materials:

43. Matsuska O.V. Modeliuvannia statyky ta kinetyky adsorbtsii yoniv amoniu. /O.V. Matsuska, Ya.M. Gumnitsky, R.P. Paraniak, V.V. Sabadash// tezy dopovidei druhoi mizhnarodnoi naukovy-praktychnoi konferentsii «Komp'ioterne modeliuvannia v khimii ta tekhnolohiiakh i stalyy rozvytok». - Kyiv, 2010. – S. 96-98.

44. Tyzrbir H.A. Statyka ta kinetyka adsorbtsii rehovyn sorbentamy syntezyvany na osnovi zoly vynosu TES / Tyzrbir H.A., Sabadash V.V., Gumnitsky Ya.M. // Materialy II mizhnarodnoi konferentsii molodykh vchenykh SST-2011 «Khimii ta khimichni tekhnolohii». Vydavnytstvo Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhniky". – 2011.-S.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. Gumnitsky Ya.M. Optyimizatsiia protsesu adsorbtsiinoho ochyshchennia stichnykh vod pidpriumstv kharchovoi promyslovosti vid fosfativ. / Ya.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash , O.V. Sydoruk//materialy mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii «Udoskonalennia protsesiv i obladnannia – zaporuka innovatsiinoho rozvytku kharchovoi promyslovosti».- Kyiv NUKhT. 10-11.04.2012., s. 120-121.

47. Akulova A.V. Adsorbtsiine ochyshchennia stichnykh vod vid spoluk fosforu. / A.V. Akulova, V.V. Sabadash // Materialy I mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii «Ekolohichna bezpeka yak osnova staloho rozvytku suspilstva». – Lviv : LDU BZhD, 2012. – S.194-196.

48. Matsuska O.V. Kavytatsyonno-adsorbtsyonnaia ochystka stichnykh vod miasopererabatyvaiushchykh predpriiatyi. /O.V. Matsuska, R.P. Paraniak, Ya.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash // Tezysy dokladov IKh Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnycheskoi konferentsyy «Tekhnika y tekhnolohyia pyshchevykh proyzvodstv».- Mohylev.- 2013.-S.188.

49. Sabadash V.V. Sorbtsiine ochyshchennia stichnykh vod molokopererobnykh pidpriumstv vid molochnoi kysloty. // IV Vseukrainskyi zizd ekolohiv z mizhnarodnoiu uchastiu (Ekolohiia/Ecology-2013), 25-27veresnia, 2013. Zbirnyk naukovykh stattei.-Vinnytsia: vydavnytstvo-drukarnia DILO, 2013./Vinnytskyi NTU MON Ukrainy.- S. 67-70.

50. Sabadash V.V. Modyfikuvannia pryrodnykh tseolitiv ionamy metaliv dlia intensyfikatsii protsesu adsorbtsii fosfativ zi stichnykh vod. /V.V. Sabadash, A.V. Akulova //Vseukrainska naukovo-tekhnichna konferentsiia «Aktualni problemy kharchovoi promyslovosti». Ternopil, 8-9 zhovtnia 2013 r.: materialy konferentsii. – Ternopil: V-vo TNTU, 2013. –C. 176-177.

51. Hyvliud A.M. Zastosuvannia vuhletsevykh ta mineralnykh sorbentiv dlia ochyshchennia stichnykh vod molokopererobnykh pidpriumstv /A.M.Hyvliud, V.V.

Sabadash// Materialy 1 mizhnarodnoi konferentsii molodykh vchenykh EcoTour-2013.- Lviv, 21-23 lystopada 2013 / NU «LP».- Lviv.- 2014.- S.34-36.

52. Hyvliud A.M. Problema ochyshchennia stichnykh vod molokopererobnykh pidpriemstv vid molochnoi kysloty. //A.M. Hyvliud, Ya.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash/III mizhnarodnyi konhrec. Zakhyst navkolyshnoho seredovyshcha. Enerhooshchadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannia. Zbirnyk materialiv. Lviv, 17-19 veresnia 2014r. S. 121 .

53. Sabadash V.V. Adsorbtsiia molochnoi kysloty tseolitom //V.V. Sabadash, A.M. Hyvliud, K.O. Frolova / III mizhnarodnyi konhres. Zakhyst navkolyshnoho seredovyshcha. Enerhooshchadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannia. Zbirnyk materialiv. Lviv, 17-19 veresnia 2014r. S. 125 .

54. Sabadash V.V. Kvantovo-khimichniy rozrakhunok adsorbtsiinoi systemy tseolit - oksipropionova kyslota//V.V. Sabadash/ III mizhnarodnyi konhrec. Zakhyst navkolyshnoho seredovyshcha. Enerhooshchadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannia. Zbirnyk materialiv. Lviv, 17-19 veresnia 2014r. S. 126 .

55. Sabadash V.V. Doslidzhennia kinetyky adsorbtsii oksipropionovoi kysloty tseolitom. /V.V. Sabadash, A.M. Hyvliud // Materialy XVIII Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii «Problemy i perspektyvy praktychnoi realizatsii naukovykh doslidzen». Chernivtsi 27-28 liutoho 2015r./ Bukovynska ekonomichna fundatsiia. - Chernivtsi.-2015.-S. 28-31.

56. Gumnitsky Ya.M. Doslidzhennia vnutrishno dyfuziinoi kinetyky sorbtsii oksipropionovoi kysloty tseolitom. /Ia.M. Gumnitsky, A.M. Hyvliud, V.V. Sabadash // V Vseukrainskyi zizd ekolohiv z mizhnarodnoiu uchastiu. Vinnytsia 23–26 veresnia 2015r. /Vinnytskyi natsionalnyi tekhnichnyi universytet. – Vinnytsia.-2015.-S. 167-168.

57. Gumnitsky Ya.M. Kinetyka adsorbtsii albuminu pryrodnyim sorbentom/ Ya.M. Gumnitsky, A.M. Hyvliud, V.V.Sabadash //Zbirnyk tez dopovidei V mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii «Innovatsiini enerhotekhnolohii». Odesa, 7-11 veresnia 2015r. /Odeska natsionalna akademiia kharchovykh tekhnolohii. – Odesa, 2015. – S. 13-18.

58. Hyvlyud A. The Kinetics of Oxipropionic Acid on Natural Zeolite/A. Hyvlyud, V. Sabadash, J. Gumnitsky // "Litteris et artibus": Pratsi VI Mizhnarodnoho molodizhnoho forumu (Lviv, 26–28 lystopada 2015 r.). – 2015. – P. 450–452.

59. Sabadash V.V. Ochyshchennia bahatokomponentnykh promyslovykh stichnykh vod // Zakhyst navkolyshnoho seredovyscha. Enerhooshchadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannia»: Zbirnyk materialiv 4-ho Mizhnarodnoho konhresu (Lviv, 21-23 veresnia 2016 roku). – 2016. – C. 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. – P. 148–150.

61. Gumnitsky Ya.M. Dynamika adsorbtsii z ridynnoi fazy pryrodnymy ta syntetychnymy tseolitamy. /Ia.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash, A.M. Hyvliud // VI Vseukrainskyi zizd ekolohiv z mizhnarodnoiu uchastiu. Vinnytsia 20–22 veresnia 2017 r. /Vinnytskyi natsionalnyi tekhnichnyi universytet. – Vinnytsia.-2017.-S. 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 //Zbirnyk tez dopovidei V mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii «Innovatsiini enerhotekhnolohii». Odesa, 4-8 veresnia 2017r. /Odeska natsionalna akademiia kharchovykh tekhnolohii. – Odesa, 2017. – S. 143-148.

63. Sabadash V.V. Kinetyka ta dynamika adsorbtsii zabrudnykiv promyslovykh stichnykh vod pryrodnym tseolitom // Khimichna tekhnolohiia ta inzheneriia : zbirnyk tez dopovidei Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii (Ukraina, Lviv, 26–30 chervnia 2017 r.) - Lviv : Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniky. – C. 395 – 396.

64. Gumnitsky Ya.M. Khromatohrafichne rozdilennia ioniv vazhkykh metaliv /Ia.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash, O.V. Mylianyk//Seminar "Stalyi rozvytok - pohliad u maibutnie": zbirnyk materialiv, (Lviv, 15 veresnia 2017 r.) - Lviv : Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniky. – C. 27.

65. Sabadash V.V. Adsorbtsiia kationiv Cu(II) ta Cr(III) modyfikovanyim tseolitom / V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky, O.V. Liuta//International research and practice conference "Modern methods and experience of practical application in the field of technical sciences": Conference proseedings, Poland, Radom, December, 27-28, 2017 - Radom: Radom academy of economics, Poland, zdevnieciba "Baltija Publishing". – p. 193-197.

66. Sabadash V.V. Vykorystannia pryrodnykh sorbentiv dlia ochyshchennia navkolyshnoho seredovyshcha //Materialy IV Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii "Humanitarni, pryrodnychi ta tochni nauky yak fundament suspilnoho rozvytku" (Kharkiv, 26-27 sichnia 2018) . – C. 56 – 59.

67. Sabadash V.V. Adsorbtsiia anioniv syntetychnymy sorbentamy na osnovi Al_2O_3 //SDEV'2018: Mater. Mizhnar. nauk. sympoz. 28 liutoho – 3 bereznia 2018 r., Slavske: NU LP, 2018. S.169-170.

68. Gumnitsky Ya. M. Matematychna model adsorbtsii v aparati kolonnoho typu. /Ia. M. Gumnitsky, V. V. Sabadash// Kompiuterne modeliuвання v khimii ta tekhnolohiiakh i systemakh staloho rozvytku – KMKhT-2018: Zbirnyk naukovykh statei VI mizhnar. nauk.-prakt. konf. – Kyiv: KPI im. Ihoria Sikorskoho, 2018.–C.105–107.

69. Sabadash V.V. Adsorbtsiini protsesy v pryrodnykh dyspersnykh systemakh /V.V. Sabadash, Ya.M. Gumnitsky// Materialy KhVI Mizhnarodnoi naukovo-metodychnoi konferentsii BZhDL-2018 (Lviv, 25-27 kvitnia 2018) . – C. 169 – 171.

70. Sabadash V. V. Zastosuvannia NVCh vyprominiuvannia dlia vyluchennia bilkiv zi stichnykh vod kharchovykh vyrobnytstv /V. V. Sabadash , Ya. M. Gumnitsky // Udoskonalennia protsesiv i obladnannia kharchovykh i khimichnykh vyrobnytstv : tezy dopovidei XVII Mizhnarodnoi naukovo konferentsii (Odesa, 3–8 veresnia 2018 r.). – 2018. – C. 25–28.

71. Sabadash V. V. Teoretychni aspekty kinetyky i dynamiky adsorbtsii/V. V. Sabadash , Ya. M. Gumnitsky// Zakhyst navkolyshnoho seredovyshcha. Enerhooshchadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannia: 5-y Mizhnarodnyi konhres, Lviv, 26-29 veresnia 2018 r. : zbirnyk materialiv. – 2018. – C. 110. 0,04 um.d.ar.

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. – C. 190 – 193.

Patent:

73. Patent na korysnu model № 109918, Ukraina MPK C02F 1/28 (2006.01). Sposib ochyshchennia stichnykh vod molokopererobnykh pidpriemstv/ Hyvliud A.M., Sabadash V.V., Gumnitsky Ya.M.; zaiavnyk i patentovlasnyk Natsionalnyi universytet «Lvivska politekhnika». – № u2016 04089; zaiavl. 14.04.2016; opubl. 12.09.2016, Biul. №17, 2016 r.

Зміст

<i>Зміст</i>	34
<i>Позначення та розмірності</i>	41
<i>ВСТУП</i>	43
<i>РОЗДІЛ 1</i>	51
<i>1. Огляд літературних джерел щодо масообмінних сорбційних процесів на твердих сорбентах</i>	51
<i>1.1 Застосування сорбційних процесів для реалізації основних процесів хімічної технології</i>	51
<i>1.2 Природа активних центрів та кристалохімічна будова поверхні цеоліту</i>	52
<i>1.3 Залежність адсорбційної ємності цеоліту від його структури</i>	55
<i>1.4 Адсорбція катіонів</i>	59
<i>1.5 Адсорбція аніонів</i>	61
<i>1.5 Адсорбція молекул</i>	63
<i>1.6 Синтетичні сорбенти</i>	64
<i>1.7 Селективна адсорбція</i>	66
<i>1.8 Обмінна адсорбція. Іонообмінники</i>	68
<i>1.9 Хроматографія</i>	69
<i>1.10 Багатокомпонентна адсорбція</i>	70
<i>1.11 Моделювання адсорбційної рівноваги</i>	72
<i>РОЗДІЛ 2</i>	93
<i>2. Об'єкти та методи теоретичних та експериментальних досліджень сорбційних процесів</i>	93
<i>2.1. Термінологічне визначення основних понять пов'язаних з використанням природного цеоліту</i>	93
<i>2.2. Вихідні матеріали</i>	95
<i>2.3. Методики фізико-хімічного аналізу адсорбентів</i>	96
<i>2.3.1. Рентгенофазовий аналіз</i>	96
<i>2.3.2. Електронно-мікроскопічні дослідження сорбентів</i>	96

2.3.3. <i>Методика визначення питомої поверхні адсорбенту на основі ізотерм адсорбції-десорбції азоту.....</i>	<i>96</i>
2.3.4. <i>Методика дослідження пористої структури адсорбенту.....</i>	<i>97</i>
2.3.5. <i>Термогравіметричний аналіз.....</i>	<i>98</i>
2.4. <i>Методика визначення концентрації іонів амонію з реактивом Неслера.....</i>	<i>98</i>
2.4.1. <i>Методика визначення сорбційної ємності синтетичних сорбентів щодо іонів амонію.....</i>	<i>99</i>
2.5. <i>Методика визначення концентрації фосфатів у досліджуваному середовищі фотометричним методом.....</i>	<i>99</i>
2.5.1. <i>Методика визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо фосфатів у статичних умовах.....</i>	<i>100</i>
2.5.2. <i>Методика дослідження десорбції фосфатів з відпрацьованого сорбенту.....</i>	<i>100</i>
2.5.3. <i>Методика визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо фосфатів під час кінетичних дослідів.....</i>	<i>100</i>
2.5.4. <i>Методика визначення концентрації адсорбата потенціометричним методом із застосуванням іоноселективних та Red/Ox електродів.....</i>	<i>101</i>
2.6. <i>Методика визначення адсорбційної ємності сорбента щодо іонів важких металів.....</i>	<i>101</i>
2.6.1. <i>Методика дослідження сорбційної ємності сорбентів щодо важких металів рентгенофлюоресцентним методом.....</i>	<i>101</i>
2.6.2. <i>Методика визначення концентрації іонів Cu^{2+}.....</i>	<i>103</i>
<i>Методика визначення концентрації Cu^{2+}.....</i>	<i>104</i>
2.6.3. <i>Методика визначення адсорбційної здатності цеоліту щодо іонів хрому.....</i>	<i>104</i>
2.6.5. <i>Методика дослідження адсорбційної здатності сорбента щодо катіонів хрому та купруму за їх сумісної присутності.....</i>	<i>106</i>
2.6.6. <i>Методика дослідження розподілу концентрації купруму по висоті апарату колонного типу без врахування адсорбції.....</i>	<i>107</i>
2.7. <i>Методика визначення масової концентрації алюмінію.....</i>	<i>107</i>

2.8. <i>Методика дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо іонів важких металів в умовах механічного перемішування</i>	108
2.9 <i>Методика визначення поверхневого натягу ПАР за найвищим тиском у бульбашці газу</i>	109
2.10. <i>Визначення альбуміну модифікованим методом Lowry</i>	109
2.11. <i>Методологія побудови та обробки ізотерм рівноваги</i>	110
2.12. <i>Одержання синтетичних сорбентів</i>	112
2.12.1. <i>Гідротермічний метод</i>	112
2.12.2. <i>Двоступеневий метод одержання синтетичних цеолітів</i>	113
2.12.3 <i>Модифікація природних цеолітів</i>	113
2.13. <i>Аналіз похибок вимірювань</i>	114
РОЗДІЛ 3	116
3. <i>Термодинаміка адсорбційних процесів на природному цеоліті</i>	116
3.1. <i>Термодинаміка процесу адсорбції іонів амонію на поверхні цеоліту</i>	116
3.2. <i>Термодинамічний розрахунок адсорбційної системи $Al_2O_3 - NH_4Cl - H_2O$</i> ... 120	
3.3. <i>Термодинамічний розрахунок адсорбції ортофосфорної кислоти на поверхні цеоліту</i>	124
РОЗДІЛ 4	126
4. <i>Статичні закономірності сорбції в однокомпонентних системах</i>	126
4.1. <i>Загальні положення статички адсорбції</i>	126
4.2. <i>Сорбція сполук амонію в статичних умовах на клиноптилоліті Сокирницького родовища</i>	129
4.3. <i>Механізми адсорбції сполук амонію в статичних умовах на синтетичних мінеральних сорбентах, які складають основу цеоліту</i>	134
4.4. <i>Адсорбція іонів $Cu(II)$ із водних розчинів природним клиноптилолітом у статичних умовах</i>	139
4.5. <i>Адсорбція іонів важких металів катіонної форми ($Pb(II)$, $Zn(II)$, $Cr(III)$) із водних розчинів природним цеолітом</i>	144
4.5.1. <i>Адсорбція іонів Pb^{2+} із водних розчинів природним цеолітом</i>	145
4.5.2. <i>Адсорбція іонів $Zn(II)$ із водних розчинів природним цеолітом</i>	147

4.5.3. Дослідження адсорбції Cr(III) в статичних умовах з водних розчинів	149
4.6. Адсорбція аніонів Cr(VI) із водних розчинів природним клинотилолітом у статичних умовах	151
4.7. Дослідження сорбційної взаємодії під час адсорбції фторид іону	155
4.8. Дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфатів у статичних умовах.....	162
4.8.1. Розрахунок параметрів рівняння мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.....	165
4.8.2. Розрахунок параметрів рівняння адсорбції згідно теорії Фрейндліха	167
4.9. Визначення рН середовища до і після адсорбції	169
4.10. Дослідження процесу деалюмування цеоліту.....	178
4.11. Десорбція фосфатів.....	178
4.12. Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в статичних умовах..	178
4.13. Дослідження адсорбції ПАР в статичних умовах.....	186
4.14. Дослідження статичної активності цеоліту щодо альбуміну.....	192
4.15. Закономірності проходження адсорбційних процесів на синтезованих сорбентах на основі золи виносу ТЕС.....	195
4.15.1 Характеристики синтетичного цеоліту на основі золи виносу Добротвірської ДРЕС.....	195
4.15.2. Адсорбція іонів амонію синтетичними цеолітами в статичних умовах	199
4.15.3. Адсорбційне видалення фосфат-іонів зі стічних вод з використанням синтезованих цеолітів	202
4.15.4. Сорбція нафтопродуктів на синтезованих цеолітах.....	206
РОЗДІЛ 5.....	210
5. Статичні закономірності сорбції у багатокомпонентних системах.....	210
5.1. Паралельна адсорбція.....	210
5.1.1. Рівновага сорбції амонію та фосфатів та альбуміну природним цеолітом з багатокомпонентних розчинів	210

5.1.2 Дослідження рівноваги одночасної сорбції іонів Cu^{2+} та хрому Cr^{6+} з бінарних розчинів.....	213
5.1.3 Дослідження рівноваги одночасної сорбції катіонів Cu^{2+} та хрому Cr^{3+} природним сорбентом	218
5.1.4 Дослідження рівноваги одночасної сорбції катіонів $\text{Pb}(\text{II})$ та $\text{Zn}(\text{II})$	226
5.2. Послідовна адсорбція.....	230
5.2.1. Адсорбція $\text{Cu}(\text{II})$ цеолітом насиченим фосфатами	230
5.2.1. Адсорбція двокомпонентного розчину $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Cr}(\text{III})$ цеолітами, насиченими NaOH та H_3PO_4	233
РОЗДІЛ 6.....	240
6. Кінетичні закономірності адсорбції на природних сорбентах	240
6.1. Механізм та теоретичні закономірності кінетики сорбції із розчинів природним цеолітом.....	240
6.1.1. Механізм процесу сорбції.....	240
6.1.2. Визначення рушійної сили адсорбції для зовнішньо дифузійної області....	243
6.2.1. Експериментальне дослідження кінетики адсорбції NH_4^+	248
6.2.2. Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів купруму.....	251
6.2.3. Експериментальні дослідження кінетики адсорбції α - ксіпропіонової кислоти цеолітом	255
6.2.4. Аналіз зовнішньодифузійної стадії процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом	258
6.2.5. Експериментальні дослідження кінетики зовнішньо дифузійної стадії сорбції альбуміну.....	262
6.3. Теоретичні закономірності кінетики внутрішньо дифузійної адсорбції.....	264
6.4 Аналіз внутрішньодифузійної стадії процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом	269
6.5. Внутрішньодифузійний процес сорбції іонів амонію на природному цеоліті.....	274
6.6. Внутрішньодифузійний процес сорбції іонів купруму природним цеолітом.....	276

6.7. Внутрішньодифузійна кінетика сорбції білка (альбуміну) природним цеолітом.....	279
6.8. Експериментальне дослідження кінетики адсорбції P_2O_5 в присутності іонів амонію	280
6.9 Експериментальне дослідження кінетики адсорбції NH_4^+ в присутності фосфатів	283
РОЗДІЛ 7.....	286
7. Динаміка адсорбції на природних сорбентах.....	286
7.1. Теоретичний аналіз динаміки адсорбції.....	286
7.2 Експериментальні дослідження сорбції α -оксіпропіонової кислоти у нерухомому шарі сорбента.....	288
7.3. Математична модель динаміки адсорбції компонентів стічних вод молокопереробних підприємств в шарі сорбенту.....	290
7.4. Динаміка процесу сорбції іонів купруму та хрому з однокомпонентних розчинів та їх математичний опис	294
7.5. Динаміка сумісної конкуруючої адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} в апараті колонного типу за їх одночасної присутності в розчині	303
7.6. Математичні моделі процесів розподілу компонента в робочій зоні апарата колонного типу з виключенням явища адсорбції.....	316
7.7. Дослідження масообміну в апараті колонного типу в залежності від напрямку фронту дифузії.....	322
7.8. Моделювання динаміки іонообмінної взаємодії в системі клиноптилоліт – амоній іон в апараті колонного типу.....	326
РОЗДІЛ 8.....	333
8. Прикладне значення процесів адсорбції.....	333
8.1. Технологічна схема очищення стічних вод підприємств хімічної і харчової промисловості від білків.....	333
8.2 Вилучення білків зі стічних вод підприємств харчової промисловості шляхом застосування НВЧ випромінювання.....	336

<i>8.3 Принципова схема хроматографічного розділення суміші катіонів з різною спорідненістю щодо сорбента.....</i>	<i>346</i>
<i>8.4 Використання відпрацьованого сорбенту.....</i>	<i>349</i>
<i>8.5 Технологічна схема очищення стічних вод та утилізація відходів у виробництві соняшникової олії.....</i>	<i>350</i>
ВИСНОВКИ.....	358
<i>Список використаних джерел.....</i>	<i>360</i>

Позначення та розмірності

ЛКЦ – кислотні центри Льюїса;	
БКЦ – кислотні (протонодонорні) центри Бренстеда;	
a^* – величина адсорбції,	[Г/ Г _{адс}]
C – концентрація компонента у рідкій фазі	[моль / дм ³]
D – коефіцієнт дифузії	[м ² / с]
D_e – ефективний коефіцієнт дифузії	[м ² / с]
ΔG – зміна вільної енергії Гіббса	[кДж / моль]
ΔH – зміна ентальпії	[кДж / моль]
ΔS – зміна ентропії	[кДж / (моль·К)]
K – константа рівноваги	[дм ³ / моль]
k – константа швидкості реакції;	
L – висота адсорбційної колони	[м]
n – кількість оціночних параметрів	
m – маса сорбенту	[кг]
q – концентрація твердофазного компонента	[моль / кг]
T – температура	[К]
t – час	[с]
R^2 – коефіцієнт детермінації	
F – критерій Фішера	
u – швидкість	[м / с]
V - об'єм розчину	[дм ³]
x - відстань	[м]
Грецькі літери	
β — коефіцієнт масовіддачі (масопередачі),	[м/с]
σ — поверхневий натяг,	[Н/м]
ω — кутова швидкість,	[рад/с]
ε — швидкість дисипації турбулентної енергії,	[м ² /с ³]
ρ — густина середовища (суцільної фази),	[кг/м ³]
μ — коефіцієнт динамічної в'язкості,	[Па·с]

ν – кінематична в'язкість,	[м ² /с]
ϵ_0 — питома дисипація енергії,	[Дж/(м ³ ·с)]
ККМ – Критична концентрація міцелутворення	[г/дм ³]
γ - коефіцієнт активності іонів іонів	[моль/л/моль/л], б/р
δ - середньоквадратичне відхилення	
Re –число Рейнольдса;	
Sh – число Шервуда;	
Sc – число Шмідта;	
ДТГ – Диференціальна термогравіметрія	
ДТА – Диференційний термічний аналіз	

ВСТУП

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 відносить 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 компонента 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, титриметрію, 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 адсорбованими іонами купруму(II) 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 в концентрованих розчинів ортофосфорної кислоти природним цеолітом.

Набули подальшого розвитку:

11. Теоретичні аспекти інтенсифікації зовнішньо 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 узагальнені. 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-Uukrainien 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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО МАСООБМІННИХ СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ТВЕРДИХ СОРБЕНТАХ

1.1 Застосування сорбційних процесів для реалізації основних процесів хімічної технології

Питанням розробки теоретичних та прикладних засад адсорбційних процесів приділяється величезна увага, оскільки адсорбційні процеси застосовуються у багатьох галузях промисловості, зокрема і у хімічній технології. Області застосування адсорбції мають широкий діапазон – від процесів рафінації та розділення багатокомпонентних сумішей до каталізу. Сорбенти застосовують для поглинання іонів і молекул, для зниження енергетичного бар'єру хімічних реакцій, тощо. Адсорбенти застосовують у вигляді природних зразків, нанокompatитів, сумішей, модифікованих та синтезованих матеріалів. Існує безліч теоретичних моделей адсорбції, які можуть застосовуватися для опису процесів адсорбції газів та парів. Проте процеси адсорбції та іонного обміну в рідинах мають величезне значення і на даний час застосовуються як у промисловості, так і в технологіях захисту довкілля. Незважаючи на величезні обсяги експериментальних результатів та теоретичних моделей, необхідно з'ясувати та узагальнити закономірності адсорбції на межі розділу фаз тверде тіло-рідина. Величезне значення має встановлення теоретичних закономірностей адсорбції багатокомпонентних сумішей. Актуальними є розробка теоретичних засад адсорбційних процесів на межі розділу тверде тіло-рідина, встановлення термодинамічних та фізико-хімічних засад адсорбційних процесів, розроблення математичного апарату для опису статистики, кінетики та динаміки адсорбції однокомпонентних розчинів та багатокомпонентних систем на межі розділу фаз тверде тіло-рідина. Проте адсорбційні процеси з розчинів на твердих адсорбентах все ще недостатньо вивчені порівняно з процесами, що протікають на межі розділу фаз тверде тіло-газ. Істотні труднощі при строгому і послідовному описі

явища адсорбції виникають у зв'язку з неможливістю прямого визначення концентраційного профілю реальної перехідною області. Вивчення адсорбційних процесів у розчинах ускладнює також обмежений набір експериментальних методів дослідження і їх недостатня точність.

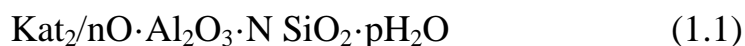
Дана робота присвячена розробці теоретичних основ адсорбційних процесів в гетерогенних системах на межі розділу фаз тверде тіло- рідина з одного та багатоконпонентних розчинів.

Актуальним у дисертаційній роботі є встановлення статичної активності природних, синтетичних та модифікованих сорбентів щодо речовин неорганічного та органічного походження, дослідження кінетики та динаміки сорбційних процесів, а також порівняння енергетичних затрат на проведення процесу в реакторі з мішалкою та у колонному апараті з нерухомим шаром адсорбента.

1.2 Природа активних центрів та кристалохімічна будова поверхні цеоліту

Цеоліти мають велике значення як каталізатори та сорбенти для різноманітних процесів. Розвинена поверхня цеолітів ($0,4 - 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$) та структура пор дозволяють їх застосовувати в ролі селективних адсорбентів [1, 2]. Адсорбційні процеси застосовують як в одиничному процесі та і у складі гібридних технологій [3]. Порівняно з аморфними алюмосилікатами цеоліти мають високу термічну стійкість і легко модифікуються.

Структуру цеолітів описують загальною формулою:



де Kat^{n+} – катіон із зарядом n ; N – співвідношення $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

Переважаючо цеоліти синтезують гідротермальним методом та методом спіканням з кристалічними лугами [4, 5, 6]. Сорбційні властивості цеолітів в основному визначаються їх кристалічною будовою. Основними структурними елементами елементами кристалічної ґратки цеолітів є групи SiO_4^{2-} і AlO_4^- , з'єднані між собою атомами оксигену. Групи AlO_4^- з'єднані між собою

нестійким зв'язком[7]. Від'ємний заряд цеолітового каркасу, обумовлений заміщенням груп SiO_4 групами $(\text{AlO}_4)^-$ і компенсується обмінними катіонами[1]. У літературних джерелах [4, 8, 9] цеоліти розглядають як солі висококонденсованих твердих кислот, кислотний залишок яких визначає кристалічну будову цеоліту та є основою кристалічної ґратки. Алюмосилікатний каркас має пористу структуру, що складається з мережі порожнин та каналів відповідного розміру і форми. Заряд аніонного каркасу компенсується обмінними катіонами. Оскільки цеолітові породи гідрофільні, то кристалічна структура є гідратованою в результаті адсорбції молекул води. Цеоліти мають здатність до іонного обміну та зворотної дегідратації. Вхідні вікна каналів мають переріз в межах 0,3 ... 1 нм, що обумовлює молекулярно-ситові властивості цеолітів. Цеоліти поширені у природі і є відносно недорогими сорбентами, крім того у промислових масштабах випускається багато марок синтетичних цеолітів. Цеоліти та шаруваті металосилікати мають активні центри Бренстеда та поверхневі кислотні апротонні електроноакцепторні центри Льюїса. Приходько Р.В. стверджує, що Бренстедовські кислотні центри (БКЦ), утворюються внаслідок взаємодії поверхневих силанольних груп кристалічної ґратки з молекулами води внаслідок донорно-акцепторної взаємодії. Заряд цеолітового каркасу компенсується обмінними катіонами[11]. Активність цеоліту залежить від співвідношення алюмінію та силіцію у цеолітовому каркасі. Катіони Al^{3+} , які утворюються внаслідок розривів цеолітового каркасу, формують кислотні центри Льюїса (ЛКЦ)[1]. Групи Si-OH у силікатах проявляють слабку кислотність [8]. Поверхневі групи SiO_4^{2-} на бічних гранях кристалітів мають різну кислотну силу. Підвищення кислотної сили гідроксильних груп у цеолітовому каркасі спричинюється його поляризацією, яка є наслідком нестехіометричного заміщення кремнію на алюміній в тетраедрах або в октаедрах цеолітової структури[1].

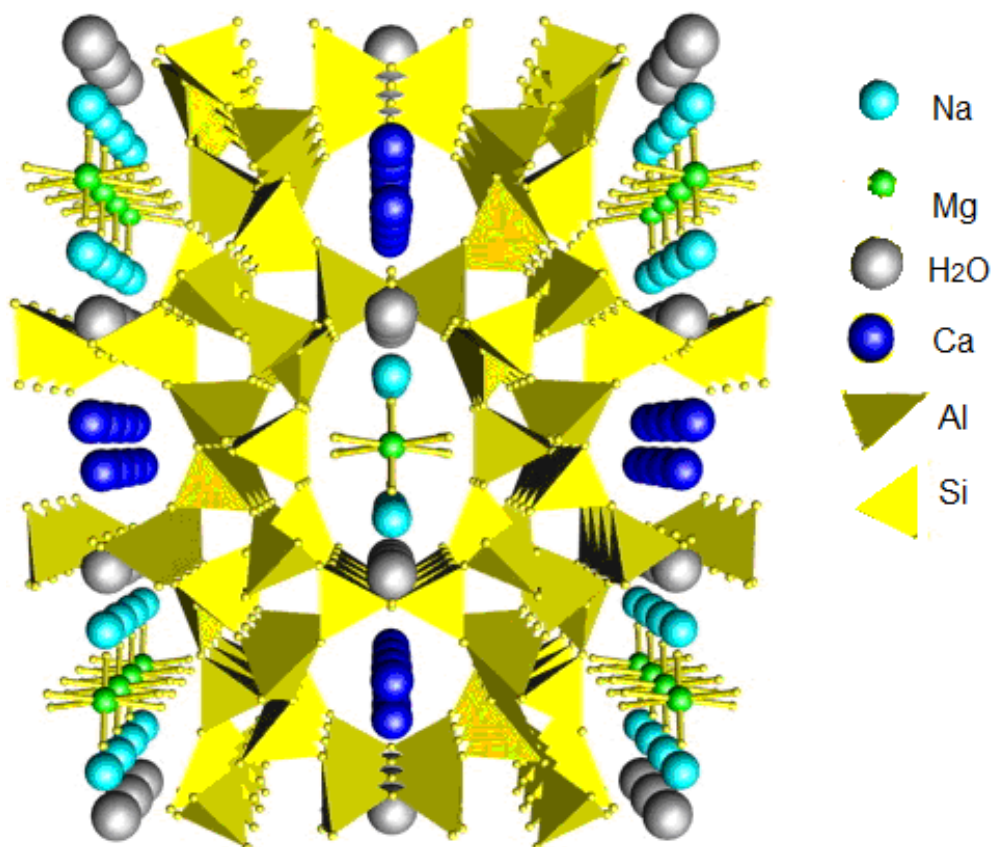


Рисунок 1.1 - Схема розташування активних центрів на поверхні цеолітів [10].

Кислотними центрами Льюїсовського типу є трьохвалентні катіони, зокрема Al^{3+} , які можуть спричинити протолітичну дисоціацію сорбованих молекул води. Таким чином активні кислотні центри Льюїса трансформуються у кислотні центри Бренстеда.

Як було вже зазначено, у результаті дисоціації адсорбованих поверхнею цеоліту молекул води утворюються БКЦ, від'ємний заряд яких компенсується обмінними катіонами. Цеоліти можуть містити до 60% води. Внаслідок дегідратації алюмосилікатів шляхом їх термічної обробки протонодонорні центри БКЦ трансформуються в електроніоакцепторні кислотні центри ЛКЦ [4].

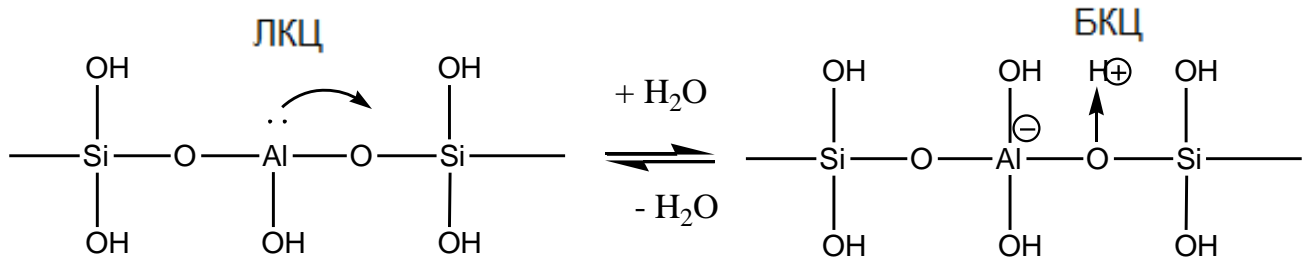


Рисунок 1.2 – Схеми трансформації активних центрів цеоліта

Тому за підвищених температур на поверхні цеолітів є два типи кислотних центрів – ЛКЦ та БКЦ. Співвідношення ЛКЦ та БКЦ залежить від специфіки кристалічної ґратки та ступеня гідратованості поверхні, природи обмінних катіонів та ін.[4]. Синтетичні цеоліти переважно заміщені катіонами лужних металів і кислотні центри Бренстеда створюють шляхом модифікації цеоліту кислотою, шляхом заміщення обмінних катіонів лужних металів іонами NH_4^+ та термічного розкладу амонійної форми.

1.3 Залежність адсорбційної ємності цеоліту від його структури

Властивості цеоліту залежать від його структури[11]. Цеоліт являє з позиції кристалохімії являє собою впорядковану кремній- та алюмінійвмісну просторову структуру, що характеризується відповідними пористістю та розміром кристалічної ґратки. В результаті того, що атоми алюмінію у кристалічній ґратці цеоліту фактично заміняють атоми силіцію, то кристалічна ґратка клиноптилоліту (рис.1.1) заряджена негативно. Відповідно місця у порах цеоліту займають гідратовані іони K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Ці катіони можуть приймати участь у іонообмінних процесах, що є важливим фактором для застосування цеолітів у адсорбційних технологіях [12, 13, 14, 15, 16]. При цьому, обмінні гідратовані катіони займають певні місця у структурі мінералу. Кристалічна решітка найчастіше має моноклінну сингонію. Основу цеоліту становлять кільця, утворені тетраедрами SiO_4^{2-} . Мікропориста структура мінералу має розвинену поверхню, що забезпечує велику сорбційну ємність цеоліту[17]. Для цеолітової структури

характерні певні закономірності (рис. 1.3): I - іони Na^+ і Ca^{2+} локалізовані у десятичленному кільці з лінійним розміром $0,44 \times 0,72$ нм; II – Na^+ і Ca^{2+} іони локалізовані у восьмичленному структурному кільці з лінійним розміром $0,41 \times 0,47$ нм; III - іони K^+ локалізовані у восьмичленному кільці вертикальному структурному кільці розміром $0,40 \times 0,55$ нм; IV – іони Mg^{2+} локалізовані у десятичленному центральному структурному кільці.

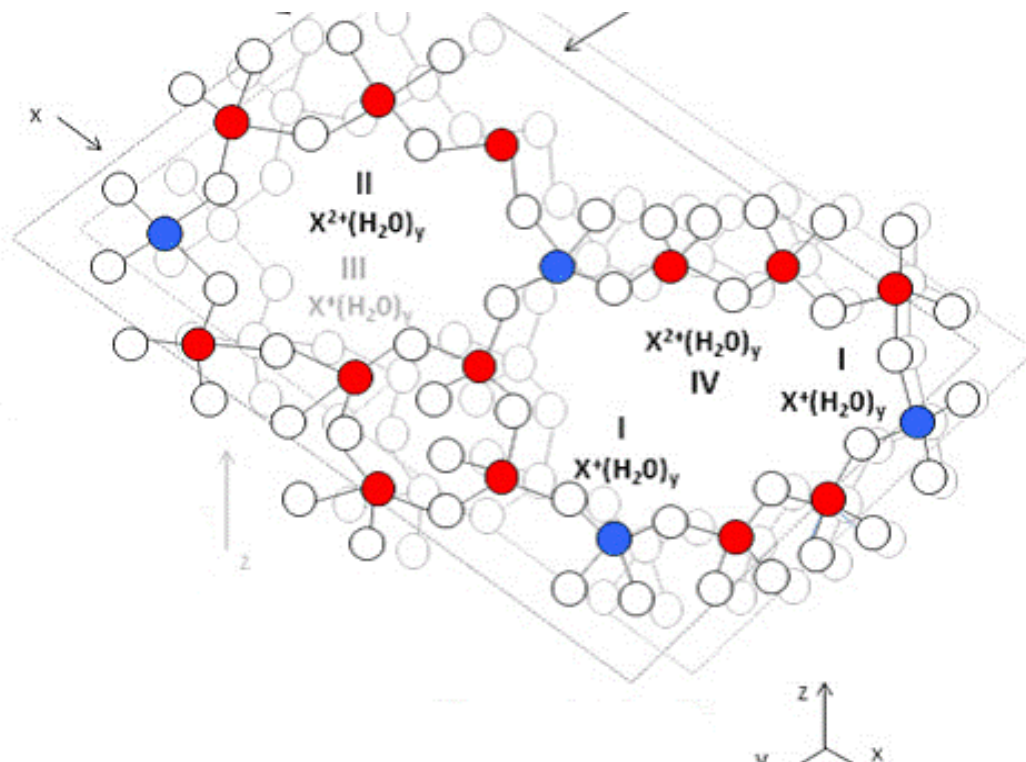


Рисунок 1.3 – Структурна будова мікропор у клиноптилоліті

Ключовим напрямом створення сорбційних матеріалів із заданими властивостями є регулювання складу і структури алюмосилікатів. Для створення пористих структур з добре організованими мезопорами застосовували оброблення цеоліту лимонною кислотою. Автори одержували мезопори нової конфігурації у формі щілини, яка починається від поверхні кристалла і закінчується у центрі кристалла. Вказується, що після обробки цеолітового кристалла лимонною кислотою селективно вилугувалися кремнієві сполуки чкладу $\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OAl})_3$. Це супроводжувалося збільшення концентрації кислот Льюїса (за $\text{NH}_3 - \text{IR}$) та Бренстеда (за піридином- IR) на зовнішній поверхні цеоліту. Модифікація цеоліту

забезпечувала збільшення каталітичної активності та селективності одержаного матеріалу щодо етилену та пропілену[18].

Сорбційні матеріали, також відомі як сорбенти, що використовуються при видаленні домішок, відрізняються рядом ознак, що визначають їх придатність. Найбільш важливим серед них є ажурна внутрішня структура. Вона складається з систем пори різних розмірів, тобто: мікропор, перехідних пір або найбільших макропор в цій групі. Ця особливість визначає адсорбційну здатність і швидкість поглинання.

Мірою адсорбційної здатності є кількість конкретної речовини, яка може адсорбуватися одиницею маси адсорбенту. Ця властивість залежить насамперед від розвитку поверхні і може бути збільшена в процесі активації. Адсорбенти часто проявляють селективність до конкретного компонента. Вони використовуються в порошкоподібній формі або зернах.

Переважно сорбційні матеріали характеризуються такими параметрами:

- щільність: реальна, видима або гравіметрична;
- пористість шару / гранул;
- еквівалентний діаметр гранул і площа поверхні одиниці об'єму;
- гранулометричний склад;
- механічна міцність [15].

У групі промислових адсорбентів іоніти мають своє місце.

Вони проявляють здатність вступати у реакції іонного обміну за рахунок обмінних іонів, що входять до їх структури. Іонообмінна адсорбція відбувається в специфічних умовах між іонітом і розчином конкретних іонів і є оборотною. Існують: аніоніти і катіоніти, органічні та неорганічні іоніти, а також природні, напівсинтетичні та синтетичні. Вони використовуються в гранульованій або зернистій формах або у формі пилу. Параметри, що визначають їх прикладні властивості: адсорбційна здатність, розмір площі поверхні, розмір і розподіл пор, хімічна природа поверхні, розмір зерна.

Цеоліти являють собою кристалічні матеріали, що містять пори і порожнини, співмірні розмірам молекул (близько 3–15 Å), створюючи

нанорозмірні комірки, які можуть бути заповнені водою або іншими молекулами. Молекулярно-ситові властивості цеолітів дозволяють реалізовувати нові типи селективних процесів розділення. Більш конкретно, гідрофобні цеоліти, такі як всі кремнієві цеоліти або цеоліти з дуже низьким вмістом алюмінію, мають високу здатність до адсорбції органічних сполук, розчинених у воді. Деякі недавні дослідження показали, що гідрофобні, деалюмовані цеоліти адсорбують органічні сполуки з води так само ефективно, як і активоване вугілля. Гідрофобність цеолітів контролюється, в основному, шляхом зміни співвідношення Si / Al в за допомогою підбору умов синтезу та модифікації. Найбільш вивченим гідрофобним цеолітом в адсорбції органічних сполук з водних розчинів є силікаліт-1 [19]. Силікаліт-1 являє собою молекулярне сито, що складається з чистого кремнезему. Його каркас являв собою 10-канальну систему з еліптичними порами діаметром 5,2 .7 5,7 Å. Крім того, інші цеоліти, такі, як бета-цеоліт, що складався тільки з кремнію, який має тривимірну 12-членну кільцеву та взаємозв'язану систему каналів з діаметрами пор 7,1 .3 7,3 Å, були застосовані до видалення метил-трет-бутилового ефіру з водних розчинів [19]. Ці діаметри подібні до діаметрів деалюмінованого морденіту, 12-членного цеоліту з діаметром пор 6,5 .0 7,0 Å [89]. Дослідження [20] показали, що гідрофобний, деалюмований морденіт адсорбує з води метил-трет-бутиловий ефір краще, ніж активоване вугілля. У цьому дослідженні 5 мг порошоків цеоліту врівноважували 25 мл водних розчинів, що містять 100 мкг / л метил-трет-бутилового ефіру протягом 15 хв, а делюмінірований морденіт видаляли 96% метил-трет-бутилового ефіру [19]. Аналогічно, деалюмований Y цеоліт, також цеоліт з дуже низьким вмістом алюмінію, має високу здатність до адсорбції органічних сполук, розчинених у воді. Наприклад, мета-нітрофенол, розчинений у водному розчині (200 мг / л), ефективно видалявся адсорбцією рідкої фази в деалюмованому цеоліті так само ефективно, як і активованим вугіллям [19].

1.4 Адсорбція катіонів

Адсорбція катіонів відбувається переважно за механізмом іонного обміну[21, 22, 23]. Як правило, всі алюмосилікати виступають катіонообмінниками. Щодо активованих вуглів, їх властивості залежать від умов активації вугілля. Вирішальне значення в цьому має температура процесу [24, 25].

Клиноптитоловий зразок із родовища Златокоп (Враньє, Сербія) був перетворений у моноіонну амонійну форму[26, 27, 28]. Зміни поведінки термічно обробленого NH_4 -клиноптитоліту за $T = 473^\circ\text{K}$ здійснювали за допомогою термічного (d.t.a., d.t.g., t.g.), рентгеноструктурного аналізів та ІЧ - спектроскопії. На підставі результатів рентгеноструктурного аналізу та даних щодо іонообмінної здатності клиноптитоліту (близько 85% мас / мас) та інгредієнтів кварцу та польових шпатів (близько 15% мас / мас) визначали в вихідному зразку з родовища. Іонний обмін не вплинув на визначальні параметри одиничної комірки клиноптілоліту[29, 30, 31]. Підготовлену моноіонну амонійну форму клиноптитоліту прожарювали в інтервалі температур $473\text{--}773^\circ\text{K}$ в ізотермічних умовах. Після структурних змін у цих зразках проводився рентгенівський аналіз, який показав, що кристалічність прожарених проб збереглася. Термічний аналіз показав, що процес дегідратації мав місце за температур від 378 до 416 K, а екзотермічний процес окислення аміаку до оксидів азоту за температур від 784 до 810 K. За $T = 673^\circ\text{K}$ - процес дедумінації клиноптілолітної структури також відбувалося, коли катіонний алюміній утворював різні форми залежно від температури прожарювання. Аналізуючи ІЧ спектри прокалізованих зразків встановили, що ступінь делюмінації однаковий для всіх зразків, оброблених за $T = 673^\circ\text{K}$.

Процеси зневоднення та деамоніації, які мали місце в амоній-клиноптілоліті, CL-NH_4 , супроводжувались сенсумінуванням карбону клиноптілоліту при $T = 673^\circ\text{K}$ під час прокалювання[32]. За 773°K катіонний алюміній утворює більший кластер, ймовірно, оксоалюмінієвий катіон. У публікації автори вказують на наслідки структурних змін та наявність кластеру Al в катіонному положенні, що зменшують стійкість клиноптілоліту в діапазоні

температур від 873 до 1173 °К для зразків аміаку-кліноптитоліту, CL-NH₄ та CL-NH₄ (773 °К), а теплова стабільність кліноптилолітної структури залежить від способу термічної обробки. Структура, отримана попереднім прокалюванням CL-NH₄ за температури 773 °К, більш стійка, ніж необроблена форма NH₄.

Цеоліти та інші мікропористі алюмосилікати проявляють високу спорідненість до амонію у воді [33, 34, 35, 36]. Адсорбції амонію на природному цеоліті і модифікованому NaCl аналозі за різних концентрацій амонію у воді (10–4000 мг-Н / л) і початковому рН 3,4–11,1 відбувається переважно за механізмом іонного обміну [37, 38, 39, 40, 41]. За нейтрального рН спостерігається наступна селективність цеолітів щодо деяких катіонів: Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺. За високих концентрацій амонію іони Ca²⁺ адсорбувалися краще за Na⁺ і проявляли себе як домінуючі іони щодо адсорбції амонію. І навпаки, в сильно лужних розчинах в процесі адсорбції амонію молекулярна адсорбція переважає іонний обмін. Модифікація цеоліту NaCl ефективно підвищувала його адсорбційну здатність щодо іонів амонію за рахунок збільшення вмісту Na в цеоліті і модифікації морфології поверхні для збільшення швидкості масопереносу у поверхневому шарі [42].

Досліджено адсорбцію Cu²⁺ українським транскарпатським морденітом у динамічних умовах в апараті колонного типу. За оптимальних умов (рН розчину Cu²⁺ = 6.5; адсорбент бум термічно модифікованим упродовж 2,5 год за 150°C; швидкість проходження розчину Cu²⁺ крізь адсорбент становила 3 мл/хв). Адсорбційна ємність сорбента щодо іонів купруму становила 1020 мг/г. Десорбцію здійснювали розчином HNO₃ (1:2). Ступінь вилучення іонів міді становив 99.8%.43. Цеоліти проявляють непоггі сорбційні властивості щодо катіонів важких металів[44].та радіонуклідів [45, 46, 47, 48, 49, 50]. [51, 52]. Адсорбційні методики вилучення радіонуклідів застосовують як самостійні методи, так і у комбінації з іншими методами[53, 54, 55, 56, 57, 58]

1.5 Адсорбція аніонів

В [59] представлено результати досліджень процесів адсорбції та десорбції фосфатів природним цеолітом в залежності від ступеня подрібнення сорбента. Сорбційна ємність цеоліту щодо фосфатів в залежності від ступеня подрібнення становила: 400...600 мг/кг сорбента для цеоліту Gordes та 700...900 мг/кг для цеоліту Rota. Автори підтверджують, що процес поглинання фосфатів супроводжується утворенням нерозчинних сполук за механізмом хемосорбції. Десорбцію фосфатів впровадили 0,5 М NaHCO_3 за рН 8,5. Ступінь десорбції фосфатів зі сорбенту становив майже 100%.

У літературних джерелах вказується на здатність алюміній оксиду в певних умовах проявляти іонообмінні та адсорбційні властивості. Зокрема проявлятися як аніонообмінник. Автори [60] досліджували адсорбційну здатність і механізм адсорбції фосфат іона на прожареному за температур від 200 до 1150 ° С алюмінію оксиді. Результати показали, що кальцинований за температури 200 ° С Al_2O_3 та не модифікований Al_2O_3 практично не мали адсорбційної здатності, а Al_2O_3 , кальцинований за температури 300-400 ° С, мав найвищу адсорбційну здатність. Вказується, що адсорбційна здатність, як правило, зменшується зі збільшенням температури кальцинації. Питома поверхнева площа і концентрація поверхневих гідроксильних груп демонстрували найвищі значення в ГК, просоченому при температурах 300 і 400 ° С. З вищезгаданих фактів передбачається, що питома поверхнева площа і концентрація поверхневих гідроксильних груп сприяють адсорбції фосфату в просоченому ГБ. Результати рентгенівської дифракції показали, що структура Al_2O_3 різко змінювалася за температур від 200 до 300 ° С і від 900 до 1000 ° С. Також було встановлено, що фосфат був селективно адсорбований навіть у складних системах розчину, що містять хлориди, нітрати, сульфати, гідрокарбонати та фосфатні іони, і що розжарений Al_2O_3 придатний для адсорбції фосфату. Для адсорбції фосфату було встановлено, що оптимальний рН становить близько 4. Автори [60] стверджують, що гідроксильні групи в Al_2O_3 утворюються через дисоціативну адсорбцію з молекулами води, а ці гідроксильні групи вступають у реакцію іонного обміну з

фосфат іоном. Концентрацію гідроксильних груп на поверхні алюміній оксиду визначали за обсягами поглинутих фторидів.

На селективне вилучення фосфатів впливає також і те, що фосфат іон має тетраедричну структуру, як SiO_2 та Al_2O_3 . Для вилучення фторидів з питної води застосовують вуглецеві сорбенти [61], цеоліти [62], нанокompозити на базі хітозану[63], тощо. Для вилучення аніонів хрому застосовують цеоліти, модифіковані речовинами, здатними утворювати стійкі хімічні сполуки з важкими металами, наприклад полігексаметилен гуанідин [64], ЕДТА [65],

Для вилучення фосфатів зі стічних вод застосовують іонообмінні смоли, силікагель, верховий торф, кокс, деревне вугілля, горіхову шкарлупу[66]. Фосфатні сполуки, зокрема ортофосфорну кислоту застосовують для одержання каталізаторів для дегідратації спиртів з метою перетворення їх у відповідний олефін, конвертації олефінів (крекінгу), крекінгу спиртів та ефірів для отримання олефінів, алкілування ароматичних сполук з олефінами та спиртами для синтезу кумолу, параксилолу, етилбензолу, і т.п [67].

У роботі [68] розглянуто видалення неорганічних іонів фосфатів з водних розчинів з використанням синтетичного цезоліту HSZ 330 HUD (співвідношення Si / Al : 2,75-3,25) і його Al^{3+} -активована форма (Al-HUD) як адсорбентів. Рівноважні та кінетичні експерименти були проведені для вивчення впливу таких умов експлуатації, як маса адсорбенту, рН розчину, співіснують іони та початкова концентрація на ємність або швидкість поглинання фосфату цеолітами. В результаті було виявлено, що ефективність видалення фосфату цеолітами збільшується зі збільшенням маси адсорбенту і зниженням рН розчину. Комфортно-утворюючі іони, такі як нітрат, сульфат і хлорид, дещо поліпшили ефективність видалення фосфату, а фторидні іони, які утворюють внутрішньосферні комплекси зі сайтами зв'язування, знизили здатність поглинання фосфатів в місцях сорбції. Дані рівноваги добре узгоджені з ізотермами Ленгмюра, Фройндліха і Дуббініна-Радушкевича. У кінетичному дослідженні розглядалися масообмінні процеси у зовнішній та внутрішній

матриці сорбенту. Передбачалося, що загальний процес адсорбції контролюється за допомогою внутрішньочастинної дифузії.

1.5 Адсорбція молекул

Адсорбція молекул відбувається за участю сил Ван-Дер-Ваальса.

Незалежно від природи адсорбента в місцях сколу кристалічної решітки проявляється поверхнева активність. Взаємодія молекул з поверхнею адсорбента регулюється силами притягання та відштовхування.

Адсорбцію недисоційованих молекул молекул вивчали на прикладі молекулярного кисню [69], органічних молекул [70, 71, 72, 73]. Вказується, що умовою адсорбційної рівноваги є стійкість поверхневих комплексів «адсорбент-адсорбат». Адсорбція високомолекулярних сполук, як правило, відбувається на поверхні сорбента, бо розміри пор не є спів мірними з розміром молекул адсорбата. В такому разі застосовують допоміжні технології, наприклад кавітаційну обробку [74]. Розглянуто останні досягнення в області розрахунку термодинамічних властивостей гостьових молекул у цеолітах з використанням класичних методів молекулярного моделювання [75]. Показано, що грандіозні канонічні моделювання Монте-Карло, використовуючи статистичні зв'язки для вивчення великих анізотропних молекул, разом з відповідним гостьовим силовим полем, можуть забезпечити достатньо точний прогноз даних однокомпонентних і бінарних адсорбційних сумішей для таких систем, як нормальних і розгалужених алканів, бензолу, ізомерів алкілбензолу і молекул галогенвуглецю в різних алюмосилікатних сорбентах. Автори розглядали алгоритми Монте-Карло, які використовуються для отримання достовірних термодинамічних даних (ізотерми адсорбції та нагрівання), а також напівемпіричні силові поля, які дозволяють краще переносити потенційні параметри від однієї адсорбційної системи до іншої.

У якості адсорбенту для ізотактичного поліпропілену випробовували цеоліт типу фожазита CBV - 780 [76]. Коли циклогексан, циклогексанол, n-деканол, n-додеканол, дифенілметан або метилциклогексан використовували в якості

рухомої фази, поліпропілен повністю або частково утримувався в колонці. Розміри макромолекул поліпропілену в лінійних конформаціях, корелювалися з розміром пор сорбента. Автори вважають, що поліпропіленові ланцюги частково проникають у пори і зберігаються завдяки високому адсорбційному потенціалу у вузьких порах.

Досліджено десульфурізацію бітумів на наночастинках цеолітного шабазиту, що містять Ag^+ і Cu^{2+} , з використанням теорії функціоналу періодичної щільності[77]. Великі молекули бітуму, які містять домішки з похідними тіофену і корисні ароматичні вуглеводні, не можуть входити в пори цеоліту, але адсорбуються на зовнішній поверхні цеоліту. Поверхня наночастинок цеоліту може бути оптимізована для ефективного видалення домішок і модернізації бітуму, як ми показали останнім часом. На поверхні наночастинок шабазиту Ag^+ , що перебуває поблизу головного каналу, підвищується адсорбція бітумного фрагмента в порядку бензолу <тіофен <бензотіофен <дибензотіофен. Для Cu^+ , адсорбційна міцність бітумного фрагмента зростає в порядку бензолу <дибензотіофен <бензотіофен <тіофен. Різні тенденції виникають з просторового обмеження припинення поверхні і меншого іонного радіуса Cu^+ відносно Ag^+ . Авторами встановлено, що модифікації поверхні цеоліту дозволяють більш сильно адсорбувати тіофенів щодо вуглеводнів. Результати можуть бути застосовані до раціональної конструкції наночастинок цеоліту для модернізації бітуму. Конфігурації органічних макромолекул, адсорбованих на зовнішніх поверхнях цеоліту, пропонується досліджувати за допомогою функцій Fukui.

1.6 Синтетичні сорбенти

Цеоліти синтезують з різних природних та синтетичних кремній та алюмінійвмісних матеріалів[78]. З природного йорданського каолініту (гідроксосодаліту) синтезують Na-цеоліт гідротермічним методом з використання розчинів 1.50–3.50 N NaOH за 100°C упродовж 20 год. При спіканні природного йорданського каолініту за 650°C одержували металокаолініти[79].

Зола виносу теплоелектростанцій накопичується у великих кількостях – понад 10 млрд. т./рік золи та шлаку, які утворюються від спалювання твердого палива [80, 81, 82], а ступінь її утилізації становить 12%. Тому зола є перспективною сировиною для синтезу цеолітів, оскільки містить у своєму складі всі необхідні елементи [83, 84, 85]. Цеоліти на основі золи виносу електростанцій застосовують як адсорбенти іонів важких металів [86, 87, 88, 89, 90, 91]. Переведення аморфних гелів геополімерів на основі золи виносу у цеоліти суттєво збільшує їх сорбційну здатність [92]. В літературних джерелах вказується, що сорбенти на основі золи виносу мають широкий спектр сорбційної активності – від іонообмінної до хемосорбції. При чому такі сорбенти здатні поглинати й аніони [93, 94, 95, 96]. У дослідженні визначено природні радіоактивні ізотопи, що належать до серії уран-радій. Це найпоширеніша серія в природі. Цеоліти піддавали динамічній елюції. Час вилуговування становило 30 хв. Об'ємне співвідношення цеоліту до води склало 1: 3. Результати вимірювання концентрації природних радіоактивних ізотопів у водному екстракті цеоліту свідчать про відсутність елюції ізотопів з цеоліту. Виміряні значення ізотопних концентрацій у водному екстракті знаходяться на фоновому рівні. Авторами показано ізотопні спектри для порівняння формування для цеоліту та його водного екстракту.

Для поглинання важких металів та їх окислення до менш токсичних сполук алюмосилікатн піддають модифікації [97, 98]. Синтетичні силіко-поліамінні композити модифікують поліацетатами [99]. Зі золи виносу теплоелектростанцій [100, 101, 102] синтезують ефективні сорбенти багатоцільового використання. Для адсорбування важких металів [103] застосовують катіонітові гідрогелі [104].

Для вилучення купруму застосовують синтетичні сорбенти на основі феритних відходів [105, 106], модифіковані етиленгліколем цеоліти [107]. Для насичення цеолітів наночастинками металекого срібла та міді застосовують іоний обмін з подальшим відновленням іонів купруму та срібла в цеолітовій матриці розчином натрію борогідриду (NaBH_4). Цеоліти, насичені іонами або

наночастинками срібла та міді мають кращі механічні властивості, ніж природні цеоліти, але автори не вказують мету такої модифікації [108, 109].

Для вилучення іонів важких металів з води, зокрема кадмію, нікелю та кобальту, застосовують сорбенти на основі золи зі соломи зернових культур [110, 111], шестивалентного хрому сорбенти на основі активованого вугілля [112] з чашечок рослини Gold Coast bombax [113], шкарлупи кокоса [114], органо-мінеральними цеолітами на базі клиноптилоліту модифікованого четвертинним аміном гексадецилтриметил-амонію (HDTMA) [115]. Модифікований таким чином клиноптилоліт проявляє адсорбційну активність стосовно оксианіонів, з якими утворює гексадецилтриметиламонійні осади. Модифіковані ЕДТА цеоліти проявляють хорошу адсорбційну ємність щодо катіонів [116]. Розвивається новий напрям “зеленого синтезу” високочистих 4А цеолітів на базі золи шляхом синергізму NaOH та Na₂CO₃. Сорбційна ємність таких цеолітів становить порядку 55 мг/г.адс. в результаті одержують катіонообмінники для поглинання іонів важких металів. Для покращення каталітичних та сорбційних властивостей цеолітів за рахунок підвищення їх кислотності та стабільності застосовують постсинтетичну обробку шляхом деалюмування. Проте, в літературі вказується, що серед можливих форм алюмінію (EFAL), що знаходяться поза кристалічною решіткою, в деалюмінованих цеолітах, таких як Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)²⁺, AlO⁺, AlOOH і Al(OH)₃, існують три- кординовані види EFAL-Al³⁺, які проявляють великий квадрупольний ефект [117] через відсутність зв'язків з воднем [118].

1.7 Селективна адсорбція

Іноді адсорбенти проявляють вибіркочувальну селективність щодо певних речовин або групи речовин. При чому ще може супроводжуватися синергетичним або антагоністичними ефектом. Як правило, при адсорбції сумішей сорбційна ємність адсорбента щодо певного компонента суміші значно перевершує адсорбцію інших, тобто має місце вибіркочувальна адсорбція [119, 120]. Це має велике практичне значення, так як підбираючи потрібні адсорбенти можна виділяти зі складних сумішей певні речовини [121]. Зокрема, вибіркочувально протікає адсорбція з розчину

іонів на адсорбентах, що також мають іонну кристалічну решітку[122]. Згідно теорії Панет і Фаянс, під час кристалізації та адсорбції поверхні твердого тіла добудовується лише тими іонами, які входять до складу кристалічної ґратки [123, 124]. У таких випадках сорбція обумовлюється силами електростатичної взаємодії іонів, що добудовують кристал. Також на вибірковість адсорбції впливає радіус іона [125]. Вибіркову конкуруючу адсорбцію застосовують для розділення суміші іонів металів [126, 127]. Проте дослідження у цій області мають переважно статистичний характер і потребують систематизації та узагальнення.

Дослідження конкуруючої адсорбції на прикладі золи виносу [128] показали, що такий сорбент ефективний щодо вилучення іонів Cu, Ni, Pb і Cd. Сорбційна ємність цеоліту щодо важких металів зменшувалася в порядку $Pb > Cd > Cu > Ni$. Було виявлено більш високі значення рН, що сприяють процесу адсорбції. Швидкість видалення металу була дуже високою на початкових стадіях, а потім поступово зменшувалася. Автори описували процес кінетичними рівняннями псевдо-другого порядку. Конкуруюча адсорбція на думку авторів найкраще пояснювалася внутрішньо дифузійним режимом. У статті вказується, що процесом адсорбції (від 1 до 2 хв до приблизно 40 хв), очевидно, керує дифузія компоненту до внутрішньої поверхні. Виходячи з вищенаведеного аналізу, можна бачити, що адсорбція іонів металів на цеоліті може бути розділена на дві або три стадії і що кожна стадія має іншу лімітуючу стадію. Від початку випробування до приблизно 0-2 хв модель зовнішньої дифузії краще підходить для адсорбції Pb, Cu, Cd і Ni на цеоліті. на цій стадії лімітуюча стадія обумовлена зовнішньою адсорбцією або дифузією у пограничному шарі. Ця стадія тривала близько 40 хв. Коефіцієнт кореляції моделі внутрішньої дифузії вище, ніж у моделі зовнішньої дифузії. Це означає, що процес адсорбції поступово змінюється від зовнішньої до внутрішньої дифузії. Обмежувальний етап цієї стадії пояснюється дифузією частинок в об'ємі сорбента. Нарешті, від приблизно 40 хв до кінцевої стадії рівноваги ні зовнішня модель, ні внутрішня модель дифузії не дають відповідних результатів, і k_f і k_{id} зменшуються до своїх найнижчих значень. Можна

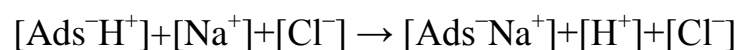
припустити, що на цій заключній стадії майже всі активні адсорбційні центри на цеоліті були зайняті іонами металів і, таким чином, дифузія вже не впливає на адсорбцію. Автори вважають, що для оцінки адсорбції металів на цеоліті важливими є ізотерми адсорбції. В даному дослідженні було виявлено, що конкурентні ізотерми адсорбції металів на цеоліті є більш складними, ніж ті, що отримані з однокомпонентних систем. Автори вважають, що функції загальних ізотерм адсорбції (включаючи ізотерми Фрейндліха та Ленгмюра) не можуть бути застосовані для пояснення ізотерм конкурентних адсорбційних систем. Таким чином, автори вважають, що процеси адсорбції можна описати рівняннями хімічної кінетики. Проте у дослідженні жодним чином не пов'язували вибірковість адсорбції, в тому числі і при зміні рН, з фізичними та хімічними властивостями досліджуваних сполук.

1.8 Обмінна адсорбція. Іонообмінники

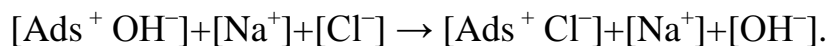
Процеси іонного обміну мають велике практичне значення для багатьох галузей народного господарства. Під час іонообмінної взаємодії відбувається заміщення обмінних функціональних груп сорбента іонами відповідного знаку з адсорбційного середовища. Причому, властивості сорбентів у гідратованій та дегідратованій формі суттєво відрізняються [129, 130]. Під час обмінної адсорбції відбувається стехіометричне заміщення обмінних іонів адсорбента, еквівалентною кількістю іонів з розчину [131]. При цьому відбувається витиснення слабкого адсорбенту більш сильним, у підсумку на адсорбенті будуть накопичуватися обидві частки, у кількостях пропорційних їхній адсорбційній здатності [132] [133, 134].

До іонного обміну здатні не тільки попередньо адсорбовані іони, але й іони, що утворюються в результаті дисоціації молекул самого адсорбента. Характерною особливістю іонного обміну є зміна рН розчину у випадку, коли обмінними іонами є іони H^+ або OH^- .

Процес іонного обміну можна схематично проставити у вигляді::



Якщо ж адсорбент має обмінні аніони, то під час іонного обміну на гідроксильний іон OH^- , рН адсорбційного середовища буде зростати:



Для реалізації процесів іонного обміну застосовують іонообмінні смоли – високомолекулярні сполуки, здатні до іонообмінної адсорбції. Вони класифікуються на катіоніти та аніоніти відповідно до знаку заряду обмінних іонів. Катіоніти містять сульфогрупи ($-\text{SO}_3\text{H}$) та карбоксильні функціональні групи. Функціональними групами аніонітів є гідроксильні та аміногрупи.

Іонообмінні смоли використовуються для пом'якшення води, вилучення коштовних металів із складних сумішей та ін. Також вони можуть використовуватися в медичних цілях. Для вилучення іонів купруму в промисловості застосовують смолу DOWEX-МАС-3 [135, 136], що забезпечує глибоку декарбонізацію води. Автори пропонують застосовувати такий спосіб для мало токсичного пом'якшення води в системах охолодження електростанцій. Цей спосіб забезпечує глибоке пом'якшення технологічної води та забезпечує одночасне видалення іонів купруму. Недоліком даного методу є застосування значних обсягів хімічних реактивів, зокрема лугів.

1.9 Хроматографія

Адсорбційні процеси часто застосовують для розділення багатокомпонентних сумішей різних речовин. На явищі адсорбції, що обумовлює різний розподіл компонентів між двома фазами, також базується хроматографічний метод аналізу [137, 138]. Хроматографія базується на здатності речовин вибірково адсорбуватися на певному адсорбенті. В основі методу є конкуруюча адсорбція. За природою сил міжфазної взаємодії хроматографію поділяють на молекулярну та іонообмінну [139].

Фактично у промислових умовах хроматографія реалізується як адсорбція в апараті з нерухомим шаром сорбента. Адсорбент помішають у адсорбційні колони або наносять у вигляді тонкого шару на носій. Відповідно розрізняють колонну, тонкошарову та паперову хроматографію.

Під час реалізації адсорбційної хроматографії в процесі пропускання суміші через адсорбент речовини розташовуються у відповідності до їх спорідненості до адсорбента. У верхньому шарі хроматографічної колонки розташовується речовина, що найбільш легко адсорбується і далі за зменшенням здатності до адсорбції. Після завершення процесу через адсорбент пропускають розчинник, послідовно десорбуючи компоненти суміші. У іонообмінній хроматографії як адсорбенти застосовують іонообмінні смоли. Як правило, іони розташовуються у колонках згідно ліотропних рядів [17, 140]. У методі розподільної хроматографії використовується принцип різного розподілу (екстрагування) речовин між нерозчинними між собою рідинами. Газорідинна хроматографія є різновидом розподільної хроматографії. У цьому випадку твердий адсорбент просочують нелеткою рідиною настільки, щоб він залишався сухим і продувався газом (азот, аргон і ін.), до якого додано суміш газоподібних речовин, що підлягають розділенню. Розподіл речовин відбувається внаслідок різної адсорбційної здатності компонентів. Хроматографія застосовується як аналітичний метод та як технологічний процес [141]. Хроматографічний аналіз застосовується в хімічній технології, біології та медицині для розділення складних сумішей амінокислот, нуклеїнових основ, вуглеводів та ін. Хроматографічний аналіз також застосовують для встановлення структури багатьох органічних сполук [142, 143].

1.10 Багатокомпонентна адсорбція

Багатокомпонентна адсорбція на границях повітря / вода, нафта / вода, газ / тверда речовина та рідина / тверда речовина є суттєвою практичною проблемою в піноутвореннях, емульсіях, мийної здатності, каталізі, методах зменшення забруднення та розділення. Загалом описано рівновагу адсорбції окремих компонентів. Для кореляції з рідинно-фазовою адсорбцією рівновагу однокомпонентної адсорбції описують рівняннями Ленгмюра, Фройндліха, Сіпса, Тота, Дубініна-Радушкевича [17]. Однак, найбільш поширеними кореляційними даними для рідинно-фазової адсорбції є рівняння Ленгмюра і Фрейдліха.

Адсорбція з рідкого розчину значно відрізняється від газофазної адсорбції, оскільки основні принципи і методи відрізняються практично у всіх аспектах. У найпростішому випадку бінарному розчині склад адсорбованої фази зазвичай невідомий. На адсорбцію в рідкій фазі впливають природа адсорбента та адсорбата, розчинність адсорбату в розчиннику, температура, а також спорідненість до адсорбента. Це є причиною того, що, незважаючи на адсорбцію з рідкої фази, вона менше, ніж адсорбція з газової фази. Проте розробка процесів поділу рідинно-фазової адсорбції вимагає даних про адсорбційну рівновагу у мультикомпонентних системах та розробки математичних моделей адсорбції або емпіричних кореляцій. Енергетичні та хімічні неоднорідності адсорбційних систем визначаються різними функціональними групами, нерівностями та сильно пов'язані з наявністю домішок. Це впливає на процес фізичної адсорбції[8]. Адсорбційні процеси реалізують за участю нанопористих матеріалів таких як активоване вугілля, гелі кремнію і глинозему, цеоліти і полімерні сорбенти[17]. Даних щодо рівноваги адсорбції у дво- та багатокомпонентних сумішах менше, ніж для однокомпонентних. З іншої сторони, для проектування та оптимізації адсорбційного обладнання мають бути розглянуті математичні моделі. Ці дані повинні корелюватися з моделями адсорбції або емпіричними рівняннями. Проте у літературних джерелах в більшості представлено статистичного характеру.

Відомо, що в основному промислові стічні води містять різні забруднювачі, і всі ці забруднюючі речовини взаємодіють один з одним. Можлива взаємодія і конкуренція з різними молекулами адсорбату в багатокомпонентному розчині щодо активних центрів адсорбенту. Це пояснюється тим, що молекули розчинених речовин матимуть спорідненість до адсорбенту. Тому система ускладнюється, і для розуміння взаємодій між молекулами адсорбату потрібні експериментальні дослідження. Можлива синергічна взаємодія, антагоністична взаємодія або невзаємодія між розчинниками і залежать від властивостей адсорбенту, природи молекули розчиненої речовини, а також експериментальних умов роботи. Ці дослідження необхідні для того, щоб оцінити ефективність процесу адсорбції для очищення стічних вод, що мають мультикомпонентний

поллютант, або технологічний розчин, який необхідно розділити. Представлено результати досліджень взаємодії [144] між забруднювачами та адсорбентом у багатокомпонентному розчині. Тим самим було доведено, що важливо знайти ефективність процесу обробки багатокомпонентної суміші. Різні властивості адсорбенту, такі як пориста природа, наявні функціональні групи та властивості розчинених речовин, як іонна природа, поверхневі заряди, іонна маса, молекулярна структура та спорідненість до адсорбенту, були визнані за адсорбцію. З літератури було вивчено, що механізм взаємодії, такий як синергізм і антагонізм, відбувається під час процесу адсорбції. Тому, з точки зору захисту навколишнього середовища, розуміння взаємодії між компонентами має важливе значення в багатокомпонентній суміші. Огляд механізму взаємодії також важливий для реалізації процесу адсорбції в промисловому масштабі.

Приділено мало уваги питанням взаємного впливу компонентів багатокомпонентних сумішей на адсорбцію в багатокомпонентних системах, а адсорбційна здатність сорбентів щодо конкретної сполуки розглядається переважно для систем тверде тіло-газ.

1.11 Моделювання адсорбційної рівноваги

Адсорбція включає різні типи сил притягання між адсорбатом, адсорбентом і молекулами розчинника. Такі сили, як правило, діють узгоджено, але один конкретний тип може бути більш домінуючим, ніж інші в будь-якій конкретній ситуації. Адсорбційні взаємодії зазвичай призводять до накопичення молекул адсорбтива біля поверхні адсорбату і обумовлюються силами міжмолекулярної взаємодії. Адсорбція речовини у гетерогенній системі термодинамічно визначається розподілом цієї речовини між фазами, коли система досягає рівноваги. Було запропоновано безліч різних рівнянь ізотерм адсорбції, деякі з них включають математичні моделі, а інші - емпіричного характеру. Є експериментальні ізотерми, що задовільно описують адсорбційну здатність різних сорбентів стосовно конкретної сполуки.

Адсорбційна рівновага встановлюється при концентрації адсорбату у об'ємі розчину, що перебуває в стані динамічної рівноваги. Для опису адсорбційних систем застосовують поняття «умовний компонент», що супроводжується рядом припущень і неточностей під час обчислень. Для опису багатокомпонентних систем також користуються поняттями «адитивності» та «сумарного впливу», хоч внаслідок фізико-хімічних властивостей компонентів суміші можна спостерігати селективність сорбента стосовно одного з компонентів суміші.

Прикладна функція ізотерм адсорбції полягає у наступному:

- Спорідненість адсорбату до адсорбенту;
- Кількість адсорбованого адсорбату на одиницю маси або концентрацію адсорбенту;
- Рівноважна концентрація адсорбату вказує на максимальну кількість компоненту, яку можна вилучити з розчину. Ця величина залишається незмінною при збільшенні обсягу адсорбенту,
- Відносну крутизну ізотерми можна прирівняти до чутливості адсорбенту до зміни концентрації адсорбату.

З іншого боку, ізотерма адсорбції має деякі обмеження, як зазначено нижче:

- Ізотерми суворо застосовні до рівноважних умов без будь-якого часового обмеження, а отже, якщо істинну рівновагу важко встановити, застосовність ізотерм буде дуже ускладнена;
- Ізотерма не враховує довгострокових хімічних та біологічних ефектів у досліджуваному середовищі.

Статика процесів адсорбції

Для опису рівноваги адсорбції поширеними є ізотерми Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха, біленгмюрівська ізотерма, та БЕТ [145, 146, 147]. Сорбенти вибирають залежно від типу та властивостей речовин, які необхідно вилучати. Основна маса досліджень зводиться до дослідження та опису адсорбційної рівноваги на межі розділу фаз за допомогою найпростіших двопараметричних

моделей [148, 149, 150]. Експериментальні дані ідентифікують відомим ізотермам адсорбції [151]. Автори представляють потрійні та четвертинні іонообмінні рівноваги між розчином важких металів (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) і Na-формою кліноптилоліту [152]. Значення константи іонообмінної рівноваги оцінювали за допомогою моделей Ленгмюра, бі-Ленгмюровської ізотерми [153] і розраховували термодинаміку сорбції [154]. Для кожної ізотерми були проведені розрахунки з урахуванням концентрації іонів в обох фазах. Додатково для термодинамічної ізотерми розглядалися два інших випадки: активність іонів у рідкій фазі та концентрація у твердій фазі; активність іонів в обох фазах. Коефіцієнти активності іонів в рідкій фазі визначали за допомогою моделі Pitzer; Коефіцієнти активності в твердій фазі оцінювали за моделлю Вільсона. Встановлено, що обмінна здатність для даного Me^{2+} не є постійною і відрізняється в одно- або багатоконпонентних системах. Результати показують, що рівноважна модель, заснована на законі дії маси, що розглядає неідеальну поведінку обох фаз, дозволяє досягти найкращого підходу до реальних багатоконпонентних даних рівноваги у всіх досліджуваних системах [155, 156]. Для обговорення рівноважного поведінки одноконпонентної адсорбції використовуються різні моделі ізотерми, такі як Фрейндліх, Ленгмюр, Редліх-Петерсон і Сіпс. Модель Фрейндліха припускає, що адсорбція відбувається на гетерогенній поверхні, а теплота адсорбції розподіляється нерівномірно. У той час як модель Ленгмюра припускає, що адсорбція відбувається на однорідних активних ділянках на поверхні адсорбенту [6]. Стічні води, що містять різні компоненти, призводять до конкуренції та взаємодії між забруднювачами. Тому моделі, що використовуються для одноконпонентної системи, не застосовуються до багатоконпонентної системи. Це пояснюється тим, що багатоконпонентна адсорбція передбачає складний механізм і застосовуються більш складні комплексні моделі. Тому моделі одноконпонентних ізотерм модифікуються до багатоконпонентної системи. Багатоконпонентні моделі ізотерми повинні враховувати взаємодію між молекулами. Досліджено важливість різних багатоконпонентних ізотерм, таких як модель Ленгмюра, Фрейндліха, Редліха-

Петерсона і Сіпса. Моделі є специфічними по відношенню до типу забруднювача, площі поверхні адсорбенту, характеру привабливих сил, поверхневого заряду та концентрації забруднювача. Ефекти взаємодії показують, як впливає адсорбція забруднювача, коли він присутній у зв'язку з іншими забруднювачами. Тому даний огляд є корисним для розуміння адсорбції забруднювача в багатокомпонентній системі. [144].

Проте в роботах адсорбція розглядається як хімічна реакція певного порядку, а не масообмінний процес, в якому поряд з хімічною та фізико-хімічною взаємодією на межі розділу фаз «адсорбент-адсорбат» може створюватися дифузійний опір, що лімітує доступ компонента до активних центрів сорбента і зменшувати рушійну силу процесу. Дослідження кінетики адсорбції також розглядали з точки зору хімічної реакції псевдо першого та псевдо другого порядків [157, 158, 159]. Розробка моделей адсорбційної рівноваги є актуальною, оскільки необхідно систематизувати величезну кількість експериментальних даних. [160, 161]. Основними напрямками математичного моделювання є розв'язання систем рівнянь матеріального балансу та кінетичних рівнянь [162]. Умовою точності моделей є дотримання фундаментальних фізичних постулатів, законів термодинаміки, теорії адсорбційної рівноваги. У літературних джерелах пропонуються стратегії розв'язання рівнянь адсорбції згідно найбільш поширених теорій – БЕТ, Ленгмюра, тощо. Важливо враховувати ізобарно-ізотермічні потенціали систем, енергію активації адсорбції та потенціал Ленарда-Джонса. На перебіг процесу впливають гідродинаміка потоків, гранулометричний склад сорбентів та питома поверхня, тунельний ефект (для радіоактивних ізотопів), структури мікропористих частинок, багатокомпонентності системи, анізотропії властивостей при врахуванні впливу домішок при конкуруючій дифузії та інших фізичних чинників. Проте існуючі методи розв'язання моделей вимагають обмеження крайових умов і прийняття допущень під час розв'язання складних математичних задач, що в результаті може вносити суттєві розбіжності у теоретичних розрахунках та експериментальних дослідженнях. Типовими підходами до розв'язання проблеми моделювання кінетики та динаміки адсорбції

є лінеаризація нелінійних крайових задач адсорбції, застосування операційних методів Лапласа, Мікусінського, Гевісайда, інтегральних перетворень Фур'є, Лапласа, Мелліна, Бесея, Ханкеля, Мейера, Канторовича – Лебедєва та ін, застосування методів функцій Коші та Гріна.

Для опису адсорбційної рівноваги у багатокомпонентних системах існують наступні моделі[163]:

Розширена ізотерма Ленгмюра

Розширена ізотерма Ленгмюра для багатокомпонентної адсорбції розроблена, виходячи з припущень, що всі активні центри на адсорбенті є однорідними за природою, всі активні центри адсорбенту однаково доступні для всіх адсорбатів, адсорбати в багатокомпонентній системі не взаємодіють ефект і всі молекули забруднюючих речовин в стічних водах адсорбують на ідентичних активних ділянках. Модель також припускає, що активні центри мають рівномірну енергію адсорбції [9]. Модель може бути представлена у вигляді:

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N (b_{L,j} C_{e,j})} \quad (1.2)$$

де, $q_{e,i}$ рівноважна адсорбційна ємність для і-го компонента (мг / г), $C_{e,i}$ - рівноважна концентрація (мг / л), $b_{L,i}$ константа Ленгмюра для і-го компонента (л / мг), $q_{m,i}$ - моношарова адсорбційна здатність для і-го компонента (мг / г), N - загальна кількість компонентів у розчині.

Немодифікована ізотерма Ленгмюра для конкуруючої адсорбції

Модель застосовується для конкурентної адсорбції компонента в розчині, що містить n кількості компонентів. Адсорбційну здатність компонента можна розрахувати, коли вона присутня разом з іншими компонентами [5, 9]. Модель виражена як

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} b_{L,i} (C_{e,i}/\eta_{L,i})}{1 + \sum_{j=1}^N (b_{L,j} (C_{e,j}/\eta_{L,j}))} \quad (1.3)$$

де $q_{e,i}$ є монослойная адсорбційна ємність для компонента (мг / г) і константа Ленгмюра для компонента (L / мг), відповідно розраховані з експериментальних даних окремих ізотерм Ленгмюра. Потім для набору значень можуть бути оцінені відповідні значення.

$$q_{e,1} = \frac{k_{F,1} C_{e,1}^{(1/n_1)+x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 C_{e,2}^{x_1}} \quad (1.4)$$

$$q_{e,2} = \frac{k_{F,2} C_{e,2}^{(1/n_2)+x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + y_2 C_{e,2}^{x_2}} \quad (1.5)$$

Модифікована конкурентна ізотерма Ленгмюра

Параметри, розраховані з моделі ізотерми адсорбції однокомпонентної, не пояснює, як відбувається взаємодія між окремими компонентами розчину. Тому вводиться термін взаємодії для опису природи процесу адсорбції. Фактор взаємодії показує конкурентний вплив адсорбатів в розчині. Він є характерним параметром компонента, який залежить від концентрації інших компонентів, присутніх у розчині [5, 6, 8, 15, 16].

Вона представлена у вигляді

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} b_{L,i} (C_{e,i} / \eta_{L,i})}{1 + \sum_{j=1}^N (b_{L,j} (C_{e,j} / \eta_{L,j}))} \quad (1.6)$$

Де $q_{e,i}$ рівноважна адсорбційна здатність для компонента (мг / г), рівноважна з концентрацію $C_{e,i}$ (мг / л). Константи монослою адсорбційної ємності для компонента (мг / г) і константи Ленгмюра для компонента (L / мг) оцінюються з експериментальних даних окремих ізотерм Ленгмюра. Коефіцієнт взаємодії, який залежить від концентрації інших компонентів. Параметр для різних компонентів розраховувався для ряду експериментальних значень і за рахунок зменшення похибки в нелінійному регресійному аналізі в Microsoft excel. Додаючи поправочні коефіцієнти, модель ізотерми краще підходить до експериментальних даних, а точність отриманих результатів можна поліпшити [5, 10, 12, 15, 17].

Розширене рівняння Фрейндліха

Монокомпонентне рівняння Фройндліха може бути застосовано до бінарних систем для розробки розширеної моделі ізотерми Фрейндліха. Модель використовується для гетерогенних систем при взаємодії між адсорбованими молекулами [17]. Рівняння для багатоконпонентної системи можна представити як

$$q_{e,1} = \frac{k_{F,1} C_{e,1}^{(1/n_1)+x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 C_{e,2}^{x_1}} \quad (1.7)$$

$$q_{e,2} = \frac{k_{F,2} C_{e,2}^{(1/n_2)+x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + y_2 C_{e,1}^{x_2}} \quad (1.8)$$

і рівноважну адсорбційну здатність для компонента 1 і 2 (мг / г), а також рівноважну концентрацію компонента 1 і 2 (мг / л). Значення констант Фрейндліха та інтенсивність адсорбції виходять з експериментальних даних окремих ізотерм Фрейндліха. Константи були отримані для набору експериментальних значень vs і vs відповідно, шляхом мінімізації похибки в нелінійному регресійному аналізі [6, 8, 17, 18].

Немодифікована конкурентоспроможна ізотерма Редліха Петерсона

Ізотерма Редліха – Петерсона отримана шляхом об'єднання як ізотерм Ленгмюра, так і моделей Ізотерми Фрейндліха та модельного рівняння, розробленого шляхом прийняття всіх модельних констант. Розроблене рівняння показує, що модель лінійно залежить від концентрації в чисельнику і експоненціально залежною в знаменнику. Це полегшує використання моделі для перевірки рівноважних даних по широкому спектру концентрацій. Рівняння наближається до моделі Фрейндліха при більш високій концентрації для значення, що дорівнює нулю. Він пристосовується до рівняння Ленгмюра при меншій концентрації, коли значення тяжіє до одного [19, 20, 21]. Рівняння можна вказати як

$$q_e = \frac{k_{PR}C_e}{1+a_{PR}C_e^\beta}$$

k_{PR} Redlich–Peterson constant (L/g)
 a_{PR} model constant (L/mg)^b (L/mg)^β
 β exponent varying from 0 and 1.

(1.9)

Модель Редліха-Петерсона може бути застосована до багатоконпонентних систем для отримання різних форм, таких як конкурентоспроможні немодифіковані та конкурентно модифіковані моделі ізотерми Редліха-Петерсона. Немодифікована конкурентна ізотерма Редліха Петерсона виражена як

$$q_{e,i} = \frac{k_{PR,i}C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^N(a_{PR,j}C_{e,j}^{\beta,j})}$$
(1.10)

рівноважну адсорбційну здатність для компонента (мг / г), рівноважну концентрацію (мг / л). Константи β і константи моделі оцінюються з експериментальних значень окремих ізотерм Редліха Петерсона. Параметр взаємодії для різних компонентів може бути обчислений для експериментальних значень і шляхом мінімізації помилки в нелінійному регресійному аналізі в Microsoft excel. Додаючи поправочні коефіцієнти, модель ізотерми може бути підтверджена краще, ніж немодифікована модель [12, 14].

Рівняння Шейндорфа – Ребуна – Шейнуча (SRS)

Рівняння отримане для багатоконпонентних систем на основі концепції ізотерми Фрейндліха. Припущеннями, що впливають з цієї ізотерми, є те, що кожна складова в розв'язці впливає з ізотерми Фройндліха, а розподіл енергії адсорбції має місце для кожної розчиненої речовини експоненціально [6, 13]. Коефіцієнт конкуренції вводиться для того, щоб показати, як компонент j пригнічує адсорбцію компонента. Значення коефіцієнта конкуренції для i є одиницями [18]. Рівняння SRS можна вказати як

$$q_{e,i} = k_{F,i}C_{e,i}(\sum_{j=1}^N(a_{ij}C_{e,i}))^{(1/n_i)-1}$$
(1.11)

рівноважну адсорбційну здатність для компонента (мг / г), рівноважну концентрацію компонента (мг / л). Значення констант Фрейндліха та

інтенсивність адсорбції розраховуються з експериментальних даних окремих ізотерм Фрейндліха. Параметри оцінюються з набору експериментальних значень v_s за допомогою нелінійного регресійного аналізу [6, 22].

Розширена ізотерма Sips

Ізотерма Sips використовується для гетерогенних систем. Ізотерма модифікованих корок для багатокомпонентної системи

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} k_{SP,i} C_{e,i}^m}{1 + \sum_{j=1}^n k_{SP,j} C_{e,j}^m} \quad (1.12)$$

рівноважну адсорбційну здатність для компонента (мг / г), рівноважну концентрацію компонента (мг / л), монослой адсорбційної ємності для компонента (мг / г), константи ізотерми Sips, показник Sips моделі. Константи Sips взяті з даних ізотерми окремих компонентів. При меншій концентрації забруднюючих речовин для значення 0 модель підходить до ізотерми Фрейндліха. Для вищої концентрації адсорбату для величини, що наближається до 1, модель може бути модифікована до ізотерми Ленгмюра [20, 23].

Кінетика адсорбційної взаємодії

Якщо хімічна реакція, що приводить до деградації структури, протікає на поверхні твердого тіла, то їй, як правило, передуює процес адсорбції. Як тільки тверде тіло приводиться в зіткнення з газовим середовищем, його поверхня починає заповнюватися газовими молекулами, тобто починається процес адсорбції. Даний процес “прилипання” газових молекул продовжується до тих пір, поки між поверхнею твердого тіла і газовим середовищем не встановиться динамічна рівновага. В цьому випадку число молекул, що приходять за одиницю часу на одиничну поверхню з газової фази, врівноважується числом молекул, що вирушають за той же проміжок часу з даної поверхні в газ. Процес адсорбції приводить до зміни властивостей поверхні твердого тіла і як наслідок – до зміни деяких його об'ємних властивостей.

В деяких випадках процес адсорбції протікає вельми швидко, так що адсорбційна рівновага встановлюється практично миттєво. У разі ж достатній повільного протікання цього процесу говорять про кінетику адсорбції, характеризуючи її функцією, де n - поверхнева концентрація адсорбованих часток, t - час. При сталій адсорбційній рівновазі число газових молекул, що утримуються на одиниці поверхні, залежить від зовнішніх умов, таких як тиск P і температура T

$$N = N(P, T). \quad (1.13)$$

Вираженням (1.13) є рівняння стану. Якщо отримуємо рівняння ізотерми (залежність від P при постійній T). При $T = \text{const}$ з (1.13) отримуємо рівняння ізобари (залежність від P при постійному тиску T). Значення, при заданих величинах P і T , є адсорбційну здатність поверхні. Вона залежить від величин, що входять у вираз (1.13) як параметри і характеризуючу природу і стан даної поверхні.

Розглянемо класичну теорію адсорбції, запропоновану Ленгмюром в 1916 році, але що залишається актуальною і до теперішнього часу. Вона ґрунтується на наступних припущеннях:

Перш за все, передбачається, що адсорбція відбувається на окремих адсорбційних центрах. При цьому вважається, що кожен адсорбційний центр може утримувати на собі лише одну газову молекулу, поверхня має адсорбційні центри лише одного певного сорту, що характеризуються певною (одній і тій же для всіх центрів) теплотою адсорбції, тобто одній і тій же по відношенню до молекул даного сорту енергією зв'язку. Така поверхня називається енергетично однорідною.

Вважається, що адсорбовані молекули не взаємодіють один з одним.

Передбачається, що число адсорбційних центрів на поверхні є постійним заданим величиною, характерною для даної поверхні. Загальне число центрів при цьому не змінюється із зміною температури і не залежить від міри заповнення поверхні.

Передбачається, що кожен даний адсорбційний центр може зв'язуватися з кожною даною молекулою лише одним певним чином.

Розглянемо в рамках теорії Ленгмюра кінетику процесу адсорбції.

Хай N - число центрів адсорбції на одиниці поверхні (поверхнева концентрація адсорбційних центрів). Можна записати:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N^* - N) - \beta N, \quad (1.14)$$

$$\text{де,} \quad \alpha = \frac{\omega S}{\sqrt{2\pi M k T}}, \quad \beta = \omega' \exp\left(-\frac{q}{kT}\right). \quad (1.15)$$

У виразах (1.15) маємо: q - маса адсорбованої молекули; S - її ефективна площа; ω - вірогідність того, що газова молекула, що попала з газу на адсорбційний центр поверхні, виявиться закріпленою на нім (вірогідність адсорбції); ω' - вірогідність десорбції для адсорбованої молекули віднесена до одиниці часу (вірогідність “відходу” молекули з адсорбційного центру); k - енергія зв'язку адсорбованої частки з адсорбційним центром.

Аналізуючи вираз (1.14), можемо сказати, що перший член в правій частині даної рівності є числом молекул, що приходять за одиницю часу з газової фази на одиничну поверхню. Другий член рівності дорівнює числу молекул, що вирушають з поверхні в газову фазу (з тієї ж площі і за той же проміжок часу). Величина $\frac{dN}{dt}$ є середнім часом життя газової молекули в адсорбційному стані.

На самому початку процесу адсорбції, коли можна не враховувати процес десорбції, з виразу (1.14) для швидкості адсорбції отримаємо:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P N^*. \quad (1.16)$$

Задавшись початковими умовами $N(0) = 0$, і проінтегрувавши рівняння (1.16), отримаємо:

$$N(t) = \frac{N^*}{1 + \frac{\beta}{\alpha P}} [1 - \exp(-at)], \quad (1.17)$$

де $a = \alpha P + \beta$ и $b = \beta/\alpha$.

Ленгмюровська кінетика процесу адсорбції по виразах (1.14) і (1.16) часто (але не завжди) спостерігається насправді. Кінетика адсорбції в більш менш

широкої області заповнення у ряді випадків добре описується рівнянням Рогинського – Зельдовіча:

$$\frac{dN}{dt} = C \exp(-\gamma N), \quad (1.18)$$

Де γ коефіцієнт, C - постійна величина. Інтегруючи (1.18), отримаємо:

$$N(t) = \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{t}{t_0} \right). \quad (1.19)$$

Багатьма експериментаторами була показана застосовність даного рівняння до опису кінетики адсорбції. При дослідженні адсорбції кисню на деяких оксидах металів була виявлена кінетика вигляду:

$$\frac{dN}{dt} = C \exp(-\gamma N^2). \quad (1.20)$$

У багатьох випадках кінетика адсорбції в області не дуже малих і не дуже великих заповнень задовольняє так званому закону Бенхема:

$$N(t) = Ct^n, \quad (1.21)$$

де $n < 1$.

Слід розрізняти два види адсорбції: фізичну і хімічну (хемосорбцію). Відмінність між фізичною і хімічною адсорбцією зводиться до відмінності в походженні тих сил, які утримують адсорбовану молекулу на поверхні твердого тіла. Якщо сили, обумовлюючі адсорбцію, мають фізичну природу, наприклад, сили Ван-дер-Ваальса, сили електростатичної поляризації і так далі, то говорять про фізичній адсорбції. Якщо ж сили, відповідальні за адсорбцію, хімічної природи (сили обмінного типу), то ми маємо справу з так званою хімічною адсорбцією. В цьому випадку адсорбція є хімічною сполукою молекули з твердим тілом.

Слід також відрізняти так звану активовану адсорбцію від звичайної, неактивованої. Їх принципова відмінність в характері кінетики процесу адсорбції. З виразів (1.14) і (1.15) на початку процесу адсорбції маємо:

$$\frac{dN}{dt} = \varpi \frac{SN^*P}{\sqrt{2\pi MkT}}. \quad (1.22)$$

Якщо множник вважати постійним (не залежним від температури), то такий процес адсорбції є неактивованим. Зазвичай вважають . Якщо ж, то процес є активованою адсорбцією. Така залежність забезпечує швидке зростання швидкості адсорбції із збільшенням температури.

Як приклад, можна розглянути процес дифузійної металізації (насичення поверхні матеріалу яким-небудь металом), коли відбувається адсорбція на кордоні розділу: вещество— зовнішнє середовище з поглинанням поверхнею вільних атомів. Так, при дифузійному хромуванні поверхня сталі насичується іонами хрому(III), внаслідок чого досягається висока поверхнева твердість, опір зносу, підвищується корозійна стійкість. При обробці матеріалів алітуванням (насичення поверхневих шарів алюмінієм) на поверхні деталей виникає плівка, що сприяє підвищенню зносостійкості, а також збільшує корозійну стійкість.

На кінетику адсорбції впливає ряд факторів [164, 165], зокрема деякі автори вважають, що на кінетику може вплинути тип природного сорбента[166] та тип адсорбційного обладнання. Для очищення розчинів в спиртовому і горілчаному виробництвах застосовуються об'ємні адсорбери з механічним перемішуванням.

Характерною особливістю адсорбційних апаратів для очищення технологічних потоків твердими сорбентами (незалежно від типу пристроями), є інтенсивне перемішування двох фаз, що взаємодіють між собою. Відділення очищеної води від сорбента відбувається на окремих спеціально призначених спорудах, що входять до складу адсорбційної установки, що дозволяє змінювати характер руху рідини і адсорбенту в межах прийнятої технологічної схеми установки [167]. Цю обставину слід враховувати, наприклад, при виборі пристроїв для апаратів періодичної дії, коли в'язкість середовища різко збільшується до кінця процесу. У цьому випадку визначальним типом пристроями, зазвичай є тихохідна мішалка, яка практично завжди забезпечує умова початковій стадії процесу для малов'язких середовищ при тій же частоті обертання. Використання двошвидкісних електродвигунів або роздільних приводів для таких процесів у більшості випадків недоцільне. Використання ж тихохідних мішалок тільки для перемішування малов'язких середовищ економічно не вигідно через складність їх

конструкцію, велику вагу приводу і апарату в цілому у порівнянні з швидкохідними пристроями. Перемішування в процесах хімічної технології покликане забезпечувати якомога більшу продуктивність апаратури. Зазвичай при проектуванні апаратів із пристроями, що перед конструктором стоїть завдання вибору типу пристроя, співвідношення розмірів мішалки і апарату, швидкості обертання мішалки та розрахунку споживаної мішалкою потужності в обраних умовах роботи. З техніко-економічної точки зору найбільш ефективним слід вважати те інженерне рішення, яке забезпечує заданий технологічний результат при найменших витратах енергії.

Для опису процесів адсорбції існує безліч моделей та алгоритмів, які в тій чи іншій мірі враховують рушійну силу процесів і особливості системи на міжфазній поверхні. Перш за все це моделі, що базуються на виділенні деякого домінуючого процесу який описується відповідними диференціальними рівняннями. [168]. Основним недоліком феноменологічних моделей поверхневих явищ є розгляд процесів, що протікають виключно на поверхні, без урахування процесів, що відбуваються в об'ємі над поверхнею. Система описується без урахування динаміки зміни концентрації адсорбата у поверхневому шарі) і, таким чином, не враховуються ефекти, які можуть бути зумовлені особливостями траєкторій руху частинок біля поверхні. Суттєва обмеженість умов, при яких вони були отримані, на жаль, в значній мірі знижує цінність їх висновків при аналізі результатів експериментів. Все це зумовлює мету даної роботи – встановити особливості просторового розподілу частинок та їх енергій на межі поділу газової та твердої поверхневої фаз, що супроводжують процеси мономолекулярної ізотропної адсорбції. Для з'ясування особливостей процесів, що протікають в приповерхневому шарі, необхідно співставити зміни в часі концентрації та енергії частинок в цьому шарі з особливостями кінетики адсорбції. Це можливо здійснити при врахуванні переміщення частинок в об'ємній фазі та адекватній візуалізації їх спільної динаміки за допомогою моніторингу зміни градієнтів концентрації частинок в об'ємі. Це, в свою чергу, впливає на кінетику адсорбції. Основи даного підходу для деяких випадків анізотропної кооперативної і

антикооперативної адсорбції розглянуті в наступних роботах [17, 18].

Проте рішення цих моделей доволі складні і погано адаптуються до опису реальних процесів. Часто адсорбційну рівновагу моделюють з допомогою кінетичних рівнянь. Ними описують початкову стадію процесу адсорбції або хемосорбції. Деякі автори пропонують описувати кінетику адсорбції із урахуванням двох областей – зовнішньо та внутрішньодифузійної. Згідно [169] принципом взаємодії адсорбтива з поверхню сорбента розрізняють два типи адсорбції: Кнудсена та Вольмера. Адсорбція Кнудсена справедлива для мікропористих сорбентів у яких діаметр пор менший довжини вільного пробігу молекул. Проникність капілярів за Кнудсеном описується однойменним рівнянням:

$$\frac{pV}{t} = \frac{4\pi r^3}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (1.23)$$

де t – час, с; p – тиск, Па; r – радіус капіляра; M – молекулярна маса адсорбтива; Δ - різниця тисків; L – довжина капіляра; V – об'єм газу.

Очевидно, що такий підхід справедливий до опису дифузії у системі тверде тіло-газ. Для опису процесів адсорбції застосовують так звану «плівкову» та «гелеву» кінетики[169].

У випадку зовнішньодифузійного процесу лімітуючою стадією буде зовнішня дифузія, між фазний масообмін буде визначатися різницею концентрацій на межі розділу фаз. Математично цей процес описують рівнянням:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k(C - C^*) \quad (1.24)$$

де k – кінетичний фактор; C - концентрація адсорбтива у рухомій фазі; C^* - концентрація адсорбтива на межі розділу фаз. У літературі зустрічається опис процесів адсорбції, де як кінетичний фактор застосовують константу швидкості реакції певного порядку[170].

Для опису адсорбційної процесів та іонного обміну часто застосовують т.з.. Модель «гелевої кінетики» відповідає процесу, у якому швидкість встановлення рівноваги іонного обміну пропорційна концентрації обмінних іонів у сорбент

коефіцієнту взаємодифузії та обернено пропорційна радіусу зерни сорбента. Кінетика іонного обміну буде залежати від ступеня набрякання сорбента. Таку модель застосовують для опису процесів адсорбції на іонообмінних смолах. У випадку рівності коефіцієнтів дифузії у середину зерна сорбента і у протилежному напрямі однакові, застосовують закони Фіка.

Для зовнішньодифузійної стадії використовують рівняння псевдо першого порядку (Лагергрена) (1.4), а для внутрішньодифузійної області – рівняння псевдо-другого порядку, що відповідає дифузійній моделі Вебера-Морріса (1.5), які у лінійній формі мають вигляд:

$$\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t \quad (1.25)$$

де q_t – кількість компонента, адсорбованого у момент часу t , мг/г; q_{\max} – максимальне значення адсорбції, мг/г; k_1 – константа Лагергрена, що характеризує швидкість реакції псевдо-першого порядку, хв^{-1} ; t – час сорбції, хв;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\max}^2} + \frac{1}{q_{\max}} t \quad (1.26)$$

де k_2 – константа Вебера-Морріса, що характеризує швидкість реакції псевдо-другого порядку, $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$;

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + c \quad (1.27)$$

k_{id} – коефіцієнт дифузії адсорбтиву всередині зерен сорбенту, $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{хв}^{0.5})$; c – константа, що залежить від товщини дифузійного шару.

Адсорбція Вольмера базується на припущенні, що дифузія молекул відбувається вздовж стінок пор сорбента [171, 172]. Для процесу адсорбції барвників у апараті з мішалкою застосовували рішення наступного виду [173]:

$$\bar{C} = C^* \left(1 - A_{1np} \cdot e^{-\frac{\mu^2 D t}{R^2}} \right), \quad (1.28)$$

де μ – динамічна в'язкість, $\text{Па} \cdot \text{с}$; R – радіус частинки, м; C , C^* – біжуча та рівноважна концентрації адсорбтива; D , A_{1np} коефіцієнти.

Проте незрозуміло яким чином враховується вплив гідродинаміки потоку на процес адсорбції.

Динаміка адсорбції

Дослідженнями адсорбції в апаратах колонного типу з нерухомим шаром сорбента приділено також багато уваги [174, 175]. [176, 177]. Динаміка адсорбції [178] досить широко описана у літературі, але основна маса теоретичних та експериментальних досліджень стосуються адсорбції з газів.

Тривалість роботи шару адсорбенту у стадії паралельного фронту сорбції часто розраховують за емпіричним рівнянням [179]. Проте це рівняння в основному застосовують для адсорбції в системі тверде тіло-газ.

$$\tau = KL - \tau_0 \quad (1.29)$$

де τ – час захисної дії шару, с; K – коефіцієнт захисної дії, с/м, показуючий час захисної дії шару завдовжки 1 м; L – висота шару, м; τ_0 – втрата часу захисної дії, с (кінетична константа, пропорційна швидкості масообміну, при нескінченно великій швидкості стає рівною нулю).

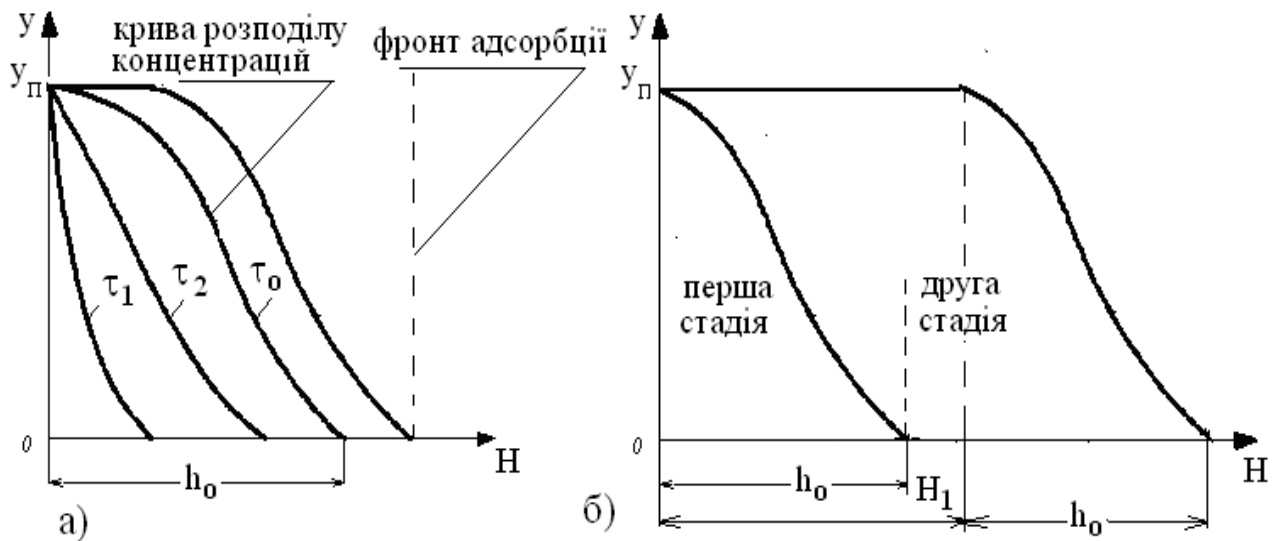
Під час вивчення сорбційних процесів будують вихідну криву сорбції як функцію зміни концентрації адсорбата у часі в часі за шаром сорбента. Потім, користуючись розгорненим рівнянням динаміки сорбції будують графік в координатах $\ln C_0/C - I = f(\tau)$.

Відрізок, що відсікається на осі абсцис, рівний KL , а котангенс кута нахилу рівний $K\omega/K_V$, де

$$\tau = KL - \frac{K\omega}{K_V} \left(\ln \frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (1.30)$$

де a_0 – гранична величина сорбції, кг сорбованої речовини на m^3 шару адсорбенту; C , C_0 – концентрація адсорбата біжуча та на вході в адсорбційну колону, kg/m^3 ; K_V – коефіцієнт масопередачі, s^{-1} ; ω – об'ємна швидкість матеріального потоку, віднесена до повного перерізу апарату, $m^3 / m^2 \cdot s$; $K_V = a_0 / (\omega C_0)$.

За фронт адсорбції приймають площину концентрації проскоку. Крива розподілу концентрацій формується за деякий короткий час (τ_0) від початку процесу. Цей період називається першим періодом адсорбції.



- а) формування кривої розподілу концентрацій в першій стадії;
 б) паралельне переміщення фронту адсорбції у другій стадії

Рисунок 1.4 - Формування фронту адсорбції в апараті колонного типу

Починаючи з моменту насичення першого елементарного шару, в результаті насичення наступних елементарних шарів фронт адсорбції переміщується по висоті шару (в напрямку, паралельному осі абсцис), не змінюючи форму кривої розподілу концентрацій. Цей період процесу називається другою стадією сорбції. У другій стадії умови поглинання такі самі, як і у першій, тому що попередні шари поглинача (насичені) ніякого впливу на процес сорбції, а тим самим і на криву розподілу концентрацій. Переміщення кривої розподілу концентрацій на відстань H_1 (рис. 5б) вздовж осі абсцис відповідає повному насиченню (тобто досягненню рівноважної статичної активності) шару поглинача висотою H_1 . Шар адсорбенту, висотою h_0 , називається працюючим шаром, або зоною масопередачі. Безпосередньо за шаром поглинача довжиною h_0 у першій стадії сорбції і $H_1 + h_0$ у другій починається проскок.

Розглянутий процес поглинання також наочно ілюструється графіком залежності концентрації адсорбату в адсорбенті від довжини шару – рис. 1.5.

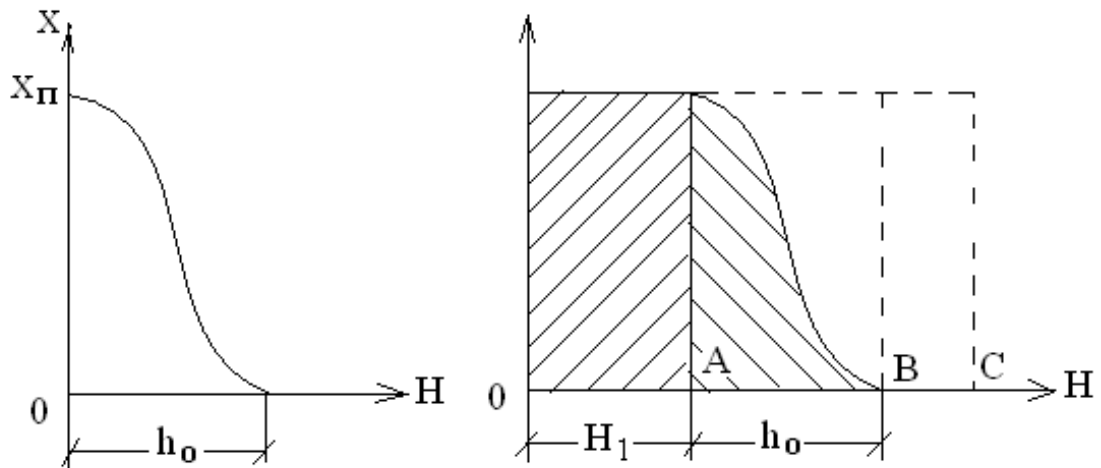


Рисунок 1.5 Перша і друга стадії сорбції по висоті шару адсорбенту

Шар OA повністю насичений, або відпрацьований, AB – працюючий шар (зона масоперенесення), шар BC ще не вступав в роботу.

Для опису динаміки адсорбції застосовують також моделі, що включають математичні описи на основі рівнянь, що описують рух потоку в шарі сорбента, наприклад закон Дарсі, який не враховує явище адсорбції[180].

Рівняння Даркена можна застосувати до практично будь-якого сценарію, що включає дифузію двох різних компонентів, які мають різні коефіцієнти дифузії.. Для бінарної системи це визначається $C_1 + C_2 = C$, де C - загальна концентрація системи, яка залишається постійною, а C_1 і C_2 - концентрація відповідного компонента. Це рівнозначно тому, що часткові молярні об'єми двох компонентів є постійними і рівними.

Друге рівняння Даркена

$$D = (N_1 D_2 + N_2 D_1) \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln N_1} \quad (1.31)$$

де D_1 і D_2 - коефіцієнти дифузії у фазах; N_1 і N_2 число атомів відповідного компонента; a_1 – коефіцієнт активності.

Це рівняння Даркена використовується для розрахунку коефіцієнта хімічної дифузії і виконується тільки в ситуаціях, коли загальна концентрація компонентів у системі залишається постійною.

Це справедливо, за винятком ситуацій, коли відбувається зміна обсягу матеріалу, оскільки це порушує одну з критичних припущень Даркена, що атомний об'єм є постійним. Більш складні рівняння, ніж представлені, повинні використовуватися в тих випадках, коли має місце конвекція. Одним із застосувань, в якому рівняння Даркена відіграють важливу роль, є аналіз процесу дифузійного склеювання.

Авторами розроблено математичну модель для процесу адсорбції сірководню з промислових викидів синтезованим сорбентом. У моделі визначальним параметром була витрата адсорбтива через шар сорбента для встановлення часу проскоку сірководню. За основу математичної моделі автори розглядали двостадійний процес. Перша стадія розглядалася як така, що піддається опису рівнянням швидкості хімічної реакції. Друга стадія розглядалася як дифузійний процес, що описувався законом Фіка, оскільки швидкість дифузійної стадії була значно меншою за швидкість хімічної реакції. Проте дана модель непридатна для рідинної адсорбції [172].

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D^* \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right), 0 \leq r \leq R \\ C(r = R, \tau) = C_{H_2S} \\ C(r, \tau = 0) = 0 \end{cases} \quad (1.32)$$

Автори описували цю стадію згідно другого закону Фіка у сферичній системі координат з граничними умовами: де C – концентрація, моль/м³; τ – час, с; D^* – коефіцієнт внутрішньої дифузії, м²/с; r – біжучий радіус, м; R – радіус частинки, м. Розв'язок системи матиме вигляд [172, 174]:

$$\frac{\bar{C}}{C_{нас.}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \cdot e^{-\pi^2 n^2 \frac{D^* \tau}{R^2}} \quad (1.33)$$

де n – номер доданку(похідної, одержаної шляхом розкладання функції у ряд Тейлора).

Висновки до розділу

1. Проведено аналіз літератури щодо проблеми застосування адсорбційних процесів у хімічній технології.
2. Проаналізовано дані щодо механізмів взаємодії у системі адсорбент-адсорбат для дисоційованих та недисоційованих сполук.
3. На підставі цих даних визначено пріоритетні напрямки модифікації та синтезу селективних сорбентів.
4. Проаналізовано сучасні підходи до розробки алгоритмів моделювання адсорбційних процесів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

2.1. Термінологічне визначення основних понять пов'язаних з використанням природного цеоліту

Природний цеоліт використовується для розділення газових або рідких однорідних систем за допомогою рідких або твердих речовин, що носять назву сорбентів. У «Словнику іншомовних слів» [181] *сорбція* походить від латинського слова *sorbeo*, яке у перекладі означає *поглинаю*. Словник визначає сорбцію як вбирання твердими тілами або рідинами газів, пари або розчинених речовин. Цей же словник вводить поняття *адсорбції*, що визначає цей процес як вбирання газів або рідин поверхневим шаром твердого тіла. Отже, можна вважати тотожними поняття сорбції, як більш широкого терміну та адсорбції, як частини сорбції і представити їх тотожними

Сорбція \equiv Адсорбція

Як показали наші дослідження, що представлені у дисертаційній роботі, та літературні дані інших авторів, природні сорбенти, зокрема цеоліти, поверхнєве поглинання може відбуватись за різними фізико-хімічними механізмами. Нашими дослідженнями встановлено, що на природному цеоліті структури клиноптилоліту, а іменно така структура використовувалась у експериментальних дослідженнях, поглинання відбувається за механізмом чисто фізичної адсорбції, іонного обміну, хемосорбції. Основна частина адсорбції припадає на фізичну адсорбцію та іонний обмін, що встановлено експериментом.

Таким чином, можна представити наступний ланцюжок у процесах поглинання

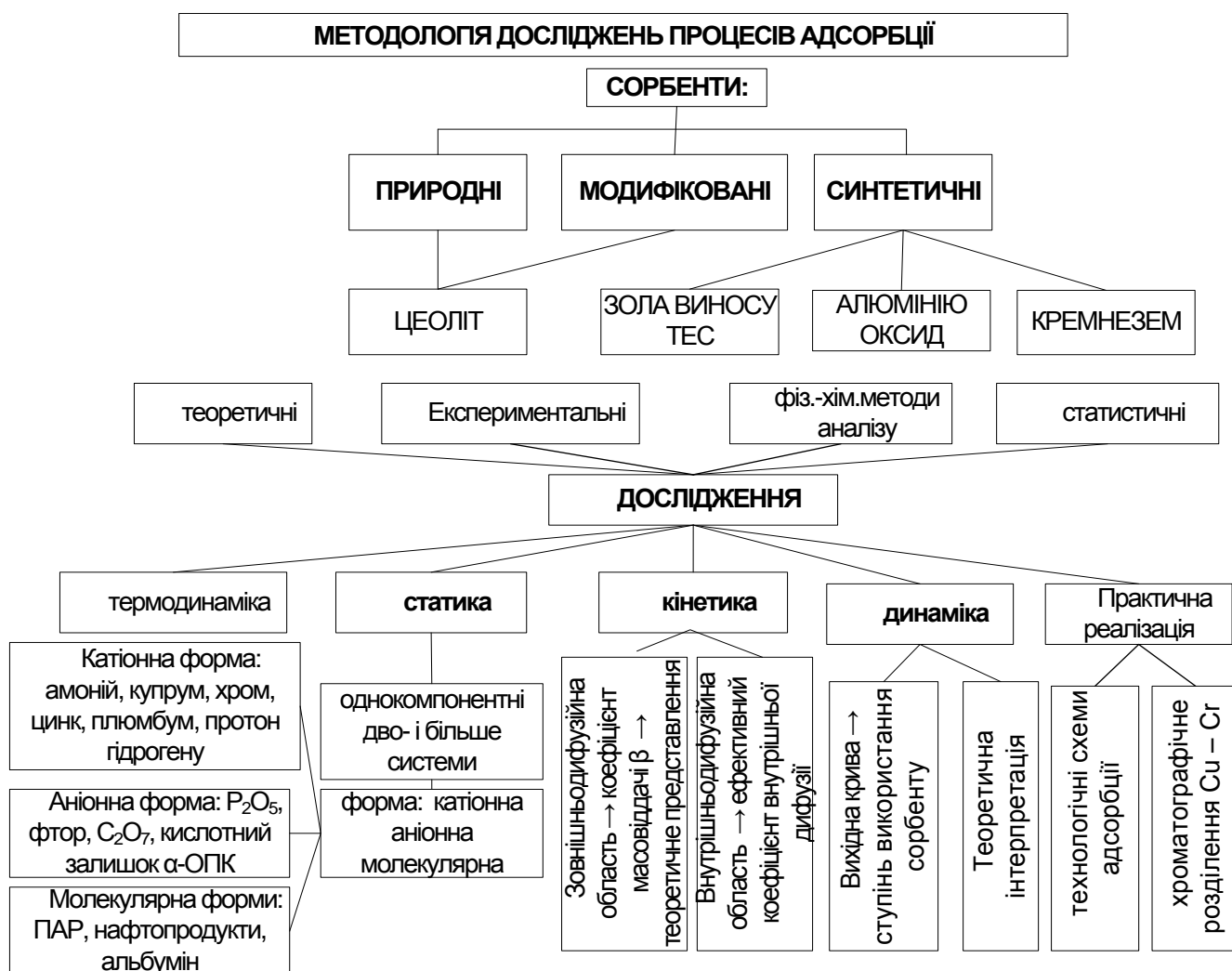
Сорбція - адсорбція – (фізична адсорбція, іонний обмін, хемосорбція)

До цього ланцюжка можна долучити **хроматографію**.

У дисертаційній роботі використовуються обидва терміни: сорбція та адсорбція. Їх використання означає, що статичні, кінетичні та динамічні закономірності розглядаються не окремими стадіями, які трудно у повній мірі ідентифікувати, а об'єднуються у цілісне поняття **сорбції - адсорбції**[182].

У таблиці 2.1 наведено методологічну схему досліджень сорбційних процесів на основі природних і синтезованих сорбентів. Згідно цієї схеми нижче подано характеристики сорбентів та методики досліджень та аналізу середовищ з метою визначення параметрів досліджуваних процесів. З представленої таблиці видно, що дослідження присвячені встановленню закономірностей сорбційних процесів, а саме термодинаміки, статички (встановлення рівноважних станів), кінетики (механізму та кінетичних параметрів), динаміки сорбції у нерухомому шарі.

Таблиця 2.1 – Концептуальна схема досліджень



2.2. Вихідні матеріали

Клиноптилоліт Сокирницького родовища згідно ТУ У 14.5-00292540.001-2001 характеризується наступним хімічним складом

Таблиця 2.2 – 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, Nb22, Ba-232, Ce-52.

Синтетичні сорбенти отримували методом фюзингу (спікання) та гідротермічним методом, використовуючи такі реактиви:

SiO ₂ марки “ч”	ГОСТ 9428-73
NaOH марки “ч”	ГОСТ 2263-79
HCl марки “ч”	ГОСТ 3118-77
α- оксіпропіонова кислота марки “харч.”	ГОСТ 3652-69
AlCl ₃ ·9H ₂ O марки “чда”	ГОСТ 3757-75
NaF марки “ч”	ГОСТ 7204-77
MgSO ₄ марки “чда”	ГОСТ 4523-67
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O марки “ч”	ГОСТ 4471-78
CuSO ₄ ·5H ₂ O марки “ч”	ТУ 6-09-1646-77
вода дистильована	ГОСТ 6709-72

2.3. Методики фізико-хімічного аналізу адсорбентів

2.3.1. Рентгенофазовий аналіз

Дослідження структури та хімічного складу сорбентів, які використовувалися у дослідженнях, проводили рентгенофазовим аналізом згідно ГОСТ 2642.—86 – ГОСТ 2642.14-86.

Рентгенофазовий аналіз за методом порошків Дебая-Шеррер базується на аналізі інтерференційної картини, одержаної в результаті відбивання монохроматичного пучка рентгенівських променів від поверхні полікристалічного зразка. Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівських дифрактометрах ДРОН-3 (природні цеоліти) та Philips PW 1730 (синтетичні цеоліти) з використанням CuK_α – випромінювання з довжиною хвилі $\lambda=0,15418$ нм. Прилад обладнаний рентгенівською трубкою БСВ – 11 за напруги 30...40 кВ і в анодному струмі 12...40 мА. Перед проведенням аналізу дослідні зразки розмелювали і пересівали через сито №0063. Знімки полікристалічних речовин виконували зі швидкістю 66 об/хв за допомогою гоніометричного пристрою ГУР-5, забезпеченого приставою ГП-4. Швидкість рахунку сцинтиляційного лічильника 500 імп./с. Гоніометр обертав лічильник зі швидкістю 1 град/хв. Рентгенограми записували в інтервалі кутів $6-60^\circ$ [111, 112].

Фази сорбентів було ідентифіковано згідно картотек ASTM та JCPDS.

2.3.2. Електронно-мікроскопічні дослідження сорбентів

Для дослідження морфології поверхні цеоліту та для проведення мікрозондового рентгеноспектрального аналізу дослідних зразків використовували скануючий електронний мікроскоп марки Nova-200-NanoSEM. Кількісний оксидний та хімічний склад досліджуваного матеріалу визначали рентгеноспектрометром марки ARL-9800-XP. Спектрометричні дослідження здійснювали за допомогою спектрофотометра SPECORD-75-IR.

2.3.3. Методика визначення питомої поверхні адсорбенту на основі ізотерм адсорбції-десорбції азоту

Параметри поверхні сорбентів визначали методом оцінки петлі гістерезису ізотерм адсорбції та десорбції азоту на досліджуваному матеріалі за температури 77К за допомогою аналізатора Quantachrome Autosorb 1 Automatic Sorption Analyser. Розподіл пор за радіусами розраховували у програмі NOVA t – методом за рівнянням Бера (Boer) та методом Баррета-Джойнера-Халенди (BJH).

2.3.4. Методика дослідження пористої структури адсорбенту

Пористість досліджуваного цеоліту визначали за допомогою ртутного пориметру марки Autopore 9500 IV у діапазоні тиску парів ртуті 0,036 ... 413 МПа. Даний метод дає змогу визначити радіус пор у інтервалі 0,0015 ... 47 мкм. Цеоліт попередньо висушували у сушильній шафі за температури 373К, дегазацію проводили у вакуумі під позрідженням 6,67 Па за температури 293 К. Результати аналізу представлено у табл.2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристики сорбента

Цеоліт	Загальна площа пор S, м ² /Г	Середній радіус пор r, нм	Густина ρ, кг/м ³	Пористість ε, %
Клиноптилоліт Сокирницького родовища	14,08	27	1534	28,2

Радіус пор сорбента розраховували згідно рівняння Washburn [182]:

$$P = \frac{2\sigma_{Hg} \cos \theta}{r}, \quad (2.1)$$

де P – тиск у вакуумній камері, Па;

σ_{Hg} – поверхневий натяг ртуті ($\sigma_{Hg} = 485$ Дж/м²);

θ - контактний кут ртуті ($\theta = 130^\circ$);

r – радіус пор, м.

Цей метод дає змогу визначити радіус пор сорбента в діапазоні 0,0015-47 мкм [115, 116].

2.3.5. Термогравіметричний аналіз

Аналізи зразків сорбентів та синтезованих матеріалів було виконано за допомогою термоаналізатора фірми Mettler TGA/SDTA 851e.

2.4. Методика визначення концентрації іонів амонію з реактивом Неслера

Метод визначення сполук амонію базується на реакції взаємодії іонів амонію з реактивом Неслера $K_2HgI_4 + KOH$ – розчином калію тетраїодомеркурату та калію гідроксиду. Чутливість методу - 0,01...0.7 мг/дм³. Аналітичним сигналом є забарвлена у жовто-коричневий колір комплексна сполука $[Hg_2N] \cdot H_2O$. За високих концентрацій амонію утворюється коричнева, нерозчинна у воді йодиста сіль основи Міллона, яка за низьких концентрацій амонію перебуває у колоїдному стані. Максимум світло поглинання для даної сполуки відповідає довжині хвилі $\lambda = 425$ нм (фіолетовий світлофільтр) [183, 184].

Основий розчин амонію хлориду готували наступним чином: 2,9650 г NH_4Cl , висушували за температури 100...105 °С у сушильній шафі. Наважку розчиняли у мірній колбі на 1000 см³. 1 см³ основного розчину містить 1 мг іонів амонію. Приготовлений розчин зберігають у банці з темного скла.

Робочий розчин амонію хлориду готували: 1 см³ основного розчину доводили до мітки безамонійною водою у мірній колбі на 200 см³. 1 см³ розчину містить 0.005 мг іонів амонію.

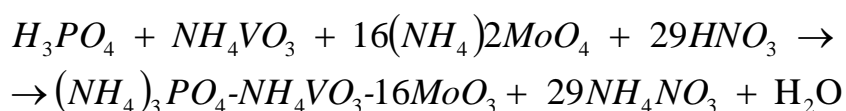
Для виконання аналізу досліджувані зразки розбавляли до необхідної концентрації 0,01...0.7 мг/дм³ у мірній колбі на 50 мл, додавали 4 мл реактиву Неслера та аналізували на фотоелектроколориметрі КФК-2 або спектрофотометрі ULAB 102 [185, 186].

2.4.1. Методика визначення сорбційної ємності синтетичних сорбентів щодо іонів амонію

Для визначення адсорбційної ємності Al_2O_3 щодо іонів амонію у скляні конічні колби вносили по 200 см^3 розчинів NH_4Cl приготованого в дистильованій воді, при різних початкових концентраціях ($C = 0.1 - 1\text{ г/л}$), і додавали однакові наважки Al_2O_3 та силікагелю (1г). Колби з суспензією герметично закривали і термостатували за періодичного перемішування протягом 48 год за температури $+20^\circ C$. Досліджуваний розчин відфільтровували та аналізували на вміст іонів амонію фотометричним методом згідно відомої методики [187].

2.5. Методика визначення концентрації фосфатів у досліджуваному середовищі фотометричним методом

Суть фотометричного методу визначення концентрації фосфатів у водному середовищі полягає у гідролізі фосфатів до ортофосфорної кислоти. В результаті реакції амонію молібдат $(NH_4)_2MoO_4$ та амонію ванадат NH_4VO_3 утворюють з фосфат іонами (PO_4^{3-}) забарвлену у жовтогарячий колір фосфорнованадієвомолібденову гетерополікислоту згідно реакції:



Визначення оптичної густини забарвленого розчину здійснюють із застосуванням світофільтра №7 за довжини хвилі $\lambda=590\text{ нм}$ [188].

Пікова інтенсивність забарвлення спостерігається у кислому середовищі у діапазоні рН 2—3. Чутливість методу $5 \cdot 10^{-3}\text{ г/дм}^3 PO_4^{3-}$. На результати визначення впливають відновники, а також сполуки арсену та сіліцію, н.д. SiO_3^{2-} . Реакція дуже селективна та дає змогу визначати фосфати у присутності інших іонів.

2.5.1. Методика визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо фосфатів у статичних умовах

Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфатів у скляні колби на 250 см^3 поміщали 200 мл розчину, що містив фосфати – ортофосфорну кислоту H_3PO_4 або одну з її солей: калію дигідрофосфат KH_2PO_4 , калію гідрофосфат K_2HPO_4 , або калію фосфат K_3PO_4 , у діапазоні концентрацій $C_{\text{поч}} = 5 \dots 500\text{ мг/дм}^3$. У розчині вносили однакові наважки цеоліту масою 1 г. Діапазон концентрацій підбирали таким чином, щоб в процесі адсорбції досягти рівноважної концентрації фосфатів у сорбенті та розчині. Колби з досліджуваною суспензією герметично закривали і залишали у термостаті за температури $+20^\circ\text{C}$ на 48 год (за періодичного перемішування). Сорбент відділяли від аналізованого розчину, а фільтрат аналізували на вміст фосфатів (у перерахунку на P_2O_5) за допомогою фотоелектроколориметра згідно відомої методики [188, 189].

2.5.2. Методика дослідження десорбції фосфатів з відпрацьованого сорбенту

Дослідження десорбції фосфатів з відпрацьованого сорбента проводили згідно методики, представленої у 2.4. Після адсорбції фосфатів цеоліт кількісно переносили на воронку з фільтром (біла стрічка). Адсорбент промивали дистильованою водою, висушували в сушильній шафі до постійної маси та вносили у конічну колбу на $0,1\text{ дм}^3$ з дистильованою водою ($V=0,05\text{ дм}^3$). Коли зі зразками герметично закривали і залишали для десорбції у термостаті за температури $+20^\circ\text{C}$ на 48 год. Сорбент відділяли від розчину, який аналізували на вміст фосфатів (P_2O_5) фотометричним методом за відомою методикою [190].

2.5.3. Методика визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо фосфатів під час кінетичних дослідів

Для дослідження кінетики адсорбції цеоліту щодо фосфатів у порцеляновий контейнер об'ємом 2 дм^3 вносили 500 см^3 розчину, що містив фосфати. Досліджуваний розчин готували в дистильованій воді, з початковою

концентрацією від 5 до 500 мг/дм³, і додавали 10 г цеоліту. Кінетику адсорбції P₂O₅ досліджували на установці, що включала в себе апарат з мішалкою пропелерного типу. Для проведення адсорбції в динамічних умовах мішалку налаштовували на задану частоту обертання n=200....800 об/хв. Упродовж перших 20 хв з контейнера проби відбирали кожні 5 хв, поступово збільшуючи інтервал до 50хв. Проби аналізували на вміст фосфатів (за P₂O₅) фотометричним методом згідно відомої методики [190].

2.5.4. Методика визначення концентрації адсорбата потенціометричним методом із застосуванням іоноселективних та Red/Ox електродів

Для дослідження зміни рН досліджуваних розчинів в процесі адсорбції застосовували потенціометричний метод. Вимірювання проводили на універсальному іонімірі ИМ-160 відповідно до стандартної методики. Складний електрод є індикаторним електродом для визначення рН розчину. Його електрорушійна сила залежить від концентрації іонів Н⁺ у розчині. Складний електрод належить до іоноселективних електродів мембранного типу. Активна частина електроду складається зі спеціального скла з домішками літію, натрію та калію. Як електрод порівняння в даному приладі застосовували хлорсрібний електрод. Для визначення рН в інтервалі від 2 до 12 з адсорбційної системи відбирали 25 мл досліджуваного розчину, який після аналізу вносили повторно у реакційну систему. Визначення концентрації інших іонів здійснювали за допомогою іоноселективних електродів для іонів К⁺, Na⁺, а вміст органічних сполук визначали за допомогою окисно-відновного електрода.

2.6. Методика визначення адсорбційної ємності сорбента щодо іонів важких металів

2.6.1. Методика дослідження сорбційної ємності сорбентів щодо важких металів рентгенофлуоресцентним методом

Для дослідження сумісної адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} у колбу об'ємом 1л вносили 3,93г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і 4,58 г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Вміст колби розчиняли у дистильованій воді і доводили до мітки. В готовому робочому розчині маса іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} була однаковою і становила 1г.

Для побудови ізотерми адсорбції готували серію розчинів з концентраціями $C_{\text{поч}} = 10 \text{ мг/дм}^3$; 50 мг/дм^3 ; $0,1 \text{ г/дм}^3$; $0,2 \text{ г/дм}^3$; $0,40 \text{ мг/дм}^3$; $0,60 \text{ г/дм}^3$; $0,80$ та 1 г/дм^3 . До кожної з проб вносили по 2 г цеоліту.

Вміст колб перемішували і герметично закривали. Досліджувані зразки термостатували за температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$ за періодичного перемішування упродовж 48 год. Розчини фільтрували через фільтрувальний папір «синя стрічка». Фільтрат аналізували на вміст іонів купруму та хрому фотометричним методом. Сорбент висушували до постійної маси і аналізували за допомогою рентгенофлуорисцентного аналізатора на вміст поглинутих йонів купруму і хрому [191,192].

Для визначення масової частки іонів купруму та хрому у відпрацьованому цеоліті застосовували енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор Expert 3L (рис. 2.1). Аналізатор дає змогу визначити елементи з порядковим номером від 12 (магній) до 92 (уран) у однорідних монолітних зразках за принципом енергодисперсного рентгенофлуорисцентного аналізу. Даним методом, на жаль, неможливо визначити вміст легких елементів у цеоліті, наприклад – калію та натрію. Перевагою методу є універсальність, оперативність та відсутність потреби у повторному калібруванні і настроюванні. Аналітичний сигнал виводиться в числовому та графічному вигляді. Таким чином можна автоматично оцінити якісний та кількісний склад досліджуваних матеріалів.



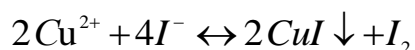
Рисунок – 2.1 Енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор
Expert 3L

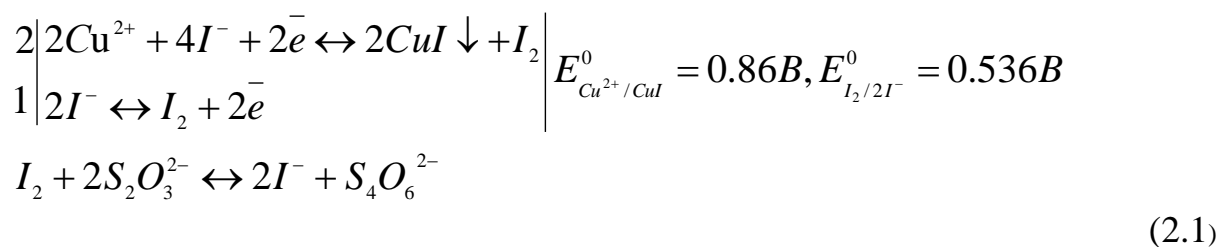
Принцип роботи рентгенофлуоресцентного аналізатора полягає у зборі та аналізі спектру, одержаного в результаті збудження атомів досліджуваного зразка рентгенівським випромінюванням. В результаті кожен атом випускає фотони зі строго визначеними енергіями, які дають змогу визначати якісний та кількісний склад об'єкту дослідження. Хімічні елементи можна ідентифікувати за значенням енергії ліній характеристичного рентгенівського випромінювання.

Кількісний аналіз проводили шляхом встановлення пропорційності між інтенсивністю характеристичного рентгенівського випромінювання елементу і його вмістом в досліджуваному об'єкті [193].

2.6.2. Методика визначення концентрації іонів Cu^{2+}

Визначення іонів купруму базується тому, що двовалентна мідь може вступати у на окисно-відновну взаємодію з калію йодидом. В результаті реакції відбувається відновлення Cu^{2+} до Cu^+ . Аніон йоду відновлюється до молекулярного йоду. В результаті реакції CuI випадає в осад. [194]





Для того, щоб під час титрування йод не затрачався на утворення купруму йодиду, в досліджуваній розчин додають калію роданід. Реакція відбувається за схемою:



Як індикатор застосовують розчин крохмалю.

Методика визначення концентрації Cu^{2+} .

В колбу з досліджуваним розчином, який містить іони Cu^{2+} додають 10 мл 20% розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 , 10 мл 20% розчину суміші $\text{KI} + \text{KCSN}$ і титрують 0.01Н розчином натрію тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до зменшення інтенсивності забарвлення. Після цього у реакційну суміш вносять 5 мл індикатора (розчин крохмалю) і продовжують титрувати до переходу синього забарвлення у світло бузкове. Колір суміші в точці еквівалентності буде обумовлений утворенням блідо-рожево осаду купруму роданіду CuSCN . Концентрацію купруму в досліджуваному розчині розраховували за об'ємом натрію тіосульфату, що пішов на титрування.

2.6.3. Методика визначення адсорбційної здатності цеоліту щодо іонів хрому

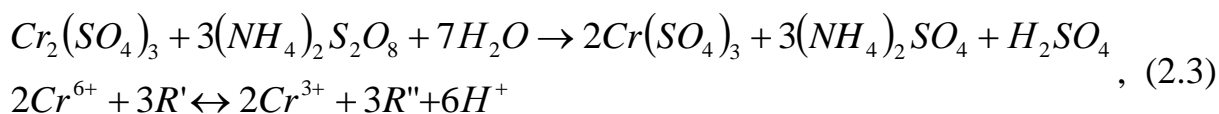
Для дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо іонів хрому в статичних умовах використовували розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ або $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, що містили $1\text{г}/\text{дм}^3$ іонів Cr^{3+} або Cr^{6+} . Концентрації Cr^{3+} та Cr^{6+} у модельних розчинах визначали фотометричним методом. Фотометричне визначення вмісту хрому у розчинах базується на вимірюванні оптичної густини забарвленого розчину у

діапазоні довжин хвиль $\lambda=540\dots550\text{nm}$. Аналітичним сигналом є забарвлена у червоно-фіолетовий колір комплексна сполука, що утворюється в кислому середовищі в результаті реакції 1,5-дифенілкарбазиду з іонами Cr_2O_7 .

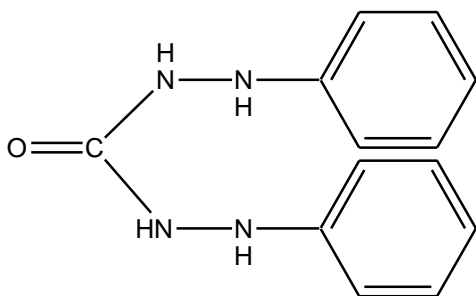
Даним методом можна визначати тільки шестивалентний хром. Тому, для визначення загального хрому у досліджуваних зразках, сполуки хрому різного ступеня окислення попередньо окислюють до Cr^{6+} дією надсірчаноокислого амонію. Після цього пробу обробляють 1,5-дифенілкарбазидом і фотометрують.

Концентрацію Cr^{3+} визначають за різницею концентрацій загального хрому і Cr^{6+} . Для визначення концентрації загального хрому у досліджуваному розчині в мірну колбу на 50 cm^3 вносять 2 cm^3 досліджуваного розчину. Для приготування розчину порівняння використовують дистильовану воду, у які вносять ті ж реактиви, що і в досліджуваній розчин: 5 cm^3 розчину $10\%\text{HNO}_3$, 5 cm^3 25% розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - надсірчаноокислого амонію. Пробу доводять дистильованою водою до мітки у мірній колбі на 100 cm^3 і кип'ятять, поки об'єм проби не зменшиться до 50 cm^3 . Пробу і розчин порівняння охолоджують і переносять у мірні колби на 100 cm^3 . Потім в кожен мірну колбу вносять $0,3\text{ ml}$ концентрованої ортофосфорної кислоти, 1 cm^3 1M сірчаної кислоти, 2 cm^3 розчину 1,5-дифенілкарбазиду $0,5\%$ мас, доводять до мітки дистильованою водою, перемішують і аналізують за допомогою фотоколориметра з червоним світлофільтром за довжини хвилі $\lambda=540\text{nm}$, або за допомогою спектрофотометра.

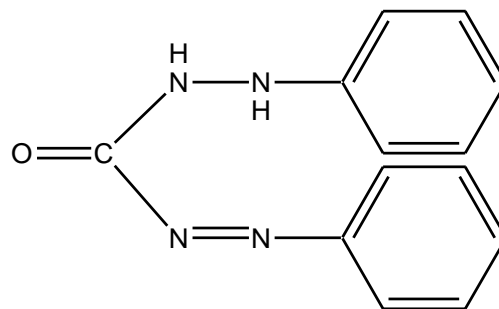
Взаємодія хрому з дифенілкарбазидом відбувається за схемою [195, 196]:



де:



R' – 1,5-дифенілкарбазид;



R'' – 1,5-дифенілкарбазон

2.6.4. Методика дослідження адсорбційної ємності сорбентів щодо сполук хрому в статичних умовах

В роботі досліджували статичну ємність сорбентів щодо шести та трьохвалентного хрому. Дослідження проводили в статичних умовах до досягнення рівноважного розподілу адсорбата у рідкій та твердій фазах. Аналогічно, як і у попередніх дослідженнях, статистику адсорбції досліджували за температури 20 °С із використанням термомтату. Для дослідження сорбційної ємності катіонів хрому Cr^{3+} використовували хрому нітрат, який попередньо висушували до постійної маси. Для приготування робочого розчину хрому(III) з концентрацією $C_{\text{Cr}^{3+}}=5$ г/дм³ наважку хрому нітрату 22,8846 г розчиняли у 1 дм³ дистильованої води. Для приготування робочого розчину хрому(VI) з концентрацією $C_{\text{Cr}^{6+}}=5$ г/дм³ наважку калію біхромату 28,2692 г розчиняли у 1 дм³ дистильованої води. Визначення адсорбційної здатності цеоліту щодо хрому в залежності від його валентності здійснювали на модельних розчинах, приготованих на основі дистильованої води та відповідної солі в діапазоні концентрацій 0,005...5 г/дм³ в конічних колбах на 250мл. Досліджувані розчини готували в мірних колбах на 200 см³ шляхом розбавлення робочого розчину до потрібної концентрації. Готовий розчин переносили у конічну колбу і додавали 2 г сорбенту. Колби герметично закривали і залишали за періодичного перемішування на 48 год за температури +20°С. Діапазон чутливості аналітичного методу становив 0,025...0,5 г/дм³, тому концентровані проби розбавляли до потрібної концентрації. Концентрацію хрому визначали фотометричним методом згідно методики, описаними у розділі 2.6.3 [197, 198].

2.6.5. Методика дослідження адсорбційної здатності сорбента щодо катіонів хрому та купруму за їх сумісної присутності

Для визначення концентрації іонів важких металів у багатокомпонентних розчинах застосовували почергове визначення концентрації кожного х металів у

суміші. Дослідження концентрації купруму здійснювали за методикою, приведеною у п. 2.6.2. Для цього з досліджуваного зразка відбирали пробу об'ємом 20 мл і аналізували йодометричним методом, приведеним вище. Присутність іонів хрому не впливає на точність визначення. Для визначення концентрації хрому у досліджуваному розчині зі зразка відбирали 2 мл проби і аналізували відповідно до п. 2.6.4. даного розділу. За результатами досліджень будували відповідні ізотерми адсорбції.

2.6.6. Методика дослідження розподілу концентрації купруму по висоті апарату колонного типу без врахування адсорбції

Для експериментального дослідження міграції розчиненого компоненту по високі адсорбційної колонки на поверхню дисперсної системи на базі кристалічного кварцу вносили кристали CuSO_4 . Для забезпечення постійної концентрація Cu^{2+} в точці відліку – $C=C_0$, у вимірювальні комірки вносили по 50 г солі. Таким чином, враховуючи розчинність CuSO_4 420.5 г/л, на поверхні колонки створювали постійну концентрація Cu^{2+} . Для визначення концентрації Cu^{2+} відбирали проби на віддалі $Z= 0, 5, 10, 15$ та 20 см. Розподіл речовини відбувається у нерухомому шарі ґрунту з пористістю $\epsilon=0,4$ а) від поверхні колонки в об'єм середовища у вниз вздовж осі Z ; б) вздовж горизонтальної площини колонки, тобто у напрямі осі X ; в) з дна колонки до поверхні, тобто у додатному напрямі осі Z . Пори середовища в початковий момент часу були заповнені дистильованою водою. Концентрацію купруму в зразках визначали згідно методики п. 2.6.2.

2.7. Методика визначення масової концентрації алюмінію

Реактиви:

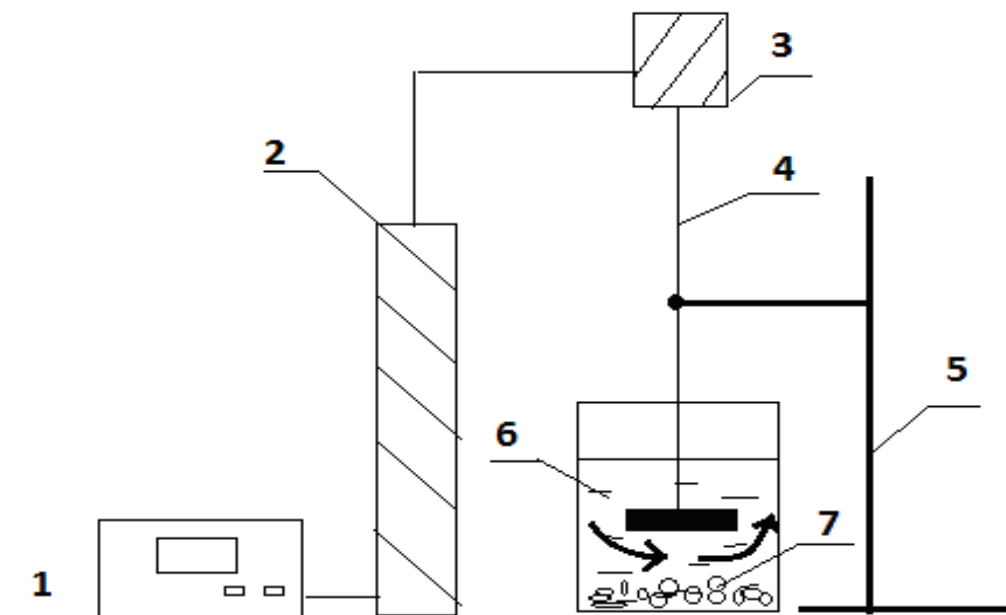
Розчин ЕДТА, 0,025М; розчин амонію ацетату, 50%-й; розчин купруму сульфату, 0,025М; ПАН, 1%-й розчин. (індикатор).

Аналізований розчин доводять до мітки дистильованою водою у мірній колбі місткістю 100мл і обережно перемішували. У конічну колбу для титрування переносили частину(10мл) розчину, додавали 20мл розчину ЕДТА, розбавляли

водою до 0,1л, доливали 5мл розчину амонію ацетату і нагрівали на водяній бані до 70°C. Через 1хв додавали 5 крапель індикатора ПАН і титрували розчином цинку сульфату до зміни забарвлення розчину від жовтого через зелене до фіолетового. Титрування повторювали до отримання не менше трьох збіжних результатів.

2.8. Методика дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо іонів важких металів в умовах механічного перемішування

Для встановлення адсорбційної ємності цеоліту щодо іонів важких металів у порцеляновий контейнер об'ємом 2дм³ поміщаємо 200 см³ розчину, приготованого в дистильованій воді, з початковою концентрацією $C = 1$ г/дм³, і додаємо однакові наважки цеоліту (—10 г). Кінетику адсорбції досліджували на лабораторній установці рис. 2.2.



1 – цифровий регулятор мішалки; 2 – привід мішалки; 3 – оптичний регулятор частоти обертів (редуктор); 4 – вал з лопатями; 5 – штатив; 6 – реактор; 7 - сорбент (цеоліт)

Рисунок – 2.2 Установка для дослідження кінетики процесу адсорбції в умовах механічного перемішування

На контроллері мішалки встановлювали задану частоту обертання $n = 3 \dots 13$ об/с. Пробу розчину для аналізу на вміст іонів хрому та купруму відбирали з реактора через кожні 5 хв. Аналіз здійснювали атомно-абсорбційним та спектрофотометричними методами за відомими методиками [199].

Вміст важких металів у цеоліті досліджували рентгено-флюоресцентним методом. Досліджуваний розчин відфільтровували, а сорбент висушували до постійної маси. Кількість поглинутих іонів купруму та хрому визначали за допомогою рентгенофлуорисцентного аналізатора Expert 31.

2.9 Методика визначення поверхневого натягу ПАР за найвищим тиском у бульбашці газу

Для вибору методики дослідження концентрації ПАР було обрано стандартні методики – двофазне титрування та фотометричне визначення. Проте дані методики не дозволяють визначати поверхневий натяг. Метод відриву кільця чи пластини, а також метод зваження крапель дають велику похибку [200]. Є більш точний метод – найбільшого тиску бульбашки. Нами було змонтовано дослідну установку, що дозволяє якісно та просто визначати поверхневий натяг досліджуваних розчинів. Установка пройшла випробування і отримала схвальні відгуки у виробничих умовах на підприємствах «Терміт» та «Віжйон», які працюють з ПАР. Акти впровадження включено у додаток 3.

Для визначення поверхневого натягу σ використовували метод найбільшого тиску бульбашки газу. Визначення поверхневого натягу цим методом проводили за допомогою установки, зображеної в додатку А.

2.10. Визначення альбуміну модифікованим методом Lowry

Визначення концентрації білка Lowry проводили за методом, описаним [201, 202]. Аналіз проводили шляхом розведення досліджуваних розчинів: до 1 мл H_2O і додавали 0,9 мл розчину А (2 г L-1 калію-натрію тартрату ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) і 100 г L-1 карбонату натрію (Na_2CO_3) в 0,5 М NaOH.). Розчини

витримували протягом 10 хв за 50 °С. Після цього зразки охолоджували до кімнатної температури, додавали 1 мл реактиву В (0,2 г L-1 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і 0,1 г L-1 пентагідрату сульфату міді ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в 0,1 М NaOH) і залишали на 10 хв. Додавали додавали 3 мл реактиву С (фенольний реагент Фоліна в H_2O (1:16 об / об)) і залишали на 10 хв.. Калібрування здійснювали робили з використанням бичачого сироваткового альбуміну (BSA; 0, 0,0625, 0,125, 0,25, 0,5 і 1 г L-1). Визначення оптичної густини здійснювали на фотоколориметрі або спектрофотометрі в діапазоні 650 нм. Схему реакції представлено у додатку А2

2.11. Методологія побудови та обробки ізотерм рівноваги

Для опису експериментальних даних застосовують рівняння ізотерм рівноваги адсорбції[203]. Параметри рівнянь та основні термодинамічні припущення цих моделей рівноваги часто дають змогу визначити механізми адсорбції та властивості поверхні сорбенту та його коефіцієнти афінності[204]. Для опису адсорбційної системи тверде тіло-рідина застосовують наступні найбільш поширені ізотерми: Ленгмюра та Фрейндліха [205, 206, 207, 208, 209].

Ізотерма Ленгмюра

Ізотерму Ленгмюра часто застосовують для опису адсорбції з рідкої фази[210, 211]:

$$a^* = a_\infty \frac{KC}{1 + KC} \quad (2.4)$$

де a^* - кількість поглинутої речовини адсорбентом мг/Г_{адс}; a_∞ - гранична адсорбція за повного насичення моношару, мг/Г_{адс}; К – константа адсорбційної рівноваги; С – концентрація адсорбтива, г/дм³.

Для знаходження константи К використовують лінеаризовану форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{a^*} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty KC} \quad (2.5)$$

Графік будують в координатах $\frac{1}{a^*} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ і визначають величини

a_∞ і K .

Ізотерма Фрейндліха

Це найбільш застосовувана та давно відома емпірична залежність для опису процесів адсорбції[212], які характеризуються не мономолекулярною адсорбцією, а наявністю більшої кількості шарів адсорбата

$$a^* = KC^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

де K , n – константи, що залежать від зовнішніх факторів.

Лінеаризовану форму рівняння Фрейндліха одержують шляхом логарифмування рівняння Фрейндліха:

$$\lg a^* = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \quad (2.7)$$

Графік будують в координатах $\lg a^* = f(\lg C)$. Константи рівняння Фрейндліха K та $1/n$ знаходять графічним методом.

Ізотерма БЕТ

Статистичну механічну основу використання ізотерм Брунауера-Еммета-Теллера для представлення діяльності та інших термодинамічних властивостей в надзвичайно концентрованих розчинах встановили Аллі і Браунштейн (J. Chem. Thermodynamics 1998, 30, 49–58) для двох солей, єдиний розчинник, суміш. Виходячи з роботи цих авторів, ми отримали рівняння для активності розчиненої речовини та розчинника в рідких сумішах, що містять один розчинник і невизначене число розчинених речовин. До модельних рівнянь додано нові терміни для вираження ефектів потрійних взаємодій іонів на параметри адсорбції солі. У даних роботах автори категорично доводять, що немає жодних

принципових обмежень, які б обмежували застосування моделі ВЕТ до розчину однокомпонентного електроліту. [213, 214]. Лінійна форма ізотерми має вигляд:

$$\frac{C/C_0}{a(1-C/C_0)} = \frac{K-1}{a_m K} C/C_0 + \frac{1}{a_m K} \quad (2.8)$$

де a – адсорбція;

a_m – максимальне значення адсорбції;

K – відношення констант рівноваги у першому та другому шарах.

C/C_0 - відношення концентрації у розчині до максимальної концентрації.

2.12. Одержання синтетичних сорбентів

Цеоліти синтезували на основі золи гідротермічним та комбінованим двоступеневим методом, що включає в себе метод «фюзингу» та гідротермічний методи [215, 216].

2.12.1. Гідротермічний метод

Зразки 1,2,3,4 отримали, змішуючи золу з 10% NaOH у пропорції 1:4, після чого суміш кристалізували за 363К та 380К. Після кристалізації реакційну суміш фільтрували, промивали дистильованою водою до значення рН=10 і висушували до постійної маси за 378К протягом 12год. Умови проведення синтезу вказані у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Умови модифікації золи виносу гідротермічним методом

№ проби	NaOH:зола	C_{NaOH} , %	$\tau_{крис\tau}$, ГОД	$T_{крис\tau}$, К
1	4:1	10	12	380
2	4:1	10	12	380
3	4:1	10	6	363
4	4:1	13	6	363

2.12.2. Двоступеневий метод одержання синтетичних цеолітів

Кристалічний NaOH і золю виносу змішували у співвідношенні 1.2:1 мас., мололи і нагрівали у платиновому тиглі за 823К протягом 1 години.

Охолоджений до 293К плав мололи, додавали дистильовану воду (1:4). Суміш кристалізували за температури 293К у термостатичній бані, обладнаній шейкером протягом 12 або 24 годин. Після цього, реакційну суміш витримували у термостаті 12 год за температурі 373К. Кристалічну фазу відфільтрували, промивали декілька раз дистильованою водою, і висушили за 378К протягом 12 годин[217].

Таблиця 2.5 – Умови для модифікації золи виносу двоступеневим методом фюзингу

№ зразка	NaOH:зола виносу	Фюзинг, К	Час кристалізації, год	Гідротермічний метод	
				Температура, К	Час, год
5	1.2/1	823	12	373	12
6	1.2/1	823	24	373	12

2.12.3 Модифікація природних цеолітів

Для збільшення сорбційної ємності природного цеоліту застосовували лужну та кислотну модифікацію. Для експерименту застосовували фракцію цеоліту з розміром частинок 2-3 мм. Кислотну модифікацію сорбенту здійснювали 20% розчином ортофосфорної кислоти (H_3PO_4) в об'ємному співвідношенні 1:2 (тверда фаза : розчин). Суспензію періодично перемішували та витримували за нормальних умов 24 год.

Лужну модифікацію сорбенту здійснювали 20% розчином натрію гідроксиду (NaOH) в об'ємному співвідношенні 1:2 (тверда фаза : розчин), Суспензію періодично перемішували та витримували за нормальних умов 24 год.

Модифікований сорбент промивали дистильованою водою в об'ємному співвідношенні 1:10 (суспензія : дистиллят) і висушували за температури 398 К.

2.13. Аналіз похибок вимірювань

У дослідженнях однокомпонентних систем, процедура оптимізації вимагає визначення функції похибок, щоб мати можливість оцінити відповідність ізотерми до експериментальних даних рівноваги адсорбції [218]. У роботі здійснювали оцінку лінеаризованих ізотерм адсорбції за наступними критеріями[219]:

- середньоквадратичне відхилення:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}; \quad (2.9)$$

- дисперсія :

$$D(x) = \sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.10)$$

- критерій Чебишева:

$$J = \max_{x_1 < x < x_2} |\mu_i(\bar{x}) - \mu_{\text{exp}}(x)| \quad (2.11)$$

- сума квадратів похибок (SSE):

$$SSE = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.12)$$

- середньоквадратична похибка (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.13)$$

- та критерій Пірсона (χ^2 -розподіл):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\bar{x}} . \quad (2.14)$$

де x_i – експериментальне значення; \bar{x} - теоретичне значення.

Висновки до розділу

1. Наведено характеристики та фізико-хімічні властивості природного цеоліту, подано структуру кристалів досліджуваних сорбентів, приведено дані щодо сорбційних та іонообмінних властивостей.

2. Представлено методики модифікації природного цеоліту Сокирницького родовища та синтезу сорбентів із золи виносу ТЕС. Наведено методики аналізу природних та синтетичних сорбентів.

3. Описано методики визначення сорбційної ємності природного цеоліту щодо наступних 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.

Матеріали другого розділу висвітлено у роботах [185, 186, 189, 191, 192, 215, 216, 217].

РОЗДІЛ 3

ТЕРМОДИНАМІКА АДСОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ПРИРОДНОМУ ЦЕОЛІТІ

3.1. Термодинаміка процесу адсорбції іонів амонію на поверхні цеоліту

Проблема термодинамічного опису процесу адсорбції з розчинів на даний час не є розв'язаною у повній мірі, незважаючи на інтенсивні дослідження у цій галузі. Існує безліч моделей опису термодинаміки процесу адсорбції з газового середовища. Більшість математичних залежностей мають емпіричний характер і стосуються виключно експериментальних даних. Єдиною можливістю для розв'язання задач адсорбції є двокомпонентні системи розчин-твердий сорбент за умови постійної температури та тиску. Приймається, що адсорбент попередньо був насичений розчинником і зміна вільної енергії Гіббса спричинюється витісненням розчинника з об'єму сорбента еквівалентною кількістю розчиненої речовини[220, 221, 222].

Експериментально встановлено вплив температури на ефективність процесу адсорбції амонію природним цеолітом у статичних ізотермічних умовах. Для визначення адсорбційної здатності цеоліту щодо іонів амонію застосовували методику її визначення, приведену в розділі 2. У скляні колби поміщали 200 мл розчину NH_4Cl , приготованого у дистильованій воді з різними початковими концентраціями ($C = 0,1-1$ г / л), і додавали однакові наважки адсорбенту. Колби герметично закривали і залишали при періодичному перемішуванні протягом двох діб при $+ 15$, $+ 20$ та $+ 25$ ° С. Сорбент відділяли від розчину, який аналізували на вміст іонів амонію фотоелектроколориметром відповідно до відомої методики[183,157].

Щоб визначити закономірності взаємодії водного розчину хлориду амонію з поверхнею оксиду алюмінію, нами обчислено зміну стандартної енергії Гібса [223., 224].

$$\Delta G_0^{298} = \Delta H_0^{298} - T \Delta S_0^{298} \frac{kJ}{mol \cdot K} \quad (3.1)$$

де ΔG_0^{298} - зміна енергії Гіббса, Дж/(моль);

ΔS_0^{298} - зміна ентропії, Дж/(моль·К);

ΔH_0^{298} - зміна ентальпії, Дж/(моль);

T – абсолютна температура, К.

Стан рівноваги термодинамічної системи обумовлено співвідношенням ентропійного та ентальпійного факторів. При значенні температури $T = dH / dS$ система буде перебувати у стані рівноваги.

Оскільки ентропія є функцією стану системи, її зміна в результаті хімічної реакції дорівнює різниці ентропій утворення продуктів реакції $\Delta S_{п.р.}$ та вихідних речовин $\Delta S_{вих.}$:

$$\Delta S_0^{298} = \sum \Delta S_0^{298}_{п.р} - \sum \Delta S_0^{298}_{вих}, \frac{kJ}{mol \cdot K} \quad (3.2)$$

Згідно закону Гесса тепловий ефект реакції може бути визначено:

$$\Delta H_0^{298} = \sum \Delta H_0^{298}_p - \sum \Delta H_0^{298}_s, \frac{kJ}{mol} \quad (3.3)$$

У стандартних умовах ($T = 298$ К) зміна енергії Гіббса також залежить від співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів.

Термодинамічні параметри, такі як зміна стандартної вільної енергії Гіббса (ΔG_0), ентальпії (ΔH_0) та ентропії (ΔS_0), були розраховані з використанням наступних рівнянь[225]:

$$K_c = \frac{a^* \rho_{адс}}{C} \quad (3.4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3.5)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.6)$$

де K_C - константа рівноваги;

a^* - рівноважна кількість адсорбату у 1 г адсорбента (цеоліту) (г / $\Gamma_{\text{адс.}}$);

$\rho_{\text{адс}}$ – густина адсорбента, кг/м³;

C – рівноважна концентрація іонів амонію в розчині (г / дм³);

T - температура розчину (К);

R - універсальна газова константа $R = 8,314$ Дж / (моль·К).

Проведено дослідження щодо адсорбції іонів амонію на природним цеолітом з однокомпонентного розчину з початковою концентрацією іонів амонію 1г/дм³ за різних температур. Адсорбційна здатність сорбента щодо іонів амонію зменшується з підвищенням температури. Ці значення за різних температур: 288, 293 і 303 К, наведено на рис. 3.1.

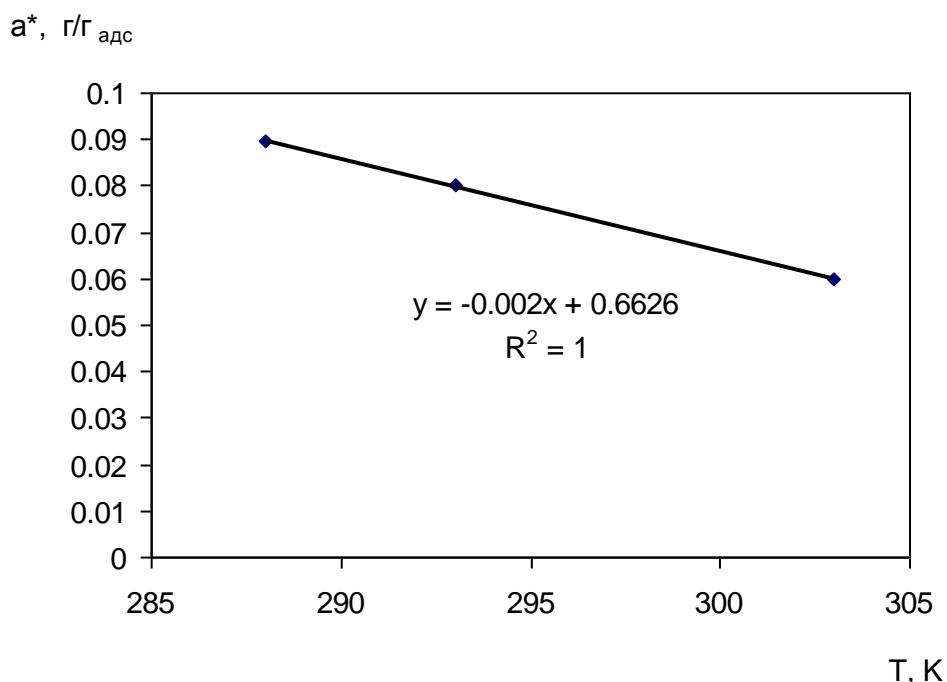


Рисунок 3.1 – Вплив температури на величину адсорбційної здатності цеоліту щодо іонів NH_4^+

Для обчислення значення термодинамічних параметрів іонообмінного процесу визначали рівноважну концентрацію іонів амонію в досліджуваному

розчині за різних температур: 15, 20 та 25 °С Константу рівноваги представляли як відношення кількості компонента в сорбенті, згідно закону діючих мас.

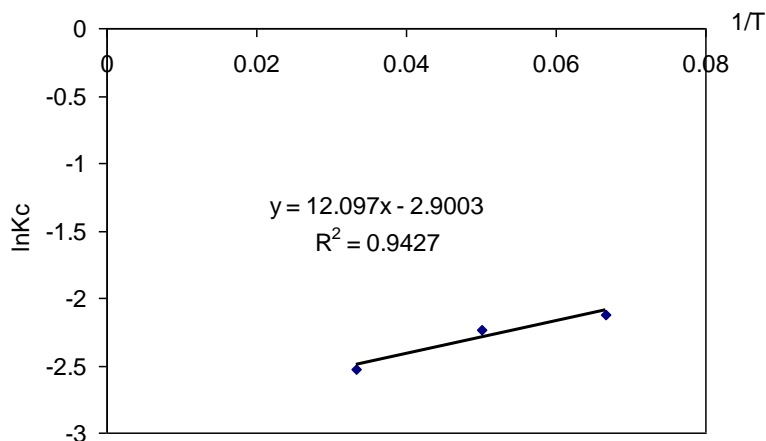


Рисунок 3.2 – Залежність константи рівноваги (K_C) від температури процесу адсорбції

ΔH_0 та ΔS_0 були розраховані графічно з залежності $\ln K_C = f(1/T)$ (рис. 3.2). $\Delta H_0/R = \text{tg}\alpha$, а $\Delta S_0/R$ відповідає значенню $\ln K_C$ за $T \rightarrow \infty$.

Розрахункові значення параметрів K_C , ΔG_0 , ΔH_0 та ΔS_0 представлені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Зміна термодинамічних параметрів процесу адсорбції з температурою

T, K	1/T	a^* , г/г.адс	K_c	$\ln K_c$	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		

Зміна стандартної вільної енергії ΔG_0 з негативними значеннями для -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 $-20 \text{ кДж/моль} < \Delta G_0 < 0 \text{ кДж/моль}$, процес адсорбції іонів амінію цеолітом проходить за механізмом фізичної адсорбції.

3.2. Термодинамічний розрахунок адсорбційної системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

Відомо, що в основі цеоліту є силіцію оксид, в кристалічній структурі якого атоми силіцію частково замінено атомами алюмінію. Таким чином, дана структура відрізняється за хімічним складом та властивостями від чистих оксидів алюмінію та силіцію. Але й дані оксиди мають здатність адсорбувати газоподібні речовини та рідини.

Для встановлення закономірностей взаємодії водного розчину амонію хлориду з поверхнею алюмінію оксиду, розрахуємо зміну стандартної енергії Гіббса [226, 227, 228].

$$\Delta G_0^{298} = \Delta H_0^{298} - T \Delta S_0^{298} \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3.7)$$

Стан рівноваги термодинамічної системи обумовлений співвідношенням ентропійного та ентальпійного факторів. За температури $T_{\text{рівн}} = dH/dS$ система буде перебувати у рівноважному стані.

Оскільки ентропія є функцією стану, її змінення внаслідок хімічної реакції дорівнює різниці ентропій утворення продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\Delta S_0^{298} = \sum \Delta S_0^{298} \text{ прод} - \sum \Delta S_0^{298} \text{ реаг}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3.8)$$

Згідно із законом Гесса розраховуємо тепловий ефект реакції:

$$\Delta H_0^{298} = \sum \Delta H_0^{298} \text{ прод} - \sum \Delta H_0^{298} \text{ реаг}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3.9)$$

За стандартних умов ($T=298 \text{ К}$) змінення енергії Гіббса залежить від співвідношення ентальпійного і ентропійного факторів.

В таблицях 3.1, 3.2 і 3.3 представлено результати розрахунків стандартної енергії Гіббса для різних варіантів процесу взаємодії сорбента з досліджуваним розчином.

На рис. 3. приведено наступні нерозчинні та розчинні комплекси: NH_4OH , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NH_4AlO_2 , $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ (комплекс $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_4$ існує тільки у воді).

На основі довідникових даних щодо ентальпій та ентропій утворення відповідних речовин обчислено зміну ентропії та тепловий ефект реакції



Розрахунок термодинамічних параметрів даного рівняння реакцій наведено в табл. 3.2. Зміна стандартної енергії Гіббса $\Delta G \ll 0$. Це означає, що реакція (3.10) може проходити за кімнатної температури. Збільшення температури реакційної суміші сприятиме збільшенню швидкості хімічної реакції.

Таблиця 3.2 – Розрахунок термодинамічних параметрів реакції (4)

Тип речовини	Сполука	ΔG , кДж/ моль	ΔH , кДж/ моль	ΔS , кДж/ мольК
реагент	NH_4Cl	-1218.96	-299.45	0.096
реагент	Al_2O_3	-1582.27	-1676	50.919
продукт реакції	H_2O	-711.74	-285.8	69.96
продукт реакції	NH_3	-100.24	10.042	0.193
продукт реакції	AlCl_3	-1767.2	-1031.02	0.314
Термодинамічні параметри реакції	-	-47,11·103	613.49	160.17

Для з'ясування механізмів адсорбції амонію сорбентом і причини зміни рН розчину побудовано фазову діаграму (рис.3.3) для реакції взаємодії амоній хлориду з Al_2O_3 в координатах $\lg(C) = f(\text{pH})$ у програмах MEDUSA (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms) та HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database). Враховуючи, що хлорид амонію в розчині є в надлишку, а Al_2O_3 – мало розчинна сполука, найбільш імовірним є одержання фазового складу розчину, представленого на рис. 3.3.

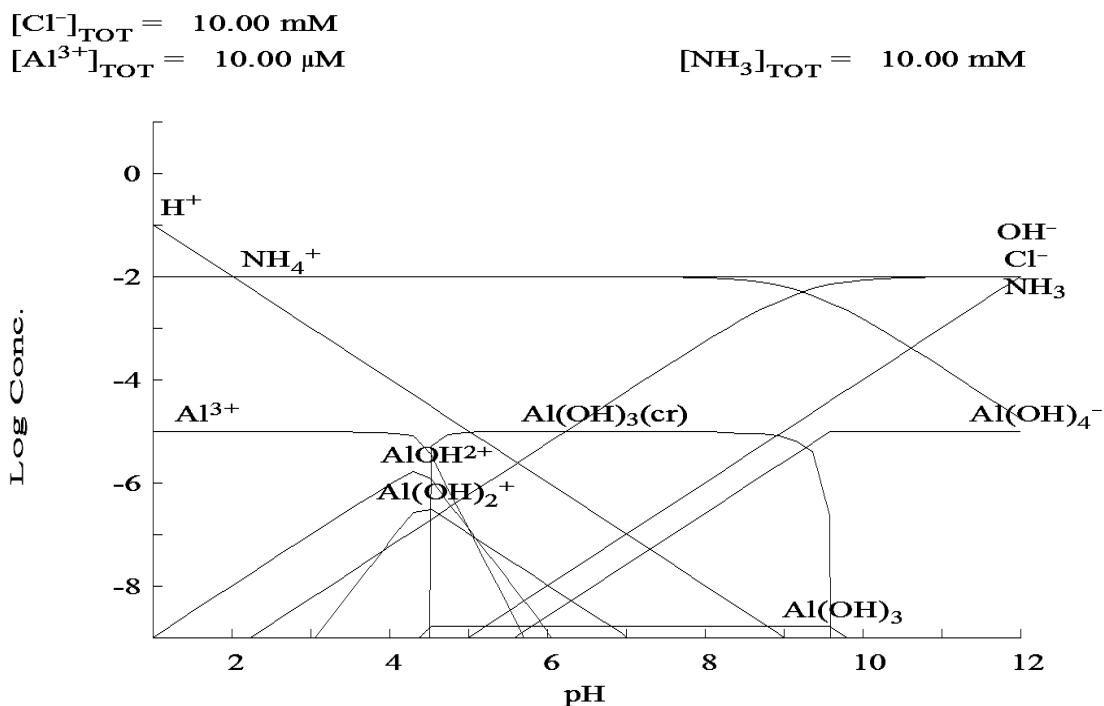


Рисунок 3.3 – Логарифмічна діаграма залежності складу двокомпонентної системи від рН

Згідно рис. 3.3 у розчині у великій кількості присутній $Al(OH)_3$. Можемо припустити можливість взаємодії мікрокількостей Al_2O_3 і води (враховуючи нерозчинність Al_2O_3) за схемою:



Термодинамічний розрахунок даної системи приведено в табл. 3.3, який показує, що реакція Al_2O_3 з водою не відбувається, тобто має місце зворотна реакція.

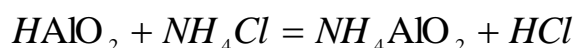
Таблиця 3.3 – Розрахунок термодинамічних параметрів реакції (3.11)

Тип речовини	Сполука	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ кДж/мольК
продукт реакції	$Al(OH)_3$	-2314.00	-1275.7	70.1
реагент	Al_2O_3	-1582.27	-1275.7	50.919
реагент	H_2O	-711.74	-285.8	69.96
Термодинамічні параметри реакції	-	35520.202	-418.3	-120.599

Отже, утворення алюмінію гідроксиду відбувається тільки внаслідок гідролізу продуктів реакції (3.10).

Таким чином, аналізуючи дані рис. 3.3 та табл. 3.2 – 3.4, жодних нерозчинних комплексів алюмінію та амонію не утворюється і процес поглинання амонію Al_2O_3 має виключно фізичну природу.

Можемо припустимо імовірність утворення водорозчинних алюмінатів NH_4AlO_2 за схемою:



Аналогічно реакції (3.11) дана реакція (3.12) протікає в зворотному напрямку і лише за температури $T < T_{рівн}$ ($T_{рівн} = \Delta H / \Delta S = 3,5^\circ K$), а це з фізичних та технічних причин реалізувати неможливо.

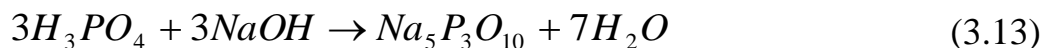
Таблиця 3.4 – Розрахунок термодинамічних параметрів реакції (3.12)

Тип речовини	Сполука	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/мольК
продукт реакції	$HAIO_2$	-2496.34	-934.87	-0.046
реагент	Al_2O_3	-1582.27	-1676	50.92
реагент	H_2O	-711.74	-285.8	69.96
Термодинамічні параметри реакції	-	77487.94	-271.216	-260.94

Отже, представлені на рис. 3.3 водорозчинні та нерозчинні комплекси утворюються в результаті гідролізу продуктів реакції (3.10)

3.3. Термодинамічний розрахунок адсорбції ортофосфорної кислоти на поверхні цеоліту

Адсорбція фосфатів на поверхні цеоліту може супроводжуватися іонним обміном протона водню на обмінні катіони цеоліту, наприклад натрій. Тому в порах цеоліту імовірним може бути наступний процес:



Щоб підтвердити утворення поліфосфатів в обсязі сорбенту, ми розрахували зміну стандартної енергії Гіббса у відповідності до (3.7).

Станом рівноваги термодинамічної системи є функція ентропії та ентальпійних факторів. При температурі $T = dH / dS$ система буде перебувати в рівновазі [222]. Зміни ентропії розраховували за рівнянням (3.8). Тепловий ефект – за рівнянням (3.9): Розрахунок термодинамічних параметрів процесу утворення в процесі адсорбції натрію трифосфату наведено у табл. 3.5.

Зміна стандартної енергії Гіббса $\Delta G < 0$. Це означає, що реакція (3.13) може мати місце за кімнатної температури. Збільшення температури реакційної суміші збільшить швидкість хімічної реакції. Можна припустити можливе утворення поліфосфатів в порах цеолітів.

Таблиця 3.5 – Результати розрахунку термодинамічних параметрів полімолекулярної адсорбції фосфатів

Тип речовини	Сполука	Стехиометричний коефіцієнт	ΔH°_{298} , кДж / моль	ΔS°_{298} , кДж / моль К	ΔG , кДж / моль $t=298$ °К	Рівноважна температура, К $t_{eq}=dH/dS$
Продукт реакції	$Na_5P_3O_{10}$	1	-4409	0.381	-	-
Продукт реакції	H_2O	7	-285.8	0.07	-	-
Продукт реакції	$NaOH$	3	-496	0.048	-	-
Продукт реакції	H_3PO_4	3	-1279	0.11	-	-
Термодинамічні параметри	-	-	-1084.6	0.397	-1202.91	-2731.98

Висновок до розділу

1. Обґрунтовано термодинамічні засади адсорбції іонів амонію на цеоліті. Розраховано термодинамічні параметри адсорбційних систем.

2. Встановлено, що адсорбція хлориду амонію на природному цеоліті є екзотермічним і спонтанним процесом. Розраховано термодинамічні параметри, включаючи зміни ентальпії (ΔH_0), ентропії (ΔS_0) та стандартної вільної енергії Гіббса (ΔG_0), які підтверджують фізичний процес адсорбції.

3. Враховуючи результати термодинамічних розрахунків, було підтверджено, що поглинання ортофосфорної кислоти відбувається за механізмом полімолекулярної адсорбції.

Результати опубліковано у [230, 231, 232, 233].

РОЗДІЛ 4

СТАТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СОРБЦІЇ В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

4.1. Загальні положення статистики адсорбції

Сорбційні процеси за участю твердих сорбентів (адсорбція, хемосорбція, іонний обмін, хроматографія) належать у більшості випадків до масообмінних процесів за участі твердої фази. Як і у випадку інших масообмінних процесів, основою для дослідження сорбційних процесів є закономірності, що базуються на трьох законах:

- термодинамічної рівноваги;
- збереження;
- перенесення.

У даному розділі представлено матеріали теоретичних та експериментальних досліджень щодо рівноваги у системі тверде тіло-адсорбент-рідинне (газове) середовище з компонентом (компонентами), що підлягають сорбції. Згідно законів термодинамічної рівноваги остання визначається рівністю хімічних потенціалів [229, 230]:

$$\mu_A^C = \mu_A^T, \quad (4.1)$$

де μ_A^C - хімічний потенціал компоненту А у рідинному середовищі;

μ_A^T - хімічний потенціал компоненту А у твердому сорбенті.

Хімічні потенціали визначаються згідно залежностей:

$$\mu_A^C = \mu_A^{C_0} + RT \ln C_A^P \quad (4.2)$$

$$\mu_A^T = \mu_A^{T_0} + RT \ln C_A^T.$$

На практиці використовують не хімічні потенціали, а концентрації C_A^T та C_A^P і рівноважний стан описується залежністю:

$$C_A^T = f(C_A^P), \quad (4.3)$$

де C_A^P - концентрація компоненту А у рідкому середовищі, [кг/м³];

C_A^T - концентрація компоненту А у твердому сорбенті, [кг/м³адс.].

$$\mu_A^{C_0} + RT \ln C_A^P = \mu_A^{T_0} + RT \ln C_A^T \quad (4.4)$$

З рівняння (4.4) визначено відношення концентрацій у твердій та рідкій фазах:

$$\ln \frac{C_A^T}{C_A^P} = \frac{\mu_A^{C_0} - \mu_A^{T_0}}{RT} \quad (4.5)$$

$$C_A^T = e^{\left(\frac{\mu_A^{C_0} - \mu_A^{T_0}}{RT}\right)} C_A^P \quad (4.6)$$

Здійснюємо перехід від об'ємних концентрацій у твердій фазі $\frac{\kappa \mathcal{Z} A}{M_{адс}^3}$ до відносних масових концентрацій $\frac{\kappa \mathcal{Z} A}{\kappa \mathcal{Z}_{адс}}$

$$a^* = \frac{1}{\rho_{адс}} \left(\frac{\mu_A^{C_0} - \mu_A^{T_0}}{RT} \right) C_A^P \quad (4.7)$$

Залежність (4.3) прийме вигляд:

$$a^* = f(C_A^P) \quad (4.8)$$

Різні методи розкриття функції f у рівнянні (4.9) подано у літературному огляді. Вкажемо, що найбільш часто використовуються ізотерми Ленгмюра для мономолекулярної адсорбції та Фрейнліха для дво – та більш – шарової адсорбції.

Рівноважний стан визначає максимально можливе поглинання, яке може бути досягнуте під час адсорбції, а також характеризує відхилення системи від стану рівноваги і дозволяє визначити рушійну силу конкретного процесу, що впливає на швидкість його проведення.

У даному розділі розглянуто сорбційні процеси на природних цеолітах та алюмосилікатних матеріалах, модифікація яких дозволяє одержати речовини з задовільними сорбційними властивостями.

До алюмосилікатних сорбентів належить у першу чергу цеоліт структури кліноптилоліту, а також глауконіт, мортморилоніт, бентоніт, тощо. До структур, які після модифікації набувають властивостей сорбентів, належить зола виносу теплових електростанцій, що утворюється під час спалювання.

Дослідження закономірностей адсорбції проводили на водних розчинах неорганічних (сполуки амонію, фториди, фосфати, сполуки важких металів) та органічних сполук (органічні кислоти, ПАР, поліпептиди та білки)[231, 232] .

Розглядали одно-, дво-, та трикомпонентні адсорбційні системи тверде «тіло-рідина». Результати експериментів представлено у додатку Б1

Системи з одним компонентом: NH_4^+ , ОПК, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, фосфати у перерахунку на P_2O_5 , F^- , білок альбумін, ПАР.

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.

Одержані ізотерми описують механізм конкуруючої адсорбції в статичних умовах, який визначає пріоритет під час поглинання окремих компонентів багатокомпонентних систем.

Дослідження статички адсорбції ставить за мету встановити максимально можливу концентрацію адсорбата у твердій фазі і яку кількість адсорбента необхідно для реалізації процесу. Відповідь на поставлене питання можна одержати у випадку того, що відомо сорбційну ємність вибраного сорбента щодо даного газу, пари чи розчиненого у воді компонента у відомому діапазоні концентрацій.

Внаслідок неоднорідності складу цеоліту та синтез нових сорбентів визначають необхідність дослідити спорідненість сорбента до конкретного адсорбата[233]. Дослідниками встановлено властивості та закономірності поглинання значної кількості речовин. Проте на даний час існує безліч нез'ясованих механізмів та закономірностей поглинання на межі поділу адсорбент-адсорбат. Значні труднощі виникають підчас реалізації сорбційних процесів з адсорбатом неоднорідного складу. У багатокомпонентних системах мають місце процеси конкуруючої адсорбції, спричинені селективним поглинанням певного компонента з суміші. Вивчення даного питання дає змогу розробити не тільки технологію адсорбційного поглинання, але й концентрування цінних речовин шляхом комбінування селективного вилучення та десорбції

цільового компонента. Перспективним напрямком є розробка наукових основ розділення багатокомпонентних сумішей. Дослідження адсорбційних процесів у статичних умовах здійснюється внаслідок невисокої вартості та трудомісткості процесу, а також нівелювання похибок, що мають місце внаслідок зміни характеристик динамічного процесу.

4.2. Сорбція сполук амонію в статичних умовах на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Для визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо амонію проводили експериментальні дослідження відповідно до [234].

Одержані дослідні дані наведено на рис. 4.1 у вигляді залежності сорбційної здатності a^* від концентрації NH_4^+ у розчині за температури $(20 \pm 0,4) \text{ }^\circ\text{C}$. З характеру даної ізотерми (рис. 4.1) видно, що вона може бути інтерпретована ізотермою Ленгмюра.

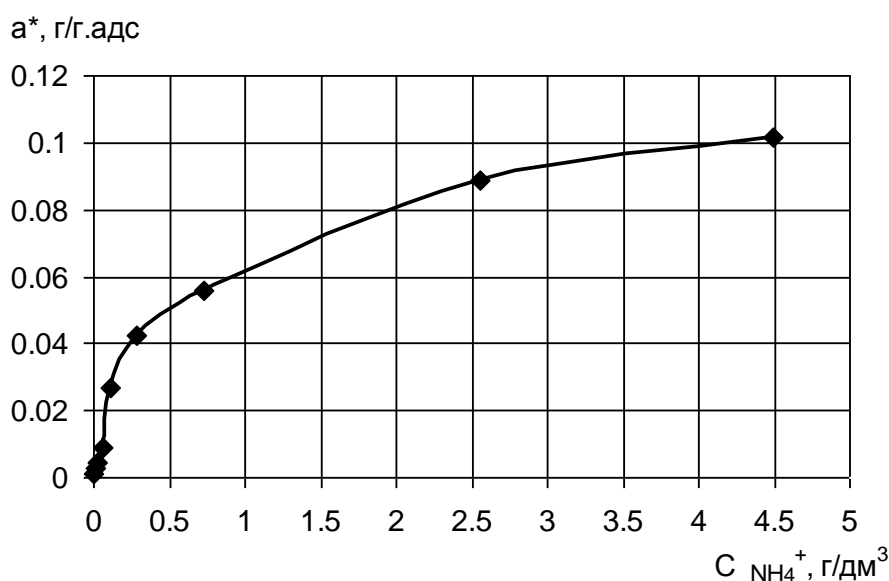


Рисунок 4.1 – Ізотерма адсорбції іонів амонію клиноптилолітом Сокирницького родовища

З цією метою рівняння ізотерми Ленгмюра (2.4) представлялось у лінеаризованому виді (2.5) $\frac{1}{a^*} = f\left(\frac{1}{C}\right)$.

Як видно з рис.4.2 експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9963, що вказує на високу вірогідність опису ізотерми рівнянням Ленгмюра.

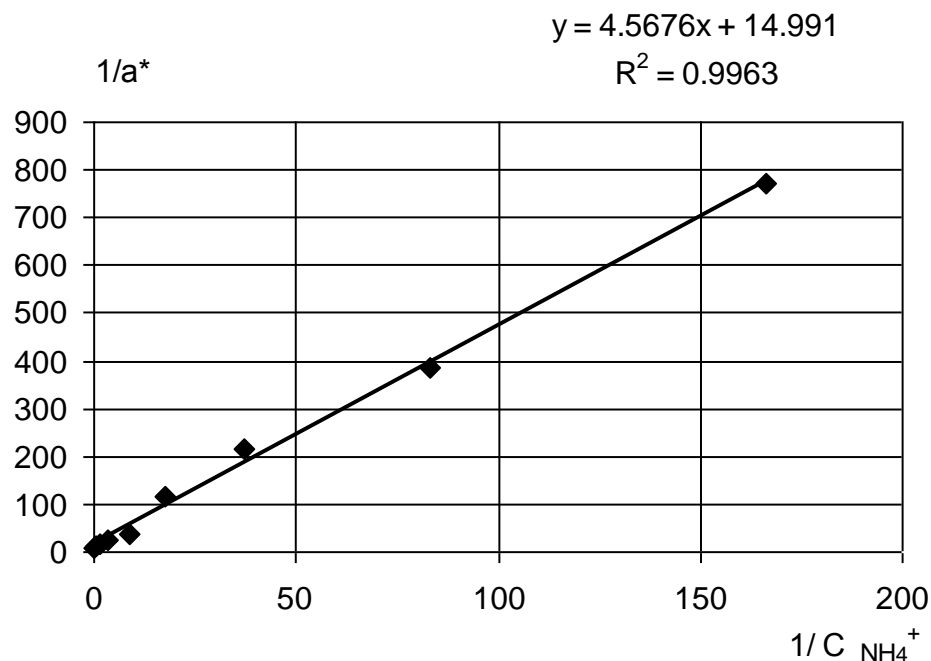


Рисунок 4.2 – Інтерпретація експериментальних даних адсорбції іонів амонію природним цеолітом ізотермі Ленгмюра

Визначені постійні з рис.4.2 дозволяють представити рівняння Ленгмюра у вигляді:

$$a^* = 0.07 * \frac{65.28C}{1 + 65.28C} \quad (4.9)$$

Іншу інтерпретацію ізотерми рівноваги представляє рівняння Фрейндліха, яке у логарифмічній системі координат набуває вигляду наведеного на рис.4.3.

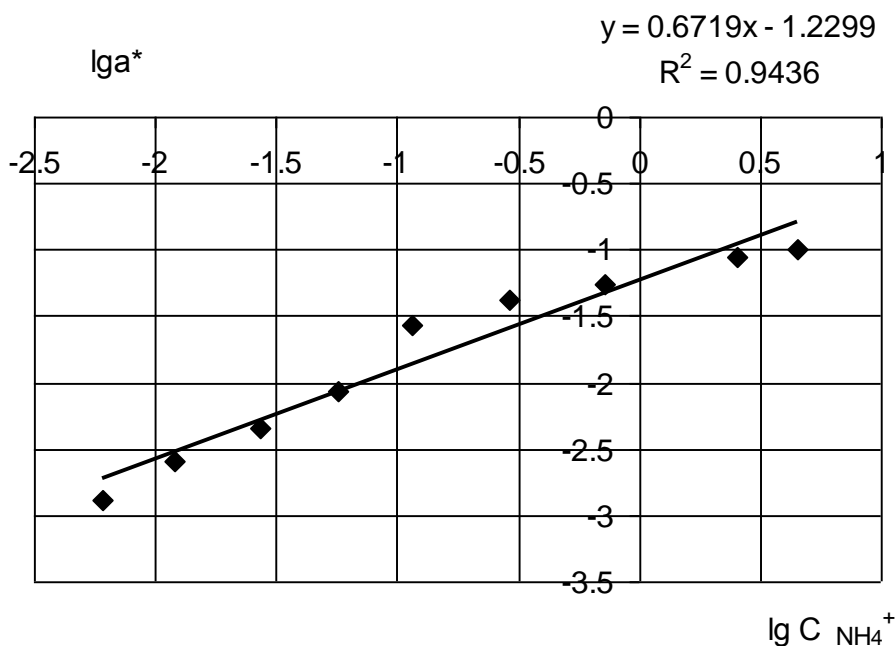


Рисунок 4.3 – Інтерпретація експериментальних даних адсорбції іонів амонію ізотермі Фрейндліха

Рівняння Фрейндліха, одержане за допомогою рис.4.3, матиме вигляд:

$$a^* = 0.29C^{1.49} \quad (4.10)$$

Порівняння коефіцієнтів детермінації для цих двох методів математичного представлення ізотерм сорбції вказує на більш доцільний опис та використання у розрахунковій практиці рівняння Ленгмюра (4.9), яке забезпечує вищий коефіцієнт детермінації. Таким чином, адсорбція амонію на цеоліті йде за механізмом мономолекулярної адсорбції. і добре описується обидвома типами ізотерм. При поглинанні іонів амонію кальцій-клинотилолітом Сокирницького родовища відбувається встановлення рівноваги при рівноважній концентрації 4,5 кг/м³. сорбційна ємність цеоліту становила 0,1 г/г адсорбенту. Як видно з рис. 4.4. при адсорбції іонів амонію на клинотилоліті в розчин виділяються обмінні катіони. Їх кількість є меншою, ніж в об'ємі цеоліту, оскільки в процесі задіяна між фазна поверхня, а внутрішньо дифузійні процеси є значно повільнішими. Крім того, в об'ємі цеоліту є певні частка тупикових пор, які не будуть приймати участі в процесі адсорбції. Очевидно, що кількість обмінних катіонів у розчині буде прямувати до кількості іонів амонію, що поглинулися за рахунок іонного

обміну. Якісним аналізом було встановлено наявність в розчині після адсорбції, крім іонів натрію, калію, кальцію та магнію, іонів заліза та алюмінію.

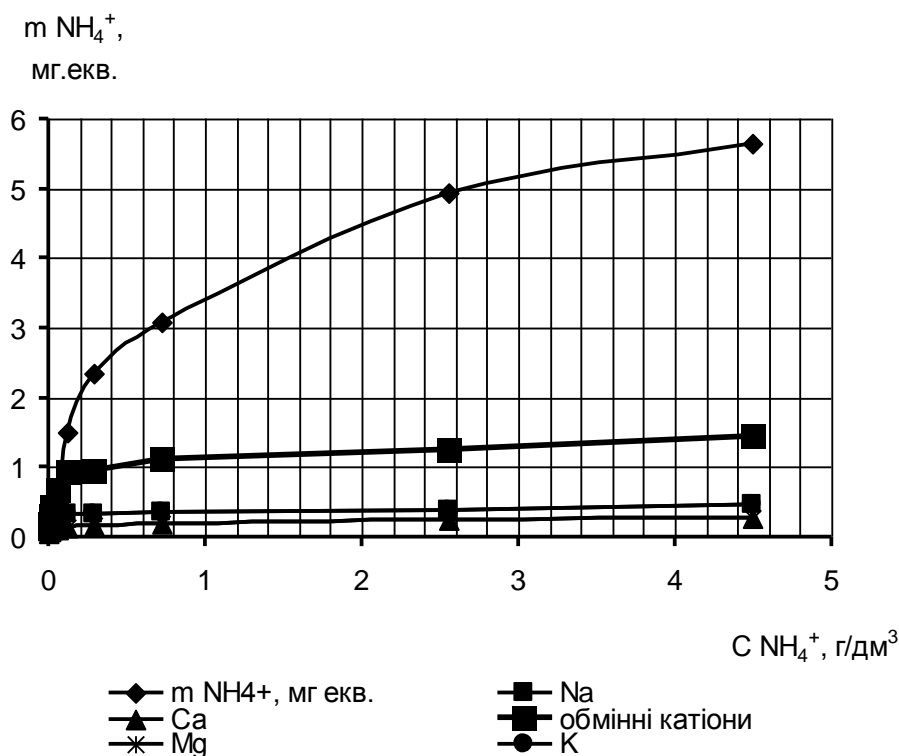
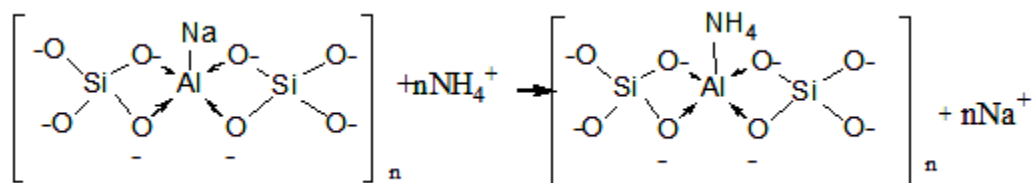


Рисунок 4.4 – Матеріальний баланс поглинутих іонів амонію та вивільнених обмінних катіонів цеоліту Сокирницького родовища

На рис 4.4. представлені результати щодо поглинання іонів амонію та вивільнення іонів Ca^{2+} та Na^+ , які підтверджують наявність іонного обміну. З графіка 4.4. видно, що поглинання іонів амонію природним кліноптилолітом відбувається за двома механізмами:

- іонний обмін іонів амонію NH_4^+ на обмінні катіони цеоліту - Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ та ін. Як видно з графіку, представленому на рис. 4.4 в області низьких концентрацій ($0 \dots 0.5 \text{ г/дм}^3$) кількість поглинутого амонію еквівалентна сумі іонів натрію та кальцію, що вивільняються з цеолітового каркасу під час адсорбції амонію. Враховуючи, що в кліноптилоліті міститься калій, магній та залізо, можна очікувати проходження реакцій іонного обміну за участю цих катіонів.

Механізм іонного обміну амонію на цеоліті можна описати наступним рівнянням:



(4.11)

фізичну адсорбцію іонів NH_4^+ можна описати наступними механізмами:

- іон амонію є донором вільної електронної пари для кислотних центрів Льюїса ($-\text{Si}-\bar{\text{O}}-\text{Al}-$), [235]
- адсорбція, що супроводжується витісненням з цеолітового каркасу молекул води, які є теж донорами електронної пари, та їх заміну на іон амонію.

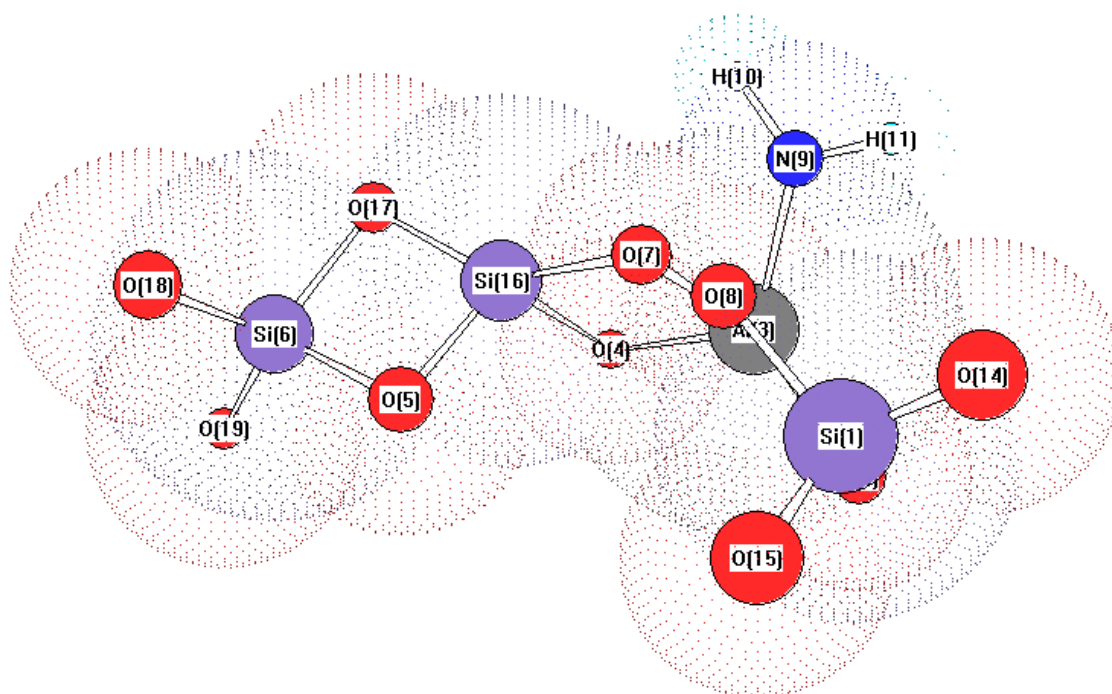
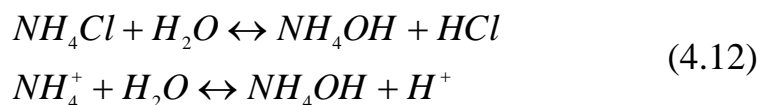


Рисунок 4.5 – Просторова будова фрагменту цеолітового каркасу після адсорбції іонів амонію

На адсорбцію катіонів суттєвий вплив має співвідношення відсотку кремнію до алюмінію. Саме завдяки вмісту алюмінію в цеоліті містяться обмінні іони, завдяки яким проявляються іонообмінні властивості сорбенту. Взаємодію цеоліту з водним розчином NH_4Cl можна представити наступною схемою: оскільки в розчині містяться протони, в першу чергу відбувається іонообмінна

взаємодія обмінних катіонів цеоліту з іонами H^+ , що утворилися внаслідок гідролізу амонію хлориду.



Згідно схеми зменшується рН досліджуваного розчину. Відповідно до тверджень авторів [236] у порожнинах цеоліту утворюються місткові кислотні групи О-Н. Такі функціональні групи також компенсують заряд цеолітового каркасу і є кислотними центрами Льюїса – сильними акцепторами електронів.

Іон H^+ , що утворюється у розчині під час гідролізу амоній хлориду, адсорбується на кислотних центрах Льюїса ($-Si-\bar{O}-Al-$), що призводить до розриву зв'язків між киснем та алюмінієм. В літературних джерелах є дані про те, що в кислому середовищі відбувається деалюмування цеоліту [237, 238, 239]. В результаті відбувається деструкція поверхні цеоліту та виділення іону Al^{3+} в розчин. При цьому в розчині утворюються комплекси та сполуки різної розчинності, що наведені у розділі 3.

4.3. Механізми адсорбції сполук амонію в статичних умовах на синтетичних мінеральних сорбентах, які складають основу цеоліту

Крім іонного обміну у цеоліті має місце фізична адсорбція, яка проходить на місцях зламу кристалічної решітки. Для встановлення обсягів поглинутого амонію за рахунок фізичної адсорбції нами були проведені дослідження із застосуванням як адсорбента алюміній оксиду та пористого кремній оксиду – силікагелю. На адсорбцію катіонів у природних цеолітах суттєвий вплив має співвідношення відсотку кремнію до алюмінію. Саме завдяки вмісту алюмінію в цеоліті містяться обмінні іони, завдяки яким проявляються іонообмінні властивості сорбенту. Крім іонного обміну має місце фізична адсорбція, яка проходить на місцях зламу кристалічної решітки. Для з'ясування природи адсорбційних сил, які втримують амоній в цеолітовому каркасі та, виходячи з того, що сорбційна ємність цеоліту залежить від вмісту в ньому алюмінію, було

поставлено експеримент для дослідження сорбційної ємності Al_2O_3 в статичних умовах. Оскільки в цеоліті міститься значна кількість SiO_2 , актуальним є проведення дослідження сорбційної ємності силікагелю.

В літературі згадується, що адсорбційні властивості алюміній оксиду щодо аніонів залежать від його структури [240].

Для дослідження адсорбції амонію на алюмосилікатах необхідно з'ясувати механізми зв'язування адсорбату, власне, самим оксидом алюмінію, що є активним елементом цеолітів, та кремній оксидом. Для досліджень було вибрано амоній хлорид.

Встановлення обсягів поглинутого амонію за рахунок фізичної адсорбції було визначено дослідженням із застосуванням як адсорбента алюмінію оксиду та пористого кремній оксиду – силікагелю. Результати експерименту представлено на рис. 4.6 та рис. 4.7.

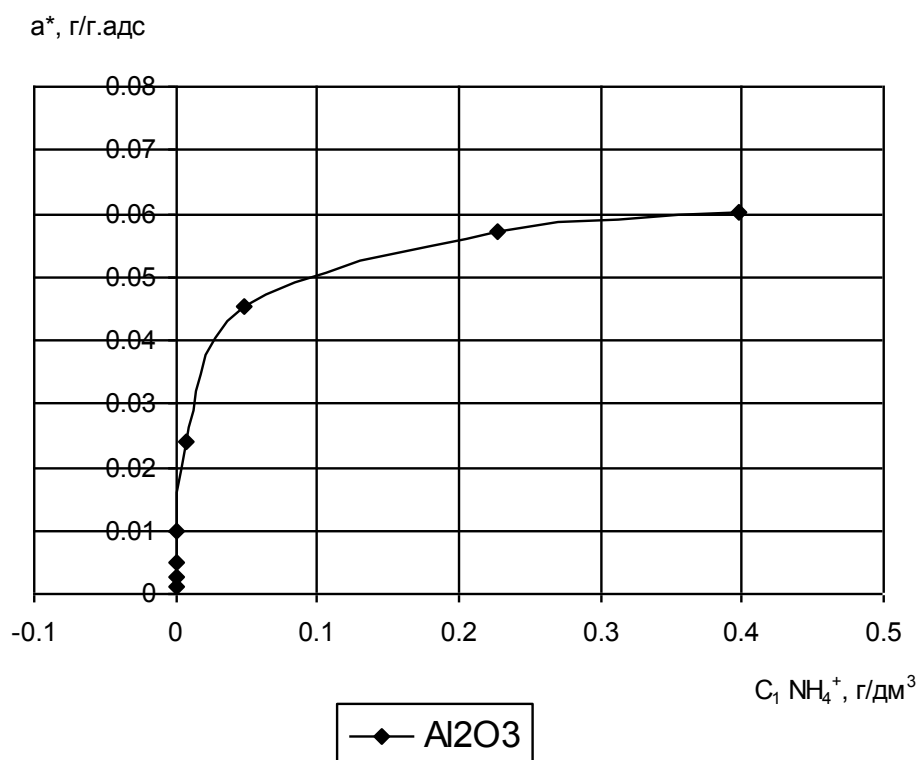


Рисунок 4.6 – Ізотерма адсорбції іонів амонію на Al_2O_3

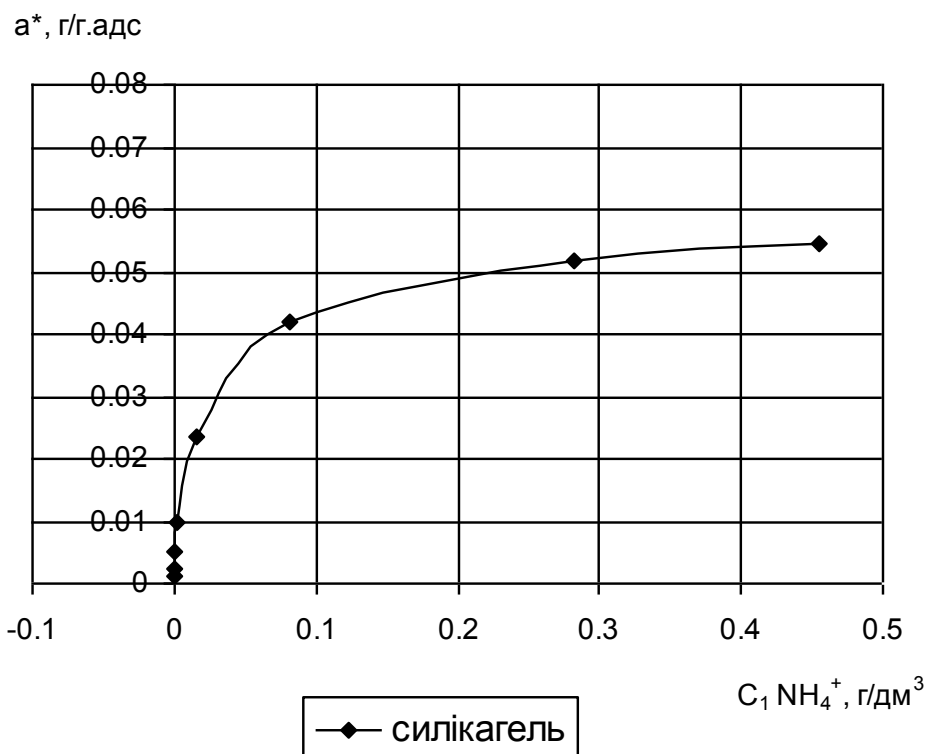


Рисунок 4.7 – Ізотерма адсорбції іонів амонію на силікагелі

Порівняння адсорбційної активності цеоліту та матеріалів, які складають його основу представлено на рис.4.8 і 4.9.

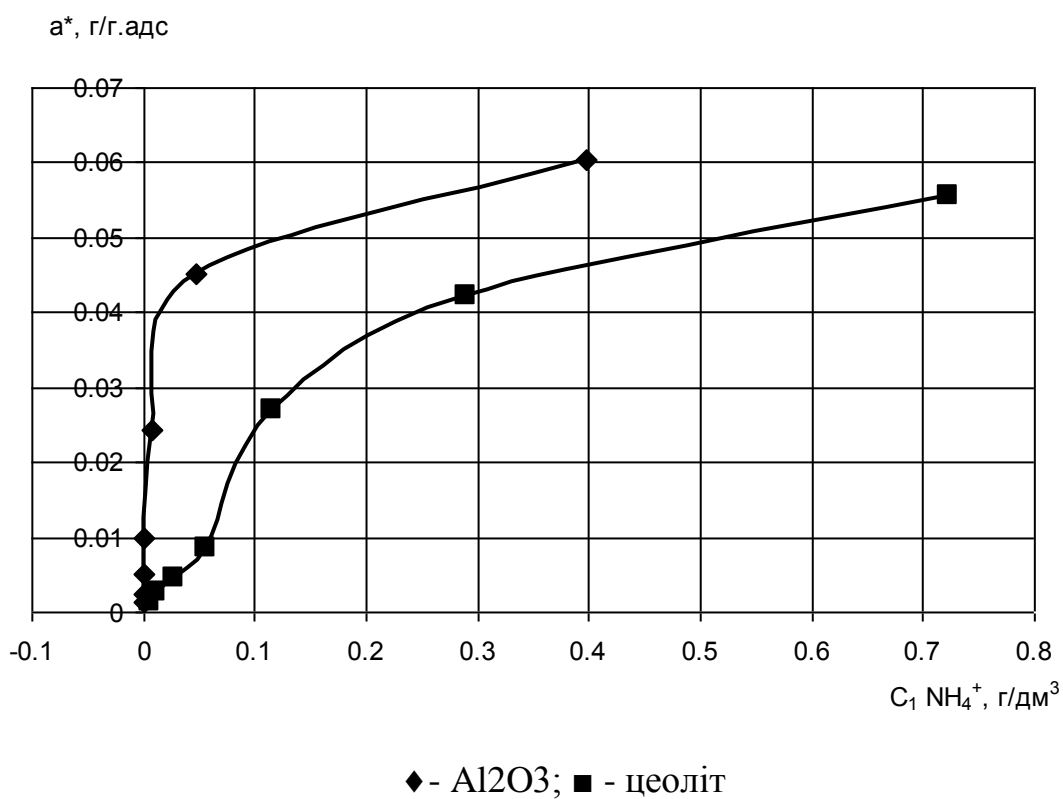


Рисунок 4.8 – Ізотерми адсорбції іонів амонію на Al₂O₃ та цеоліті

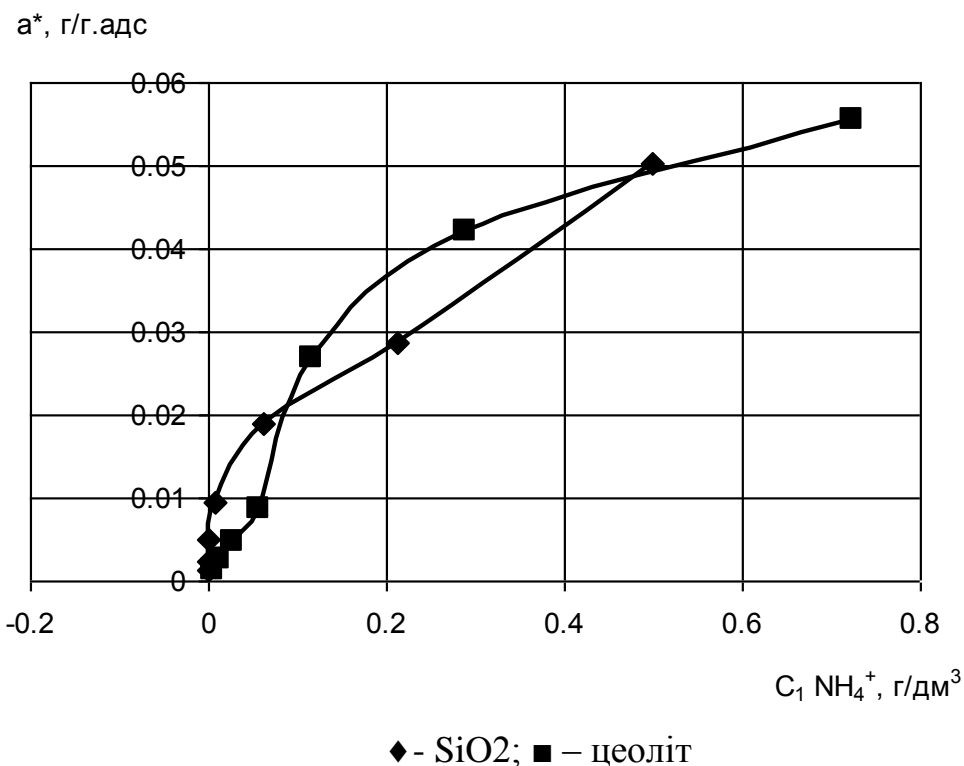


Рисунок 4.9 – Ізотерми адсорбції іонів амонію на силікагелі та цеоліті

Порівнюючи рис 4.6, 4.7, 4.8 та 4.9 можна свідчити про те, що сорбційна ємність алюміній оксиду та силікагелю дещо вища за сорбційну ємність клиноптилоліту. Це пов'язане з тим, що питома поверхня цеоліту становить 59 м²/г, алюміній оксиду 340 м²/г, а силікагелю 420 м²/г. Це пояснюється складною пористою структурою сорбента та значним дифузійним опором цеоліту ($D \sim 1 \cdot 10^{-11}$ м²/с). В той час, сорбційна поверхня алюміній оксиду через незначні розміри кристалів розташовується у безпосередньому контакті з розчином амоній хлориду. Очевидно, лімітуючою стадією адсорбції є дифузія розчину до активних центрів цеоліту. Припускається також поглинання деякої кількості іонів амонію за механізмом хемосорбції, оскільки під час адсорбції амонію відбувалася наступна тенденція зміни рН досліджуваного розчину в залежності від концентрації вихідного розчину амоній хлориду (рис. 4.10):

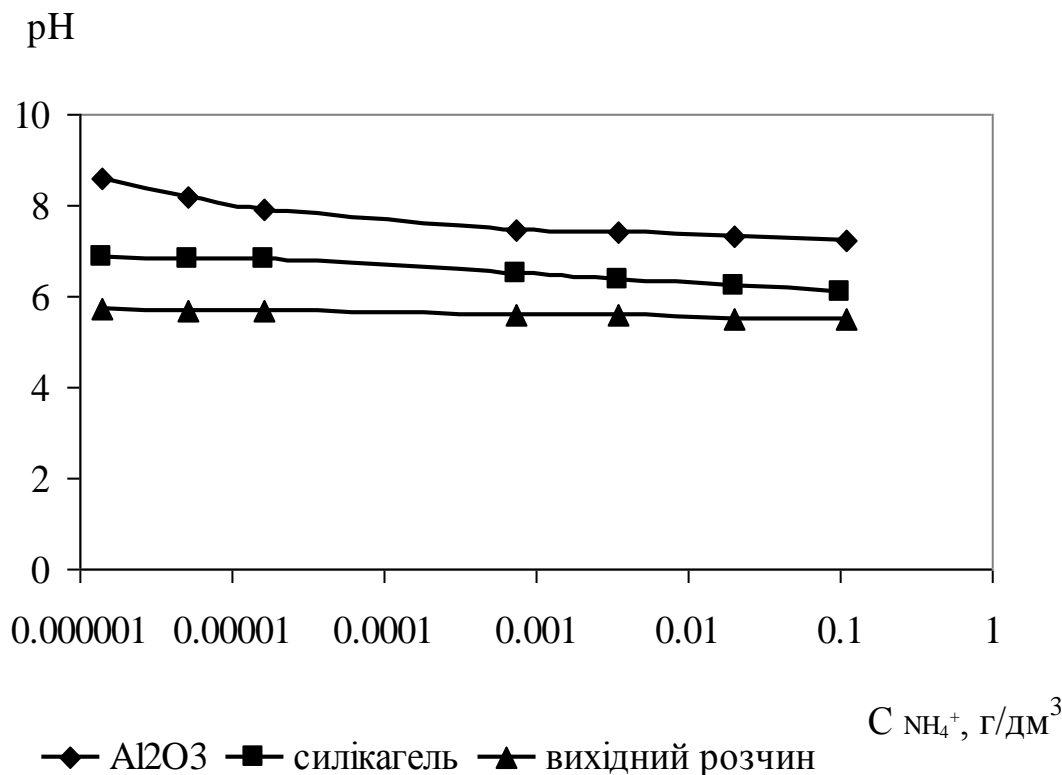
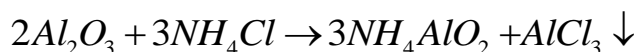


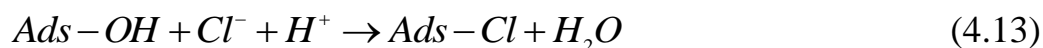
Рисунок 4.10 – Зміна рН досліджуваного розчину при адсорбції іонів амонію на Al₂O₃ та силікагелі

Встановлено, що при адсорбції іонів амонію на алюміній оксиді відбувається зміна водневого показника досліджуваного розчину, що пояснюється амфотерними властивостями сорбенту. Взаємодія може відбуватися за реакцією:



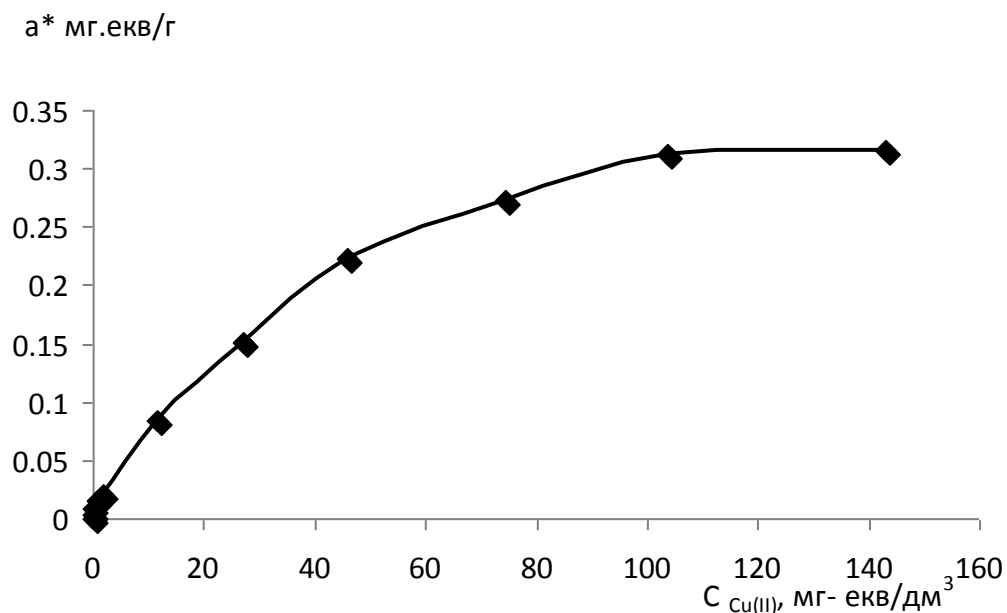
Цей механізм підтверджується наявністю дрібнодисперсних та колоїдних частинок в досліджуваному розчині та збільшенням оптичної густини досліджуваних зразків після адсорбції солей амонію. $\Delta D = 0,15 \dots 0,2$. При деструкції поверхні звільняються нові адсорбційні центри, що містяться в нижніх шарах адсорбенту.

Зміна рН також може бути обумовлена іонообмінною взаємодією між гідроксильними групами сорбента та аніоном хлору, що міститься у розчині. В результаті одержимо :

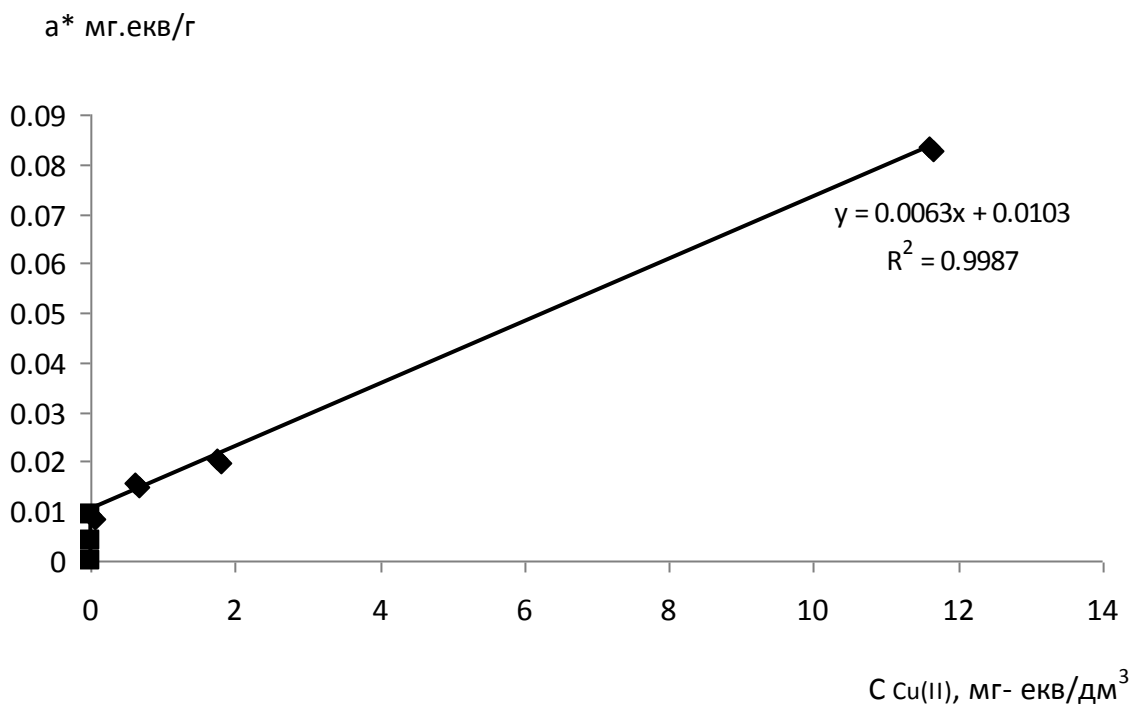


4.4. Адсорбція іонів Cu(II) із водних розчинів природним клиноптилолітом у статичних умовах

Дослідження адсорбції важких металів передбачає встановлення закономірностей перебігу процесу в залежності від природи адсорбтива [241, 242]. Оскільки зв'язування металу з поверхнею сорбента буде відбуватися у стехіометричному співвідношенні, то для оцінки сорбційної ємності досліджували сорбційну ємність цеоліту як відношення поглинутого адсорбата у міліграм-еквівалентах до одного грама сорбента. Експериментальні дані адсорбції іонів купруму на цеоліті $a^*=f(C)$ представлена на рис. 4.11. Результати вказують на те, що даний сорбент має високу спорідненість до іонів купруму в області низьких концентрацій. До рівноважної концентрації у розчині 0,61 мг-екв/дм³ цеоліт із модельного розчину адсорбує практично всі іони купруму. Такий перебіг процесу характерний для хемосорбції. В результаті взаємодії обмінних іонів цеоліту може утворюватися нерозчинна комплексна сполука складу $Me_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, де Me – катіон лужного металу - Na^+ , K^+ .



а) дані до досягнення стану насичення в системі адсорбент-адсорбат;



б) дані в області низьких концентрацій, де підтверджується лінійний характер ізотерми

Рисунок 4.11 – Ізотерми адсорбції Cu^{2+} на природному цеоліті

З графіка 4.11а видно, що процес адсорбції в діапазоні концентрацій 0,61–100 мг-екв/дм³ проходить у перехідній області. На даному етапі відбувається іонообмінна взаємодія цеоліту з іонами Cu^{2+} , що є у рідкій фазі, з обмінними катіонами цеоліту. З рис. 4.11.а бачимо, що за рівноважної концентрації Cu^{2+} 25 мг-екв/дм³ у досліджуваному розчині цеолітом було заадсорбовано 0,147 мг-екв Cu^{2+} . Аналітичним дослідженням розчину після адсорбції встановлено, що у розчин вивільнилося: Na^+ 0,084 мг-екв, а K^+ = 0,0138 мг-екв (аналіз виконано за допомогою іономіра ИМ-160). Іонів кальцію та магнію у розчині не виявлено, що вказує на утворення нерозчинних сполук, імовірно сульфатів. У перерахунку на оксидну форму, маса Na_2O становить 0,006537мг, K_2O - 0,001626 мг, відповідно. Враховуючи те, що кількості вивільнених обмінних катіонів та поглинутих іонів міді не є еквівалентними і в цеоліті ще залишився резерв обмінних катіонів, можна припустити, що процес іонного обміну пройшов не до кінця. В розчині перебувають комплексні сполуки купруму з частиною катіонів калію та натрію, а

решта обмінних катіонів, що перейшли у розчин, перебуває у стані рівноваги з іонами купруму.

Досліджуваний розчин CuSO_4 має кислу реакцію, тому що дана сполука утворена слабкою основою та сильною кислотою. Але після адсорбції рН аналізованого розчину збільшується на 0,31 одиницю порівняно з початковим розчином у зв'язку з тим, що іони водню також вступають в реакцію іонного обміну. Збільшенню рН буде сприяти і взаємодія сульфат іону з обмінними катіонами Cu^{2+} та Mg^{2+} .

Сорбція в пористому середовищі сорбенту залежить від характеру порожнин, їх форми та площі поперечного перерізу. Незважаючи на те, що теоретично клиноптилоліт має однорідну структуру, розвинену поверхню та високу пористість, проте в сорбенті можуть міститися домішки (їх кількість може сягати 30%), кристалічна структура може мати дефекти, а пори можуть бути розміщеними хаотично. Всі ці фактори негативно впливають на процес іонного обміну та є причиною зменшення сорбційної ємності цеоліту [243, 244]. Структурні особливості цеоліту визначають також характер ізотерм адсорбції. Крутизна ізотерм залежить від частки макропор, мікропор та мезопор у структурі сорбентів. Ізотерма, котра має стрімкий характер, властива для сорбентів з мезопористою та ультрамікропористою структурою. Пологі ізотерми характерні для процесів, що відбуваються за участі перехідно–пористих або макропористих сорбентів [245].

Таким чином, за характером кривизни ізотерма адсорбції купруму цеолітом Сокирницького родовища (рис. 4.11) відноситься до ізотерм I типу, згідно класифікації ізотерм адсорбції за Брунауером [123]. Це підтверджується також іншими літературними джерелами, присвяченими проблемам іонного обміну на природних пористих сорбентах та синтетичних іонообмінних смолах.

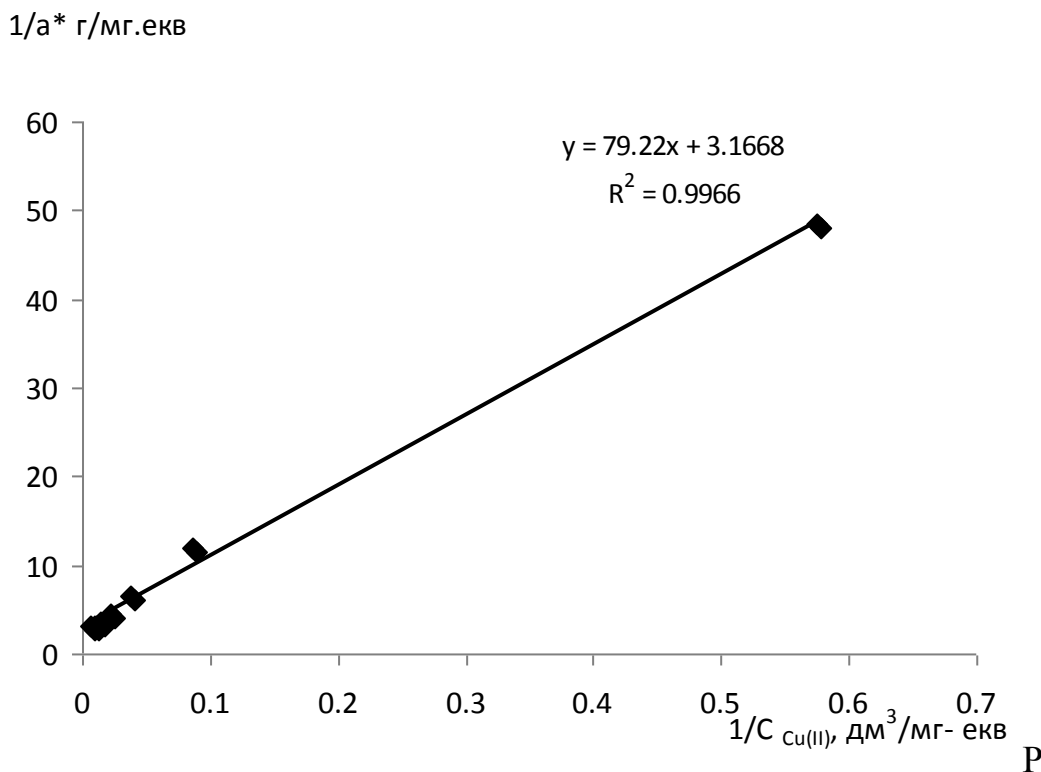


рис. 4.12 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Ленгмюра для Cu^{2+} на природному цеоліті

З рис. 4.12 визначаємо максимальне значення $a_{\infty}=0,315$ мг-екв/Г_{адс}. Як видно з рис. 4.12, одержана залежність має лінійний характер, кут нахилу якої дозволяє визначити константу рівняння Ленгмюра K . Із рис. 4.12. знаходимо $\text{tg}\beta=79.22$, звідси, константа $K=0,04$. Значення величини адсорбції, розраховане за формулою Ленгмюра, становить $a_{\infty}=0,315$ мг-екв/Г_{адс}.

Для досліджуваної адсорбційної системи « Cu^{2+} – цеоліт» загальне рівняння ізотерми Ленгмюра матиме вигляд:

$$a^* = 0.315 * \frac{0.04C}{1 + 0.04C} \quad (4.14)$$

Лінеаризація даних рівноваги адсорбції згідно ізотерми Фрейндліха представлена на рис. 4.13. Як видно з графіка, експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9965, що вказує адекватність теоретичної моделі.

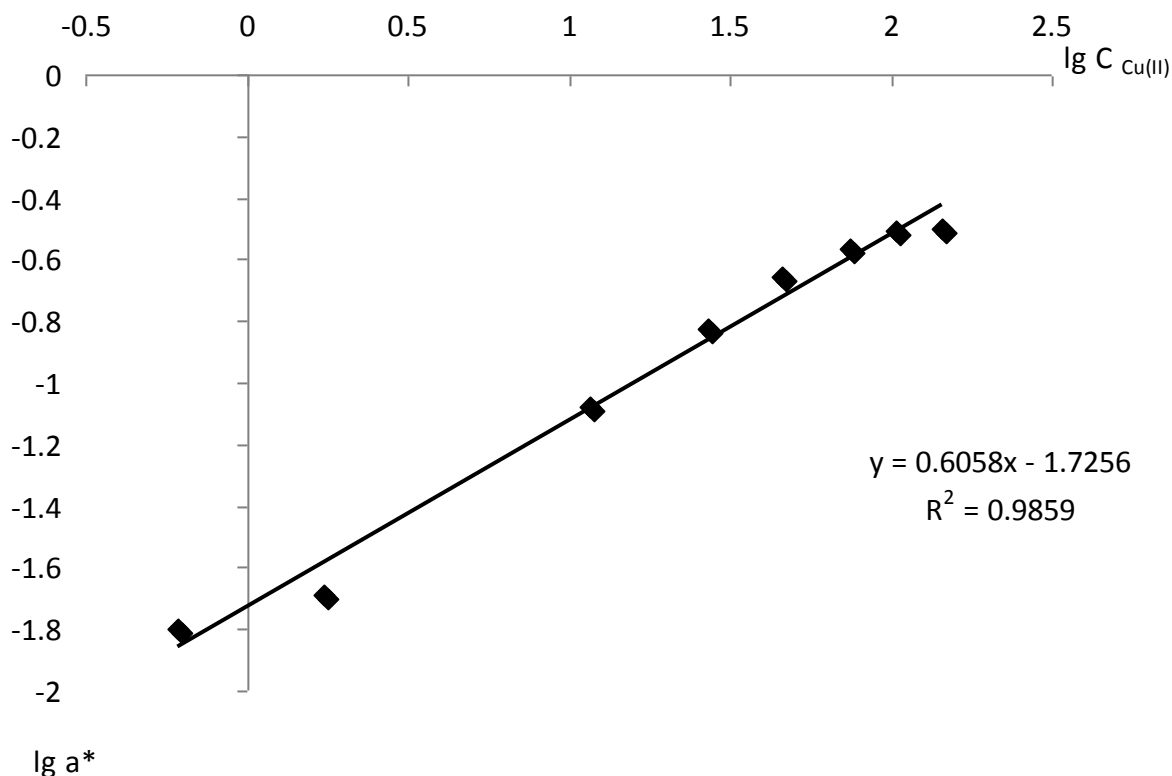


Рисунок 4.13 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Фрейндліха для Cu^{2+} на природному цеоліті

Рівняння рівноваги матиме вигляд:

$$a^* = 0.01881 \cdot C^{0.6058} \quad (4.15)$$

У зернах цеоліту під час адсорбції спостерігається розподіл адсорбата у двох фазах – адсорбційній (твердій) та об'ємній (рідкій): адсорбційна фаза формується за участю адсорбата і активних центрів сорбента, що входять в каркас кристалічної решітки; об'ємна фаза містить адсорбат та його похідні в об'ємі порового простору сорбента.

Адсорбційна ємність Сокирницького клиноптилоліту щодо іонів Cu^{2+} різко збільшується зі зменшенням приведенного діаметру зерен цеоліту (рис. 4.14.). Дане явище пояснюється збільшенням питомої поверхні гранул адсорбенту зі зменшенням діаметру частинок. Це було підтверджено експериментально на зразках різного фракційного складу. На цьому графіку наведено ізотерму полідисперсної суміші цеоліту, яка займає серединне положення

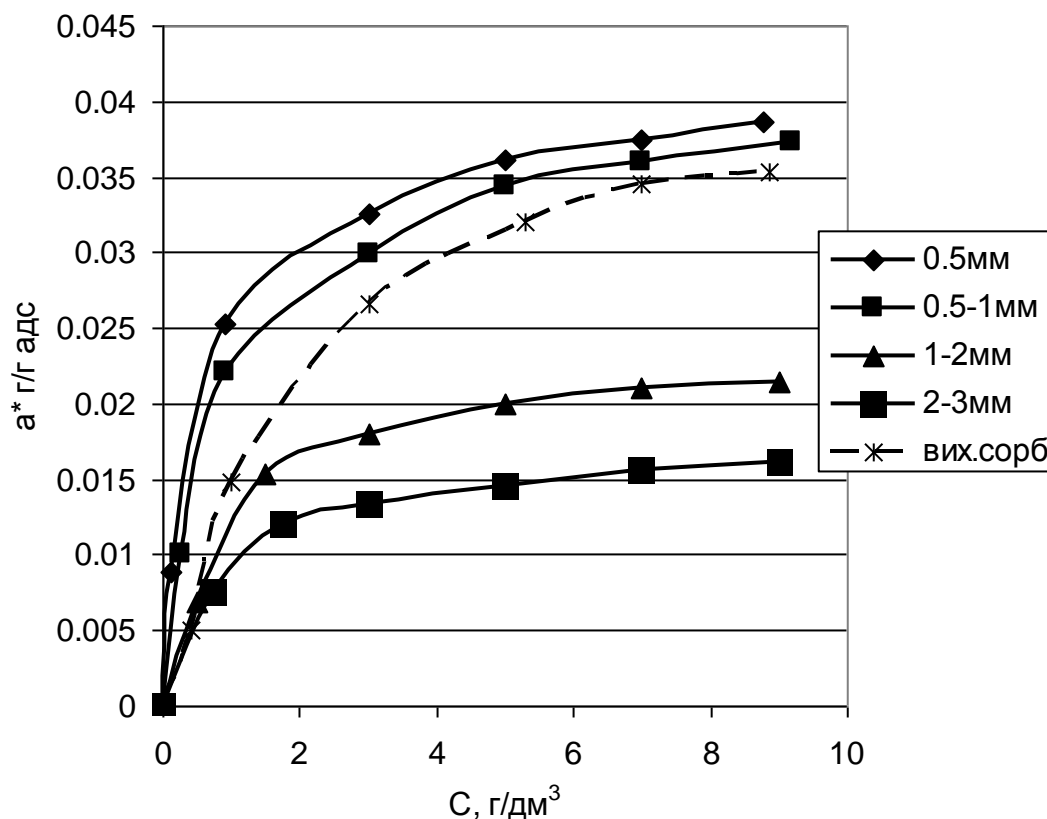


Рисунок 4.14 – Вплив розміру фракції клиноптилоліту на сорбційну ємність щодо Cu^{2+}

Адсорбційні властивості природного цеоліту Сокирницького родовища щодо іонів купруму, дають змогу використовувати даний сорбент у хіміко-технологічних процесах для створення каталізаторів та вилучення іонів Cu^{2+} з гальванічних розчинів[246, 247].

4.5. Адсорбція іонів важких металів катіонної форми ($\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$) із водних розчинів природним цеолітом

Аналогічно дослідженням адсорбції купруму, що наведені та пояснені у попередньому розділі 4.4, виконувались дослідження та визначення статичної активності катіонів інших металів, а саме катіонів плюмбуму, цинку та хрому. Враховуючи той факт, що одержані для цих катіонів ізотерми (рис.4.15, рис.4.18,

рис.4.21) носять однотипний характер, будуть подані окремо для кожного катіона експериментально одержані ізотерми та їх ліанеризація згідно рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха. На основі даних з графіків ліанеризації наведено відповідні рівняння ізотерм та представлено ступінь їх достовірності.

4.5.1. Адсорбція іонів Pb^{2+} із водних розчинів природним цеолітом

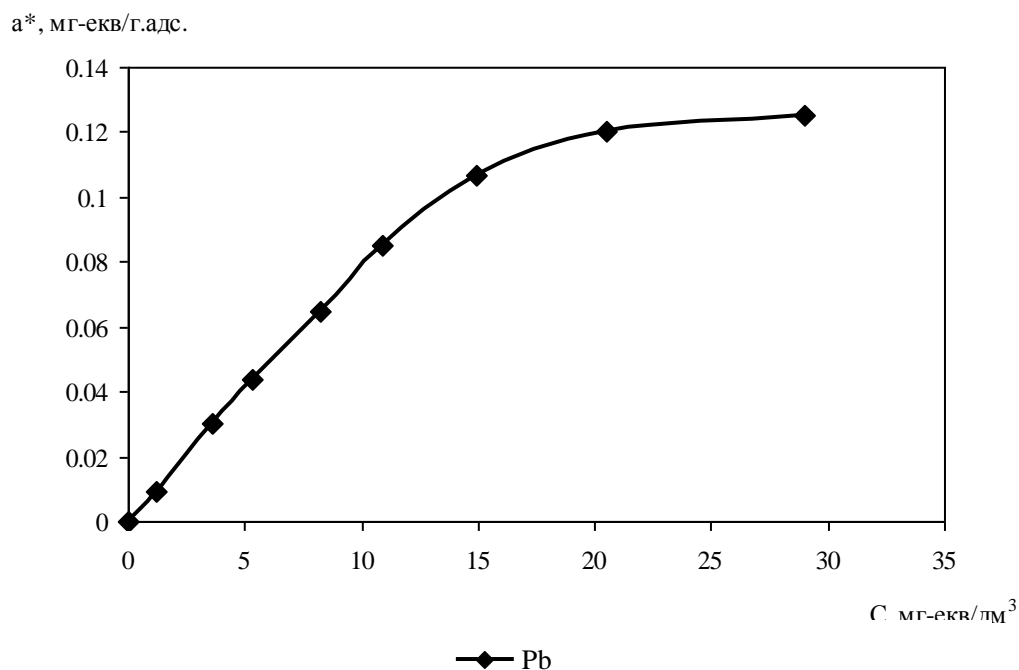


Рисунок 4.15 – Ізотерма адсорбції Pb^{2+} на природному цеоліті

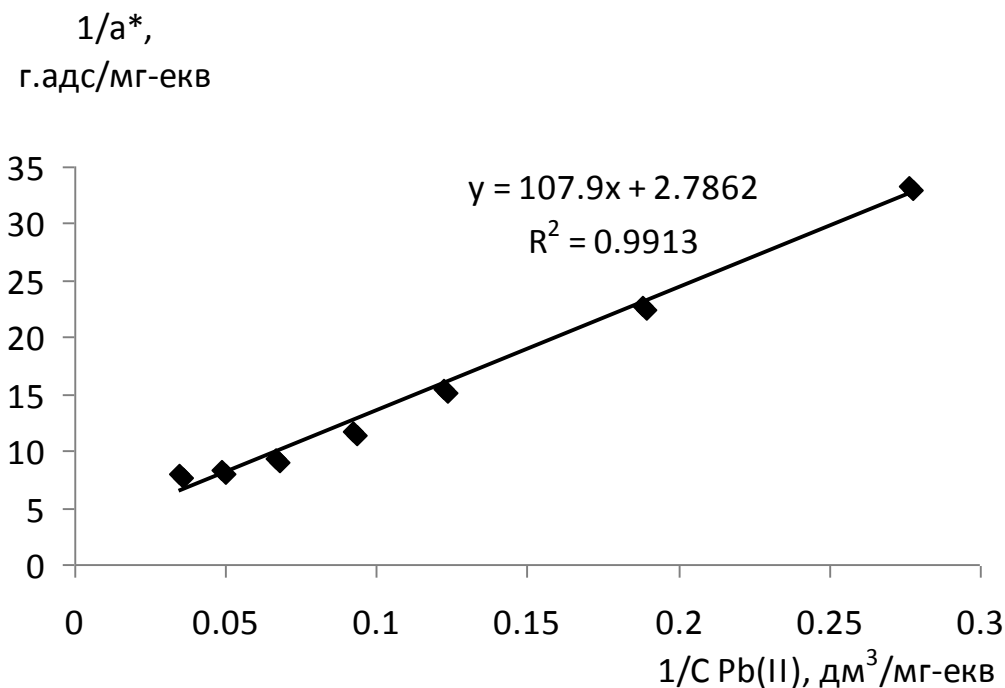


Рисунок 4.16 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Ленгмюра для Pb²⁺ на природному цеоліті

Рівняння ізотерми рівноваги згідно рівняння Ленгмюра з коефіцієнтом детермінації 0,9913 має вигляд:

$$a^* = 0.39 * \frac{0.02C}{1 + 0.02C} \quad (4.16)$$

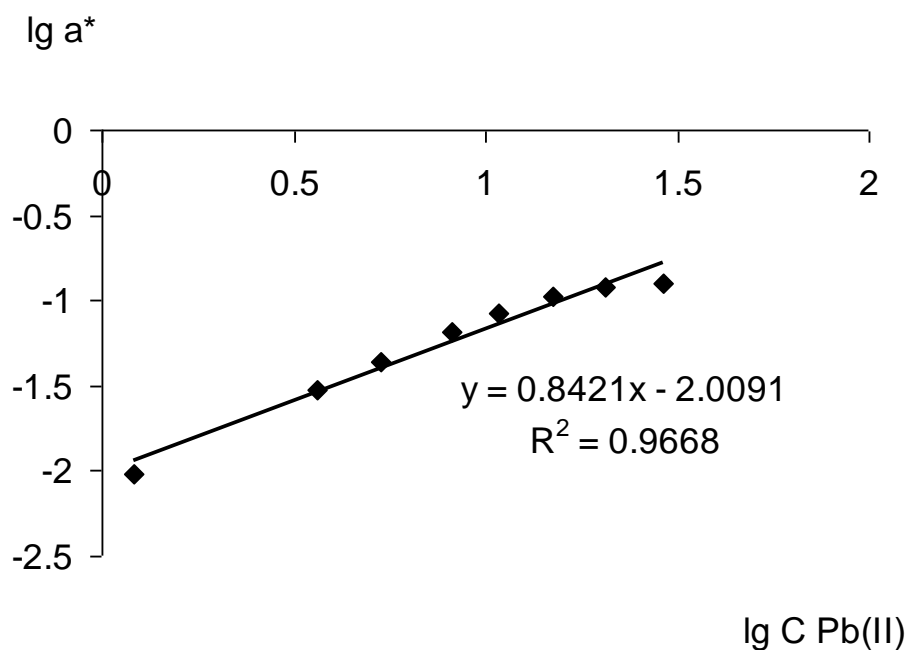


Рисунок 4.17 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Фрейндліха для Pb²⁺ на природному цеоліті

Лінеаризація даних рівноваги адсорбції згідно ізотерми Фрейндліха представлена на рис. 4.17. Як видно з рис.4.17, експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9668, що вказує адекватність теоретичної моделі.

Рівняння рівноваги матиме вигляд:

$$a^* = 0.01 \cdot C^{0.8221} \quad (4.17)$$

Згідно коефіцієнтів детермінації більш достовірним є опис ізотерми рівнянням Ленгмюра.

4.5.2. Адсорбція іонів Zn(II) із водних розчинів природним цеолітом

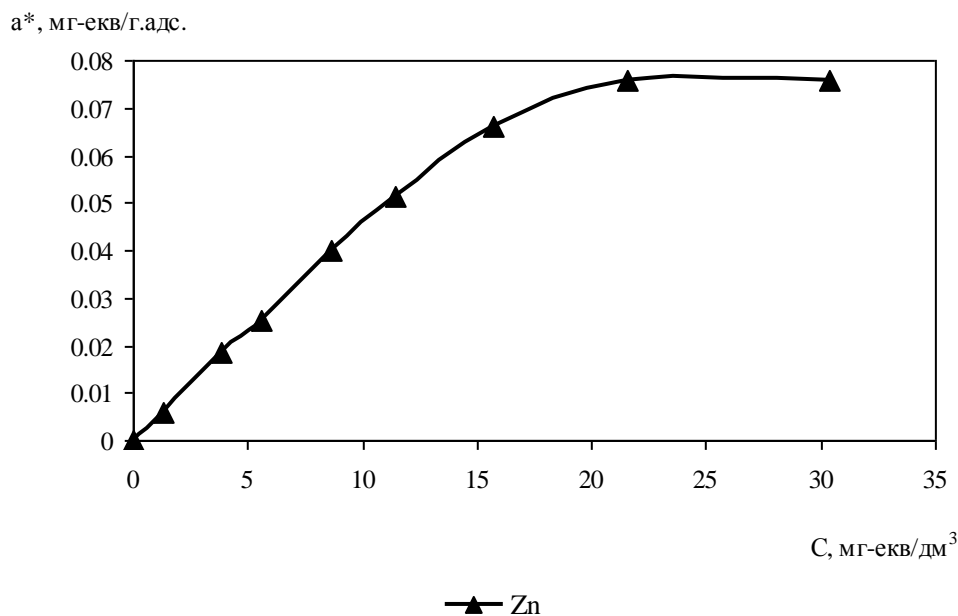


Рисунок 4.18 – Ізотерма адсорбції Zn²⁺ на природному цеоліті

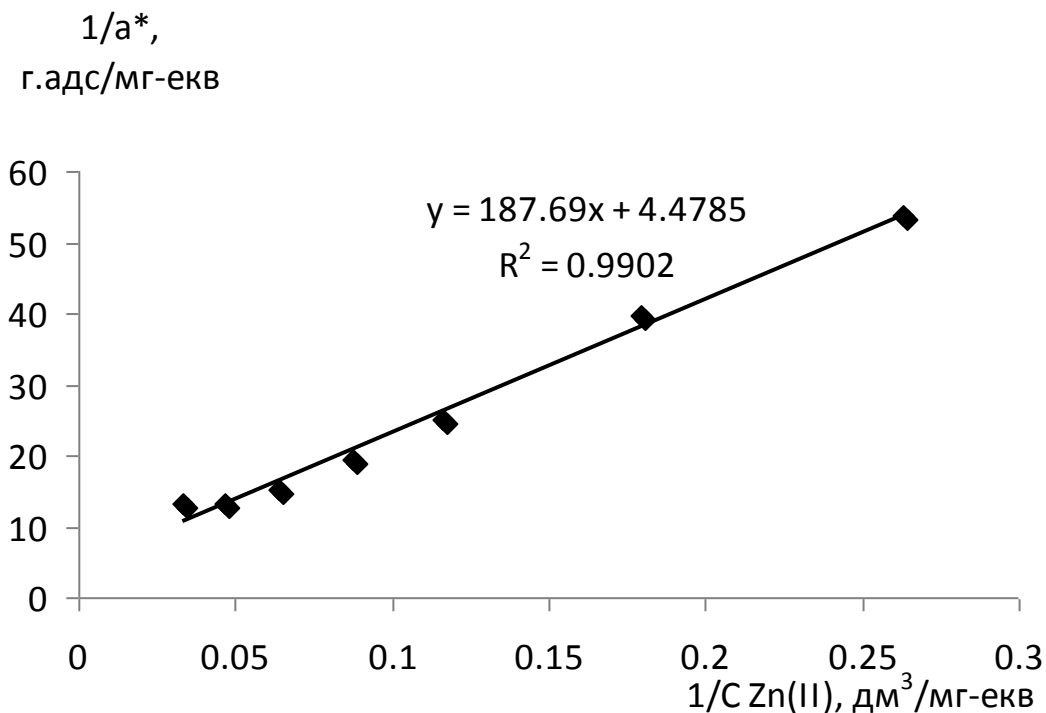


Рисунок 4.19 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Ленгмюра для Zn^{2+} на природному цеоліті

Рівняння рівноваги матиме вигляд:

$$a^* = 0.2 * \frac{0.026C}{1 + 0.026C} \quad (4.18)$$

Лінеаризація даних рівноваги адсорбції згідно ізотерми Фрейндліха представлена на рис. 4.20. Як видно з графіка, експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9689, що вказує адекватність теоретичної моделі.

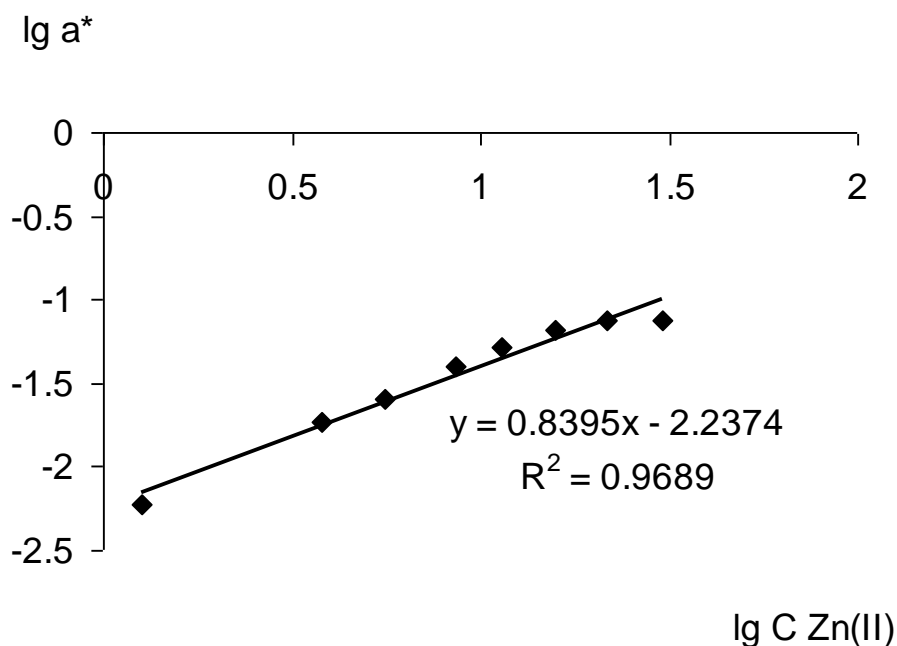


Рисунок 4.20 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Фрейндліха для Zn^{2+} на природному цеоліті

Рівняння рівноваги матиме вигляд:

$$a^* = 0.006 \cdot C^{0.8395} \quad (4.19)$$

З наведених даних підтверджується більш висока достовірність ізотерми адсорбції Ленгмюра.

4.5.3. Дослідження адсорбції Cr(III) в статичних умовах з водних розчинів

Дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо катіонів хрому (III) в статичних умовах здійснювали згідно методики, представленої у розділі 2.6.

Відомо, що селективність сорбентів щодо іонів металів збільшується відповідно до їх валентності та атомного радіуса. Проте не вказується зміна адсорбційної ємності щодо іонів з різними зарядами та ступенями окислення того самого елемента. Нами досліджено адсорбційну ємність цеоліту щодо хрому у вигляді катіону, в якому хром має ступінь окислення +3 та аніону – біхромату зі ступенем окислення хрому +6.

Рівновагу процесу адсорбції катіонів хрому (III) на природному цеоліті представлено на рис.4.21.

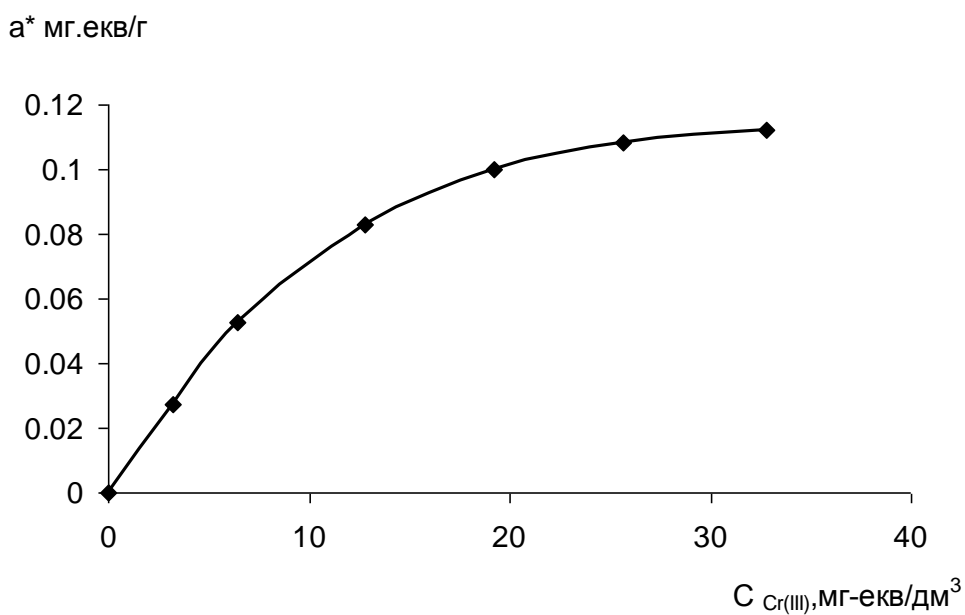


Рисунок 4.21 – Ізотерма адсорбції катіонів хрому(III) природним цеолітом

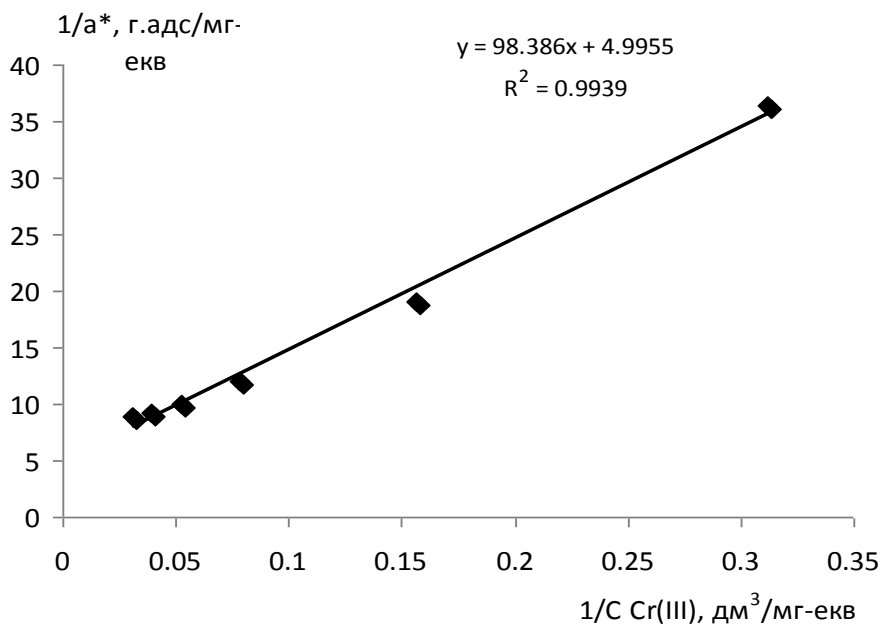


Рисунок 4.22 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Ленгмюра катіонів хрому природним цеолітом

Рівняння рівноваги, виражене у концентраціях г-екв/дм³, матиме вигляд:

$$a^* = 0.2 * \frac{0.05C}{1 + 0.05C} \quad (4.20)$$

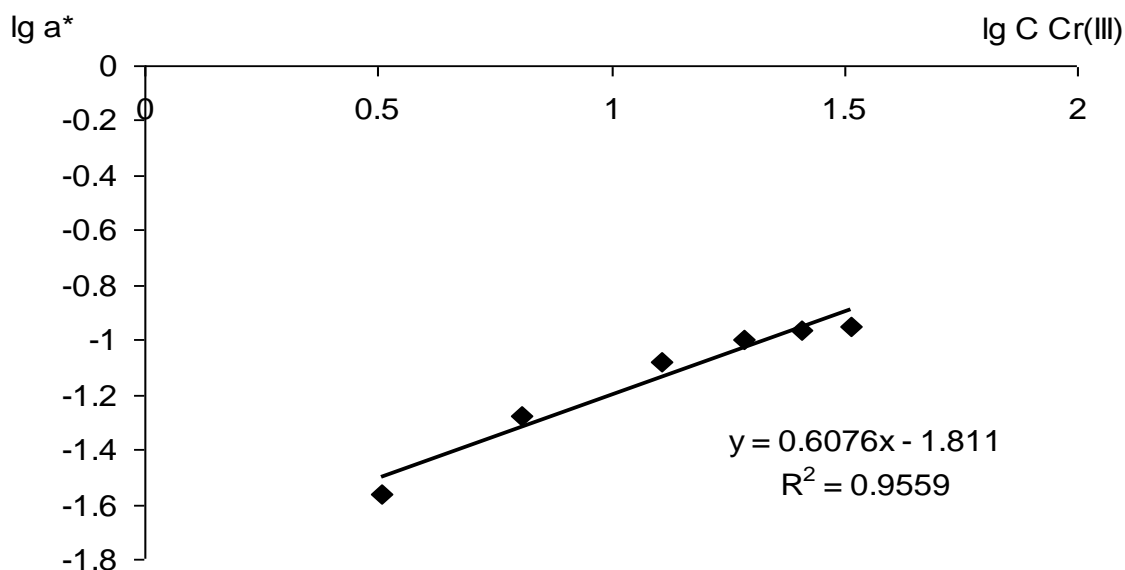


Рисунок 4.23 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Фрейндліха катіонів хрому природним цеолітом

Лінеаризація даних рівноваги адсорбції згідно ізотерми Фрейндліха представлена на рис. 4.23. Як видно з графіка, експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9559, що вказує адекватність теоретичної моделі, разом з цим, як і у випадку з іншими катіонами, рівняння Ленгмюра більш адекватно описує статистику адсорбції катіонів хрому.

Рівняння адсорбційної рівноваги Фрейндліха матиме вигляд:

$$a^* = 0.066 \cdot C^{0.6076} \quad (4.21)$$

Незважаючи на те, що хром у досліджуваній сполуці є трьохвалентним, адсорбційна здатність цеоліту щодо хрому(III) є нижчою, ніж щодо Cu(II) та Pb(II) приблизно на 30%.

4.6. Адсорбція аніонів Cr(VI) із водних розчинів природним клиноптилолітом у статичних умовах

У дослідженнях використовувався біхромат калію $K_2 Cr_2O_7$.

На рис. 4.24 представлена ізотерма сорбції іонів хрому Cr^{6+} природним цеолітом у статичних умовах $a^* = f(c)$.

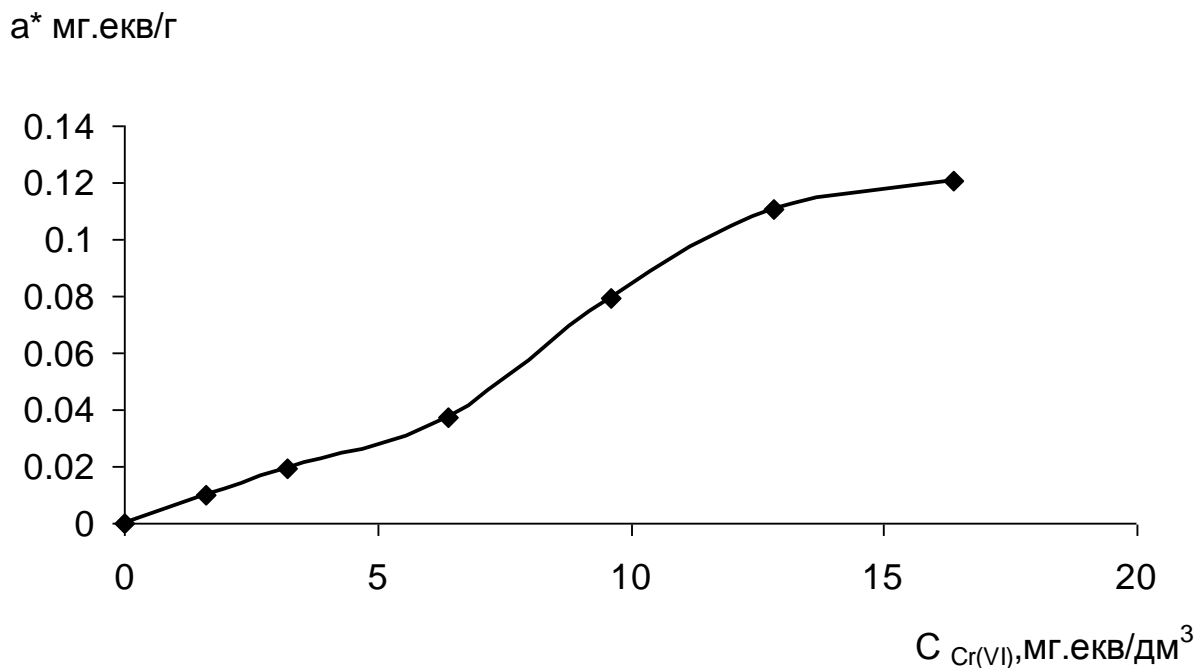


Рисунок 4.24 – Ізотерма адсорбції Cr^{6+} природним цеолітом

З отриманих залежностей можна зробити висновок про те, що клиноптилоліт Сокирницького родовища має високу поглинальну здатність щодо аніонів хрому(VI).

Згідно класифікації ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга, і Теллера ізотерма сорбції аніонної форми Cr^{6+} належить до S-ізотерми II типу [248]).

Конфігурація ізотерми адсорбції свідчить про те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція триває. На ділянці ізотерми за концентрації $C < 0.007$ мг-екв/дм³ утворюється мономолекулярний шар, що частково компенсує надлишкову поверхневу енергію. Поглинання адсорбентом адсорбтиву триває і призводить до появи наступних адсорбційних шарів. Аналізуючи дані рис. 4.21 та рис. 4.24 бачимо, що незважаючи на те, що цеоліт має переважно катіонообмінні властивості, аніон хрому (VI) має дещо кращу спорідненість до цеоліту порівняно з катіоном хрому(III), оскільки багатозарядні атоми мають перевагу перед атомами з меншим зарядом[249, 250]. Під час

поглинання аніонів хрому природним цеолітом крім фізичної адсорбції також може мати місце іонообмінний процес, у якому приймає участь біхромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-}$ та гідроксильні групи, що містяться на поверхні цеоліту. Наявність гідроксильних груп на поверхні цеоліту було встановлено під час адсорбції фторид-іонів [251] та підтверджується іншими дослідниками [240]. Паралельно відбувається іонний обмін іонів калію, що міститься у досліджуваному розчині на обмінні катіони цеоліту. Наявність коіонів Na^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} у розчині підтверджено проведеними якісними реакціями і узгоджується з твердженнями інших авторів [252].

Із проведених нами досліджень випливає, що сорбційна здатність цеоліту щодо іонів хрому забезпечує ефективне й перспективне його використання обезсилення вод. Під час контакту природного цеоліту з водним розчином іонів хрому встановлено протікання процесу іонного обмінного з лужними та лужноземельними металами (за участі катіонів розчиненої солі хрому). Ідентифіковано утворення полімолекулярних адсорбційних шарів.

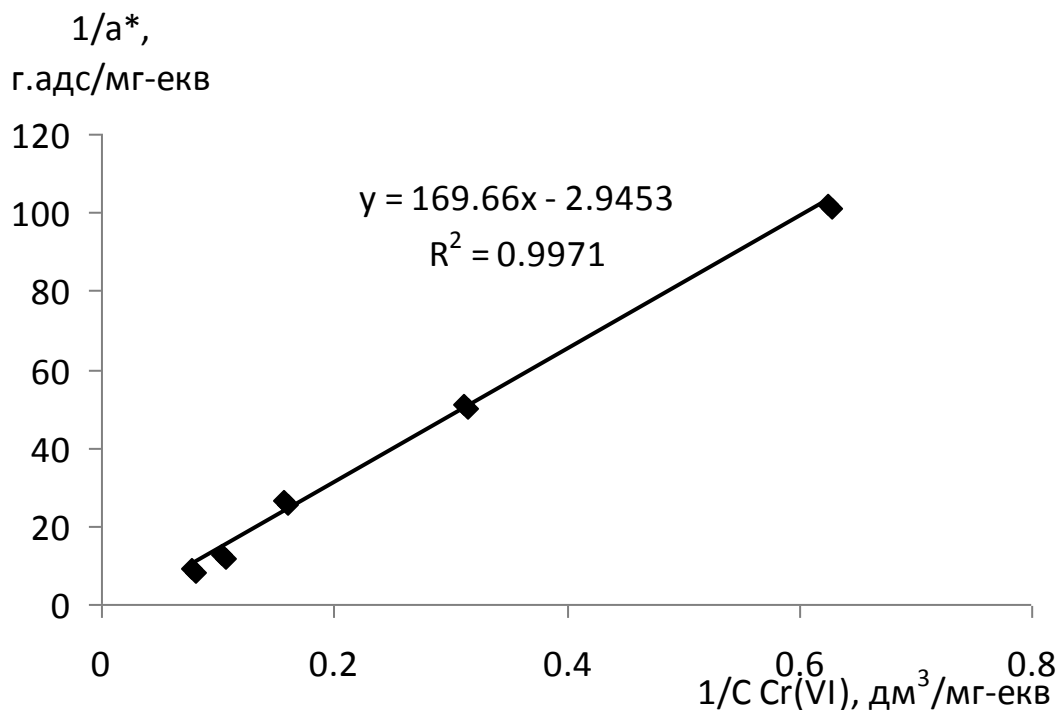


Рисунок 4.25 – Інтерпретація експериментальних даних ізотермі Ленгмюра для Cr^{6+} в аніонній формі

З рис. 4.25 визначаємо константу рівняння Ленгмюра $K=0,051$.

Значення величини адсорбції, розраховане за формулою Ленгмюра, становить $a_{\infty}=0,374$ мг-екв/г_{адс}.

Для досліджуваної адсорбційної системи «Cr⁶⁺ – цеоліт» загальне рівняння ізотерми Ленгмюра матиме вигляд:

$$a^* = 0.374 \cdot \frac{0.051C}{1+0.051C} \quad (4.22)$$

Лінеаризація даних рівноваги адсорбції згідно ізотерми Фрейндліха представлена на рис. 4.26. Як видно з графіка, експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9965, що вказує адекватність теоретичної моделі.

Рівняння рівноваги матиме вигляд:

$$a^* = 0.02 \cdot C^{1.1378} \quad (4.23)$$

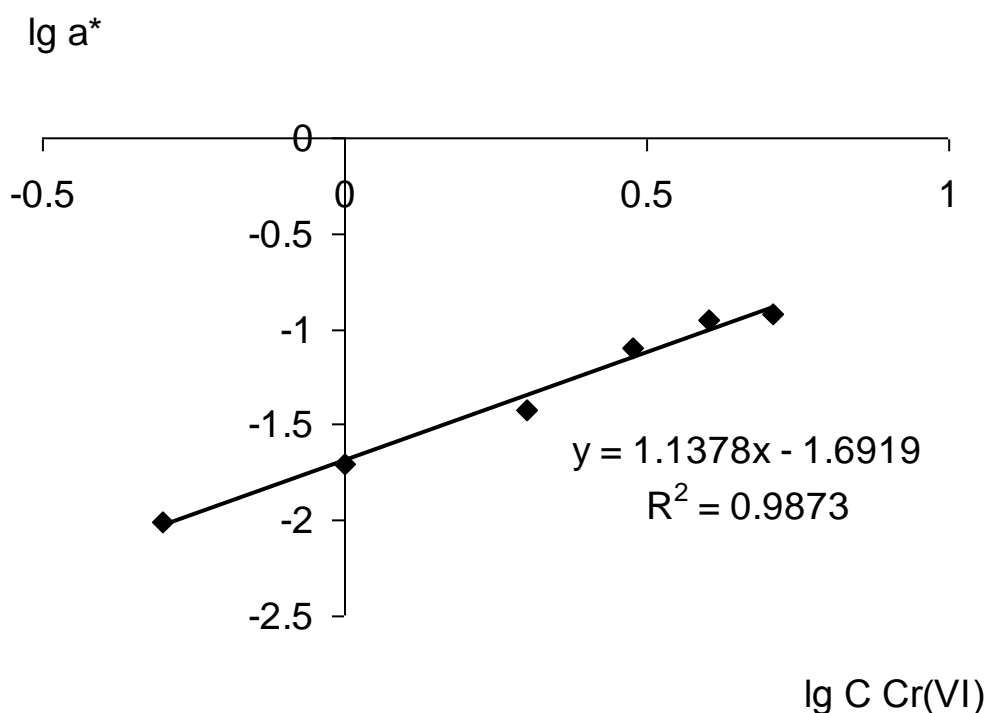


Рисунок 4.26 – Інтерпретація експериментальних даних ізотерми Фрейндліха для Cr⁶⁺ в аніонній формі

Адсорбційні властивості цеоліту стосовно іонів важких металів залежали від радіусів іонів та їх заряду. Видалення важких металів у цьому дослідженні

відбувалося в порядку $Pb(II) > Cr(VI) \geq Cu(II) > Cr(III) > Zn(II)$. Радіуси атомів: $Pb(II) 147\text{пм} (120\text{ пм}) > Cu(II) 138\text{пм} (96\text{ пм}) > Zn(II) 131\text{пм} (74\text{ пм}) > Cr(III) 127\text{пм} (65\text{ пм}) > Cr(VI) (52\text{ пм})$ і електронегативності за Полінгом: $Pb(II) (2.33) > Cu(II) (1.9) > Cr(VI) (1.66) > Cr(III) (1.66) > Zn(II) (1.65)$ [244, 253]. 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: $Pb(II) (2.33) > Cu(II) (1.9) > Zn(II) (1.65)$. Значення радіусу іона має вирішальний вплив у адсорбційних процесах у багатокомпонентних системах, які будуть розглянуті нижче.

4.7. Дослідження сорбційної взаємодії під час адсорбції фторид іону

Сполуки фтору широко застосовують у хімічній інженерії, тому виникає необхідність їх вилучення з промислових стоків. Незважаючи на те, що цеоліти вважають катіонообмінниками, вони проявляють адсорбційні властивості стосовно аніонів.

Експериментальне дослідження адсорбції фторид-іонів цеолітом – клиноптилолітом Сокирницького родовища здійснювали у статичних умовах з розчинів натрій фториду згідно методики, наведеної у розділі 2 пункті 2. 5.

Ізотерму адсорбції натрій фториду на цеоліті Сокирницького родовища представлено на рис. 4.27.

a^* , мг-екв/г. адс

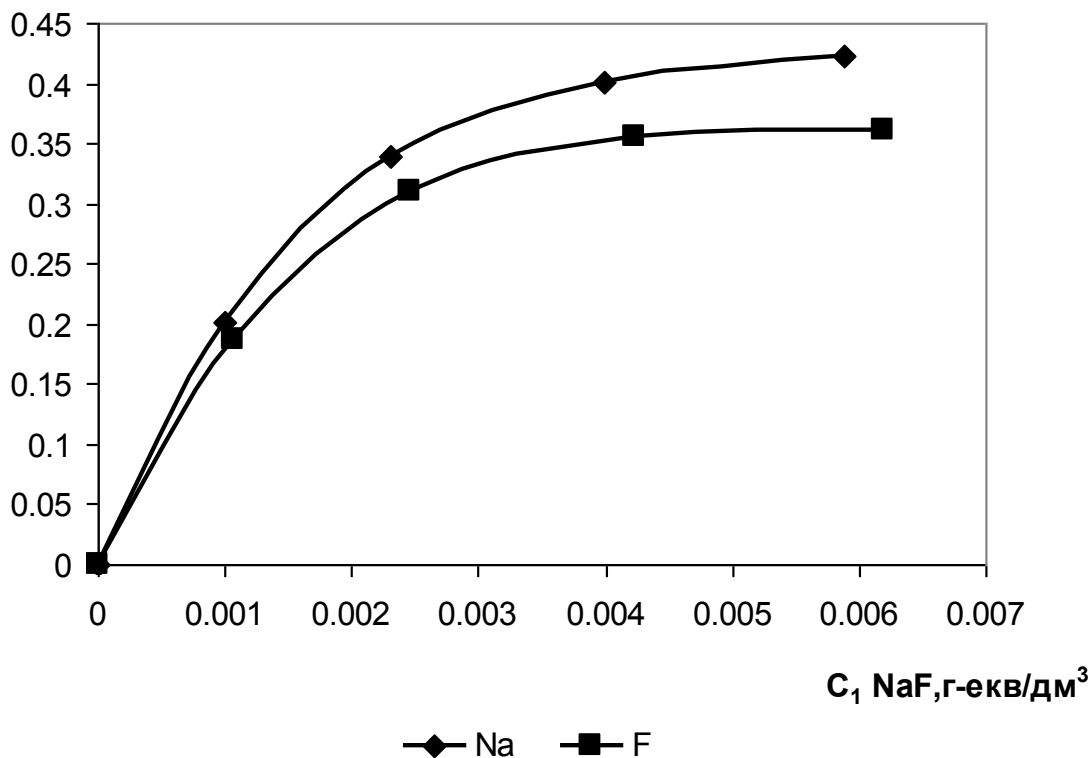


Рисунок 4.27 – Ізотерми адсорбції NaF на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Експериментальні дані, зображені на рис. 4.27. свідчать про значне поглинання натрію – до 0,01 г/г адс. Сорбційна здатність цеоліту щодо іонів фтору дещо нижча. Це може бути обумовлено тим, що в результаті іонного обміну натрію на обмінні катіони цеоліту у розчин потрапляє менша кількість іонів кальцію та магнію з кристалічної ґратки. З кальцієм та магнієм фториди утворюють стійкі нерозчинні сполуки. фторид іону порівняно з натрієм обумовлена, імовірно, тим, що окремі фториди обмежено розчинні у воді: магній фторид за 18°C – 76мг/л, кальцій фторид – 15мг/л. Тому можна вважати, що весь магній та кальцій осаджується у об'ємі сорбента та на його поверхні. В разі утворення фторидів калію частина фтору перебуватиме у розчині. Також в розчині можуть бути кристали нерозчинних фторидів[254].

Отже, процес адсорбції фторидів проходить за механізмами іонного обміну та хемосорбції.

За результатами експериментів було побудовано лінеаризовані ізотерми адсорбції фторид іону у статичних умовах рис. 4.28.

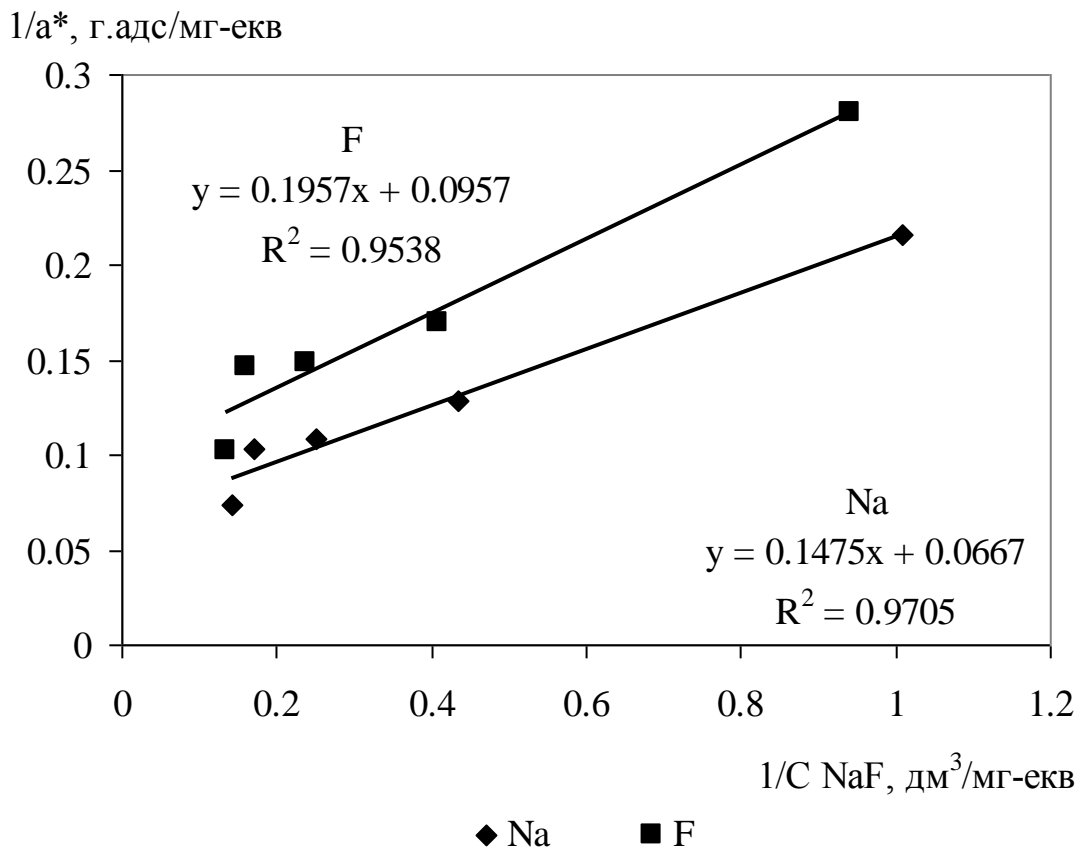


Рисунок 4.28 – Інтерпретація експериментальних даних ізотермі Ленгмюра для адсорбції NaF природним цеолітом

З рис. 4.28 визначаємо константу рівняння Ленгмюра $K = 0,49$.

Значення величини адсорбції, розраховане за формулою Ленгмюра, становить $a_{\infty} = 10,45$ мг-екв/Г_{адс}.

Для досліджуваної адсорбційної системи «F⁻ – цеоліт» загальне рівняння ізотерми Ленгмюра матиме вигляд:

$$a^* = 10.45 * \frac{0.49C}{1 + 0.49C} \quad (4.24)$$

Для натрію загальне рівняння ізотерми Ленгмюра матиме вигляд:

$$a^* = 15 * \frac{0.44C}{1 + 0.44C} \quad (4.25)$$

Лінеаризація даних рівноваги адсорбції згідно ізотерми Фрейндліха представлена на рис. 4.29.

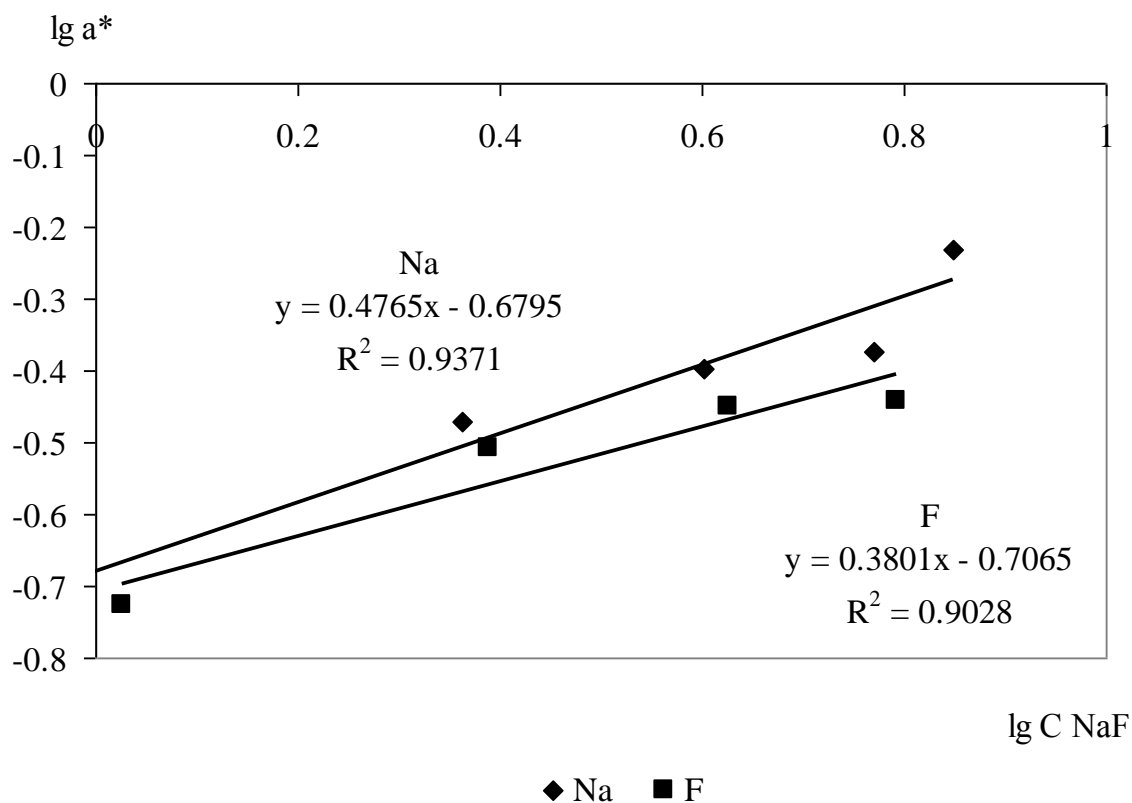


Рисунок 4.29 – Інтерпретація експериментальних даних ізотермі Фрейндліха для адсорбції NaF природним цеолітом

Як видно з графіка, експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9965, що вказує адекватність теоретичної моделі.

Рівняння рівноваги згідно ізотерми Фрейндліха для фтору матиме вигляд:

$$a_{F^-}^* = 0.2 \cdot C^{0.3801} \quad (4.26)$$

Рівняння рівноваги згідно ізотерми Фрейндліха для натрію матиме вигляд:

$$a_{Na^+}^* = 0.21 \cdot C^{0.4765} \quad (4.27)$$

Адсорбція натрію фториду природним цеолітом краще описується ізотермою Ленгмюра.

Механізм взаємодії клиноптилоліту базується на тому, що фтор з алюмінієм утворює комплексні сполуки різного складу в залежності від рН середовища. З нерозчинних сполук – алюмінію фторид. Для умов експерименту побудовано

розподіл концентрацій продуктів взаємодії натрій фториду з алюмосилікатом. Для одержання розрахункових залежностей брали до уваги, що досліджуваний цеоліт містить Al_2O_3 та SiO_2 у співвідношенні 1:6. Як середовище для регулювання рН застосовували розчини HCl та NaOH .

$$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$$

$$[\text{F}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$$

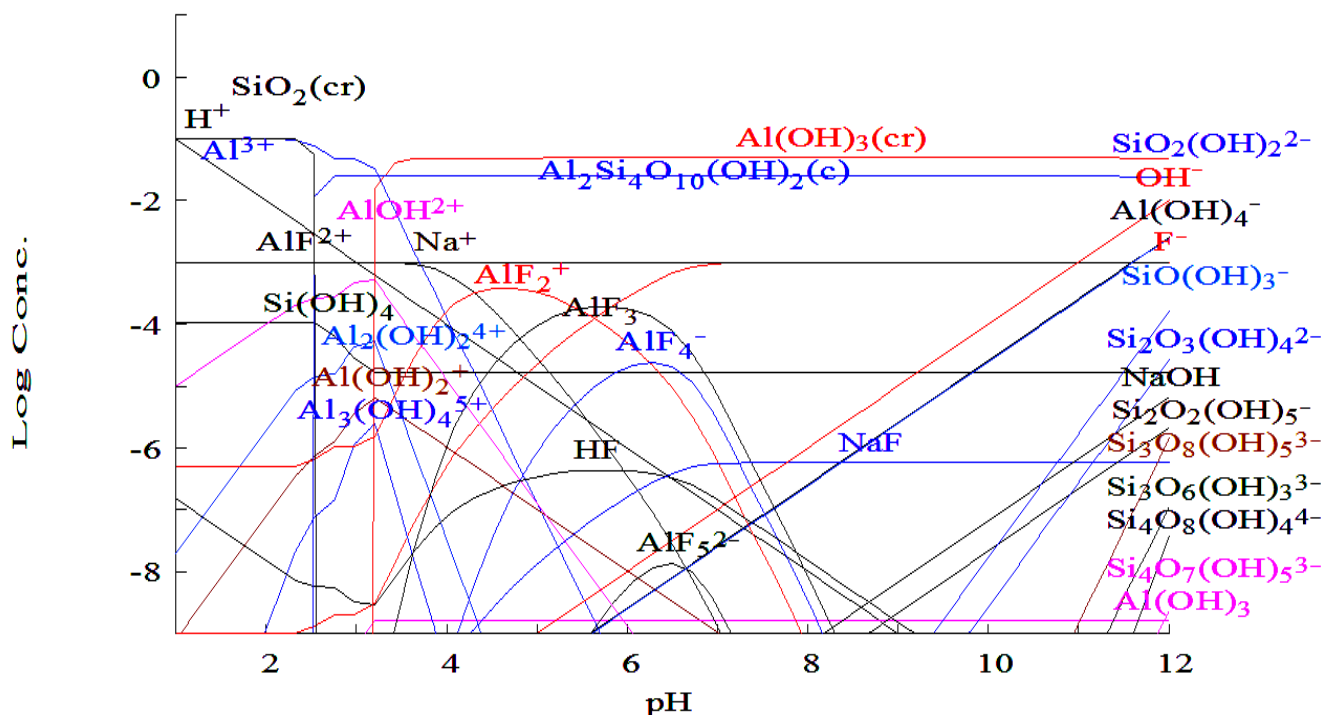


Рисунок 4.30 – Орієнтовний склад продуктів взаємодії натрій фториду з алюмосилікатом в залежності від рН

Враховуючи наявність на поверхні зерен клиноптилоліту продуктів гідролізу солей алюмінію, видалення фтору може відбуватися за рахунок іонного обміну та хемосорбції з утворення комплексних сполук. Як видно з рис 4.30, утворення алюмофторидних сполук найбільш імовірним є за рН 3.5...8. Зважаючи на те, що процес адсорбції фторидів супроводжувався зниженням рН приблизно на 1,5% (рис. 4.31), можна припустити іонообмінний механізм

вилучення

фторидів.

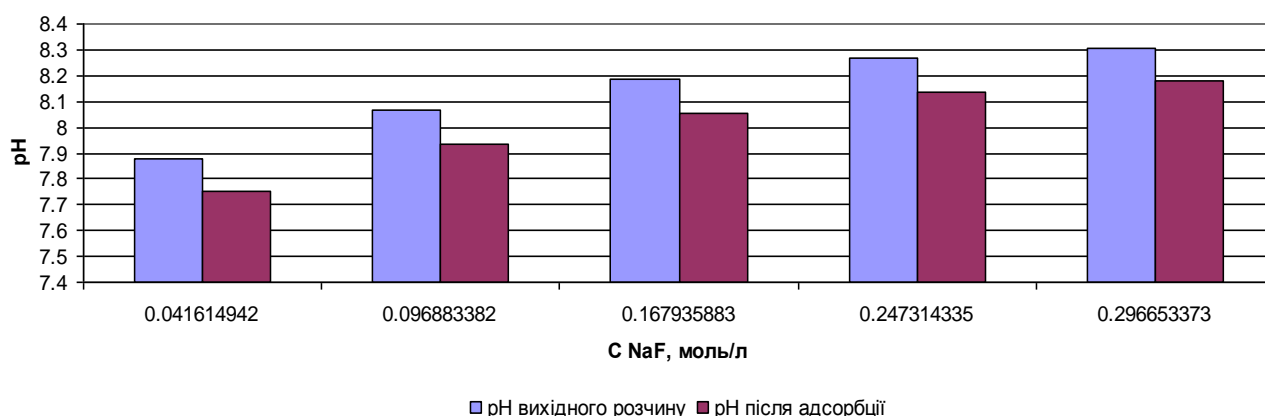


Рисунок 4.31 – Зміна рН досліджуваних розчинів NaF під час адсорбції

Причому цеоліт в такому випадку проявляє себе як амфоліт, оскільки може обмінювати не тільки катіони, але й аніони на гідроксильні групи, що містяться у цеолітовому каркасі[240].

Аналізуючи результати експериментальних досліджень можна зробити висновок про те, експериментальні дані корелюються з чисельними розрахунками математичної моделі. Таким чином, поглинання натрій фториду цеолітом описується рівнянням Ленгмюра для мономолекулярної адсорбції. Це може бути справедливим і для хемосорбції. Отже, процес адсорбції описується двома механізмами: іонний обмін натрію на кальцій та магній, іонний обмін фторидів на гідроксильні групи та хемосорбція фторид іону за рахунок утворення нерозчинного кальцію, магнію та алюмінію фториду.

У випадку високих концентрацій фтору недоцільно застосовувати сорбційні методи. Для цього можна застосувати реагенти на основі алюмінію.

Сорбцію фтору цеолітами з утворення алюмофторидних комплексів можна описати наступним рівнянням [255]:



Таким чином за високих концентрацій фтору для інтенсифікації процесу вилучення фторид-іонів можна застосовувати сорбційний та реагентний методи із застосуванням $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, або інших алюміній вмісних реагентів.

За результатами випробувань побудовано наступні графічні залежності, які дозволяють розрахувати необхідну кількість реагента для вилучення аніона фтору. На рис. 4.32 та 4.33 представлено методи розрахунку оптимальної дози алюміній вмісного реагента для вилучення фторидів іона $D_{Al^{3+}}^{opt}$.

Пік на диференційній кривій та мінімум на лінійній кривій, що є аналогами кривих титрування, покаже оптимальне співвідношення молярної концентрації алюміній вмісного реагента до мольної частки (концентрації) фторидів у робочому розчині.

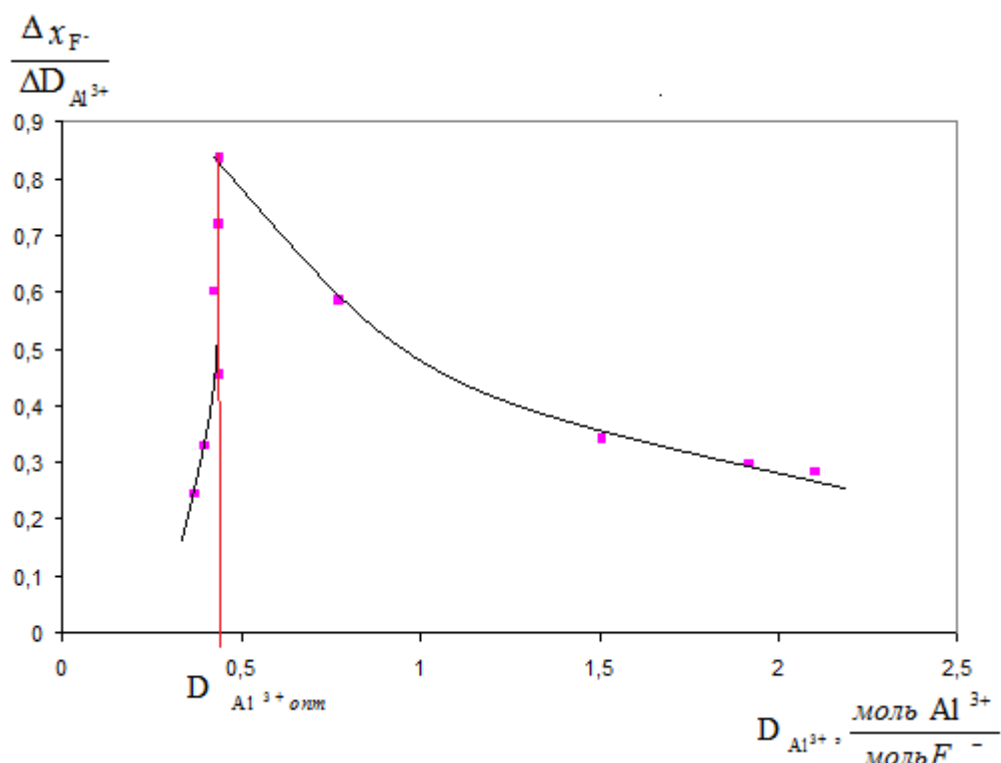


Рисунок 4.32 – Диференційна крива вилучення фторидів алюміній вмісним реагентом

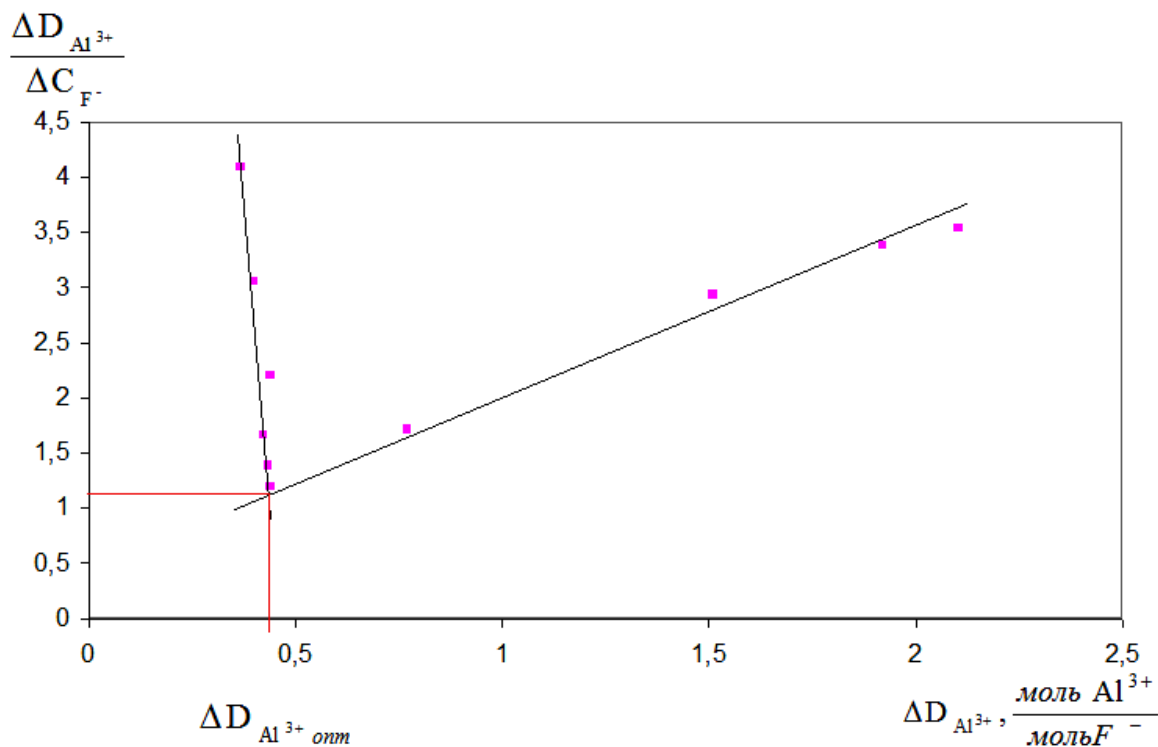


Рисунок 4.33 – Лінійний метод визначення оптимальної дози алюміній вмісного реагента для вилучення фторидів

Як видно з рис. 4.32 та рис. 4.33 в розчині залишається достатньо іонів фтору – $C_{F^{-} \text{мін}} = 0.43$ моль/л, тому для доочищення необхідно застосовувати інші методи, наприклад адсорбцію.

4.8. Дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфатів у статичних умовах

Експериментальне дослідження статичної адсорбції фосфатів цеолітом у статичних умовах проводили на прикладі калію фосфату різного ступеня заміщення та ортофосфорної кислоти [256] згідно методик, представлених у пп. 2.2. та 2.3 дисертації.

Проведені дослідження показали, що на перебіг процесу адсорбції сильно впливає частка лужних металів у фосфатах.

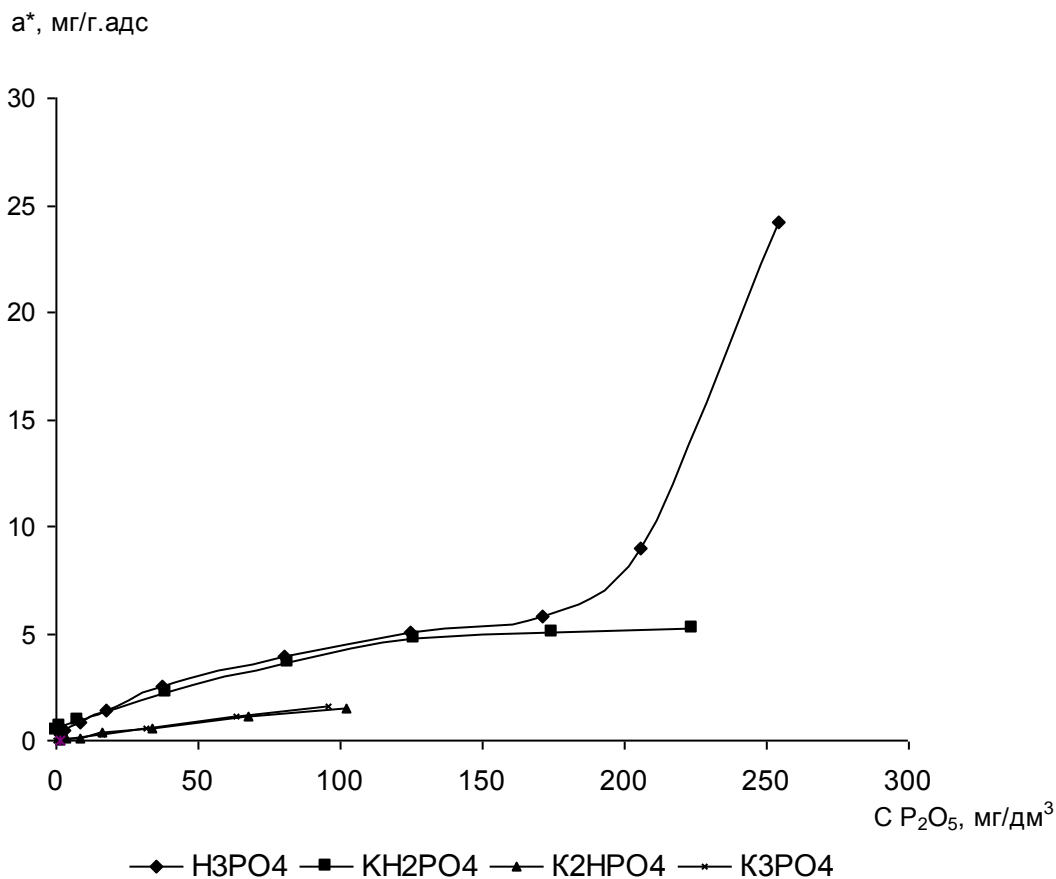
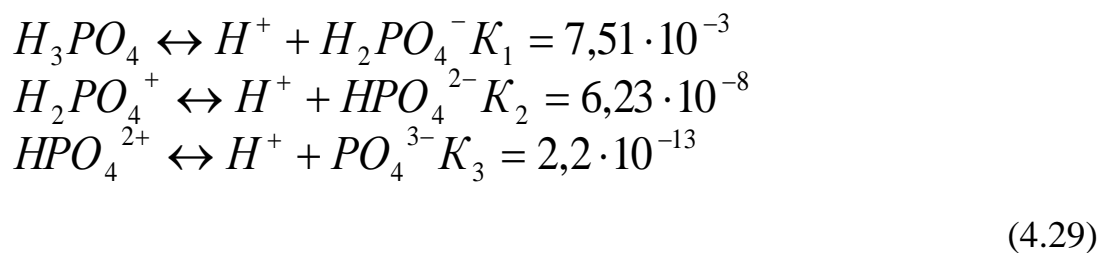


Рисунок 4.34 – Ізотерма адсорбції фосфатів на клиноптилоліті Сокирницького родовища

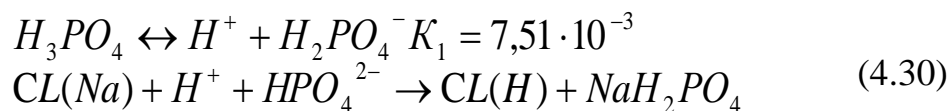
За рис. 4.34 можна стверджувати, що фосфати краще адсорбуються у кислому середовищі. Причому в області вихідних концентрацій 5...280 мг/дм³ ізотерми сорбції ортофосфорної кислоти та калій дигідрофосфату практично ідентичні, проте зі збільшенням концентрації вихідних розчинів KH₂PO₄ поглинається менше. При вихідній концентрації вище 300 мг/л встановлюється рівновага. В діапазоні концентрацій понад 200мг/л спостерігається практично така ж тенденція при адсорбції розчинів K₂HPO₄ та K₃PO₄. Для концентрацій H₃PO₄ понад 280 мг P₂O₅/дм³ спостерігається різке збільшення адсорбційної ємності цеоліту. Кількість поглинутого цеолітом P₂O₅ пропорційна константі дисоціації фосфатів. Причиною такого явища є те, що при розчиненні ортофосфорної кислоти відбувається її дисоціація за схемою:



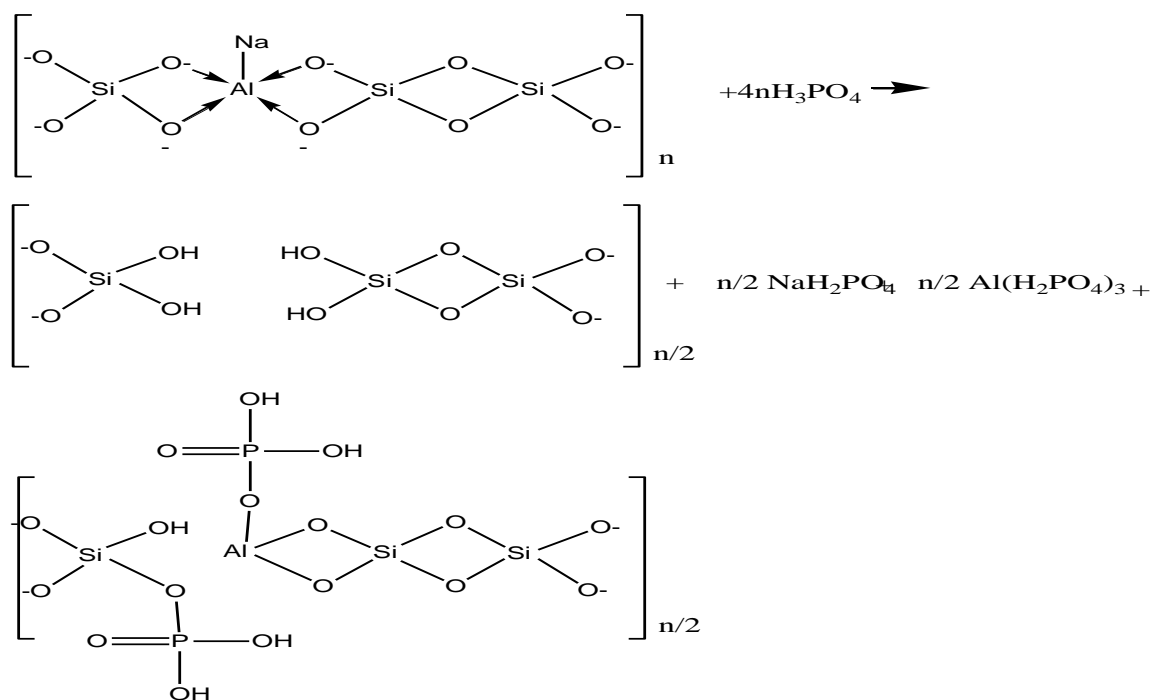
Важливим моментом при дослідженні адсорбції фосфатів на клиноптилоліті є різне значення рН в залежності від ступеня заміщення гідрогену в ортофосфорній кислоті на калій. Значення рН розчину ортофосфорної кислоти становить 2,3, калій дигідрофосфату - 4,5, калій гідро фосфату - 8,6, калій фосфату - 11,5. Отже, при дисоціації H_3PO_4 та KH_2PO_4 рН розчинів буде мати кислу реакцію, а рН розчинів K_2HPO_4 та K_3PO_4 - лужну.

В кислому середовищі відбувається деалюмування цеоліту. Причому кількість вимитого алюмінію повинна бути еквівалентною рН. Зі збільшенням кислотності відбуватиметься більша взаємодія в лужному середовищі. Оскільки в розчинах є протони, то в першу чергу відбувається заміщення Na^+ на H^+ [257, 258] Враховуючи, що константи іонізації кислот суттєво відрізняються за значенням, процес протонізації алюмосилікатного каркасу буде проходити переважно по першій та другій стадіях.

Отже, на наступному етапі процес адсорбції в клиноптилоліті супроводжується заміною іонів натрію на гідроген. При цьому відбувається нейтралізація розчину ортофосфорної кислоти з утворенням розчинного натрій дигідрофосфату за схемою[259, 260]:



Атоми силіцію та алюмінію не вступають в іонний обмін за звичайних умов, але при дії сильних кислот відбувається деалюмування цеоліту. Протон взаємодіє з фрагментом кристалічної ґратки цеоліту $[Si-O-Al]$, що є кислотним центром за Бренстедом, за наступною схемою:



Тому в кислому середовищі відбувається хімічна взаємодія протона H^+ з цеолітовим каркасом, що супроводжується вивільненням натрію в розчин, руйнуванням поверхневого шару цеоліту та звільненням нових адсорбційних центрів цеоліту, що розташовані в об'ємі цеоліту. В лужному середовищі у випадку адсорбції двох- та трьох заміненого калій фосфату відбувається заміщення калію на натрій та кальцій. Одночасно вивільнений іон кальцію взаємодіє з фосфат іонами з утворенням кальцій фосфату [261, 262].

4.8.1. Розрахунок параметрів рівняння мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

З графіка 4.35. випливає, що рівновага для процесу адсорбції ортофосфорної кислоти описується рівнянням Ленгмюра до рівноважної концентрації 160 мг/дм^3 за оксидом фосфору P_2O_5 .

Згідно графічної залежності 4.35 одержано наступні рівняння:

Для H_3PO_4 :

$$a^*_{H_3PO_4} = 24.5 * \frac{0.0072C}{1+0.0072C} \quad (4.31)$$

Для KH_2PO_4 :

$$a^*_{KH_2PO_4} = 6.57 * \frac{0.02C}{1+0.02C} \quad (4.32)$$

Для K_2HPO_4 :

$$a^*_{K_2HPO_4} = 12.5 * \frac{0.0014C}{1+0.0014C} \quad (4.33)$$

Для K_3PO_4 :

$$a^*_{K_3PO_4} = 14.92 * \frac{0.0012C}{1+0.0012C} \quad (4.34)$$

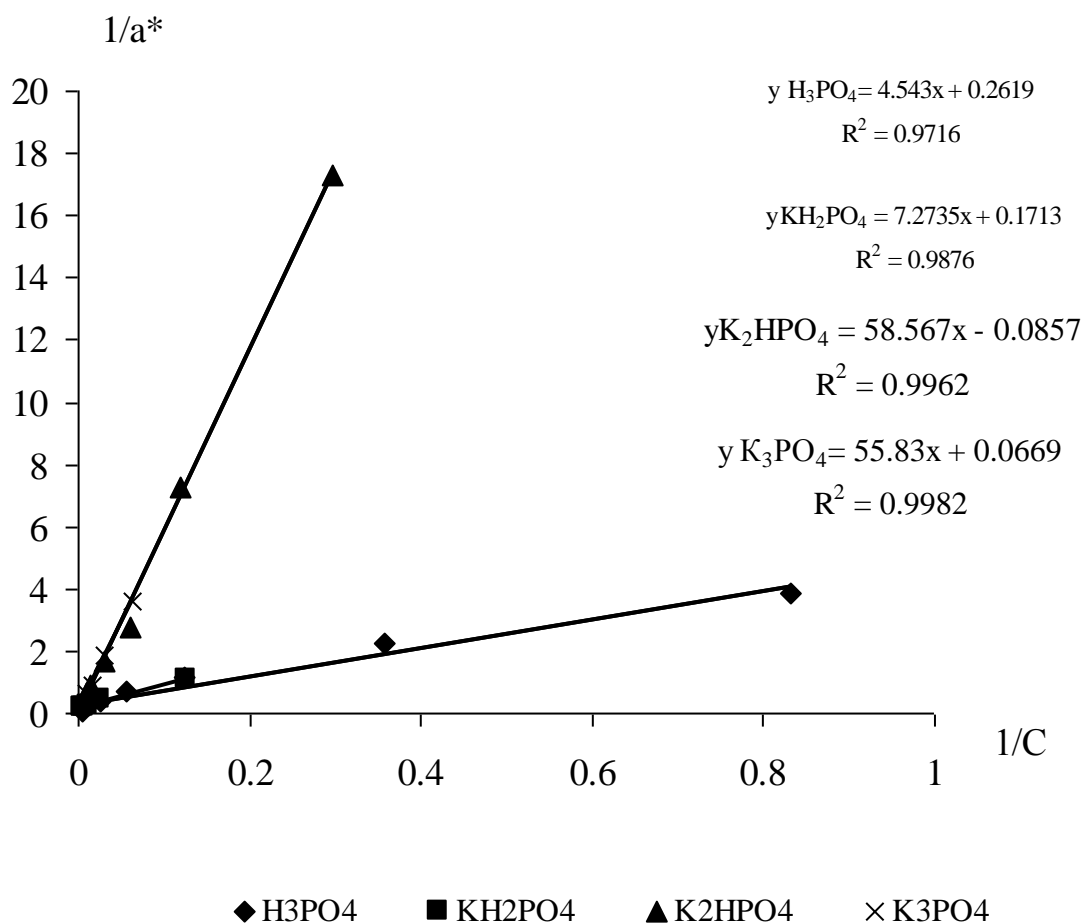


Рисунок 4.35 – Графічне визначення коефіцієнтів рівняння Ленгмюра для адсорбції сполук фосфору природним цеолітом

Результати чисельних обчислень ізотерм адсорбції представлено у додатках В5-В9.

4.8.2. Розрахунок параметрів рівняння адсорбції згідно теорії Фрейндліха

Побудова ведеться у координатах $\lg a^* = f(\lg C)$.

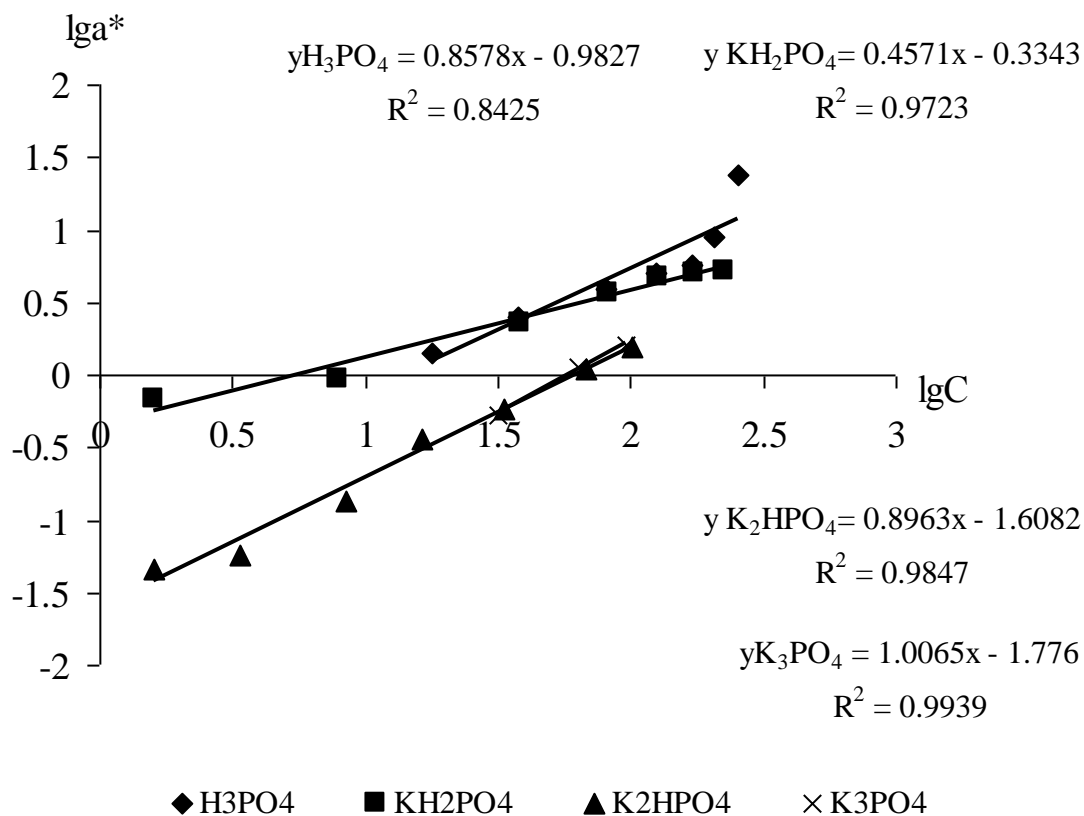


Рисунок 4.36 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для адсорбції фосфатів на природному цеоліті

Лінеаризація даних рівноваги адсорбції згідно ізотерми Фрейндліха представлена на рис. 4.36. Як видно з графіка, експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9689, що вказує адекватність теоретичної моделі.

Рівняння ізотерми рівноваги згідно теорії Фрейндліха матиме вигляд:

Для H_3PO_4 :

$$a^*_{H_3PO_4} = 0.104 \cdot C^{0.8578} \quad (4.35)$$

Для KH_2PO_4 :

$$a^*_{KH_2PO_4} = 0.463 \cdot C^{0.4571} \quad (4.36)$$

Для K_2HPO_4 :

$$a^*_{K_2HPO_4} = 0.0246 \cdot C^{0.8963} \quad (4.37)$$

Для K_3PO_4 :

$$a^*_{K_3PO_4} = 0.0167 \cdot C^{1.0065} \quad (4.38)$$

На рис. 4.36 представлено графічну інтерпретацію експериментальних даних адсорбції ортофосфорної кислоти природним цеолітом рівнянню BET для області вихідних концентрацій до 375 мг/дм^3 . Рівняння ізотерми рівноваги згідно теорії BET для H_3PO_4 матиме вигляд:

$$\frac{C/C_s}{a^*(1-C/C_s)} = 0.0196 + 0.3304 C/C_s$$

$$\text{або } a^* = 0.5135 \frac{0.9935 C/C_s}{(1-C/C_s)[1+(0.9935-1)C/C_s]} \quad (4.39)$$

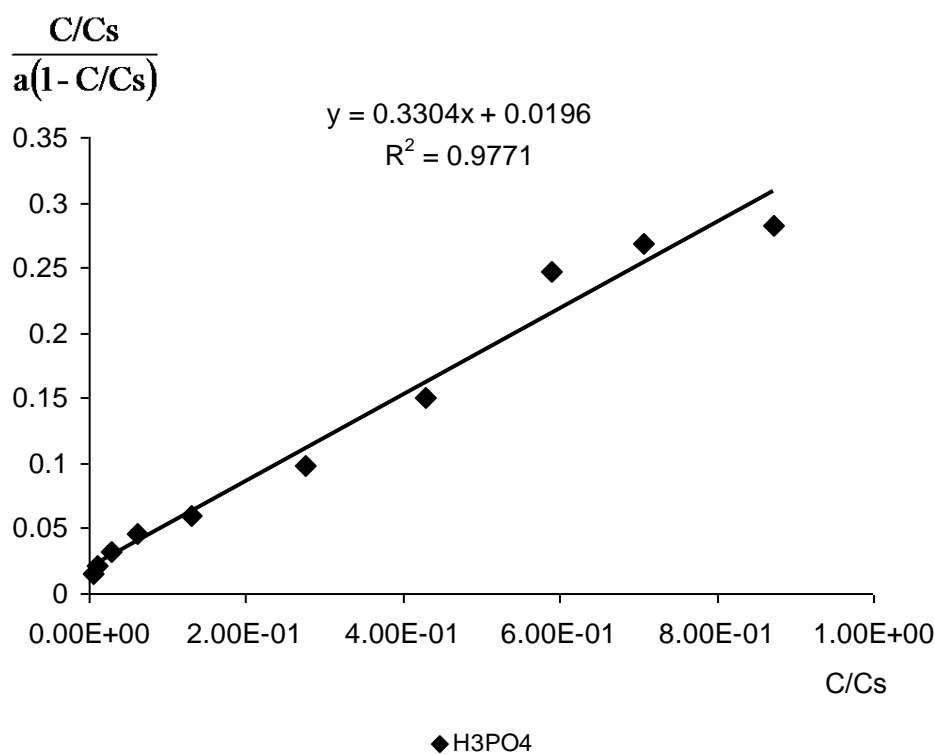


Рисунок 4.37 – Лінеаризована ізотерма BET для адсорбції ортофосфорної кислоти природним цеолітом

Параметри рівняння BET для процесу адсорбції фосфатів цеолітом $\frac{1}{a_m C} = 0.0196$; $\frac{C-1}{a_m C} = 0.3304$; $C=0.99352416$; максимальне значення

адсорбційної здатності щодо фосфатів у полімолекулярному шарі $a_m=51.35296$. Враховуючи те, що експериментальні дані добре інтерпретуються рівнянням БЕТ (коефіцієнт детермінації $R^2=0.9771$), можна припустити утворення у об'ємі цеоліту поліфосфатів. Звичайно, така картина може показувати також збільшення кількості адсорбційних центрів за рахунок деструкції сорбенту під дією кислоти, оскільки ізотерми адсорбції фосфатних солей характерні для мономолекулярної адсорбції. Проте форма зв'язування сполук фосфору цеолітом не має принципового значення, оскільки іншими авторами встановлено, що цеоліти (та інші сорбенти) мають здатність до адсорбції поліфосфатів, які є найбільш небезпечною формою фосфору у стічних водах[263].

4.9. Визначення рН середовища до і після адсорбції

Згідно методики 2.4.1 отримали експериментальні дані рН середовища фосфорної кислоти, дигідрофосфату калію, гідрофосфату калію та фосфату калію. За відповідно отриманими даними побудовано графіки.

З рисунка 4.26 видно, що чим більша концентрація вмісту іонів фосфатів в розчині тим менше значення рН до і після адсорбції. За рис. 4.34 можна стверджувати, що фосфати краще адсорбуються у кислому середовищі. Порівнюючи рН середовища до (3,9) і після (5,8) адсорбції, при однаковій концентрації, спостерігається збільшення рН, що спричинене заміщенням Na^+ на H^+ (рис.4.38).

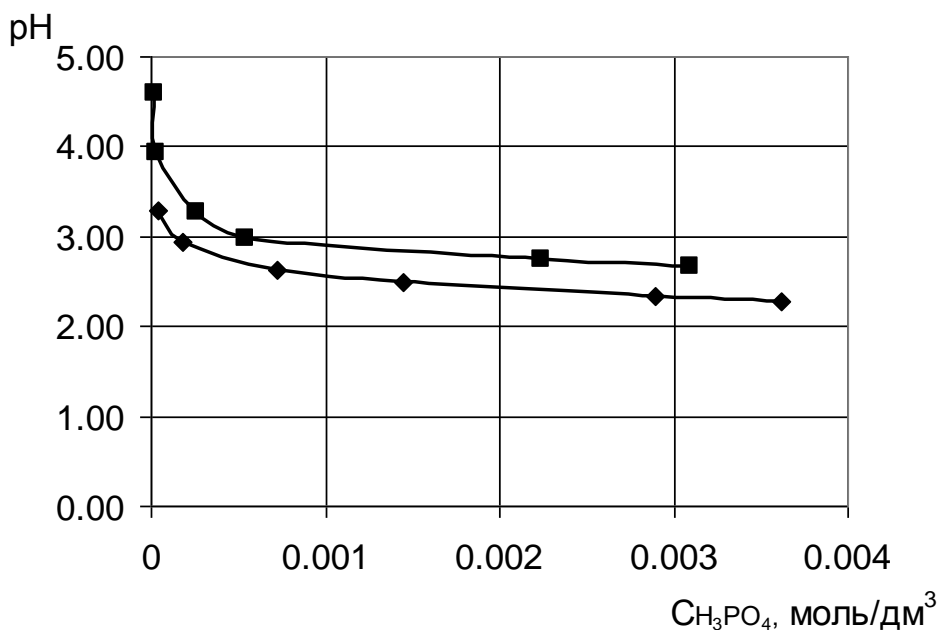


Рисунок 4.38 – рН середовище ортофосфорної кислоти, де ◆ - рН до адсорбції; ■ – рН після адсорбції

В області вихідних концентрацій 5-280мг/л ізотерми сорбції ортофосфорної кислоти та калій дигідрофосфату практично ідентичні (рис.4.26), проте зі збільшенням концентрації вихідних розчинів KH_2PO_4 поглинається менше порівняно з кількістю поглинутих фосфатів з розчину ортофосфорної кислоти. Як було сказано вище, це пояснюється деалюмуванням цеоліту під впливом H^+ . Отже, чим менше значення рН тим краще проходить деалюмування цеоліту. рН H_3PO_4 із збільшенням концентрації різко зменшується, чого не скажеш про KH_2PO_4 . Це підтверджується при порівнянні рис. 4.38. і рис. 4.39. Тому при збільшенні концентрації вихідних розчинів KH_2PO_4 поглинається менше за ортофосфорну кислоту.

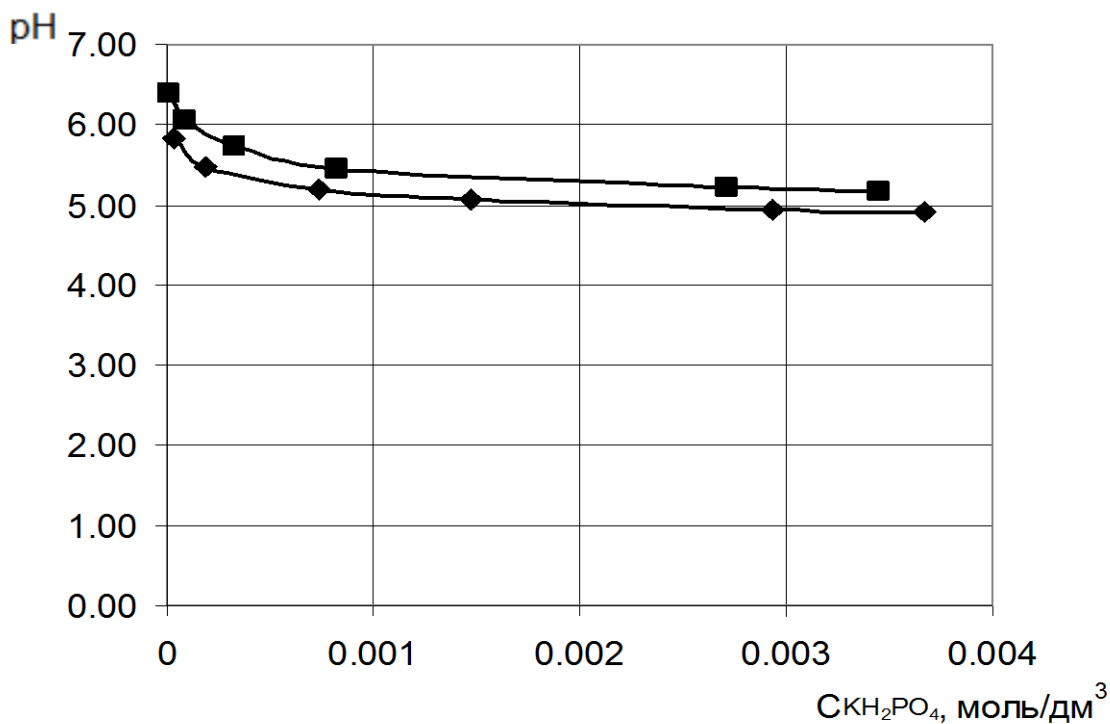


Рисунок 4.39 – рН середовище дигідрофосфату калію, де ◆ - рН до адсорбції; ■ – рН після адсорбції

рН середовища на рис.4.38 і рис.4.39 змінюється практично однаково. В області низьких концентрацій $\text{pH} < 7$, а при збільшенні концентрації встановлюється рівновага і відбувається заміщення калію на натрій та кальцій.

В літературі є дані проте, що аніони на полярних сорбентах (цеоліті, силікагелі) можуть адсорбуватися за рахунок іонного обміну на гідроксильні групи, що містяться на поверхні сорбента [264, 265]. Це, відповідно, призведе до збільшення рН.

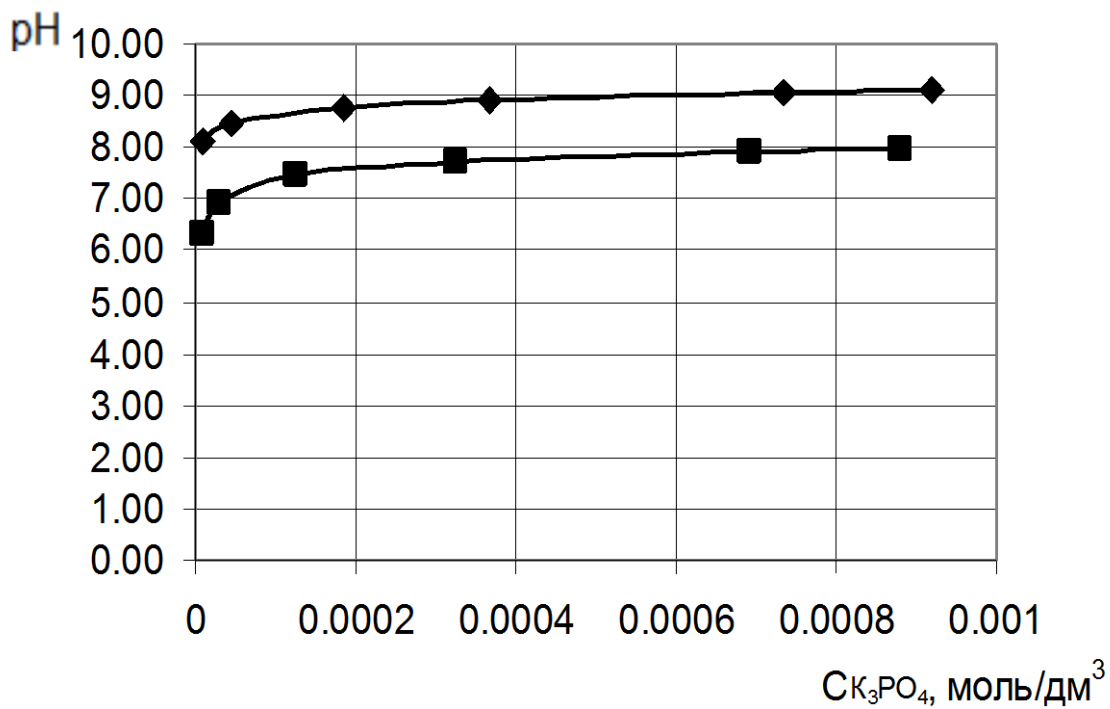


Рисунок 4.40 – рН середовище гідрофосфату калію, де ◆ - рН до адсорбції; ■ – рН після адсорбції

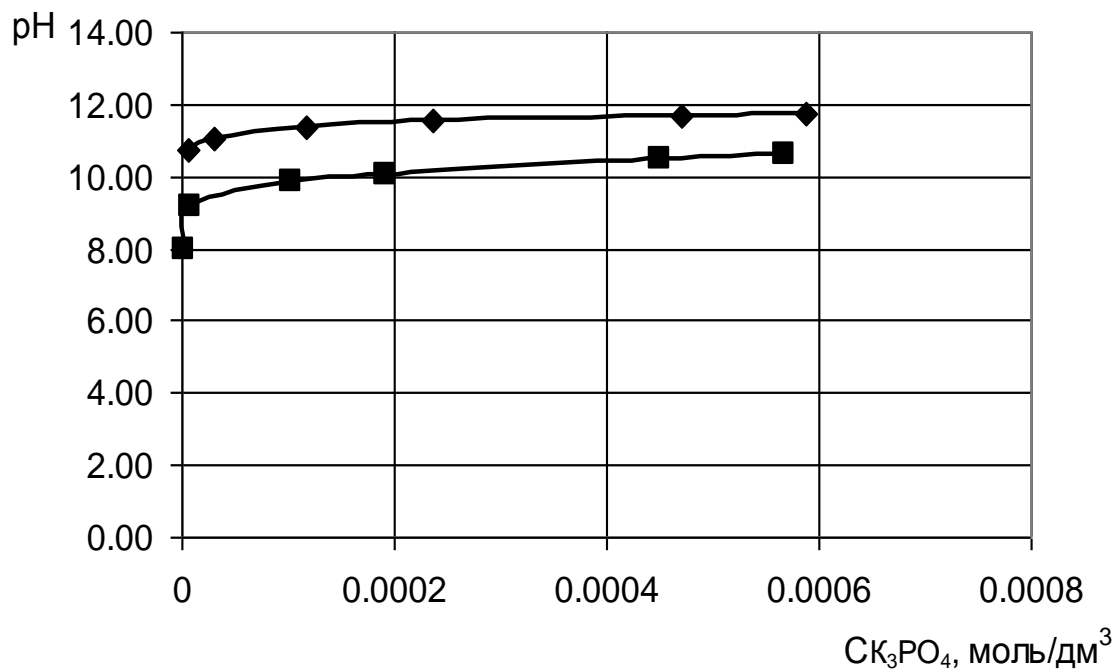
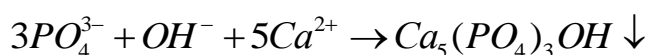


Рисунок 4.41 – рН середовище фосфату калію, де ◆ - рН до адсорбції; ■ – рН після адсорбції

Зменшення рН дво – та трьохзаміщених фосфатів пояснюється тим, що в результаті гідролізу дані солі дають лужну реакцію. Найбільш імовірним є такий механізм адсорбції фосфат іону в лужному середовищі:

1. іонний обмін калію на іони кальцію та магнію;
2. іони магнію реагують з іонами ОН, що містяться в розчині;
3. фосфат іон заміщує ОН і добудовує кристалічну решітку цеоліту; оскільки має також тетраедричну будову.
4. може мати місце супутня реакція:



5. В інтервалі рН 3-13 відбувається утворення нерозчинного кальцію гідро фосфату $CaHPO_4$.

При поглинанні цеолітом певної кількості фосфатів (з утворенням нерозчинних фосфатів кальцію, магнію, алюмінію і т.п.) у розчині буде зменшуватися кількість фосфатів (рис. 4.42).

$$\begin{aligned} [PO_4^{3-}]_{TOT} &= 10.00 \text{ mM} \\ [Al^{3+}]_{TOT} &= 10.00 \text{ }\mu\text{M} \\ [Si(OH)_4]_{TOT} &= 10.00 \text{ }\mu\text{M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}]_{TOT} &= 10.00 \text{ }\mu\text{M} \\ [K^+]_{TOT} &= 10.00 \text{ mM} \end{aligned}$$

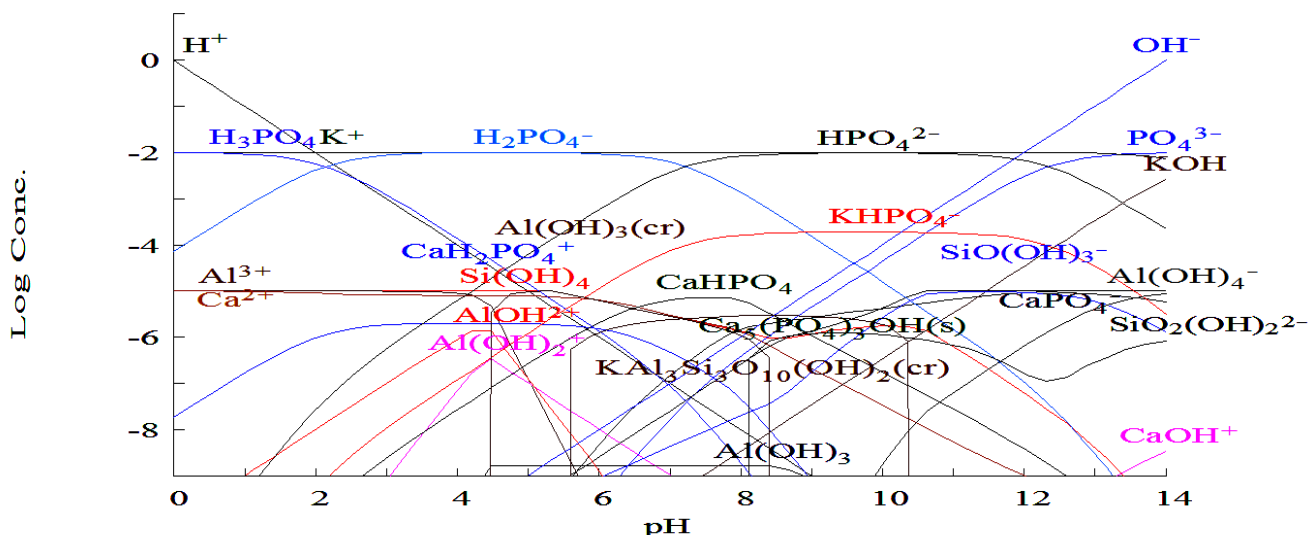


Рисунок 4.42 – Рівноважні концентрації розчинних та нерозчинних комплексів у системі цеоліт-розчин фосфатів

Зокрема, зменшення кількості іонів PO_4^{3-} та H_2PO_4^- забезпечить зниження рН вихідного розчину (4.30, 4.31). Для встановлення впливу рН на сорбційну здатність синтезованих Al_2O_3 та силікагелю щодо P_2O_5 досліджували зміну рН вихідних розчинів після адсорбційного вилучення з них фосфатів.

m P_2O_5 , , мг.екв.

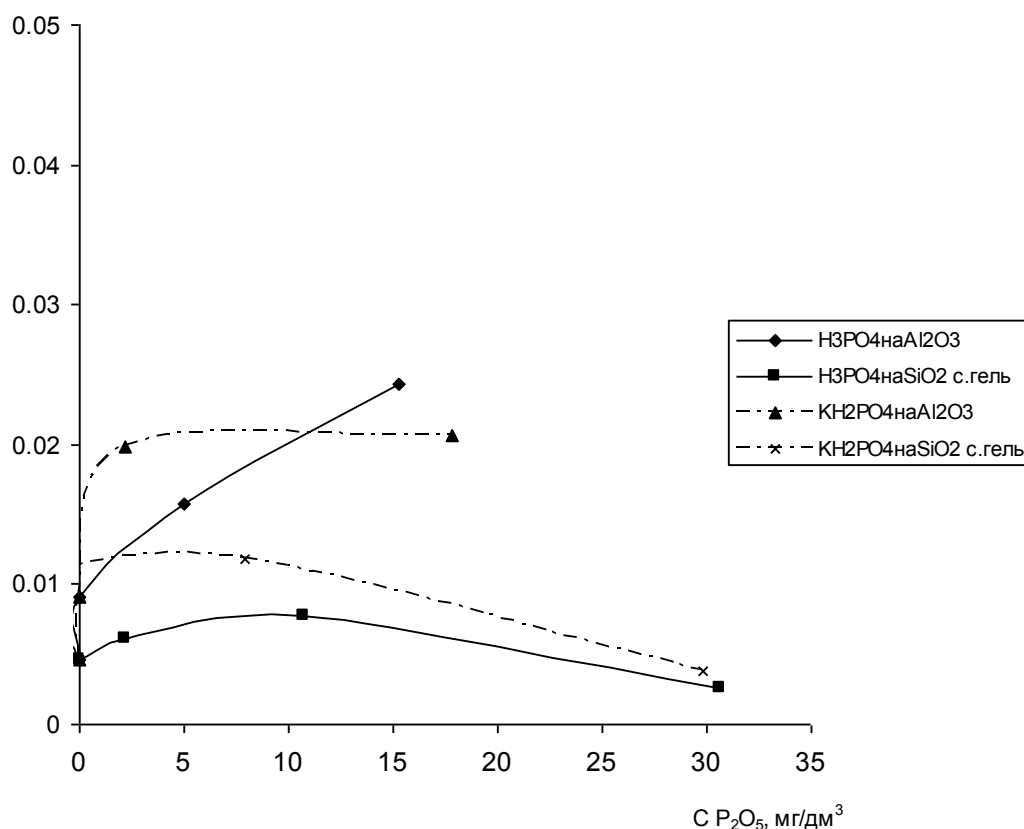


Рисунок 4.43 – Залежності мас адсорбованого P_2O_5 від рівноважної концентрації адсорбтива

Як видно з експериментальних даних, адсорбція фосфатів на силікагелі супроводжувалася незначним поглинанням фосфатів до рівноважної концентрації в розчині 10 мг/л, при збільшенні концентрації P_2O_5 на ізотермі спостерігається загин рівноважної лінії, який показує зниження обсягів поглинутої речовини. Проте наші ізотерми побудовані без врахування адсорбції розчинника. Отже, адсорбція води проходить більш активно, ніж фосфатів.

Порівнюючи експериментальні дані можна зробити висновок, що силікагель практично не поглинає фосфатів, а лише H_2O . Це підтверджується

характером ізотерм, які показують зниження адсорбції фосфатів при збільшенні концентрації розчину. Такі ізотерми характеризують процеси адсорбції розчинника з розчинів. Проте така картина може спостерігатися і при утворенні в процесі адсорбції іонів SiO_3^{2-} , які можуть утворювати молібденові комплекси, аналогічні фосфорномолібденовій кислоті, що є аналітичним сигналом в даній методиці визначення фосфатів. Таким чином, аналіз може показувати хибні значення, такі як занижені значення сорбційної ємності адсорбентів щодо фосфатів, або навіть наявність фосфатів у розчині за їх фактичної відсутності [266].

Наявність силікат- іонів у розчині є цілком імовірним через те, що в природних водах концентрація іонів SiO_3^{2-} є неоднаковою: в річкових водах коливається звичайно від 1 до 20 мг/дм³; у підземних водах його концентрація зростає від 20 до 30 мг/дм³, а в гарячих термальних водах вміст кремнію може досягати сотень міліграмів у 1 дм³ [267].

Як видно з діаграми, навіть у кислому середовищі є незначна кількість силікатів у розчиненому вигляді.

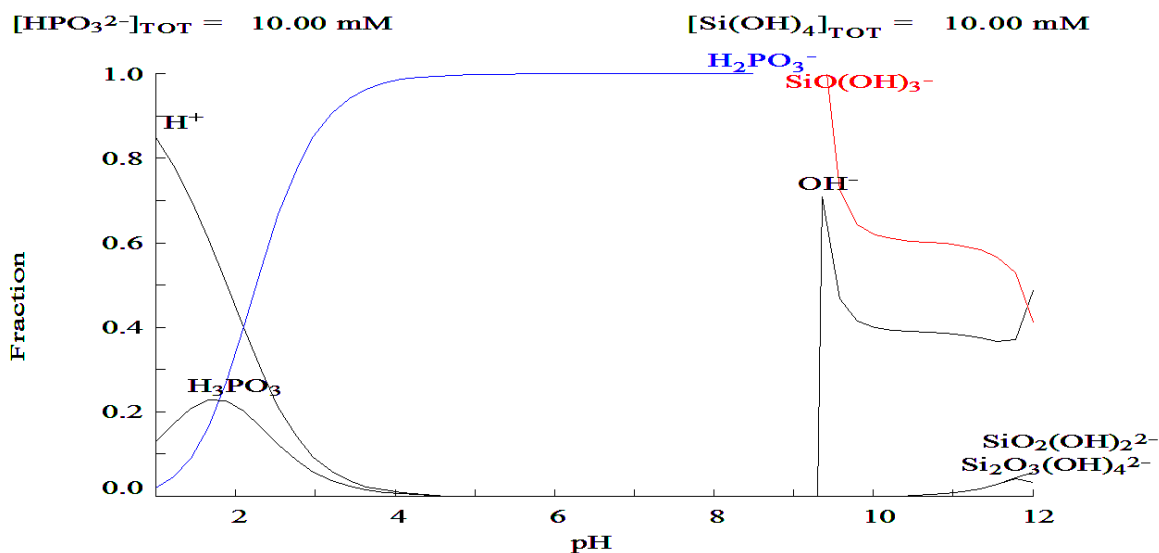
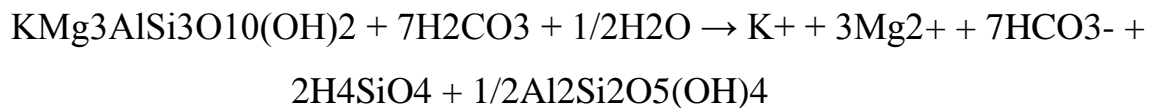


Рисунок 4.44 – Діаграма фазового стану системи $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$

Головним джерелом сполук кремнію в природних водах є процеси хімічного вивітрювання і розчинення мінералів, що містять кремній, наприклад алюмосилікати:



Порівнюючи адсорбційну ємність силікагелю щодо фосфатної кислоти та калій дигідрофосфату видно, що ортофосфорна кислота поглинається гірше за останній. Це пояснюється, очевидно, тим, що в процесі взаємодії фосфатної кислоти з силікагелем відбувається утворення щільної гелеподібної структури кремнієвої кислоти за рахунок адсорбції іонів H^+ . При адсорбції калій дигідрофосфату імовірним є утворення силікату калію, що є добре розчинною у воді сполукою, порівняно з кремнієвою кислотою - 125 мг/дм^3 . При адсорбції калій дигідрофосфату на оксиді алюмінію спостерігається встановлення рівноваги при значенні рівноважної концентрації P_2O_5 $0,021 \text{ мг.екв/л}$. Для тих же рівноважних концентрацій кількість адсорбованих фосфатів з розчинів фосфатної кислоти є меншою. При рівноважній концентрації 10 мг.екв/л обсяги поглинутих фосфатів з розчинів фосфатної кислоти та калій дигідрофосфату є рівною і складає $0,021 \text{ мг.екв/л}$. При збільшенні концентрації P_2O_5 спостерігається підвищення адсорбційної ємності Al_2O_3 .

Це обумовлюється більшою реакційною здатністю Al_2O_3 зі збільшенням кислотності середовища. В кислому середовищі, очевидно, відбувається хімічне розчинення Al_2O_3 . При цьому відбувається утворення осаду нерозчинного алюміній фосфату, а також фосфатів у колоїдному стані.

Виходячи з результатів експериментальних досліджень, можна стверджувати, що поглинання фосфатів силікагелем проходить за механізмом фізичної адсорбції, а алюміній оксидом за механізмом хемосорбції та іонного обміну на гідроксильні групи, що містяться на поверхні сорбента. При цьому очевидним є вплив рН на адсорбційну здатність даних сорбентів щодо фосфатів.

В кислому та лужному середовищі буде відбуватися поглинання внаслідок того, що Al_2O_3 як амфотерний гідроксид буде реагувати з кислотами та лугами з утворення гелевих структур. Імовірно утворення нерозчинних чи колоїдних сполук алюмінію на поверхні сорбенту створюватиме дифузійний опір, що перешкоджає поступленню реактантів до зони хемосорбції.

Результати дослідження статички адсорбції іонів NH_4^+ та P_2O_5 з розчинів амоній хлориду в діапазоні концентрацій 0...1 г/л на клиноптилоліті та Al_2O_3 встановлено, що при питомій поверхні клиноптилоліту $59 \text{ м}^2/\text{г}$, а алюміній оксиду $340 \text{ м}^2/\text{г}$, силікагелю $420 \text{ м}^2/\text{г}$. сорбційна ємність цеоліту лише вдвічі вища за сорбційну ємність Al_2O_3 та силікагелю. Поглинання іонів амонію та P_2O_5 на силікагелі проходить, імовірно, за механізмом фізичної адсорбції через те, що SiO_2 є хімічно інертною речовиною. Характер рівноважної кривої під час адсорбції P_2O_5 на силікагелі може вказувати на селективне поглинання води замість P_2O_5 , або на появу іонів SiO_3^{2-} .

4.10. Дослідження процесу деалюмування цеоліту

В літературних джерелах вказується про вилучення з цеоліту алюмінію при дії на нього кислот. За результатами експериментів, представлених в розділі 4.1. було встановлено значну зміну рН розчинів фосфатів. Крім того процес адсорбції ортофосфорної кислоти супроводжується різким збільшенням сорбційної ємності цеоліту за значень кислотності середовища $\text{pH} > 2,5$. Як попередньо вказувалось, це може ознакою деалюмування цеоліту, що супроводжується вивільненням алюмінію з кристалічної ґратки та руйнуванням верхнього шару цеоліту. При цьому можуть активуватися сорбційні центри, що розташовані в середині якому сорбенту. В такому випадку можна було б очікувати на виявлення алюмінію в розчині після адсорбції фосфатів. Але наявність алюмінію можна встановити тільки в разі його вивільнення у розчин у вигляді колоїдного алюмінію фосфату. Дослідження концентрації вилученого алюмінію з цеоліту при поглинанні фосфатів здійснювали за методикою, наведеною у 2.7., проте алюмінію в адсорбаті не було виявлено.

4.11. Десорбція фосфатів

В літературних джерелах вказується про те, що поглинання фосфатів проходить за механізмом фізичної адсорбції. Тому для з'ясування кількостей поглинутих фосфатів за механізмом фізичної адсорбції ми провели дослідження десорбції P_2O_5 відповідно до методики, вказаної у розділі 2.4.3.

В результаті експерименту було встановлено, що кількість десорбованого фосфат іону є меншою за поріг чутливості методу і є близькою 0. Причому в промивних водах цеоліту також було виявлено лише сліди фосфатів.

4.12. Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в статичних умовах

Карбонові кислоти використовуються у багатьох галузях промисловості: на підприємствах органічного синтезу, харчової та легкої промисловості, тощо[268,

269]. Експериментальне дослідження статичної адсорбції α -оксіпропіонової кислоти на вуглецевих сорбентах та цеоліті Сокирницького родовища здійснювали згідно методики, наведеної у розділі 2. [270, 271]. Концентрацію вуглецевого радикала α -оксіпропіонової кислоти визначали перманганатометричним методом, а також потенціометричним методом за допомогою окисно-відновного електрода [272]. Зміну рН вимірювали іономіром ИМ-160 згідно методики, наведеної у п. 2.5.

Експериментальні дані наведено на рис.4.35.

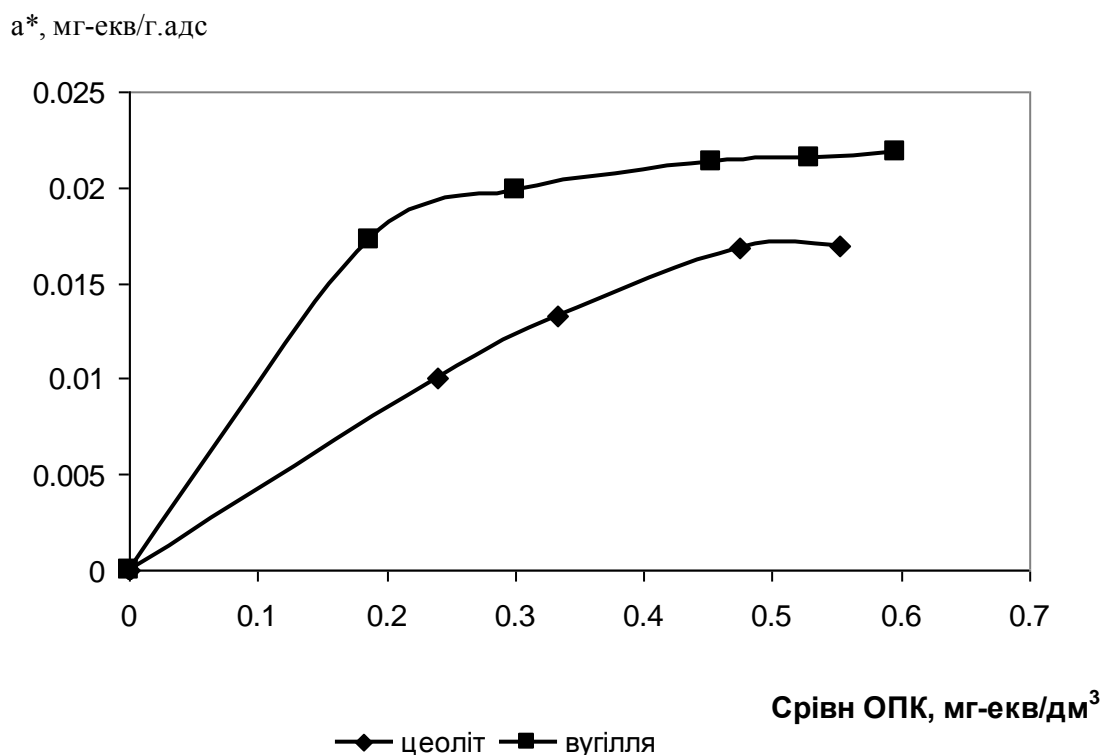


Рисунок 4.45 – Ізотерми адсорбції α -оксіпропіонової кислоти клиноптилолітом Сокирницького родовища та активованим вугіллям

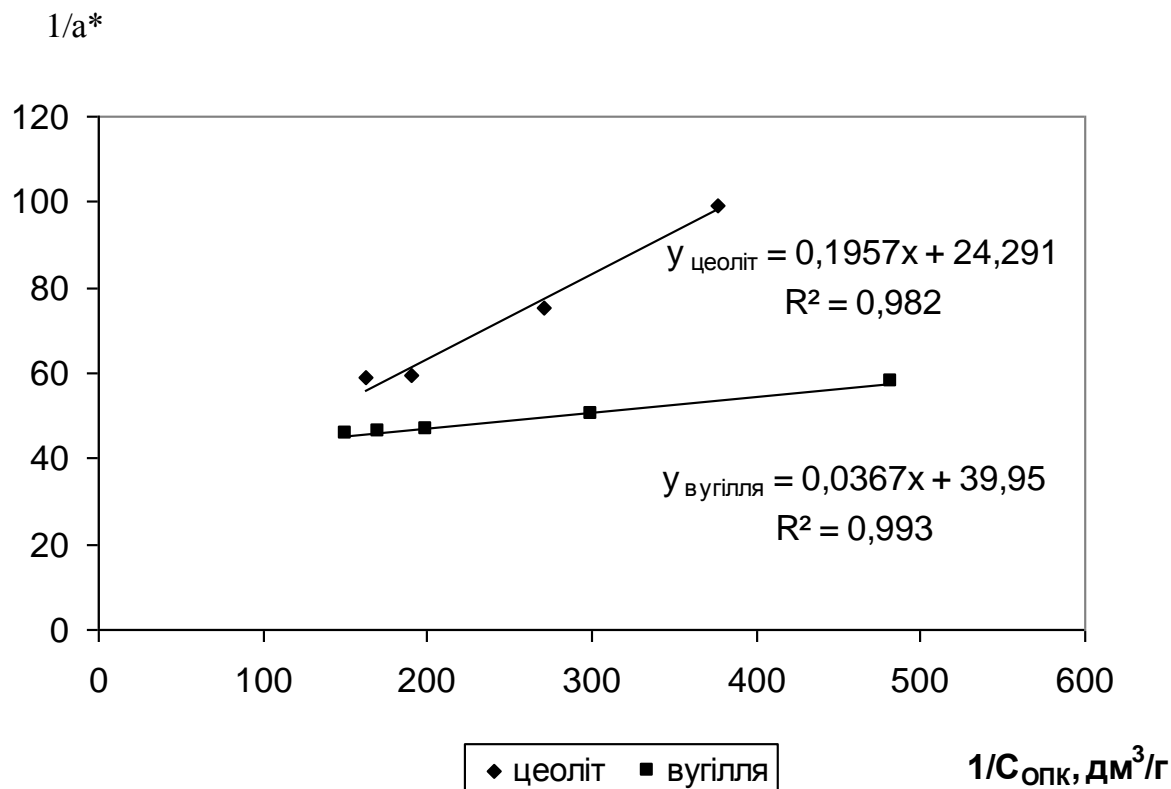


Рисунок 4.46 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Ленгмюра α-оксіпропіонової кислоти, де ■ – активоване вугілля; ♦ - цеоліт.

З рис. 4.35 випливає, що ізотерма адсорбції α-оксіпропіонової кислоти на цеоліті та активованому вугіллі описується наступними рівняннями Ленгмюра:

$$\text{для цеоліту:} \quad a^* = 0,04 \frac{124,124C}{1+124,124C} \quad (4.40),$$

$$\text{для активованого вугілля:} \quad a^* = 0,03 \frac{1088C}{1+1088C} \quad (4.41).$$

Коефіцієнт детермінації експериментальних та теоретичних даних для процесу адсорбції на цеоліті $R^2 = 0,982$, а на активованому вугіллі $R^2 = 0,993$.

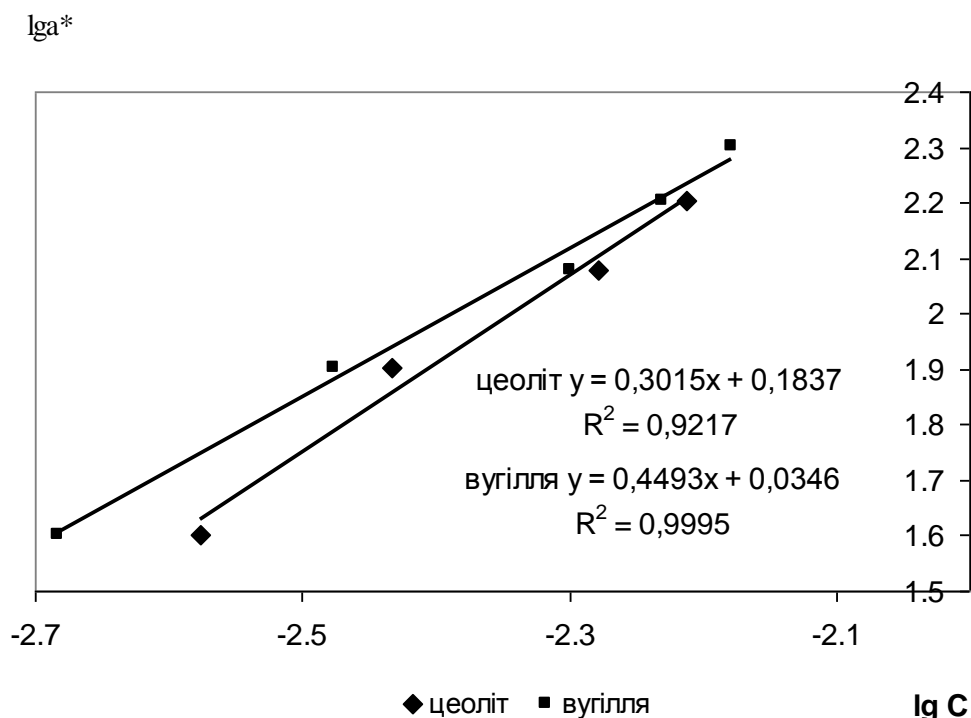


Рисунок 4.47 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Фрейндліха α -оксіпропіонової кислоти, де ■ – активоване вугілля; ◆ - цеоліт.

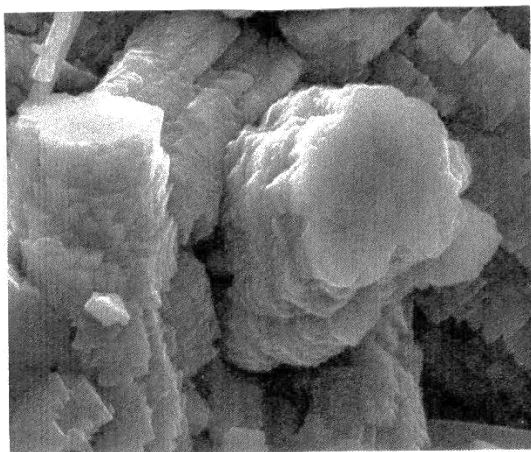
$$\text{для цеоліту:} \quad a^* = 1.52 \cdot C^{0.3015} \quad (4.42),$$

$$\text{для активованого вугілля:} \quad a^* = 1.08 \cdot C^{0.4493} \quad (4.43).$$

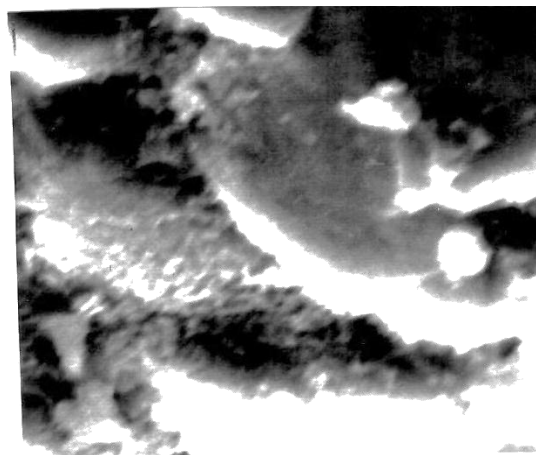
Коефіцієнт детермінації експериментальних та теоретичних даних для процесу адсорбції на цеоліті $R^2 = 0,92$, а на активованому вугіллі $R^2 = 0,9995$.

Для процесу адсорбції α -оксіпропіонової кислоти цеолітом спостерігається краща відповідність ізотермі Ленгмюра, а для активованого вугілля – ізотермі Фрейндліха.

Для з'ясування природи взаємодії цеоліту з вуглецевими радикалами карбонових кислот проводили порівняльний аналіз фізико-хімічних, хімічних та структурно-механічних властивостей цеоліту до та після адсорбції оксіпропіонової кислоти [273, 274]. Структуру цеоліту до і після адсорбції було досліджено методом рентгеноспектрального аналізу. Результати аналізу приведено на рис. 4.48.



а) цеоліт до адсорбції



б) цеоліт після адсорбції

Рисунок 4.48 – Зміна мікроструктури цеоліту під впливом α -оксіпропіонової кислоти (x1000)

Методом растрової електронної мікроскопії (рис.4.49а) встановлено, що цеоліту має структуру у вигляді деформованих пластинчастих кристалів розміром 1–5 мкм. Встановлено, що пориста структура цеоліту після є неоднорідною. Пори мають різні розміри та конфігурацію. На поверхні пор відпрацьованого цеоліту (рис. 4.49, б) виявлено аморфні глобули розміром $0,1-1 \cdot 10^{-5}$ м. Ці утвори виникли внаслідок взаємодії α -оксіпропіонової кислоти з цеолітом. Це підтверджує високу адсорбційну здатність цеоліту та може свідчити, що крім іонного обміну можуть мати місце процеси хемосорбції з утворенням нерозчинної фази, яка відкладається на стінках пор цеоліту.

Термогравіметричним аналізом (ДСТУ Б В.2.7-32-95) встановлено наступні показники: втрати під час прожарювання – 8,48%, вміст вільного кварцу становив – 6%. Результати рентгенофазового аналізу показали наявність у цеолітовій породі дифракційних максимумів клиноптиулоліту: з $d/n= 0,296; 0,395$ та нм $0,898$ та кварцу з $d/n=0,228; 0,333$ та $0,425$ нм.

Здатність цеоліту до поглинання органічних радикалів карбонових кислот була підтверджена результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень (рис.4.48). На ІЧ-спектрах присутні смуги деформаційних та валентних коливань груп кристалічної ґратки цеоліту Si-O, Si-O-SiOH: $452, 990-1210, 1638, 3368$ cm^{-1} .

Виявлено коливальні спектри вільних груп ОН в області 2600 см^{-1} .

Також на ІЧ-спектрі (рис. 4.49, б) цеоліту після адсорбції карбонової кислоти виявлено додаткові поглинання в області $1700 - 1720\text{ см}^{-1}$, що характерні для карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ ненасичених карбонових кислот. Отже, в кристалічній структурі цеоліту присутні радикали α -оксіпропіонової кислоти[275].

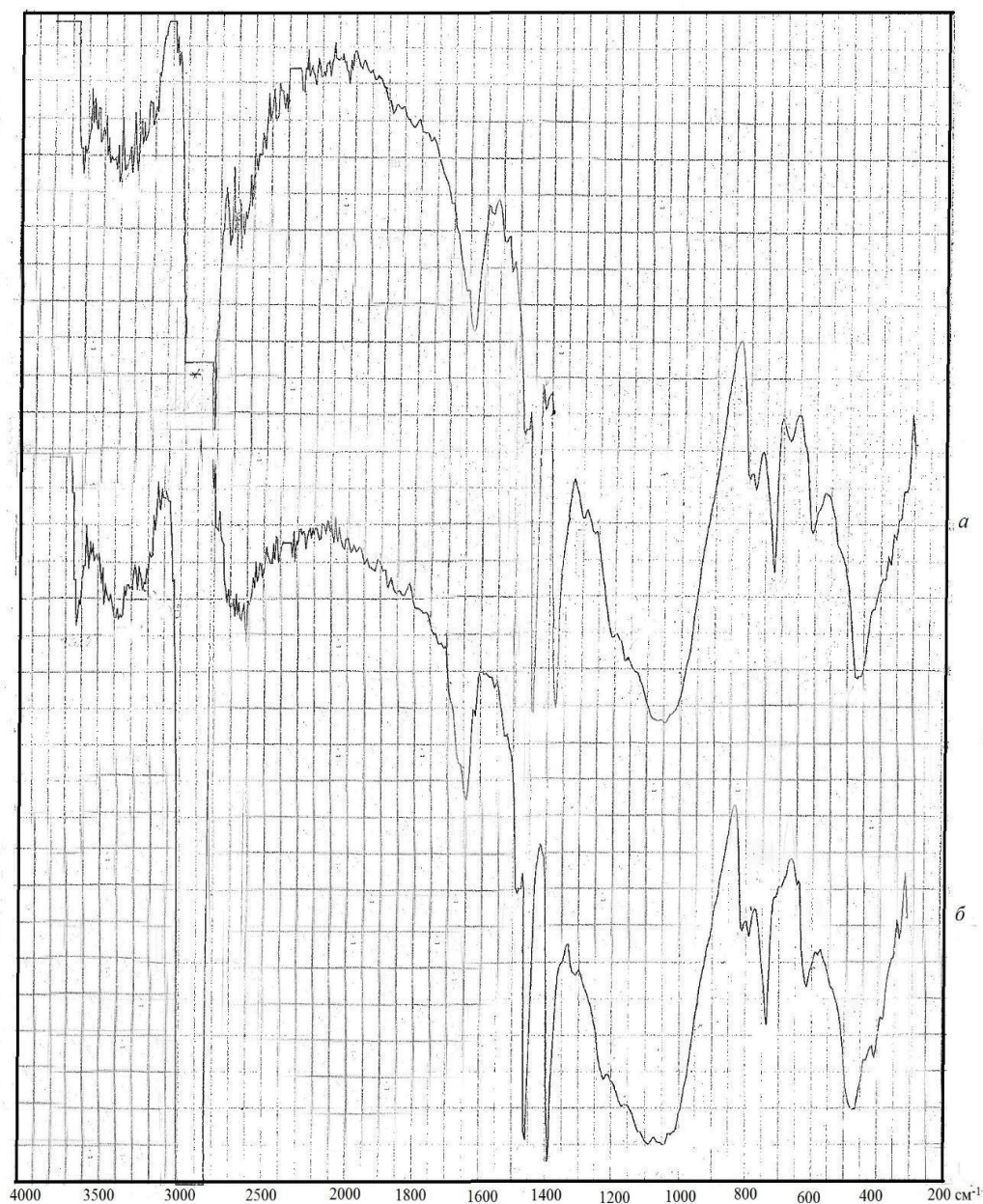


Рисунок 4.49 – ІЧ-спектри поглинання цеоліту: а – природний цеоліт; б – цеоліт, насичений α -оксіпропіоновою кислотою

Хімічний склад цеоліту за результатами рентгеноспектрального аналізу представлено на рис. 4.50.

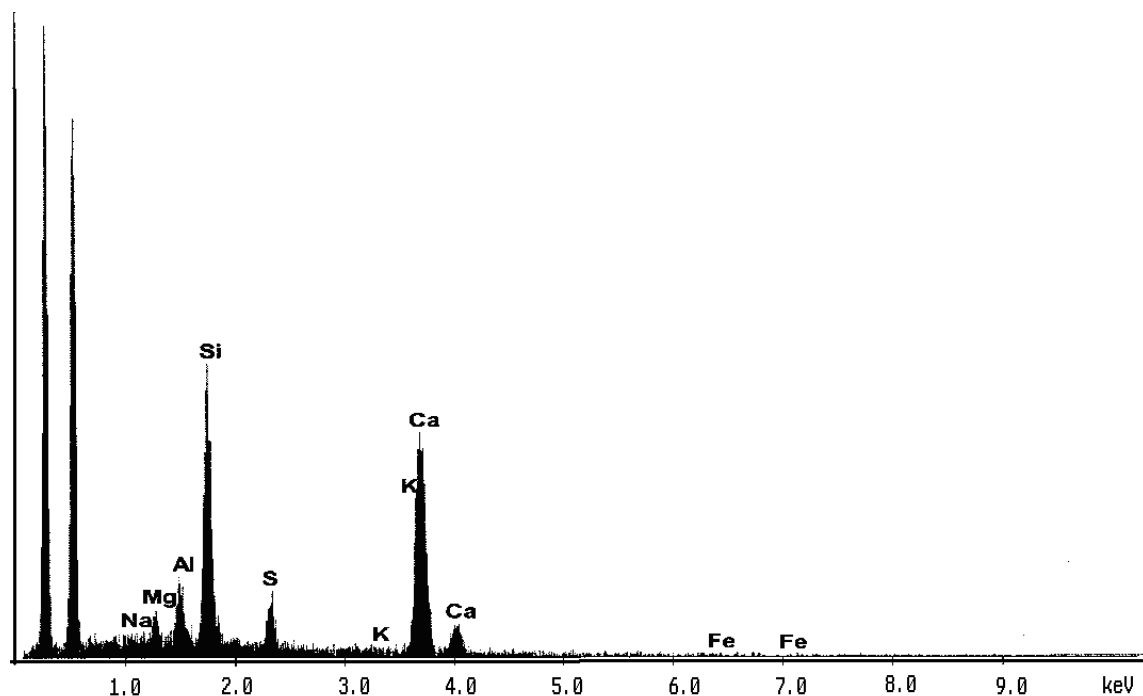
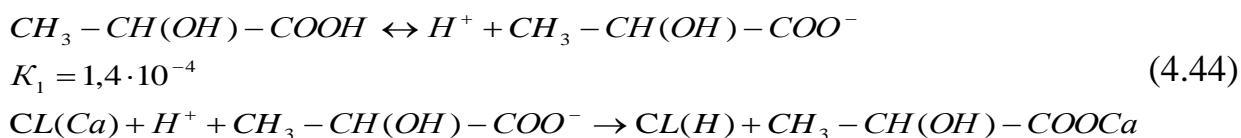


Рисунок 4.50 – Рентгеноспектральний аналіз цеоліту

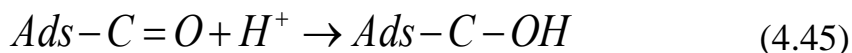
Експериментальні дослідження зміни рН розчинів α -оксіпропіонової кислоти після адсорбції в статичних умовах

Адсорбція α -оксіпропіонової кислоти цеолітом та активованим вугіллям супроводжувалась зростанням рН досліджуваних розчинів. Отже, в процесі адсорбції органічної кислоти поглинаються відбувається поглинання іонів водню кислоти[276]. Оскільки цеоліти є катіонообмінниками, то взаємодію цеоліту з карбоною кислотою можна описати наступним рівнянням:



В наслідок іонообмінної взаємодії адсорбата і адсорбента у розчин надходять обмінні катіони, що супроводжується збільшенням рН. У процесі іонного обміну задіяні Бренстедовські активні центри.

Під час адсорбції органічної кислоти активованим вугіллям відбувається зниження рН розчину внаслідок утворення адсорбційного комплексу з активними центрами сорбента:



Аналізуючи результати експериментальних досліджень, представлених на рис. 4.45 та рис.4.51 можна зробити висновок про те, що кількість поглинутої кислоти відповідає ступеню зростання рН адсорбата. Таким чином, адсорбція кислоти цеолітом та активованим вугіллям супроводжується, очевидно, іонним обміном та фізичною адсорбцією.

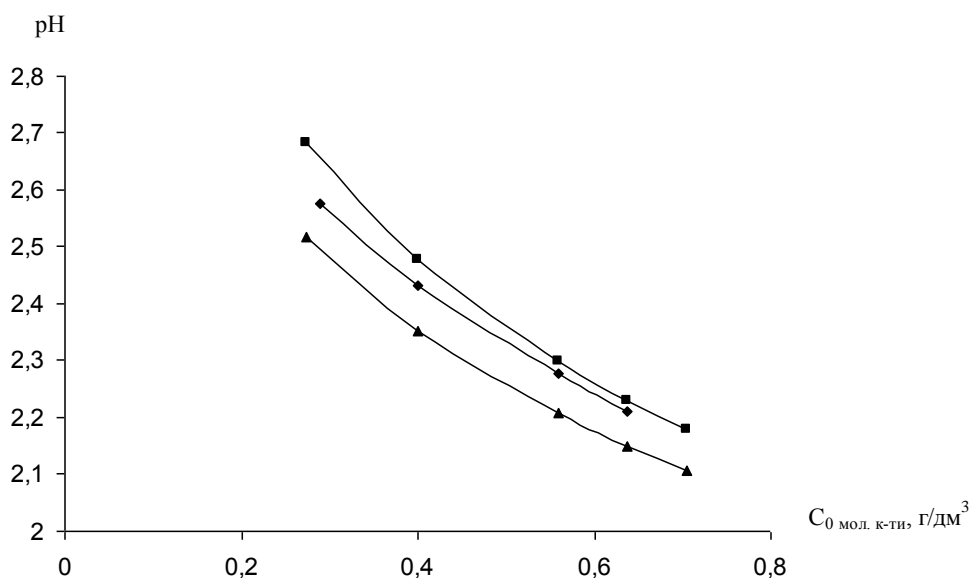


Рисунок 4.51 – Зміна рН модельного розчину α-оксіпропіонової кислоти внаслідок адсорбції у статичних умовах, де ▲ – початкове значення; ■ – значення рН після адсорбції α-оксіпропіонової кислоти активованим вугіллям ; ◆ - значення рН після адсорбції α-оксіпропіонової кислоти цеолітом

Нами встановлено, що активоване вугілля краще адсорбує органічні кислоти, ніж цеоліт. Це пояснюється тим, що молекули карбонової кислоти полярні і складаються з гідрофільної функціональної групи та неполярного радикала, який має спорідненість до неполярних адсорбентів[277]. На неполярних сорбентах, зокрема на цеолітах, відбувається адсорбція гідрофільних груп: –ОН та –COOH. Цей процес супроводжується зменшенням кислотності досліджуваних

розчинів [278]. Оскільки масова частка гідрофобного радикалу в молекулі органічних кислот переважає масову частку гідрофільних функціональних груп, то адсорбцію краще проводити за участю неполярних сорбентів.

Нами здійснено квантово-механічні обчислення для адсорбційної системи цеоліт-ОПК. Квантово-хімічний розрахунок властивостей ОПК здійснювали у програмному середовищі ChemOffice, Chem3D. Результати розрахунків приведено у додатку Е7. Метою дослідження був розрахунок параметрів молекул за якими можна спрогнозувати імовірність адсорбції ОПК на зовнішній чи внутрішній (поровій) поверхні сорбента і встановлення лімітуючої стадії процесу адсорбції. Було розраховано величини зарядів на окремих атомах. Ефективні заряди на атомах кисню досліджуваних сполук коливаються від -0.406 до $-0,217$. Величини ефективних зарядів у молекулі коливається від $-0,072$ до $-0,276$. Заряд атома О8 карбоксильної групи $-0,39$, а атома кисню гідроксильної групи О4 $-0,35$. Заряди атомів вуглецю: метильної групи С1 $-0,035$, а карбоксильної – С3 $0,31$. Дипольні моменти в молекулі α -оксіпропіонової кислоти коливаються від $-0,356D$ до $1,355D$, магнітуда $-1,402 D$. Тому дана сполука є полярною. Таким чином, внаслідок полярності молекули, α -оксіпропіонову кислоту можна адсорбувати гідрофільними та гідрофобними сорбентами. Розраховано довжини зв'язків, градусну міру кутів між атомами у молекулі та двогранних кутів ОПК. Найбільший лінійний розмір молекули становить $1,46$ нм, найменший $-0,89$ нм. Згідно обчислених розмірів молекули ОПК, дана сполука може адсорбуватися в порах сорбенту з найменшим поперечним перерізом пор $1,46$ нм, а також на зовнішній поверхні сорбента. Результати розрахунку приведено у додатку

4.13. Дослідження адсорбції ПАР в статичних умовах

Дослідження закономірностей адсорбції ПАР актуальне з точки зору вилучення та концентрування розчиненої речовини та для модифікації поверхні гідрофільних сорбентів, які в подальшому можна буде застосовувати для адсорбції неполярних сполук. Поверхнево активна дія ПАР полягає у зменшенні

поверхневого натягу рідин. Під час заповнення поверхні рідини частками ПАР відбувається специфічне орієнтування полярних молекул у мономолекулярному шарі. Гідрофільні групи орієнтуються до розчинника (вода), а вуглеводневі радикали на поверхні розділу фаз орієнтуються до неполярної фази, утворюючи т.з. «частокіл Ленгмюра». Підвищення концентрації ПАР в межах 10^{-5} — 10^{-3} моль/л спричинює утворення міцел поверхнево-активних речовин. Ядро міцел формується з гідрофобної частини молекул ПАР, а гідрофільні групи орієнтуються до розчинника (вода) і формують зовнішню поверхню міцели. Для натрію додецилсульфату ККМ - критична концентрація міцелоутворення за 293К – 2,365 г/дм³ [279, 280].

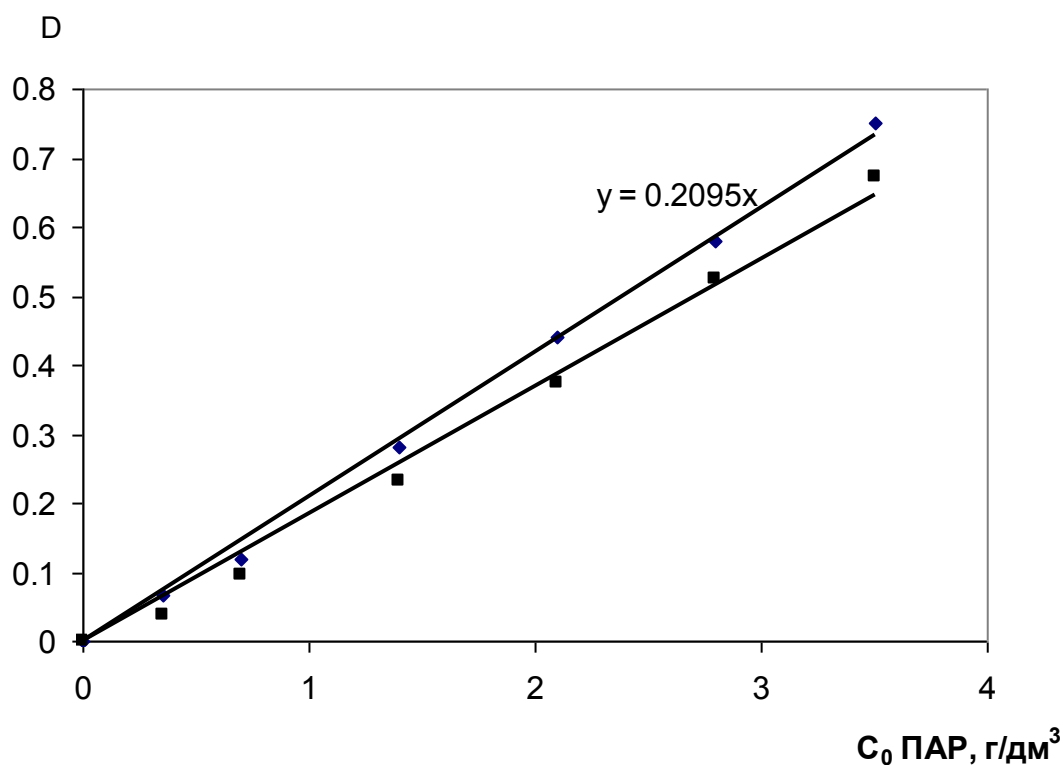


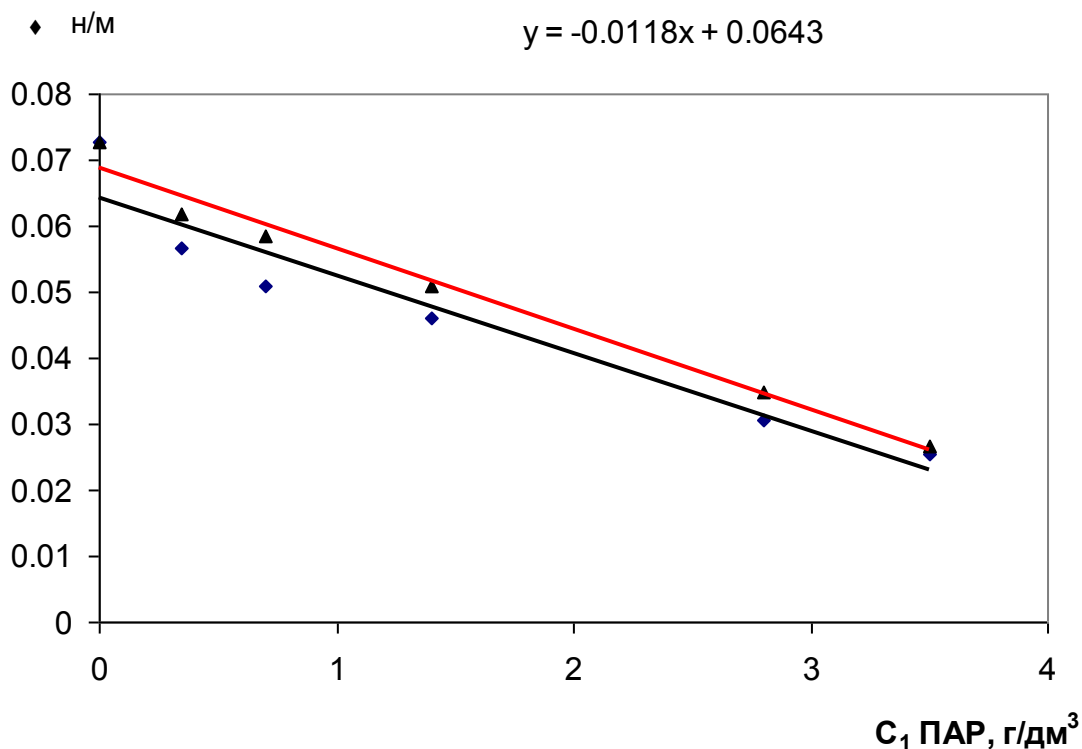
Рисунок 4.52 – Залежність оптичної густини розчину натрію додецилсульфату від концентрації, де \blacklozenge поверхневий натяг розчинів до адсорбції, \blacktriangle поверхневий натяг розчинів після адсорбції

Експериментальні дослідження сорбційної здатності активованого вугілля щодо ПАР проводили згідно пп. 2.2.1., 2.2.2., та 2.2.3. розділу 2[281].

Сорбційна ємність активованого вугілля щодо ПАР обумовлена сильною взаємодією активних центрів сорбента з гідрофобними молекулами. В даному випадку- іоном додецилсульфату. В процесах адсорбції поверхнево-активних речовин рушійною силою буде різниця поверхневих натягів розчинника та досліджуваного розчину.

Експериментальні дослідження адсорбції ПАР за зміною поверхневого натягу

Полярність молекул натрію додецилсульфату спричинює зміну структури поверхневого шару межі розділу фаз «розчин-газ» порівнино з між фазною поверхнею «вода-газ», що спричинює зниження поверхневого натягу σ , оскільки $E_{H_2O-газ} > E_{H_2O-H_2O}$. Визначення поверхневого розчинів натрію додецилсульфату здійснювали згідно методики, представленої у розділі 2. Схему установки та її принцип роботи представлено у додатку В. Результати експериментальних досліджень залежності поверхневого натягу від концентрації натрію додецилсульфату представлено на рис. 4.52.



◆ поверхневий натяг розчинів до адсорбції , ▲ поверхневий натяг розчинів після адсорбції

Рисунок 4.53 – Залежність поверхневого натягу розчину натрію додецилсульфату від концентрації

На рисунку чітко відслідковується залежність зміна поверхневого натягу розчинів від концентрації в діапазонах концентрацій розчинів ПАР, що застосовуються на підприємствах хімічної промисловості. За зміною поверхневого натягу після адсорбції розраховували обсяг поглинутого натрію додецилсульфату. Результати експерименту представлені в додатку Б.

За результатами експериментальних досліджень було визначено сорбційну здатність цеоліту щодо натрію додецилсульфату. Результати досліджень представлено на рис. 4.53.

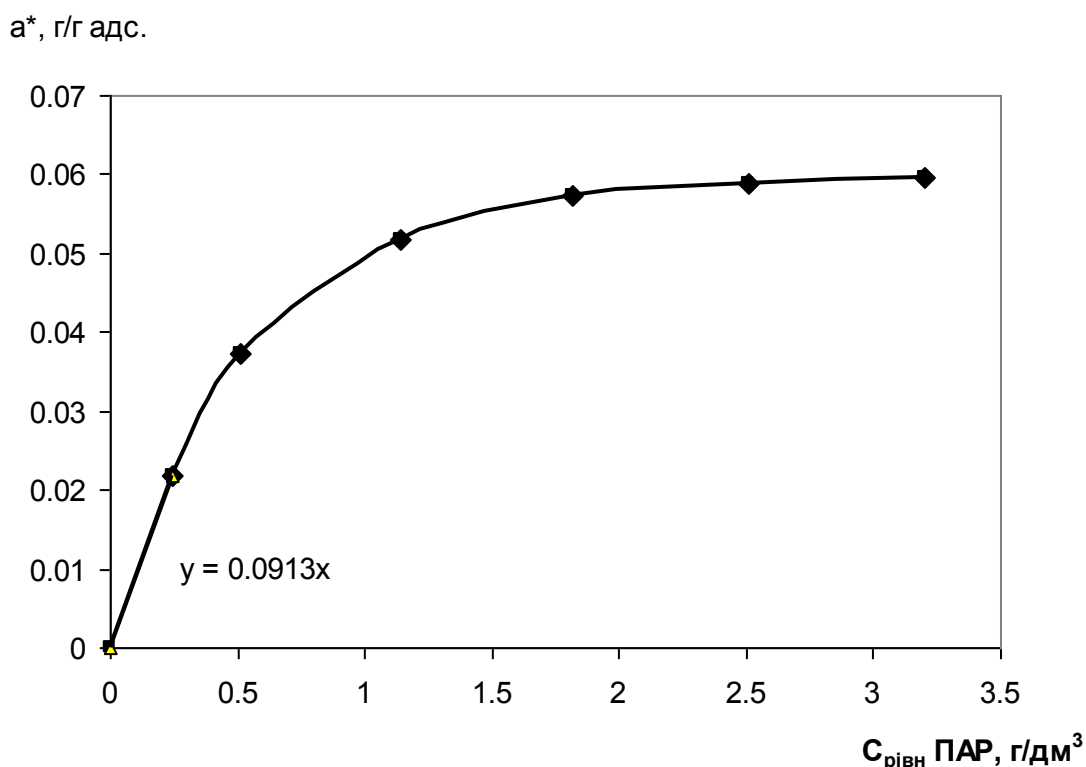


Рисунок 4.54 – Ізотерма адсорбції натрію додецилсульфату на цеоліті

Аналізуючи рис. 4.54 можна зробити висновок, що ізотерма належить до ізотерм, що описують моношарову адсорбцію, яку можна описати рівнянням Ленгмюра. В області концентрацій вище 1г/дм³ відбувається зменшення адсорбційної здатності, що обумовлене також утворенням міцел ПАР, які внаслідок значних лінійних розмірів можуть сорбуватися на поверхні сорбента.

Результати досліджень вказують на відповідність експериментальних даних ізотермі Ленгмюра.

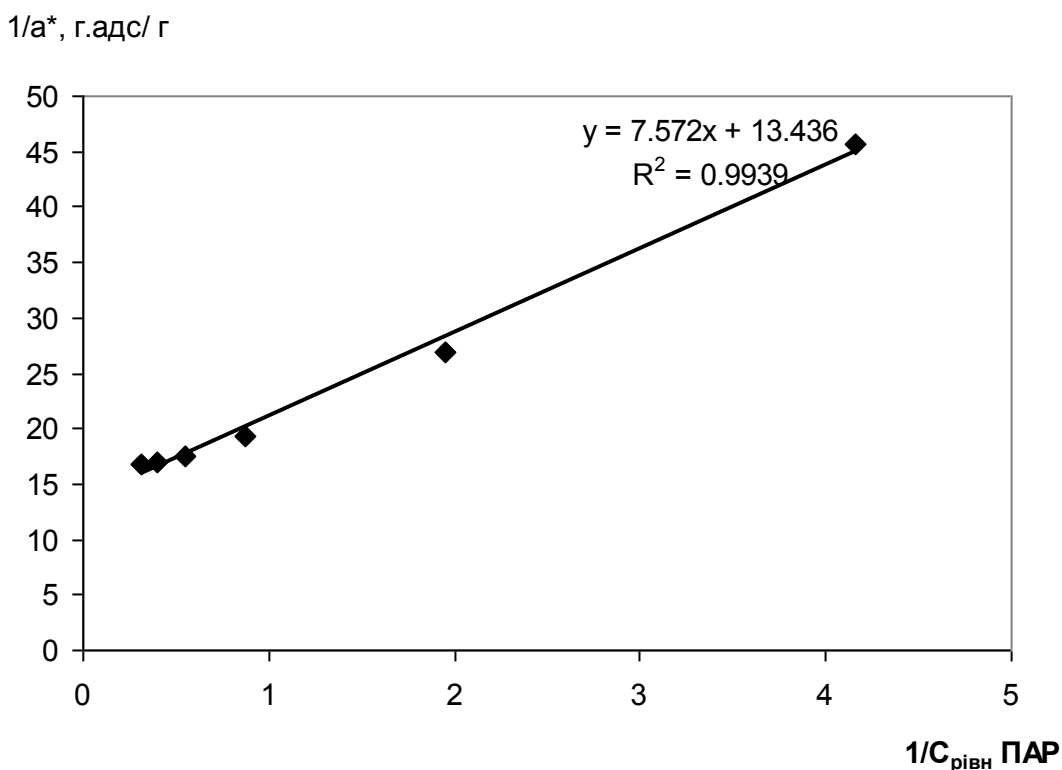


Рисунок 4.55 – Лінеаризована ізотерма адсорбції Ленгмюра натрію додецилсульфату природним цеолітом

Константи рівняння Ленгмюра визначали графічно. Ізотерму адсорбції натрію додецилсульфату на природному цеоліті можна описати залежністю:

$$a^* = 1.64 \cdot \frac{0,074 \cdot C}{1 + 0,074 \cdot C}. \quad (4.46).$$

З характеру ізотерм видно, що натрію додецилсульфат на поверхні цеоліту адсорбується у вигляді мономолекулярного шару, а ізотерма адсорбції добре описується рівнянням Ленгмюра. Коефіцієнт детермінації становив 0,9939.

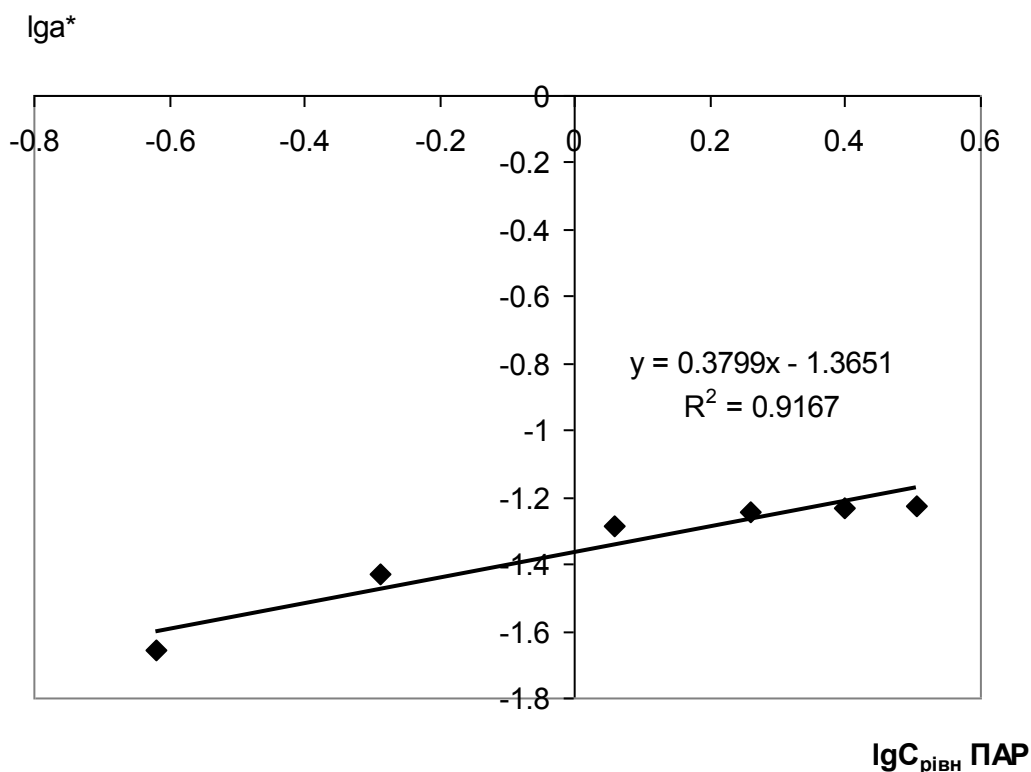


Рисунок 4.56 – Лінійна інтерпретація ізотерми адсорбції натрію додецилсульфату на природньому цеоліті згідно рівняння Фрейндліха

Рівняння адсорбційної рівноваги Фрейндліха матиме вигляд:

$$a^* = 0.43 \cdot C^{0.3799} \quad (4.47)$$

Лінеаризація експериментальних даних згідно рівняння Фрейндліха, представлена на рис. 4.56, показала менш точні результати. Коефіцієнт детермінації становив 0,9167. Результати чисельних розрахунків ізотерм приведено у додатку В10.

4.14. Дослідження статичної активності цеоліту щодо альбуміну

Статичну ємність цеоліту щодо альбуміну досліджували згідно методики, представленої у розділі 2. Експериментальні дані приведено на рис.4.56[282]

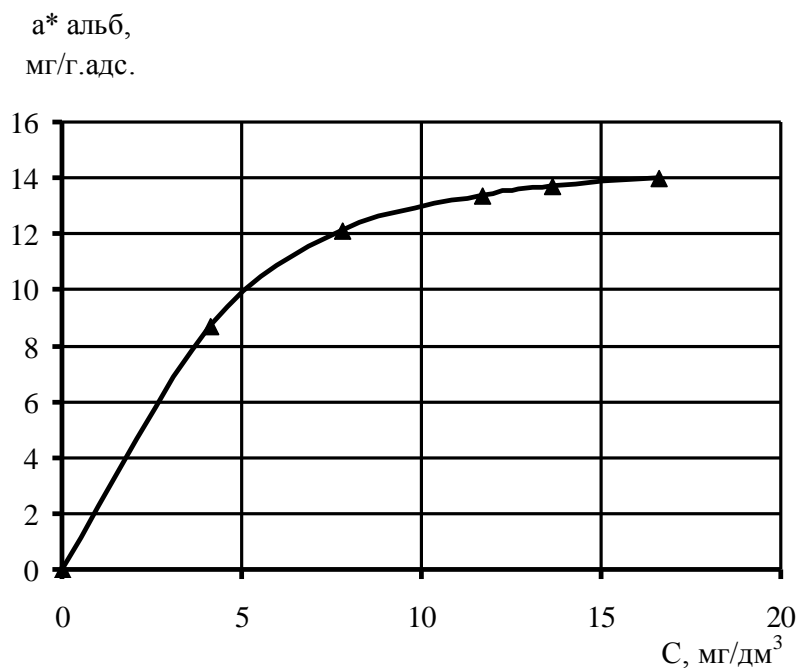


Рисунок 4.57 – Ізотерма адсорбції альбуміну на цеоліті Сокирницького родовища

На рис.4.57 представлено лінеаризовану ізотерму адсорбції альбуміну згідно рівняння Ленгмюра:

1/a*

$$y = 0.2423x + 0.0546$$

$$R^2 = 0.9852$$

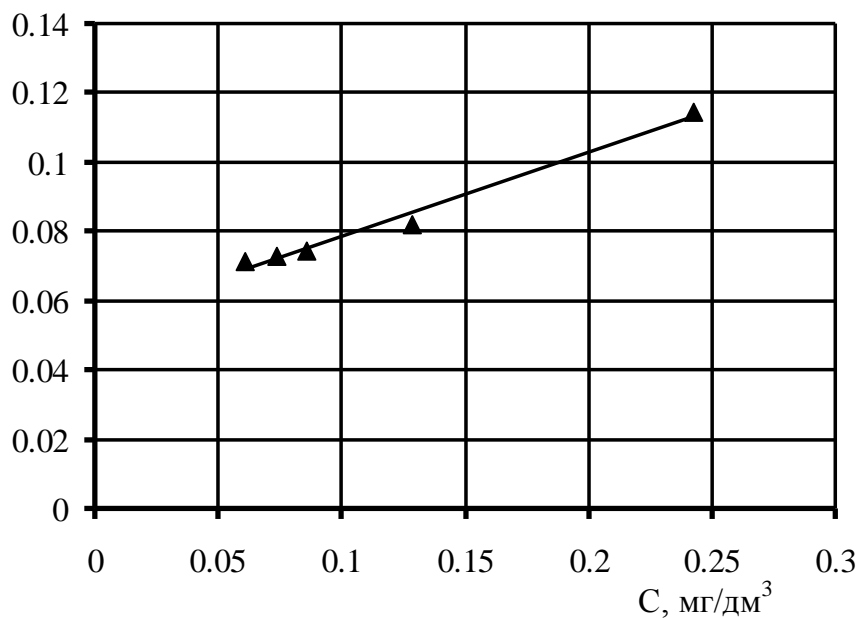


Рисунок 4.58 – Лінійна інтерпретація ізотерми адсорбції альбуміну на природньому цеоліті згідно рівняння Ленгмюра

Константи рівняння Ленгмюра визначали графічно. . Ізотерма адсорбції білка альбуміну природним цеолітом описується рівнянням:

$$a^* = 18,31 \cdot \frac{0,22 \cdot C}{1 + 0,22 \cdot C}. \quad (4.48).$$

З характеру ізотерм видно, що альбумін на поверхні сорбента адсорбується у вигляді мономолекулярного шару, а ізотерма адсорбції добре описується рівнянням Ленгмюра. Коефіцієнт детермінації становив 0,9852

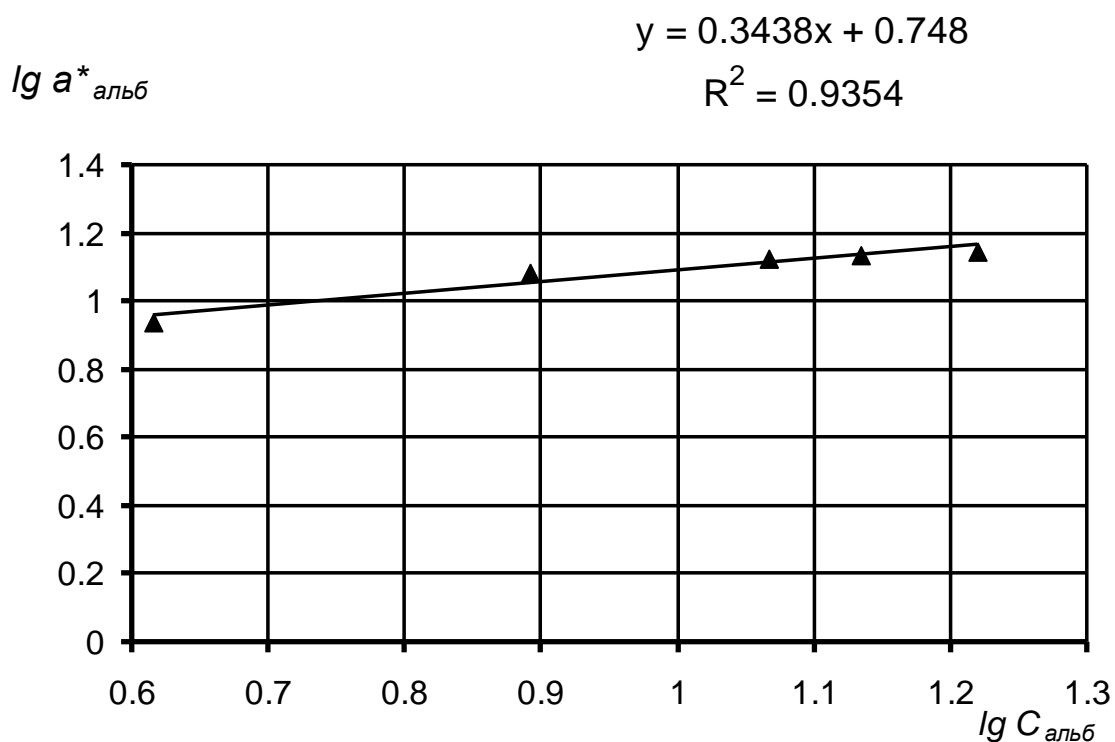


Рисунок 4.59 – Лінійна інтерпретація ізотерми адсорбції альбуміну на природньому цеоліті згідно рівняння Фрейндліха

Рівняння адсорбційної рівноваги Фрейндліха матиме вигляд:

$$a^* = 5.59 \cdot C^{0.3438} \quad (4.49)$$

Лінеаризація експериментальних даних згідно рівняння Фрейндліха , представлена на рис. 4.59, показала менш точні результати. Коефіцієнт детермінації становив 0,9113.

4.15. Закономірності проходження адсорбційних процесів на синтезованих сорбентах на основі золи виносу ТЕС

4.15.1 Характеристики синтетичного цеоліту на основі золи виносу Добротвірської ДРЕС

Морфологію поверхні та хімічний склад отриманих зразків вивчали електронномікроскопічним аналізом згідно методики, представленої у розділі 2. Діаметр електронного пучка складав 1 мкм, потенціал прискорення 15 кВ. Елементний аналіз поверхні цеоліту виконували для різних ділянок зразків площею 100 мкм² [283, 284, 285] скануванням електронним зондом. Дані щодо хімічного складу синтезованих зразків виводили з усереднених результатів. Адсорбенти, одержані методом спікання (фюзингом) золи виносу ТЕС з натрію гідроксидом та гідротермічним методом згідно методики, представленої у розділі 2, містили у кристалічній структурі цеоліти X, Na-P1 та фюзит.

Зображення поверхні частинок вихідного матеріалу (золи) та синтезованих цеолітів представлено на рис. 4.60, спектри поверхні цеоліту наведено у додатку Б1. Знімки отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопу у режимі вторинних електронів, що забезпечує належну роздільну здатність та інформативність результатів.

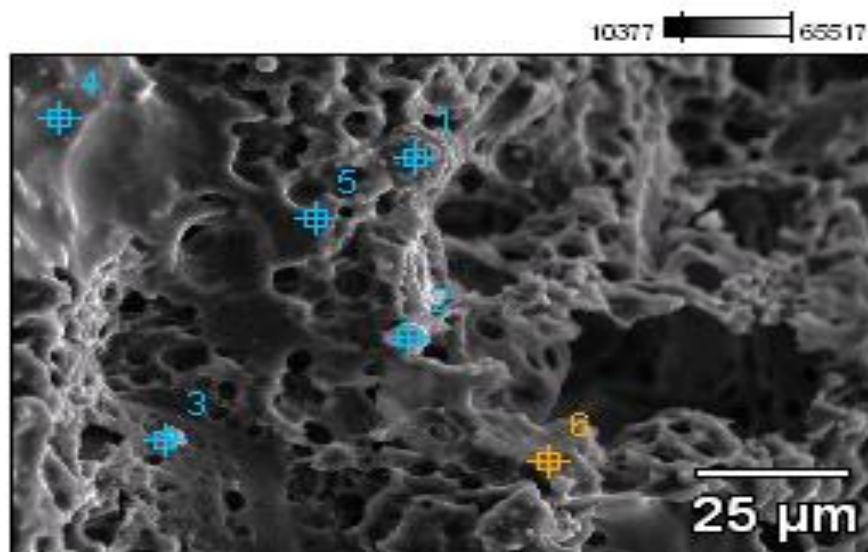


Рисунок 4.60 – Зображення поверхні синтезованих зразків, одержані за допомогою РЕМ

Точки, позначені цифрами відповідають номерам спектрів.

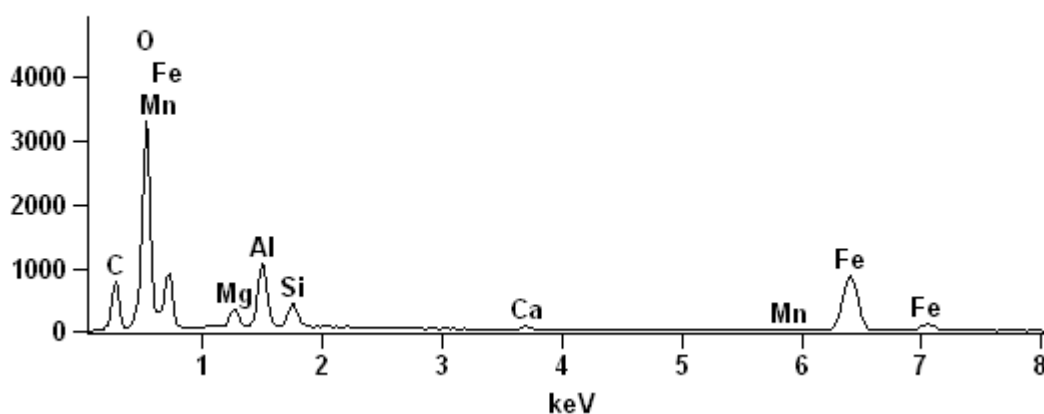
Розшифровку хімічного складу цеоліту у відповідних точках приведено в табл. 4.1 та 4.2. та приведено у додатку В11.

Таблиця 4.1 – Масові частки компонентів, % мас,

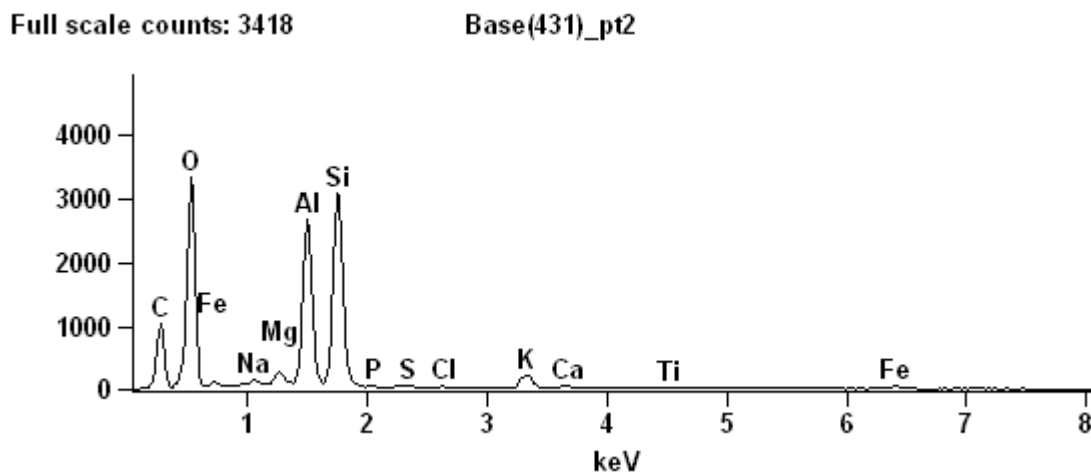
№ спектру	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
1	27,83	34,35		1,06	4,20	1,54					0,35		0,95	29,73
2	38,06	39,79	0,43	0,33	7,55	10,04	0,05	0,12	0,11	1,35	0,25	0,28		1,63
3	35,53	43,04	0,53	0,31	6,86	9,77				1,50		0,44		2,02
4	88,21	9,63	0,15	0,11	0,27	0,30		0,42			0,56			0,35
5	99,81							0,19						
6	95,69	3,79		0,08	0,10	0,13		0,15			0,06			

Full scale counts: 3418

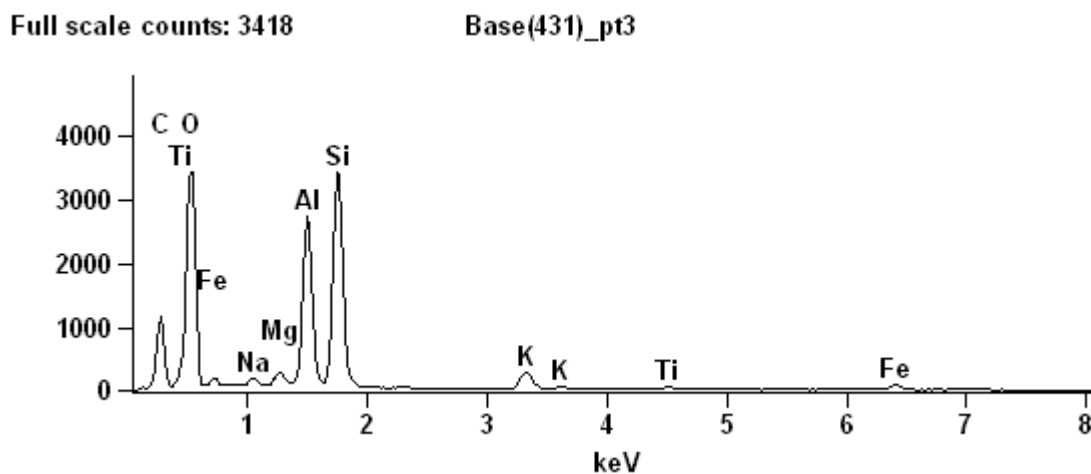
Base(431)_pt1



Спектр зразка (рис. 4.60) у точці 1 показує наявність у зразку атомів заліза та мангану, що дозволяє застосовувати дані зразки для каталізу.



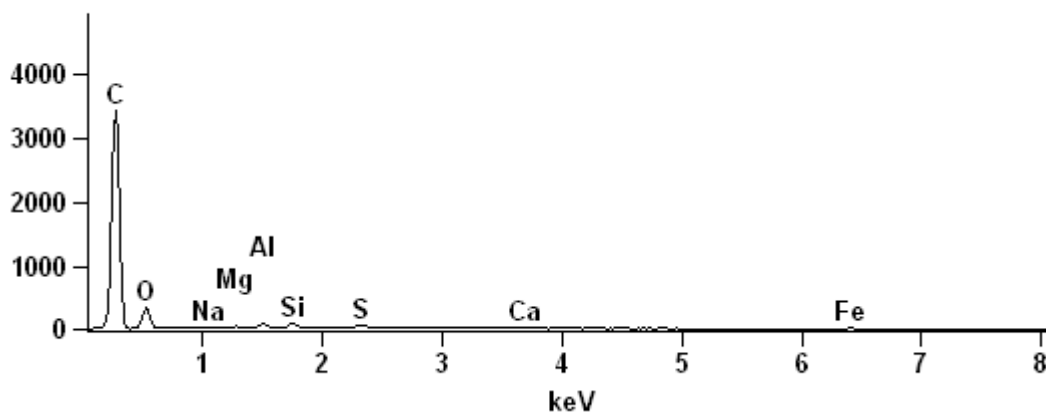
Спектр зразка (рис. 4.60) у точці 2. Хімічний склад даного зразка типовий для цеолітів. У ньому міститься значна кількість алюмінію, що характерно для іонообмінників.



Спектр зразка (рис. 4.60) у точці 3

Full scale counts: 3418

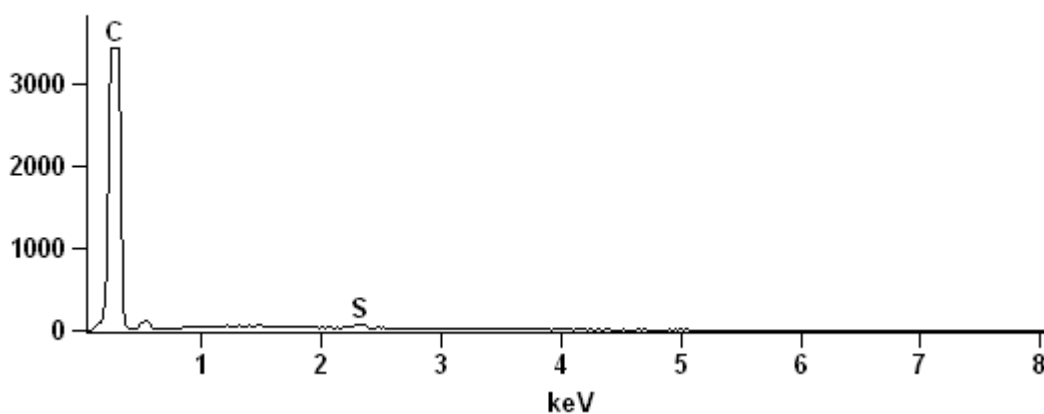
Base(431)_pt4



Спектр зразка (рис. 4.60) у точці 4

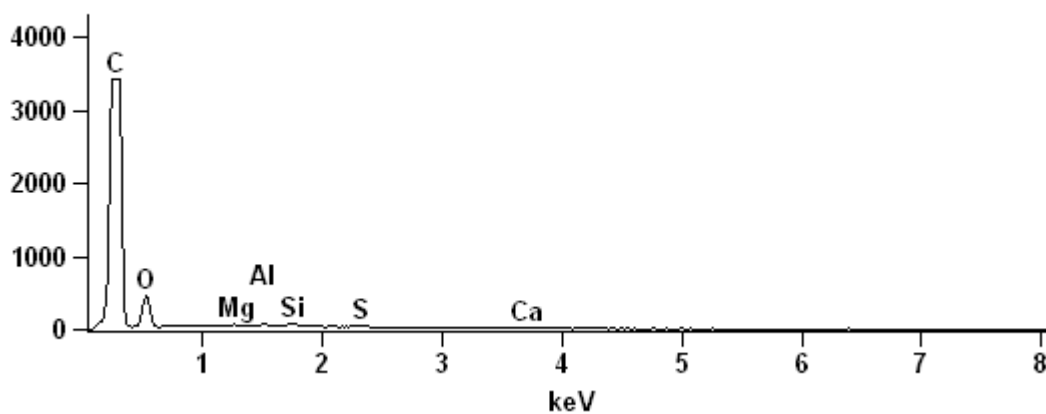
Full scale counts: 3418

Base(431)_pt5

Спектр зразка (рис. 4.60) у точці 5. Вміст великої кількості карбону у цеоліті
забезпеч

Full scale counts: 3418

Base(431)_pt6



Спектр зразка (рис. 4.60) у точці 6

Таблиця 4.2 – Концентрація атомів, ат, %

№ спектру	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
1	43,9 1	40,6 9	-	0,83	2,95	1,04	--	--	--	0,17	-	0,33	10,0 9
2	49,4 4	38,7 9	0,29	0,21	4,37	5,58	0,02	0,06	0,54	0,10	0,09	--	0,45
3	46,4 4	42,2 3	0,36	0,20	3,99	5,46	--	--	0,60	-	0,14	--	0,57
4	91,6 7	7,51	0,08	0,06	0,12	0,13	--	0,16	--	0,17	--	--	0,08
5	99,9 3	--	--	--	--	-	--	0,07	--	-	--	--	--
6	96,9 0	2,88	--	0,04	0,04	0,06	--	0,06	--	0,02	--	--	--

Одержаний синтетичний адсорбент показав себе як ефективний сорбент щодо органічних та неорганічних речовин.

Статична активність a^* належить до однієї з найважливіших характеристик адсорбентів. Вона представляється ізотермою адсорбції і є функцією концентрації C або парціального тиску компоненту у газовій суміші P :

$$a^* = f(C,P) \quad (4.50)$$

Зважаючи на різний механізм адсорбції і, відповідно, різні форми ізотерм, запропоновано різні математичні моделі ізотерм[286].

4.15.2. Адсорбція іонів амонію синтетичними цеолітами в статичних умовах

Встановлено рівноважні значення адсорбційної ємності і побудовано відповідні ізотерми адсорбції за температури 20 °С. Встановлено, що поглинання

амонію проходить частково через механізм іонного обміну.

Експериментально досліджено обсяги заміщення обмінних іонів натрію і кальцію на амонію.

В роботі була досліджена сорбційна здатність цеоліту Сокирницького родовища по відношенню до іонів амонію. Механізм іонної адсорбції іонів амонію цеолітом супроводжується заміщенням обмінних катіонів кальцію і натрію, а також, H^+ , які локалізовані на зв'язку Si-OH-Al на іони амонію [21, 23].

Встановлено, що кількість адсорбованого аміаку в 8,7 рази перевищує кількість іонів Ca^{2+} і Na^+ , вимитих в результаті іонного обміну. Під час гідролізу амоній хлориду процес проходить за такою реакцією: іон H^+ адсорбується на кислотних центрах Льюїса і спричинює розрив зв'язку між киснем і алюмінієм, Відповідно до літературними даних, вилугування алюмінію з цеоліту проходить шляхом заміщення алюмінію чотирма гідроксильними групами. В результаті відбувається руйнування поверхні цеоліту і вилугування для іона Al^{3+} в розчин. Таким чином, $Na[AlCl_3]$ з'являється в розчині. Це явище підтверджено збільшенням оптичної щільності досліджуваного розчину після адсорбції солей амонію. $\Delta D = 0,15..0,2$, що свідчить про присутність дисперсних і колоїдних частинок в дослідженому розчині. Під час руйнування поверхні звільняються нові адсорбційні центри, які містяться в середині адсорбенту. Експериментальні результати представлено на рис. 4.61.

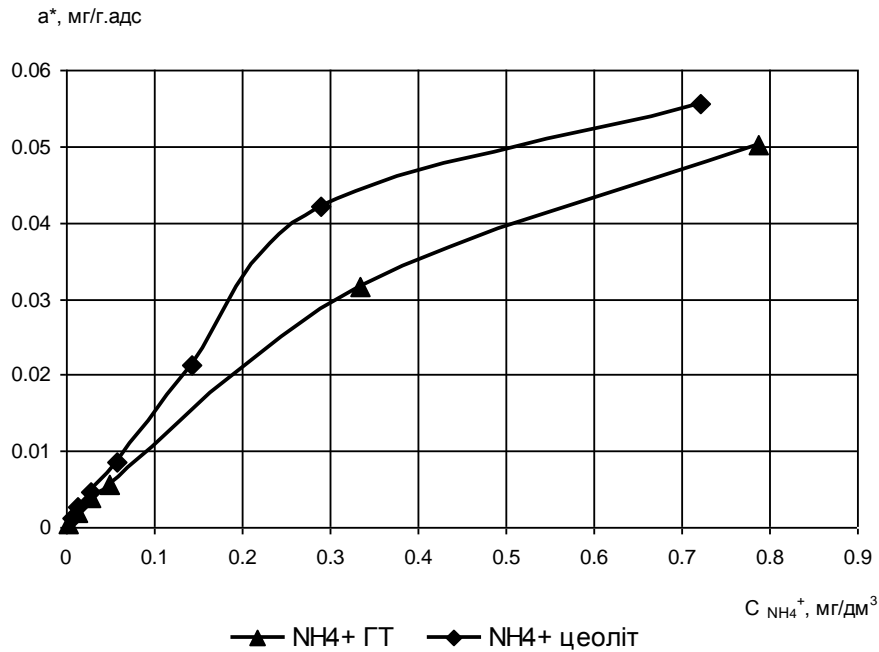


Рисунок 4.61 – Ізотерми адсорбції амонію на природному та синтетичному цеоліті

Ізотерми сорбції іонів амонію для золи виносу, золи модифікованої гідротермічним методом [287], оброблені у відповідності з моделлю Ленгмюра, представлено на рис. 4.62.

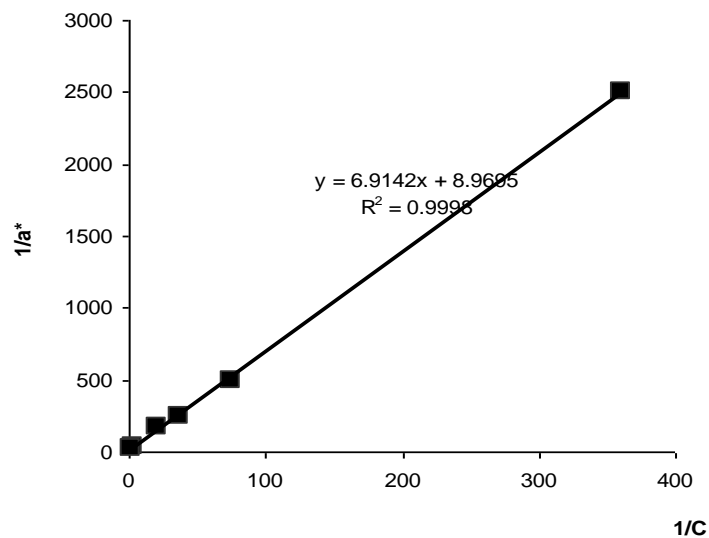


Рисунок 4.62 – Лінеаризована ізотерма Ленгмюра для адсорбції NH₄⁺ синтезованим цеолітом на основі золи виносу
ізотерма Ленгмюра для адсорбції іонів амонію синтетичним цеолітом на основі золи:

$$a^* = 0.11 \cdot \frac{1.3 \cdot C}{1 + 1.3 \cdot C}. \quad (4.51)$$

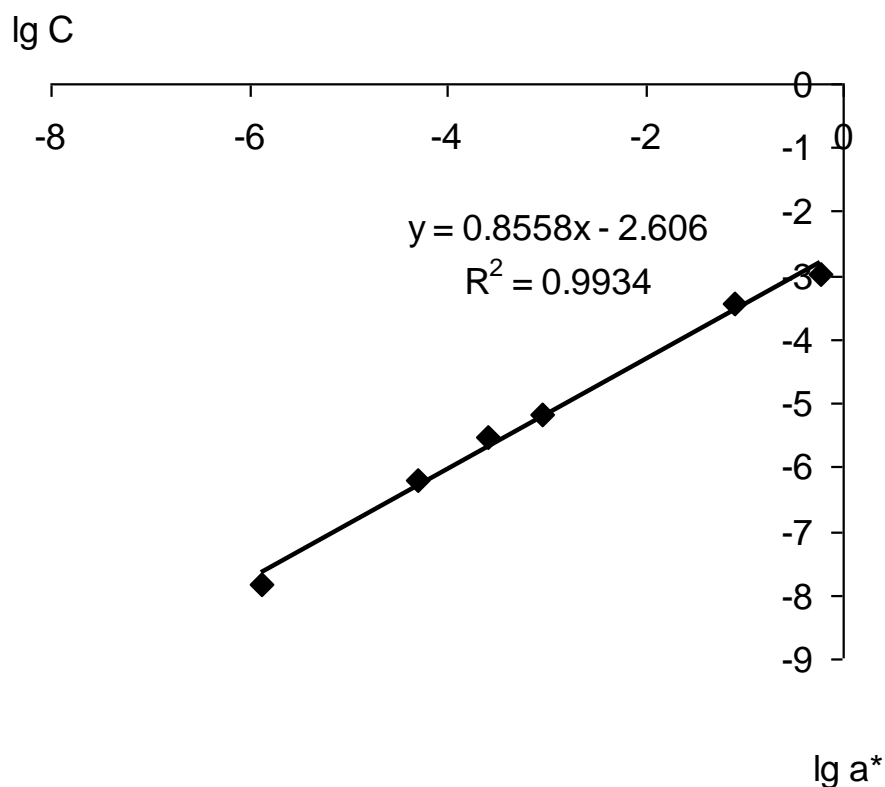


Рисунок 4.63 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для адсорбції дизельного палива синтезованими цеолітами на основі золи виносу

Ізотерма Фрейндліха для адсорбції іонів амонію синтетичним цеолітом на основі золи:

$$a^* = 7.17 \cdot C^{0.38} \quad (4.52)$$

4.15.3. Адсорбційне видалення фосфат-іонів зі стічних вод з використанням синтезованих цеолітів

Дослідження присвячене проблемі очищення води. Метою даної роботи було вивчення процесу адсорбції фосфату на синтетичних адсорбентах, синтезованих зі золи теплоелектростанцій гідротермічним методом протягом 12 год – ГТ, та цеолітів, синтезованих методом спікання (фюзингу) протягом 12 год – СП1 та 24 год – СП2. Як видно з рис. 4.64, цеоліт синтезований методом спікання

протягом 24год краще адсорбував фосфати. Сорбційна ємність синтетичного цеоліту щодо фосфатів значно вища, ніж природнього.

Імовірно це пов'язане з більшою питомою поверхнею синтетичного сорбента та його гранулометричним складом[288].

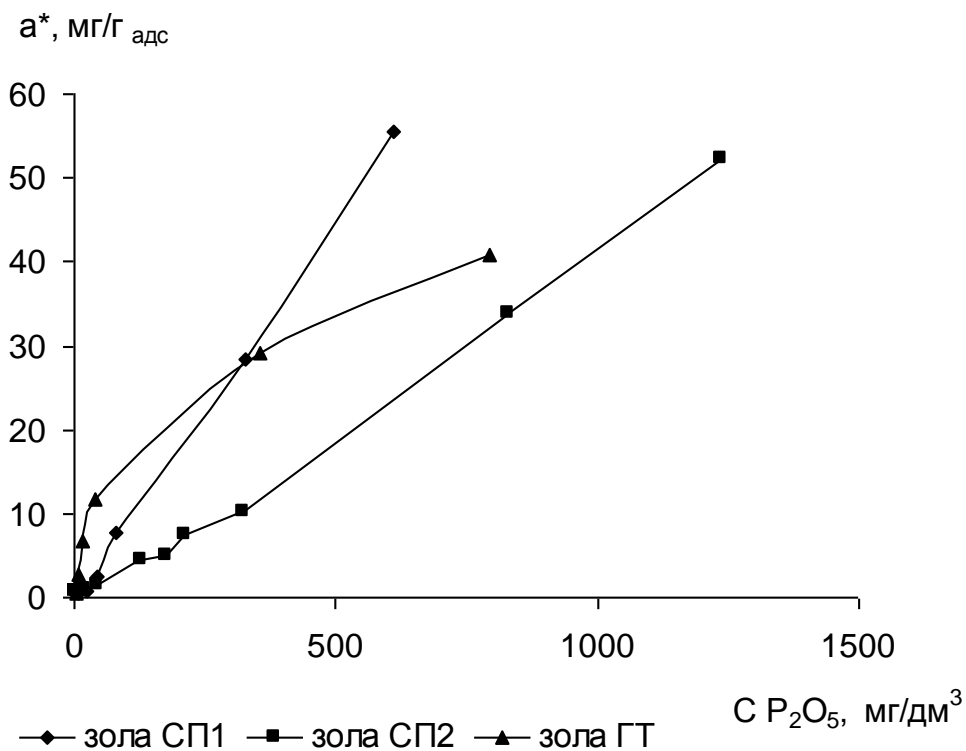


Рисунок 4.64 – Ізотерми адсорбції фосфатів на синтетичних цеолітах

Ізотерми сорбції Ленгмюра та Фрейндліха для золи модифікованої методом спікання протягом 12 та 24 год та гідротермічним методом [289], представлено на рис. 4.65.

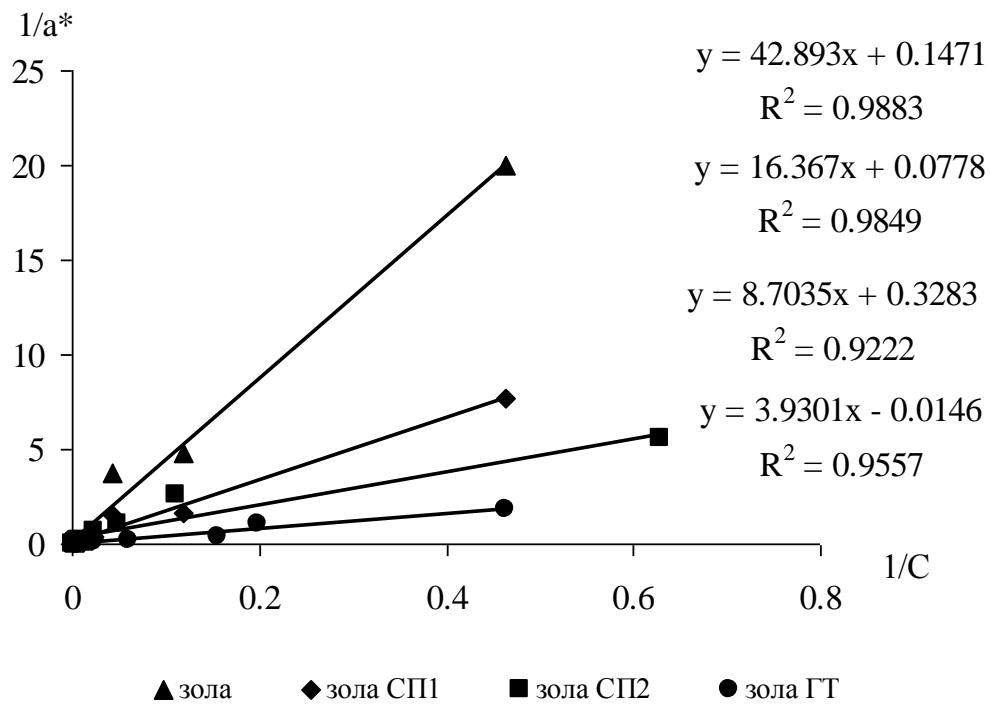


Рисунок 4.65 – Лінеаризована ізотерма Ленгмюра для адсорбції фосфатів синтезованими цеолітами та золю виносу

ізотерма Ленгмюра для адсорбції фосфат іонів золю виносу :

$$a^* = 7.14 \cdot \frac{0,003 \cdot C}{1 + 0,003 \cdot C} \quad (4.53)$$

ізотерма Ленгмюра для золи, модифікованої гідротермічним методом:

$$a^* = 68.49 \cdot \frac{0,0037 \cdot C}{1 + 0,0037 \cdot C} \quad (4.54)$$

ізотерма Ленгмюра для адсорбції фосфат іонів золю виносу модифікованою методом спікання СП1:

$$a^* = 12.85 \cdot \frac{0,004 \cdot C}{1 + 0,004 \cdot C} \quad (4.55)$$

ізотерма Ленгмюра для адсорбції фосфат іонів золю виносу модифікованою методом спікання СП2

$$a^* = 3.04 \cdot \frac{0,038 \cdot C}{1 + 0,038 \cdot C} \quad (4.56)$$

Інтерпретацію експериментальних даних ізотермі Фрейндліха представлено на рис. 4.66.

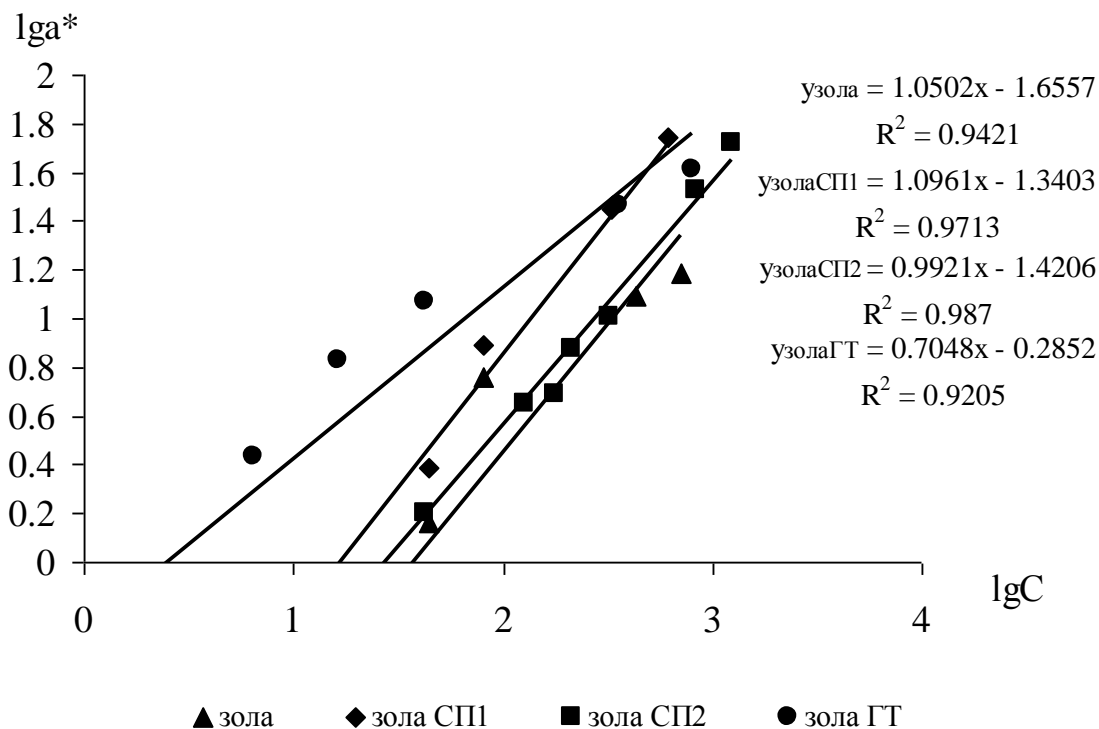


Рисунок 4.66 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для адсорбції фосфат іонів синтезованими цеолітами на основі золи виносу

ізотерма Фрейндліха для адсорбції фосфат іонів золою виносу :

$$a^* = 45.26 \cdot C^{1.015} \quad (4.57)$$

ізотерма Фрейндліха для золи, модифікованої гідротермічним методом:

$$a^* = 1.93 \cdot C^{0.7} \quad (4.58)$$

ізотерма Фрейндліха для адсорбції фосфат іонів золою виносу
модифікованою методом спікання СП1:

$$a^* = 26.33 \cdot C^{1.096} \quad (4.59)$$

ізотерма Фрейндліха для адсорбції фосфат іонів золою виносу
модифікованою методом спікання СП2

$$a^* = 1.092 \cdot C^{0.99} \quad (4.60)$$

Ізотерми сорбції фосфат іонів золюю та зразком цеоліту синтезованого на основі золи виносу гідротермічним методом на початку процесу сорбції проявляють однакову сорбційну ємність. Це пояснюється однаковим вмістом у них мінералів – муліту та кварцу, що є складовими компонентами золи. Проте у області концентрацій понад 10 мг/дм^3 синтезовані зразки проявляють кращу сорбційну ємність щодо фосфатів.

4.15.4. Сорбція нафтопродуктів на синтезованих цеолітах

Синтетичні цеоліти на основі золи виносу ТЕС містять у своєму складі вуглець. Це дає змогу використовувати їх для адсорбції органічних сполук, зокрема нафтопродуктів.

Ізотерма сорбції дизельного палива золюю, модифікованою методом спікання типова для мікропористих сорбентів, а ізотерма сорбції для золи, модифікованої гідротермічним методом типова для мезопористих сорбентів. Згідно класифікації Гільса [17] ці ізотерми належать до L-типу.

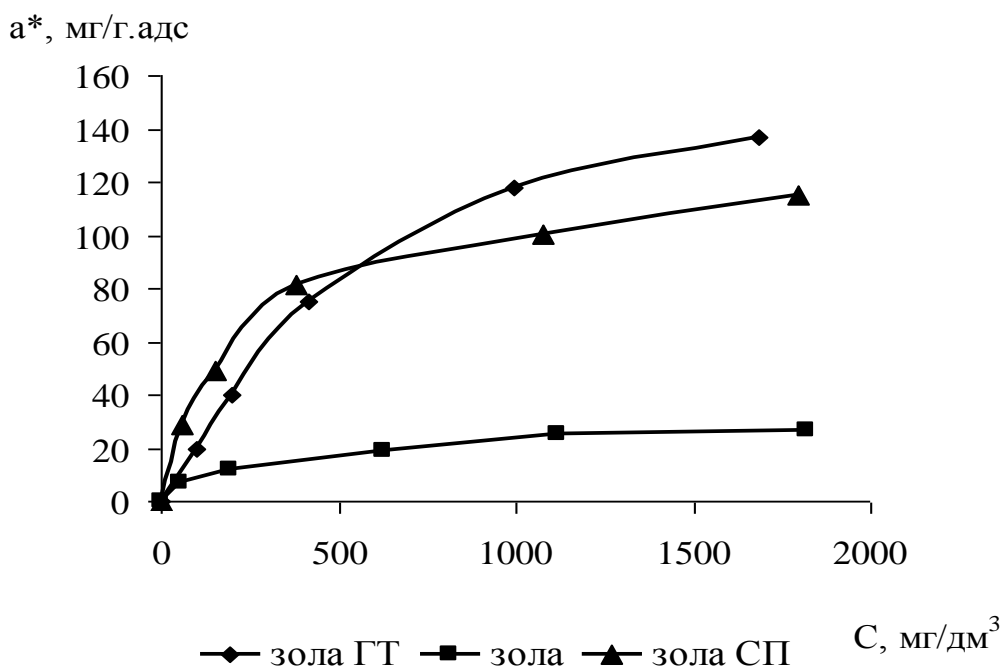


Рисунок 4.67 – Ізотерми сорбції дизельного палива модифікованими сорбентами

Як приклад наведено ізотерми адсорбції дизельного палива на синтезованих сорбентах, основою яких є зола виносу (рис. 4.67), які можуть бути описані ізотермою Ленгмюра та ізотермою Фрейндліха [290].

Ізотерми сорбції для золи виносу, золи модифікованої методом спікання та гідротермічним методом [291], оброблені у відповідності з моделлю Ленгмюра, представлено на рис. 4.68.

ізотерма Ленгмюра для золи:

$$a^* = 24,5 \frac{0,007C}{1 + 0,007C} \quad (4.61)$$

ізотерма Ленгмюра для золи, модифікованої гідротермічним методом:

$$a^* = 312,5 \frac{6,84 \cdot 10^{-4} C}{1 + 6,84 \cdot 10^{-4} C} \quad (4.62)$$

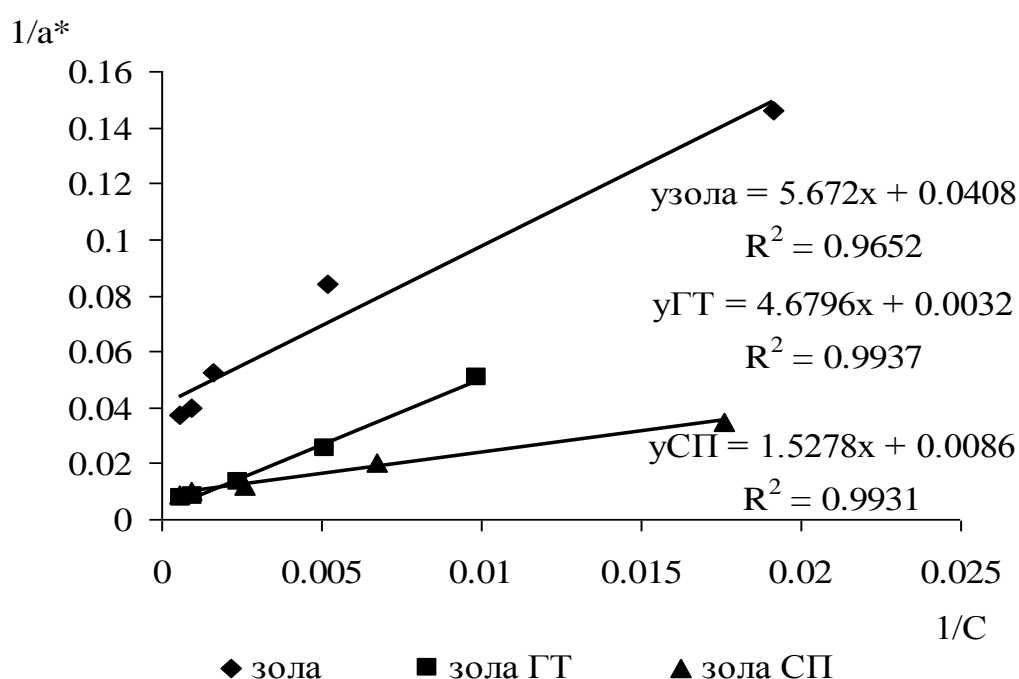


Рисунок 4.68 – Лінеаризована ізотерма Ленгмюра для адсорбції дизельного палива синтезованими цеолітами на основі золи виносу

Ізотерма Ленгмюра для золи, модифікованої методом спікання:

$$a^* = 116,28 \frac{0,0056C}{1 + 0,0056C} \quad (4.63)$$

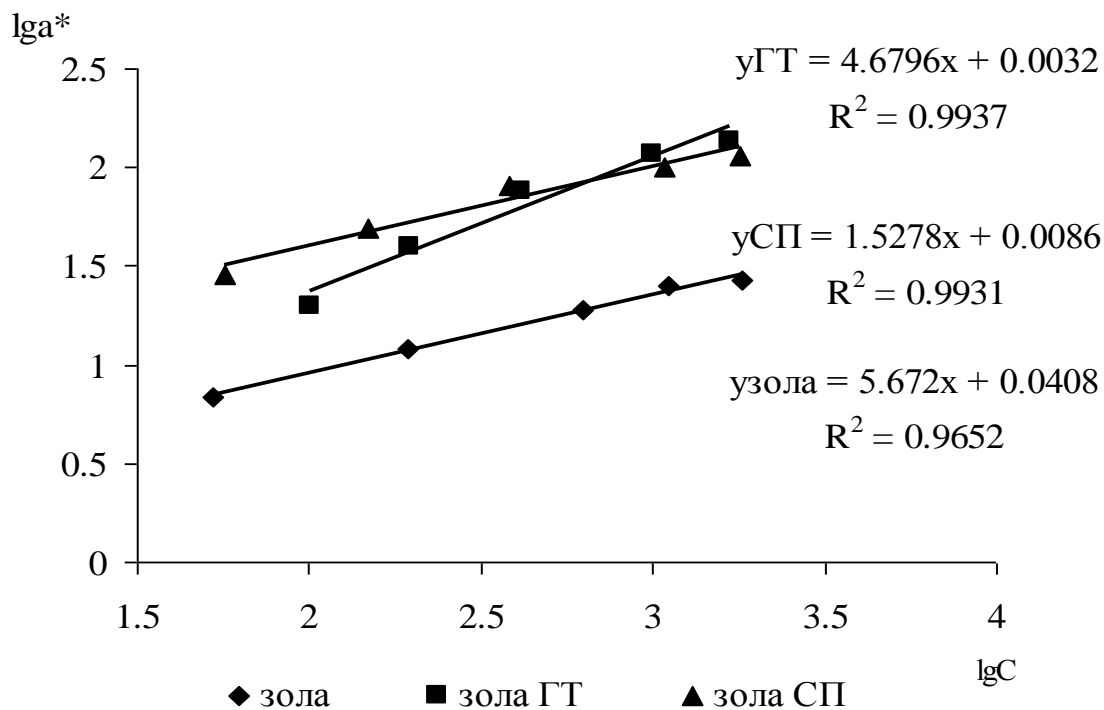


Рисунок 4.69 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для адсорбції дизельного палива синтезованими цеолітами на основі золи виносу

ізотерма Фрейндліха для золи:

$$a^* = 5,67c^{1/0.98} \quad (4.64)$$

ізотерма Фрейндліха для золи, модифікованої гідротермічним методом:

$$a^* = 4,68c^{1/0.99} \quad (4.65)$$

ізотерма Фрейндліха для золи, модифікованої методом спікання:

$$a^* = 1,53c^{1/0.91} \quad (4.66)$$

Значення коефіцієнтів кореляції вказує на те, що у даному діапазоні концентрацій обидві ізотерми добре описують статистику адсорбції.

Застосування цеолітів з метою адсорбції дозволило встановити, що має місце не лише фізична адсорбція, але і іонний обмін, тому що у структурі цеоліту знаходяться іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , які здатні обмінюватись на катіони, що знаходяться у розчині (напр., іони важких металів).

Висновки до четвертого розділу

1. Представлено результати експериментальних досліджень статистики адсорбції одинарних речовин катіонної та аніонної форми, неорганічної та органічної природи природним цеолітом та встановлено їх адсорбційну здатність.

2. Результати експериментів інтерпретовано ізотермами Ленгмюра та Фрейндліха з високою ступенем достовірності. Для процесу адсорбції природним клиноптилолітом концентрованих розчинів ортофосфорної кислоти встановлено ідентичність експериментальних даних ізотермі БЕТ.

3. Досліджено поглинальну здатність синтетичних алюміній оксиду та силіцій оксиду, які складають основу природного цеоліту, щодо іонів амонію та фосфат іону з метою встановлення механізму їх взаємодії з поверхнею цеоліту. Експериментально доведено, що механізм поглинання полягає у фізичній адсорбції та хемосорбції. Ці дослідження підтверджують механізм поглинання компонентів природним цеолітом, який складається з іонного обміну, фізичної адсорбції та хемосорбції.

4. Досліджено процес статичних закономірностей сорбції на синтезованому сорбенті на основі золи виносу, що утворюється під час спалювання кам'яного вугілля на теплових електростанціях. Визначено ізотерми сорбції для гідротермічного та термічного методу модифікації.

Матеріали четвертого розділу висвітлено у роботах [215, 216, 217, 222, 230, 231, 232, 233, 241, 243].

РОЗДІЛ 5

СТАТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СОРБЦІЇ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

5.1. Паралельна адсорбція

Паралельна адсорбція означає одночасне поглинання адсорбентом двох або більше речовин з багатоконпонентної суміші. У хімічній промисловості для багатьох випадків є характерним знаходження у розчині не одного компонента, а декількох. Очевидно, що застосування процесу адсорбції у цьому разі відбуватиметься одночасно для усіх компонентів, що знаходяться у розчині. Нами введено поняття одночасного поглинання декількох компонентів як паралельна адсорбція, що відповідає термінології хімічної інженерії. Особливо паралельне поглинання стосується стічних вод не лише хімічної промисловості, але і харчової, металургійної, хіміко-фармацевтичної, біотехнологічної промисловості, що в узагальненому випадку можна віднести до природоохоронної технології з метою охорони навколишнього середовища. Очевидно, що адсорбційна здатність клиноптилоліту щодо певного компонента у випадку однокомпонентних систем є вищою, ніж для цього ж компонента з багатоконпонентних розчинів [292, 293].

5.1.1. Рівновага сорбції амонію та фосфатів та альбуміну природним цеолітом з багатоконпонентних розчинів

Для реалізації процесу очищення стічних вод, що одночасно містять фосфати та сполуки амонію та утворюють двокомпонентну систему, проводили дослідження їх одночасного поглинання [294] (рис. 5.1). Слід відмітити, що дана система найбільш часто зустрічається у стічних водах, незалежно від технології виробництва. Ще однією особливістю стічних вод є те, що концентрації речовин є невисокими і адсорбційні процеси є найбільш доцільними для очищення, а їхні ізотерми для області низьких концентрацій знаходяться у тій частині графічної

залежності, яку можна описати законом Генрі, тобто рівнянням прямої лінії, що виходить з початку координат.

Одержані нами залежності між концентрацією іону NH_4^+ у розчині $C_{\text{NH}_4^+}$ та концентрацією NH_4^+ у твердій фазі (обмінна ємність цеоліту) a^* представлено на рис.5.1, з якого видно, що для заданого інтервалу концентрацій $C_{\text{NH}_4^+}$ залежність з незначними відхиленнями в області низьких концентрацій $C_{\text{NH}_4^+} < 0,5$ мг-екв/л носить лінійний характер і для заданої постійної температури $+(20\pm 0,5)^\circ\text{C}$ є ізотермою йонообмінної сорбції, що відповідає першій лінійній ділянці ізотерми Ленгмюра і ця залежність апроксимована нами лінійним рівнянням Генрі [1], яке для досліджуваної області (мг-екв/дм³) $0 < C_{\text{NH}_4^+} < 2$, має вид:

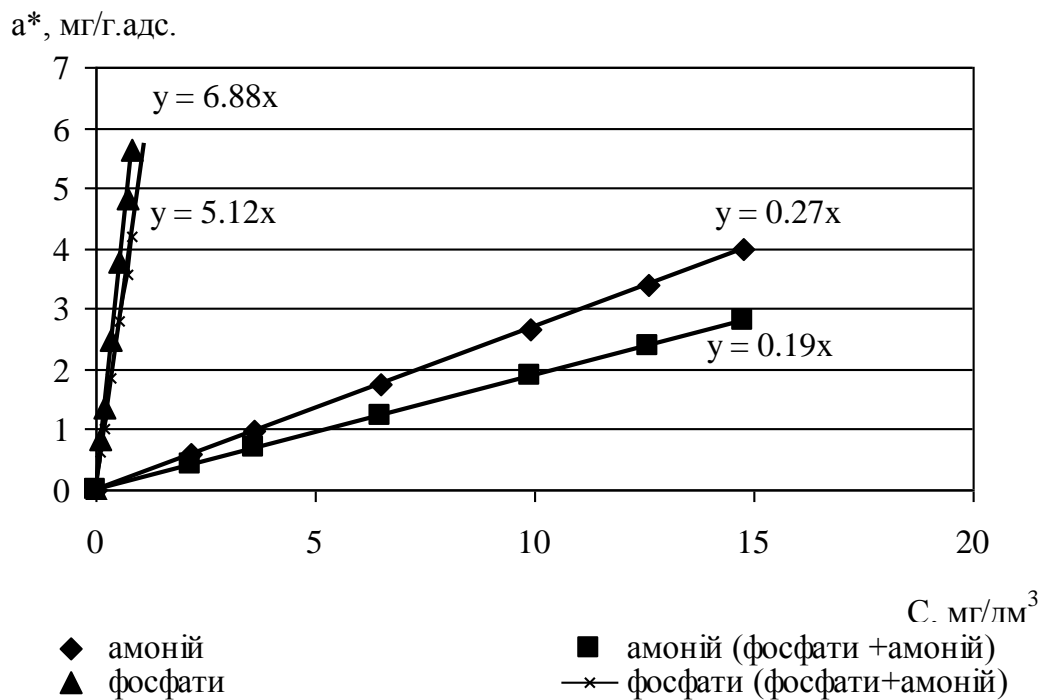


Рисунок 5.1 – Ізотерми сорбції амонію та фосфатів з двокомпонентного розчину на природному цеоліті

Процес адсорбції амонію з однокомпонентного розчину описується рівнянням:

$$a^* = 0,27 C_{\text{NH}_4^+} \quad (5.1)$$

Процес адсорбції фосфатів з однокомпонентного розчину описується рівнянням:

$$a^* = 6.88 C_{P_2O_5} \quad (5.2)$$

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

$$a^* = 0,19 C_{NH_4^+} \quad (5.3)$$

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

$$a^* = 5.12 C_{P_2O_5} \quad (5.4)$$

Ізотерми сорбції амонійного азоту в присутності фосфатів вказують на зниження обмінної ємності цеоліту через його конкуренцію за активні центри поглинання. Дане дослідження проведено на двох іонів неорганічної природи.

За наявності у розчині третього органічного компонента (білкової речовини -альбуміну) спостерігається ще більше зниження сорбційної здатності цеоліту щодо іонів амонію (рис. 5.2). Так, якщо у присутності фосфатів рівноважна ємність знижується приблизно на 30%, то у трьохкомпонентній системі її зменшення сягає близько 70%.

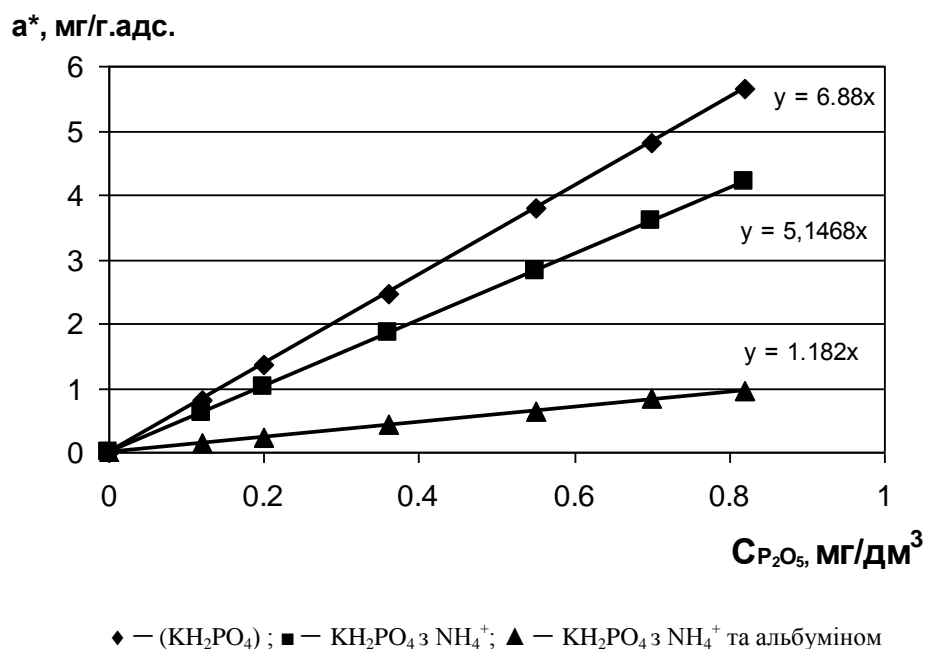


Рисунок 5.2 – Ізотерми сорбції фосфатів за їх спільної присутності з іонами амонію та альбуміном з трьохкомпонентного розчину на природному цеоліті

Як видно з графічної залежності, між статичною рівноважною сорбційною ємністю a^* та концентрацією P_2O_5 Cr_2O_5 існує прямолінійна залежність, яку можна представити законом Генрі: $a^* = \Gamma C_{P_2O_5}$ (Γ - тангенс кута нахилу ізотерми).

Для адсорбції фосфатів з однокомпонентного розчину:

$$a^*_{P_2O_5} = 6,88 C_{P_2O_5} \quad (5.5)$$

Для адсорбції фосфатів з двокомпонентного розчину:

$$a^*_{P_2O_5+NH_4^+} = 5,15 C_{P_2O_5} \quad (5.6)$$

Для адсорбції фосфатів з трьохкомпонентного розчину:

$$a^*_{P_2O_5+NH_4^++alb} = 1,182 C_{P_2O_5} \quad (5.7)$$

Характер ізотерм вказує на те, що присутність сторонніх сполук зменшує сорбційну ємність цеоліту щодо фосфатів.

Сорбційна ємність цеоліту щодо фосфатів у присутності амонію зменшується на 25%, а в присутності амонію та альбуміну на 82%.

5.1.2 Дослідження рівноваги одночасної сорбції іонів Cu^{2+} та хрому Cr^{6+} з бінарних розчинів

Мета даного дослідження полягає у встановленні теоретичних закономірностей сумісної адсорбції суміші іонів важких металів. Для досліджень використовували суміш солей, що містила важкі метали у складі катіону та аніону. У попередніх розділах наведено результати визначення статичної ємності природного цеоліту щодо цих компонентів.

За отриманими даними будували ізотерму адсорбції іонів важких металів, за їх сумісної присутності природним цеолітом.

В умовах експерименту застосовували водний розчин, що містив іони купруму та хрому, які перебували у різних іонних формах: купрум у катіонній формі Cu^{2+} , а хром у аніонній формі $Cr_2O_7^{2-}$ (рис. 5.3).

Кривизна наведених ізотерм вказує на те, що адсорбція катіонів купруму та аніонів біхромату на клиноптилолітом відбувається за різними механізмами. Згідно класифікації ізотерм адсорбції за Брунауером, Демінгом і Теллером, за своїм характером ізотерми адсорбції іонів Cu^{2+} відповідає ізотермі першого типу [132]. Адсорбція іонів купруму відбувається за механізмом іонного обміну між катіонами Cu^{2+} та обмінними катіонами цеоліту. Попередні дослідження показали, що клиноптилоліт Сокирницького родовища проявляє високу селективність щодо іонів купруму в області низьких концентрацій. В області концентрацій понад $0,01 \text{ г/дм}^3$ мінерал адсорбує практично всі іони купруму із модельних розчинів, що властиве для механізму хемосорбції.

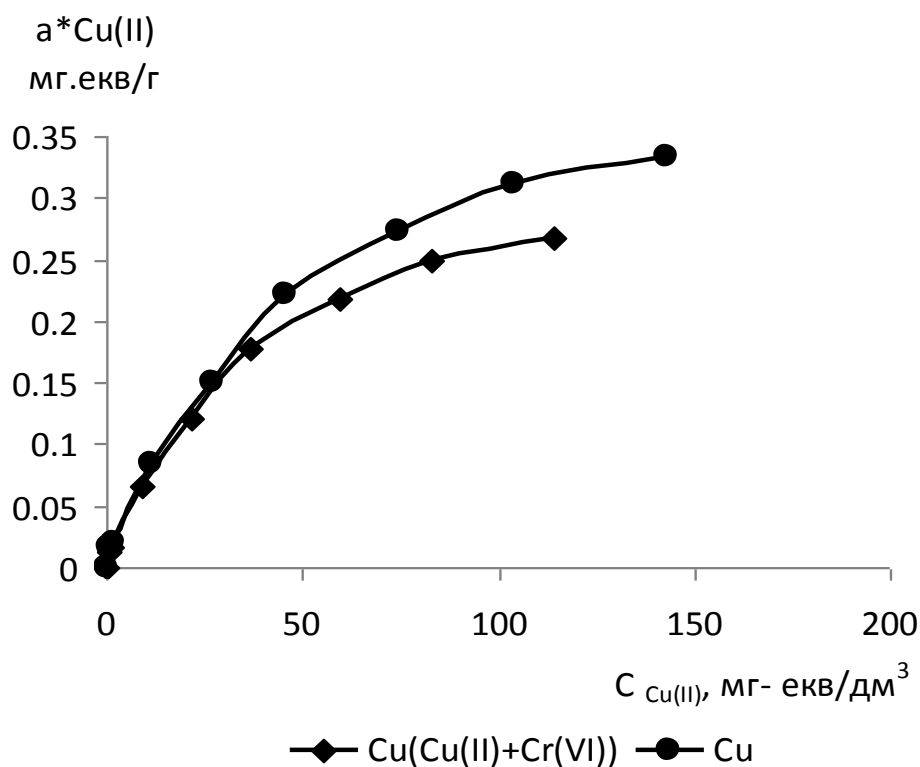


Рисунок 5.3 – Порівняння ізотерм сорбції іонів Cu^{2+} з однокомпонентного та бінарного розчину у присутності $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на природному цеоліті

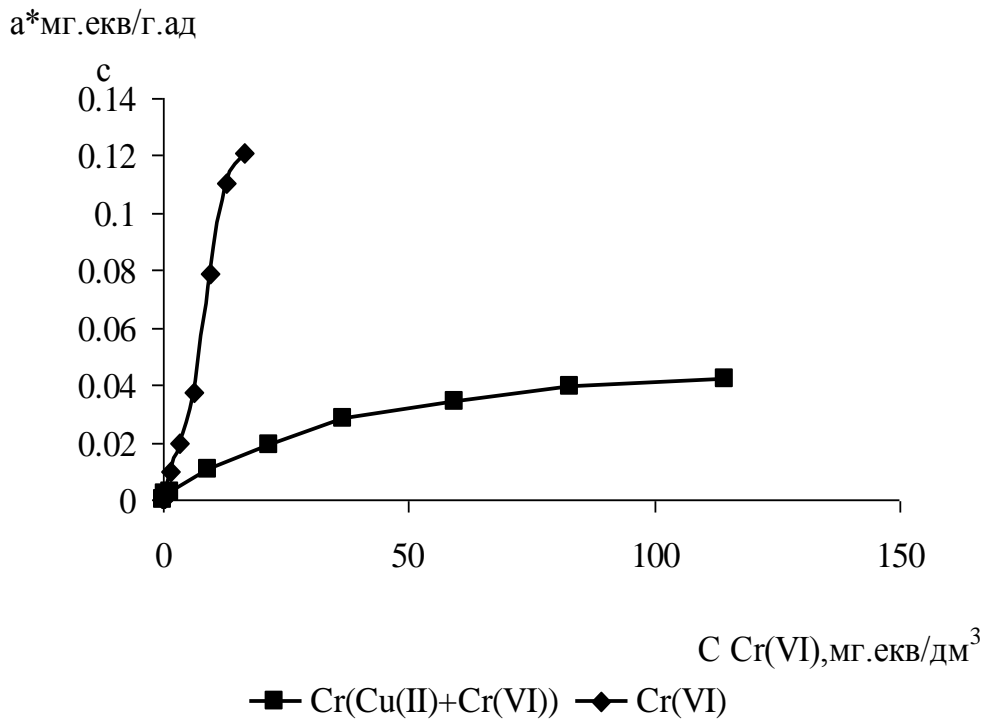


Рисунок 5.4 – Порівняння ізотерм сорбції іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з однокомпонентного та бінарного розчину у присутності Cu^{2+} на природному цеоліті

Характер ізотерм адсорбції купруму та хрому (VI) на природному цеоліті з однокомпонентних та бінарних розчинів свідчить, що присутність у розчині сторонніх іонів значно знижує сорбційну ємність цеоліту. З рис. 5.5. видно, що цеоліт селективно адсорбує іони купруму[295, 296].

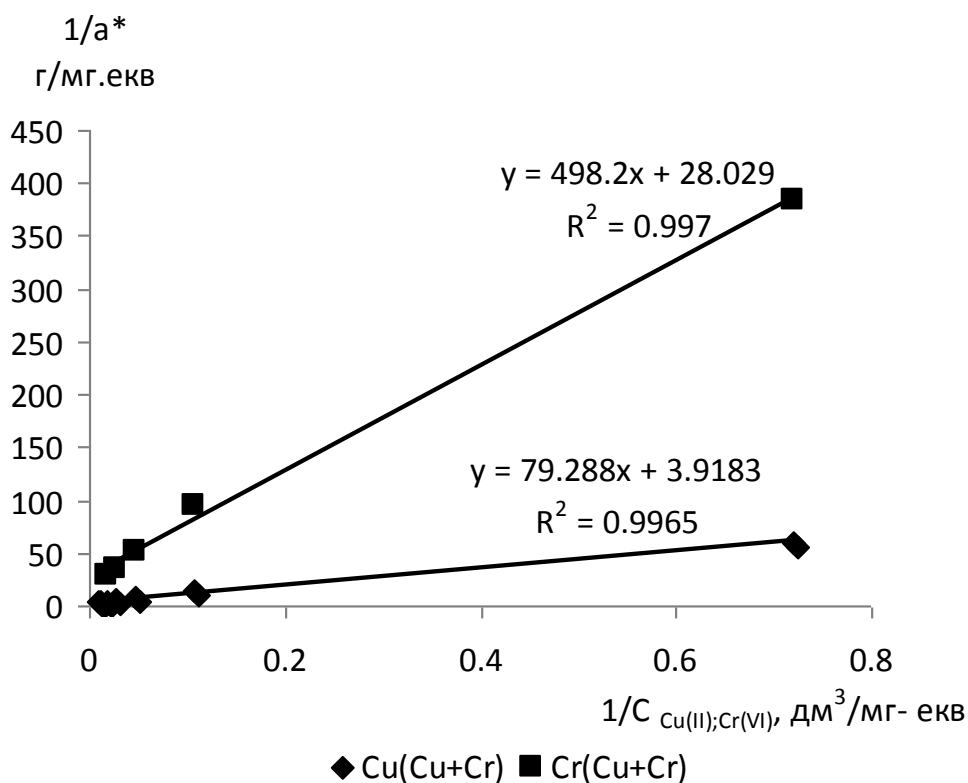


Рисунок 5.5 – Інтерпретація ізотермі Ленгмюра експериментальних даних сорбції іонів купруму цеолітом у присутності іонів хрому

У загальному рівняння ізотерми Ленгмюра для купруму в присутності хрому(VI) має вид:

$$a^*_{Cu} = 0,25 \frac{0,05C}{1 + 0,05C} \quad (5.8)$$

рівняння ізотерми Ленгмюра для хрому(VI) в присутності купруму має вид:

$$a^*_{Cr} = 0,036 \frac{0,056C}{1 + 0,056C} \quad (5.9)$$

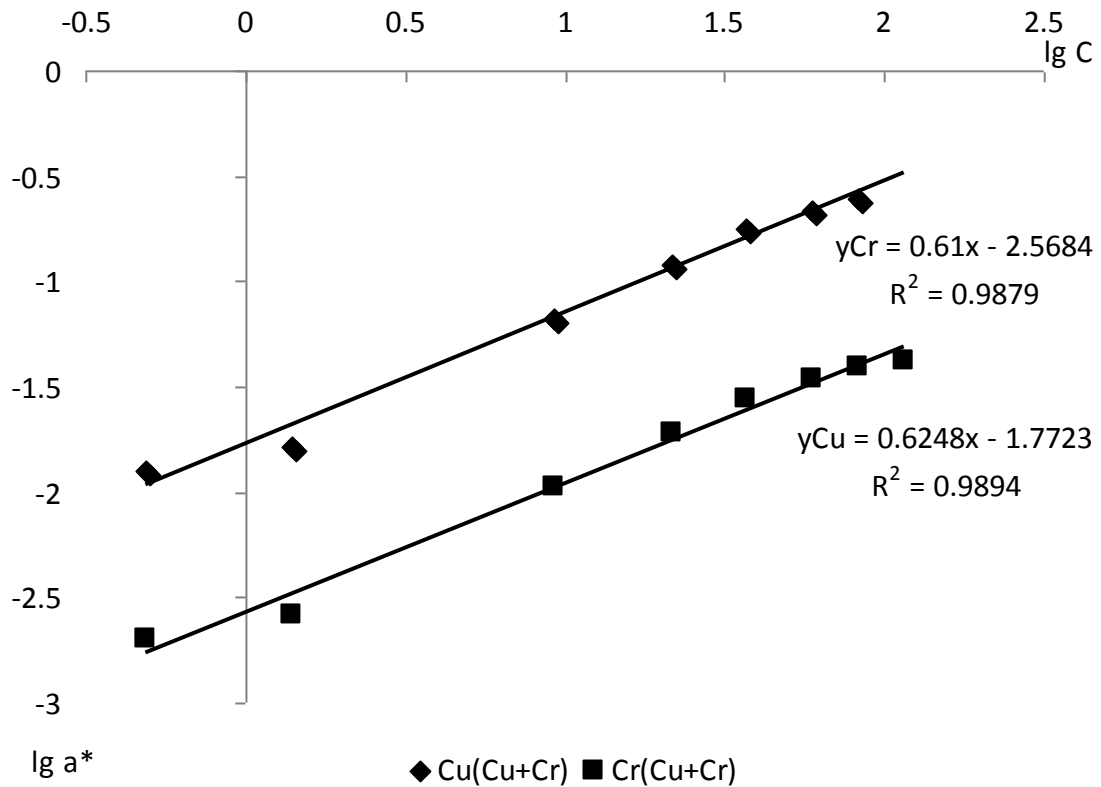


Рисунок 5.6 – Інтерпретація ізотермі Фрейндліха експериментальних даних сорбції іонів купруму цеолітом у присутності іонів хрому

Рівняння рівноваги для купруму (II) матиме вигляд:

$$a^* = 0.01689 \cdot C^{0.6248} \quad (5.10)$$

Рівняння рівноваги для хрому(VI) матиме вигляд:

$$a^* = 0.0027 \cdot C^{0.61} \quad (5.11)$$

Під час сорбція іонів Cu^{2+} з однокомпонентної системи відбувалися за механізмом іонного обміну між іонами купруму та катіонами Na^+ і K^+ . Іони калію та натрію мають здатність до утворення комплексні сполуки з іонами Cu^{2+} в об'ємі цеоліту, а інша частина купруму перебуває у рівновазі з катіонами Na^+ і K^+ , що в результаті іонного обміну вивільнилися у розчин.

Сорбція аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ може відбуватися за механізмом фізичної адсорбції. Оскільки, пори клиноптилоліту співмірні з радіусом біхромат аніону, має місце молекулярно-ситовий ефект, що є причиною низької адсорбційної здатності цеоліту щодо аніонів хрому $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Для адсорбційної системи, що включає катіон купруму та біхромат катіон спостерігається явище конкуруючої адсорбції. У випадку, коли адсорбція відбувається у двокомпонентній системі, адсорбування катіонів Cu^{2+} сприяє звуженню транспортних каналів цеоліту, що ускладнює масообмін та переводить процес у зовнішню дифузійну область. Таким чином переміщення аніонів стає ускладненим і їхня концентрація всередині цеоліту буде низькою. Ще однією причиною низької сорбційної здатності аніону може бути те, що склад клиноптилоліту входять кислотні оксиди силіцію та алюмінію, які у більшій мірі проявляють спорідненість до катіонів, ніж до аніонів.

Дослідження, які проводились за сумісної присутності катіонної форми та аніонної форми важких металів дали змогу встановити що сорбційна ємність цеоліту щодо хрому була значно значну нижчою, ніж щодо купруму, незважаючи на те, що $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ має більший радіус, а хром у біхромат іоні має вищу валентність, ніж катіон Cu^{2+} . Причому в процесі адсорбції виключається осадження катіонів купруму аніонами хрому (VI).

Результати експериментів збігаються з результатами, одержаними іншими дослідниками, які вивчали конкуруючу адсорбцію кобальту і нікелю модифікованим силікагелем. Нікель витісняв зі силікагелю попередньо адсорбований кобальт, при чому концентрація нікелю після адсорбції стала значно вищою за концентрацію кобальту [266, 213].

5.1.3 Дослідження рівноваги одночасної сорбції катіонів Cu^{2+} та хрому Cr^{3+} природним сорбентом

У попередніх дослідженнях було вивчено закономірності адсорбції клиноптилоліту Сокирницького цеоліту щодо іонів Cu(II) та Cr(VI) [297, 298]. Ізотерму адсорбції іонів купруму(II) віднесено до I типу, а ізотерму для хрому,

що має s-подібний вигляд віднесено до II типу. Встановлено імовірність протікання багат шарової адсорбції після мономолекулярного заповнення адсорбційного шару. Це приводить до появи полімолекулярного шару. Дослідження адсорбційної ємності цеоліту під час сумісного поглинання катіонів купруму(II) та аніонів хрому(VI) природним цеолітом показали значні розбіжності у їх сорбційній здатності. Таким чином сорбційна здатність цеоліту щодо для катіонів купруму, ніж для аніонів хрому [299].

У переважній більшості стоки підприємств багатоконпонентні, тому доцільно встановити закономірності сумісної адсорбції іонів купруму та хрому.

Дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо суміші катіонів купруму та хрому здійснювали рентгенофлюоресцентним методом згідно методики, представленої у розділі 2. Було встановлено хімічний склад зрзків цеоліту до та після адсорбції катіонів купруму та хрому (табл. 5.1).

Концентрація іонів купруму та хрому на поверхні адсорбенту змінювадается у відповідності до їх концентрації у вихідному розчині[300].

З результатів досліджень випливає, що цеоліт має кращу спорідненість до катіонів купруму, ніж до катіонів хрому. Відбувається селективне вилучення Cu^{2+} незважаючи на однакові концентрації іонів купруму та хрому у досліджуваному розчині.

Як видно з даних, наведених у табл. 5.1, концентрація купруму на поверхні цеоліту зростає від 0,63% мас. за концентрації 0,01 г/дм³ до 47,38% мас. за концентрації 1 г/дм³.

Концентрація іонів хрому на поверхні адсорбенту після його поглинання практично не залежність від збільшення концентрації Cr^{3+} у вихідному розчині.

Таблиця 5.1 – Залежність кількості поглинутих цеолітом катіонів важких металів від їх початкової концентрації

Концентрація досліджуваних іонів у вихідному розчині, кг/дм ³	Кількість адсорбованих іонів, %	
	Cu(II)	Cr(III)
0,01	0,628 ± 0,019	0,459 ± 0,016
0,05	29,026 ± 0,159	2,966 ± 0,061
0,1	28,631 ± 0,158	2,740 ± 0,046
0,2	35,591 ± 0,383	2,047 ± 0,051
0,4	43,728 ± 0,360	2,123 ± 0,048
0,6	37,096 ± 0,286	2,377 ± 0,052
0,8	41,604 ± 0,181	1,840 ± 0,040
1	47,380 ± 0,255	1,679 ± 0,036

Селективність адсорбції іонів на поверхні сорбенту обумовлюється силами електростатичної взаємодії. Сорбційна здатність матеріалів щодо тих чи інших сполук обумовлюється наступними факторами:

Розмір іона. Якщо всі інші фактори однакові, то в переважній більшості буде поглинатися іон, котрий має приблизно той же розмір, що й іон решітки, який він заміщає.

Заряд іона. Якщо інші фактори однакові, то багатозарядний іон буде поглинатися краще ніж однозарядний. Дане явище пояснюється тим, що адсорбційна сила частково перебуває в залежності від електростатичної взаємодії між іоном і протилежно зарядженими центрами на поверхні сорбенту.

Концентраційний ефект. Якщо всі фактори однакові, то перш за все із розчину буде поглинатися іон, концентрація якого є більшою. Крім того адсорбційна здатність будь-якого іону прямо пропорційна його концентрації у розчині. Радіуси металів є близькими за розміром і знаходяться в одному періоді. За даними різних джерел атомний радіус купруму є дещо більшим, ніж хрому R_{Cr}

$= 1,27 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}$. За Гольдшмітом та Полінгом $R_{\text{Cr}} = 0,35 \dots 0,52 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cu}} = 0,98 \text{ \AA}$. За Беловим і Бокієм $R_{\text{Cr}(3+)} = 0,64 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cu}(2+)} = 0,8 \text{ \AA}$ [242, 195]. Отже, в межах проведеного експерименту, стає очевидним, що радіус атома має вирішальне значення, навіть нехтуючи вищим зарядом іону хрому. Даний ефект підтверджує кращу сорбцію купрумів порівняно з іонами хрому(III).

Згідно закону Панета – Фаянса – Хана, якщо в розчині містяться два чи більше іонів, а інші фактори однакові, то в першу чергу буде сорбуватися той іон, що з одним із іонів кристалічної решітки сорбенту утворює сполуку з найменшою розчинністю.

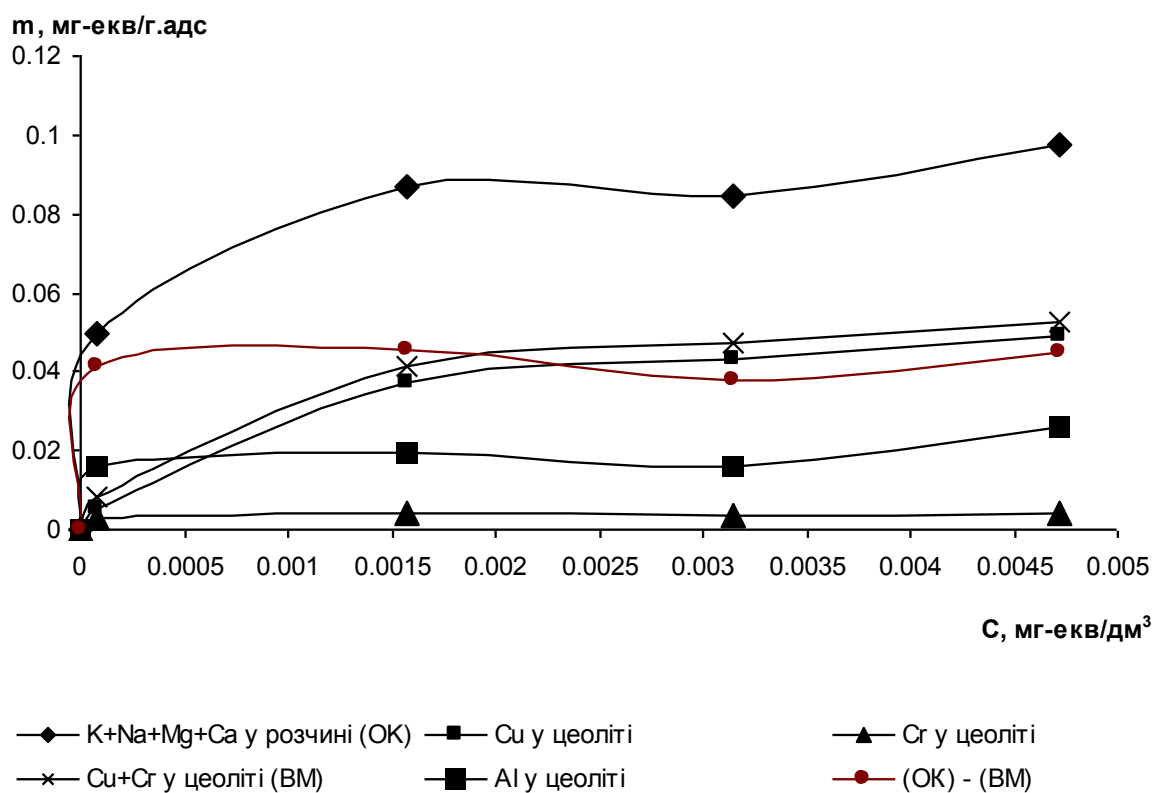


Рисунок 5.7 – Хімічний склад поверхні цеоліту після адсорбції іонів Cr^{3+} та Cu^{2+} з розчину в залежності від їх початкової концентрації

З рис. 5.7 видно, що різниця кількості обмінних катіонів, що втрачається цеолітом і кількості поглинутих важких металів не є еквівалентною. Незалежно від концентрації досліджуваних розчинів це значення залишається практично однаковим.

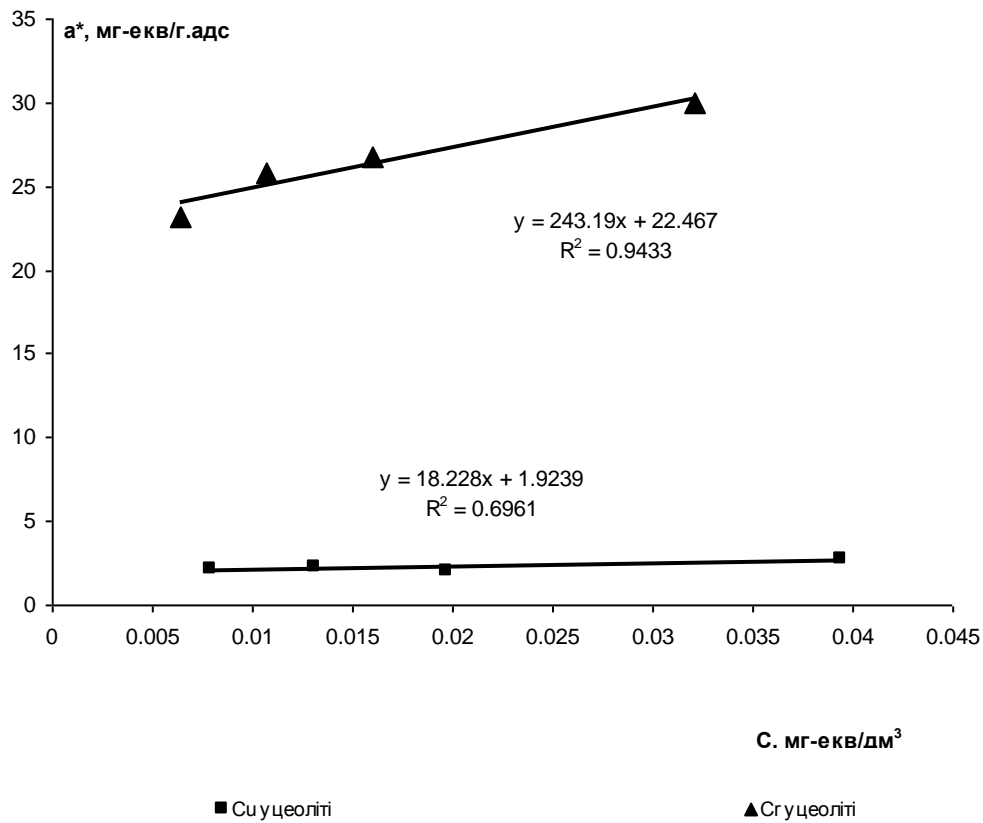


Рисунок 5.8 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра катіонів Cr^{3+} та Cu^{2+} природним цеолітом (за їх одночасної присутності у розчині)

$\text{Cu (Cu + Cr(III)) - Z, мг-екв}$

$$a^*_{\text{Cu}} = 0.52 \frac{0,11C}{1 + 0,11C}$$

Коефіцієнт детермінації становив $R^2 = 0.6961$

$\text{Cr(III) (Cu + Cr(III)) - Z, мг-екв}$

$$a^*_{\text{Cr}} = 0,044 \frac{0,092C}{1 + 0,092C}$$

Коефіцієнт детермінації становив $R^2 = 0.9433$

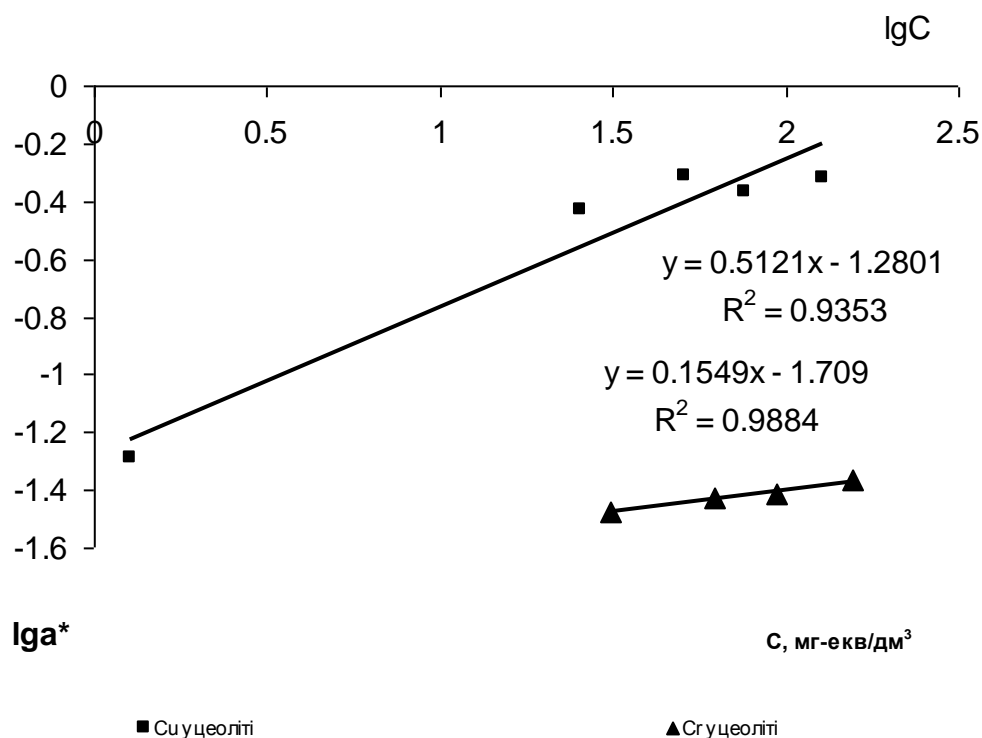


Рисунок 5.9 – Ізотерма адсорбції Фрейндліха катіонів Cr^{3+} та Cu^{2+} природним цеолітом (за їх одночасної присутності у розчині)

Рівняння ізотерми Фрейндліха для Cu^{2+} :

$$a^* = 0.0525 \cdot C^{0.5121}$$

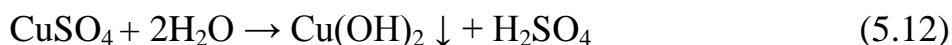
Коефіцієнт детермінації становив $R^2 = 0.9353$

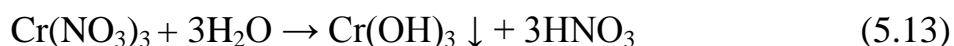
Рівняння ізотерми Фрейндліха для Cr^{3+} :

$$a^* = 0.019 \cdot C^{0.1549}$$

Коефіцієнт детермінації становив $R^2 = 0.9884$

Для дослідження сумісної адсорбції іонів хрому та купруму застосовували розчини, що містили однакові їх концентрації. Оскільки, хрому нітрат та купруму сульфат, які використовували для експериментальних досліджень, утворені сильними кислотами та слабкими основами, то у розчині проходить гідроліз з утворенням кислот та нерозчинних гідроксидів відповідних важких металів згідно рівняння реакцій:





Згідно довідкових даних купруму гідроксид має значно меншу розчинність, ніж хрому гідроксид. Добутки розчинності утворених сполук подані в табл.3.2.

Таблиця 5.2 – Відповідність добутки розчинності $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в залежності від рН середовища [149]

Сполука	Добуток розчинності ДР	рН
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$4.0 \cdot 10^{-15}$	5.39
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-19}$	7.66

Для встановлення діапазонів концентрацій та рН у яких відбувається осадження продуктів гідролізу проводили візуалізацію розрахункових даних за допомогою побудовано діаграму у інтерфейсах HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database) та MEDUSA (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms) (рис. 5.8).

Виходячи з даних діаграми бачимо, що значення рН початку осадження гідроксидів досліджуваних металів охоплюють діапазон від 0 до 3 у адсорбаті ж присутні тільки розчинні комплекси. Утворення нерозчинного хрому оксиду Cr_2O_3 буде відбуватися, коли значення рН розчину будуть менші 3,7. В інтервалі рН=4...6 утворюються також нерозчинні сполуки, а саме купруму гідроксосульфати.

рН початку осадження іонів купруму розраховували згідно (5.13):

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DR}{[Cu^{2+}]}} \right) \quad (5.14)$$

Добуток розчинності $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який утворюється в результаті гідролізу (5.7), рівний $1 \cdot 10^{-19}$ [299].

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = DP_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-19} \quad (5.15)$$

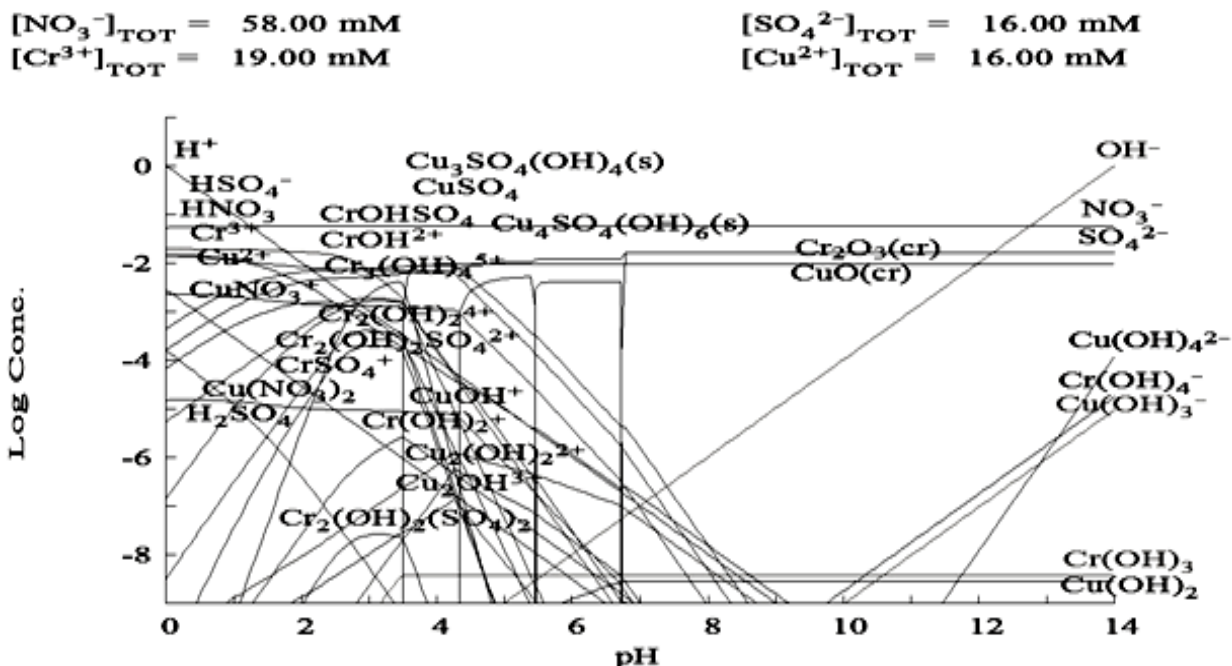


Рисунок 5.10 – Логарифмічна діаграма складу двокомпонентної системи в залежності від рН

Початкова концентрація іонів Cu^{2+} в розчині була рівна $0,016 \text{ моль/дм}^3$. Підставивши ці значення у рівність 5.7 одержимо:

$$pH = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-19}}{0.016}} \right) = 5,39 \quad (5.16)$$

Добуток розчинності хрому гідроксиду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який утворюється в результаті гідролізу хрому нітрату у водному розчині, дорівнює $4,0 \cdot 10^{-15}$ [213, 242], а концентрація катіону Cr^{3+} у вихідному розчині на початку досліджень була становила $0,019 \text{ моль/л}$. Значення рН початку осадження хрому можна розрахувати за виразом (5.7) [299]:

$$[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = DP_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = 4 \cdot 10^{-15} \quad (5.17)$$

Згідно проведених розрахунків впливає, що при фіксованих значеннях рН купрум скоріше буде осаджуватись Cu^{2+} у порівнянні з Cr^{3+} та згідно закону Панета – Фаянса - Хана буде краще сорбуватися, що було встановлено за рахунок проведених досліджень[299].

Концентрація Cu^{2+} в розчині на початку експерименту рівна $0,016$ моль/дм³. Підставимо значення у рівність 5.7:

$$pH = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-15}}{0.019}} \right) = 7.66 \quad (5.18)$$

Підсумовуючи вище сказане, це і є наслідком селективного вилучення Cu^{2+} з двокомпонентної системи. Крім цього це підтверджується попередніми дослідженнями [134. 148].

Під час проведення досліджень було встановлено зниження вмісту кальцію, магнію, заліза та рідкоземельних металів на поверхні цеоліту. Дане явище обумовлене іонообмінною взаємодією іонів важких металів та протонів водню, які контактують у розчині з клиноптилолітом. В наслідок іонного обміну, перелічені обмінні катіони транспортуються з поверхні сорбенту у досліджуваний розчин.

5.1.4 Дослідження рівноваги одночасної сорбції катіонів Рb(II) та Zn(II)

У роботі досліджено бінарну адсорбцію суміші катіонів Рb (II) –Zn (II) на цеоліті. Порівняння даних щодо адсорбції цинку та свинцю з однокомпонентних розчинів приведено у розділі 4.

Дані експериментальної бінарної адсорбції інтерпретували з використанням наступних багатокомпонентних ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха.

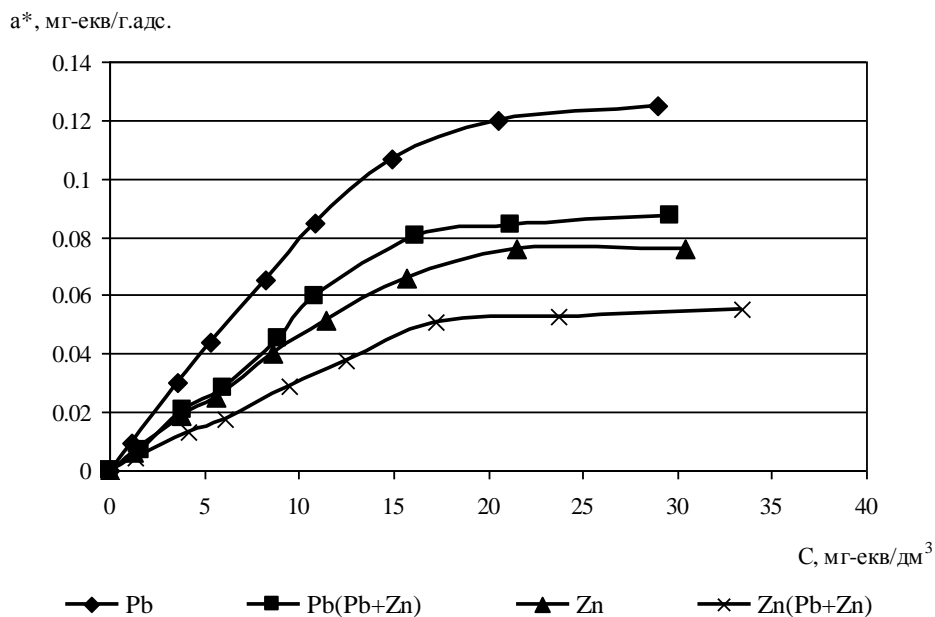


Рисунок 5.11 – Порівняння ізотерм адсорбції катіонів Pb(II) та Zn(II) природним цеолітом з одно – та двокомпонентних розчинів

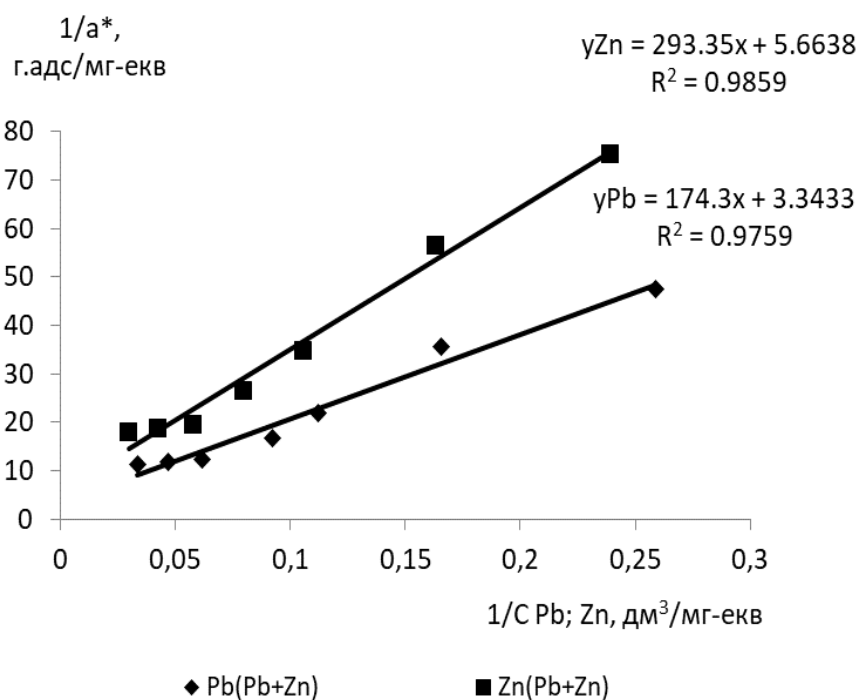


Рисунок 5.12 – Лінеалізовані згідно рівняння Ленгмюра ізотерми адсорбції катіонів Pb(II) та Zn(II)

Ізотерму адсорбції катіонів цинку в присутності свинцю на природному цеоліті можна описати залежністю:

$$a^* = 0,177 \cdot \frac{0,019 \cdot C}{1 + 0,019 \cdot C} \quad (5.19).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9859.

Ізотерму адсорбції катіонів плумбуму в присутності цинку на природному цеоліті можна описати залежністю:

$$a^* = 0,3 \cdot \frac{0,019 \cdot C}{1 + 0,019 \cdot C} \quad (5.20).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9759.

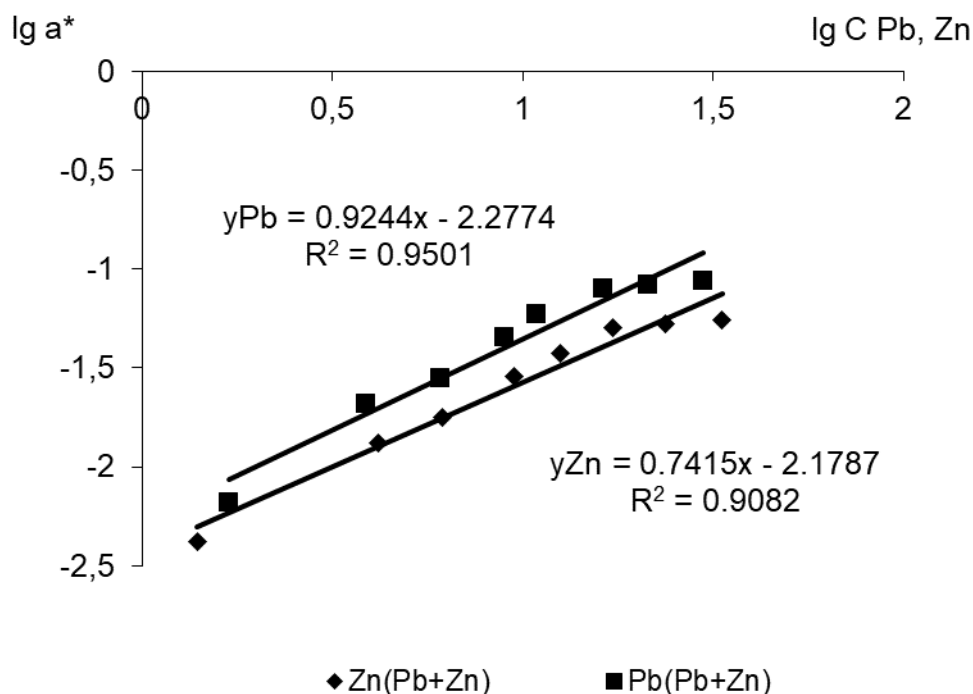


Рисунок 5.13 – Лінеаризовані згідно рівняння Фрейндліха ізотерми адсорбції катіонів Pb(II) та Zn(II)

Рівняння Фрейндліха для адсорбції цинку у присутності плумбуму, одержане з рис.5.11, матиме вигляд:

$$a^* = 0.0066C^{0,7415} \quad (5.21)$$

Рівняння Фрейндліха для адсорбції плумбуму у присутності цинку, одержане з рис.5.11, матиме вигляд:

$$a^* = 0.0053C^{0,9244} \quad (5.22)$$

Даним щодо сумісної адсорбції Zn (II) - Pd (II) на цеоліті найкраще відповідала ізотерма Ленгмюра. Ізотерми адсорбції Zn (II) і Pb (II) з однокомпонентних розчинів на цеоліті показали, що спорідненість Pb (II) до цеоліту трохи вища, ніж щодо Zn (II). Однак при конкурентній адсорбції спорідненість Pb (II) до цеоліту була значно вищою, ніж щодо Zn (II).

Як і для випадку адсорбції суміші іонів купруму та хрому, на адсорбційну ємність цеоліту щодо суміші катіонів свинцю та цинку впливає рН осадження гідроксидів металів.

Якщо добуток розчинності $Pb(OH)_2$ рівний $1,4 \cdot 10^{-20}$, концентрація Pb^{2+} в ґрунтовому розчині на початку експерименту рівна 0,02 моль/л, то виходячи з цього рН початку осадження свинцю:

$$[Pb^{2+}][OH^-]^2 = DP_{Pb(OH)_2} = 1,4 \cdot 10^{-20} \quad (5.23)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{[Pb^{2+}]}} \right) = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{1,4 \cdot 10^{-20}}{[Pb^{2+}]}} \right) \quad (5.24)$$

Якщо добуток розчинності $Zn(OH)_2$ рівний $6,86 \cdot 10^{-17}$, концентрація Pb^{2+} в ґрунтовому розчині на початку експерименту рівна 0,05 моль/л, то виходячи з цього рН початку осадження цинку:

$$[Zn^{2+}][OH^-]^2 = DP_{Pb(OH)_2} = 6,86 \cdot 10^{-17} \quad (5.25)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{[Zn^{2+}]}} \right) = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{6,86 \cdot 10^{-17}}{[Zn^{2+}]}} \right) \quad (5.26)$$

Згідно рівноважних концентрацій іонів цинку та хрому за рівняннями (5.19) та (5.21) побудовано залежність рН осадження відповідного металу в залежності від його концентрації у розчині. Розрахункові дані приведено на рис. 5.14.

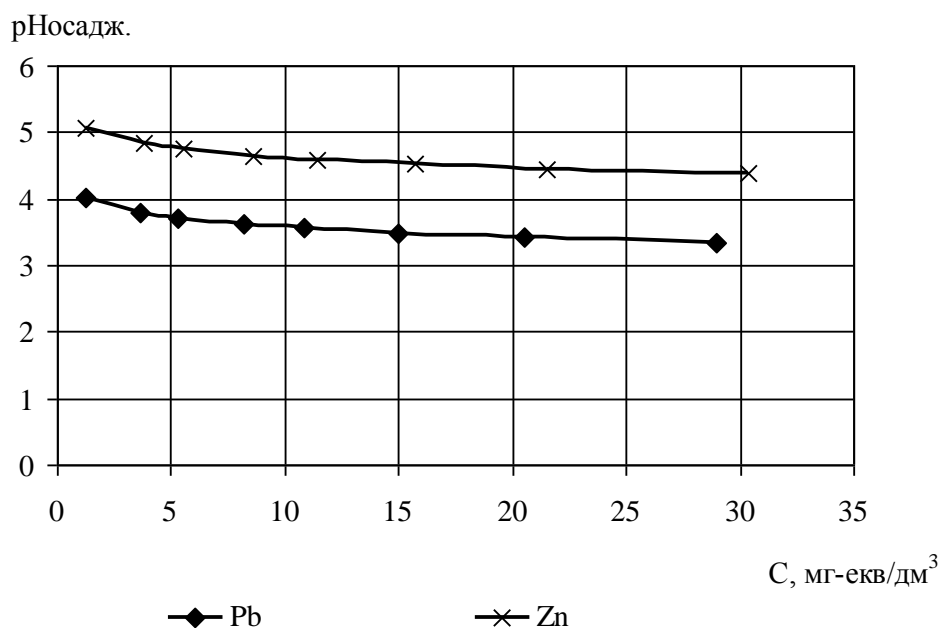


Рисунок 5.14 – Порівняння рН осадження катіонів Pb(II) та Zn(II) в залежності від їх концентрації в розчині

Згідно розрахункових даних видно, що за сумісної присутності у розчині свинець буде швидше осаджуватись за цинк.

5.2. Послідовна адсорбція

5.2.1. Адсорбція Cu(II) цеолітом насиченим фосфатами

Принцип одержання модифікованих сорбентів передбачає введення у структуру цеоліту катіонів металів, зі ступенем окислення не менше +2. Ці іони можуть заміщати у структурі цеоліту обмінні катіони, або бути у складі нерозчинної фази в середині цеоліту. [304], а іншим з фосфатами. Важливо, щоб іміобілізовані цеолітовою матрицею іони утворювали нерозчинні або хелатні комплекси з аніонами, які планується вилучати на другому етапі сорбції. Нами проведено модифікацію природного клиноптилоліту розчином купрум сульфату, що імітував стічні води гальванічних підприємств.

В розділі 4 описано закономірності адсорбції купрум природним цеолітом. Адсорбція в області низьких концентрацій Cu^{2+} проходить до кінця, тому можна стверджувати, що поглинання іонів купрум відбувається за механізмом

хемосорбції. Оскільки при адсорбції міді її іони заміщають хімічні зв'язки з цеолітовою матрицею, відпрацьований сорбент використовували для поглинання фосфатів[301, 302].

Для дослідження ефективності модифікування цеоліту іонами купруму(II) з метою вилучення фосфатів ми використовували розчин $\text{KН}_2\text{PО}_4$ з початковою концентрацією 0.035мг-екв/дм^3 . Сорбційна ємність цеоліту щодо фосфатів для цього значення концентрації $\text{KН}_2\text{PО}_4$ становила $0,0055\text{ мг-екв/г.адс.}$ На рис. 5.15 це значення відмічене пунктирною лінією.

З рис. 5.15 видно, що сорбційна ємність модифікованого цеоліту щодо фосфатів у 4 рази вища від природного[303, 304]. Наступним етапом досліджень буде встановлення оптимальної концентрації іонів купруму в розчині для одержаного модифікованого сорбенту.

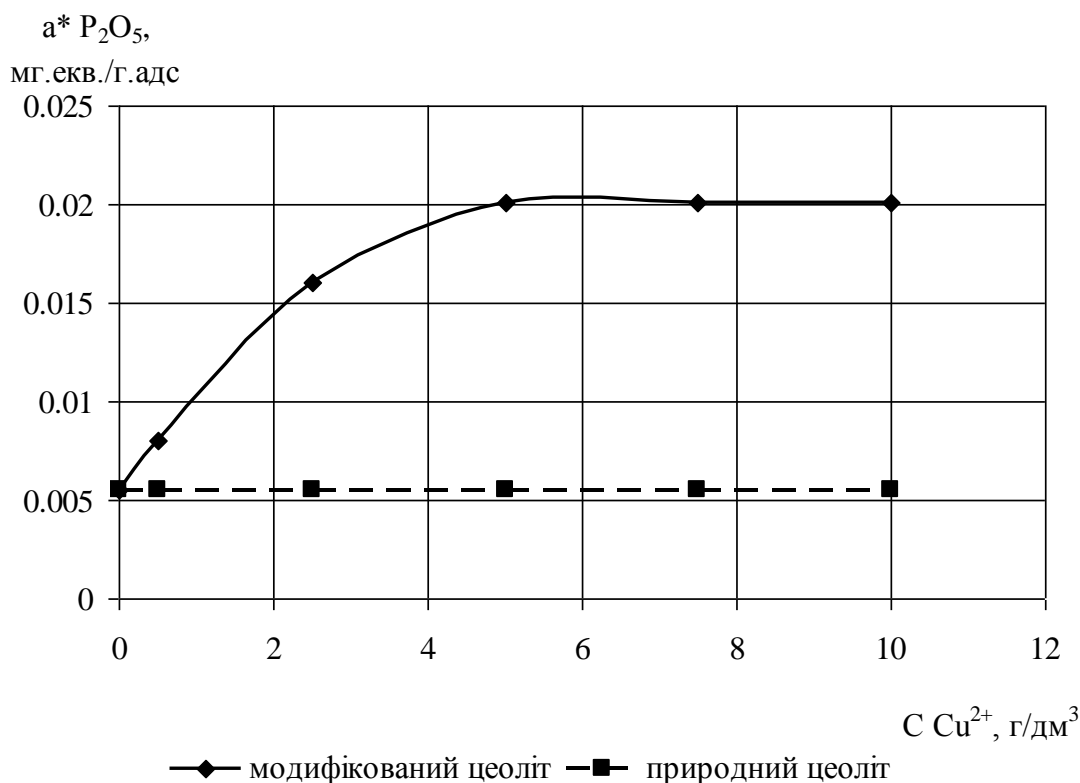


Рисунок 5.15 – Залежність адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфатів від концентрації Cu(II) у модифікуючому розчині

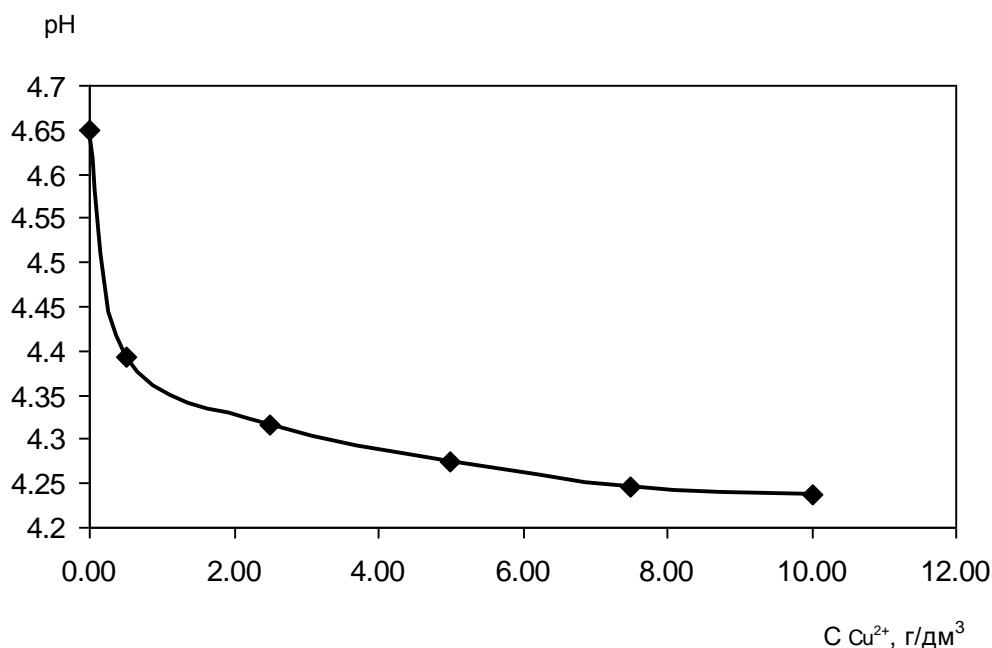


Рисунок 5.16 – Зміна рН досліджуваного розчину фосфатів в процесі адсорбції на модифікованому цеоліті

У процесі сорбції фосфатів спостерігається незначне зниження рН досліджуваного розчину фосфатів від 4,65 до 4,25. Це обумовлене зміщенням кислотно-основної рівноваги за рахунок утворення фосфатів купруму (сіль утворена слабкою основою і порівняно сильною кислотою) (рис. 5.11).

$$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ }\mu\text{M}$$

$$[\text{K}^+]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$$

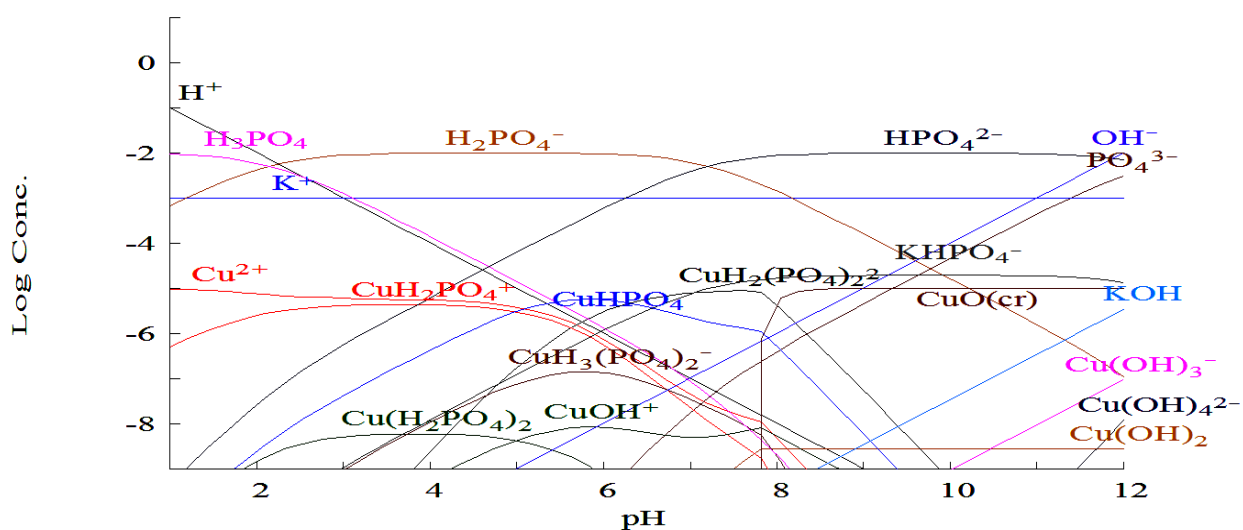


Рисунок 5.17 – Зміна рН досліджуваного розчину фосфатів в процесі адсорбції на модифікованому цеоліті

На рис. 5.17 зображено приблизний склад адсорбційного розчину, що містить фосфати у рівновазі з іонами купруму (десорбованими) в об'ємі пор цеоліту. Дана схема орієнтовна і не передбачає наявності зв'язків купруму з поверхнею цеоліту. В процесі взаємодії може утворитися кілька нерозчинних сполук, які будуть адсорбуватися на поверхні сорбента. З графіка видно, що зменшення кількості гідрофосфат іона супроводжується ростом концентрації іонів водню. Це узгоджується з експериментальними даними, представленими на рис. 5.15.

Отже, природні цеоліти є достатньо ефективними сорбентами щодо фосфатів і можуть застосовуватись для вилучення надлишку фосфатів з різних технологічних розчинів. Одержані результати показали, що іммобілізація на поверхні сорбенту іонів купрума збільшує сорбційну ємність цеоліту щодо фосфатів. Таким чином, для одержання високо селективних сорбентів щодо фосфат іонів можна застосовували відпрацьований сорбент після адсорбції купруму та інших важких металів зі стічних вод.

5.2.1. Адсорбція двокомпонентного розчину Cu(II) та Cr(III) цеолітами, насиченими NaOH та H₃PO₄

Адсорбційні процеси на модифікованих сорбентах являють собою послідовну адсорбцію модифікатора сорбента та безпосередньо адсорбата. Як правило, модифікація сорбенту передбачає можливість подальшої хемосорбції адсорбата на поверхні сорбента.

Для адсорбції суміші іонів купруму застосували наступні сорбенти: клиноптилоліт модифікований 20% NaOH та клиноптилоліт модифікований 20% H₃PO₄. адсорбційну ємність модифікованих цеолітів порівнювали з природним цеолітом. Для адсорбції застосовували модельні розчини в діапазоні концентрацій 0.01...1 г/дм³. Всі дослідні розчини містили іони купруму та хрому в однакових масових співвідношеннях. Визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо кожного з металів здійснювали фотометричним або спектрофотометричним методами згідно методик, приведених у розділі 2.

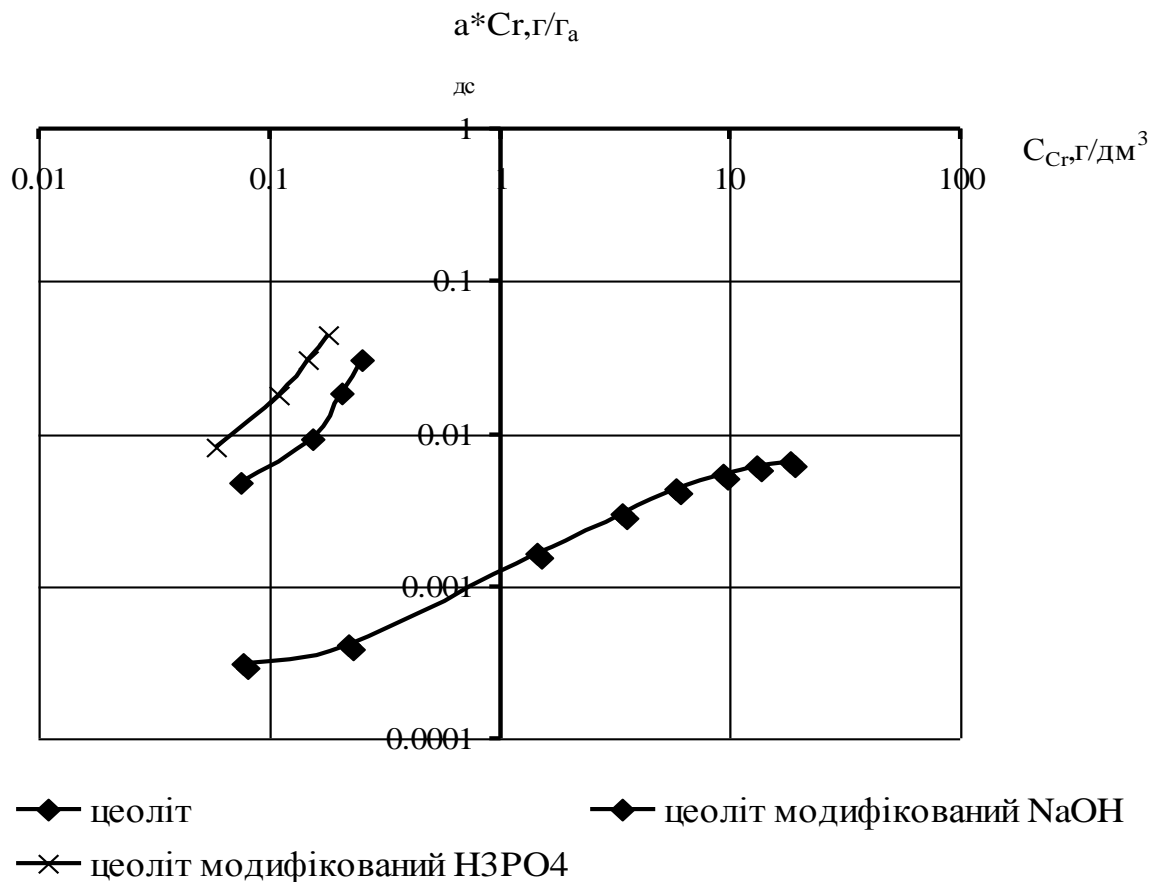


Рисунок 5.18 – Ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} модифікованими цеолітами в присутності Cu^{2+}

Адсорбція іонів хрому відбувається більш інтенсивно на поверхні сорбенту, модифікованого ортофосфорною кислотою. Порівняння ізотерм сорбції, представлених на рис. 5.18 і 5.19 з результатами, одержаними на природних сорбентах [305] свідчить про збільшення сорбційної ємності модифікованого цеоліту майже вдвічі порівняно з природним сорбентом .

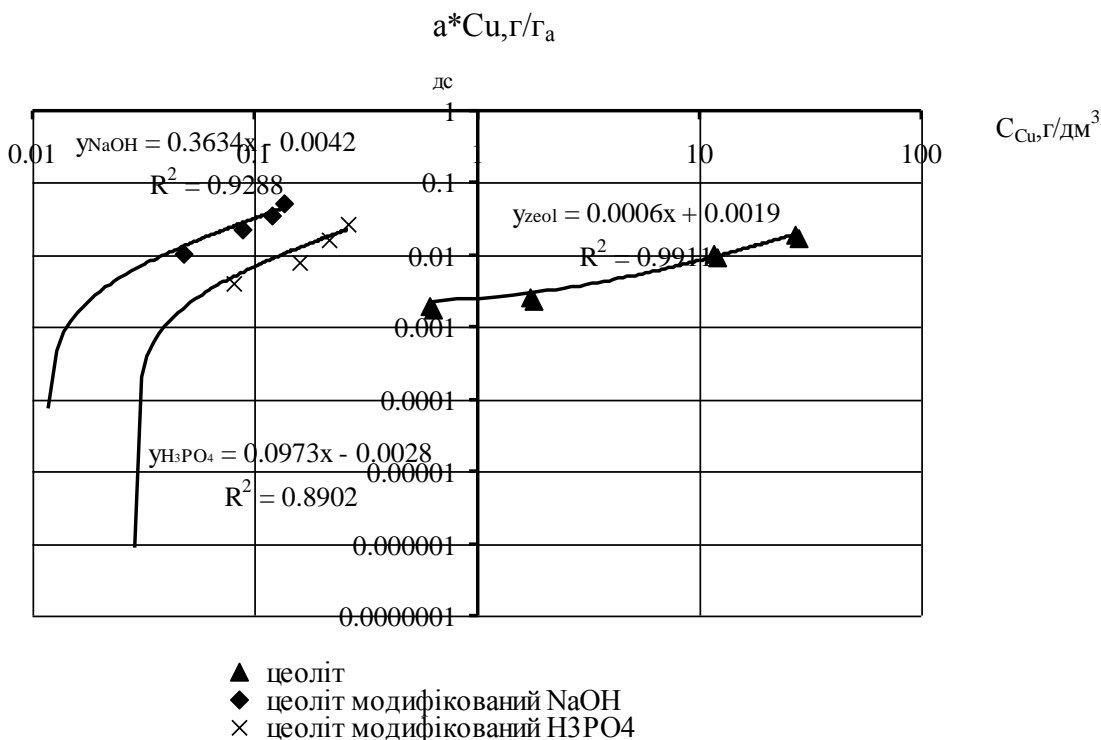


Рисунок 5.19 – Ізотерма адсорбції іонів Cu^{2+} модифікованими цеолітами в присутності Cr^{3+}

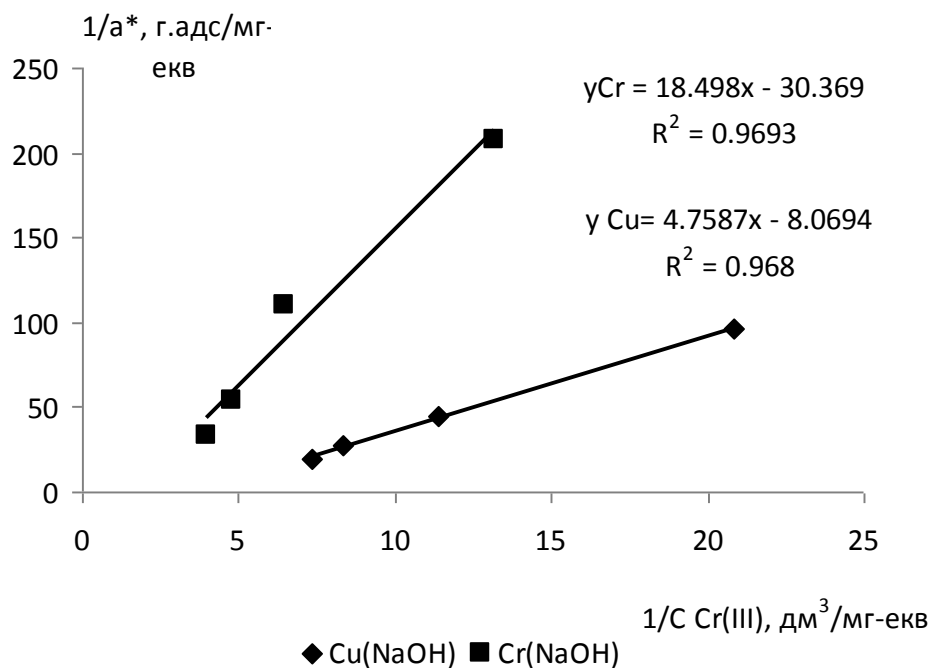


Рисунок 5.20 – Ізотерма Ленгмюра для адсорбції катіонів купруму та хрому на модифікованому NaOH цеоліті

Ізотерму адсорбції катіонів купруму на модифікованому NaOH цеоліті в можна описати залежністю:

$$a^* = 0,177 \cdot \frac{0,019 \cdot C}{1 + 0,019 \cdot C}. \quad (5.27).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9799.

Ізотерму адсорбції Ленгмюра для катіонів хрому на модифікованому NaOH цеоліті в можна описати залежністю:

$$a^* = 0,3 \cdot \frac{0,019 \cdot C}{1 + 0,019 \cdot C}. \quad (5.28).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9994

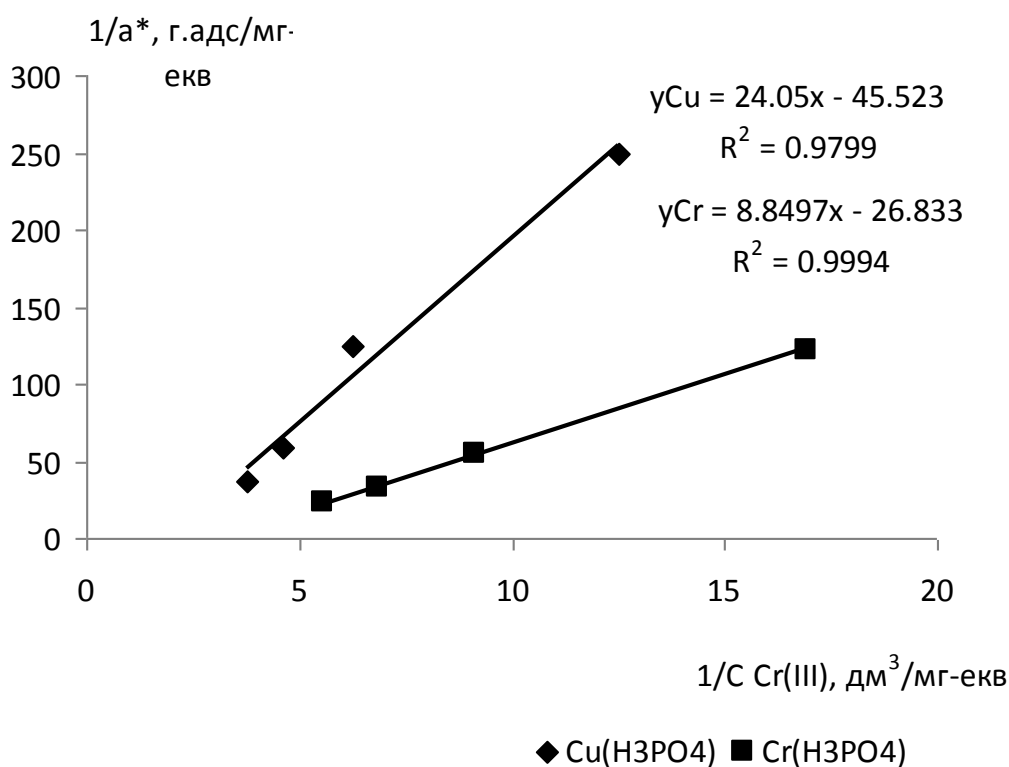


Рисунок 5.21 – Ізотерма Ленгмюра для адсорбції катіонів купруму та хрому на модифікованому H₃PO₄ цеоліті

Ізотерму адсорбції Ленгмюра для катіонів купруму на модифікованому H₃PO₄ цеоліті в можна описати залежністю:

$$a^* = 0,049 \cdot \frac{3.61 \cdot C}{1 + 3.61 \cdot C}. \quad (5.29).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9799.

Ізотерму адсорбції Ленгмюра для катіонів хрому на модифікованому H_3PO_4 цеоліті в можна описати залежністю:

$$a^* = 0,03 \cdot \frac{1,26 \cdot C}{1 + 1,26 \cdot C} \quad (5.30).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9994

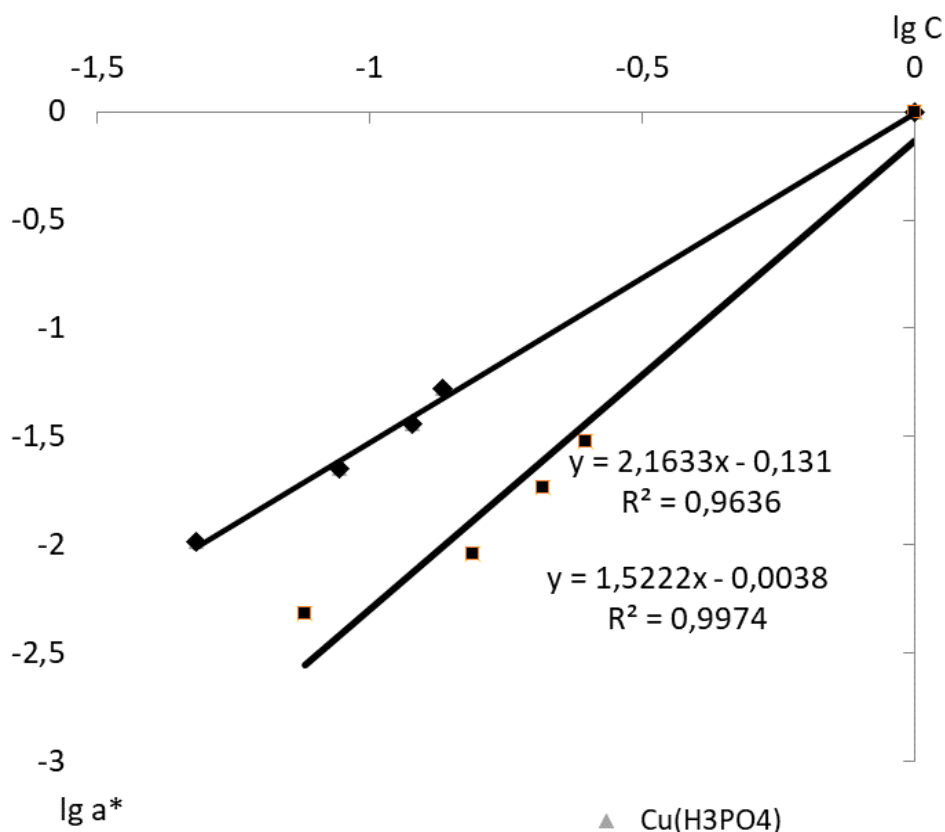


Рисунок 5.22 – Ізотерма Фрейндліха для адсорбції катіонів купруму та хрому на модифікованому H_3PO_4 цеоліті

Ізотерму адсорбції Фрейндліха для катіонів купруму на модифікованому H_3PO_4 цеоліті в можна описати залежністю:

$$a^* = 0,99C^{1,52} \quad (5.31).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9974.

Ізотерму адсорбції Фрейндліха для катіонів хрому на модифікованому H_3PO_4 цеоліті в можна описати залежністю:

$$a^* = 0,73C^{2,16} \quad (5.32).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9636

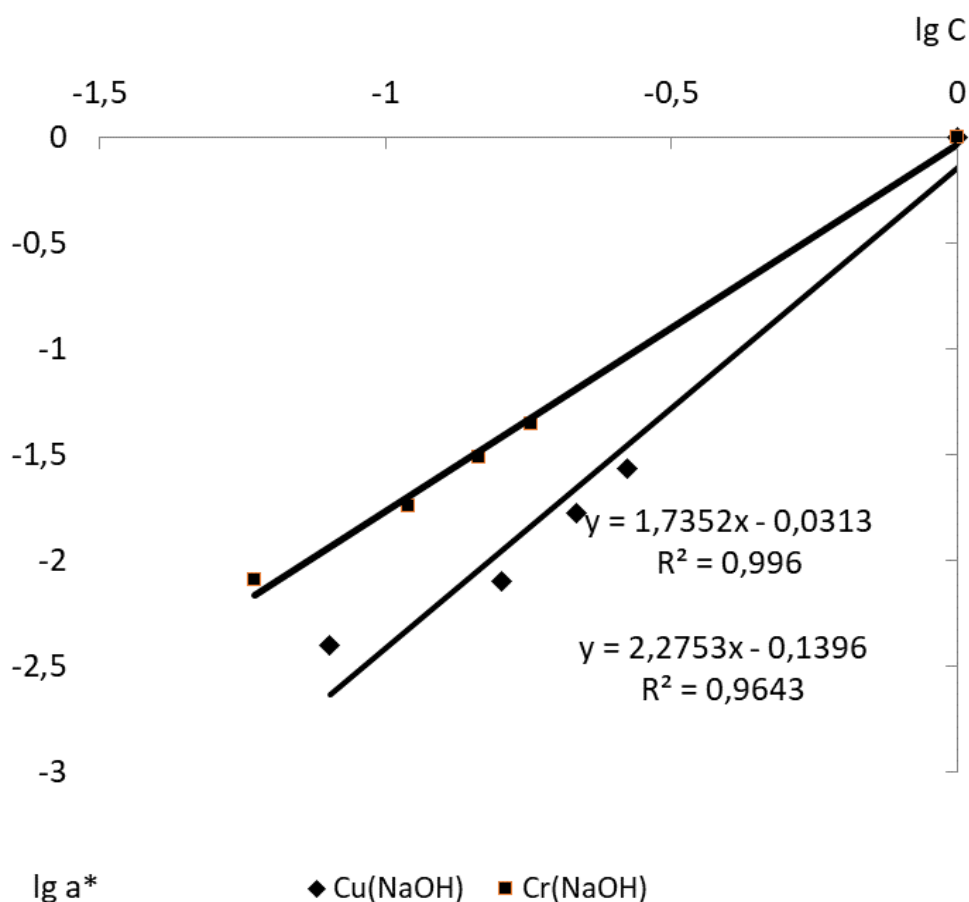


Рисунок 5.23 – Ізотерма Фрейндліха для адсорбції катіонів купруму та хрому на модифікованому NaOH цеоліті

Ізотерму адсорбції Фрейндліха для катіонів купруму на модифікованому NaOH цеоліті в можна описати залежністю:

$$a^* = 0.72C^{2.27} \quad (5.33).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0.964.

Ізотерму адсорбції Фрейндліха для катіонів хрому на модифікованому NaOH цеоліті в можна описати залежністю:

$$a^* = 0.93C^{1.73} \quad (5.34).$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,996

Адсорбція іонів купруму цеолітом, модифікованим лугом, проходила інтенсивніше, ніж цеолітом, модифікованим ортофосфornoю кислотою.

Причиною інтенсифікації процесів сорбції є утворення макропор в результаті хімічної деструкції цеолітної породи. Така тенденція підтверджується багатьма дослідниками що вивчали сорбенти, модифіковані мінеральними кислотами [306, 307, 308, 309]. Вказується на утворення великої кількості мезо- та макропор що дозволяють поглинати макромолекули. Залишки лугу та фосфатної кислоти також сприяли утворенню нерозчинних сполук купруму та хрому на поверхні сорбенту.

Зведені експериментальні результати дослідження адсорбції багатокомпонентних сумішей приведено у додатку Д.

Висновки до розділу

1. Вперше класифіковано адсорбційні процеси у дво- та багатокомпонентних системах на паралельно та послідовно протікаючі.
2. Наведено приклади сорбційної рівноваги та визначено ізотерми адсорбції для компонентів досліджуваних систем.
3. Встановлено закономірності конкуруючої адсорбції у багатоконпонентних сумішах.
4. Досліджено послідовні адсорбційні процеси як технологічний підхід до синтезу високоселективних сорбентів.

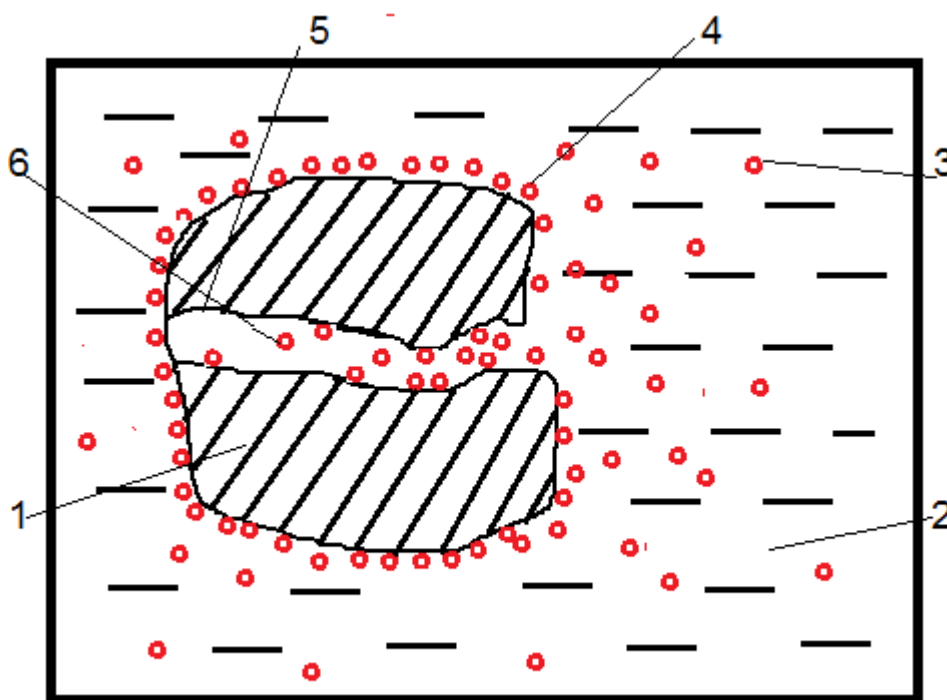
Матеріали третього розділу опубліковано у [291, 292, 293, 294, 297, 298, 299, 300, **Ошибка! Закладка не определена., Ошибка! Закладка не определена.,** 301, 302, 304,305].

РОЗДІЛ 6

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЇ НА ПРИРОДНИХ
СОРБЕНТАХ6.1. Механізм та теоретичні закономірності кінетики сорбції із розчинів
природним цеолітом

6.1.1. Механізм процесу сорбції

Кінетика процесів хімічної технології вивчає швидкість їх протікання, тобто зміну їх концентрації у часі. Вона базується на знанні даного процесу, який можна представити як такий, що складається з трьох стадій.



1 – фрагмент зерна сорбента (адсорбент); 2 – рідина (адсорбтив); 3 – молекули компонента у розчині (адсорбтив); 4 – молекули компонента на зовнішній поверхні адсорбента (адсорбат); 5 – молекули компонента на внутрішній поверхні адсорбента; 6 – молекули компонента в об'ємі адсорбента (адсорбат);

Рисунок 6.1 – Схема процесу адсорбції

На рис. 6.1. наведено схему процесу адсорбції зерном адсорбента, що складається з наступних стадій:

- зовнішня дифузія компоненту до поверхні зерна адсорбента;
- внутрішня дифузія компоненту в середині зерна (може бути поверхневою і об'ємною);
- фізична (або іонообмінна) адсорбція компоненту на активних центрах адсорбента.

Перша стадія, а саме транспорт адсорбтива до зовнішньої поверхні адсорбента, описується рівнянням масовіддачі

$$\frac{dM}{d\tau} = \beta F_3 (C - C_{3n}), \quad (6.1)$$

у якому M – маса адсорбтива, кг, F_3 – зовнішня поверхня адсорбента, m^2 , β – коефіцієнт масовіддачі, що підлягає визначенню, м/с; C і C_{3n} – концентрації адсорбтиву в об'ємі рідини та у приповерхневому шарі адсорбента, $кг/м^3$.

Молекули адсорбата на поверхні сорбента перебувають у стані рівноваги з першим мономолекулярним шаром адсорбтива у розчині. За рахунок того, що поверхня сорбента має некомпенсовану енергію, на його поверхні відбуваються процеси адсорбції та десорбції адсорбата. В такий спосіб адсорбат потрапляє у середину порового простору сорбента. Дифузія адсорбата може лімітуватися рядом факторів – геометрія молекул та діаметр пор сорбента, енергія активації адсорбції, дифузійний опір на поверхні сорбента та транспорт адсорбату з об'єму розчину до поверхні сорбенті, обумовлений дифузією адсорбтиву у рідині. Для активації процесу адсорбції, що лімітується розмірами молекул адсорбата та пор адсорбента застосовуєть модифікацію адсорбента, направлену на розширення транспортних пор. В разі лімітування процесу адсорбції дифузійними факторами застосовують адсорбери з механічним (чи іншим) перемішуванням.

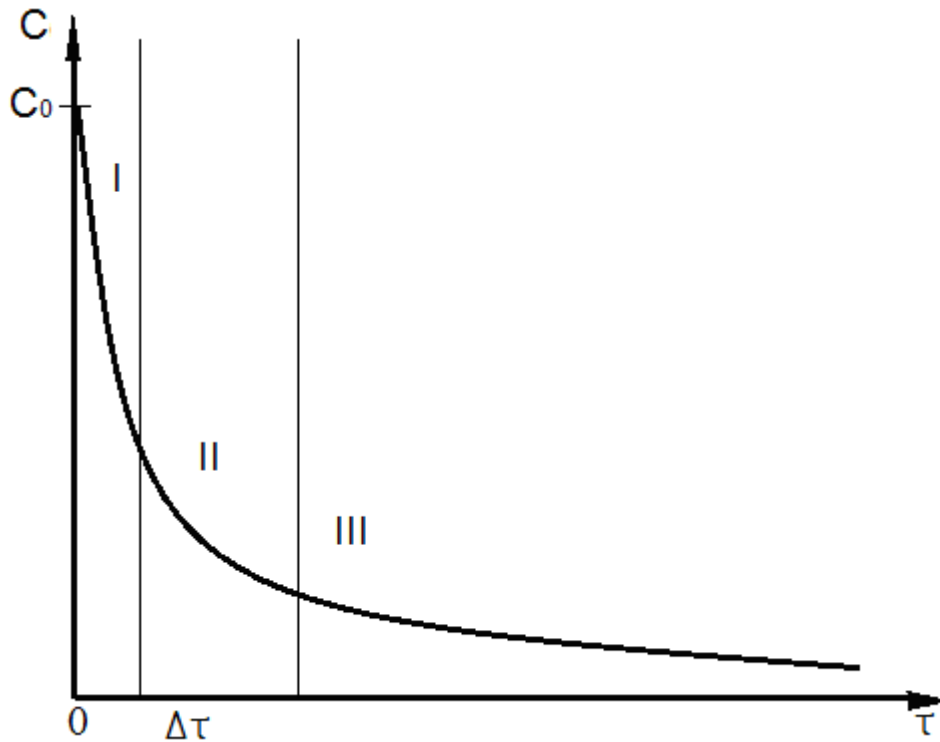


Рисунок 6.2 Кінетика зміни концентрації адсорбтива у рідкій фазі

На рис. 6.2 представлено загальний характер зміни концентрації адсорбтива у часі. Аналогічні залежності зміни концентрації адсорбтива у часі будуть представлені нижче для конкретних компонентів у залежності від ефективності перемішування.

Умовно процес адсорбції, як видно з рис.6.1 і 6.2, можна розділити на дві стадії – зовнішньо дифузійну (I) та внутрішньо дифузійну (III). Область (II) представляє перехідну область, у якій швидкості процесу вирівнюються. У зовнішньо дифузійній області важливо визначити концентрацію адсорбата на поверхні сорбента. Приймаємо, що у початковий момент часу $\tau \rightarrow 0$ рівняння матеріального балансу може бути записане у наступному виді:

$$W(C_0 - C) = m_{\text{адс}} a_3^* \quad (6.2)$$

де a_3^* – біжуча адсорбційна ємність сорбента у поверхневому шарі;

W – об'єм розчину адсорбтива;

$m_{\text{адс}}$ – маса адсорбента;

C_0 - початкова концентрація адсорбтива у розчині;

C - концентрація адсорбтива у першому мономолекулярному шарі біля зовнішньої поверхні зерна адсорбента.

6.1.2. Визначення рушійної сили адсорбції для зовнішньо дифузійної області

В області низьких концентрацій взаємодія між молекулами адсорбтива незначна, тому спостерігається лінійна залежність між концентрацією адсорбтива у об'ємній рідкій фазі C та концентрацією на поверхні адсорбента $C_{зп}$ і її описує рівняння ізотерми Генрі. Адсорбційна здатність сорбента може бути представлена залежністю $a^*=f(C)$:

$$a^* = \Gamma \cdot C_{зп}, \quad (6.3)$$

де Γ – постійна Генрі.

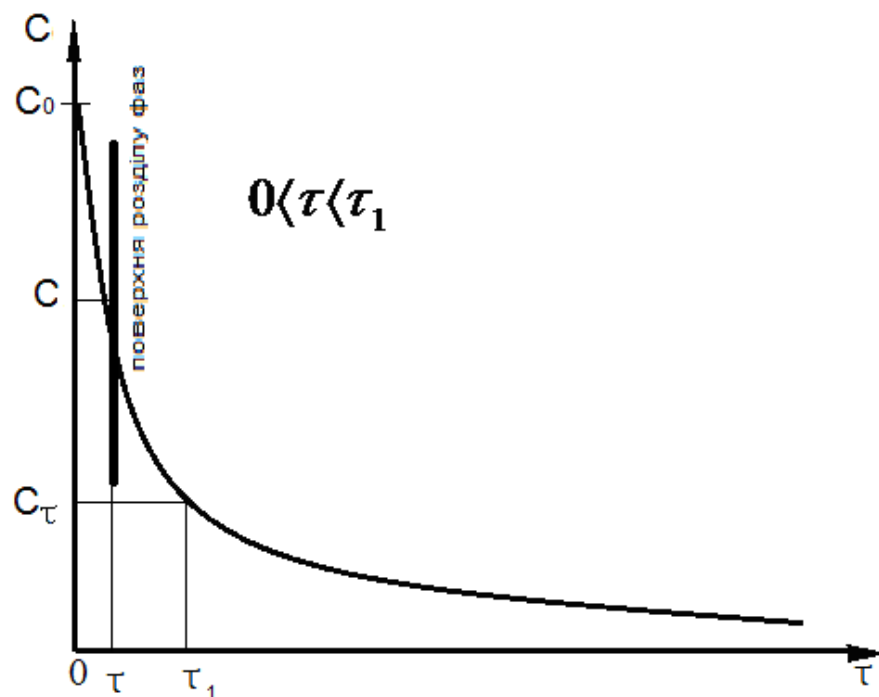


Рисунок 6.3 – Кінетика зміни концентрації адсорбтива C у рідкій фазі

Як видно з наведеного графіка (рис. 6.3), концентрація адсорбтива C у рідкій фазі, з якої відбувається поглинання компонента, можна умовно розділити на три області:

На першому відрізку кінетичної кривої спостерігається різке, практично прямолінійне зменшення концентрації компонента у рідині. Ця ділянка відповідає

за зовнішню дифузію компонента з розчину (2) до зовнішньої поверхні зерна адсорбента (1) (рис.6.1). Як буде показано нижче, цей процес залежить від інтенсивності перемішування, носить назву зовнішньо дифузійної області і його швидкість описується рівнянням масовіддачі (6.1).

На третій ділянці зміна концентрації відбувається повільно. Цей процес лімітується дифузією компонента всередину пор і каналів зерна адсорбента і має назву внутрішньо дифузійного процесу. Ділянка 2 є перехідною від зовнішньодифузійної області до внутрішньодифузійної.

Середню концентрацію адсорбтива у рідині можна виразити:

$$C = \frac{C_0 - C_\tau \tau}{\tau_1} \quad (6.4)$$

де C_0 – концентрація адсорбату у вихідному розчині на початку процесу адсорбції, г/дм³;

C_τ – концентрація адсорбату в розчині у момент часу τ_1 , кг/м³;

τ_1 – час, с;

τ – час, що відповідає значенню рівноважної концентрації адсорбату біля поверхні сорбента $0 < \tau < \tau_1$, с;

За час адсорбції τ_1 середнє значення концентрації адсорбтива у рідині буде рівне:

$$\bar{C} = \frac{C_0 + C_\tau}{2} \quad (6.5)$$

де \bar{C} - середня концентрація адсорбату у розчині.

Виразивши рівняння (6.2) через середню концентрацію та прирівнявши його і (6.3) у (6.1), одержимо:

$$\Delta M = \beta F_s (\bar{C} - C_{zn}) = \beta F_s (\bar{C} - \frac{a_s^*}{\Gamma}) \quad (6.6)$$

Зовнішньодифузійну область характеризує коефіцієнт масовіддачі β , який залежить від гідродинаміки та фізико-хімічних параметрів процесу. β показує кількість маси, що дифундує до одиниці зовнішньої поверхні цеоліта за одиницю часу за різниці концентрацій в об'ємі рідини та на поверхні зерна

адсорбента. Коефіцієнт масовіддачі β визначається з основного рівняння масовіддачі (6.1):

$$\beta = \frac{\Delta M}{F \cdot (\bar{C} - C_{zn}) \cdot \Delta \tau}, \quad (6.7)$$

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.

Визначення коефіцієнта масовіддачі β для процесів адсорбції представляє певні труднощі, які полягають у неможливості експериментально визначити концентрацію адсорбтива біля зовнішньої поверхні зерна адсорбента. У дисертаційній роботі використовувався описаний вище метод.

Вважаємо, що за короткий проміжок часу іони або молекули адсорбата зосереджені на зовнішній поверхні. Частка речовини, що продифундувала всередину за рахунок молекулярної дифузії, є незначною, враховуючи значну різницю у величинах густин масових потоків [310].

Визначення ΔM проводили згідно рівняння матеріального балансу для перших 30 с дослідження.

$$\Delta M = V(c_n - c_{30}), \quad (6.8)$$

де V - об'єм рідини в апараті, $V = 0,5$ дм³; C_n - початкова концентрація іонів купруму у розчині; $C_n = 0,9149$ г/дм³; C_{30} - концентрація адсорбата у розчині у проміжок часу 30 с.

Складнощі експериментального визначення β полягають в тому, що концентрація C_n не є постійною, а змінюється як за рахунок припливу компоненту з розчину до поверхні, так і за рахунок масопровідності всередину зерен адсорбенту. Нами для оцінки β використано початкові стадії адсорбції, за яких можна прийняти $C_n=0$. Визначені коефіцієнти масовіддачі β знаходяться у границях $(0,4 \div 2,5) \cdot 10^{-5}$ м/с.

Використовуючи рівняння (6.8), визначають площу зовнішньої поверхні зерен сорбента. Приймаючи їх форму кулястою, підставляємо середнє значення діаметра частинок визначене у другому розділі: $d = 1,88 \cdot 10^{-3}$ м. Площа зовнішньої поверхні частинок, що приймають участь у масообміні буде рівною:

$$F = \frac{6M}{\rho_{ad}d} = 0.0416 \text{ м}^2 \quad (6.9)$$

Таким чином, вирівнюючи концентрацію на поверхні сорбента та у розчині можна забезпечити інтенсифікацію процесу у випадку, коли лімітуючою стадією є дифузія адсорбтива до поверхні сорбента.

Адсорбція проходить до встановлення рівноважних концентрацій поглиненої речовини в адсорбенті та у дисперсійному середовищі. Процес адсорбції може проходити у зовнішньодифузійній або у внутрішньодифузійній області. Зовнішньодифузійний процес характерний для початкової стадії адсорбції, коли концентрація поглиненої речовини на поверхні сорбента близька до нуля, а також для процесів адсорбції високомолекулярних сполук та для сильно розбавлених розчинів.

Зовнішньодифузійний процес визначається гідродинамікою, що оцінюється значенням числа Рейнольдса для процесів механічного перемішування. Для апаратів з мішалкою вираз для розрахунку числа Рейнольдса має вигляд:

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot n \cdot d_M^2}{\mu}, \quad (6.10)$$

де d_M – діаметр мішалки, м; ρ – густина досліджуваного розчину, кг/дм³; n – частота обертання мішалки 1/с; μ – динамічна в'язкість, Па/с.

Існують різні методи теоретично-розрахункового визначення коефіцієнта масовіддачі. Для перевірки одержаного нами експериментального значення вибрано теоретичний метод, що базується на теорії локально-ізотропної турбуленції. Метод успішно використовується у процесах розчинення твердих тіл [310]. Ми вважаємо, що між адсорбцією та розчиненням існує певна аналогія.

Згідно локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок у літературі наведено теоретично визначений коефіцієнт масовіддачі β_p : [311]:

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{-\frac{3}{4}}, \quad (6.11)$$

де ε_0 - питома енергія дисипації;

ν - кінематична в'язкість рідини, м²/с;

$Sc = \frac{\nu}{D}$ - число Шмідта;

D – коефіцієнт дифузії адсорбтива у розчині, м²/с.

Для визначення питомої енергії дисипації необхідно визначити затрати потужності на перемішування та віднести їх до маси рідини, що перебуває у даному об'ємі рідини.

Потужність на перемішування визначали згідно [312, 328]:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5, \quad (6.12)$$

де K_N - коефіцієнт перемішування, який залежить від числа Рейнольдса;

ρ – густина рідини, кг/м³ ;

d_M - діаметр мішалки, м;

n – кількість обертів мішалки, 1/с.

Питоме значення енергії дисипації в одиниці маси ε_0 розраховували :

$$\varepsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V}, \quad (6.13)$$

де V – об'єм рідини, м³ ;

N – потужність на перемішування, Вт.

6.2. Експериментальне дослідження кінетики адсорбції окремих компонентів та визначення параметрів зовнішньодифузійної стадії

6.2.1. Експериментальне дослідження кінетики адсорбції NH_4^+

Експериментальне дослідження кінетики адсорбції NH_4^+ в умовах механічного перемішування проводили згідно методик, представлених у п.2.3.

Проведені дослідження показали, що процес адсорбції NH_4^+ проходить у зовнішньо- та внутрішньодифузійній областях, про що свідчить експериментальні дані представлені на рис. 6.4.

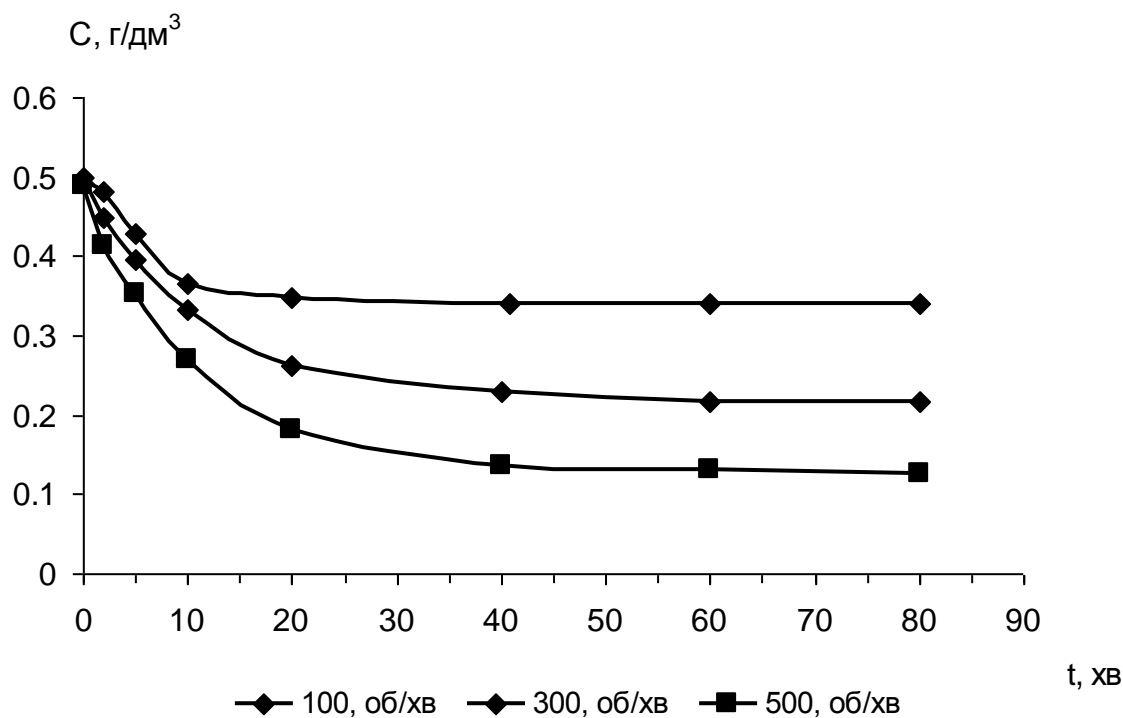


Рисунок 6.4 – Кінетика поглинання NH_4^+ з модельних розчинів (зміна концентрації адсорбтиву у розчині у залежності від числа обертів перемішуючого пристрою)

Представлені на рис. 6.4 експериментальні результати щодо адсорбції іонів амонію підтверджують наявність двох кінетичних областей, які відрізняються нахилом кривих. У зовнішньо дифузійній області спостерігається швидке зменшення концентрації за рахунок транспорту компонента конвективним потоком рідини. Збільшення числа обертів перемішуючого пристрою прискорює даний процес, що відповідає загальним принципам теорії масообмінних процесів. У внутрішньодифузійній області процес адсорбції визначається дифузійним

перенесенням компонента і цей процес є значно повільніший від конвективного масообміну.

Значення коефіцієнта масовіддачі розраховували згідно з рівнянням (6.7), у якому масу амонію визначали за залежністю (6.6). Результати розрахунків представлено у табл. 6.1. Коефіцієнт масовіддачі β визначали для трьох обертів мішалки.

Таблиця 6.1 – 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	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$3.23 \cdot 10^{-5}$	$4.47 \cdot 10^{-5}$

Як видно з таблиці 6.1, зі збільшенням обертів мішалки збільшується коефіцієнт масовіддачі та, відповідно, й інтенсивність процесу.

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:

$$Sh = 6,9 + 2 \cdot 10^{-4} Re_m \quad (6.14)$$

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

На рисунку 6.5 представлено порівняння експериментальних та розрахункових даних адсорбції іонів амонію в умовах механічного перемішування.

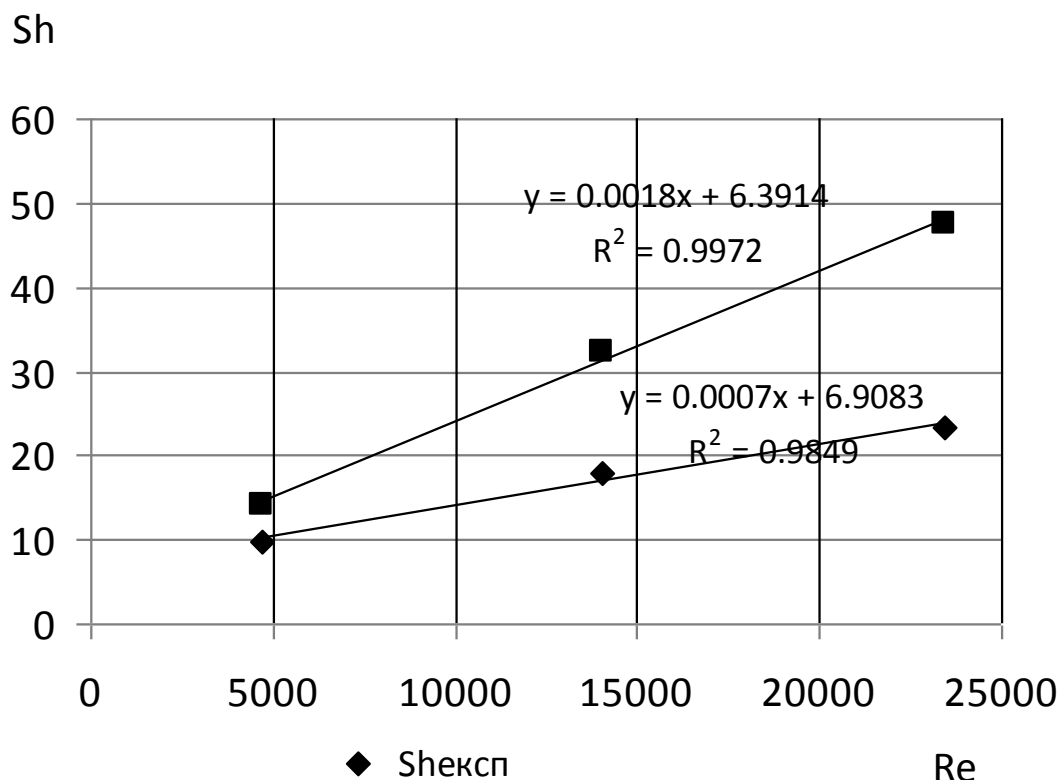


Рисунок 6.5 – Вплив гідродиміки потоку на інтенсифікацію процесу адсорбції іонів амонію природним цеолітом

З даного рисунка видно, що розрахункові дані коефіцієнта масовіддачі дещо вищі від експериментальних. За невисоких обертів результати майже збігаються, а за підвищенням інтенсивності перемішування експериментальні значення відхиляються від теоретичних. Це пояснюється тим, що зі збільшенням кількості обертів частинки сорбенту відбиваються до периферії апарата і в таких умовах система не буде підпадати під поняття локально-ізотропної турбулентності.

6.2.2. Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів купруму

Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів купруму проводили на експериментальній установці, представленій у розділі 2. Кінетика адсорбції іонів Cu^{2+} у розчині $C = f(\tau)$ в залежності від інтенсивності перемішування, представлена на рис. 6.6.

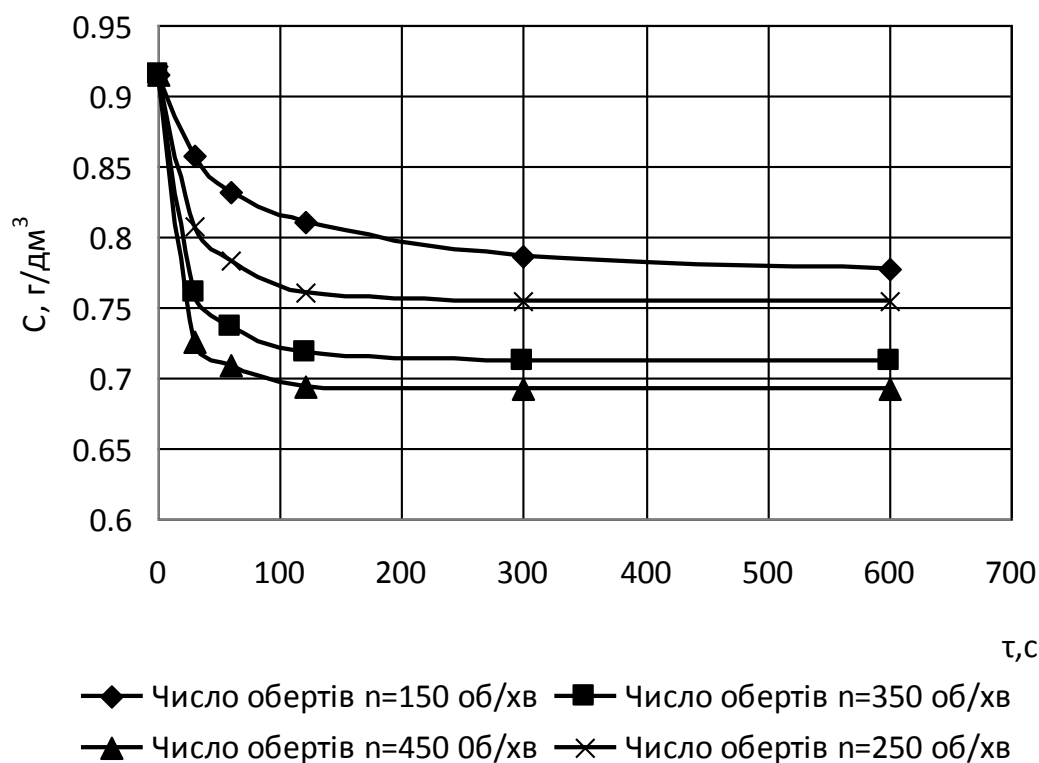


Рисунок 6.6 – Кінетика адсорбції іонів Cu^{2+} у залежності від інтенсивності перемішування

Результати експериментальних досліджень кінетики адсорбції іонів купруму в умовах механічного перемішування вказують, що збільшення числа обертів мішалки інтенсифікує процес сорбції важкого металу.. Інтенсифікація проявляється на першому етапі сорбції (рис. 6.1), який властивий для процесу зовнішньої дифузії, коли іони купруму з об'єму розчину транспортуються до поверхні розділу фаз, яка їх адсорбує і який властивий для процесу зовнішньої дифузії.

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 [151]. Ця стадія протікає швидко і на загальну швидкість процесу не впливає. На рис. 6.6 наведені кінетичні залежності адсорбції іонів купруму природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням, що дозволяють встановити характерні ознаки зовнішньодифузійного процесу.

Вважаємо, що за перші 30 с адсорбції компонент зосереджений на зовнішній поверхні зерен адсорбента і у рівновазі з ним перебуває приповерхневий пограничний шар рідини, концентрація якого $c_{гр}$ визначається за допомогою ізотерми рівноваги. Значення сорбційної здатності необхідно визначати для кожного досліду окремо на основі різниці концентрацій у рідині та згідно з матеріальним балансом системи (6.6).

Це значення є рівноважним із першим приповерхневим шаром рідини, для якого на ізотермі сорбції концентрація становить $C_{погр} = 0,005$ г/дм³. Дана концентрація відповідає статичній активності цеоліту у часі 30 с, тобто концентрація у пограничному шарі змінюється від 0 до 0,005 г/дм³. 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 $n = 450$ 1/хв. Зростання числа обертів до $n = 600$ 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. 6.6, до часу адсорбції $t = 30$ 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 [313].

Вплив числа обертів на значення коефіцієнтів масовіддачі розраховували за рівнянням (6.8). Результати обчислень представлено у табл. 6.2:

Таблиця 6.2 – 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	$8,14 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$

У теорії тепломасообміну експериментальні результати представляються узагальненими змінними – критеріями подібності. Коефіцієнт масовіддачі у безрозмірній формі представляється числом Шервуда (Sh), а гідродинаміка процесу – числом Рейнольдса (Re_M). Їхній зв'язок можна описати наступним критеріальним рівнянням:

$$Sh = f(Re_M). \quad (6.15)$$

де $Sh = \frac{\beta \cdot d_r}{D}$; $Re_M = \frac{\rho \cdot n \cdot d_m^2}{\mu}$; ρ - густина рідини, кг/м^3 ; μ - коефіцієнт

динамічної в'язкості рідини, $\text{Па} \cdot \text{с}$; D – коефіцієнт молекулярної дифузії іонів купруму у воді, $\text{м}^2/\text{с}$.

Експериментальні дані представлені графічно безрозмірними критеріями (рис.6.4) і задовільно описуються залежністю

$$Sh = 0,017 Re_M - 38,6, \quad (6.16)$$

яка справедлива в інтервалі чисел Рейнольдса $6000 < Re_M < 20000$.

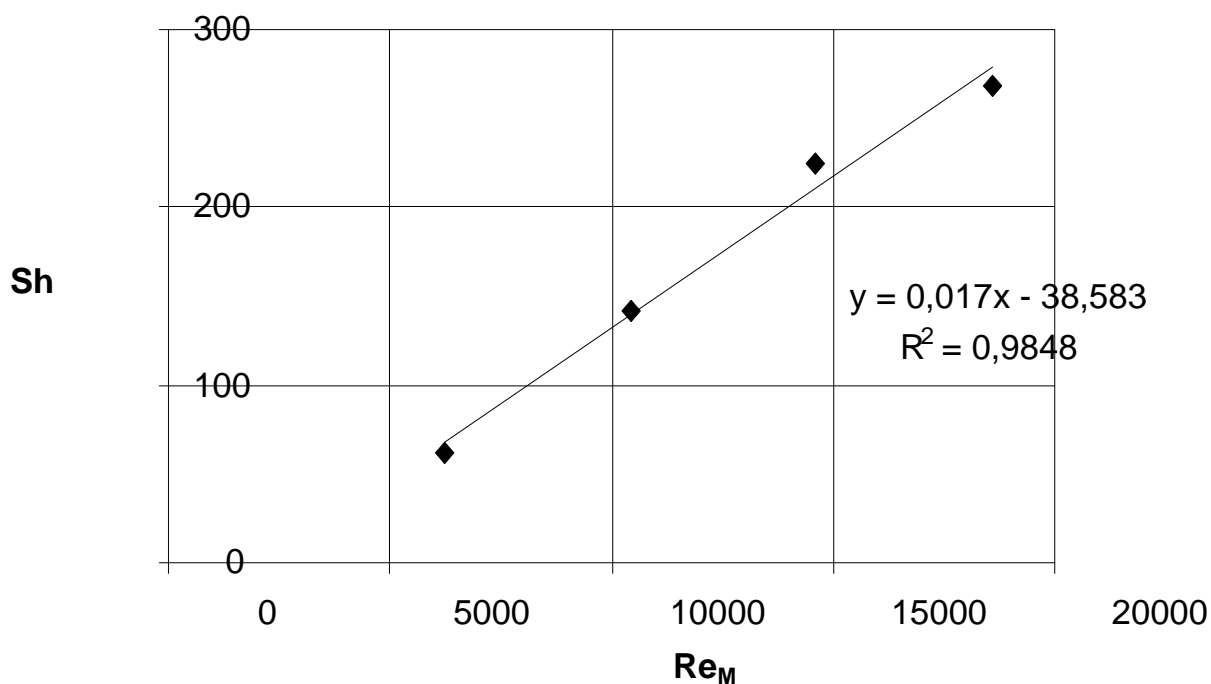


Рисунок 6.7 – Вплив гідродиміки потоку на інтенсифікацію процесу адсорбції іонів купруму природним цеолітом

Одержана пряmolінійна залежність з високим ступенем достовірності ($R^2=0,9848$) описує процес і показує, що коефіцієнт масовіддачі прямо пропорційний частоті обертання мішалки для досліджуваного діапазону значень числа Рейнольдса.

Для умов дослідження було використано теоретичний метод визначення коефіцієнта масовіддачі на основі теорії локальної ізотропної турбулентності, коли питома енергія, що вноситься у рідину за числа обертів $n = 150$ 1/хв, складала $\varepsilon_0 = 0,237$ Вт/кг, а число $Sc=1153$.

Коефіцієнт масовіддачі розраховували згідно рівняння (6.11).

Розрахункові значення β приведено нижче:

$$\beta = 0,267(0,237 \cdot 1 \cdot 10^{-6})^{0,25} \cdot (1153)^{-3/4} = 2,99 \cdot 10^{-5} \text{ м/с} \quad (6.17)$$

Порівняння результату (6.16) 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.

6.2.3. Експериментальні дослідження кінетики адсорбції α -оксіпропіонової кислоти цеолітом

В складі побічних продуктів та стічних вод промислових підприємств хімічної галузі часто містяться органічні кислоти, які доцільно вилучати з метою повторного використання та забезпечення дотримання екологічних норм. Для встановлення закономірностей адсорбції органічних кислот нами вибрано α -оксіпропіонову кислоту, у діапазоні концентрацій, що відповідає її вмісту у реальних стічних водах. Як було зазначено вище, значний вплив на процес адсорбції має зовнішньодифузійне та внутрішньодифузійне перенесення адсорбата. Вплив зовнішньодифузійного опору на процес адсорбції можна зменшити шляхом збільшення гідродинаміки у апараті. Це можна реалізувати шляхом механічного та пневматичного перемішування, збільшенням швидкості руху рідини відносно твердої фази, застосуванням фізичних явищ для інтенсифікації процесу адсорбції.

Дослідження процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом здійснювали в умовах механічного перемішування у апараті з мішалкою відповідно до методики, представленій 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. 6.8.

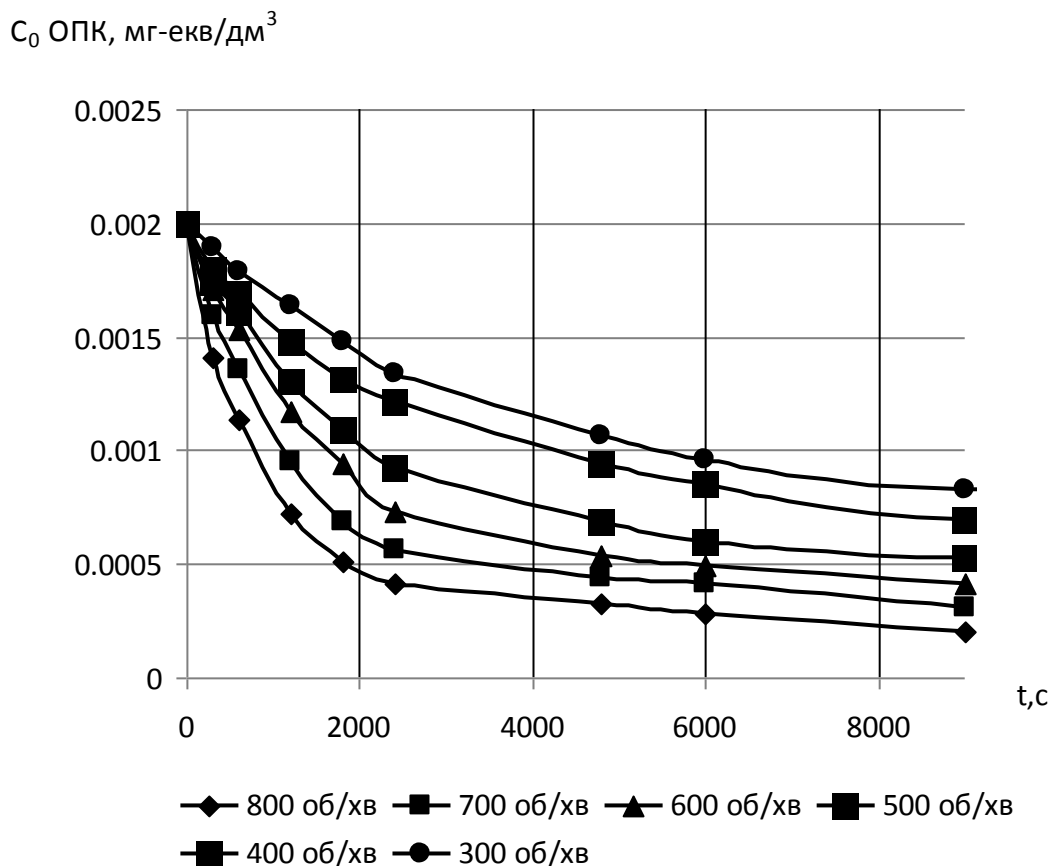


Рисунок 6.8 – Вплив частоти обертання на кінетику адсорбції α -оксіпропіонової кислоти

На графіку 6.8 представлено вплив інтенсивності 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.

Як було сказано в розділі 6.1.1, 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.

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

При тривалості процесу понад 2500с лімітуючою стадією процесу адсорбції є дифузія компоненту в середині зерна адсорбента і процес переходить у внутрішню дифузійну область. Ця стадія є найповільнішою і її інтенсифікація можлива лише шляхом застосування певного фізичного впливу, наприклад, радіоактивного, високочастотного випромінювання, нагрівання. Усі ці методи не завжди можуть бути використані через їх небезпеку під час застосування та значні енергетичні затрати.

Як видно з графічної залежності, наведеної на рис. 6.8, збільшення числа обертів перемішувача пристрою інтенсифікує процес сорбції, але до певної межі. Збільшення частоти обертання мішалки понад 600 об/хв несуттєво впливає на збільшення швидкості поглинання α -оксіпропіонової кислоти. Це вказує на те, що процес сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом протікає у внутрішньодифузійній області, характерною особливістю є те, що зовнішні фактори не впливають на кінетику сорбції. Максимальна інтенсифікація процесу сорбції забезпечується переведенням процесу сорбції у внутрішньодифузійну область[314, 315].

Очевидно, що чисто зовнішньодифузійний процес у чистому вигляді має місце тільки у початковий момент часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація α -оксіпропіонової кислоти рівна 0, а в розчині - дорівнює початковій концентрації.

Рівновага в процесі адсорбції встановлюється майже миттєво. Тому при адсорбції загальна швидкість масопереносу залежить від швидкостей зовнішнього і внутрішнього масопереносів і лімітується найповільнішою стадією. Для технологічних розрахунків важливими є встановлення та кількісна оцінка лімітуючої стадії процесу адсорбції.

6.2.4. Аналіз зовнішньодифузійної стадії процесу сорбції α - оксіпропіонової кислоти природним цеолітом

Зовнішньодифузійний процес у чистому вигляді має місце тільки в початкові 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 $d_{\text{ср}} = 0,3 \cdot 10^{-3}$ 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 (6.11) було визначено значення коефіцієнта масовіддачі залежно від числа обертів механічного перемішування. Ці дані наведено у таблиці 6.3. У таблиці подано і інші параметри, про які мова йтиме нижче.

Таблиця 6.3 – 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 внутрішньодифузійний процес, при якому число Біо, що є мірою співвідношення зовнішнього масообміну до внутрішньодифузійного, 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.6.9. Коефіцієнти масовіддачі, та критерії Шервуда відповідно, практично відповідають розрахунковим даним. Дещо 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 (6.11) [312]. Тому з підвищенням обертів відбувається вирівнювання експериментальних та теоретичних даних.

У теорії масообмінних процесів експериментальні результати представляються згідно теорії узагальнених перемінних безрозмірними комплексами - критеріями подібності. В основному використовуються критерії Шервуда Sh , Рейнольдса Re та Шмідта Sc . Враховуючи ту обставину, що кінетичні дослідження проводились за однакової температури і фізичні константи у процесі дослідження не змінювались, критерій Шмідта можна не враховувати, а критеріальну залежність визначати як взаємозв'язок між критеріями Шервуда та Рейнольдса.

Результати експериментального дослідження графічно представлені у вигляді узагальнених змінних $Sh=f(Re_m)$ (рис. 6.9).

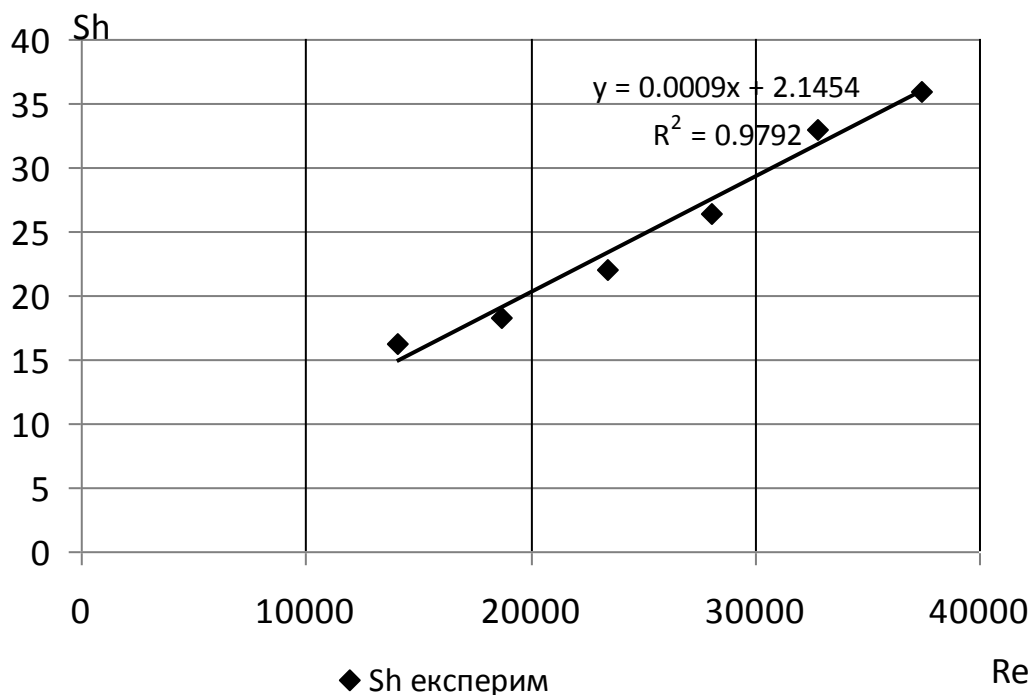
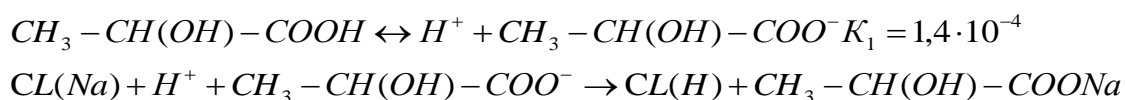


Рисунок 6.9 – Вплив гідродинаміки потоку на коефіцієнт масовіддачі в процесі адсорбції α – оксіпропіонової кислоти в умовах механічного перемішування:

Описану нами математичну залежність можна представити лінійним виразом:

$$Sh = 2,145 + 0.0009Re \quad (6.18)$$

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. 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 досліджували кінетику вивільнення натрію під час сорбції кислоти.

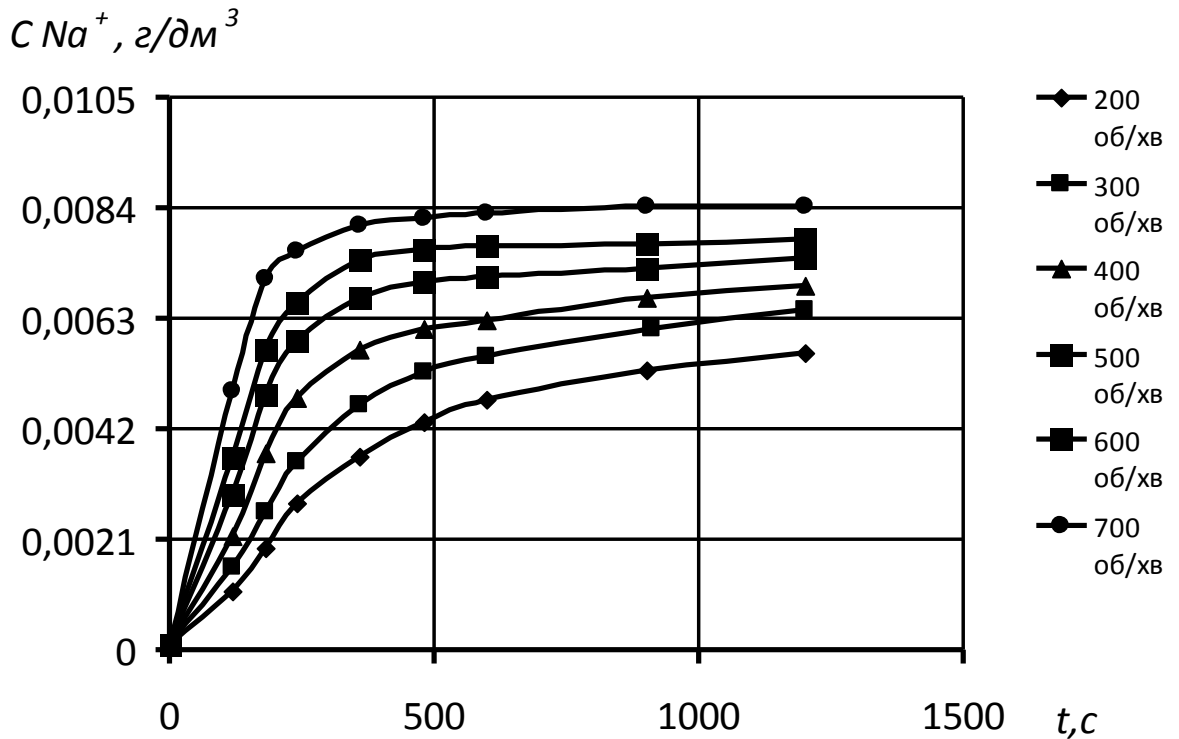


Рисунок 6.10 – Кінетика вивільнення натрію з цеолітового каркасу при адсорбції оксіпропіонової кислоти в апараті з мішалкою

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[128].

Однотипність кривих сорбції α -оксіпропіонової кислоти (рис. 6.7) та кінетичних кривих вивільнення іонів натрію з матричної структури цеоліту підтверджує іонообмінний характер даного процесу. Разом з цим, як представлено у розділі 4, крім іонообмінного процесу відбувається і адсорбція кислоти, тому що кількість натрію є меншою за стехіометричну кількість поглинутої α -оксіпропіонової кислоти.

6.2.5. Експериментальні дослідження кінетики зовнішньо дифузійної стадії сорбції альбуміну

Білки під впливом фізичних (температури, ультразвуку, іонізуючої радіації та інших), хімічних (мінеральних і органічних кислот, лугів, органічних розчинників, важких металів, алкалоїдів тощо) та біологічних факторів зазнають глибоких змін, пов'язаних з порушенням четвертинної, третинної і вторинної структури, що призводить до зміни фізико-хімічних і біологічних властивостей білка)[316, 317]. При денатурації білка відбувається розрив «цементуючих» білкову молекулу вторинних зв'язків (водневих, дисульфідних, електростатичних, ефірних, ван-дер-ваальсових та ін.). В багатьох випадках це призводить до зміни просторової структури, зменшення молекулярної маси розчиненого білка і зменшує його гідрофільні властивості. Процеси механічного перемішування також супроводжуються зменшенням в'язкості досліджуваного розчину. Таким чином, збільшення кількості обертів мішалки сприятиме інтенсифікації процесу адсорбції[318, 319].

Адсорбція високомолекулярних сполук відбувається переважно на зовнішній поверхні сорбента, оскільки через розміри молекул ускладнюється їх проникнення всередину сорбента. Тому процес відбувається у зовнішньо дифузійній області. Кінетику адсорбції альбуміну з водних розчинів природним цеолітом досліджували у відповідності до методики, приведеної у розділі 2, за початкової концентрації альбуміну $19,8 \text{ г/дм}^3$. Результати експериментальних досліджень приведено на рис.6.11 .

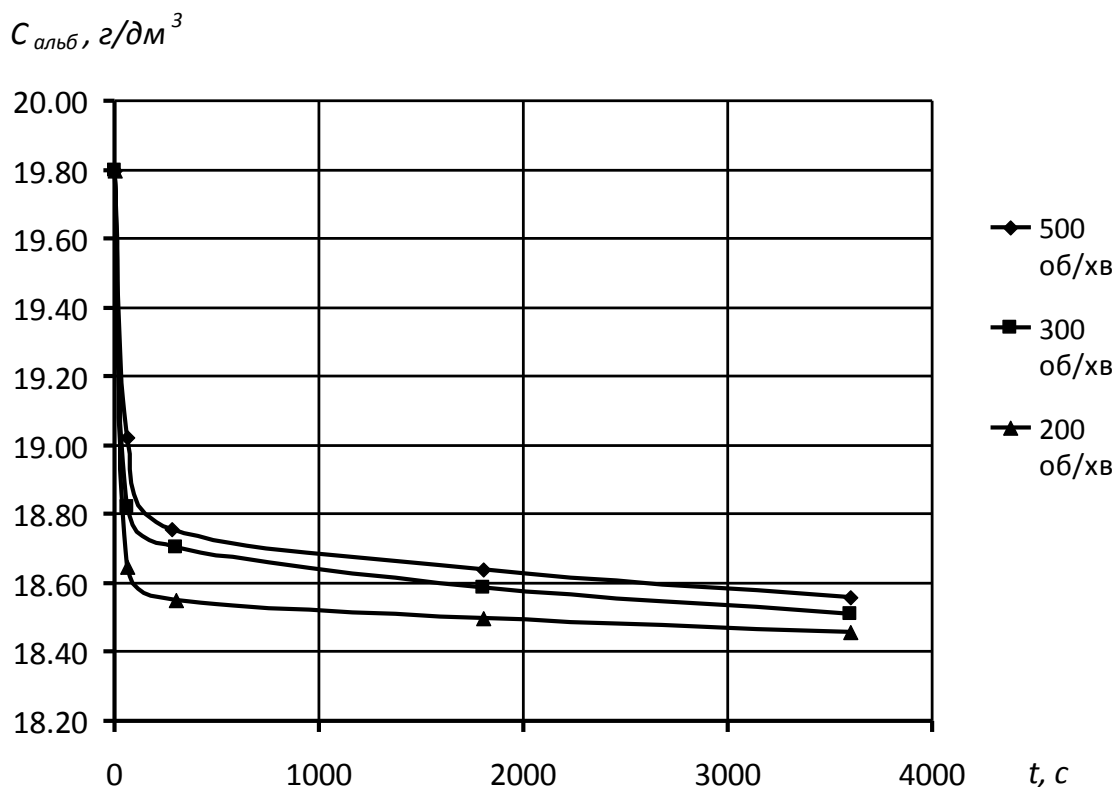


Рисунок 6.11 – Кінетика сорбції альбуміну природним цеолітом

На початку процесу адсорбції рис 6.11 зміна концентрації альбуміну в процесі адсорбції носить лінійний характер і процес проходить у зовнішньодифузійній області, а це означає, що на процес не накладається внутрішньодифузійний транспорт речовини, що спостерігається для часу понад 100 с . Параметри розрахунків даного процесу аналогічні як для оксіпропіонової кислоти і приведені у розділі 6.1.1. На рис.6.12 наведено розрахункові дані згідно залежності (6.11) і (6.12) згідно з якими відбувається зростання числа Шервуда у залежності від числа Рейнольдса.

Дана залежність представлена наступним виразом:

$$Sh = 2 \cdot 10^{-5} Re + 8.97 \quad (6.19)$$

Експериментальні результати показали, що для випадку альбуміну, молекула якого має складну геометричну структуру, яка може змінюватись у просторі у залежності від прикладених зусиль, теоретична формула цього не враховує. Необхідно керуватися дослідними результатами.

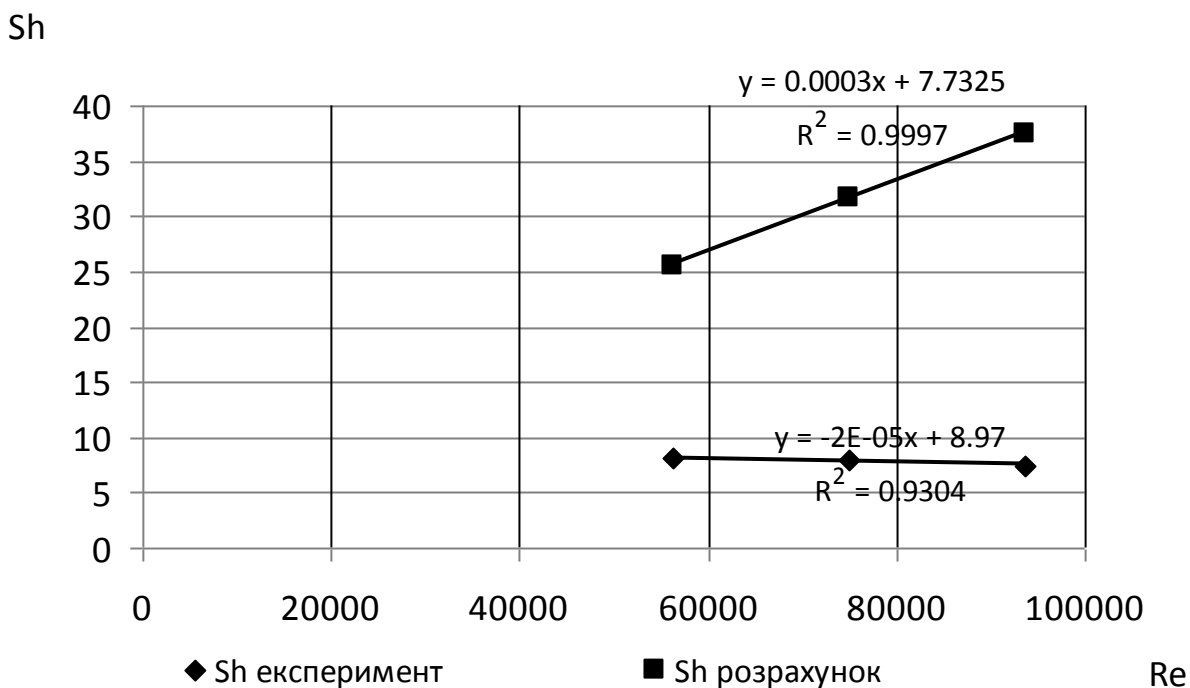


Рисунок 6.12 –Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса для процесу адсорбції альбуміну в умовах механічного перемішування

Розрахунок коефіцієнтів масовіддачі та критерію Шервуда в залежності від числа обертів мішалки показав, що турбулізація потоку призводить до зниження коефіцієнта масовіддачі. Причиною може бути те, що молекули білка втримуються на поверхні сорбента за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії, а турбулентний потік сприятиме їх десорбції[320].

6.3. Теоретичні закономірності кінетики внутрішньодифузійної адсорбції

Для інтенсифікації процесу сорбції процес необхідно перевести із зовнішньодифузійної області у внутрішньодифузійну. Перехід адсорбційного процесу у внутрішньодифузійну область залежить від типу адсорбата, адсорбента та умов проведення процесу адсорбції. Процеси механічного перемішування дають змогу пришвидшити транспорт компонента до поверхні сорбента, а також супроводжуються зменшенням в'язкості досліджуваного розчину. Таким чином, збільшення кількості обертів мішалки сприятиме інтенсифікації процесу адсорбції.

Результати експериментального дослідження поглинання фосфатів, α -оксіпропіонової кислоти, альбуміну, іонів амонію, купруму та хрому цеолітом у реакторі з мішалкою представлені графічно критеріальною залежністю $Sh=f(Re_M)$. з метою порівняння експериментальних результатів з теоретичними використано теорію локально-ізотропної турбулентності. Залежність кінетики поглинання від інтенсивності перемішування показала, що за числа обертів $n > 500$ кінетика не залежить від числа обертів, тобто основну роль відіграє внутрішньодифузійний процес, при якому число Біо прямує до ∞ . Для математичного опису внутрішньодифузійного процесу сорбції компоненту в умовах перемішування використовуємо рівняння, одержане внаслідок розв'язування диференціального рівняння молекулярної дифузії для частинок кулястої форми у апараті з механічним перемішуванням для $Bi = \infty$. Розраховано коефіцієнт внутрішньої дифузії для системи цеоліт-адсорбтив. Значення коефіцієнтів масовіддачі та коефіцієнтів внутрішньої дифузії свідчать про імовірність проходження внутрішньодифузійного процесу адсорбції [321]. Відповідно коефіцієнти внутрішньої дифузії будуть різними у різних фазах. З врахуванням рівняння ізотерми адсорбції

$$C_a = \Gamma \cdot C, \quad (6.20),$$

де: C_a – концентрація адсорбата; Γ – постійна Генрі; C – концентрація адсорбтива.

Ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* дорівнює

$$D^* = \frac{D_C + \Gamma D_a}{1 + \Gamma}, \quad (6.21)$$

де: D_C – коефіцієнт внутрішньої дифузії у об'ємній рідкій фазі; D_a – коефіцієнт внутрішньої дифузії у поверхневій фазі.

Отже, ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* визначається не лише структурою пор, їх діаметром, кривизною, але і взаємодією потоків у двох фазах.

Проведені нами експериментальні дослідження кінетики адсорбції та їх математична інтерпретація дозволяють визначити виключно ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* . Наявність різних значень ефективного

коефіцієнта внутрішньої дифузії для одного і того ж адсорбента свідчить, що основний вплив на коефіцієнт мають два внутрішні потоки, згідно яких він визначається за залежністю (6.20).

Дослідження кінетики адсорбції здійснювали в апараті з пропелерною мішалкою для сполук органічного та неорганічного походження.

Кінетика внутрішньо дифузійного процесу для різних можливих випадків достатньо повно висвітлена у [323, 324, 325, 327].

Другим етапом у кінетиці адсорбції є внутрішня дифузія іонів купруму у зернах адсорбента. Внутрішньодифузійна стадія сорбції на природному цеоліті (клинотиллоліті) є складною і багатостадійною. Цей процес складається із стадії дифузії іонів купруму в об'ємі пористої структури адсорбенту, дифузії іонів купруму по поверхні пор, іонообмінної сорбції, фізичного приєднання іонів до поверхні адсорбента. Не усі стадії є рівноцінними. Стадії іонообмінної сорбції та фізичного приєднання протікають з великою швидкістю, яка значно перевищує дифузійне переміщення всередині пор.

Частинки природного цеоліту мають нерегулярні форми. З найбільшою імовірністю з усіх форм, які досліджуються у процесах тепло масообміну, їх можна віднести до частинок кулястої форми. Приймаємо, що ці частинки відповідають формі кулі, а деяка нерегулярність враховується у кінетичному коефіцієнті, який носить назву ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії. Внутрішньодифузійний процес описується диференціальним рівнянням молекулярної дифузії (другим законом Фіка), яке для частинок кулястої форми має вид:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D^* \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right), \quad (6.22)$$

де c_A – концентрація іонів купруму у зерні адсорбента на біжучому радіусі r , віднесена до загального об'єму частинки адсорбента, г/дм³; τ - час, с; D^* - ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, м²/с.

Диференціальне рівняння (6.22) можна розв'язати за умови його доповнення початковими та граничними умовами. Існують різні умови. Проведений нами аналіз показує, що за умови незначної зміни концентрації у рідинному середовищі, що є характерним для другого етапу адсорбції, тобто для внутрішньодифузійного режиму, можна прийняти граничні умови першого роду. Для цих умов концентрація у рідинному середовищі має постійне значення, яке може бути прийнятим на границі розділу фаз. Таким чином граничні умови можуть бути записані у наступній формі:

$$c_A(r, \tau = 0) = 0; \quad (6.23)$$

$$c_A(r = R, \tau) = c_{AR} = const. \quad (6.24)$$

Задача доповнюється умовою симетрії концентрації у зерні адсорбенту, що означає рівність концентрацій по обидві сторони від вісі симетрії і математично формулюється рівнянням:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (6.25)$$

Гранична умова (6.16) означає постійність концентрації іонів купруму на зовнішній поверхні зерна адсорбента. Ця умова називається граничною умовою першого роду, яка спрощує розв'язок рівняння (6.19). Рішення рівняння (6.19) за крайових умов (6.23) – (6.24) представляється у виді суми і без виведення має вид:

$$\frac{C_A}{C_{AP}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{R \sin \mu \frac{r}{R}}{r \mu_n} \exp(-\mu_n^2 Fo) \quad (6.26)$$

де $A_n = 2 \cdot (-1)^{n+1}$ – постійний коефіцієнт, що визначається порядковим номером суми і для парних чисел має додатне значення, а для непарних чисел ряду – від'ємне, $\mu_n = n\pi$ - корені характеристичного рівняння.

Для практичних рішень важливим є не біжучі концентрації іонів купруму на певному радіусі зерна сорбенту, а середня концентрація по усьому зерну \bar{C}_A .

Середня концентрація іонів купруму у зерні цеоліту \bar{c}_A зв'язана з біжучою концентрацією c_A залежністю

$$\bar{c}_A = \frac{3}{R} \int_0^R r^2 \cdot c_A \cdot dr, \quad (6.27)$$

де R – середній радіус зерен адсорбенту.

Підставивши у залежність (6.26) значення C_A із рівняння (6.25), після інтегрування одержимо середню концентрацію по усьому зерну адсорбента

$$\bar{c} = \int_0^R \frac{3}{R} C_{Ap} r^2 \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{R \sin \mu_n \frac{r}{R}}{r \mu_n} \exp(-\mu_n^2 Fo)\right) dr$$

Рішення цієї системи має вид

$$\frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_{Ap}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\pi^2 n^2 \frac{D^* \tau}{R^2}\right), \quad (6.28)$$

де \bar{c}_{Ap} - об'ємна концентрація у зерні рівноважна з концентрацією у розчині в кг/м³адс.

Зв'язок між концентрацією у розчині c та об'ємною концентрацією у зерні \bar{c}_A дається рівнянням матеріального балансу

$$V(C_n - C) = \frac{m}{\rho_s} \bar{c}_A \quad (6.29)$$

Визначивши \bar{c}_A та \bar{c}_{Ap} з залежності (6.28), рівняння (6.27) запишеться у формі, що дозволяє використовувати безпосередньо експериментальні дані, тобто через концентрації у рідинній фазі, які у досліді визначались експериментально

$$\frac{c_n - c}{c_n - c_p} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\pi^2 n^2 \frac{D^* \tau}{R^2}\right). \quad (6.30)$$

В експоненціальну залежність (6.30) входить час τ та числовий ряд n . З ростом цих показників значення експоненти прямує до нуля. За деякого значення часу можна використовувати лише перший член ряду. Такий метод використовується під час аналізу даної залежності і цей режим носить назву регулярного режиму. Отже, буде використовуватись лише перший член ряду.

Представивши рівняння (6.30) у логарифмічній формі для першого члену суми, одержимо:

$$\ln \left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \pi^2 \frac{D^* \tau}{R^2}. \quad (6.31)$$

Побудова даної залежності у системі координат $\ln \left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p} \right) = f(\tau)$ дає пряму лінію, з тангенсом кута нахилу якої α визначається ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* [156]

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln \left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p} \right)}{\tau}; \quad (6.32)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\pi^2 D^*}{R^2} \quad (6.33)$$

Прирівнявши праві частини рівнянь 6.32 та 6.33 можемо розрахувати D^* .

6.4 Аналіз внутрішньодифузійної стадії процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом

У розділі 4.1 встановлено, що механізм адсорбції складається з двох основних стадій[322, 323]:

- 1) дифузія йонів забрудника з розчину до поверхні адсорбенту;
- 2) внутрішня дифузія йонів забрудника у зерні сорбенту.

Стадія реакції йонного обміну відбувається дуже швидко, тому лімітуючими можуть виступати лише дифузійні процеси: зовнішня або внутрішня дифузія.

Зовнішньо-дифузійний процес (стадія 1) визначаються гідродинамікою. У випадку інтенсивного перемішування, що мало місце у наших дослідах, зовнішньо дифузійний опір є значно меншим від опору внутрішньо-дифузійного,

тому кінетика процесу лімітується 2 стадією та математично описується диференціальними рівняннями молекулярної дифузії у капілярно-пористих тілах [324, 325], приймаючи форму зерен адсорбенту кулястою, диференціальне рівняння молекулярної дифузії має вигляд:

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} = D^* \left(\frac{\partial^2 C_{\alpha}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r} \right) \quad (6.34)$$

де C_{α} — об'ємна концентрація іонів $C_3H_6O_3$ всередині зерна цеоліту, $кг/м^3$;

r — біжучий радіус зерна, м;

t — час, с;

D^* — коефіцієнт внутрішньої дифузії, $м^2/с$.

Інтенсивне перемішування розчину та переведення процесу у внутрішньо-дифузійний означає, що концентрація $C_3H_6O_3$ у розчині та на зовнішній поверхні зерен цеоліту є однаковими, а число $Bi = \infty$.

$$Bi = \frac{\beta \cdot d}{D^*} \quad (6.35)$$

У рівнянні (4.10) C_{α} — біжуча концентрація $C_3H_6O_3$ на радіусі r зерна цеоліту ($0 < r < R$, R — радіус зерна).[33, 34]. Експериментально визначається не біжуча концентрація на біжучому радіусі r , а її усереднене значення, що визначається залежністю:

$$\bar{C}_{\alpha} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \cdot C_{\alpha} \cdot d \cdot r, \quad (6.36)$$

де R - радіус зерна цеоліту, м.

Зв'язок між концентрацією $C_3H_6O_3$ у розчині та усередненою C_{α} концентрацією у зернах адсорбента визначається з рівняння матеріального балансу:

$$V(C_{10} - C_1) = m \cdot \rho \cdot C_{\alpha}, \quad (6.37)$$

де C_{10} — початкова концентрація розчину, $кг/м^3$;

C_1 — біжуча концентрація розчину, $кг/м^3$;

m — маса цеоліту, кг;

ρ — густина цеоліту;

V — об'єм розчину, м^3 .

Задача доповнюється початковими і граничною умовами і умовою симетрії розподілу концентрації по зерну цеоліту. Використовуючи безрозмірні параметри:

$\varphi = \frac{r}{R}$; $Fo = \frac{D \cdot t}{R^2}$ - число Фурє, задачу можна записати у виді:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial C_\alpha}{\partial \varphi} \quad (6.38)$$

Середня концентрація компонента у зерні у безрозмірних параметрах

$$\bar{C}_\alpha = 3 \int_0^1 \varphi^2 \cdot C_\alpha \cdot d\varphi \quad (6.39)$$

Рівняння матеріального балансу у безрозмірних параметрах має вид:

$$\alpha \left(1 - \frac{C_1}{C_{10}} \right) = \frac{\bar{C}_\alpha}{C_{\alpha\infty}}$$

$$\left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial \varphi} \right) = 0$$

Початкові параметри :

$$\varphi = 0$$

$$\partial C_\alpha(\varphi, Fo) = 0; C_1(Fo = 0) = C_{10}$$

$$C_1(\varphi \geq 1, \tau) = C_1 \quad (6.40)$$

У системі (4.16):

$$\alpha = \frac{V \cdot \rho_{\text{ад}} \cdot C_{10}}{m \cdot C_{\alpha\infty}} = \frac{V \cdot C_{10}}{m \cdot \alpha_\infty^*}; \alpha_\infty^* = 0,271 \cdot C_{10}$$

Рішення системи (6.32 – 6.38) проводили операційним методом оснований на перетворенні Лапласа. У зображеннях система має нульовий корінь та множину коренів, що визначаються з характеристичного рівняння:

$$\text{tg} \mu = \frac{3 \cdot \mu}{3 + \alpha \cdot \mu^2} \quad (6.41)$$

З врахуванням нульового та множини коренів загальне рішення системи (6.32 – 6.38) представлене через зміни концентрації у рідкій фазі її зміни в умовах періодичного процесу сорбції має вигляд:

$$\frac{C_1}{C_{10}} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\mu_n^2 \cdot Fo) \right], \quad (6.42)$$

де A_n - коефіцієнт, що визначається залежністю:

$$A_n = \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 \mu_n^2} \quad (6.43)$$

При великих значеннях кореня μ_n та великому часі значення експоненти прямує до нуля, тому можна обмежитись першим коренем характеристичного рівняння μ_1 (область регулярного режиму), а рівняння (4.18) може бути приведене до виду:

$$\frac{\frac{C_1}{C_{10}} + \frac{\alpha}{1 + \alpha}}{\frac{\alpha}{1 + \alpha}} = A_1 e^{-\mu_1^2 Fo} \quad (6.44)$$

яке в напівлогарифмічній системі координат

$\ln \left(\left(\frac{C_1}{C_{10}} + \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) / \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) = f(t)$ дає пряму лінію.

На рис. 6.14 наведено дані, що стосуються поглинання молочної кислоти на цеоліті за числа обертів 600 1/хв. у ділянці, що відповідає внутрішньо дифузійному режиму. Визначався тангенс кута нахилу прямої у регулярного режиму представляє величину:

$$\operatorname{tg} \mu = \mu^2 \frac{D^*}{R^2} \quad (6.45)$$

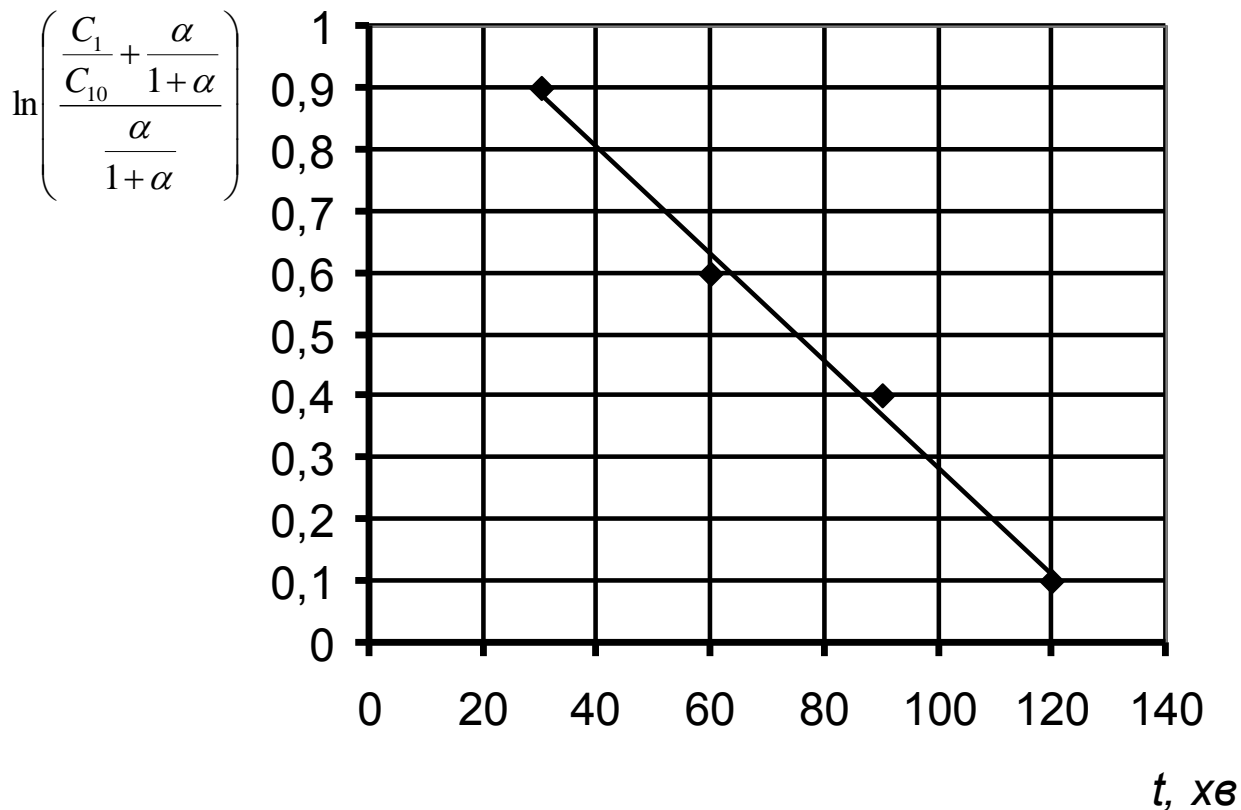


Рисунок 6.13 Залежність $\ln\left(\frac{\left(\frac{C_1}{C_{10}} + \frac{\alpha}{1 + \alpha}\right)}{\frac{\alpha}{1 + \alpha}}\right)$ від часу t згідно залежності (6.42).

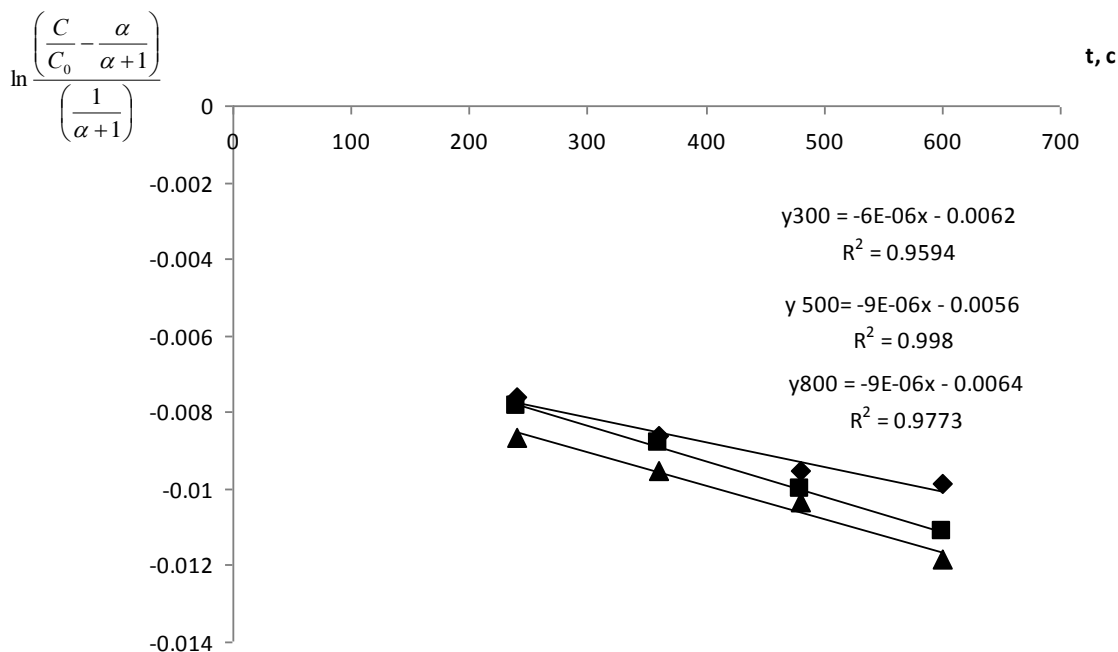


Рисунок 6.14 – Кінетика сорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом в кінетичних умовах, де \blacklozenge - 300 об/хв.; \blacksquare - 500 об/хв.; \blacktriangle - 800об/хв.

З графіку одержали наступні рівняння:

$$y_{300} = -6 \cdot 10^{-6} - 0,0062.$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,9594$.

$$y_{500} = -9 \cdot 10^{-6} - 0,0056$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,998$.

$$y_{800} = -9 \cdot 10^{-6} - 0,0064$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,9773$.

За значенням кута нахилу у розраховуємо коефіцієнт внутрішньої дифузії $C_3H_6O_3$ $D[m^2/c]$. Його значення визначені для дифузії іонів гідрогену має величину $D_{ef} = 2,62 \cdot 10^{-12} m^2/c$.

З приведених даних видно, що для початкової концентрації оксіпропіонової кислоти $C_0 = 25 \text{ мг/дм}^3$, характер кінетичних кривих різний, причому зі зростанням інтенсивності перемішування досягається більш значна швидкість поглинання. Це є свідченням того, що процес із зовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, за якого число Біо прямує до ∞ . Причому найбільша його інтенсивність спостерігається у початкові моменти часу, де переважає зовнішньо дифузійна кінетика [314].

6.5. Внутрішньодифузійний процес сорбції іонів амонію на природному цеоліті

Після насичення поверхневих активних центрів сорбента відбувається дифузійне перенесення адсорбата у об'ємі адсорбента. Внутрішньодифузійний процес адсорбції іонів амонію природним цеолітом розглядали з двадцятої хвилини від початку експерименту до встановлення рівноваги, відповідно до результатів, представлених на рис. 6.4. Результати розрахунків параметрів процесу згідно рівняння 6.43 представлено на рис. 6.15.

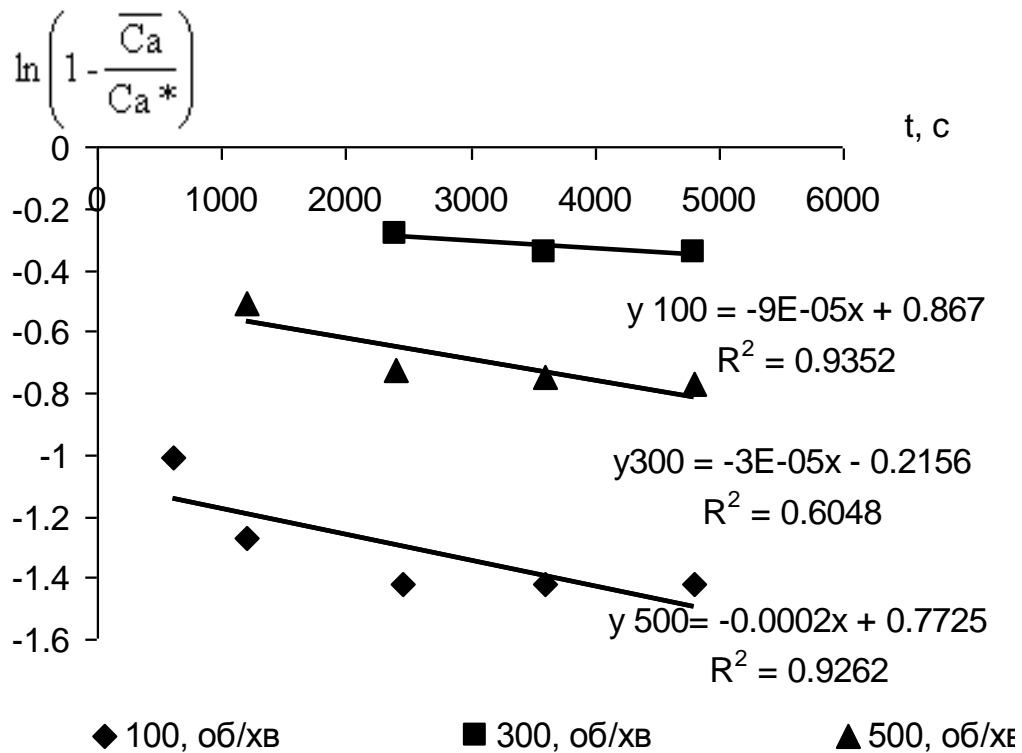


Рисунок 6.15 – Кінетика внутрішньодифузійного поглинання NH_4^+ з модельних розчинів

Тангенс кута нахилу прямої γ регулярного режиму представляє величину:

$$\text{tg}\gamma = \mu_1^2 \frac{D^*}{R^2} \quad (6.46)$$

Визначимо коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* для умов дослідження. Початкова концентрація для NH_4^+ $C_{\text{NH}_4^+} = 0,5 \text{ г/дм}^3$, рівноважна об'ємна ємність цеоліту (рис. 6.1) $a^* = 0,0495 \text{ г/Г}_{\text{ад}}$. Густина цеоліту $\rho_{\text{ад}} = 2150 \text{ г/дм}^3$, пористість зерна $\epsilon_p = 0,3$ [10]. Діаметр фракції цеоліту $d = 3,0 \text{ мм}$.

Визначаємо значення α :

$$\alpha = \frac{V\rho_{\text{ад}}C_{10}}{mC_{a0}} = 0,369;$$

Згідно залежностей (6.31 та 6.32) визначаємо перший корінь характеристичного рівняння :

$$tg\mu_1 = \frac{3\mu_1}{3 + 0,369\mu_1} ; \quad \mu_1 = 10,0668;$$

Визначивши з (рис. 6.15) для $tg\gamma_{100} = 7,69 \cdot 10^{-4}$, ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^*_{100} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для $tg\gamma_{300} = 3,4 \cdot 10^{-4}$, ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^*_{300} = 2,51 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для $tg\gamma_{500} = 7,27 \cdot 10^{-4}$, ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^*_{500} = 5,37 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким чином, зі збільшенням кількості обертів збільшується значення ефективного коефіцієнта дифузії. Це явище може бути пов'язане з деяким подрібненням твердого сорбента під час механічного перемішування, що приводить до зменшення діаметра твердої фази, що змінює радіус частинки у рівнянні (6.45).

6.6. Внутрішньодифузійний процес сорбції іонів купруму природним цеолітом

Другим етапом у кінетиці адсорбції є внутрішня дифузія іонів купруму у зернах адсорбента. Внутрішньодифузійна стадія сорбції на природному цеоліті (клинотилоліті) є складною і багатостадійною. Цей процес складається із стадії дифузії іонів купруму в об'ємі пористої структури адсорбенту, дифузії іонів купруму по поверхні пор, іонообмінної сорбції, фізичного приєднання іонів до поверхні адсорбента. Не усі стадії є рівноцінними. Стадії іонообмінної сорбції та фізичного приєднання протікають з великою швидкістю, яка значно перевищує дифузійне переміщення всередині пор.

Можемо вважати, що можливим механізмом цього процесу є виключно молекулярна дифузія, що виникає за рахунок градієнта концентрацій іонів купруму на зовнішній поверхні зерна адсорбенту та всередині. Як видно з рис. 4.1, насичення адсорбатом зовнішньої поверхні відбувається з швидкістю, яка

значно перевищує внутрішньодифузійний процес. Це дозволяє вважати концентрацію іонів купруму на зовнішній поверхні зерна постійною. Експериментальне дослідження проводилось для низьких концентрацій іонів купруму у рідинній фазі, що є характерним для очищення стічної води з низькими концентраціями забруднювача.

За внутрішньодифузійний процес відповідає складний процес дифузії іонів у порах адсорбенту і величиною, що характеризує даний процес вибирається ефективний коефіцієнт дифузії D_{ef} , який об'єднує усі механізми, у тому числі і дифузю Кнудсена.

Для області низьких концентрацій ізотерма адсорбції представляє залежність між концентрацією іонів у рідинній фазі та концентрацією цих же іонів в адсорбційній фазі такою, що її можна апроксимувати лінійною залежністю. Ця залежність відповідає закону Генрі. Для адсорбційної системи «іони купруму – природний цеоліт» (рис. 4.11) залежність має вид,

$$a^* = 0,0063 C + 0.0103 , \quad (6.47)$$

де a^* - концентрація іонів купруму у зерні адсорбента $[г/г_{адс}]$, рівноважна з концентрацією $C [г/дм^3]$ цього компонента у рідинній фазі.

Оскільки має місце хемосорбція, рівняння не проходить через 0.

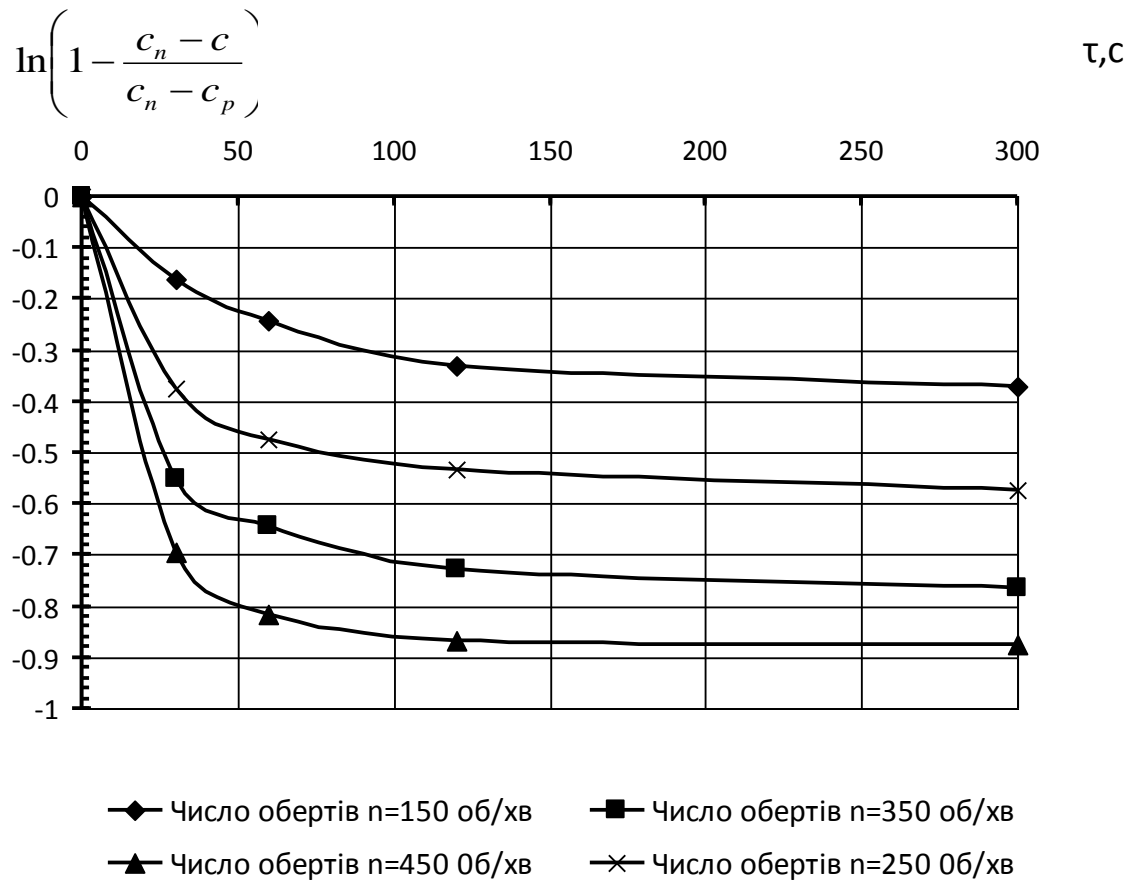


Рисунок 6.16 – Залежність $\ln\left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p}\right) = f(\tau)$ для внутрішньодифузійного процесу адсорбції іонів купруму у зернах адсорбента

Визначивши тангенс кута нахилу α , знаходимо ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії D^*

$$D^* = \operatorname{tg} \alpha \frac{R^2}{\pi^2}.$$

Розрахунок ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії для дослідних даних, наведених на рис. 6.16, для числа обертів $n = 450$ 1/хв, що відповідає максимальній інтенсифікації зовнішньої дифузії, дозволило визначити величину коефіцієнта внутрішньої дифузії, яка дорівнює $D^* = 2,194 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [326,213].

Як видно з рис. 6.16, для інших чисел обертів логарифмічні залежності є паралельними, що свідчить про однакове значення тангенса кута їх нахилу і

згідно залежності (6.44) про однакові значення ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії.

6.7. Внутрішньодифузійна кінетика сорбції білка (альбуміну) природним цеолітом

Експериментальні дані щодо кінетики адсорбції альбуміну наведено на рис. 6.12. Вихід на плато при $\tau > 200$ с сорбції вказує на перехід адсорбційного процесу у внутрішньодифузійну область та у стан рівноваги[327,214].

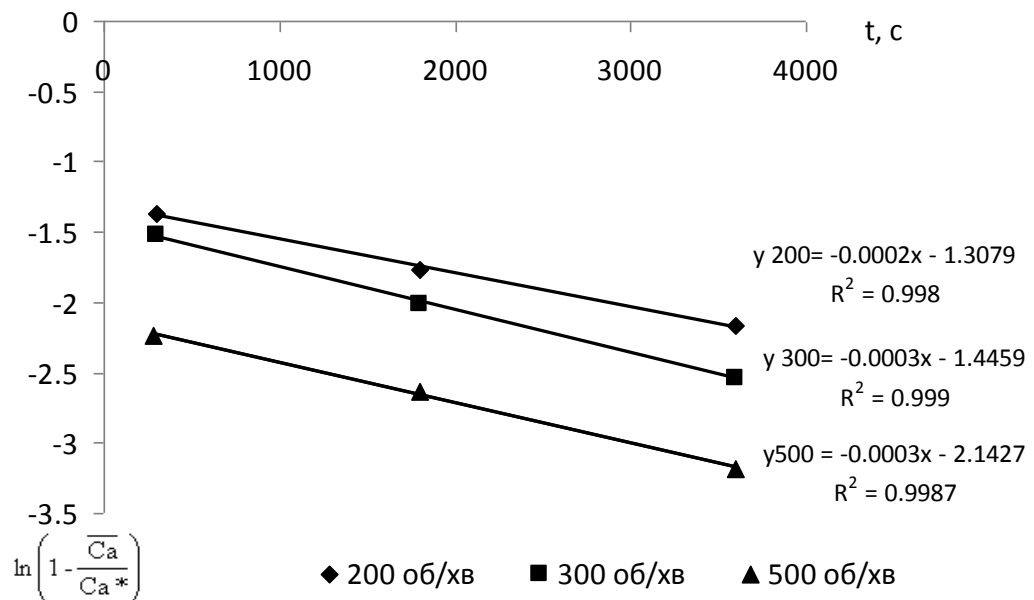


Рисунок 6.17 – Кінетика сорбції білка цеолітом в кінетичних умовах, де \blacklozenge - 200 об/хв.; \blacksquare - 300 об/хв.; \blacktriangle - 500 об/хв.

Вихід на плато при $\tau > 200$ с сорбції вказує на перехід адсорбційного процесу у внутрішньодифузійну область. За значенням кута нахилу кривих α (рис.6.17) розраховуємо коефіцієнт внутрішньої дифузії альбуміну на цеоліті за різних чисел обертів механічного перемішування. Коефіцієнти внутрішньої дифузії альбуміну 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. Значення коефіцієнту масовіддачі свідчать про імовірність проходження внутрішньодифузійного процесу адсорбції альбуміну цеолітом [327, 214].

6.8. Експериментальне дослідження кінетики адсорбції P_2O_5 в присутності іонів амонію

Масоперенос при адсорбції незалежно від умов контакту адсорбенту з речовиною, що адсорбується, складається з наступних стадій: зовнішнього переносу молекул сорбованої речовини з потоку до поверхні частинки (масовіддача), внутрішньої дифузії молекул речовини від поверхні в середину зерна по порах різного перерізу (масопровідність) і стадії встановлення адсорбційної рівноваги.

Рівновага при адсорбції встановлюється практично миттєво. Тому 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.

Масовіддача підчас адсорбції з розчинів є процесом переносу речовини з об'єму розчину в напрямку зовнішньої поверхні частинки, пов'язана з нерівномірністю розподілу концентрації речовини в шарі рідини, прилеглому до поверхні твердого тіла (пограничний дифузійний шар). Механізм зовнішнього переносу маси речовини пов'язаний з молекулярним і конвективним переносом [328]. Експерименти проводили при частоті обертання мішалки $n = 200$ об/хв. Через кожні 5 хв з реактора відбирали пробу розчину, який аналізували на вміст йонів P_2O_5 та амонію на фотоелектроколориметрі за відомими методиками.

Експериментальні дані щодо кінетики адсорбції фосфатів наведено на рис. 6.18. Кінетична крива, що стосується адсорбції лише фосфатів розміщується

нижче від аналогічної кривої, що відповідає швидкості сорбції фосфатів у присутності сполук амонію. Вихід на плато при $\tau > 15$ хв сорбції вказує на меншу динамічну ємність сорбенту щодо фосфатів у присутності амонійних сполук.

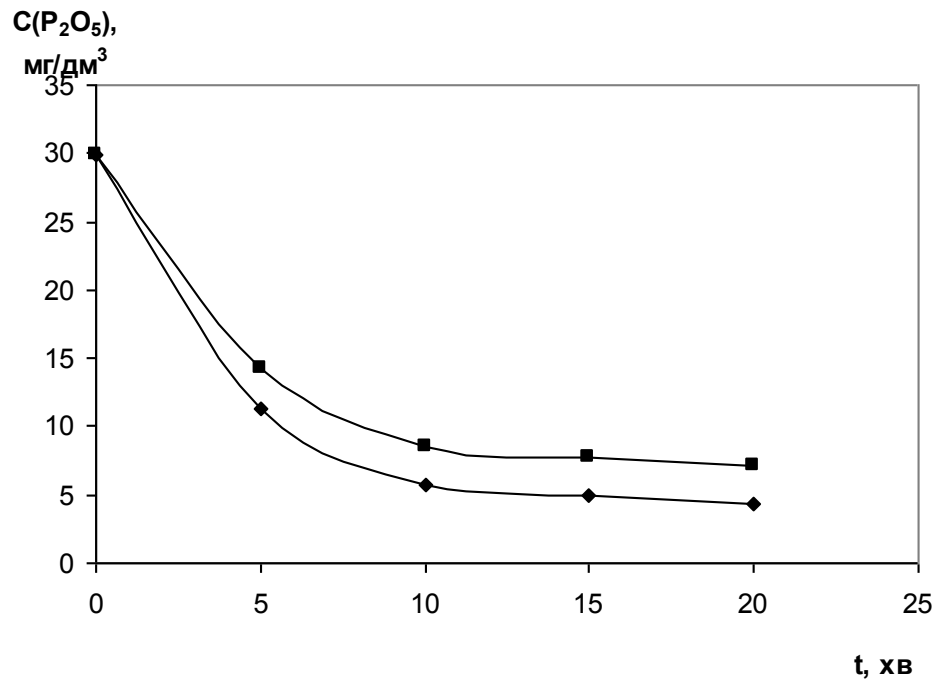


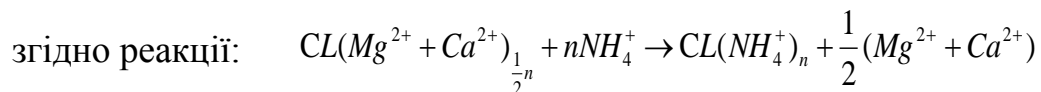
Рисунок 6.18 – Кінетика сорбції фосфатів, де ■ – P₂O₅; ◆ - P₂O₅ + NH₄⁺

Ідентифікувати зовнішньодифузійну масовіддачу від ядра рідини до зовнішньої поверхні зерен адсорбенту є можливим лише у початковий момент часу. Тому нами ці значення визначались лише для початкового періоду сорбції, коли поверхня сорбенту є вільною від сорбованої речовини. При цьому приймалося $C_{zn}=0$.

При поглинанні фосфатів з однокомпонентного розчину $\beta = 2,01 \cdot 10^{-4} \frac{M}{c}$, при поглинанні фосфатів за присутності в розчині іонів амонію $\beta = 1,59 \cdot 10^{-4} \frac{M}{c}$. Одержані величини коефіцієнту масовіддачі корелюються з аналогічними значеннями β для процесів масообміну з твердою фазою.

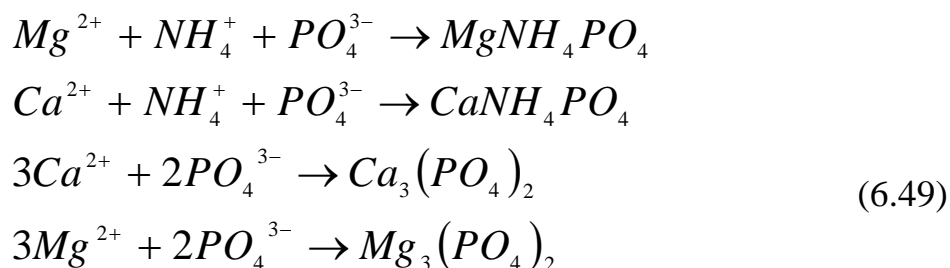
Аналізуючи рис. 6.18 можна припустити, що зменшення сорбційної здатності цеоліту за умови сумісної присутності амонію та фосфатів пояснюється наступними механізмами. Має місце:

1) Іонний обмін амонію на магній, кальцій та інші обмінні катіони



(6.48)

2) Утворення нерозчинних фосфатів кальцію та магнію, а також подвійних солей ($MgNH_4PO_4$, $CaNH_4PO_4$) тощо, при взаємодії фосфатів з іонами амонію та обмінними катіонами магнію та кальцію, що є в розчині, згідно реакції:



Зазвичай реакції осадження проходять при наявності центрів кристалізації. Проте в даному випадку ми маємо справу з гетерогенною системою адсорбент-адсорбат і утворення нерозчинних сполук проходить на поверхні сорбенту. Проходження гетерогенних хімічних процесів є причиною зменшення сорбційної ємності цеоліту, оскільки фосфати і амоній є різноіменними іонами, які не можуть конкурувати між собою за адсорбційні центри.

Таким чином, на процес адсорбції фосфатів на цеолітах, а також при сумісній присутності фосфатів та амонію у стічних водах може впливати проходження процесу осадження. При цьому, за наявності аморфних чи кристалічних структур нерозчинних фосфатів, утворених в процесі хемосорбції фосфат іонів та амонію, відбувається зменшення перерізу пор сорбенту, їх цементация, утворення кристалічного осаду на поверхні сорбенту, що сприяє переходу процесу у внутрішньодифузійну область.

6.9 Експериментальне дослідження кінетики адсорбції NH_4^+ в присутності фосфатів

Обґрунтування кінетики іонного обміну і її математичний опис базується на механізмі сорбції, який дозволяє встановити лімітуючі стадії процесу. В результаті експериментальних досліджень нами отримано залежності зміни концентрації амонійного азоту в розчині в залежності від часу t (рис. 6.19) [329].

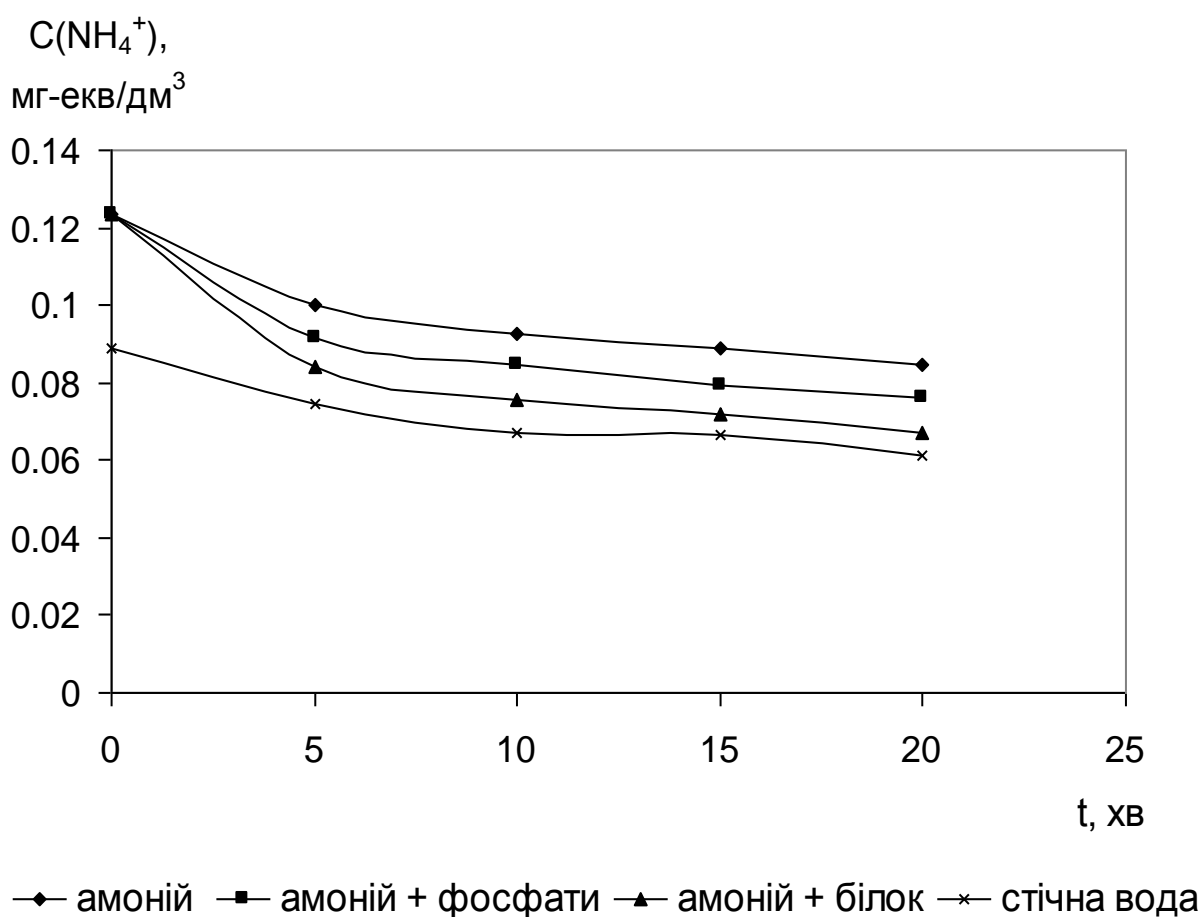


Рисунок 6.19 – Кінетика іонообмінної сорбції амонійного азоту з багатоконпонентних розчинів

Аналізуючи кінетичну криву адсорбції амонійного азоту (рис. 6.19) спостерігається динаміка зниження вмісту іонів амонію в розчині за часом

контактування даного розчину з сорбентом, причому значна кількість іонів амонію внаслідок високої рушійної сили процесу знижується в перші п'ять хвилин. Далі спостерігається тенденція зменшення швидкості процесу у наступні проміжки часу. Через 20 хвилин контакту розчину з сорбентом концентрація амонійного азоту знизилася відносно початкової приблизно в два рази і досягла гранично допустимої норми, яка дозволяється на скидання стоків в загальній каналізаційній мережі ($\text{ГДК}_{\text{NH}_4^+} < 1,1 \text{ мг-екв / дм}^3$). На рис. 6.19 приведено також кінетика поглинання іонів амонію з реальною стічної води підприємств харчової промисловості. Коефіцієнти масоотдачі процесу адсорбції амонію цеолітом, в присутності фосфатів, в присутності фосфатів і альбуміну, при сорбції амонійного азоту стічної води представлені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Значення коефіцієнтів масовіддачі під час адсорбції амонію у динамічних умовах у присутності сторонніх речовин

Коефіцієнт масовіддачі	Склад розчину			
	Амоній	Амоній, фосфати	Амоній, фосфати, альбумін	Стічна вода підприємств харчової промисловості
$\beta, \frac{\text{м}}{\text{с}}$	$4.69 \cdot 10^{-5}$	$6.62 \cdot 10^{-5}$	$8.85 \cdot 10^{-5}$	$3.97 \cdot 10^{-5}$

Наведені дані свідчать про те, що швидкість поглинання NH_4^+ адекватна кривій 3, що відповідає модельному розчині з наявністю трикомпонентної системи.

Висновки до шостого розділу

1. Запропоновано механізм інтенсифікації процесу адсорбції, який полягає у представленні кінетики сорбції двома областями: областю зовнішньої

дифузії, яка залежить від гідродинаміки, та внутрішньої дифузії, що визначається властивостями та структурою цеоліту та розчину адсорбтиву.

2. Представлено результати експериментального дослідження кінетики адсорбції з одно та багатокомпонентних розчинів природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням.

3. Встановлено залежність коефіцієнта масовіддачі β від інтенсивності перемішування на основі теорії локальної ізотропічної турбулентності. Визначено коефіцієнти масовіддачі для зовнішньодифузійної області у залежності від чисел обертів механічної мішалки.

4. Математично описано внутрішньодифузійну область процесу адсорбції та визначено ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії.

Матеріали шостого розділу дисертаційної роботи висвітлено у наступних публікаціях [313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 326, 322, 323, 324, 325, 327, 328, 329].

РОЗДІЛ 7

ДИНАМІКА АДСОРБЦІЇ НА ПРИРОДНИХ СОРБЕНТАХ

7.1. Теоретичний аналіз динаміки адсорбції

Динаміка адсорбції передбачає визначення концентрацій компонента у шарі адсорбента у просторі і часі. Запропоновані аналітичні рішення дозволяють одержати вихідні концентрації з шару адсорбенту різної висоти. Рішення подаються з використанням безрозмірних параметрів. Одним із параметрів є безрозмірна довжина шару ω , яка одержується під час теоретичного рішення системи диференціальних рівнянь динаміки і представляє собою величину [330]

$$\omega = \frac{\sigma D z}{v R^2}, \quad (7.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії у шарі;

z – висота шару;

v – швидкість руху рідини;

R – радіус частинок;

Σ – пористість шару.

$$\omega^* = (1 + \Gamma)\omega. \quad (7.2)$$

Як видно з залежності (7.1), на безрозмірну довжину шару значний вплив має показник ізотерми в області низьких концентрацій компонента у рідкій фазі. Відповідно до значення ω наближені рішення одержано для величин $\omega \ll 1$ та $\omega \gg 1$, що не завжди виконується для реальних шарів. Як подано нижче, нами використано наближену модель Томаса, в основі якої лежить представлення експоненціальної зміни концентрацій для малих висот шару, коли вихідні концентрації починаються з часу початку адсорбції. Для значень $\omega \ll 1$ опис носить експоненціальний характер, що дозволяє використовувати названу модель. Нижче подано теоретичний аналіз моделі Томаса та її використання.

Нами проведено ряд досліджень щодо динаміки адсорбції для різних вихідних речовин на природному цеоліті структури клиноптилоліт. Визначено теоретично та експериментально вихідні концентрації та порівняної значення.

Динаміку процесу сорбції α – оксіпропіонової кислоти, купруму та розчину суміші солей купруму (II) та хрому (III) природним цеолітом досліджували в апараті колонного типу. Представлено результати експериментальних досліджень динаміки сорбції та іонообмінного поглинання вказаних речовин цеолітом у апараті колонного типу у залежності від висоти шару сорбенту та одержано вихідні криві.

Було проаналізовано існуючий теоретичний апарат для опису процесів адсорбції та розроблено методи для ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям. Визначили рівноважний адсорбційний шар, для якого вихідна концентрація чисельно дорівнює рівноважній концентрації, що є співмірною з середньою величиною адсорбції в цьому шарі. Це дозволяє спростити вирішення завдань одержання вихідних кривих адсорбції в динамічних умовах, які можуть бути легко отримані на підставі даних ізотерм адсорбції.

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. У лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює об'єму профільованого розчину, поділеному на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону початкових концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес мономолекулярної адсорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра [321].

Модель також передбачає, що процес сорбції контролюється масообмінними процесами між твердою та рідкою фазами. Кількість адсорбату, яка затримана у колонці, відповідає площі під кривою проскоку у координатах $C-t$ і була розрахована чисельним інтегруванням.

Експериментальні дані було ідентифіковано теоретичній моделі. За отриманими результатами експериментальних досліджень визначили коефіцієнти динаміки процесу адсорбції в апараті колонного типу.

Під час дослідження кінетики адсорбції визначається зміну концентрації адсорбтиву та адсорбату у часі ($C=f(\tau)$; $a=f(\tau)$). Якщо процес відбувається у колоні з нерухомим шаром адсорбенту, то ці концентрації є не лише функціями часу, але і висоти шару. Рівняння зовнішньої та внутрішньої дифузії доповнюються не лише граничними умовами, але і диференціальним рівнянням матеріального балансу, що значно ускладнює одержання рішення. Одержані аналітично рішення, наприклад рішення Розена [330], через їх складність не завжди можуть бути використані під час практичних розрахунків.

7.2 Експериментальні дослідження сорбції α -оксіпропіонової кислоти у нерухомому шарі сорбента

Найбільш часто застосовуваним реальним процесом адсорбції є його проведення у нерухомому шарі сорбенту. Процес у шарі сорбенту належить до нестационарних і під час його аналізу необхідно враховувати не лише часові координати, але і просторові. Дослідження процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом в динамічних умовах проводились в апараті колонного типу згідно методики, приведеної у розділі 2.

Експериментальне дослідження та аналіз процесу у шарі природного цеоліту полягав у пропусканні через нерухомий шар сорбенту розчину α -оксіпропіонової кислоти з певною швидкістю та відбиранні проб на виході із шару з метою їх аналізу. Вихідні криві для різних висот шару цеоліту показано на рис. 7.1. Вихідні концентрації подано із використанням безрозмірних концентрацій C/C_0 як функції часу для різних висот шару [331, 332].

З приведених даних видно, що умовах даного гідродинамічного режиму процесу адсорбції α -оксіпропіонової кислоти на цеоліті має місце змішано-дифузійний механізм адсорбції. При недостатній висоті шару сорбента

навіть за умови витрати розчину 5 мл/хв спостерігається проскок незначних кількостей забрудника вже з перших хвилин експерименту. Тому мінімальна висота шару сорбента повинна становити не менше 7 см. Найбільш наглядне представлення динаміки сорбції показано на висоті шару 20 см.

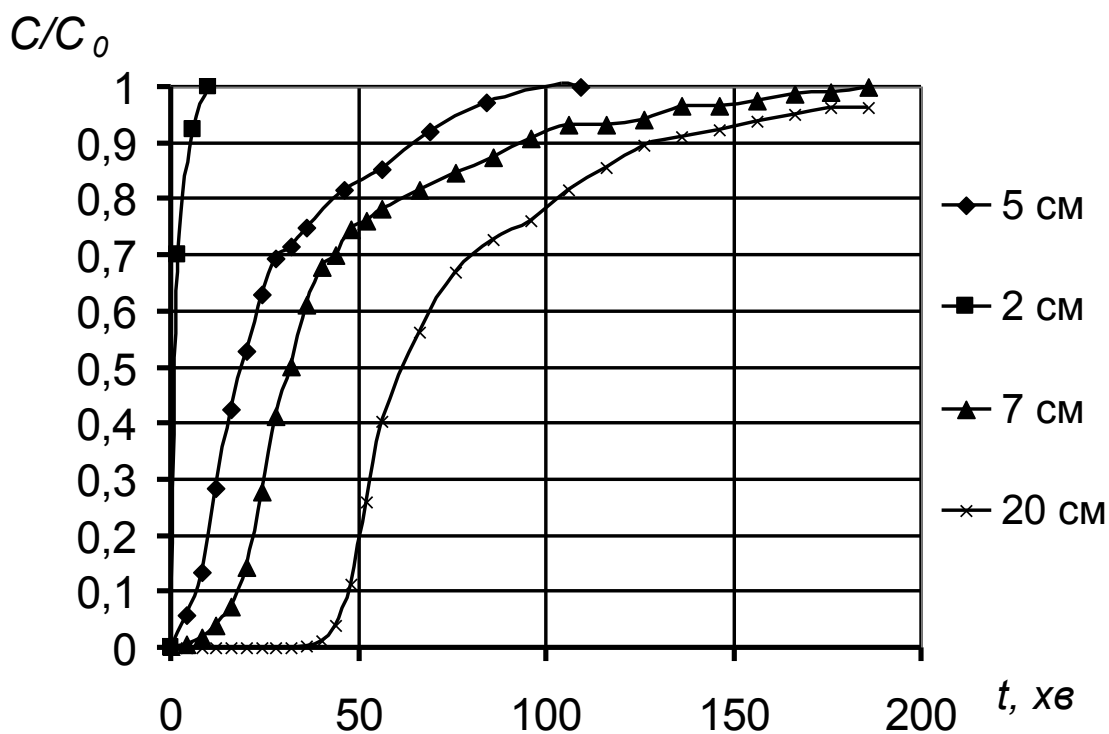


Рисунок 7.1 – Вихідні криві сорбції α -оксіпропіонової кислоти в залежності від нерухомої висоти шару сорбенту

Наведена вихідна крива показує, що до 40 хв. шар адсорбенту повністю поглинає кислоту. З цього часу починається проскок молекул кислоти, що фіксує аналіз рідини на виході з шару. Характер вихідної кривої свідчить про пошарове фронтальне відпрацювання сорбента. Приблизно через 190 хв. сорбент стає повністю насичений сорбованим компонентом[333].

З метою використання методу наближеної оцінки адсорбції у шарі, нами проведено дослідження процесу у «короткому» шарі, висотою 2 см. За початкової концентрації α -оксіпропіонової кислоти $0,015 \text{ кг/м}^3$ побудована початкова крива

адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах, що адсорбуються на фільтрувальному матеріалі з адсорбентом при $Z=2\text{см}$ (рис. 7.2).

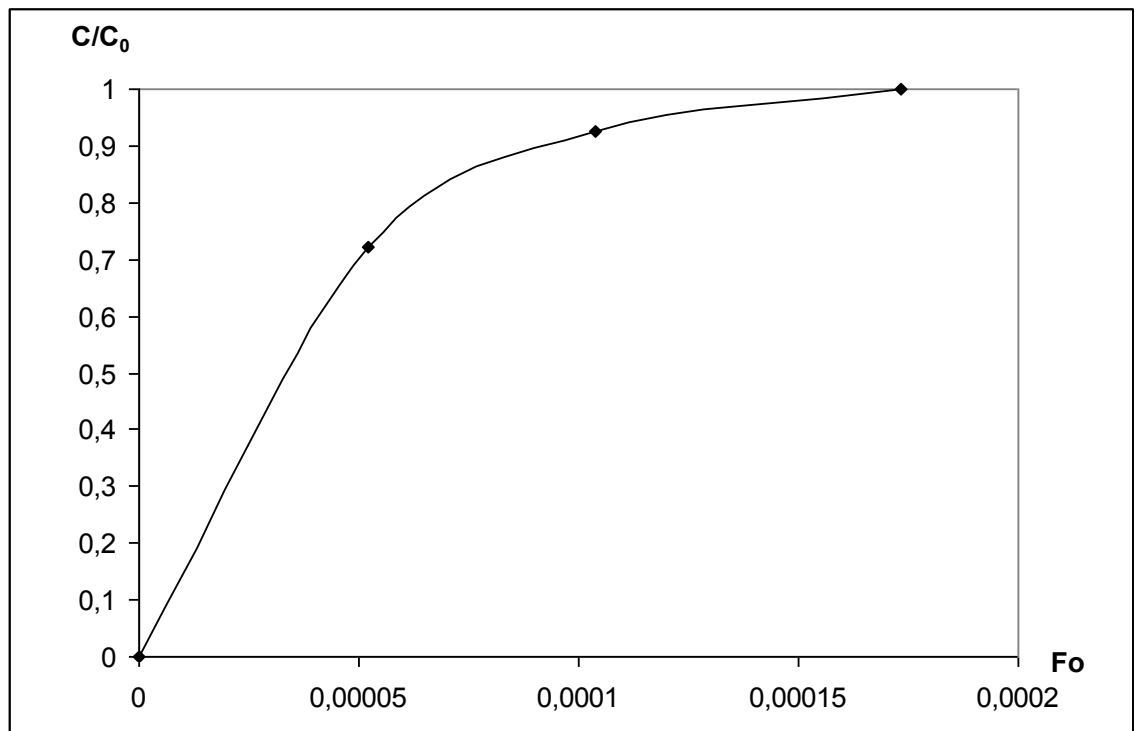


Рисунок 7.2 – Вихідна крива сорбції α -оксіпропіонової кислоти на нерухомому шарі цеоліту за висоти $Z=2\text{см}$

Як видно з наведеного рисунка, вихідна крива починається зразу з початком процесу та наглядно видно фронт поширення концентрації[334].

7.3. Математична модель динаміки адсорбції компонентів стічних вод молокопереробних підприємств в шарі сорбенту

Математичний аналіз динаміки адсорбції базується на системі диференціальних рівнянь, розв'язок яких можливий лише за значних спрощень.

Для математичного вираження залежності між концентрацією α -оксіпропіонової кислоти та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку нами використано модель Томаса[331], яка є найбільш

простою і зручною. Рівняння вихідної кривої для шару описується наступним виразом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - ae^{-\lambda F_0} \quad (7.3)$$

де λ - константа моделі;

a – коефіцієнт пропорційності;

$F_0 = \frac{D^* t}{R^2}$ - дифузійний критерій Фур'є ;

D^* - коефіцієнт внутрішньої дифузії;

R - радіус зерна адсорбенту;

t - час.

Значення величин $\frac{C}{C_0}$ для інших довжин шару Z одержується на основі перетворень Лапласа, згідно яких деяка функція N , що відповідає концентрації, змінюється за залежністю

$$N_n'' = \frac{1}{p} (pN^1)^n, \quad (7.4)$$

де

$$N^1 = \frac{\lambda}{p(\lambda + p)}; \quad N'' = \frac{\lambda^n}{p(\lambda + p)^n};$$

p - параметр Лапласа.

Перехід до оригіналу функції виконується на основі таблиць переходу від зображення до оригіналу. Оригінал наближеного рішення має вид

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_n = 1 - \left[\lambda F_0 + \frac{(\lambda F_0)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda F_0)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-\lambda F_0} \quad (7.5)$$

де n – цілі довжини шару $n=2,3 \dots$

$$Z_2 = n \cdot Z_1.$$

Модель пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. І хоча в лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює об'єму профільтованого розчину, поділеному на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону початкових концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес мономолекулярної адсорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра та кінетика якої відповідає рівнянню другого порядку. Модель також передбачає, що процес сорбції контролюється масообмінними процесами між твердою та рідкою фазами. Кількість α -оксіпропіонової кислоти, яка затримана у колонці, відповідає площі під кривою проскоку у координатах $C - t$ і розраховується чисельним інтегруванням вихідних кривих [129,131].

Для визначення коефіцієнтів λ та a прологарифмуємо рівняння (7.3):

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln(a) - \lambda Fo \quad (7.6)$$

Перехід до інших довжин шару адсорбента може бути виконаний на основі наступного наближеного рішення

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_n = 1 - \left[1 + \lambda Fo + \frac{(\lambda Fo)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda Fo)^{n-1}}{(n-1)!}\right], \quad (7.7)$$

де n - кратна висота шару.

Для визначення коефіцієнтів λ та a побудуємо логарифмічну залежність експериментальних результатів згідно (7.6)

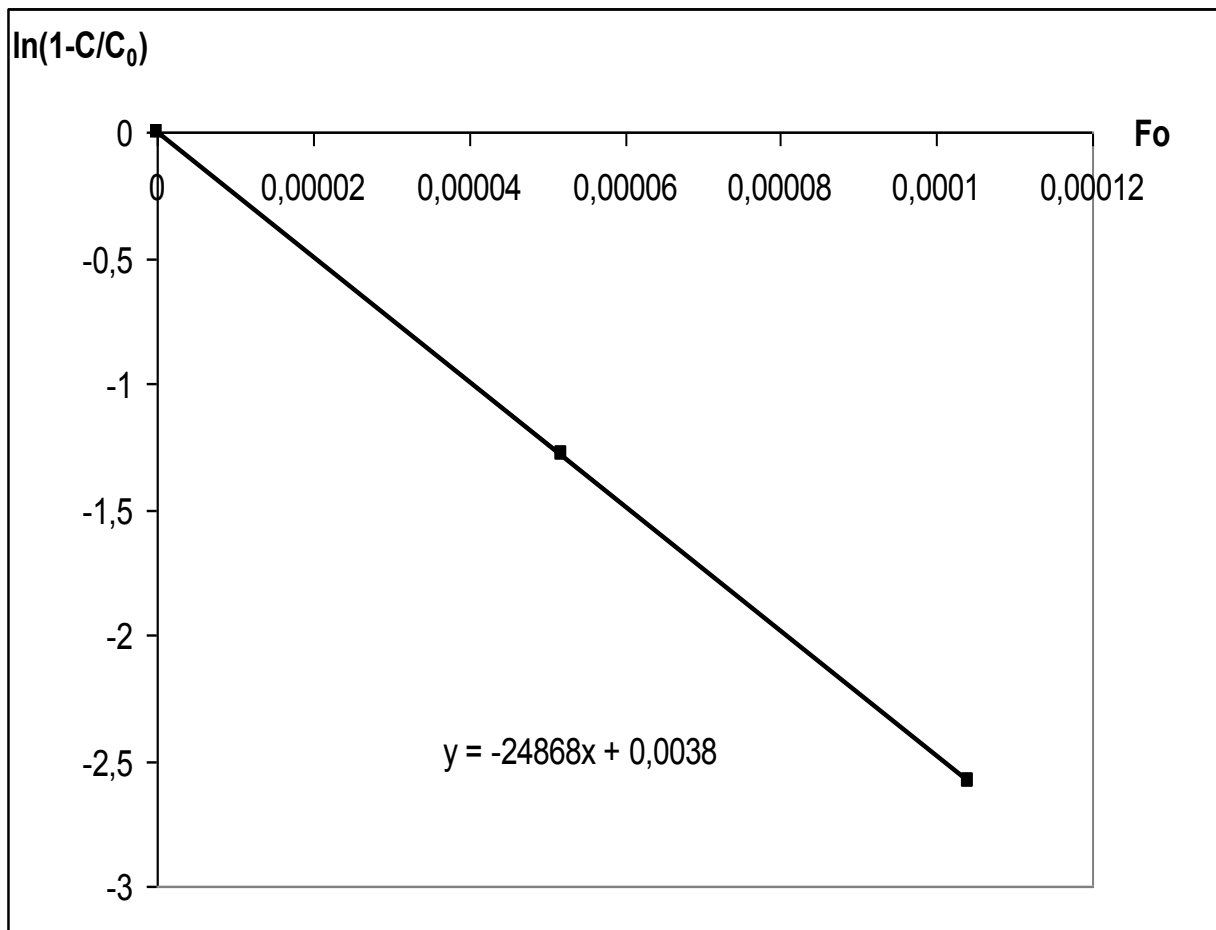


Рисунок 7.3 – Вихідна крива сорбції α -оксіпропіонової кислоти у нерухомому шарі цеоліту висотою $Z=2$ см у логарифмічних координатах

З графіку 7.3 визначаємо $\ln(a) = -3 \cdot 10^{-16}$, $a=1$, $\lambda=24868$.

Крива, що описує адсорбцію у шарі висотою 2 см, матиме вигляд

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 1,0e^{-24868Fo} \quad (7.8)$$

Наближене рішення перевірено на довжині шару $z = 6$ см, яке перебуває між висотами 5 і 7 см. Преставимо залежність (7.6) через реальні проміжки часу, вираженого у хвилинах, як і на рис. 7.2.

Оскільки одержане нами значення вихідної кривої для шару висотою 2 см, то висота 6 см буде кратною 3. Відповідно рівняння для шару висотою $z = 2$ см, у якому введемо реальний час у хв., буде визначатись:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left[1 - \lambda_1 \cdot \tau + \frac{(\lambda_1 \cdot \tau)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda_1 \cdot \tau)^3}{3!} \right] \quad (7.9)$$

Визначене нами згідно (7.9) значення параметра $\lambda_1 = 0,012$ 1/хв.

Розрахунок вихідної кривої згідно залежності (7.6) наведено на рис. 7.4.

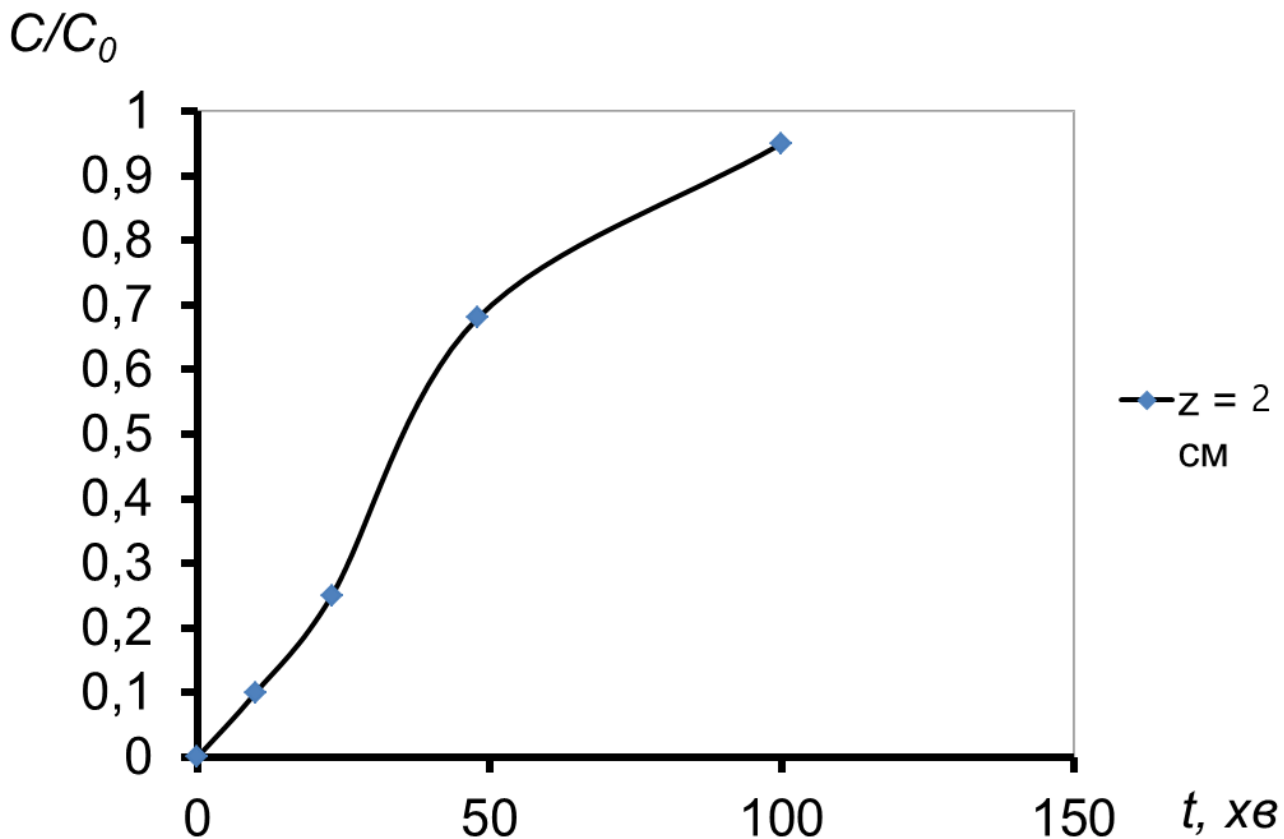


Рисунок 7.4 – Вихідна крива, обчислена згідно залежності (7.9) для шару висотою $z = 2$ см

Наведені значення на рис. 7.4 дозволяють зробити приблизний розрахунок вихідної кривої, використавши для цього попередньо поставлений дослід на шарі малої висоти і одержавши вихідну криву, яку можна апроксимувати експоненціальною залежністю.

7.4. Динаміка процесу сорбції іонів купруму та хрому з однокомпонентних розчинів та їх математичний опис

Технологічні процеси очищення у промисловому масштабі можуть здійснюватись або в апаратах з механічним чи пневматичним перемішуванням (в

ідеальному випадку це – апарати ідеального перемішування) або в апаратах колонного типу з нерухомим шаром адсорбенту (апарати ідеального витіснення). Для забезпечення належного стану довкілля необхідна розробка нових технологій очищення стічних вод. Низький ступінь видалення забруднень зі стічних вод, що містять важкі метали, є наслідком низької ефективності роботи існуючих очисних споруд [9, 15]. Необхідність стабілізації утворених осадів вимагає додаткових витрат. Потреба у розробці нових технологій очищення стічних вод обґрунтована також зміною характеру та фазово-дисперсного стану забруднень стічних вод, що містять важкі метали. В промисловості для очищення стоків широко застосовують адсорбційні технології [9, 19]. Процеси адсорбції розглядають поглинання компоненту в статичних та динамічних умовах. 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», тобто концентрації речовини на виході із шару адсорбенту, яка є недопустимою для скинення стічної води до природних водойм. Це необхідно для забезпечення ефективної роботи обладнання та забезпечення необхідного ступеня очищення стічних вод.

Запропонована нами технологія адсорбційного очищення стічних вод, що містять важкі метали, із використанням природного сорбенту дає змогу вирішити проблеми зниження агресивності середовища, має низьку енергоємність, та може реалізовуватися в широкому діапазоні зміни складу стічних вод.

У попередніх дослідженнях було вивчено адсорбційні властивості цеоліту Закарпатського родовища, основу якого складає клиноптилоліт, стосовно іонів Cu(II) та Cr(VI) [337, 341, 342]. З'ясовано, що ізотерма адсорбції має s-подібний вигляд і належить до ізотерми II типу. Встановлено, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару, адсорбція продовжується і далі. Це приводить до появи димолекулярного шару. Досліджено сумісне поглинання іонів купруму(II) та хрому(VI) в аніонній формі на природному цеоліті та визначено його адсорбційну здатність під час їхнього сумісного поглинання. Встановлено значну різницю у їхній сорбційній здатності, яка є значно вищою для катіонів

купруму, ніж для аніонної форми хрому [335, 336]. Досліджено елементний склад поверхні сорбенту рентгено-флюоресцентним методом після поглинання важких металів з двокомпонентної системи, що містить іони Cu^{2+} та Cr^{3+} . Теоретично обґрунтовано механізм сорбційного вилучення купруму та хрому з розчину. Встановлено, що на селективність вилучення металів має вплив радіус елемента та розчинність його гідроксидів. Розраховано умови осадження гідроксидів відповідних металів та побудовано логарифмічну діаграму складу двокомпонентної системи в залежності від рН.

Метою даної частини роботи було дослідження динаміки адсорбції іонів купруму та хрому природним цеолітом, визначити характер вихідних кривих за різної довжини шару цеоліту та математично описати вихідні криві, використовуючи наближений метод, що базується на використанні експоненціальної залежності вихідної концентрації для короткого шару.

Методика визначення. Робота проводиться на установці колонного типу рис.2.4 з висотою шару цеоліту 2, 5 та 7см. Концентрація вихідного розчину становила $0,002 \text{ кг/дм}^3$. Визначення концентрації іонів купруму та хрому проводили атомно-абсорбційним методом за стандартною методикою, описаною у розділі 2.

Експериментальні дослідження. Дослідження процесу 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. Опис експериментальної установки подано у другому розділі дисертаційної роботи. 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. 7.5 та 7.6.

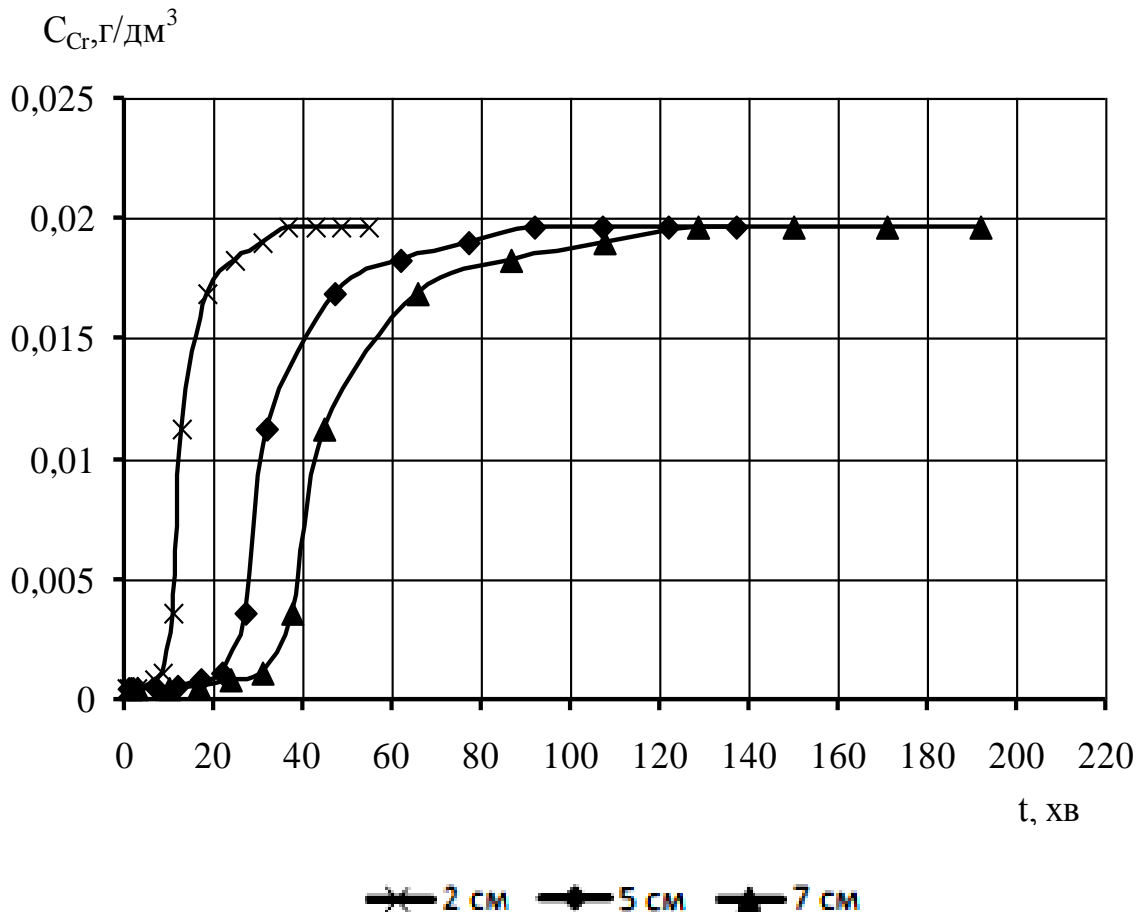


Рисунок 7.5 – Вихідна крива сорбції Cr^{3+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту

З приведених даних видно, що в умовах даного гідродинамічного режиму процесу адсорбції іонів купруму та хрому на цеоліті має місце змішано-дифузійний механізм адсорбції. При недостатній висоті шару сорбенту навіть за умови витрати розчину 3 мл/хв спостерігається проскок незначних кількостей забрудника вже з перших хвилин експерименту. Тому мінімальна висота шару сорбента повинна становити не менше 5 см [337].

Математичний аналіз динаміки адсорбції базується на системі диференціальних рівнянь, розв'язок яких можливий лише за значних спрощень.

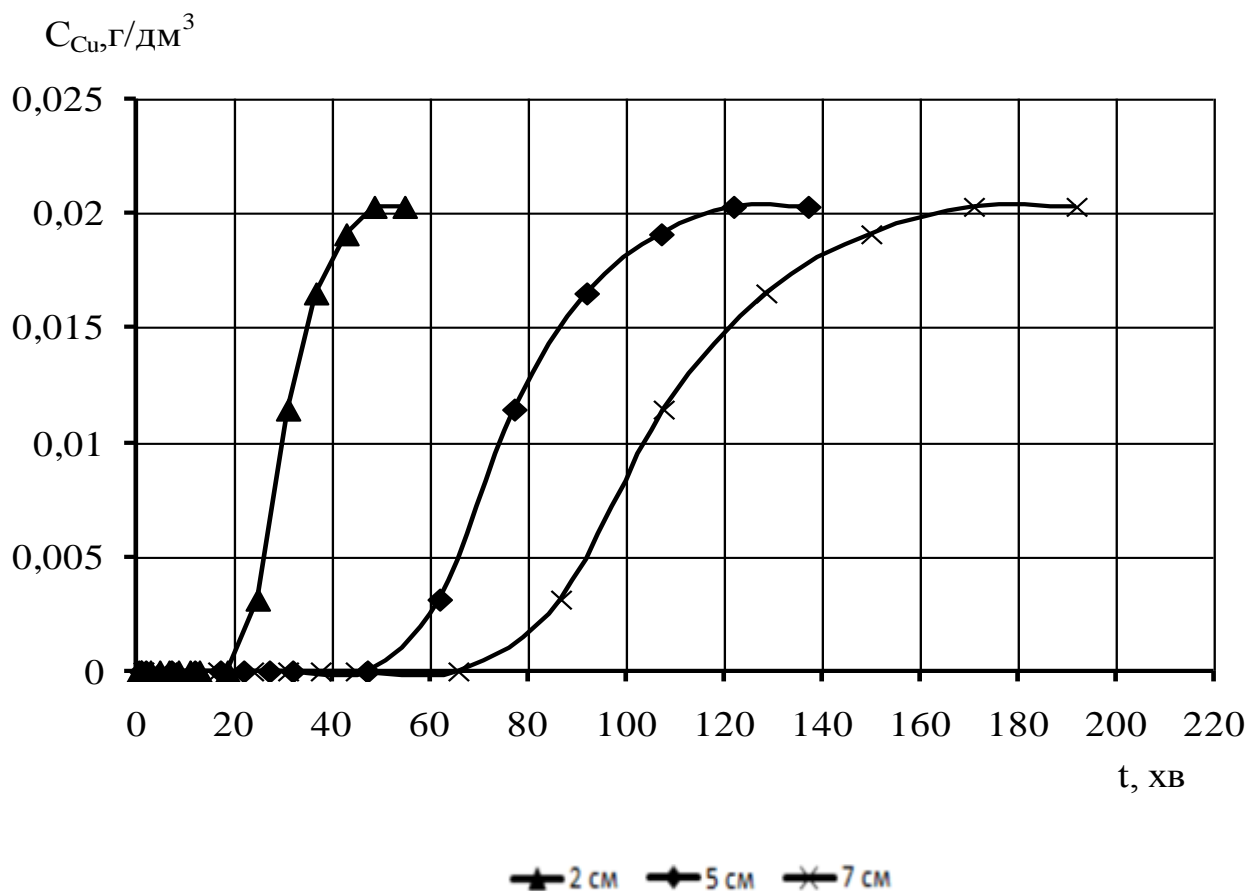


Рисунок 7.6 – Вихідна крива сорбції Cu^{2+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту

Для математичного вираження залежності між концентрацією іонів купруму та хрому та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку нами використано модель Томаса, яка є найбільш простою і зручною. Рівняння вихідної кривої для шару описується моделлю (7.3) – (7.5), що пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. І хоча в лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює об'єму профільтованого розчину, поділеному на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону початкових концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес мономолекулярної адсорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра та кінетика якої відповідає рівнянню другого порядку. Модель також передбачає, що процес сорбції контролюється масообмінними процесами між твердою та рідкою фазами.

Кількість іонів купруму та хрому, яка затримана у колонці, відповідає площі під кривою проскоку у координатах $C - t$ і була розрахована чисельним інтегруванням. За початкової концентрації іонів купруму та хрому $0,015 \text{ кг/м}^3$ побудована початкова крива адсорбції іонів купруму та хрому в динамічних умовах, що адсорбуються на фільтрувальному матеріалі з адсорбентом при $Z=2\text{см}$ (рис. 7.7, рис. 7.8).

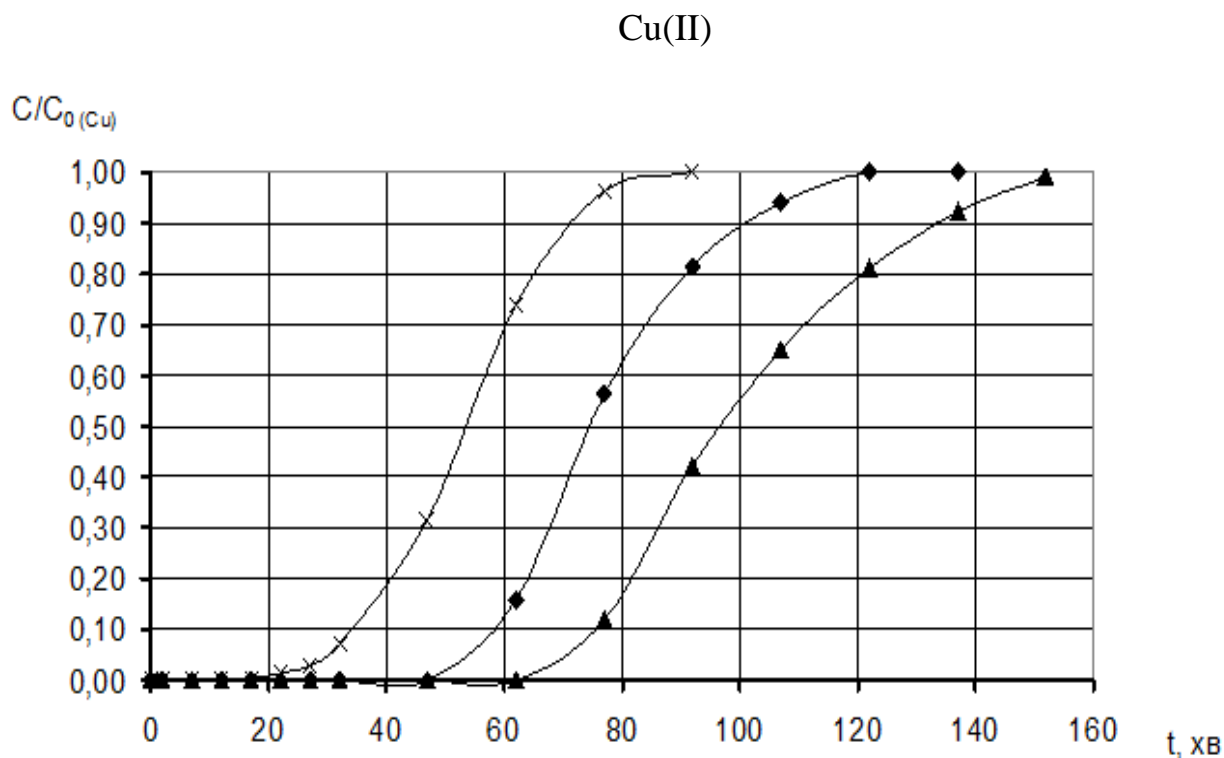


Рисунок 7.7 – Вихідна крива сорбції іонів Cu^{2+} представлена у відносних концентраціях у залежності від висоти шару сорбенту \times 2см, \blacklozenge 5см, \blacktriangle 7см

Cr(III)

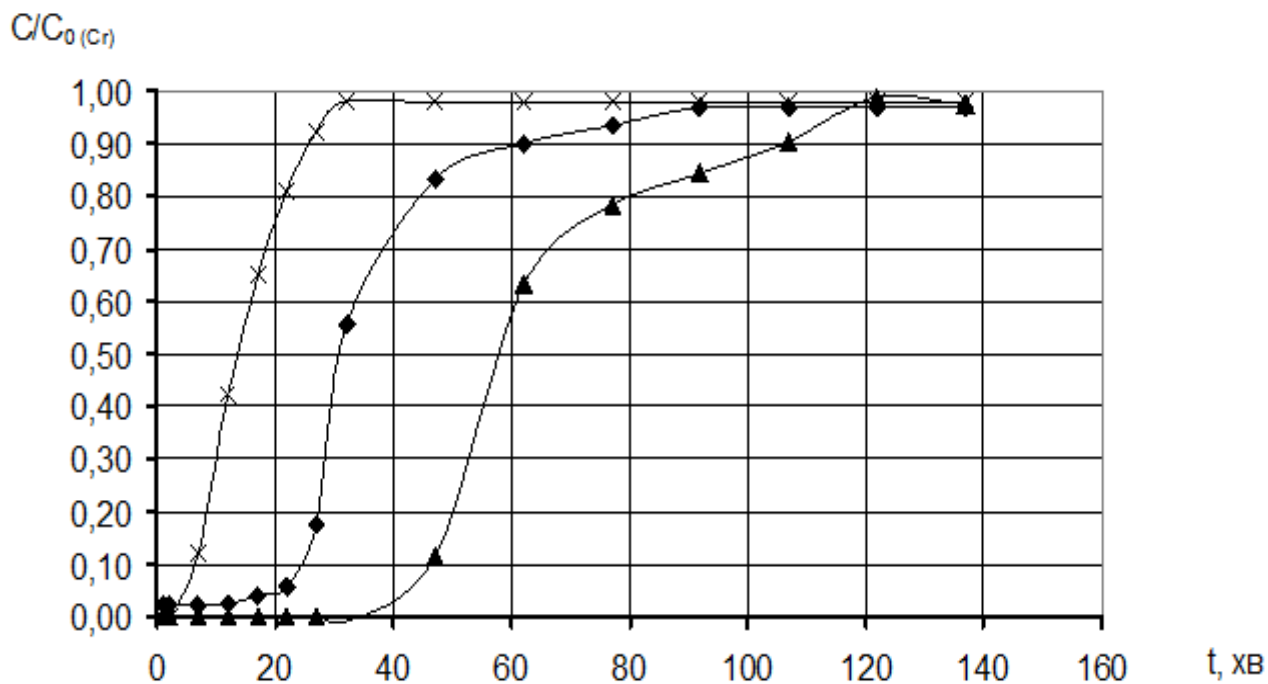


Рисунок 7.8 – Вихідна крива сорбції іонів Cr^{3+} представлена у відносних концентраціях у залежності від висоти шару \times 2см, \blacklozenge 5см, \blacktriangle 7см

Для визначення коефіцієнтів λ та a прологарифмуємо рівняння (7.3):

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln(a) - \lambda Fo \quad (7.10)$$

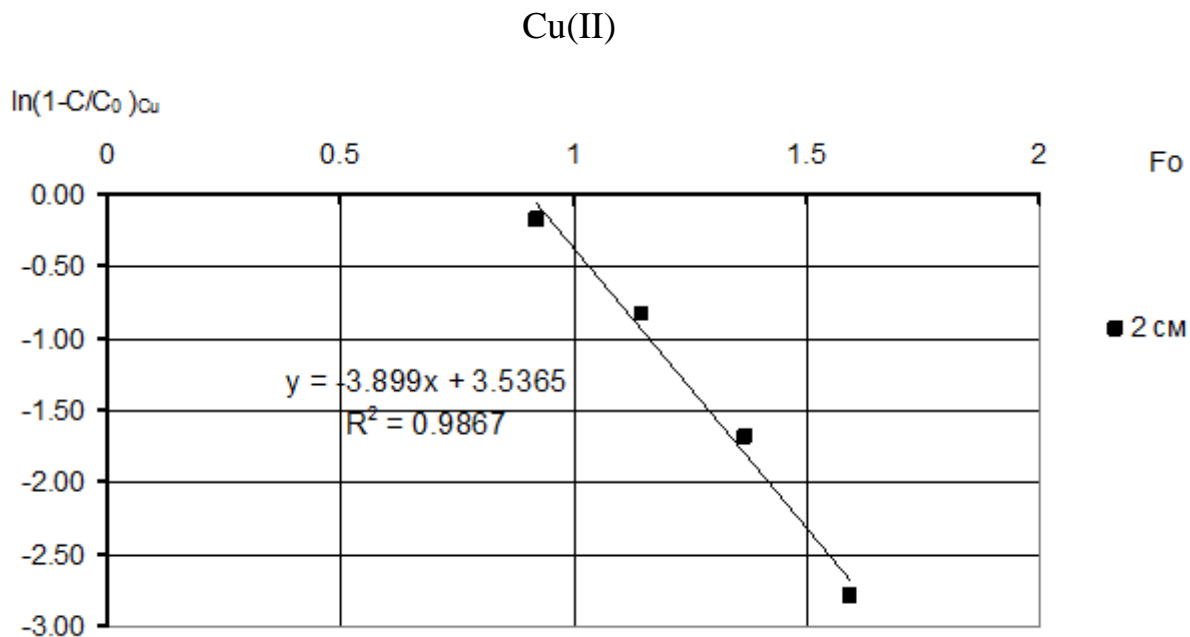


Рисунок 7.9 – Вихідна крива сорбції іонів купруму за $Z=2\text{см}$ в лінійних координатах

З графіку (рис.7.9) визначаємо $\ln(a) = 3,5365$, $a=34,34$, $\lambda=3,899$.

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

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 3,5365e^{-3.889Fo} \quad (7.11)$$

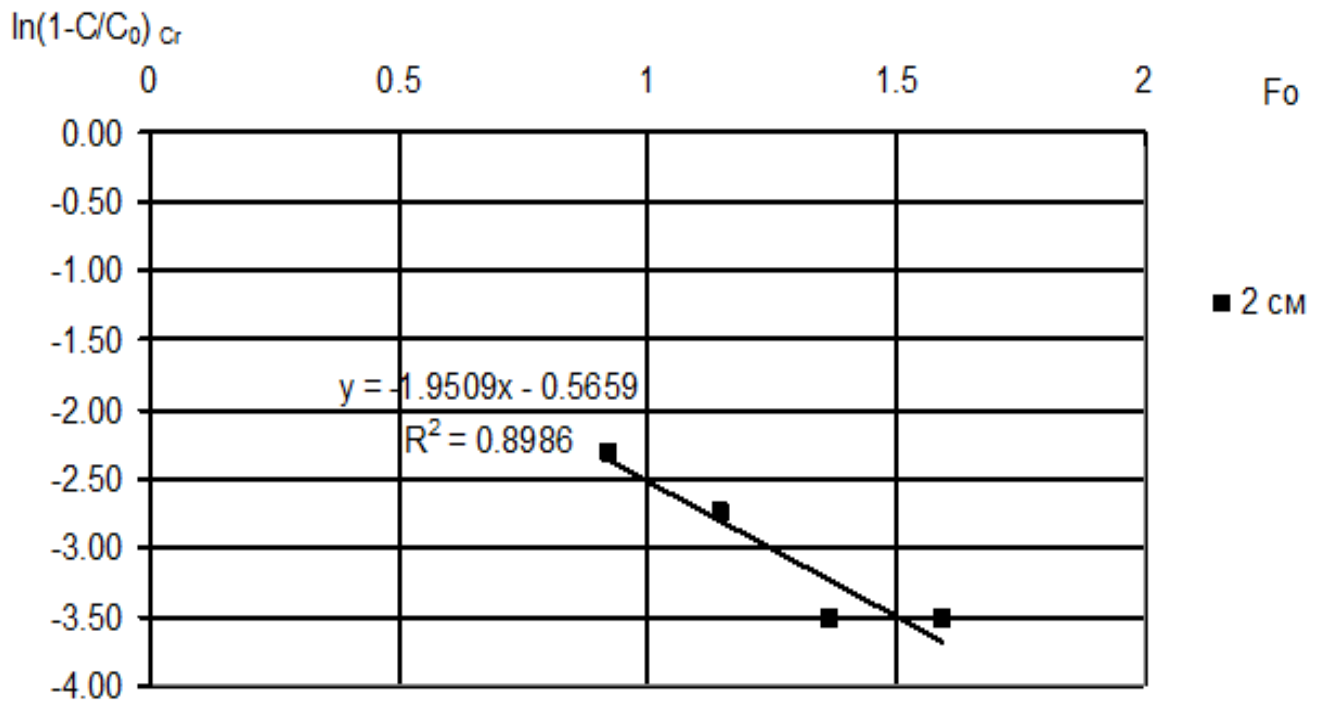


Рисунок 7.10 – Вихідна крива сорбції іонів хрому за $Z=2\text{см}$ в лінійних координатах

З графіку (рис.7.10) визначаємо $\ln(a)=0,5659$, $a=0,5678$, $\lambda=1,9509$.

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

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5659e^{-1,9509Fo} \quad (7.12)$$

Перехід до інших довжин шару адсорбенту може бути виконаний на основі наступного наближеного рішення:

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_n = 1 - \left[1 + \lambda Fo + \frac{(\lambda Fo)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda Fo)^{n-1}}{(n-1)!} \right], \quad (7.13)$$

де n - кратна висота шару.

Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити коефіцієнти процесу сорбції іонів купруму та хрому в апараті колонного типу. Результати обчислень, що представлені у даному розлілі приведено у додатках Ж5 та Ж6.

7.5. 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. У дослідженнях різних авторів вивчення процесу адсорбції в апаратах колонного типу проводилось на однокомпонентних системах. У стічних водах може знаходитись не один компонент, а декілька. 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.

Попередньо теоретично обґрунтовано механізм сорбційного вилучення купруму та хрому з розчину. Встановлено, що на селективність вилучення металів має вплив радіус елемента та розчинність його гідроксидів. Розраховано умови осадження гідроксидів відповідних металів та побудовано логарифмічну діаграму складу двокомпонентної системи в залежності від рН.

Методика визначення. Робота проводиться на установці колонного типу (рис. 2.4) 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 [156].

Експериментальні дослідження. Дослідження процесу 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. 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. 7.11 та 7.12.

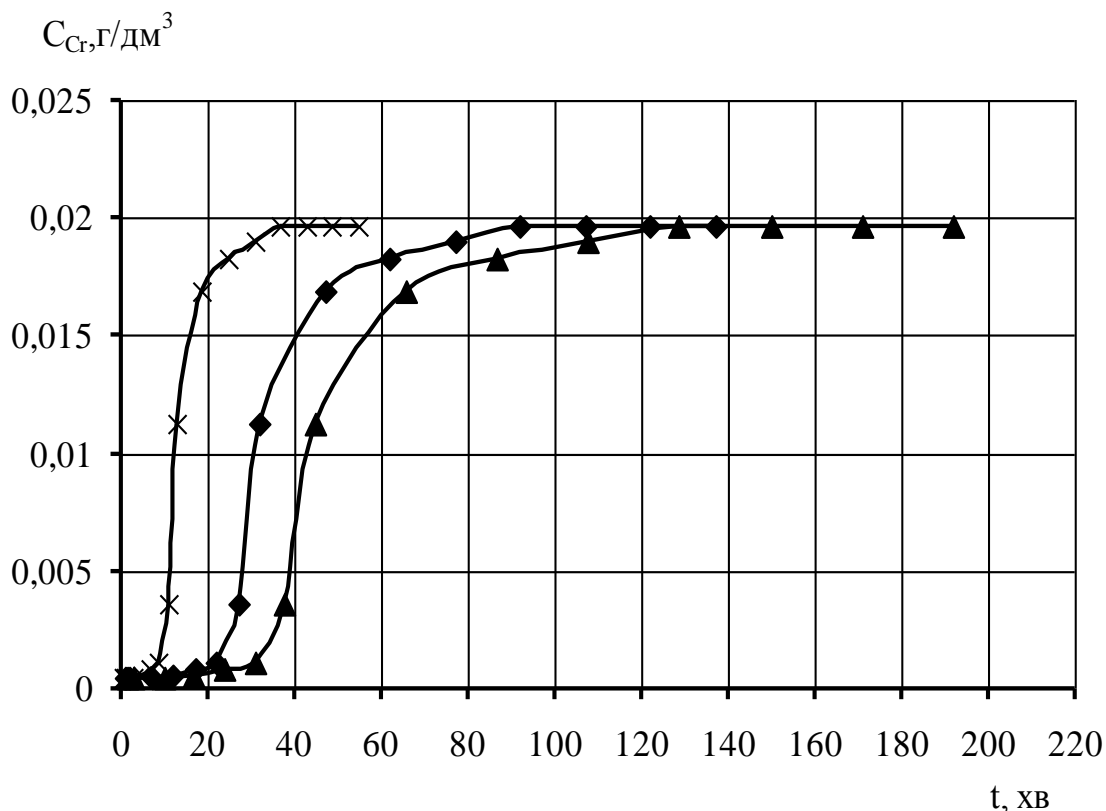


Рисунок 7.11 – Вихідна крива сорбції Cr^{3+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту \blacktriangle 2 см, \blacklozenge 5 см, \times 7 см в присутності іонів Cu^{2+}

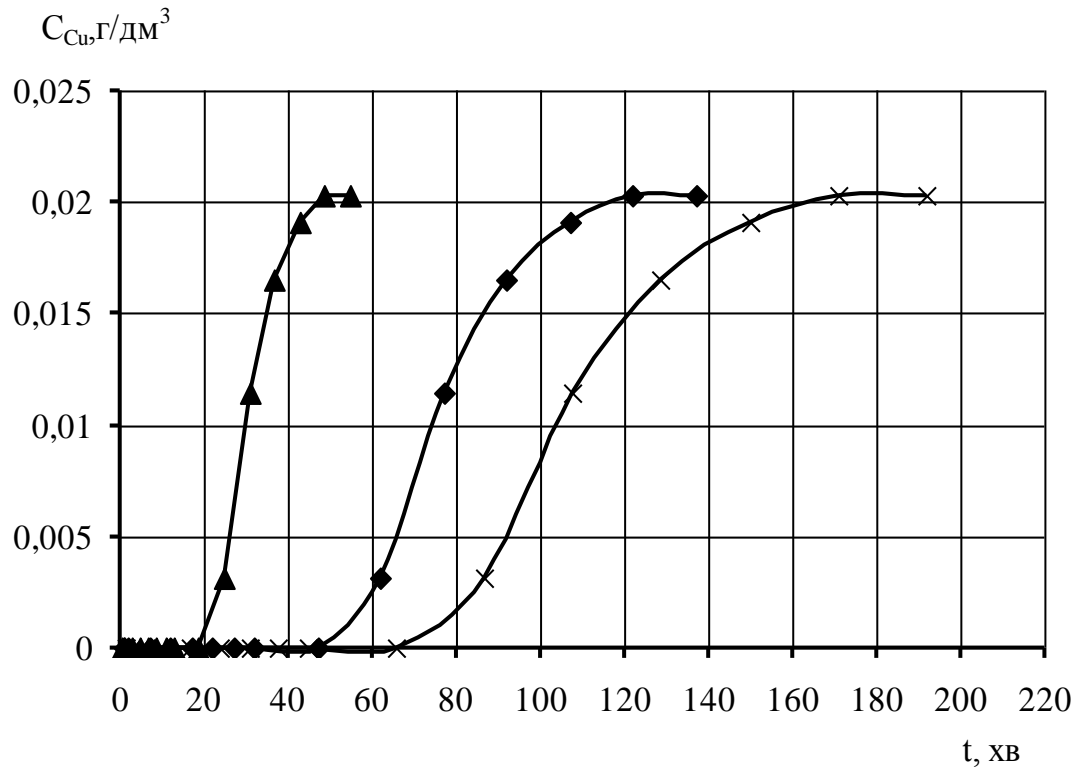
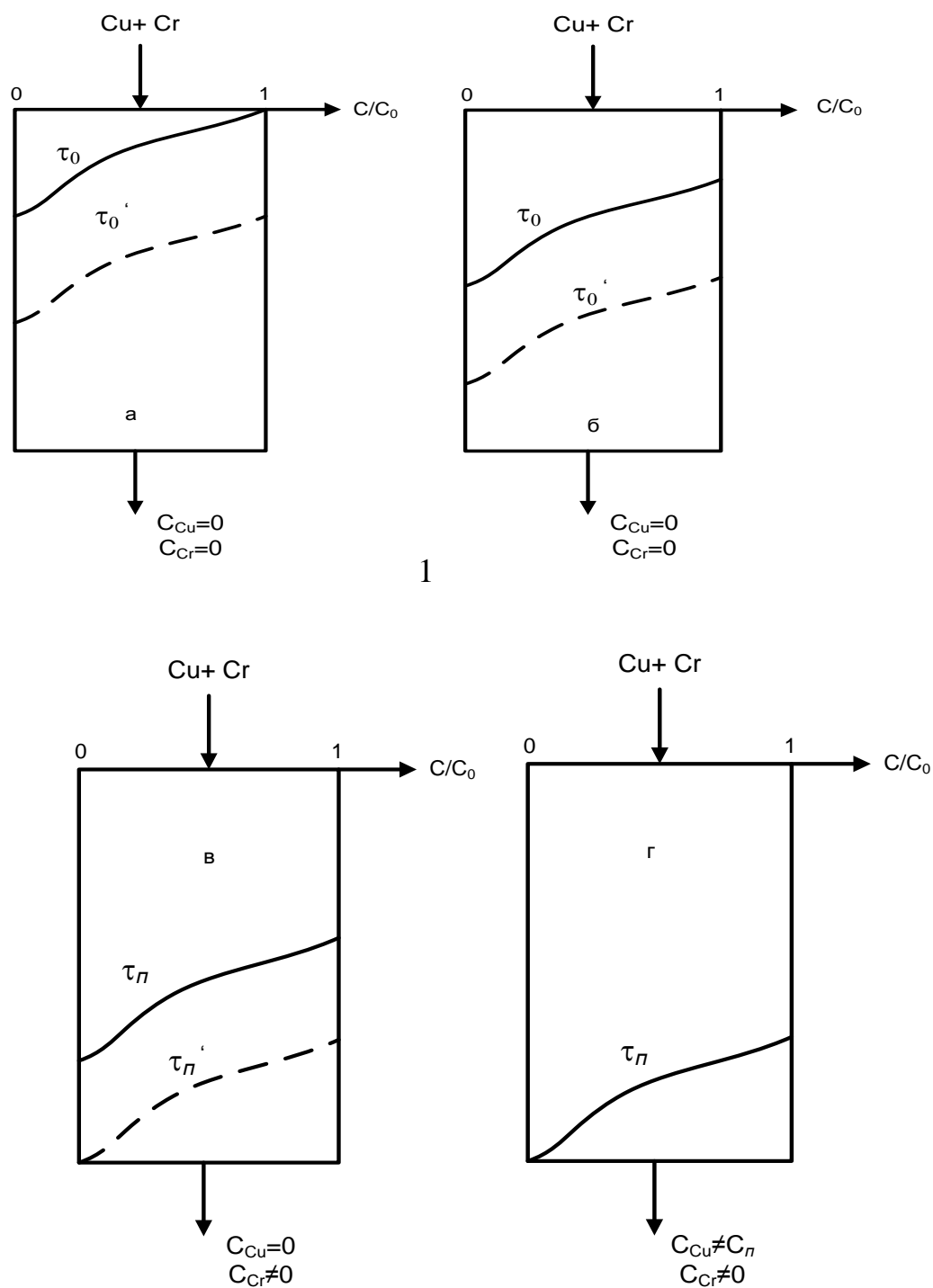


Рисунок 7.12 – Вихідна крива сорбції Cu^{2+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту \blacktriangle –2см, \blacklozenge –5см, \times –7см у присутності іонів Cr^{3+}

З рис. 7.11, 7.12 видно, що на виході із шару іони купруму і хрому появляються неодноразомно. 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 заблоковує 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 [157].

На рис.7.13 представлено одночасні поля концентрацій для іонів купруму і хрому (суцільні лінії представляють купрум, пунктирні – хром). Концентраційні профілі наведено у відносних концентраціях C/C_0 , використання яких дозволяє представити концентраційні профілі від 0 до 1.



а – формування фронтів концентрацій іонів купруму та хрому; б – переміщення фронтів концентрацій; в – досягнення фронтом переміщення хрому нижньої границі шару; г – досягнення фронтом переміщення купруму нижньої границі шару; — - купрум; ---- - хром

Рисунок 7.13 – Концентраційні профілі іонів купруму та хрому у розчині на різних висотах шару та за різних проміжків часу

Наведені профілі дають картину зміни концентрацій у часі та просторі (по висоті апарата). На рис.7.13, а представлено зону формування фронту концентрацій на початкових стадіях адсорбції. У зоні сформованого фронту купруму не може бути хрому, як це слідує з результатів дослідження статички процесу. Фронт концентрації хрому перебуває нижче від фронту концентрацій купруму. Наступним процесом є паралельне переміщення фронтів купруму і хрому (рис. 7.13,б). На рис.7.11 і 7.12 цей процес відповідає концентраціям речовин, що дорівнюють 0. На рис. 7.13,в наведено поле концентрацій, при якому зона переміщення хрому досягає нижньої границі шару цеоліту і починається проскок хрому.

На рис.7.11 для висоти шару 5 см проскок хрому починається приблизно за 18 хв. від початку процесу сорбції. Іонів купруму у вихідному з апарата розчині немає. На рис.7.13,г фронт концентрацій іонів купруму досягає нижньої границі шару адсорбенту. Завершилась десорбція хрому з шару і розпочинається проскок іонів купруму. На рис.7.12 для висоти шару 5 см проскок розпочинається за час приблизно 50 хв.

Описане вище 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[338, 339].

При недостатній висоті шару сорбента навіть за умови витрати розчину 3 мл/хв спостерігається проскок незначних кількостей забрудника вже з перших хвилин експерименту. Тому мінімальна висота шару сорбента повинна становити не менше 5см.

Математичний аналіз динаміки адсорбції базується на системі диференціальних рівнянь, розв'язок яких можливий лише за значних спрощень.

Для математичного вираження залежності між концентрацією іонів купруму та хрому та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку нами використано модель Томаса, яка є найбільш простою і зручною. Ця модель використана нами у попередньому розділі і вона зі значним ступенем

адекватності описує процеси у шарі цеоліту. Рівняння вихідної кривої для шару висотою 2 см описується залежністю (7.3). Нами використано дану залежність для одночасного опису двох вихідних кривих – купруму та хрому. Для купруму вихідна крива одержується із запізненням через різну поглинальну здатність компонентів за їх одночасної присутності.

Модель пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. І хоча в лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює об'єму профільтованого розчину, поділеному на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону початкових концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес мономолекулярної адсорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра та кінетика якої відповідає рівнянню другого порядку.

Модель також передбачає, що процес сорбції контролюється масообмінними процесами між твердою та рідкою фазами. Кількість іонів купруму та хрому, яка затримана у колонці, відповідає площі під кривою проскоку у координатах $C - t$ і була розрахована чисельним інтегруванням. За початкової концентрації іонів купруму та хрому $0,015 \text{ кг/м}^3$ побудована початкова крива адсорбції іонів купруму та хрому в динамічних умовах, що адсорбуються на фільтрувальному матеріалі з адсорбентом при $Z=2\text{см}$ (рис.7.14, рис. 7.15).

Для визначення коефіцієнтів λ та a використаємо рівняння (7.6):

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln(a) - \lambda F_0 \quad (7.14)$$

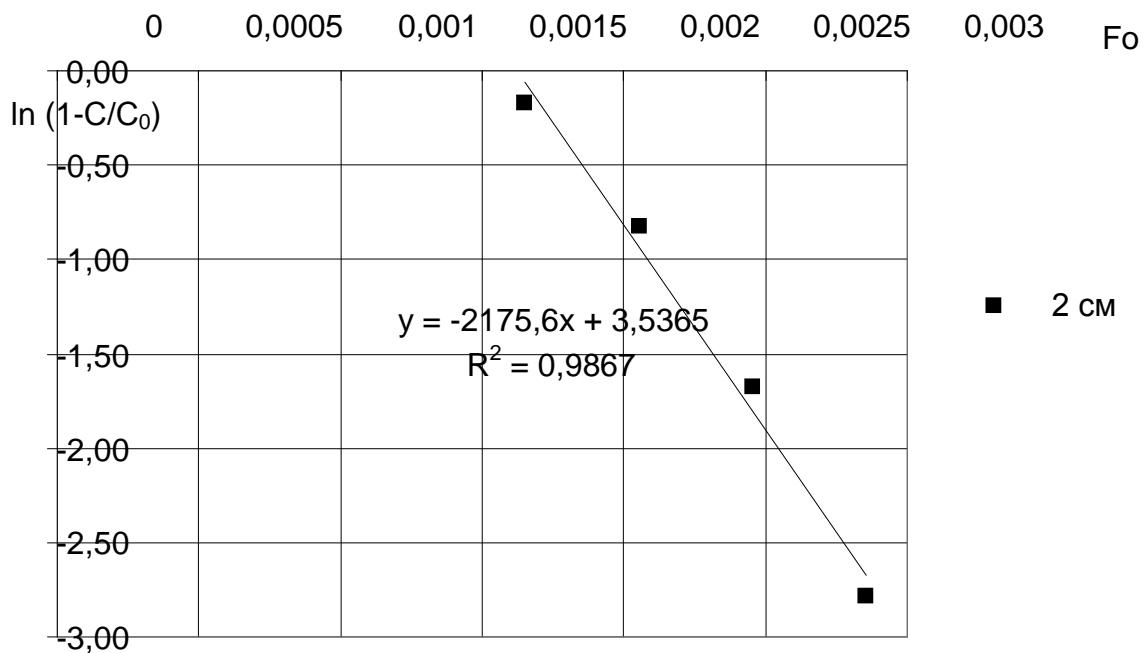


Рисунок 7.14 – Вихідна крива сорбції іонів купруму за $Z=2\text{см}$ в лінійних координатах

З графіку 7.14 визначаємо $\ln(a) = 3,5365$, $a=34,34$, $\lambda=2175,6$.

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

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 3,5365 e^{-2175,6Fo} \quad (7.15)$$

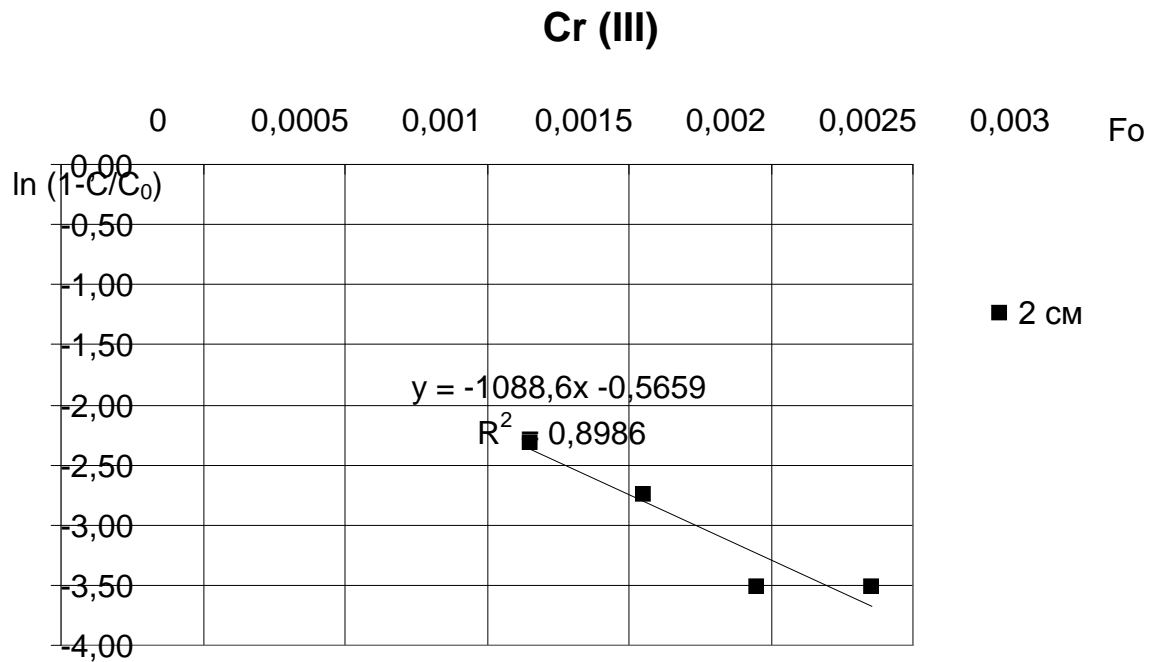


Рисунок 7.15 – Вихідна крива сорбції іонів хрому за $Z=2\text{см}$ в лінійних координатах

З графіку 7.15 визначаємо $\ln(a) = 0,5659$, $a = 0,5678$, $\lambda = 1088,6$.

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

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5659 e^{-1088,6Fo} \quad (7.16)$$

Перехід до інших довжин шару адсорбента може бути виконаний на основі наступного наближеного рівняння:

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_n = 1 - \left[1 + \lambda Fo + \frac{(\lambda Fo)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda Fo)^{n-1}}{(n-1)!} \right], \quad (7.17)$$

де n - кратна висота шару.

Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити коефіцієнти процесу сорбції іонів купруму та хрому в апараті колонного типу. На підставі проведених досліджень та розрахунків математичної

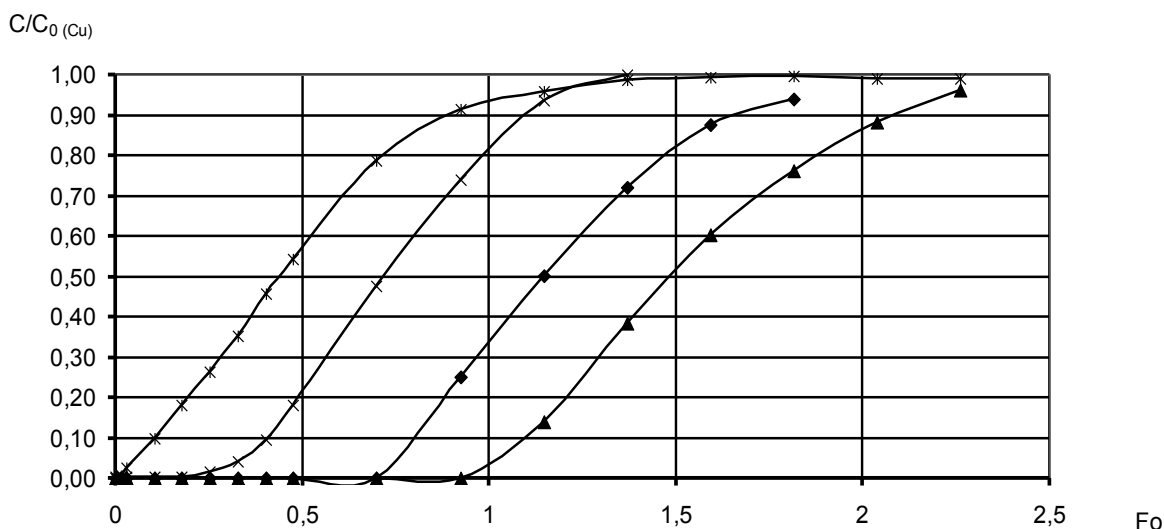
моделі побудовано теоретичну залежність концентрації іонів купруму та хрому у рідкій фазі в залежності від числа F_0 . Досліджено процес сорбції іонів купруму та хрому цеолітом та обґрунтовано параметри адсорбційної колони.

Проведені нами розрахунки енергетичних затрат на проведення адсорбції іонів купруму в апараті з мішалкою та у нерухомому шарі модифікованого адсорбенту. За однакових умов для очищення 1 м^3 забрудненої води енергія на перемішування складає 8 кДж , а в апараті з нерухомим шаром $5,76\text{ кДж}$, що свідчить на користь останнього методу. [337]

7.5.1 Дослідження впливу висоти шару сорбента на вихідну криву

На адсорбцію у апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента впливає безліч факторів, у тому числі й кількість адсорбенту в реакторі. Збільшення висоти шару завантаження сприятиме збільшенню продуктивності апарата, але й збільшить його гідравлічний опір. Результати експериментальних досліджень процесу адсорбції іонів купруму та хрому (за їх сумісної присутності) в адсорбційній колонці з різними висотами шару сорбента корелювалися з обсягами розчину, що проходив через колонку до проскоку і кількістю поглинутого адсорбтиву. Але крім збільшення продуктивності апарату відбувалися зміни у характері ізотерм адсорбції.

Зі збільшенням висоти шару сорбента з 2 до 7 см нахил S-подібної кривої зменшився, оскільки висота шару збільшилася, що вказує на те, що вихідна крива стає крутішою, коли висота шару сорбента зменшується. Видно, що час проскоку ($t_{\text{п}}$) і час захисної дії сорбента ($t_{\text{з.д.}}$) збільшується зі збільшенням висоти шару сорбента. На рисунку 7/16 показані вихідні криві, отримані за різних висот шару сорбента (2, 5 і 7 см) з постійною концентрацією впливом $2,03\text{ г/л}$ і витратою 4 мл / хв .



* – 1 см; x – 2 см; ◆ – 5 см; ▲ – 7 см; ___ - дані розрахунків згідно моделі (1)
для 1 см

Рисунок 7.16 – Вплив висоти шару сорбента на характер вихідних кривих адсорбції Cu^{2+} в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента за витрати адсорбата 4 мл/хв

Табл. 1.

Константи процесу адсорбції Cu (II) на цеоліті ($C_0 = 2,030$ г / л, витрата = 4 мл / хв)

Висота шару сорбента (см)	$a^* \text{Cu}$, мг/г.адс	$t_{п} \text{Cu}$, хв	тз.д., хв
2	8.93E+01	20	80
5	9.91E+01	43	120
7	9.49E+01	62	145

Для математичного вираження залежності між концентрацією іонів купруму та хрому та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку нами використано модель Томаса (1), яка є найбільш простою і зручною. Рівняння вихідної кривої для шару малої висоти описується наступним виразом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - ae^{-\lambda F_0}, \quad (7.18)$$

де λ - константа моделі, 1/с;

a – коефіцієнт пропорційності;

$F_0 = \frac{D^* t}{R^2}$ - критерій Фур'є ;

D^* - коефіцієнт внутрішньої дифузії іонів важких металів у зерні адсорбенту, м²/с;

R - радіус зерна адсорбенту, м;

t - час, С.

Значення величин $\frac{C}{C_0}$ для інших довжин шару Z одержується на основі перетворень Лапласа, згідно яких деяка функція N , що відповідає концентрації, змінюється згідно залежності [2]. Залежністю (1) можемо описати вихідну криву для висоти шару адсорбенту $Z=2$ см.

$$N_n'' = \frac{1}{p} (pN^1)^n, \quad (7.19)$$

де

$$N^1 = \frac{\lambda}{p(\lambda + p)}; \quad N'' = \frac{\lambda''}{p(\lambda + p)^n};$$

p - параметр Лапласа.

Перехід до оригіналу функції виконується на основі таблиць переходу від зображення до оригіналу. Оригінал наближеного рішення має вид

$$\left(\frac{C}{C_0} \right)_n = 1 - \left[\lambda F_0 + \frac{(\lambda F_0)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda F_0)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-\lambda F_0} \quad (7.20)$$

де

n – цілі довжини шару $n=2,3 \dots$

$Z_2 = nZ_1$.

$$f(t) = 1 - ae^{-\lambda Fo} + a$$

$$\frac{x''}{x'} = 2; \quad f_2 = 1 - e^{-\lambda Fo} (1 + \lambda Fo) + a \quad (7.21)$$

$$\frac{x'''}{x'} = n; \quad f_n = 1 - e^{-\lambda Fo} \left(1 + \lambda Fo + \dots + \frac{(\lambda Fo)^{n-1}}{(n-1)!} \right) + a$$

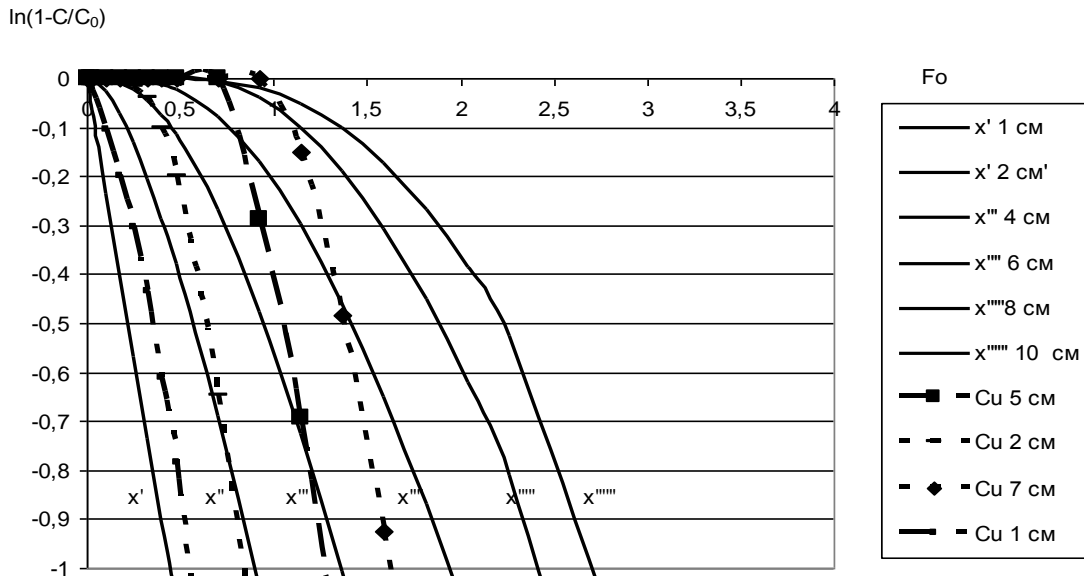


Рисунок 7.17 – Порівняння теоретичних вихідних кривих адсорбції з експериментальними результатами в логарифмічних координатах для Cu^{2+}

На рис. 3. представлено порівняння експериментальних та теоретичних даних, розрахованих за моделлю (4). Константа моделі $\lambda = 2,4036$, 1/с.

Аналізуючи експериментальні дані бачимо, що в початкові моменти часу експериментальні та теоретичні криві збігаються, проте внаслідок значної пористості зернистого шару (0,3) розчин швидко фільтрується через шар сорбента і період захисної дії сорбента майже рівний часу проскоку. Даний процес описується моделлю ідеального витіснення.

Нами розроблено математичну модель адсорбції компоненту в шарі зернистого матеріалу з урахуванням механізму адсорбції та області проходження процесу. Враховуючи, що встановлення рівноваги адсорбційної системи супроводжується процесами адсорбції та десорбції компоненту в шарі сорбента, у

динамічних умовах адсорбційний процес буде ускладнюватися гідродинамікою рухомого матеріального потоку в шарі сорбента[340].

Розподіл адсорбата у шарі сорбента розраховували за наступним рівнянням:

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

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

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

A - параметр, що враховує явище адсорбції. Для процесів, що не супроводжуються адсорбцією $A=0$; x - висота шару, m ; R - радіус частинки, m ; ν - швидкість потоку в шарі; σ - пористість сорбента, m^3/m^3 ;

Експериментальні дослідження процесу адсорбції катіонів важких металів у апараті колонного типу показали, що процес відбувається у зовнішньо дифузійній області. Критерій Біо в умовах експерименту становив $Bi=900$, коефіцієнт дифузії $D=1 \cdot 10^{-10} m^2/c$, коефіцієнт масовіддачі $\beta=3 \cdot 10^{-5} m/c$ [338. 341]. Порівняння розрахункових даних та результатів експерименту на прикладі адсорбції іонів $Cr(III)$ цеолітом приведено на рис. 7.18.

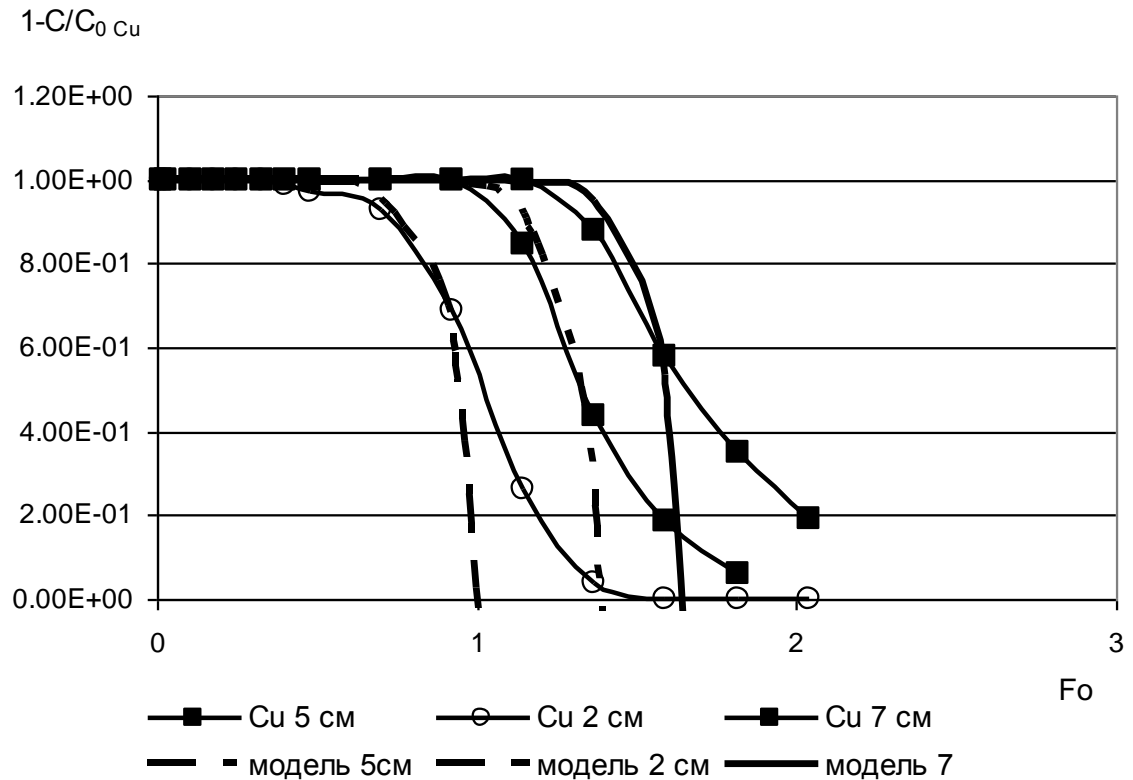


Рисунок 7.18 – Порівняння теоретичних та експериментальних даних процесу адсорбції в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента. З рис. 1 видно, що теоретична крива, побудована за рівнянням (1) для шару товщиною 5 см, корелюється з експериментальними даними.

7.6. Математичні моделі процесів розподілу компонента в робочій зоні апарата колонного типу з виключенням явища адсорбції

Під поняттям «міграція» адсорбата в нерухомому шарі дисперсного матеріалу розуміється низхідна (вертикальна) дифузія [342], 343].

Процес міграції розчинного компонента у нерухомому шарі дисперсного матеріалу поділяється на кілька стадій:

- дифузія молекул розчинника до досліджуваного об'єкта;
- сольватація молекул досліджуваного об'єкта;
- дисоціація розчиненої сполуки з області $C=C_s$ до $C=C_1$, причому $0 < C_1 < C_s$.

При розчиненні сполуки в системі виникають взаємо протилежні потоки – потік розчиненої речовини та потік розчинника. При пересіканні цих двох потоків створюється дифузійний опір, що сповільнює процес масопередачі компоненту в об'єм адсорбента [344, 345].

Під час розчинення сполук важких металів в залежності від добутку їх розчинності в більшій або меншій мірі відбувається зміна густини рідини. На рідину діють сили тяжіння, поверхневого натягу та сили міжмолекулярної взаємодії молекул води та сольватованих молекул ВМ з поверхнею пор, тобто адсорбція, а також сили тертя. Оскільки діаметр пор досить значний – $d_e=2 \cdot 10^{-3}$ м, то силами поверхневого натягу можна знехтувати. В умовах поставленої задачі дослідження міграції компонентів важких металів у ґрунтовому середовищі концентрація CuSO_4 становить 3450 кг/м^3 , а різниця густин насиченого розчину та чистої речовини $\rho_s - \rho_b = 110 \text{ кг/м}^3$, отже на потік буде мати суттєвий вплив прискорення сили земного тяжіння. Гіпотетично міграція компоненту в ґрунтовому середовищі у від'ємному напрямі осі Z , буде проходити за механізмом турбулентної дифузії. Під час дифузії в горизонтальному напрямі вздовж осей x та y буде дещо зменшуватися вклад гравітації, а якщо розглядати ділянку нескінченно малої висоти відносно осі Z , то вплив сил гравітації нівелюватиметься. Таким чином можна очікувати проходження процесу за механізмом молекулярної дифузії. При дифузії компоненту з товщі ґрунту до його поверхні на розчин буде суттєво впливати сила тяжіння, причому при $C \approx C_s$, тобто на верхній межі шару солі буде створюватися суттєвий опір при дифузії компоненту, що зменшує рушійну силу процесу [346, 347].

Дифузюю компоненту в нерухомому шарі дисперсного матеріалу можна описати таким диференціальним рівнянням з крайовими умовами:

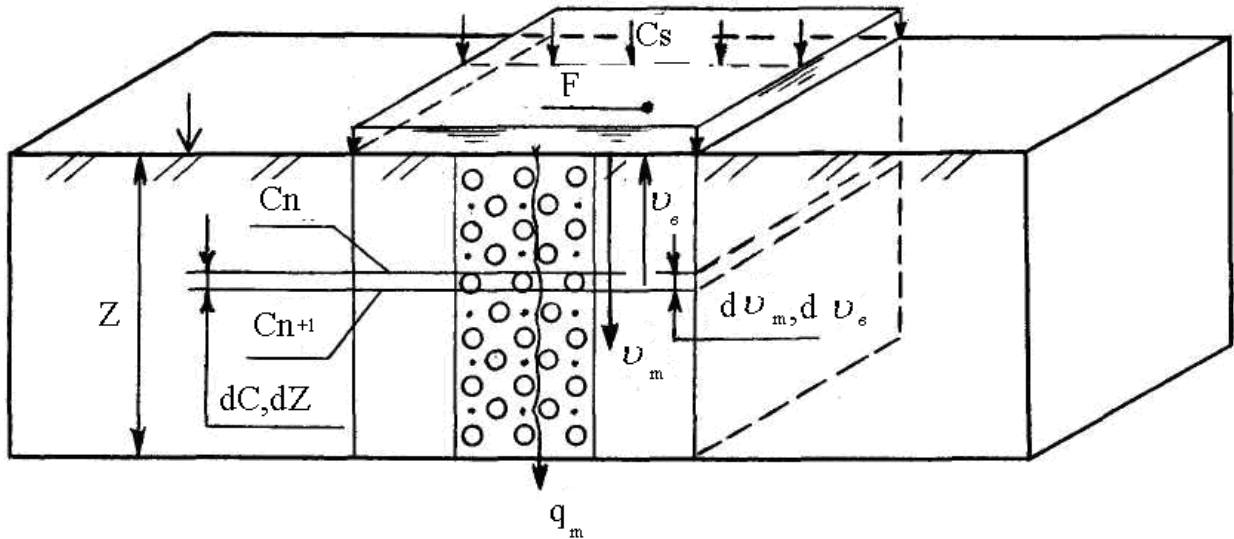
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC}{d\tau} - \frac{k\omega}{Z} C = 0 \\ C(0, \tau) = C_n \\ \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z \rightarrow 0} = 0 \\ C(Z, 0) = 0 \end{array} \right. \quad (7.22)$$

Беручи до уваги, що процес відбувається в межах від C_n до C в період часу від 0 до τ одержуємо розв'язок:

$$\ln \frac{C}{C_n} = -\frac{k\omega}{Z} \tau \quad (7.23)$$

де C – концентрація кг/м^3 ; Z – відстань від джерела забруднення в нерухомому шарі дисперсного матеріалу у відповідному напрямі координатної системи, м; k – кінетичний коефіцієнт; τ - час, с.

Для дослідження механізму проникнення мінеральних речовин у ґрунтове середовище розглядаємо таку ситуацію. За наявності на поверхні ґрунту компоненту у порівняно великій кількості, особливо за умови малої його розчинності, спостерігатиметься поступове його проходження по профілю ґрунту [330]. Але у разі попадання в навколишнє середовище добре розчинних речовин, необхідно дослідити механізм процесу для прогнозування масштабів міграції забруднень у ґрунтах. Концентрація компоненту на поверхні ґрунту буде постійною і дорівнюватиме концентрації насичення, тобто $C_n = C_s$.



Z – розрахунковий шар ґрунту; F – одиниця площі, m^2 ; v_m – швидкість руху розчину ВМ м/с; q_m – питомі витрати розчину ВМ з концентрацією C

Рисунок 7.19 – Схема міграції водного розчину важких металів у ґрунті

Процеси дифузійного поширення важких металів у навколишньому середовищі без сумніву створюють потенційну небезпеку для довкілля, а саме: забруднення ґрунтів, гідросфери важкими металами, тощо.

Для оцінки міграції важких металів важливим моментом є математична інтерпретація процесу, що дає змогу реально розрахувати швидкість проникнення важких металів у навколишнє середовище.

Опишемо процес дифузії важких металів системою рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \\ C(0,0) = C_{n0} \\ C(\infty, \tau) = 0 \\ \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=\infty} = 0 \end{cases} \quad (7.24)$$

Застосувавши для розв'язання даної системи метод розділення змінних, приймаючи $a^2 = D$, одержимо значення концентрації в момент часу τ на відстані Z від поверхні ґрунту.

$$C(Z, \tau) = \int_0^{\infty} e^{-a^2 \lambda^2 \tau} [C_1 \cos \lambda Z + C_2 \sin \lambda Z] d\lambda \quad (7.25)$$

де λ – постійна, яку необхідно знайти для даного диференційного рівняння.

Проінтегрувавши рівняння по λ в межах від 0 до ∞ та підставивши в рівняння значення сталих інтегрування C_1 та C_2 одержимо:

$$C(Z, \tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-a^2 \lambda^2 \tau} \int_{-\infty}^{\infty} [\varphi(\alpha) \cos \lambda(\alpha - Z) d\alpha] d\lambda \quad (7.26)$$

Зробивши підстановку $\frac{\alpha - Z}{\alpha \sqrt{\tau}} = \beta \frac{\alpha - Z}{\alpha \sqrt{\tau}} = \beta$ обчислювали

$$K(\beta) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{\beta^2}{4}} \quad K(\beta) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{\beta^2}{4}} \quad (7.27)$$

Підставимо (4.4) в (4.3) одержимо:

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2 \lambda^2 \tau} \cos \lambda(\alpha - Z) d\lambda = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{\tau}} e^{-\frac{(\alpha - Z)^2}{4a^2 \tau}} \quad (7.28)$$

Підставивши (4.5) в (4.2) одержимо:

$$C(Z, \tau) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi\tau}} \int_0^{\infty} f(\varphi) e^{-\frac{(Z-\varphi)^2}{4a^2\tau}} - e^{-\frac{(Z-\varphi)^2}{4a^2\tau}} d\varphi \quad (7.29)$$

де φ , α – постійні, які необхідно знайти для даного диференційного рівняння.

Провівши інтегрування рівняння (4.6), підставивши початкові умови одержимо вираз для визначення концентрації вивільненого компоненті на відстані Z від поверхні ґрунту в момент часу τ :

$$\frac{C_n - C}{C_n} = \text{erf} \left(\frac{Z}{2a\sqrt{\tau}} \right) \text{ підставивши в рівняння } a^2 = D \text{ одержимо:}$$

$$\frac{C_n - C}{C_n} = \text{erf} \left(\frac{Z}{2\sqrt{D\tau}} \right) \quad (7.30)$$

Звідки

$$C = C_{II} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{Z}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right) \quad (7.31)$$

В початковий момент часу τ_0 маса розчиненої солі важкого металу $M_0 = FdZ \cdot C_{II0}$, де F – площа поверхні частинки солі важкого металу

В момент часу τ

$$M_0 - M = M_0 - jF\tau M_0 - M = M_0 - jF\tau M_0 - M = M_0 - jF\tau M_0 - M = M_0 - jF\tau \quad (7.32)$$

Враховуючи, що густина масового потоку:

$$J_F = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot \varepsilon \cdot F \quad (7.33)$$

де ε – пористість ґрунту.

$$\frac{C_{II}}{C_{II0}} = 1 - \frac{1}{M_0} \int_0^\tau -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot dt \quad \frac{C_{II}}{C_{II0}} = 1 - \frac{1}{M_0} \int_0^\tau -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot dt \quad \frac{C_{II}}{C_{II0}} = 1 - \frac{1}{M_0} \int_0^\tau -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot dt \quad \frac{C_{II}}{C_{II0}} = 1 - \frac{1}{M_0} \int_0^\tau -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot dt \quad (7.34)$$

Розв'язок матиме вигляд:

$$C_{II} = C_{II0} - \frac{2 \cdot \varepsilon}{M_0} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau} \quad (7.35)$$

Середня концентрація іону металу у ґрунтовому розчині

$$C_{II} = C_{II0} - \frac{2}{C^*} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau} \quad C_{II} = C_{II0} - \frac{2}{C^*} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau} \quad (7.36)$$

Підставивши вираз (4.10) у (4.7) отримаємо рівняння для обчислення концентрації важких металів на глибині Z від поверхні ґрунту

$$C = \left(C_{II0} - \frac{2}{C^*} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau} \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \cdot \frac{z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \right) \quad (7.37)$$

Процес масопередачі вивільненого компонента проходить плавно, у вигляді так званого фронту дифузії, в зоні довжиною $l=Z$, яка в умовах експерименту обмежується габаритними розмірами вимірювальної комірки. В початковий момент часу в усіх зонах вимірювальної комірки концентрація цільового компоненту буде рівна нулю.

Зміна фронту дифузії в часі представляє собою криві розподілу концентрації вивільненого компонента в розчині, розміщеному в порах інертного

середовища вздовж довжини l нерухомого шару вологого зернистого матеріалу, причому $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 \dots < \tau_i$, де τ_i – час, що пройшов від занурення капсульованої частинки в середовище вивільнення.

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

Для експериментального дослідження дифузії компоненту по висоті адсорбційної колонки, виключаючи адсорбцію, використовували кристалічний кварц. Для того, щоб початкова концентрація в колонці була однаковою, на поверхню дисперсної системи в надлишку вносили кристали CuSO_4 . Для забезпечення постійної концентрації Cu^{2+} на поверхню кварцової засипки адсорбційних колонок вносили по 50 г солі. Таким чином, виходячи з розчинності CuSO_4 420.5 г/л, забезпечувалася постійна концентрація Cu^{2+} в точці відліку фронту дифузії. Для визначення концентрації Cu^{2+} відбирали проби інертного матеріалу колонок на віддалі $Z = 0, 5, 10, 15$ та 20 см. Розподіл речовини відбувається у нерухомому шарі адсорбційної колонки з пористістю $\varepsilon = 0,4$ а) від поверхні вимірювальної комірки в об'єм середовища у від'ємному напрямку осі Z ; б) вздовж горизонтальної площини комірки, тобто в напрямі осі X ; в) з дна комірки до поверхні, тобто в додатному напрямі осі Z . Пори середовища заповнені водою. Розподіл компоненту в апараті колонного типу визначали згідно методики, представленої у розділі 2. За умови поганої розчинності речовин або в області низьких концентрацій $\rho_{\text{розч}} \approx \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ можна буде стверджувати, що компонент дифундує за механізмом молекулярної дифузії і описується рівнянням [348, 349]:

$$\frac{C}{C_n} = 1 - \text{erf}\left(\frac{Z}{2D\varepsilon\sqrt{\tau}}\right) \quad (7.38)$$

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.

Але при збільшенні концентрації розчиненої речовини спостерігається відхилення теоретичних даних від розрахункових.

Аналізуючи дані експериментальних досліджень за допомогою рішення математичної моделі одержано значення коефіцієнту дифузії Cu^{2+} у дисперсному матеріалі по вертикальному профілю у від'ємному напрямку осі координат Z - $D=1,06 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ (рис а).

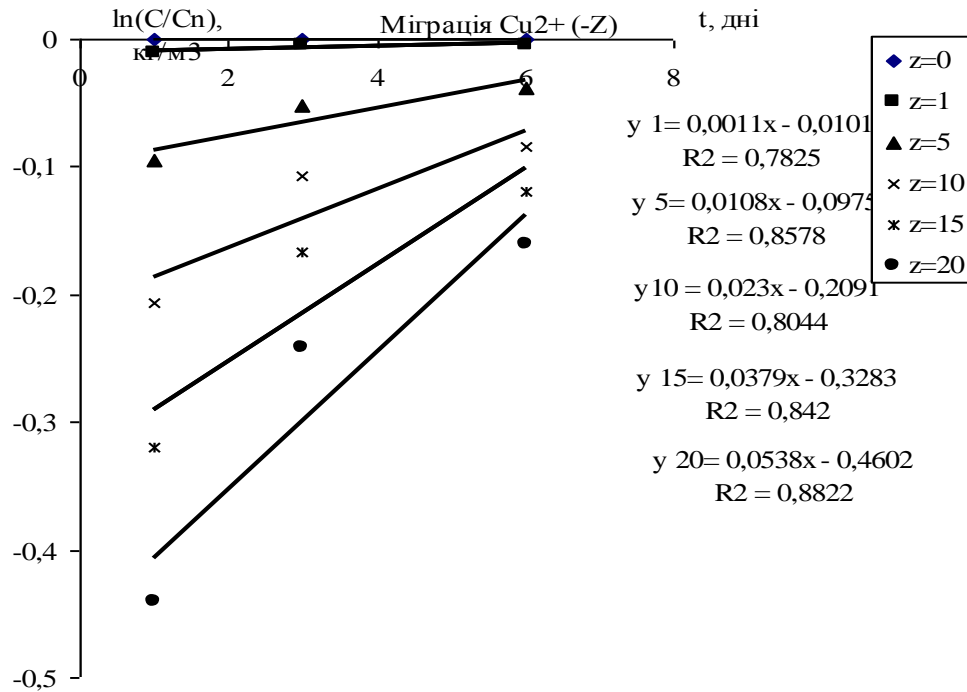


Рисунок 7.20 а)

Це свідчить про міграцію компоненту в дисперсному матеріалі за механізмом турбулентного масопереносу. Швидкість руху фронту дифузії в даному експерименту становила $2,72 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$. Cu^{2+} . Розподіл концентрації Cu^{2+} по висоті колонки вздовж горизонтальної площини комірки в напрямі осі Y (рис б). при $t=\text{const}$ проходить також за механізмом турбулентної дифузії, що свідчить про значення коефіцієнту дифузії - $D=2,27 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

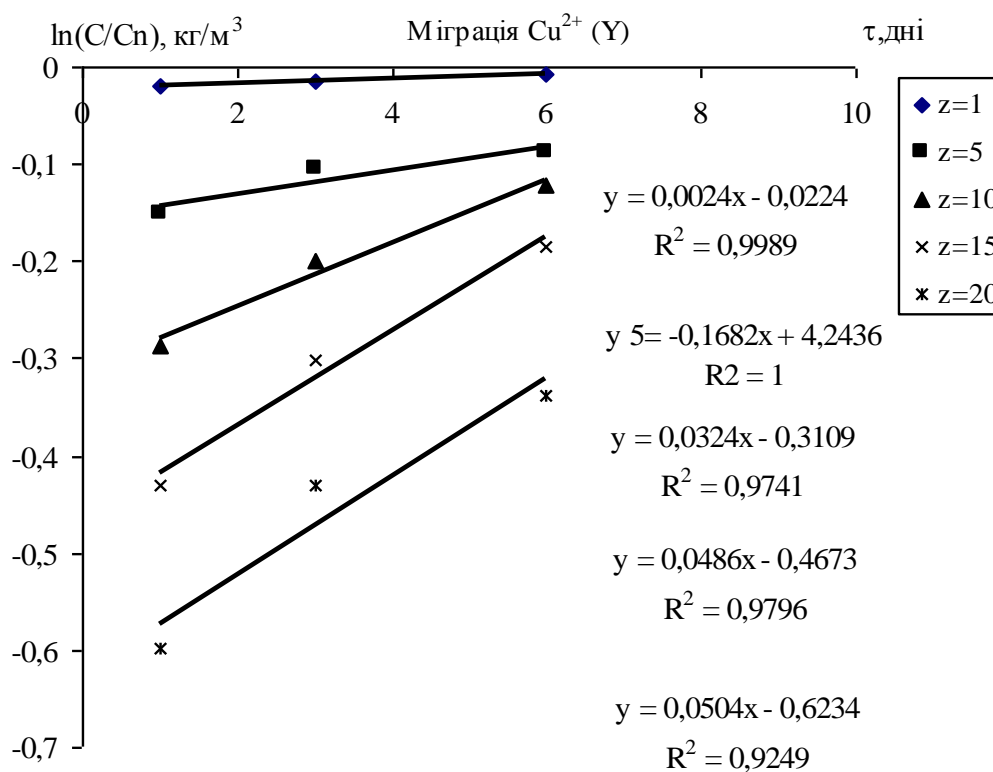
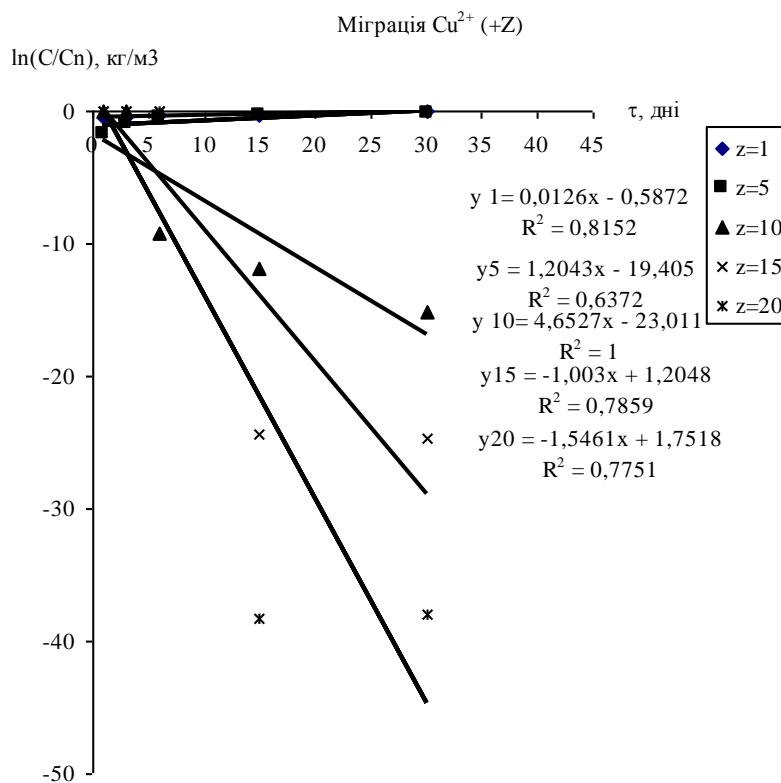


Рисунок 7.20 б)

Швидкість руху фронту дифузії в даному експерименті становила $6 \cdot 10^{-6}$ м/с. Це пояснюється тим, що розчин, який дифундує в порах дисперсного матеріалу є суттєво важчий за воду ($\rho=1150\text{г/дм}^3$), а $\Delta Z=5\text{см}$ і на швидкість переміщення фронту дифузії має вплив сила гравітації. При переміщенні фронту дифузії вгору $\Delta Z \rightarrow 0$ процес дифузії буде проходити за механізмом молекулярної дифузії, а коефіцієнт дифузії D буде порядку 10^{-9} м²/с [350, 351].



в)

Рисунок 7.20 – Експериментальне визначення коефіцієнту дифузії Cu^{2+} відносно початку відліку фронту дифузії: а) у від'ємному напрямку осі координат Z б) вздовж горизонтальної площини комірки в напрямі осі Y –в) у додатному напрямку осі координат Z [352].

Таблиця 7.1 – Визначення кінетичного 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

Порівнюючи експериментальні та теоретичні дані та враховуючи значення достовірності апроксимації $R^2 \approx 1$ можна свідчити про задовільну збіжність результатів. 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 компонента, розраховане за рівнянням (7.38) по різні напрямки осі Z, тобто у вертикальному напрямі відрізняється на п'ять порядків, а при порівнянні коефіцієнтів дифузії компонента у від'ємному напрямі осі Z (вниз) та у напрямі осі Y на порядок.

7.8. Моделювання динаміки іонообмінної взаємодії в системі клиноптилоліт – амоній іон в апараті колонного типу

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

Кількісне співвідношення реакційної системи опишемо рівняннями: матеріальний баланс амоній іону:

$$V_{p(NH_4^+)} \cdot C_{0(NH_4^+)} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \varepsilon \rho_z \bar{C}_{NH_4^+} + V_{p(NH_4^+)} \cdot C_{(NH_4^+)} \quad (7.39)$$

матеріальний баланс обмінних катіонів:

$$V_{p(Kat^+)} \cdot C_{0(K^+)} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \varepsilon \rho_z \bar{C}_{Kat^+} + V_{p(Kat^+)} \cdot C_{(Kat^+)} \quad (7.40)$$

Де C_0 - початкова концентрація відповідного катіону; \bar{C} - середня концентрація відповідного катіону в зерні; V - об'єм рідкої фази; ε – пористість клиноптилоліту; ρ - густина сорбенту; r – біжучий радіус зерна адсорбенту; τ – час;

Дифузія обмінних катіонів з розчину до поверхні іоніту проходить за механізмом масовіддачі. Масовий потік $j_{NH_4^+} = -D \frac{dC_{NH_4^+}}{dn}$, тобто:

$$\frac{dM_{NH_4^+}}{d\tau} = -\beta F (C_{NH_4^+} - C_{NH_4^+}^0), \quad (7.41)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі від розчину до поверхні адсорбента, м/с; F – площа, m^2

Механізм надходження компоненту з розчину до місця проходження реакції опишемо рівнянням:

$$\frac{dM_{NH_4^+}}{d\tau} = -\frac{D}{r} F (\bar{C}_{NH_4^+} - C_{NH_4^+}), \quad (7.42)$$

Де $F = 2\pi d_{пор} r \varepsilon$; D - коефіцієнт дифузії всередині адсорбенту, m^2/c ; $d_{пор}$ діаметр пор, м; r – біжучий радіус зерна адсорбенту, м; t – час, с;

Середня концентрація в зерні цеоліту:

$$\bar{C}_{NH_4^+} = \frac{4}{3} \frac{C_{NH_4^+} - C_{NH_4^+}^0}{2} \frac{V}{\pi r^3 \varepsilon n}, \quad (7.43)$$

де $\frac{3}{4} \pi r^3 \varepsilon$ - об'єм пор цеоліту; n – кількість зерен сорбенту в одиниці об'єму; $\frac{4}{3} \frac{V}{\pi r^3 \varepsilon} = k$.

Підставивши (5) в (4) одержимо:

$$\frac{dM_{NH_4^+}}{d\tau} = -\frac{D}{r} F \left(k \frac{C_{NH_4^+} - C_{NH_4^+}^0}{2} - C_{NH_4^+} \right) = -D \cdot 4\pi d_{пор} \varepsilon \left(k (C_{NH_4^+} - C_{NH_4^+}^0) - 2C_{NH_4^+} \right) = -D \cdot 4\pi d_{пор} \varepsilon \left(C_{NH_4^+} (k - 2) - k C_{NH_4^+}^0 \right) \quad (7.44)$$

Оскільки об'єм рідкої фази значно перевищує об'єм пор цеоліту ($2,12 \cdot 10^6$) замінимо $(k-2)$ на k , тоді (6.10) прийме вигляд:

$$\frac{dM_{NH_4^+}}{d\tau} = -4D\pi d_{\text{пор}} \varepsilon k (C_{NH_4^+} - C_{NH_4^+}^0) \quad (7.45)$$

Одержане рівняння дає змогу оцінити зміну концентрації амонію в часі у об'ємі реакційної суміші. Таким чином буде враховано загальну кількість поглиненої речовини за рахунок адсорбції та іонного обміну.

Опишемо третій етап поглинання амонію за механізмом іонного обміну:



Оцінку власне механізму іонного обміну зробимо за кількістю обмінних катіонів Kat^+ , що надходять у розчин з об'єму цеоліту.

Оскільки реакція II порядку, то швидкість іонного обміну опишемо наступним рівнянням:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k C_{NH_4^+} C_{Kat^+} \quad (7.47)$$

Через проміжок часу τ в реакцію вступило x молей NH_4^+ та вивільнилося x молей Kat^+ .

$$C_{NH_4^+} = \frac{m_{NH_4^+}^0 - x}{V}; \quad C_{K^+} = \frac{m_{z-Kat^+}^0 - x}{V}$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau}; \quad \rightarrow \quad \frac{dx}{d\tau} = k (m_{NH_4^+}^0 - x) \cdot (m_{z-Kat^+}^0 - x)$$

$$kd\tau = \frac{dx}{(m_{z-Kat^+}^0 - x)(m_{NH_4^+}^0 - x)} \quad (7.48)$$

Інтегруючи дане рівняння одержимо:

$$k = \frac{1}{\tau (m_{NH_4^+}^0 - x) \cdot (m_{z-Kat^+}^0 - x)} \ln \frac{m_{z-Kat^+}^0 (m_{NH_4^+}^0 - x)}{m_{NH_4^+}^0 (m_{z-Kat^+}^0 - x)} \quad (7.49)$$

Перепишемо рівняння у вигляді:

$$\ln \frac{m_{z-Kat^+}^0 (m_{NH_4^+}^0 - x)}{m_{NH_4^+}^0 (m_{z-Kat^+}^0 - x)} (m_{NH_4^+}^0 - x) \cdot (m_{z-Kat^+}^0 - x) = k\tau \quad (7.50)$$

В даному рівнянні $x \equiv m_{Kat^+} \equiv a_{NH_4^+ \text{ обм}}^* \cdot m_{ads}$

де $a_{NH_4^+ \text{ обм}}^* \cdot m_{ads}$ - кількість амонію, що вступила у реакцію в результаті іонного обміну, мг-екв/г.адс;

m_{ads} - маса адсорбента

Позначимо

$$\ln \frac{m_{z-Kat^+}^0 (m_{NH_4^+}^0 - x)}{m_{NH_4^+}^0 (m_{z-Kat^+}^0 - x)} (m_{NH_4^+}^0 - x) \cdot (m_{z-Kat^+}^0 - x) = A_{\text{обм}},$$

одержимо:

$$A_{\text{обм}} = k\tau \quad (7.51)$$

Проте реальні процес адсорбції іонів амонію в динамічних умовах включає в себе не тільки іонний обмін, але може проходити у зовнішньо дифузійній та внутрішньо дифузійній областях. Якщо x виразити через масу поглинутого іону амонію у момент часу τ , то розрахункова залежність не буде проходити через 0 через те, що частина амонію може поглинутися за рахунок фізичної адсорбції. Тому вводимо у рівняння (7.51) поправочний коефіцієнт b_0 .

$$A_{\text{обм}} = k\tau + b_0 \quad (7.52)$$

b_0 – коефіцієнт, що враховує масу адсорбата, поглинутого за механізмом фізичної адсорбції. А для лінії, що побудована для внутрішньо дифузійної адсорбції, це значення буде відповідати кількості адсорбата та обмінних катіонів, що приймали участь у першій стадії процесу.

Побудувавши (7.52) у вигляді графіка $A_{\text{обм}} = f(\tau)$, одержимо:

На рис. 7.20 представлено графічну інтерпретацію експериментальних даних адсорбції рівнянню 7.50.

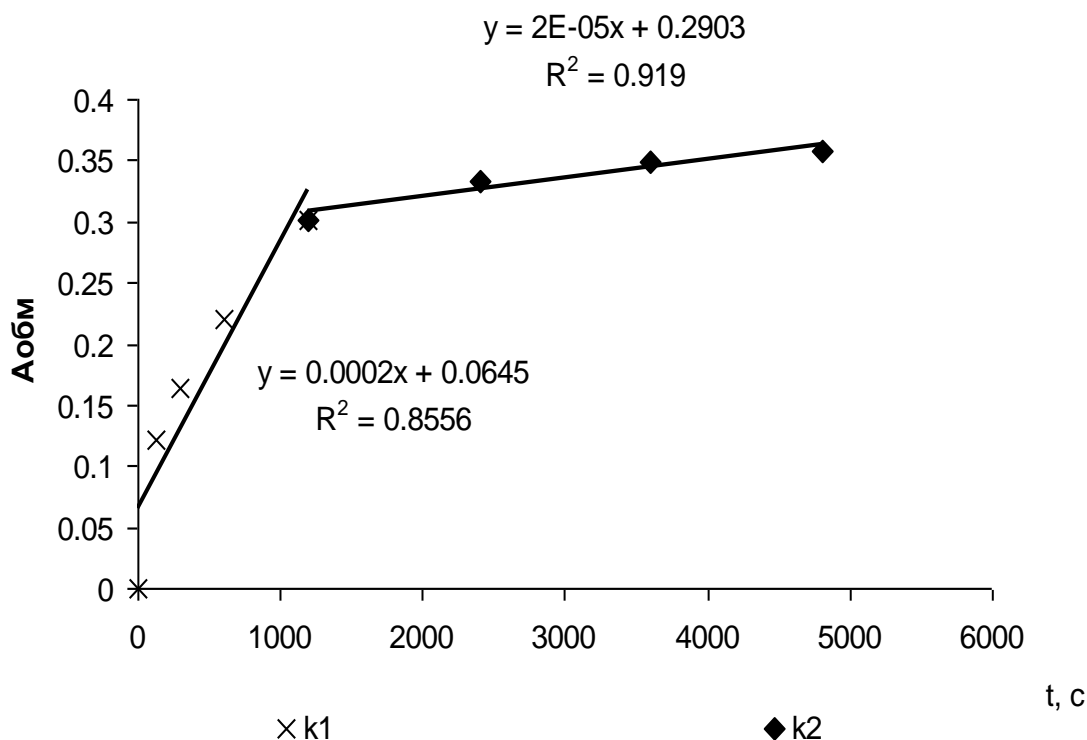


Рисунок 7.21 – Розрахунок константи швидкості реакції іонообмінної адсорбції іонів амонію природнім цеолітом в апараті з мішалкою для $n=500\text{об/хв}$

Оскільки на рис. 7.20 було виділено області зовнішньої та внутрішньої дифузії, ми окремо обчислювали константи швидкості для цих двох областей. Кутовий коефіцієнт одержаних кривих відповідав константі швидкості реакцій. Проте жодна з ліній не проходила через 0 через те, що ми не віднімали кількості компоненту, який на даний час вже адсорбувався з розчину. Таким чином, на першій стадії зовнішньої дифузійної адсорбції константа швидкості складала $k_1=2 \cdot 10^{-4} [\text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$. На другій стадії внутрішньодифузійної адсорбції константа швидкості складала $k_2=2 \cdot 10^{-5} [\text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$.

В даному рівнянні $x \equiv C_{\text{Kat}^+}$, тобто концентрації вивільнених катіонів у розчині. Оскільки швидкість хімічної реакції значно перевищує швидкість дифузії $k \gg D$, то зміна концентрації вивільненого обмінного катіону буде проходити в дифузійній області. Цей процес можна описати рівнянням:

$$\frac{dM_{Kat^+}}{d\tau} = -\frac{D}{r} F(Cz -_{K^+} - C^{nop}_{Kat^+}) = -\beta F(C^{nop}_{K^+} - C_{Kat^+}) \quad (7.53)$$

Отже, кінетика процесу в апараті колонного типу з висотою шару Z буде описуватися системою рівнянь з граничними умовами:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{NH_4^+}}{\partial \tau} = -D\varepsilon \frac{\partial^2 C_{NH_4^+}}{\partial Z^2} - kC_{NH_4^+} C_{Kat^+} \\ \frac{\partial C_{Kat^+}}{\partial \tau} = D\varepsilon \frac{\partial^2 C_{Kat^+}}{\partial Z^2} + kC_{NH_4^+} C_{Kat^+} \\ C(0,0) = C_0 \\ C(\infty, \tau) = 0 \\ \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=\infty} = 0 \\ \frac{dM_{NH_4^+}}{d\tau} = -D \cdot 4\pi d_{nop} \varepsilon (C_{NH_4^+} (k-2) - kC^0_{NH_4^+}) \\ \frac{dM_{Kat^+}}{d\tau} = -\frac{D}{r} F(Cz -_{Kat^+} - C^{nop}_{Kat^+}) = -\beta F(C^{nop}_{Kat^+} - C_{Kat^+}) \end{array} \right. \quad (7.54)$$

Висновки до розділу

1. Досліджено динаміку адсорбції у шарі адсорбенту різної висоти та одержано вихідні криві для одно та двокомпонентних розчинів.
2. На основі наближеної моделі Томаса описано динаміку адсорбції для різних висот шару сорбента з можливістю їх перенесення на кратні висоти інших шарів. Запропоновано метод переходу від значень короткого шару до шарів адсорбенту різної висоти.
3. Запропоновано спосіб хроматографічного розділення двокомпонентної системи.
4. Розроблено математичну модель розподілу компоненту в нерушомому шарі сорбента у відповідності до напрямку фронту дифузії.
5. Розроблено математичну модель іонного обміну в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента.

Матеріали даного розділу опубліковано у [331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352].

РОЗДІЛ 8

ПРИКЛАДНЕ ЗНАЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ АДСОРБЦІЇ

8.1. Технологічна схема очищення стічних вод підприємств хімічної і харчової промисловості від білків

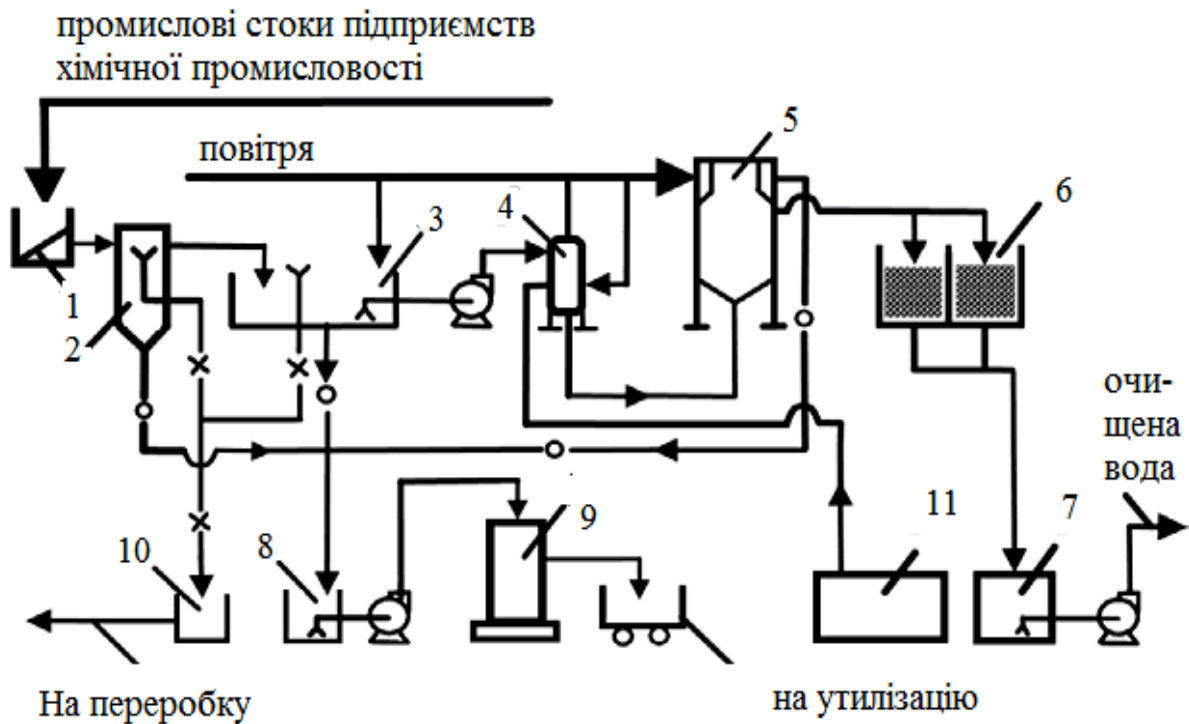
Для вирішення актуальних екологічних проблем, що виникають внаслідок скиду стоків підприємств хімічної промисловості, необхідний пошук методів їх утилізації та варіантів удосконалення існуючих схем з метою зменшення техногенного навантаження на навколишнє природне середовище[353, 354].

Механічне очищення стічних вод, як правило, дозволяє вилучати грубо дисперсні частинки і не забезпечує належного складу стічних вод до повного біологічного очищення, особливо, коли необхідно очистити стоки неоднорідного дисперсного складу з високим вмістом колоїдів та органічних речовин [355]. У цих випадках застосовують переважно складні технологічні схеми, дорогі реагенти та флокулянти, енергомісткі та громіздкі споруди, що суттєво впливає на вартість кінцевої продукції.

Застосування допоміжних методів електрокоагуляції та електрофлотації є ефективними способами очищення висококонцентрованих стоків промислових виробництв, що застосовують поряд із загальноприйнятими методами механічного, біологічного й фізико-хімічного очищення. Переваги електродних методів полягають у властивості електричного струму електролітично розкласти воду та розчиняти поліюанти. Електродні процеси створюють умови для одночасних дозовано направлених процесів флотації й коагуляції.

Електрофлотокоагуляція має ряд переваг, порівняно зі звичайними реагентними методами – компактність установок; простота обслуговування; можливість повної автоматизації; відсутність додаткових забруднень.

Переваги флотації: безперервність і велика швидкість процесу, високий ступінь очищення (95–98 %), можливість рекуперації вилучених речовин, простота конструкції флотаційних установок, незначні капіталовкладення.



1 – решітка; 2 – відстійник; 3 – усереднювач; 4 – адсорбер; 5 – електрофлокоагулятор; 6 – адсорбери колонного типу; 7 – резервуар чистої води; 8 – бак осаду; 9 – фільтр-прес; 10 – бак для збирання жиру; 11 – реагентне господарство. СВ (–), осад (–o–) і жири (–x–)

Рисунок 8.1 – Технологічна схема очищення СВ підприємств харчової промисловості: Опис технологічної схеми

Стічні води цехів підприємства, перед скидом у каналізацію, подають на очищення від грубодисперсних домішок у локальні пастки типу механічних ґраток (1), встановлених на випусках з очисних споруд. Завислі домішки, у тому числі жири, дрібнодисперсні органічні й мінеральні речовини вилучають у відстійниках (2), які надходять у ємкість для вловлювання жиру. Після цього стічні води поступають в усереднювач (3), звідки насосом перекачуються в ЕФК (електрофлокоагулятор) колонного типу (5). В ЕФК відбувається багатоступеневе очищення стічних вод, в тому числі фільтрування крізь вмонтовані фільтри з волоконним завантаженням. Регенерація фільтрів у ЕФК здійснюється реверсним потоком очищеної води з резервуара чистої води (7).

Перед ЕФК стоки насичуються повітрям і змішуються з коагулянтном (флокулянтком)(4). На цій стадії білки, колоїди, емульговані жири та інші забруднення укрупнюються та збиваються в агрегати, які можуть осаджуватися або спливати на поверхню за рахунок різниці густин матеріалу. Стічну воду перед електрофлотокоагуляцією можна можна піддавати обробці акустичними коливаннями з частотою 20 кГц з метою зменшення мікробного числа та сприяння флотації за рахунок утворення бульбашок газу під час ультразвукової кавітації. Підготовка коагулянтів та флокулянтів, що застосовуються у технологічному процесі здійснюється на обладнанні реагентного господарства (11).

Після електрофлотокоагуляції очищена вода поступає на фільтри з цеолітовим завантаженням. У фільтрах передбачена можливість встановлення елементів для біологічного очищення стічних вод, що дозволяє додатково знизити БСК СВ після основного очищення. Спливаючі у відстійниках (2) і усереднювачах (3) жири направляють в бак (10), звідки вивозяться на утилізацію з одержанням технічних продуктів.

Флотоконцентрат після електрофлотокоагулятора (5) і осад після відстійників (2) піддають обезводненню на автоматичному фільтр-пресі (9).

Зневоднений осад із вологістю 45 % складують на спеціально об для складування, а потім із іншими твердими відходами підприємства – на утилізацію. Подальша очистка від молочної кислоти, дрібнозважених часток, емульгованого жиру, білків та іншого буде виконуватися методом обробки стічних вод сорбентом з коагулюючими властивостями та нейтралізацією вапняним молоком. Лактат кальцію, який утворюється в процесі обробки СаО розчинний (50г/л), тому радикали молочної кислоти поглинаються на фільтрі з активованим вугіллям.

Очищену на 90...95% від забруднень воду направляють на фільтри 6, завантажені сорбуючими фільтральними матеріалами. Після доочищення стоки скидають у міську каналізаційну мережу.

Осад після відстійника та з інших дільниць, зневоднюють, ущільнюють складають на мулових мацданчиках.

Через 24 міс. ферментації осад можна застосовувати як органічне добриво.

8.2 Вилучення білків зі стічних вод підприємств харчової промисловості шляхом застосування НВЧ випромінювання

Проблема вилучення органічних забруднень з технологічних потоків дуже часто ускладнюється низькою ефективністю вилучення колоїдних частинок та високомолекулярних сполук. У разі наявності у стічних водах білкових сполук виникає небезпека нецільової втрати матеріалів та створюється небезпека мікробіологічного зараження, що буде ускладнювати процес очищення стічних вод. Відомо, що стічні води підприємств харчової промисловості забруднені мінеральними та речовинами органічними [356]. Біотехнологічні виробництва займають одне з перших місць серед галузей промисловості, що скидають значну кількість стічних вод[354]. Це в основному дріжджові клітини, білки, вуглеводи, залишки масел, хлориди, фосфати, калій, азот, БПК загального стоку становить 1500-5000 мг/л.

Нашою метою було встановлення кінетичних закономірностей вилучення білків з модельного середовища під дією випромінювання надвисокочастотного діапазону та встановити закономірності зміни теплофізичних характеристик досліджуваних об'єктів в залежності від тривалості дії на них мікрохвильового випромінювання та потужності НВЧ-генератора.

У літературних джерелах міститься багато даних про способи вилучення білків з водних дисперсій, зокрема термічні [360], сорбційні методи із застосуванням природних та синтетичних сорбентів[8, 97]. Встановлено, що сорбційна ємність цеоліту щодо альбуміну становить 14 мг/г.адс. Вказується, що наявність білка в стічних водах значно сповільнює процес адсорбційного вилучення фосфатів та амонію зі стічних вод і призводить до зменшення сорбційної ємності адсорбентів, оскільки молекули білка сорбуються на поверхні пор [357,317]. У попередніх публікаціях вказується, що процес адсорбції білків

проходить у зовнішньо дифузійній області. Досягнення вищих показників якості очищення стічних вод потребує розробки новітніх технологій, зокрема застосування техніки НВЧ[362]. Використання НВЧ-випромінювання в різних галузях за останні десятиліття поширилося завдяки можливостям ефективного миттєвого нагріву, висушування, стерилізації, швидкого розігріву замороженої сировини і т.д.

Надвисокочастотні електромагнітні хвилі, проникаючи в об'єм матеріалу, що обробляється, діють швидко та рівномірно. Діелектрики та зневоднені об'єкти при цьому не підігріваються, а ті, що містять воду, можна за невеликий проміжок часу нагріти і висушити. Після обробки НВЧ випромінюванням структура матеріалу переважно не змінюється. Ефективність перетворення енергії електромагнітного поля на тепло зростає прямо пропорційно до частоти коливань і квадрату напруженості електромагнітного поля. Важлива перевага НВЧ нагріву – відсутність теплової інерційності, тобто можливість практично миттєвого включення і виключення теплового впливу на сировину, яка обробляється. Це дозволяє підтримувати високу точність регулювання процесу нагріву. ККД перетворення енергії НВЧ на тепло наближається до 100%. [357, 361]. Процес нагрівання модельних дисперсій в лабораторній установці відбувався у нестационарному режимі. Температура досліджуваного об'єкта змінювалася в часі. Для експериментальних досліджень використовували скляний контейнер, виготовлений з кварцового скла, що і є неполярним діелектриком. У контейнері здійснювали нагрівання досліджуваної дисперсії шляхом пропускання електромагнітного випромінювання. Поверхня контейнера контактувала у конвективному і радіаційному теплообміні з навколишнім середовищем, що має більш низьку температуру. Принцип нагрівання під дією змінного електромагнітного поля на досліджуваний об'єкт спричинює поляризацію і пов'язані електричні заряди спрямовано здійснюють переміщення. Поляризація середовища збільшується зі збільшенням частоти та напруженості електромагнітного поля. У водних дисперсіях НВЧ випромінювання призводить до впорядкованого руху диполів води, що спричинює виділення тепла, яке

рівномірно розподіляється в досліджуваному зразку [358]. Теплофізичні та оптичні характеристики досліджуваних матеріалів залежать від температури.

Експериментальні дослідження. Проведено серію дослідів, у яких досліджували процес денатурації дисперсій білка, що моделюють стічні води підприємств харчової промисловості. Дослідження кінетики вилучення білків з модельного середовища під дією випромінювання надвисокочастотного діапазону здійснювали шляхом оброблення водних дисперсій альбуміну та казеїну в полі дії НВЧ випромінювання з частотою 2450 Гц за потужності 800 Вт. Початкова концентрація альбуміну в дисперсії становила $C_{\text{альб}} = 230 \text{ мг/дм}^3$.

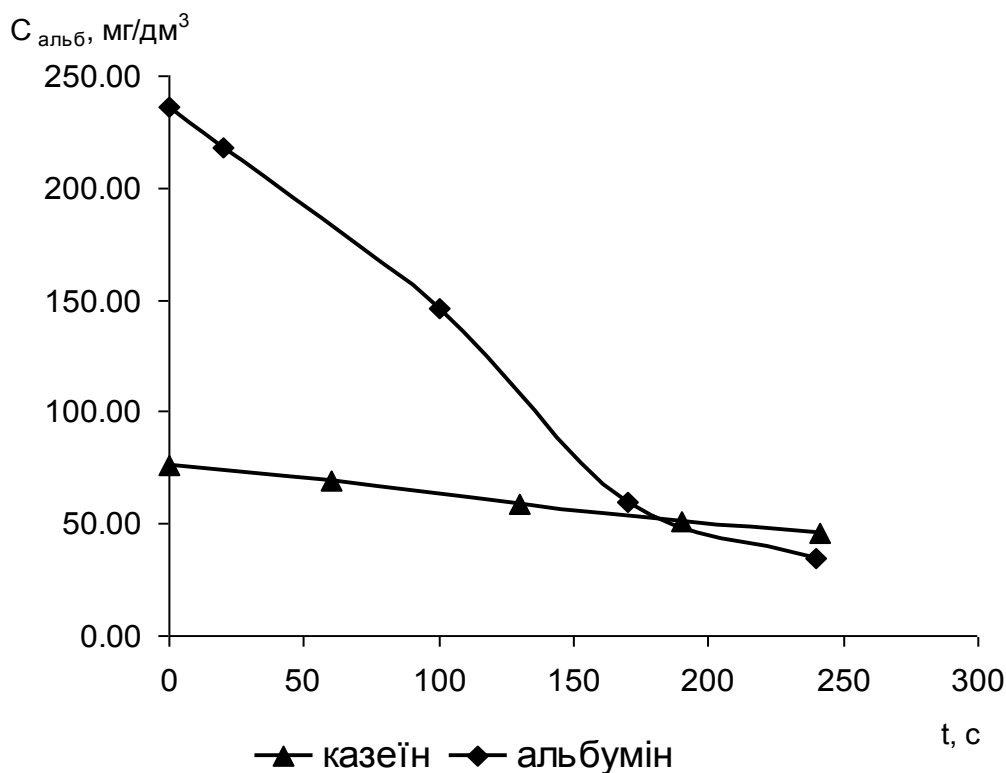


Рисунок 8.2 – Кінетика вилучення білків з модельного середовища

Початкова концентрація казеїну (у вигляді натрію казеїнату) у дисперсії становила $C_{\text{альб}} = 230 \text{ мг/дм}^3$. Для стабілізації дисперсій білка рН доводили до 9 шляхом внесення 20% NaOH. 1 дм³ водної дисперсії білка вносили у скляний контейнер висотою 15см і діаметром 10см та поміщали у експериментальну установку. Включали нагрів на 800Вт. Проби відбирали кожні 50с. Після проведення нагріву проби досліджуваних дисперсій охолоджували до

температури 20°C, відстоювали та аналізували на вміст білка фотометричним методом (біуретовим) [359]. Результати експерименту представлено на рис. 8.2.

Як видно з результатів дослідження під дією НВЧ поля відбувається зменшення концентрації білків у модельному середовищі за рахунок утворення осаду денатурованого білка. Експериментальні дослідження показали, що ступінь вилучення альбуміну без застосування інших методів розділення становила 80%, а казеїну 35%. В процесі денатурації спостерігається зміна оптичної густини дослідних зразків. Результати дослідження приведені на рис. 8.3.

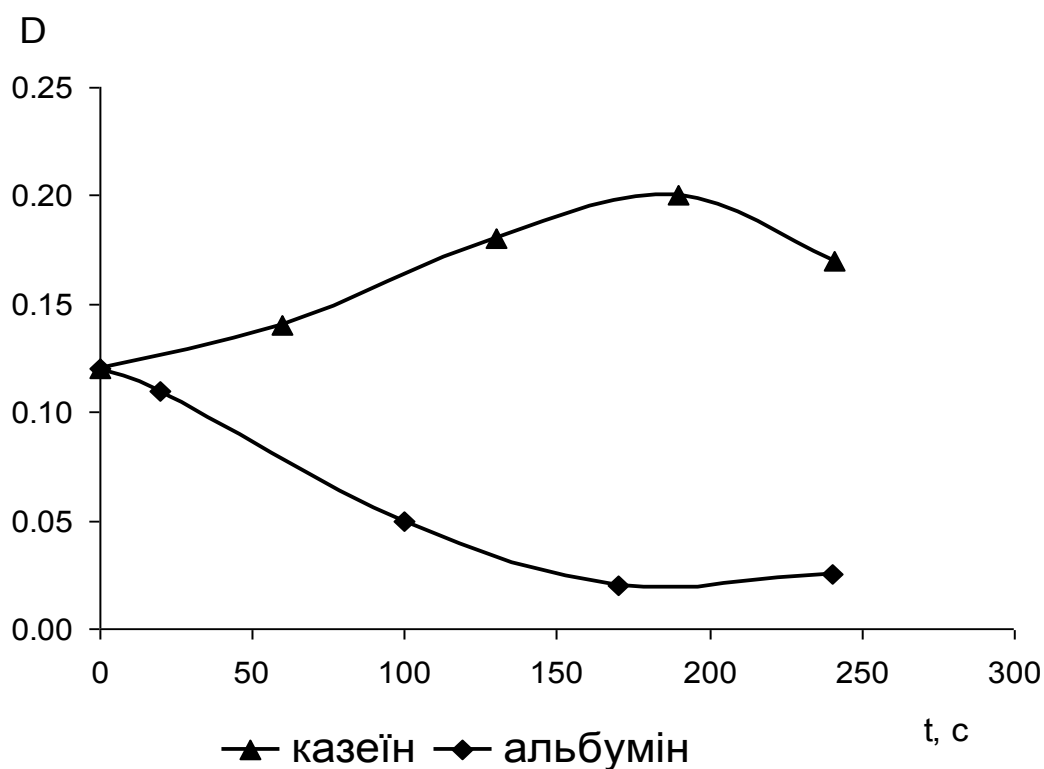


Рисунок 8.3 – Зміна оптичної густини водних дисперсій білка

Зв'язок між напруженістю електромагнітного поля, що генерується в резонаторній НВЧ-камері, та потужністю генератора електромагнітних хвиль надвисокочастотного діапазону описується загально відомими рівняннями електродинаміки [360, 361].

В результаті впливу НВЧ променів конфігурація білків, руйнується. Денатурований у такий спосіб білок втрачає свою біологічну активність. На

процес денатурації має вплив температура середовища, яка буде збільшуватися в залежності від потужності електромагнітного випромінювання, що діє на досліджуваний об'єкт[362].

Розрахункову формулу для визначення середнього значення питомої потужності внутрішніх джерел теплоти під час нагріву у надвисокочастотному полі представлено у [360]:

$$\omega = \frac{P}{lS} \frac{1}{R} \int_0^R e^{-\frac{r}{l}} dr \quad (8.1)$$

де ω - потужність внутрішніх джерел теплоти, Вт/м³;

S – площа поверхні об'єкта, що піддається нагріву, м²;

V – об'єкта об'єм продукту, м³;

$R=V/S$ – відношення об'єму до площі поверхні досліджуваного об'єкта, м;

l – глибина проникнення НВЧ – випромінювання у досліджуваний об'єкт, м;

Проінтегрувавши (8.1) одержимо:

$$\omega = \frac{P}{V} \frac{l}{R} \left(1 - e^{-\frac{R}{l}} \right) \quad (8.2)$$

де P - потужність нагрівання тіла довільної форми в момент часу τ , Вт:

$$P = cm \frac{(T_2 - T_1)}{\tau}, \quad (8.3)$$

де 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);

τ – час, с.

Рівняння (8.2) матиме наступний вигляд:

$$\omega = \frac{cm(T_2 - T_1)}{\tau V} \frac{l}{R} \left(1 - e^{-\frac{R}{l}} \right) \quad (8.4)$$

Температура нагрівання тіла довільної форми в момент часу τ після впливу НВЧ поля буде рівна:

$$T_2 = \frac{\omega V \tau R}{cm l \left(1 - e^{-\frac{R}{l}}\right)} + T_1, \text{ або}$$

час нагрівання до заданої температури:

$$T_2 = \frac{P_2 \tau R}{cm l \left(1 - e^{-\frac{R}{l}}\right)} + T_1, \quad (8.5)$$

де $P_2 = \omega \cdot V$ – потужність НВЧ-генератора, Вт;

час нагрівання системи до заданої температури:

$$\tau = (T_2 - T_1) \frac{cm l \left(1 - e^{-\frac{R}{l}}\right)}{P_2 R}, \quad (8.6)$$

Для перевірки теоретичних даних ми дослідили зміну температури досліджуваного об'єкта. Порівняння теоретичних та експериментальних даних (рис. 3) свідчить про те, що за допомогою рівняння (8.6) можна визначати теплофізичні параметри процесу до 100°C (або для діелектриків з низьким вмістом вологи) з достатньою точністю.

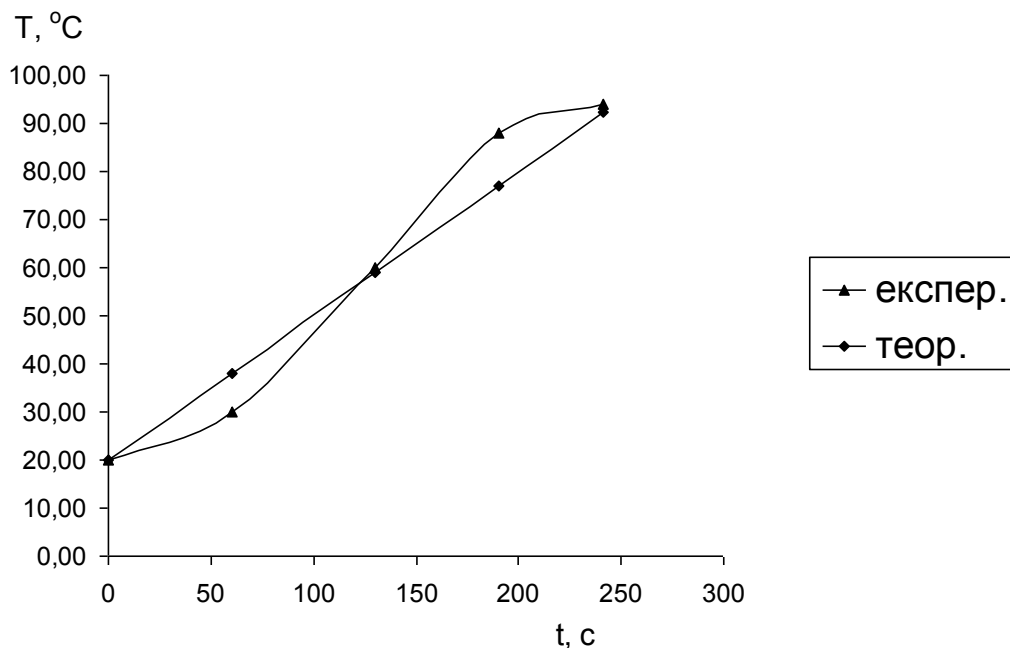


Рисунок 8.4 – Зміна температури водних дисперсій білка під впливом НВЧ випромінювання

При адсорбції фосфатів на модифікованому сорбенті поглинається 3,5 мг-екв./г адс. сполук фосфору в перерахунку на P₂O₅, на природному 0,2 мг-екв./г адс. P₂O₅, за початкової концентрації фосфатів у розчині 0,5 г/л, що свідчить про ефективність модифікованого сорбенту[3].

Основні вимоги, що поставлені до схем очищення стічних вод із застосуванням фізико-хімічних методів очищення – ефективність очищення і економічність проектів каналізаційних очисних споруд, відповідність сучасним вимогам охорони навколишнього середовища.

$$\tau = (T_2 - T_1) - \quad \quad \quad c$$

1-1 - вихідна вода на очищення; 1-2 - вода після очищення на скидання, або повторне використання; 1-3 - вода; 2-1 - мулова вода; 3-1 - ущільнений осад; 4-1 - неущільнений осад; 5-1 - NH₄OH; 6-1 - NaOH; 7-1 - аміачна вода; 8-1 - аміачно-повітряна суміш; 9-1 – Cl₂; 10-1 - осад; 11-1 - повітря;

1, 14 - Грати; 2 - Пісковловлювач; 3 – Флотатор; 4 - Фільтр з піщаним і керамзитовим завантаженням; 5 - Резервуар фільтрованої води; 6 - Повітродувка; 7 - Адсорбер з цеолітовим завантаженням; 8, 20 - Змішувач; 9 - Витратні баки реагентів; 10 Резервуар з рідким хлором; 11 - Контактний резервуар; 12- Резервуар для збору промивної води фільтрів; 13-Осадоущільнювач; 15-Центрифуга; 16-Транспортер; 17-Бункер осаду; 18-Резервуар для NH₄OH; 19-Бак їдкого натру; 21-Відстійник; 22-Градирня; 23-Абсорбер; 24-Бункер з аміачною водою; 25-Резервуар з водою; Н1-6-Насос;

Рисунок 8.5 – Технологічна схема адсорбційного вилучення фосфатів модифікованим сорбентом

Було розроблено комплекси очисних споруд продуктивністю 10 тис. м³ в добу із застосуванням фізико-хімічних методів глибокого очищення побутових і близьких за складом забруднень промислових стічних вод, включаючи очищення від фосфорних сполук, при наступних вихідних даних і вимогах:

- концентрація забруднень, що поступають на очищення стічних вод за БСКповн – до 500мг/л, за ХСК - 700мг/л, за завислими речовинами - 500 мг/л, за загальним фосфором - 20мг/л, за загальним азотом -50мг/л;

- концентрація забруднень очищених стоків не повинна перевищувати за БСКповн і завислими речовинами - 8мг/л, ХСК - 50мг/л, загальним фосфором - 20мг/л, загальним азотом - 25мг/л;

- концентрація забруднень, що поступають на очищення стічних вод за БСКп – до 500 мг/л, за ХСК - 700 мг/л:

- за завислими речовинами - 500 мг/л,

- за загальним фосфором - 20 мг/л,

- за загальним азотом -50 мг/л;

Концентрація забруднень очищених стоків не повинна перевищувати за БСКп і завислими речовинами - 8 мг/л, ХСК - 50 мг/л:

загальним фосфором- 20 мг/л,

Опис технологічної схеми.

Стічна вода поступає на грати (1), де відбувається очищення від грубодисперсних частинок розмірами 1*10-2м. У цілях захисту тонкошарових

відстійників та завантаження фільтрів від кольматації крупними частинками грати запроектовані в два послідовні ступеня. На першому ступені встановлені вертикальні грати з прозорами 16мм, на другому ступені - самоскидаючі струнні грати з прозорами 10мм. Потім у тангенціальному пісковловлювачі (2) вода очищається від дрібнодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ м. Після попереднього видалення частинок, які осідають в полі сил гравітації передбачається флотація у флотаційному апараті (3) Даний метод дає змогу очистити стічну воду від частинок розмірами $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ м, що здійснюється за допомогою повітря, яке подається із повітродувки (6). Штучно створений в рідкому середовищі висхідний потік газових пухирців захоплює і відносить з собою до поверхні рідини частинки жиру, суспензії, утворюючи шар піни. Піна видаляється з поверхні рідини на подальшу обробку.

Проведені дослідження показали, що цей метод дає ефект очищення від жирів 90-95%, від завислих речовин 90-96% [31].

Стічні води в процесі освітлення звільняються не тільки від осідаючих завислих частинок, але і від колоїдних забруднень, а також від частини розчинених органічних забруднень.

З флотатора вода за допомогою насоса Н1 подається на фільтри з піщаним завантаженням, які призначені для затримання пластівців і залишкових забруднень. Напрямок фільтрації - з низу до верху, промивка фільтрів - водоповітряна. Очищення стоків від розчинених органічних сполук передбачене на фільтрах з керамзитовим завантаженням (4). Для створення в завантаженні аеробних умов і стійкої біологічної плівки стічну воду насичують повітря за допомогою повітродувки (6) шляхом аерації верхнього шару води над завантаженням. Система аерації виконана з поліетиленових труб з отворами, направленими вгору. Після фільтрів з пористим завантаженням вода самопливом поступає в резервуар фільтрованої води (5).

Для зниження концентрації фосфатів до ГДК= 4мг/л вода самопливом поступає в адсорбер (7), завантажений клиноптилолітом. Як завантаження застосовуються модифікований цеоліт. Модифікацію здійснюють перед

технологічним процесом очищення купрум сульфатом. В нашому випадку пропонується застосовувати відпрацьований сорбент після очищення води від іонів важких металів, наприклад, стічних вод гальванічних цехів. Розмір фракції роздробленого цеоліту повинен бути 1-2 мм. Швидкість фільтрування – $5\text{м}^3/\text{год.}$; висота шару завантаження – 1,5м. Тривалість роботи фільтрів до виведення на регенерацію рівна 5,7діб. Фільтрація здійснюється зверху вниз [32].

Дезінфекція очищеної води передбачена рідким хлором. Розрахункова доза активного хлору – $3\text{г}/\text{м}^3$. Хлорна вода подається з резервуару (10) і через витратні резервуари (9) в змішувач (8). Знезараження проходить 20хв. Вода самопливом поступає в контактний резервуар і може бути скинута у водоймище або повторно використана для промислових цілей [31].

В процесі роботи адсорбційної установки, що входить до технологічної схеми відбувається насичення активних центрів цеоліту фосфатами, що призводить до проскоку забруднюючих речовин. Для відновлення сорбційних властивостей цеоліту необхідною умовою є регенерація сорбенту.

Завантаження іонообмінних фільтрів, що вичерпало обмінну здатність, регенерують 10% розчином NH_4OH , двічі пропускаючи його через шар завантаження за допомогою насоса Н5, після того сорбент може повторно використовуватися для очищення стічних вод гальванічних цехів, а розчинні фосфати можуть утилізуватися, наприклад, для с/г потреб.

Приготування розчину NH_4OH здійснюється в резервуарі (18).



Перед регенерацією завантаження фільтрів розпушують зворотним потоком води, а після регенерації відмивають її фільтрованою водою, яка подається із резервуара (25) насосом Н6. Для відновлення і повторного використання відпрацьованого регенераційного розчину його підлучають каустичною содою (NaOH), яка надходить із баку (19) в змішувач (20) для перемішування та подають у відстійник регенераційного осаду (21). Із змішувача розчин NH_4OH за допомогою Н4 поступає на грати (14), де від нього відділяється осад карбонату кальцію, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та який подають на центрифуги (15) для обробки

разом з осадом з осадощільнювача (13). Пісок з піскоущільнювача ерліфтами подається в бункер для піску. Осад з осадощільнювача зневоднюється на центрифугах та подається в бункер(16).

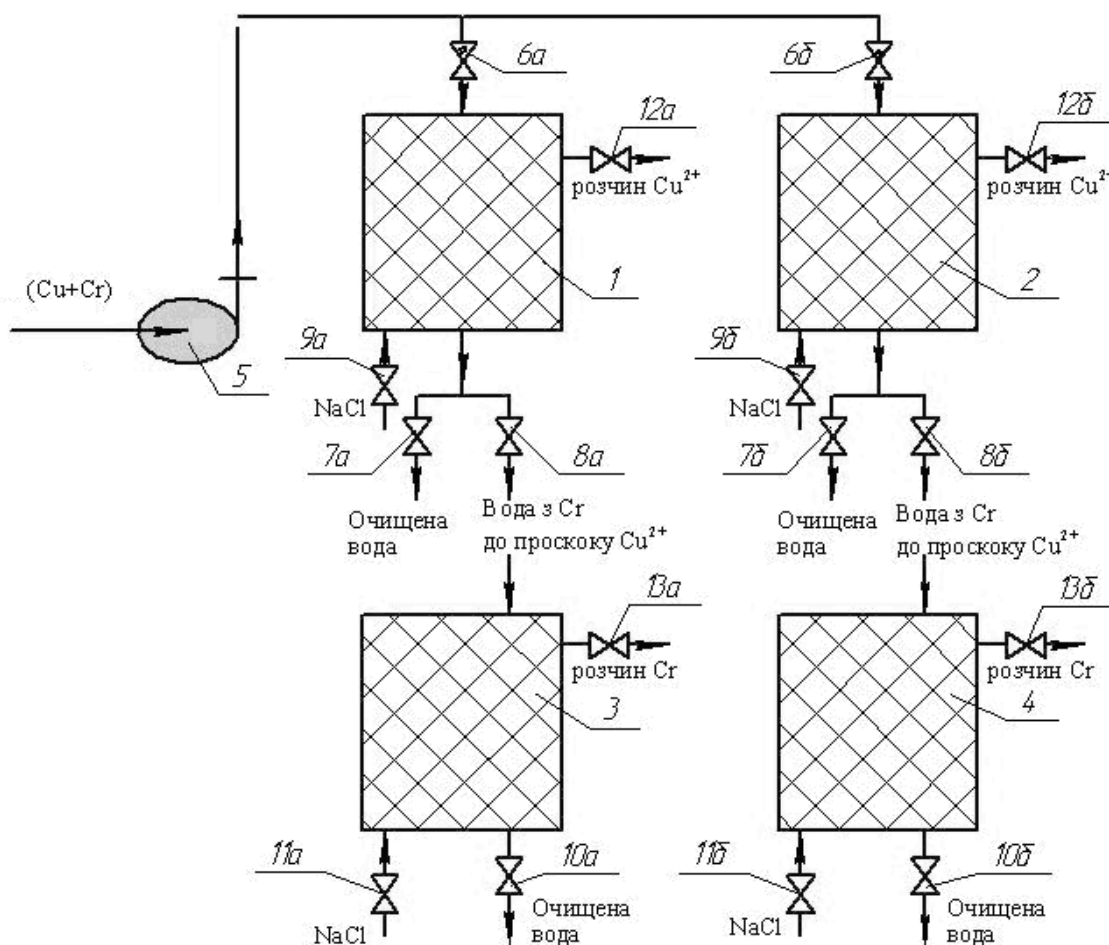
Відстояний розчин солі подається на вентиляторну градирню (22), де з нього видаляється аміак. Вільний від аміаку розчин повторно використовується для регенерації клиноптилолітового завантаження, а аміак поглинається водою в абсорбері (23). Аміачна вода збирається в бункері (24) і при потребі подається у (18) для приготування регенераційного розчину.

Мулова вода від осадощільнювача, зливна вода від бункерів, фугат від центрифуг і вода після промивки фільтрів з бака (12) подаються в голову споруд.

8.3 Принципова схема хроматографічного розділення суміші катіонів з різною спорідненістю щодо сорбента

Експериментальні результати щодо дослідження сорбційної здатності іонів купруму та хрому з однокомпонентних розчинів, а також їх сумісна адсорбція вказують на можливість їх не лише поглинання з метою очищення стічної води, але і на можливість їх хроматографічного розділення. Як відомо, даний метод використовується в основному з аналітичною метою розділення окремих компонентів та їхнього визначення як кількісно, так і якісно. Нами досліджувався метод хроматографічного розділення, який втілено у технологічній схемі (рис. 8.6). Принцип роботи полягає в тому, що паралельно працюють дві вітки схеми. Одна працює на адсорбцію, а інша – на регенерацію. Перший апарат схеми (1 або 2) вловлює купрум, який має вищу спорідненість до цеоліту, а в наступному апараті (3 та 4) адсорбується хром. Результати експериментальних досліджень вказують на можливість розділення суміші іонів купруму та хрому хроматографічним методом в установках з нерухомим шаром за природного цеоліту. Наші дослідження дозволяють запропонувати принципову технологічну схему проведення такого процесу, яка для неперервного очищення стічних вод повинна складатись з двох адсорберів. Інші методи використання даних

компонентів можуть базуватись на технологіях, які розроблені та описані у літературі.



1 - 4 – адсорбер; 5 – насос; 6а,б – регулювальні крани; 7а,б; 10а,б - крани для виведення очищеної води; 8а,б - крани виведення (хром); 9а,б - крани (купрум); 11а,б – крани для подачі регенеруючого розчину; 12а,б – кран (купрум після регенерації сорбенту); 13а,б – кран (хром після регенерації сорбенту).

Рисунок 8.6 – Принципова технологічна схема установки для хроматографічного розділення суміші іонів купруму та хрому

Установка складається з чотирьох попарно та паралельно встановлених адсорберів 1 і 2 та 3 і 4, заповнених природним цеолітом.

Стічна вода насосом 5 подається на очищення у адсорбери. Її розподілення по адсорберах здійснюється за допомогою кранів 6а та 6б.

Розглянемо випадок, коли стічна вода подається у перший адсорбер.

Кран 6б у цьому випадку є закритий.

Відкритим буде кран 7а, через який виходитиме вода, що очищена від іонів купруму та хрому.

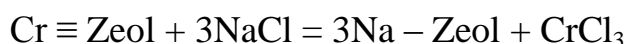
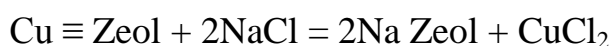
Після того, як фронт адсорбата, що містить іони хрому досягне нижнього шару адсорбента та відбудеться проскок іонів хрому, закривається система запорної арматури, що включає 7а та 8а та переключить матеріальний потік на вітку лінії з регенованими сорбентами. Розчин, що містить лише іони хрому, направляється у адсорбер 3, де проходить адсорбція іонів хрому, а очищена вода виводиться назовні за допомогою крану 10а. Коли у адсорбері закінчується десорбція іонів хрому і на виході починається проскок іонів купруму, 6а та 8а переключають потік стічної води на адсорбер 2. У такий спосіб технологічний цикл продовжується аналогічно попередньої описаної вітки технологічної схеми, що містить адсорбери 1 та 2.

1 - 4 – адсорбери колонного типу, заповнені природним цеолітом; 5 – насос; 6а,б – регулювальні крани почергової подачі стічної води у апарат; 7а,б; 10а,б - крани для виведення очищеної води; 8а,б - крани виведення води після адсорбції з сполуками хрому; 9а,б - крани періодичної подачі розчину, що подається для регенерації сорбенту і витісняє з шару цеоліту адсорбовані сполуки купруму; 11а,б – крани для забезпечення періодичної подачі регенеруючого розчину в адсорбер (реагент витісняє з шару цеоліту адсорбовані сполуки хрому); 12а,б – крани періодичного виведення заадсорбованих сполук купруму, що утворюються після регенерації сорбенту; 13а,б – крани періодичного виведення заадсорбованих сполук хрому, що утворюються після регенерації сорбенту. Адсорбовані цеолітом іони купруму та хрому можуть бути виділені з адсорбента методом десорбції. Регенований цеоліт може знову включатись у цикл поглинання важких металів.

Запропонована технологія дозволить дозволить розділити та регенерувати важкі метали для подальшого їх включення у виробничий процес гальванічного виробництва.

8.4 Використання відпрацьованого сорбенту

1. Відпрацьований цеоліт після адсорбції іонів купруму можна регенерувати десорбцією розчинами натрію хлориду або хлоридною кислотою. У регенераційну колону подають розчин солі або кислоти, який витіснить купрум тахром за механізмом іонного обміну, з цеоліту, згідно з реакцією:



Природні дисперсні сорбенти відносно недорогі, тому їх регенерація вважається недоцільною, оскільки вартість регенерації буде на порядок вищою від вартості самого сорбенту [341].

Оскільки необхідною умовою утилізації відпрацьованих сорбентів є запобігання процесу десорбції, то слід відзначити, що поглинання іонів важких металів клиноптилолітом є незворотнім і тому відсутнє їх вимивання з ґрунту [137]. А також для здійснення процесу десорбції, потрібний концентрований розчин солі чи кислоти, що в природніх умовах є малоімовірним.

2. Тому враховуючи вище сказане, відпрацьований цеоліт, який вичерпав свої сорбційні та іонообмінні властивості та насичений важкими металами, а саме іонами купруму(іі) та іонами хрому(ііі), або ж тільки іонами купруму(іі), чи тільки іонами хрому(ііі), може бути використаний як компонентна складова при будівництві доріг та у промисловому будівництві.

У виняткових випадках можна застосовувати відпрацьований цеоліт, що містить заадсорбовані іони важких металів, для заповнення карстових порожнин.

Одним із перспективних напрямків використання відпрацьованого цеоліту є застосування його у послідовній сорбції (рис. 5.15).

Адсорбція купруму являє собою першу стадію послідовного процесу сорбції. Таким чином даний метод не лише забезпечує хроматографічне розділення іонів купруму та хрому і очищення стічних вод від іонів Cu, наприклад, на гальванічних виробництвах, але й дає змогу модифікувати цеолітову структуру.

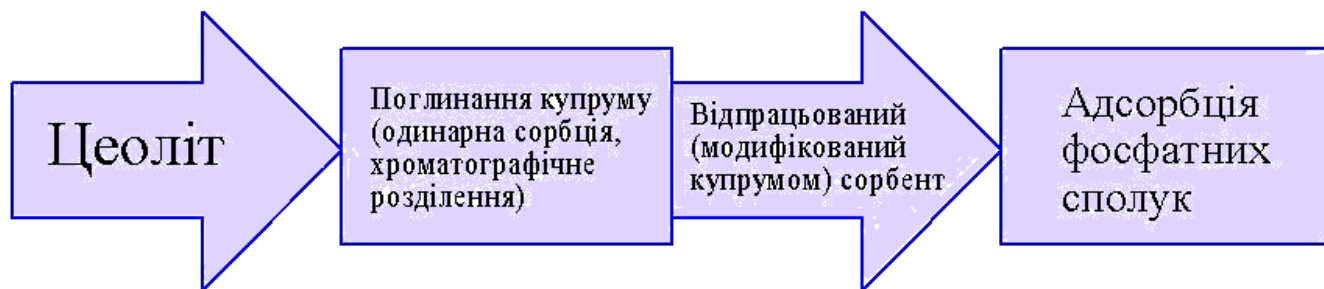
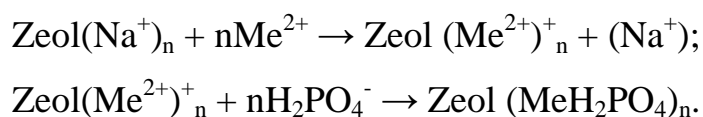


Рисунок 5.15 – Схема послідовної адсорбції

Вдало підібраний модифікатор дозволить послідовно провести другу стадію сорбції, що забезпечує утилізацію сорбенту після і стадії сорбції.

Встановлено, що адсорбція фосфатів відбувається за механізмом хемосорбції після співосадження вивільнених за рахунок іонного обміну катіонів фосфорнокислої солі на обмінні катіони цеоліту – Ca^{2+} та Mg^{2+} , за схемою:



Для відновлення сорбційних властивостей цеоліту необхідною умовою є регенерація сорбенту. Завантаження адсорбційної колони, що вичерпало обмінну здатність, можна регенерувати 10% розчином NH_4OH . Після цього сорбент можна повторно використовувати для очищення стічних вод гальванічних цехів від важких металів, а розчинні фосфати можна утилізувати, наприклад, для сільськогосподарських потреб [145].

8.5 Технологічна схема очищення стічних вод та утилізація відходів у виробництві соняшникової олії

Для очищення стічних вод від фосфатів та іонів амонію необхідний комплексний підхід. Найбільш прийнятним з точки зору технології та

ресурсозбереження є вилучення шкідливих речовин за допомогою природних сорбентів [35].

Підприємство по виробництві соняшникової олії ПП «Оліяр» є виробником рафінованої та нерафінованої соняшникової олії та фасованої олії ТМ «МАЙОЛА» і ТМ «СОНЯШНА». Підприємство розташоване у с. Ставчани, Пустомитівського району, Львівської області, Україна, 81118.

Основні вимоги, що пред'являються до схем обробки стічних вод із застосуванням фізико-хімічних методів очищення – ефективність очищення і економічність проектів каналізаційних очисних споруд, відповідність сучасним вимогам охорони навколишнього середовища.

Було розроблено комплекси очисних споруд продуктивністю 10 тис.м³ в добу із застосуванням фізико-хімічних методів глибокого очищення побутових і близьких за складом забруднень промислових стічних вод, включаючи очищення від фосфорних сполук. Результати наведено в табл. 8.1

Таблиця 8.1- Результати очистки стічних вод у ПП «Оліяр»

Показники забруднення стічних вод	Значення показників забруднення стічних вод		Загальний ефект очистки, %
	неочищених	після очистки	
Завислі р-ни, мг/л	974	34,3	96,5
ХПК, мг/л	2193	123	94,4
БПК _{повн} , мг/л	1456	18	98,8
Жири, мг/л	500	18,9	96,2
Азот амонійний, мг/л	50	5,6	88,8
Фосфати, мг/л	37,2	4	89,2

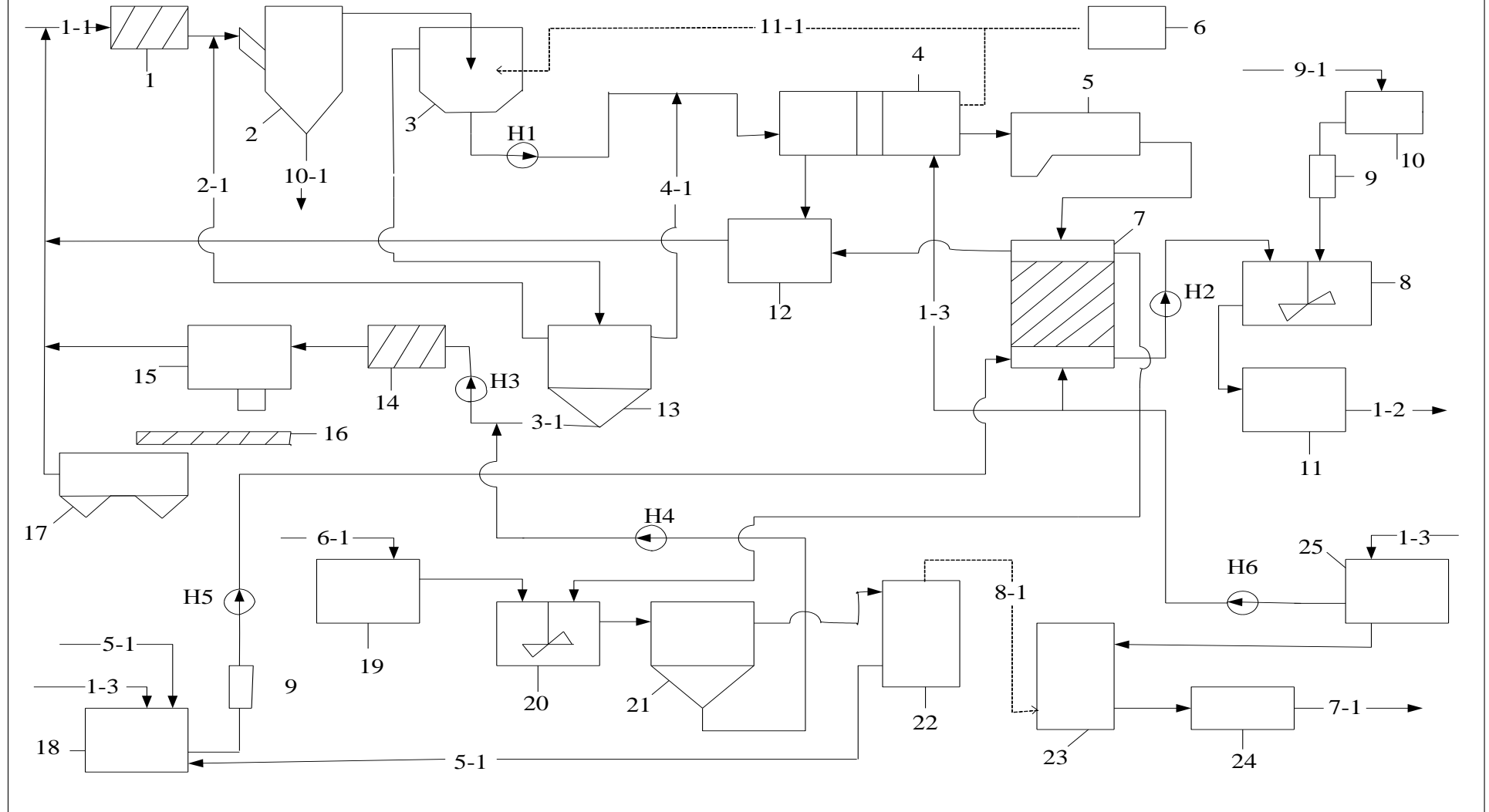


Рисунок 8.7 – Технологічна схема очищення стічних вод ПП «Оліяр»

Розшифрування умовних позначень технологічної схеми очищення стічних вод підприємства наведено в таблицях 8.2 та 8.3.

Таблиця 8.2 – Розшифрування умовних позначень технологічної схеми

Умовне позначення		Назва середовища в трубопроводі
Буквам и	Графічн е	
	1-1	Вихідна вода на очищення
	1-2	Вода після знезараження на скидання, або повторне використання
	1-3	Вода
	2-1	Мулова вода
	3-1	Ущільнений осад
	4-1	Неущільнений осад
	5-1	NaCl
	6-1	NaOH
	7-1	Аміачна вода
	8-1	Аміачно-повітряна суміш
	9-1	Cl
	10-1	Осад
	11-1	Повітря

Таблиця 8.3– Розшифрування позначень технологічної схеми

Познач. позиції	Найменування	К-ть	Примітка
1, 14	Грати	2	
2	Пісковловлювач	1	
3	Флотатор	1	
4	Фільтр з піщаним і керамзитовим завантаженням	1	
5	Резервуар фільтрованої води	1	
6	Повітродувка	1	
7	Адсорбер з цеолітовим завантаженням	1	
8, 20	Змішувач	2	
9	Витратні баки реагентів	2	
10	Резервуар з рідким хлором	1	
11	Контактний резервуар	1	
12	Резервуар для збору промивної води фільтрів	1	
13	Осадоущільнювач	1	
15	Центрифуга	1	
16	Транспортер	1	
17	Бункер осаду	1	
18	Резервуар для кухонної солі	1	
19	Бак їдкого натрію	1	
21	Відстійник		
22	Градирня	1	
23	Абсорбер	1	
24	Бункер з аміачною водою	1	
25	Резервуар з водою	1	
Н1-6	Насос	6	

Опис роботи за даною технологічною схемою

Стічна вода поступає на грати (1), де відбувається очищення від грубодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-2}$ м. У цілях захисту тонкошарових відстійників та завантаження фільтрів від кольматації крупними частинками грати запроектовані в два послідовні ступеня. На першому ступені встановлені вертикальні грати з прозорами 16 мм, на другому ступені - самоскидаючі струнні грати з прозорами 10 мм. Потім у тангенціальному пісковловлювачі (2) вода очищається від дрібнодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ м. Після попереднього видалення частинок, які осідають в полі сил гравітації передбачається флотація у флотаційному апараті (3). Даний метод дає змогу очистити стічну воду від частинок розмірами $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$ м, що здійснюється за допомогою повітря, яке подається із повітродувки (6). Штучно створений в рідкому середовищі висхідний потік газових пухирців захоплює і відносить з собою до поверхні рідини частинки жиру, суспензії, утворюючи шар піни. Піна видаляється з поверхні рідини на подальшу обробку.

Проведені дослідження показали, що цей метод дає ефект очищення від жирів 90-95%, від завислих речовин 90-96% [36].

Стічні води в процесі освітлення звільняються не тільки від осідаючих завислих частинок, але і від колоїдних забруднень, а також від частини розчинених органічних забруднень.

З флотатора вода за допомогою насоса N_1 подається на фільтри з піщаним завантаженням, які призначені для затримання пластівців і залишкових забруднень. Напрямок фільтрації - з низу до верху, промивка фільтрів - водоповітряна. Очищення стоків від розчинених органічних сполук передбачене на фільтрах з керамзитовим завантаженням (4). Для створення в завантаженні аеробних умов і стійкої біологічної плівки стічну воду насичують повітря за допомогою повітредувки (6) шляхом аерації верхнього шару води над завантаженням. Система аерації виконана з поліетиленових труб з отворами,

направленими вгору. Після фільтрів з пористим завантаженням вода самопливом поступає в резервуар фільтрованої води (5).

Для зниження концентрації амонію вода самопливом поступає в адсорбер (7), завантажений клиноптилолітом. Як завантаження застосовуються цеоліти закарпатського родовища, що представляють природний іонообмінний матеріал. Розмір фракції роздробленого цеоліту повинен бути 1-2 мм. Швидкість фільтрування – $5\text{ м}^3/\text{год}$, висота шару завантаження – 1,5м. Тривалість роботи фільтрів до виведення на регенерацію рівна 5-7діб. Фільтрація здійснюється зверху вниз.

Дезінфекція очищеної води передбачена рідким хлором. Розрахункова доза активного хлору – $3\text{ г}/\text{м}^3$. Хлорна вода подається з резервуару (10) і через витратні резервуари (9) в змішувач (8). Знезараження проходить 20хв. Вода самопливом поступає в контактний резервуар і може бути скинута у водоймище або повторно використана для промислових цілей.

В процесі роботи адсорбційної установки, що входить до технологічної схеми відбувається насичення активних центрів цеоліту іонами амонію і фосфатами, що призводить до проскоку забруднюючих речовин. Для відновлення сорбційних властивостей цеоліту необхідною умовою є регенерація сорбенту.

Завантаження іонообмінних фільтрів, що вичерпало обмінну здатність, регенерують 10% розчином хлористого натрію, двічі пропускаючи його через шар завантаження за допомогою насоса H_5 .

Приготування розчину NaCl здійснюється в резервуарі для кухонної солі (18). Перед регенерацією завантаження фільтрів розпушують зворотним потоком води, а після регенерації відмивають її фільтрованою водою, яка подається із резервуара (25) насосом H_6 . Для відновлення і повторного використання відпрацьованого регенераційного розчину його підлужнюють каустичною содою (NaOH), яка надходить із баку (19) в змішувач (20) для перемішування та подають у відстійник регенераційного осаду (21). Із змішувача розчин солі за допомогою H_4 поступає на грати (14), де від нього відділяється осад карбонату кальцію і $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який подають на центрифуги (15) для обробки разом з осадом із

осадоущільнювача (13). Пісок з піскоущільнювача ерліфтами подається в бункер для піску. Осад з осадоущільнювача зневоднюється на центрифугах та подається в бункер осаду (17) транспортером (16).

Відстояний розчин солі подається на вентиляторну градирню (22), де з нього видаляється аміак. Вільний від аміаку розчин повторно використовується для регенерації клиноптилолітового завантаження, а аміак поглинається водою в абсорбері (23). Аміачна вода збирається в бункері (24) і може бути використана в сільському господарстві як добриво.

Мулова вода від осадоущільнювача, зливна вода від бункерів, фугат від центрифуг і вода після промивки фільтрів з бака (12) подаються в голову споруд.

Висновки.

1. Представлено технологічні схему адсорбційного вилучення компонентів стічних вод підприємств хімічної та харчової промисловості модифікованим сорбентом.
2. В даному розділі представлено варіанти вирішення проблеми вилучення з водного середовища макромолекул білків, які заважають проходженню адсорбції внаслідок створення дифузійного опору на поверхні зерна сорбента.
3. Реалізовано технічне рішення використання випромінювання надвисокочастотного діапазону для вилучення білків з водної дисперсії.
4. Розроблено математичну модель поведінки об'єкта довільної форми у полі дії НВЧ – випромінювання.
5. Одержано рівняння для розрахунку часу та температури нагріву досліджуваного об'єкта під дією випромінювання НВЧ діапазону.

Матеріали восьмого розділу дисертаційної роботи висвітлено у наступних публікаціях [353, 354, 355, 356, 359, 362].

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;

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

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

4. Досліджено статичну активність природних та синтетичних сорбентів за умови одночасного паралельного та послідовного поглинання двох і більше компонентів;

5. Досліджено кінетичні закономірності процесу сорбції на природних та синтетичних сорбентах; обґрунтовано 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 $Sh=f(Re_m)$; експериментально визначено коефієнти масовіддачі порівняно з теоретично розрахованими згідно теорії локальної ізотропної турбулентності за рівнянням (6.11);

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 нерухомому стаціонарному шарі сорбенту та здійснено математичний опис динаміки процесу адсорбції та іонообмінного вилучення амонію з рідкої фази;

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

10. Досліджено використання надвисокочастотного випромінювання для інтенсифікації процесу очищення стічних вод, які містять білок;

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

12. Досліджено динаміку адсорбції окремих компонентів з іонами купруму та хрому на шарі адсорбенту різної висоти та одержано вихідні криві, які характеризують процес адсорбції у шарі. Для опису динаміки адсорбції використано наближену модель Томаса, за допомогою якої описується процес у короткому шарі експоненціальною залежністю. Експериментально визначено постійні константи моделі для купруму та хрому.

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

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

Список використаних джерел

1 Приходько Р.В. Колоїдно-хімічні принципи створення металооксидних наноконструкцій: автореф. дис. д-ра хім. наук : 02.00.11 / Приходько Роман Вікторович ; НАН України, Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А. В. Думанського. - Київ, 2016. - 38 с.

2 Chmielewská. Natural zeolite: Alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters. In / Chmielewská // Environmental and Pharmaceutical Applications / Chmielewská., 2019. – (Micro and Nano Technologies). – (Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials). – С. 87–112.

3 Acid mine drainage treatment by integrated submerged membrane distillation–sorption system / [S. Ryu, G. Naidu, M. Johir та ін.]. // Chemosphere. – 2019. – №218. – С. 955–965.

4 Солоха І. Аспекти кристалізації цеоліту А в формованих каолінових гранулах/ І. Солоха, А. Чверенчук, Я. Вахула // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2013. - № 761. - С. 330-335.

5 Тижбір Г. А. Статика та кінетика адсорбції речовин сорбентами, синтезованими на основі золи виносу ТЕС : автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук : 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології (технічні науки) / Галина Андріївна Тижбір ; Національний університет "Львівська політехніка". - Львів, 2012. - 24 с.

6 Cundy C.S. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism / C.S. Cundy, P.A. Cox // Microporous and Mesoporous Materials –2005. – V. 82. – P. 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>

7 Boehm H.P. Surface oxides and their analysis: a critical assessment // Carbon. – 2002. – № 40. – P. 145–149. 141 113.

8 Цицишвили Г.В. Природные цеолиты. /Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филизова. М.: Химия.-1985.-224с.

9 Kuliyeva, T. Z. Natural zeolite — clinoptilolite identification [Текст] / Т. Z. Kuliyeva, N. N Lebedeva, V. I. Orbuh, Ch. A. Sultanov //Fizika. — 2009. — №3. — P. 43–45

10 The potential of clinoptilolite-rich tuffs from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solutions / K.Margeta, Š. Cerjan Stefanovića, V. Kaučič, N. Zabukovec Logar. // Applied Clay Science. – 2015. – №116. – С. 111–119.<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.021>

11 Arbuznikov A. Relationships between the structure of a zeolite and its adsorption properties / A. Arbuznikov, V. Vasilyev, A. Goursot. // Surface Science. – 1998. – №397. – С. 395–405. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00760-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00760-7)

12 Wang S. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment / S. Wang, Y. Peng. // Chemical Engineering Journal. – 2010. – №56(1). – С. 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>

13 Teow Y. New generation nanomaterials for water desalination: A review / Y. Teow, A. Mohammad. // Desalination. – 2019. – №451. – С. 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.041>

14 Дослідження екологічних та технологічних аспектів очищення питної води від іонів амонію природними дисперсними сорбентами / [М.С. Мальований, О.В. Мартиняк, Н.Ю. Черномаз та ін.] // Экология и промышленность. – 2011. – № 1. – С. 43-47.

15 Комплексна технологія адсорбційного очищення питної води від іонів амонію із застосуванням природних сорбентів / [М.С. Мальований, О.А. Нагурський, А.О. Мараховська, Н.Ю. Черномаз] // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: XVI Междунар. научн.-техн. конф., 9-13 июня 2008 г., Бердянск. – С. 220-227.

16 Мальований М.С. Перспективи використання природних дисперсних сорбентів у водопідготовці харчових виробництв / М.С. Мальований, Г.В. Сакалова, Н.Ю. Черномаз // Сучасні технології та обладнання харчових виробництв: 16 міжнар. наук.-техн. конф. – Тернопіль, 29-30 вересня 2011 р. – С. 230.

17 Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Пер. с англ./ Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

18 Jin, W., Wang, B., Tuo, P., Li, C., Li, L., Zhao, H., ... & Shen, B. (2018). Selective Desilication, Mesopores Formation, and MTO Reaction Enhancement via Citric Acid Treatment of Zeolite SAPO-34. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(12), 4231-4236. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00632.

19 Vu S. L. MTBE Adsorption on All-Silica β Zeolite / S. L. Vu, T. R. Noble, J. L. Falconer. // *Environ. Sci. Technol.*. – 2003. – Vol. 37.- №. 17 – С. <https://doi.org/10.1021/es0264044>.

20 Roque-Malherbe R. M. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials / Roque-Malherbe. – Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 269 с.

21 Water Sorption Purification from Ammonium Pollution / [M. Malovanyu, G. Sakalova, N. Chornomaz and others] // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 7. – N. 3. – P. 355-358.

22 Сакалова Г.В. Очищення питної води від іонів амонію природними сорбентами. Технологічні аспекти / Г.В. Сакалова, Н.Ю. Черномаз, М.С. Мальований // *Хімічна промисловість України*. – 2010. – № 6. – С. 15-18.

23 Мальований М.С. Очищення питної води від іонів амонію природними дисперсними сорбентами / М.С. Мальований, Н.Ю. Черномаз, Г.В. Сакалова // *Ecology-2011: III Всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю*. – Вінниця, 21-24 вересня, 2011 р. – Том 1. – 2011. – С.10-12.

24 Park S. Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites / S. Park, K. Kim. // Carbon. – 2001. – C. 1741–1746. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00305-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00305-5)

25 Aygün A. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties / A. Aygün, S. Yenisoy-Karakaş, I. Dumana. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – C. 89–195. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>

26 Tomazović B. The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1 / B. Tomazović, T. Čeranić, G. Sijarić. // Zeolites. – 1996. – №16/4. – P. 301–308.

27 Ammonia removal by use of clinoptilolite / S.E. Jorgensen, O. Libor, K. Lea Graber and K. Barkacs // Water Research. – 1976. – № 10. – p. 213-224.

28 Klieve J.R. An evaluation of pretreated natural zeolites or ammonia removal / J.R. Klieve, M.J. Semmens // Water Research. – 1980. – № 14. – p. 161-168.

29 Tomasik A. Metody odzysku substancji bioaktywnych z odpadów roślinnych. / A. Tomasik, J. Warchoń. // Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska,. – 2011. – 58(4). – C. 329–344.

30 Petrus R. Kierunki zastosowań naturalnego zeolitu-klinoptylolitu / R. Petrus, J. Warchoń. // Chemia i Inżynieria Ekologiczna. – 2000. – №7(4). – C. 327–337.

31 Babel S. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review / S. Babel, T. A. Kurniawan. // Journal of hazardous materials. – 2003. – №97. – C. 219–243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)

32 Tomazović B. The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 2 / B. Tomazović, T. Čeranić, G. Sijarić. // Zeolites. – 1996. – №16/4. – P. 309-312.

33 Мацієвська, Оксана Олександрівна. http://irbis-nbu.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbu/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EC&P21DBN=EC&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=M=&S21COLORTERMS=0&S21STR=Використання цеолітів карпатських родовищ у процесах очищення питної води від амонійного азоту [Текст] : автореф. дис... канд. техн. наук: 21.00.08 / Мацієвська Оксана Олександрівна ;

Івано-Франківський держ. технічний ун-т нафти і газу. - Івано-Франківськ, 1998. - 19 с.

34 Мальований М.С. Перспективна технологія очищення питної води від іонів амонію / М.С. Мальований, О.А. Нагурський, Н.Ю. Черномаз // Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку: наук.-практ. конф. – Вінниця, 25-26 вересня 2008 р. – С. 171-172

35 Очищення питної води від іонів амонію адсорбцією на природних сорбентах / [М. Мальований, Г. Сакалова, А. Мараховська, Н. Черномаз] // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: I Міжнар. конгрес. – Львів, 28-29 травня 2009 р. – С. 55.

36 Мальований М.С. Забезпечення екологічної безпеки шляхом очищення питної води від іонів амонію природними сорбентами / М.С. Мальований, Н.Ю. Черномаз, Г.В. Сакалова // Регіональні та транскордонні проблеми екологічної безпеки: наук.-практ. конф. – Чернівці, 5-7 травня 2011 р. – С. 96-98.

37 Modeling ammonium exchange and regeneration on clinoptilolite / M. Semmens, J. Klieve, D. Schnobrich, George W. Tauxe // Water Research. – 1981. – № 15. – p. 655- 66.

38 Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite / Qi Du, Shijun Liu, Zhonghong Cao, Yuqiu Wang // Separation and Purification Technology. – 2005. – № 44. – p. 229-234.

39 Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling / A. Cincotti, N. Lai, R. Orr`u, G. Cao // Chemical Engineering Journal. – 2001. – № 84. – p. 275-282.

40 Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite / N.A. Booker, E.L. Cooney, A.J. Priestley // Water Science & Technology. – 1996. – № 34. – p. 17-24.

41 Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal / Hlavay J., Vigh Gy., Olaszi V., Inczedy J. // Water Research. – 1982. – № 16. – p. 417-420.

42 Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites / [L. Zhongfang Lei, L. Wang, Y. Wang та ін.]. // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol. 103. – P. 15–20.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005>

43 Vasylechko V. O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Mordenite / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk. // Adsorption Science & Technology. – 1996. – С. 267–277.

44 Al-Haj-Ali A. M. Removal of Aqueous Chromium (III) Ions Using Jordanian Natural Zeolite Tuff in Batch and Fixed Bed Modes / A. M. Al-Haj-Ali, L. M. Marashdeh. // Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences. – 2014. – P. 45–51.

45 Милютин В.В. Физико-химические методы извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности: автореф: дис. ...д-ра хим. наук: 02.00.14 "Радиохимия" / Милютин Виталий Витальевич. - М., 2008. - 49 с.

46 Милютин В.В. Исследование соосаждения микроколичеств Cz с ферроцианидами различных металлов / В.В. Милютин, В.М. Гелис, В.Г. Клиндухов, А.В. Обручиков // Радиохимия. - 2004. - Т. 46, № 5. - С. 444-445.

47 Петрова М.А. Сорбция Sr на глинистых минералах, модифицированных ферроцианидами и гидроксидами переходных металлов / М.А. Петрова, А.Дж. Флауерс, И.М. Крип, Т.В. Шимчук, И.М. Петрушка // Радиохимия. - 2008. - Т. 50, №5. - С. 434-438.

48 Лебедев В.Н. Сорбция цезия на фосфатах титана и циркония / В.Н. Лебедев, Н.А. Мельник, А.В. Руденко // Радиохимия. - 2003. -Т. 45,№25.-С. 137-139.

49 Андронов О.Б. Гибкая технология переработки жидких радиоактивных отходов / О.Б. Андронов, О.Л. Стрихарь. - Чернобыль, 2000. - 36 с. - (Препринт /ПАН Украины, Межотрасл. науч.-техн. центр "Укрытие"; 00-9).

50 Lacoste A.C. The French approach to the safe management of very low level radioactive waste from nuclear installations // Nuclear Engineering and Design. - 1997. - Vol. 176. - P. 151-153.

51 Gafvert T. Removal of radionuclides at a waterworks / T. Gafvert, C. Ellmark, E. Holm // Journal of Environmental Radioactivity. -2002.-Vol. 63.-P. 105-115.

52 Shakir K. Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation / K. Shakir, M. Sohsah, M. Soliman // Separation and Purification Technology. - 2007. -Vol. 54.-P. 373-381.

53 Arnal J.M. Treatment of ^{137}Cs liquid wastes by reverse osmosis. Part II. Real application / J.M. Arnal, M. Sancho, G. Verdu, J.M. Campayo, J.M. Gozalvez // Desalination. - 2003. - Vol. 154. - P. 35². Karlin Yu. Elaboration of not large mobile modular installation "aqua -express" (300 l/h) for LRW cleaning / Yu. Karlin, S. Dmitriev, V. Iljin, M. Ojovan // Proceedings of Int. Conf. WM'2003. - Tucson, AZ, USA. -CD-ROM.-2003.

54 Raj K. Radioactive waste management practices in India / K. Raj, K.K. Prasad, N.K. Bansal // Nuclear Engineering and Design. - 2006. -Vol. 236.-P. 914-930.

55 Демкин В.И. Мембранная технология переработки солевых жидких радиоактивных растворов / В.И. Демкин, Д.В. Адамович, В.С. Амелин, В.И. Пантелеев // Критические технологии. Мембраны. - 2002. - № 15. - С. 10-13.

56 Тимошенко Т.Г. Очистка радиоактивно загрязненных вод от ^{90}Sr и U(VI) ферритным методом / Т.Г. Тимошенко, Г.Н. Пшинко, Б.Ю. Корнилович, В.А. Багрий, А.Л. Маковецкий // Химия и технология воды. - 2007. - Т. 29, № 5. - С. 449-461.

57 Руденко Л.И. Очистка жидких радиоактивных отходов от урана методом комплексообразования и ультрафильтрации / Л.И. Руденко, В.Е. Хан, О.В. Джужа, М.Я. Вортман, А.В. Шевчук, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко // Доповідей Національної Академії Наук України. -2007.-№1.- С. 157-160.

58 Руденко Л.И. Окислительная и мембранная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и трансурановых элементов

/ Л.И. Руденко, О.В. Джужа, В.Е. Хан // Доповіді Національної Академії Наук України. - 2006. - № 6. - С. 150-153.

59 The effect of particle size on phosphorus adsorption kinetic and desorption by turkish natural zeolites / V.Uygun, C. S. Celik, E. Sukusu, M. Mujdeci. // Fresenius Environmental Bulletin. – 2017. – Vol 26. – № 10. – С. 6253–6260.

60 Relationship between anion adsorption and physicochemical properties of aluminum oxide / [N. Kawasaki, F. Ogata, K. Takahashi та ін.]. // Journal of health science. – 2008. – №54(3). – С. 324–329. <https://doi.org/10.1248/jhs.54.324>

61 Mullick A. Ultrasound assisted synthesis of Mg-Mn-Zr impregnated activated carbon for effective fluoride adsorption from water / A. Mullick, S. Neogi. // Ultrasonics sonochemistry. – 2019. – №50. – С. 126–137.<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.010>

62 Adsorption behavior of modified zeolite as novel adsorbents for fluoride removal from drinking water: surface phenomena, kinetics and thermodynamics studies / [S. Waghmare, T. Arfin, S. Rayalu та ін.]. // International Journal of Science, Engineering and Technology Research. – 2015. – №4(12). – С. 4114–4124.<http://ijsetr.org/wp-content/uploads/2015/12/IJSETR-VOL-4-ISSUE-12-4114-4124.pdf>

63 Abri A. Adsorption of fluoride on a chitosan-based magnetic nanocomposite: equilibrium and kinetics studies. / A. Abri, M. Tajbakhsh, A. Sadeghi. // Water Science and Technology. Water Supply. – 2019. – №19. – С. 40–51.<https://doi.org/10.2166/ws.2018.050>

64 Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials / [P. Misaelides, D. Zamboulis, P. Sarridis та ін.]. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – №108(1-3). – С. 162–167.

65 Бараков, Роман Юрійович. http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EC&P21DBN=EC&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=M=&S21COLORTERMS=0&S21STR=Вплив умов темплатного синтезу на

будову і кислотність мікро-мезопористих композитів алюмосилікатів з нанокристалічним цеолітом ZSM-5 [Текст] : автореф. дис. канд. хім. наук : 02.00.04 / Бараков Роман Юрійович ; НАН України, Ін-т фіз. хімії ім. Л. В. Писаржевського. - Київ, 2018. - 19 с. : рис.

66 Іванченко А. В. Очистка стічних вод від неорганічних фосфатів / А. В. Іванченко, О. Р. Очеретнюк, М. Д. Волошин. // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №4. – С. 180–182.

67 Патент на винахід № 115428, Україна МПК В01J 29/40 (2006.01) В01J 29/85 (2006.01) В01J 37/10 (2006.01) В01J 37/28 (2006.01) С07С 1/20 (2006.01). Каталізатор на основі модифікованого фосфором цеоліту з частковою алро-структурою/ Нестеренко Н., Міну Д., Адам С., Дат Ж-П.; заявник і патентовласник Тотал ресьоч ент текнолоджи Фелуй. – № а 2014 02092; заявл. 25.07.2012; опубл. 10.11.2017, Бюл. №21, 2017 р.

68 Adsorptive Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solution Using Synthetic Zeolite / M. S.Onyango, D. Kuchar, M. Kubota, H. Matsuda. // Ind. Eng. Chem. Res.. – 2007. – Vol. 46(3). – P. 894-900.

69 Гринчук О. А. Адсорбція молекулярного кисню на поверхню Si1-xGex/Si(001) / О. А. Гринчук, Т. В. Афанас'єва, І. П. Коваль, М. Г. Находкін // Український фізичний журнал. - 2012. - Т. 57, № 3. - С. 356-361.

70 Малюкін Ю. В. Упорядкована адсорбція органічних молекул на неорганічних наночастинках / Ю. В. Малюкін, С. Л. Єфімова, Т. М. Ткачова, Г. В. Григорова // Вісник Національної академії наук України. - 2015. - № 6. - С. 34-42.

71 Власова Н. Н. Адсорбция диаминопроизводных акридина на поверхности кремнезема, модифицированного дибензо-18-краун-6 / Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, О. В. Маркитан // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2013. - Т. 4, № 3. - С. 293-296.

72 Власова Н. Н. Адсорбция глутаминовой кислоты на поверхности нанокристаллического диоксида церия / Н. Н. Власова, Л. П. Головкова // Поверхность. - 2015. - Вып. 7. - С. 77-84.

73 Голембіовський А. О. Зміна структури поверхні монтморилоніту при адсорбції катіонних поверхнево-активних речовин / А. О. Голембіовський, А. М. Брезіцька, Л. М. Спасьонова // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 4/6 (70). – С. 53–57.

74 Vitenko T. Reasonability of application preliminary cavitation treatment of solutions in adsorption processes / T. Vitenko, T. Zaretska // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Теорія і практика будівництва. - 2014. - № 781. - С. 208-212.

75 Fuchs A. H. Adsorption of Guest Molecules in Zeolitic Materials: Computational Aspects / A. H. Fuchs, A. K. Cheetham. // J. Phys. Chem.. – 2001. –Vol. 105(31). – С. 7375–7383.

76 Macko T. Adsorption of polypropylene from dilute solutions on a zeolite column packing / T. Macko, H. Pasch, J. Denayer. // Journal of separation science. – 2005. – №28(1). – С. 59–64..

77 Stoyanov S. R. Modelling of bitumen fragment adsorption on Cu⁺ and Ag⁺ exchanged zeolite nanoparticles. Molecular Simulation, 34(10-15), . / S. R. Stoyanov, S. Stoyanov, A. Kovalenko. // Molecular Simulation. – 2008. – №34. – С. 943–951.

78 Khan M. N. Determination of point zero charge of natural and treated adsorbents / M. N. Khan, A. Sarwar // Surf. Rev. Lett. – 2007. – № 14. – P. 461– 469.

79 Gougazeh M. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin / M. Gougazeh, J. -Ch. Buhl. // Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. – 2014. – №14. – С. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.03.007>

80 Бурбан Н.П. Екологічні аспекти використання золи виносу теплових електростанцій /Н.П. Бурбан, В.М. Атаманюк // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів I міжнародного конгресу, Львів, 28-29 червня 2009 р. /Національний університет "Львівська політехніка" та ін. - Л. : Видавництво Національного університету "Львівська політехніка".- 2009. - С. 16-17.

81 Тижбір Г.А. Модифікація золи виносу ТЕС та властивості синтезованого на її основі адсорбенту / Г.А. Тижбір, Я.М. Гумницький, В.В. Кочубей // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2010. – №667. – С.245-249.

82 Srivastava V. C. Antagonistic competitive equilibrium modeling for the adsorption of ternary metal ion mixtures from aqueous solution onto bagasse fly ash / V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – Vol.47(9). – С. 3129–3137.

83 Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash / Ahmaruzzaman. // Progress in energy and combustion science. – 2010. – №36(1). – С. 327–363.

84 Grubb D.G. Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash / DG Grubb, MS Guimaraes, R. Valencia // J Hazard Mater. – 2000. – vol. 76. – 217–236 p.

85 Jihui Qu. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review // Journal of Environmental Sciences. - 2008. - Vol. 20.-P. 1-13.

86 Panday K.K. Copper (II) removal from aqueous solution of fly ash / K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh // Water Res. – 1985. – Vol. 19. – 869–873 p.

87 Ricou P. Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} by adsorption onto fly ash and fly ash/lime mixing / P. Ricou, I. Lecuyer, P. Lecloirec // Water Science and Technology. – 1999. – vol. 39. – 239 – 247 p. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00284-X](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00284-X)

88 Cho H. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash / H. Cho, D. Oh, K. Kim // J. Hazard. Mater. – 2005. – Vol. 127.– 187–195 p.

89 Oguz E. Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash /E. Oguz // Colloids Surf. – 2005. – Vol. 262. – 113–117 p.

90 Batabayal D. Kinetics and mechanism of removal of 2, 4–dimethyl phenol from aqueous solutions with coal fly ash / D.Batabayal A., Sahu, K. Chaudhuris // Separations Technology. – 1995. – Vol. 5. – 179–186 p.

91 Penilla P. R. Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low calcium coal fly ash // P. R. Penilla, A. G. Bustos, S. G. Elizalde // Fuel. – 2006. – Vol. 85. – 823 – 832 p.

92 In-situ transition of amorphous gels to Na-P1 zeolite in geopolymer: Mechanical and adsorption properties / Z.Zheng, X. Ma, Z. Zhang, Y. Li. // Construction and Building Materials. – 2019. – №202. – С. 851–860.

93 Lu S.G. Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash / S. G. Lu, S.Q. Bai, L. Zhu, H. D. Shan // Journal of Hazardous Materials. –2009.–vol. 161.–95–101 p.

94 Tsitouridou R. A contribution to the study of phosphate sorption of three Greek fly ashes/ R. Tsitouridou, J. Georgiou // Toxicol. Environ. Chem. –1987.–vol. 17.– P. 129–138.

95 Ugurlu A. Phosphorus removal by fly ash / A.Ugurlu, B. Salman // Environ. Int. – 1998. – vol. 24. – P. 911 – 918

96 Yan J. Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes/ J Yan, DW Kirk, CQ Jia, X Liu // J Hazard Mater. – 2007. – vol. 148. – P. 395–401.

97 D. Breck Zeolite molecular sieves. - M.; Science, 1976. - 234 p.

98 Al-Qunaibit, M. H. The adsorption of Cu (II) ions on bentonite-a kinetic study./M. H. Al-Qunaibit, W. K. Mekhemer, A. A. Zaghloul // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – vol. – 283, P. 316–321. doi:10.1016/j.jcis.2004.09.022

99 Hughes A. M. Characterization and Applications of Poly - Acetate Modified Silica Polyamine Composites. / A. M. Hughes, E. Rosenberg. // Separation Science and Technology - SEPAR SCI TECHNOL. – 2007. – №42. – P. 261–283. DOI: [10.1080/01496390601070141](https://doi.org/10.1080/01496390601070141)

100 Гумницький Я.М. Пориста структура золи виносу Добротвірської ТЕС та цеолітних матеріалів, синтезованих на її основі / Я.М. Гумницький, Г.А. Тижбір // Науковий вісник НЛТУ України. – 2011. – Вип. 21.11. – С.117-122.

101 Гумницький Я.М. Синтез та характеристика цеолітних матеріалів на основі золи виносу Добротвірської ТЕС / Я.М. Гумницький, Г.А. Тижбір // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.–2011. – №3/5 (51). – С. 26-32.

102 Тижбір Г.А. Модифікація золи виносу ТЕС та властивості синтезованого на її основі адсорбенту / Г.А. Тижбір, Я.М. Гумницький, В.В. Кочубей // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2010. – №667. – С.245-249.

103 Хомутецька, Тетяна Петрівна. Розробка технології знезалізнення підземних вод на пінополістирольно-цеолітових фільтрах [Текст] : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.23.04 / Хомутецька Тетяна Петрівна ; Київський національний ун-т будівництва і архітектури. - К., 2000. - 18 с.

104 Synthesis of magnetic cationic hydrogel and its adsorption for chromium (VI) / [R. Pinhua, Z. Wenqi, H. Zhongzi та ін.]. // Environmental Chemistry. – 2011. – №30. – P. 1858–1863.

105 Хохотва О. П. Використання модифікованих і композитних феритних сорбентів для селективного вилучення Cu^{2+} / О. П. Хохотва, Л. І. Бутченко, М. Д. Гомеля. // Технічні науки та технології. – 2018. – №1(11). – С. 264–272.

106 Uranium sorption by organozeolites and ferromagnetic organozeolites from waste water of special laundry / V. A.Nikashina, E. M. Kats, I. B. Serova, P. A. Gembitski. // Combined and Hybrid Adsorbents: Conference proceedings. – 2006. – P. 85–92. <https://doi.org/10.1007/1-4020-5172-7>

107 Tuelue M. T. Synthesis and properties of hydrophilic polymers. Part 7. Preparation, characterization and metal complexation of carboxy - functional polyesters based on poly (ethylene glycol) / M. T. Tuelue, K. Geckeler. // Polymer international. – 1999. – №48. – P. 909–914. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199909\)48:9%3C909::AID-PI244%3E3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199909)48:9%3C909::AID-PI244%3E3.0.CO;2-E)

108 Resistance of the silver-modified and copper-modified zeolite dimensional systems / [B. Salamov, G. Eyvazova, V. Orbukh та ін.]. // *Journal of Low Dimensional Systems*,. – 2017. – №1. – P. 19–23.

109 Енхболд Тумуртоогойин Модифікування природних цеолітів кластерами оксидів перехідних металів з одержанням активних каталізаторів і адсорбентів [Текст] : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.01 / Енхболд Тумуртоогойин ; Національний технічний ун-т України "Київський політехнічний ін-т". - К., 2000. - 15 с.

110 Arshadi M. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. . / M. Arshadi, M. Amiri, S. Mousavi. // *Water Resources and Industry*. – 2014. – №6. – P. 1–17.
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.001>

111 Лобач Г.А. Растительный биосорбент для дезактивации и/или деминерализации техногенно загрязненных водных сред / Г.А. Лобач, И.Н. Малаха, В.В. Токаревский // *Вопр. хим. и хим. техн.* - 2006. - № 4. - С. 218-222.

112 Application of methylene blue and iodine adsorption in the measurements of specific surface area by four acid and salt treated activated carbons / [A. U. Itodo, F. W. Abdulrahman, L. G. Hassan et al.] // *New York Science Journal*. – 2010. – № 3. – P. 25–33.

113 Factorial design analysis for the sorption of chromium (VI) ion on modified calyx of gold coast bombax / [M. Musah, J. Musah, M. Suleiman та ін.]. // *FUW Trends in Science & Technology Journal*. – 2018. – №3. – P. 223–229.

114 Aljeboree A. M. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon / A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, A. F. Alkaim. // *Arabian journal of chemistry*, 10. – 2017. – №10. – P. S3381–S3393.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>

115 Haggerty G. M. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite / G. M. Haggerty, R. S. Bowman. // *Environmental Science & Technology*. – 1994. – №28. – P. 452–458.**DOI:** 10.1021/es00052a017

116 Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan–silica hybrid materials / E.Repo, J. Warcho, A. Bhatnagar, M. Sillanpää. // *Journal of colloid and interface science.* – 2011. – №358. – P. 261–267.

117 Ландау Л. Д. Теория поля/Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц// Теоретическая физика. — М. : Физматлит, 2006. — Т. 2. — 536 с.

118 Origin and structural characteristics of tri-coordinated extra-framework aluminum species in dealuminated zeolites(34) / [X. Yi, K. Liu, W. Chen та ін.]. // *Journal of the American Chemical Society.* – 2018. – №140(34). – P. 10764–10774.**DOI:** 10.1021/jacs.8b04819

119 Kumar K. V. Relation between some two-and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel / K. V. Kumar, K. Porkodi. // *Journal of hazardous materials.* – 2006. – №138(3). – P. 633–635.<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.078>

120 Choy K. K. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon / K. K. Choy, J. F. Porter, G. McKay. // *Journal of Chemical & Engineering Data,* ,. – 2000. – №45(4). – P. 575–584.

121 Сидорчук О. В. Сорбція іонів купрумів із водних розчинів природним клиноптилолітом / О. В. Сидорчук, Я. М. Гумницький // *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.* – 2013. – № 7. – С. 235–241

122 Bailey S.E. A review of potentially low—cost sorbents for heavy metals / S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian // *Water Research.* - 1999. - Vol. 33, No. 11. - P. 2469-2479.

123 Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. — М.: ИЛ, 1948. — 783 с.

124 Cation competition in a natural subsurface material: Prediction of transport behavior / [V. M. Vulava, K. Kretzschmar, A. Barmettler та ін.]. // *Water Resources Research.* – 2002. – №38. – P. 95–114. <https://doi.org/10.1029/2001WR000262>

125 Duong T. D. Isotherm sorption of Cd²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺ onto high-yield kraft fibers / T. D. Duong, K. L. Nguyen, M. Hoang. // *Journal of colloid and interface science.* – 2006. – №303. – P. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.038>

126 Srivastava V. C. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash / V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra. // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2009. – №48. – P. 370–379. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.05.001>

127 Хохотва О. Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного вилучення Cu^{2+} / О. Хохотва, Л. Бутченко, М. Гомеля // *Технічні науки та технології*. - 2018. - № 1. - С. 264-272.

128 Competitive Adsorption of Cu, Ni, Pb, and Cd from Aqueous Solution Onto Fly Ash-Based Linde F(K) Zeolite / [T. Cheng, C. Chen, R. Tang та ін.]. // *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* – 2018. – №371. – С. 61–71.

129 Sato K. Local Molecular Structures Induced by Water Adsorption/Desorption in Smectite Minerals / K. Sato // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. - 2012. - Vol. 1, no. 3. - С. 03PCSI20-03PCSI20.

130 Koon H. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange / H. Koon, W.J. Kaufman // *Journal of Water Pollution Control Federation*. – 1975. – № 47. – p. 448-465.

131 Reichenberg D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – № 75. – P. 589–597.

132 Гомеля Н.Д. Дезактивация низкоактивных стоков, содержащих изотопы Cz-137 , комплексами гексацианоферрата калия с поликатионитами / Н.Д. Гомеля, Т.В. Крысенко, О.Н. Терещенко // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. - 2004. - № 3. - С. 56-59.

133 Edeballi S. Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions / S. Edeballi, E. Pehlivan. // *Powder Technology*. – 2016. – №301. – P. 520–525.

134 Тарасевич Ю. И. Адсорбция органических анионов и катионов из водных растворов на органозамещенных слоистых силикатах / Ю. И. Тарасевич, М. Ю. Трифонова // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. - 2015. - Т. 6, № 1. - С. 56-66.

135 Trokhymenko G. Development of low waste technology of water purification from copper ions / Ganna Trokhymenko, Mykola Gomelya // Chemistry & Chemical Technology. — Lviv : Lviv Politechnic Publishing House, 2017. — Vol 11. — No 3. — P. 372–377.

136 Edeballi S. Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1× 8 ion-exchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution / S. Edeballi, E. Pehlivan. // Chemical Engineering Journal. — 2010. — №61. — P. 161–166.<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.059>

137 Asnin L. Empirical development of a binary adsorption isotherm based on the single-component isotherms in the framework of a two-site model / L. Asnin, K. Kaczmarski, G. Guiochon. // Journal of Chromatography A. — 2007. — №1138(1-2). — P. 158–168.<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.10.090>

138 Velayudhan A. Adsorption and ion-exchange isotherms in preparative chromatography / A. Velayudhan, C. Horváth. // J Chromatogr A. — 1994. — №663. — P. 1–10. DOI: [10.1016/0021-9673\(94\)80490-7](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)80490-7)

139 Квасніков В. П. Молекулярна хроматографія. Адсорбція та розподіл молекул між фазами / В. П. Квасніков, С. П. Ярмоленко // Вісник Інженерної академії України. - 2010. - Вип. 3-4. - С. 258-262.

140 Глосарій термінів з хімії // Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Донецьк: Вебер, 2008. — 758 с.

141 Lenhoff A. M. Ion-exchange chromatography of proteins: the inside story / Lenhoff. // Materials Today: Proceedings. — 2016. — №3. — P. 3559–3567.

142 Biosorption of Mn(II) ions from Aqueous Solution by Pleurotus Spent Mushroom Compost in a Fixed-Bed Column / A.Kamarudzaman, T. Chay, A. Amir, S. Talib. // Procedia - Social and Behavioral Sciences. — 2015. — №195. — С. 2709–2716. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.379>

143 Зайцев, Олександр Іванович Теоретичне і експериментальне обґрунтування виробництва синтетичного цеоліту та розробка лікарських

препаратів на його основі [Текст] : автореф. дис... д-ра фармац. наук: 15.00.01 / Зайцев Олександр Іванович ; Національний фармацевтичний ун-т. - Х., 2003. - 38 с.: рис., табл.

144 Girish S. R. Multicomponent Adsorption and the Interaction between the Adsorbent and the Adsorbate: A Review / Girish. // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). – 2018. – Vol.9(7). – С. 177–188.

145 Marinin D.V. Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters / D.V. Marinin, G.N. Brown // Waste Management. -2000. -Vol. 20. -P. 545-553.

146 Захаров В.И. Ионообменное оборудование атомной промышленности / В.И. Захаров, Б.Е. Рябчиков, В.С. Дьяков. - М.: Энерго-издат, 1987.-248 с.

147 Гоба В.Е. Эффективность различных сорбирующих материалов для извлечения радионуклидов из загрязненной воды / В.Е. Гоба, С.С. Ставицкая, Т.П. Петренко, В.В. Ставицкий // Химия и технология воды. - 2005.- Т. 25, № 6. - С. 575-584.

148 Basmadjian D. The little adsorption book : a practical guide for engineers and scientists / Basmadjian. – Toronto: CRC Press, 2018. – 135 P.

149 Równowaga sorpcji w procesach usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska wodnego: weryfikacja statystyczna modeli matematycznych / M.Chutkowski, R. Petrus, J. Warchoł, P. Koszelnik. // Przemysł Chemiczny. – 2008. – №87(5). – P. 436–438.

150 Srivastava V. C. Antagonistic competitive equilibrium modeling for the adsorption of ternary metal ion mixtures from aqueous solution onto bagasse fly ash / V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – №47(9). – P. 3129–3137.

151 Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms / [C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith] // Journal of the Chemical Society. – 1960. – № 3. – P. 3973–3993.

152 Petrus R. Tanie sorbenty stosowane w procesie usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. / R. Petrus, J. Warchoł, P. Koszelnik. // *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*. – 2001. – №8(7). – P. 667–678.

153 Мальований М.С. Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів амонію із води теоретичним моделям / М.С. Мальований, Г.В. Сакалова, Н.Ю. Черномаз // *Вісник КНУ ім. М. Остроградського*. – Вип. 1/2011 (66), Ч. 1. – 2011. – С. 138-140.

154 Дадашев Р. Х. Термодинамика поверхностных явлений / Под ред. Х.Б. Хоконова. – 2 -изд. испр. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 280 с.

155 Petrus R. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems / R. Petrus, J. K. Warchoł. // *Water Research*. – 2005. – P. 819–830. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.003>

156 Ortner F. Singular shock solutions in nonlinear chromatography / F. Ortner, M. Mazzotti. // *Nonlinear Analysis: Real World Applications*. – 2018. – №41. – С. 66–81.

157 Al-Rashed S. M. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin / S. M. Al-Rashed, A. A. Al-Gaid. // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2012. – №16(2). – P. 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.002>

158 Roik N. V. Kinetic and equilibrium studies of doxorubicin adsorption on MCM-41-type silica surface = Вивчення кінетики та рівноважної адсорбції доксорубіцину на поверхні кремнезему типу MCM-41 / N. V. Roik, L. A. Belyakova, M. O. Dziuzko // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. - 2016. - 7, № 4. - С. 405-412.

159 Ho Y. S. Review of second-order models for adsorption systems // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – № 136. – P. 681–689.

160 Zhu P. Solvability via viscosity solutions for a model of phase transitions driven by configurational forces / Zhu. // *Journal of Differential Equations*. – 2011. – №251(11). – С. 2833–2852.

161 Зеленцов В. И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор/ В. И. Зеленцов, Т. Я. Дацко // Электронная обработка материалов. – 2012. – № 48. – С. 65–73.

162 Математичне моделювання теплопереносу та адсорбції вуглеводнів в нанопористих цеолітних каталізаторах систем нейтралізації відпрацьованих газів [Текст] : [монографія] / Петрик М. Р. [та ін.] ; НАН України, Ін-т кібернетики ім. В. М. Глушкова. - Київ : НАН України, 2017. - 279 с.
<http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/26985>

163 Girish S. R. Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review /S.R. Girish. // International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET). – 2017. – Vol. 8(10). – С. 80–86.
http://www.iaeme.com/MasterAdmin/Journal_uploads/IJCIET/VOLUME_8_ISSUE_10/IJCIET_08_10_010.pdf

164 Weber J. W. J. Kinetics of adsorption on carbon from solution / J. W. J. Weber, J. C. Morris // J. Sanit. Eng. Div. – 1963. – № 89. – P. 31–60. 135. Ho Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions // Scientometrics. – 2004. – № 59. – P. 171–177.

165 Javadian H. Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2014. – № 20. – P. 4233–4241.

166 Мальований М.С. Вплив типу природного сорбенту на кінетику сорбції іонів амонію із води / М.С. Мальований, Г.В. Сакалова, Н.Ю. Черномаз // Вісник Хмельницького національного університету. – 2010. – № 5. – С. 85-88.

167 Кувшинский М. Н. Курсовое проектирование по предмету "Процессы и аппараты химической промышленности" : учебное пособие для техникумов / М. Н. Кувшинский, А. П. Соболева. - М.: Высш. шк., 1980. 223 с.

168 Манойлов Е. Г. Особливості приповерхневого шару при мономолекулярній ізотропній адсорбції: моделювання в рамках нерівноважної

молекулярної динаміки / Е. Г. Манойлов, С. О. Кравченко, Б. А. Снопко. // Укр. фіз. журн.. – 2017. –Т. 6, № 28. – С. 713–721.

169 Петрушка І. М. Використання гелевої моделі для дослідження кінетики адсорбції прямих барвників із стічних вод природними сорбентами / І. М. Петрушка, М. С. Мальований, К. І. Петрушка // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. - 2013. - Вип. 2. - С. 129-132.

170 Гомеля М. Д. Фосфоровмісний сорбент на основі целюлозовмісного матеріалу/ М. Д. Гомеля, О. П. Хохотва, К. А. Малихіна // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. - 2017. - № 1. - С. 84-90.

171 Petrus R., Wymianamasy w ukladzie „ciało stale-ciecz” /G. Akselrud, Y. Gumnicki, W. Piantkowski. – Rzeszow, 1998. – 365 p

172 Степова К. В. Механізм та математична модель хемосорбції сірководню на модифікованому бентоніті / К. В. Степова, І. О. Мовчан // Екол. безпека. - 2012. - № 1. - С. 85-89.

173 Ягольник С. Г. Дослідження термічної стійкості природного клиноптилоліту з різним ступенем подрібненості / С. Г. Ягольник, В. В. Кочубей, В. І. Троцький // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". - 2006. - № 553. - С. 222-224.

174 Петрушка І. М. Дослідження зовнішнього та внутрішньодифузійного процесу адсорбції барвників з метою забезпечення екобезпеки водних об'єктів / І. М. Петрушка, Я. М. Гумницький, М. С. Мальований // Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]. - 2012. - Вип. 41(1). - С. 119-124

175 Patsahan T. Molecular dynamics study of aqueous uranyl in hydrophilic mesoporous confinement: the case of slit-like pore in amorphous silica / T. Patsahan, M. Holovko // Condensed Matter Physics. - 2007. Vol. 10, № 2. - С. 143-150.

176 Douven S. The range of validity of sorption kinetic models / S. Douven, C. A. Paez, C. J. Gommers // *Journal of colloid and interface science*. – 2015. – № 448. – P. 437–450.

177 Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / [О. О. Крижановская, Л. А. Синяева, С. И. Карпов и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – № 15. – С. 784–794.

178 Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions / Sprynskyu M., Lebedynets M., Terzyk A. P. [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – № 284. – p. 408-415.

179 Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М. : Химия, 1987. – 495 с.

180 Role of adsorption and swelling on the dynamics of gas injection in coal [Электронный ресурс] / [R. Pini, S. Ottiger, L. Burlini та ін.] // *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*. – 2009. – Режим доступа до ресурсу: doi:10.1029/2008JB00596.

181 Словник іншомовних слів / За редакцією О.С.Мельничука// 1974. – Головна редакція УРЕ. – 775с.

182 Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. / П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

183 Trimm H. H. *Analytical Chemistry: Methods and Applications* / CRC Press. – 2011. – 380 P.

184 Nach DR/850 Colorimeter procedures manual // USA: Nach Company, 2013. – 460 p.

185 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.

186 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.

187 ГОСТ 22567.7-87 Метод определения массовой доли фосфорнокислых солей.

188 КНД 211.1.4.043-95. Методика фотометричного визначення фосфатів у стічних водах. – введ. 25 квітня 1995.

189 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.

190 Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Методика фотометричного визначення фосфатів в стічних водах. КНД 211.1.4.043-95 / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. – К.: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, – 1995. – С. 1-11.

191 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)

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

193 Borkowska-Burnecka J. Analitika spektrochemiczna-emisyjna spektrometria atomów i cząsteczek dwuatomowych wybranych plazm bezelektrodowych. /

Borkowska-Burnecka., 2012. – 178 S. – (Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.). – (Monografie; т. 9).

194 ГОСТ 4388–72 Методы определения массовой концентрации меди

195 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М., 1989. – 448с.

196 Altın O. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* / O. Altın, H. Ö. Özbelge, T. Doğu. // *Doğu*. – 1998. – №198. – P. 130–140.

197 Altın O. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* / O. Altın, H. Ö. Özbelge, T. Doğu. // *Doğu*. – 1998. – №198. – P. 130–140.

198 ГОСТ 31956-2012 Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома.

199 Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / [В. Б. Алесковский, В. В. Бардин, М. И. Бойчинова и др.]. – Москва: Мир, 1988. – 386 с.

200 Фролов Ю.Г. Курс колоїдної хімії. Поверхневі явища і дисперсні системи. – К.: Вища школа – 1988. – 464 с.

201 Protein Determination-Method Matters / [H. K. Mæhre, L. Dalheim, G. K. Edvinsen та ін.]. // *Foods*. – 2018. – Vol.7(1). – С. 4–15. doi:10.3390/foods7010005

202 A comparison of two colorimetric assays, based upon Lowry and Bradford techniques, to estimate total protein in soil extracts / [M. A. Redmile-Gordon, E. Armenise, R. P. White та ін.]. // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2013. – №67. – С. 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.08.017>

203 Prediction of binary adsorption isotherms of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on calcium alginate beads from single adsorption data / S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos, E. P. Kanellopoulos. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – №162(2-3). – P. 1347–1354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.022>

204 Kramer G. J. Theoretical determination of proton affinity differences in zeolites (7) / G. J. Kramer, R. A. Van Santen. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – №115. – С. 2887–2897.

205 Foo K. Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K. Y. Foo, B. H. Foo. // Chemical engineering journal. – 2010. – №156(1). – P. 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

206 El-Khaiary M. I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options / El-Khaiary. // Journal of Hazardous Material. – 2008. – №158(1). – P. 73–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.052>

207 Seidel-Morgenstern A. Modelling of the competitive isotherms and the chromatographic separation of two enantiomers / A. Seidel-Morgenstern, G. Guiochon. // Chemical engineering science. – 1993. – №48(15). – P. 2787–2797. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80189-W](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80189-W)

208 Borkowska-Burnecka J. Analizyka spektrochemiczna-emisyjna spektrometria atomów i cząsteczek dwuatomowych wybranych plazm bezelektrodowych. / Borkowska-Burnecka., 2012. – 178 s. – (Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.). – (Monografie; t. 9).

209 Rudzinski W. Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces: a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport / W. Rudzinski, T. Panczyk. // The Journal of Physical Chemistry. – 2000. – №104. – P. 9149–9162. **DOI:** 10.1021/jp000045m <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.038>

210 Chong K. H. Description of two - metal biosorption equilibria by Langmuir - type models / K. H. Chong, B. Volesky. // Biotechnology and Bioengineering. – 1995. – №47. – P. 451–460.

211 Asnin L. Empirical development of a binary adsorption isotherm based on the single-component isotherms in the framework of a two-site model / L. Asnin, K. Kaczmarski, G. Guiochon. // Journal of Chromatography A. – 2007. – №1138. – P. 158–168.

212 Sheindorf C. H. A Freundlich-type multicomponent isotherm / C. H. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch. // Journal of Colloid and Interface Science. – 1981. – №1981. – P. 136–142.

213 Милянник, Оксана Вікторівна. Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому [Текст] : автореферат дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 - екологічна безпека / О. В. Милянник ; Нац. ун-т "Львівська політехніка". - Львів : [б. в.], 2018. - 21 с.

214 Гивлюд, Анна Миколаївна. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Гивлюд Анна Миколаївна ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". - Львів, 2016. - 22 с.

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

216 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.

217 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.

218 Tengku K. A. Regression Analysis for the Adsorption Isotherms of Natural Dyes onto Bamboo Yarn / K. A. Tengku, S. A. Mimi, A. W. Zularisam. // International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET). – 2017. – №4. – P. 1699–1703.

219 Cernik M. Regularized least-squares methods for the calculation of discrete and continuous affinity distributions for heterogeneous sorbents / M. Cernik, M. Borkovec, J. C. Westall. // Environmental science & technology. – 1995. – №29(2). – P. 413–425. DOI: 10.1021/es00002a018

220 Chatteray D. K. Thermodynamica of adsorption on interphases /D.K. Chatteray // PINSA. – 2001. – №6. – С. 663–685.

221 An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics. / [A. Alshameri, C. Yan, Y. Al-Ani та ін.]. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – №45(2). – С. 554–564.

222 Sabadash V. Thermodynamics of (NH₄⁺) cation adsorption under static conditions / A. Hyvlyud, V. Sabadash, Ya. Gumnitsky, N. Ripak // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Volume 12, number 2. – P. 143–146.

223 Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – P. 577–584. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.115>

224 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.

225 Mobasherpour I. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes / I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Ebrahimi. // Journal of Saudi Chemical Society. – 2014. – №18(6). – P. 792–801. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.09.006>

226 Мороз І. Методика розгляду розподілу Гіббса в статистичній термодинаміці / І. Мороз // Наукові записки [Кіровоградського державного педагогічного університету імені Володимира Винниченка] . Серія : Проблеми методики фізико-математичної і технологічної освіти. - 2013. - Вип. 3. - С. 81-88.

227 Soldatkina L. M. Adsorption of anionic dyes on corn stalks modified by polyaniline: kinetics and thermodynamic studies / L. M. Soldatkina, M. A. Zavrachko // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2017. - Т. 8, № 1. - С. 44-55.

228 Tychengulova A. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and transport properties of H-bonded low-temperature substances / A. Tychengulova, A. Aldiyarov, A. Drobyshev // Физика низких температур. - 2015. - Т. 41, № 6. - С. 582-587.

229 Reichl L. E. A Modern Course in Statistical Physics / Linda Reichl. – Weinheim: John Wiley & Sons, 2016. – 459 P.

230 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.

231 Сабадаш В.В. Адсорбційні технології очищення стічних вод молокопереробних підприємств від молочної кислоти. /В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М.Гумницький //Всеукраїнська науково-технічна конференція «Актуальні проблеми харчової промисловості». Тернопіль, 8-9 жовтня 2013 р.: матеріали конференції. – Тернопіль: В-во ТНТУ, 2013. –С. 178-179.

232 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.

233 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.

234 Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера в стічних водах. КНД 211.1.4.030-95.

235 <http://www.chemport.ru/datenews.php?news=1859>

236 Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы вгидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита / Н.К. Мороз, Ю.В. Сереткин, И.С. Афанасьев, В.В. Бакакин // Журн. структур. химии. –2002,- Том, -№ 4.-С. 642 – 648

237 Н.Ф. Челишев цеолити – новый тип минерального сырья. – М.: Недра.- 1987.-176с.

238 Одноріг З. С. Вплив фізико-хімічних факторів на процес сорбції іонів міді клиноптилолітом / З. С. Одноріг, М. С. Мальований. // Вісник Національного

університету “Львівська політехніка”. Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2000. – №414. – С. 38–40.

239 Origin and structural characteristics of tri-coordinated extra-framework aluminum species in dealuminated zeolites / [X. Yi, K. Liu, W. Chen та ін.]. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – №140(34). – P. 10764–10774.

240 Relationship between Anion Adsorption and Physicochemical Properties of Aluminum Oxide / [N. Kawasaki, F. Ogata, K. Takahashi та ін.]. // *Journal of Health Science*. – 2008. – №54. – P. 324–329. <https://doi.org/10.1248/jhs.54.324>

241 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.

242 Сабадаш В.В. Статика адсорбції важких металів природним цеолітом /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Милянник, О.В. Люта // *Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць*. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2017. — Вип. 27.3. — С. 117—120. <https://doi.org/10.15421/40270326>.

243 Гумницький Я.М. Сорбція іонів купруму із водних розчинів природним клиноптилолітом./ Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // *Збірник наукових праць «Вісник ЛДУ БЖД» “Техногенна та екологічна безпека”*. – Львів, 2013. - №7. – С. 235-241.

244 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.

245 Одноріг З. С. Сорбція йонів міді хімічно модифікованим природним клиноптилолітом : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01. "Екологічна безпека" / Одноріг Зоряна Степанівна – Львів, 2002. – 15 с.

246 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.

247 Сабадаш В.В. Статика адсорбції важких металів природним цеолітом /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Милянник, О.В. Люта // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2017. — Вип. 27.3. — С. 117—120. <https://doi.org/10.15421/40270326>.

248 Równowaga sorpcji w procesach usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska wodnego: weryfikacja statystyczna modeli matematycznych / M.Chutkowski, R. Petrus, J. Warchoń, P. Koszelnik. // Przemysł Chemiczny. – 2008. – №87(5). – P. 436–438.

249 Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Б.Д.Сумм.— 2-е изд., стер.— М.: Издательский центр «Академия», 2007.— 240 с

250 Фізична хімія: навч. посіб. для студ. баз. напряму "Хім. технологія". Ч. 2 / Ю. А. Раєвський, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л.: Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2010. – 134 с.

251 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 ЛПІ, 2018. С.169-171.

252 Cr (III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite / [C. Covarrubias, R. García, R. Arriagada та ін.]. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – №88. – P. 220–231.

253 Справочник химика. Том 1. Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. / Под ред. Б.П. Никольского — М.-Л.: Химия, 1966 — 1071 с.

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

255 Матвієнко О.М. Знефторювання підземних вод на фільтрах з модифікованим завантаженням. Автореферат дисертації кандидата технічних наук. Київ, 2005, 18с.

256 Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. / V. Sabadash, A. Nyvlyud, Ya. Gumnitsky // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Volume 10, number 2. – P. 235–240.

257 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.

258 Гумницький Я.М. Зміна активності адсорбційних центрів цеолітів щодо P2O5 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.

259 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.

260 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

261 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.

262 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.

263 Макарчук, О. В. Магнітні наноконпозиційні сорбенти на мінеральній основі для очищення стічних вод [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.21 / Макарчук Оксана Володимирівна ; Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т ім. Ігоря Сікорського" . - Київ, 2018. - 22 с.

264 Федорченко С. В. Хроматографічні методи аналізу : навч. посіб. / Федорченко Софія Володимирівна, Курта Сергій Андрійович. – Івано-Франківськ : Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 146 с.

265 Гумницький Я.М. Зміна активності адсорбційних центрів цеолітів щодо P2O5 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.

266 Сабадаш В.В. Адсорбція аніонів синтетичними сорбентами на основі Al₂O₃ //SDEV'2018: Матер. Міжнар. наук. симпоз. 28 лютого – 3 березня 2018 р., Славське: НУ ЛП, 2018. С.169-171.

267 Дудник С.В. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування [Монографія] / С.В.Дудник, М.Ю.Євтушенко. – К.: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013. – 295 с.

268 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.

269 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.

270 Гивлюд А.М. Застосування вуглецевих та мінеральних сорбентів для очищення стічних вод молокопереробних підприємств/А.М.Гивлюд, В.В.

Сабадаш// Матеріали I міжнародної конференції молодих вчених EcoTour-2013.- Львів, 21-23 листопада 2013 / НУ «ЛП».- Львів.- 2014.- Р.34-36.

271 Гивлюд А. М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами: дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук: 21.06.01 – екологічна безпека/ Анна Миколаївна Гивлюд; Міністерство освіти і науки України, Національний університет «Львівська політехніка». – Львів, 2016. – 147 с.

272 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.

273 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 .

274 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 .

275 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 .

276 Wastewaters treatment of meat and milk industry / S. M.Shifrin, G. V. Ivanova, B. Mikulov, B. Fenofanov., 1981. – 272 p.

277 Фесенко, Олена Олександрівна. Адсорбція органічних речовин та їх сумішей із водних розчинів на гідрофобних та гідрофільних полімерних сорбентах [Текст] : автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.11 / Фесенко Олена

Олександрівна ; НАН України, Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А. В. Думанського. - К., 1996. - 24 с.

278 Гивлюд, Анна Миколаївна. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Гивлюд Анна Миколаївна ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". - Львів, 2016. - 22 с. : рис., табл.

279 Sullivan E. J. Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite / E. J. Sullivan, J. W. Carey, R. S. Bowman. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – №206(2). – P. 369–380.<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5764>

280 Sullivan E. J. Fourier transform Raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite / E. J. Sullivan, D. B. Hunter, R. S. Bowman. // *Environmental Science & Technology*. – 1998. – №32. – P. 1948–1955.**DOI:** 10.1021/es9708981

281 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.

282 Huvlyud A. Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite// *Chemistry & Chemical Technology*. – 2019. – Volume 13, number 1. – P. 95–100.

283 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.

284 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.

285 Gumnitsky J. Complex water treatment of agroindustrial complexes before wastewaters discharge into the basins of rivers/J. Gumnitsky, V. Sabadash, O.

Matuska, G. Tyzrbir //Future urban sanitation to meet new requirements for water quality in the Baltic sea region.- Krakow.-2011.-pg.20.

286 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 та ін.]. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 340 с.

287 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.

288 Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. / V. Sabadash, A. Huvlyud, Ya. Gumnitsky // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Volume 10, number 2. – P. 235–240.

289 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.

290 Mical M. Oczyszczenie gliceryny z produkcji biodiesla. / M. Mical, B. Pasierb, J. Warchoń. // Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska,. – 2011. – 58(2). – P. 167–176.

291 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.

292 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.

293 Мацуська О. В. Адсорбция компонентов сточных вод природными сорбентами/ О. В. Мацуська, Р. П. Параняк, Я. М. Гумницкий // Химия и технология воды. - 2010. - 32, № 4. - С. 399-407.

294 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.

295 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.

296 Сабадаш В.В. Статика адсорбції важких металів природним цеолітом /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Милянник, О.В. Люта // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2017. — Вип. 27.3. — С. 117—120. <https://doi.org/10.15421/40270326>.

297 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.

298 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.

299 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.

300 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". – p. 193-197

301 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.

302 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.

303 Characterization of chemosynthetic $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ geopolymers / Y.He, L. Liu, L. He, X. Cui. // Ceramics International. – 2016. – №42(9). – С. 10908–10912. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.224>

304 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. – P. 148–150.

305 Миляник, О. В. Статика поглинання двох іонів важких металів природним цеолітом /О.В. Миляник, О.М. Шквірко, Я. М. Гумницький // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016 – № 841. – С. 325-329.

306 Wen J. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. / J. Wen, Y. Yi, G. Zeng. // Journal of environmental management. – 2016. – №178. – P. 63–69.

307 Василечко В. Кислотно модифікований закарпатський клиноптилоліт як сорбент для вилучення слідових кількостей європію (III) / В. Василечко, Г. Грищук, О. Нижник, Я. Каличак // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. - 2015. - Вип. 56(1). - С. 192-202.

308 Голуб Є. О. Застосування модифікованих цеолітів в якості каталізаторів для захисту навколишнього середовища / Є. О. Голуб, Н. П. Голуб, В. І. Гомонай, А. А. Козьма // Містобудування та територіальне планування. - 2017. - Вип. 64. - С. 519-523.

309 Іванченко А. В. Застосування кислотно-активованого цеоліту в технології очищення стічних вод від нітратів / А. В. Іванченко, В. І. Карлаш, Д. О. Єлатонцев, А. С. Данельська // Вісник Вінницького політехнічного інституту. - 2018. - № 5. - С. 13-17.

310 Гумницький Я.М. Інженерна екологія. Частина 2 / Я.М, Гумницький, І.М. Петрушка – Львів: Видав. Львівської політехніки, 2016. – 348с.

311 Таранцева, К. Р. Процессы и аппараты химической технологии в технике защиты окружающей среды [Электронный ресурс] : учеб. пособие / К. Р. Таранцева, К. В. Таранцев. - Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. - 484 с.

312 Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты: Учебник для вузов/Изд. 2-е. В 2-х кн.: М.: Химия, 1995. - 400 с.

313 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.

314 Huvlyud A. The Kinetics of Oxipropionic Acid on Natural Zeolite/A. Huvlyud, V. Sabadash, J. Gumnitsky // "Litteris et artibus": Праці VI Міжнародного молодіжного форуму (Львів, 26–28 листопада 2015 р.). – 2015. – Р. 450–452.

315 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.

316 Мацуська О. В. Очищення стоків від білків природними сорбентами/ О. В. Мацуська, Р. П. Параняк, Я. М. Гумницький //Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Ґжицького. - 2011. - Т. 13, № 2(2). - С. 255-261.

317 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.

318 Сабадаш В.В. Оптимізація процесу сорбції органічних сполук мезопористими сорбентами/В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, А.М. Гивлюд, Н.О. Луців, Н.С. Юськевич //ІІІ міжнародний конгрес. Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів. Львів, 17-19 вересня 2014р. С. 127 .

319 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.

320 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.

321 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.

322 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.

323 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.

324 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.

325 Сабадаш В. В. Кінетика внутрішньо дифузійного поглинання оксіпропіонової кислоти цеолітом. /В. В .Сабадаш, А. М. Гивлюд, Я. М. Гумницький //Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2015. - № 812. - С. 339-344.

326 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

327 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.

328 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

329 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.

330 Аксельруд Г.А. Метод инвариантных функций для процессов массообмена в системе твердое тело жидкость – Львов: Из-во ЛПИ, 1991. – 27 с.

331 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.

332 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.

333 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.

334 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.

335 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.

336 Сабадаш В.В., Гивлюд А.М., Гумницький Я. М. 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.

337 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. – P. 69–74.

338 Гумницький Я.М. Динаміка адсорбційного розділення суміші іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} в апараті колонного типу/ Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Милянник // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018.– Vol. 1, № 1.– P. 111–116.

339 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./ Національний університет "Львівська політехніка", Інститут сталого розвитку імені Вячеслава Чорновола - Львів : Видавництво Львівської політехніки. – С. 27.

340 Równowaga sorpcji w procesach usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska wodnego. Weryfikacja statystyczna modeli matematycznych. / M.Chutkowski, R. Petrus, J. Warchoł, P. Koszelmk. // Przemysł chemiczny. – 2008. – №87. – С. 436–438

341 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. 285-291.

342 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 Шостої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – С. 105 – 107.

343 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

344 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.

345 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»Хімія, технологія речовин та їх застосування . – 2013. – № 761. – С. 277-280

346 Gumnytskyu J. Researches of the process of migration of pollutants in the soil environment/ J. Gumnytskyu, O. Lyuta, V. Sabadash // Хімічна технологія та інженерія : збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції (Україна, Львів, 26–30 червня 2017 р.) - Львів : Видавництво Львівської політехніки. – С. 410 – 411.

347 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.

348 Гумницький Я.М., Сабадаш В.В., Венгер Л.О. 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.

349 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.

350 Гумницький Я.М., Сабадаш В.В., Венгер Л.О. 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.

351 Гумницький Я.М., Сабадаш В.В., Венгер Л.О. Дослідження міграції мінеральних речовин у ґрунтовому середовищі при постійній поверхневій концентрації. // I міжнародний конгрес. Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів. Львів, 28-29 травня 2009р. с. 77.

352 Гумницький Я.М. Дослідження міграції мінеральних речовин у ґрунтовому середовищі при постійній поверхневій концентрації. /Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш , Л.О. Венгер // I міжнародний конгрес. Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів. Львів, 28-29 травня 2009р. с. 77.

353 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

354 Мацуська О.В. Еколого-економічне обґрунтування доцільності застосування кавітаційно-адсорбційного очищення стічних вод м'ясопереробних підприємств./О.В. Мацуська, Я.М. Гумницький, Р.П. Параняк , В.В. Сабадаш // Науковий вісник ЛНУВМБТ імені С.З. Гжицького. – 2013. – №1 (55).- Том 15. – Част. 4, . – С. 123-128.

355 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.

356 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.

357 Beszedes S. Application of thermal and microwave pre-treatments for dairy wastewater sludge / S. Beszedes, G. Szabo, G. Geczi. // International Journal of Engineering. – 2012. – №10. – С. 231–235

358 Kostas E. T. The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass. /E. T. Kostas, D. Veneroso, J. P. Robinson //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – 77. – P. 12-27.

359 Сабадаш В. В. Вилучення білків зі стічних вод харчових виробництв шляхом застосування НВЧ випромінювання / В. В. Сабадаш , Я. М. Гумницький // Наукові праці. – 2018. – Т. 82, вип. 1. – С. 82–87.

360 Потапов В. О. До питання розрахунку внутрішніх джерел теплоти під час мікрохвильової обробки харчових продуктів/ В. О. Потапов, В. В. Качалов, С. В. Михайлова //Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. - 2013. - Вип. 1(2). - С. 73-81.

361 Meda V. Microwave heating and the dielectric properties of foods / V. Meda, V. Orsat, V. Raghavan // The Microwave Processing of Foods (Second Edition) / V. Meda, V. Orsat, V. Raghavan. – Sawston: Woodhead Publishing, 2017. – P. 23-43.

362 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), № 1. – С. 184–188.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

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»

ДОДАТКИ

Спеціальність 05.17.08 — процеси та обладнання хімічної технології
(шифр і назва спеціальності)

05 «Технічні науки»
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

В.В. Сабадаш
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант:
Гумницький Ярослав Михайлович
доктор технічних наук,
професор

Ідентичність усіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:
Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 35.052.09, д.т.н., проф.

Нагурський О.А.

Додаток А

А1

Опис лабораторнонь установки для визначення поверхневого натягу

Основною частиною цієї установки є капіляр 3 (скляний, або металевий з рівним зрізом під кутом 90°), який поміщають у пробірку 1. Під час роботи установки у пробірці над поверхнею рідини за допомогою аспіратора 5 створюється вакуум. Над капіляром 3 тиск атмосферний, а у пробірці 1 повітря поступово розріджується. Найбільша різниця тиску забезпечує відрив однієї бульбашки газу, яка утворюється на кінці капіляру. Враховують найбільше значення різниці тиску, оскільки в результаті пропусканні повітря крізь поверхневий шар зі швидкістю, яка не дозволяє рідині сплескуватися, гідравлічний опір системи буде падати і, відповідно й тиск, необхідний для проштовхування повітря (або іншої рідини) через шар досліджуваної рідини.

У момент відриву бульбашки газу від капіляра різниця тиску газу ΔP в капілярі буде мати максимальне значення, яке буде відповідати поверхневому натягу рідини. Установку налаштовують за стандартними речовинами з відомим поверхневим натягом, наприклад вода, хлороформ, чотирихлористий вуглець, тощо. За результатами експерименту знаходять константу приладу k з формули:

$$k = \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i}{\Delta P_i n}, \quad (A1)$$

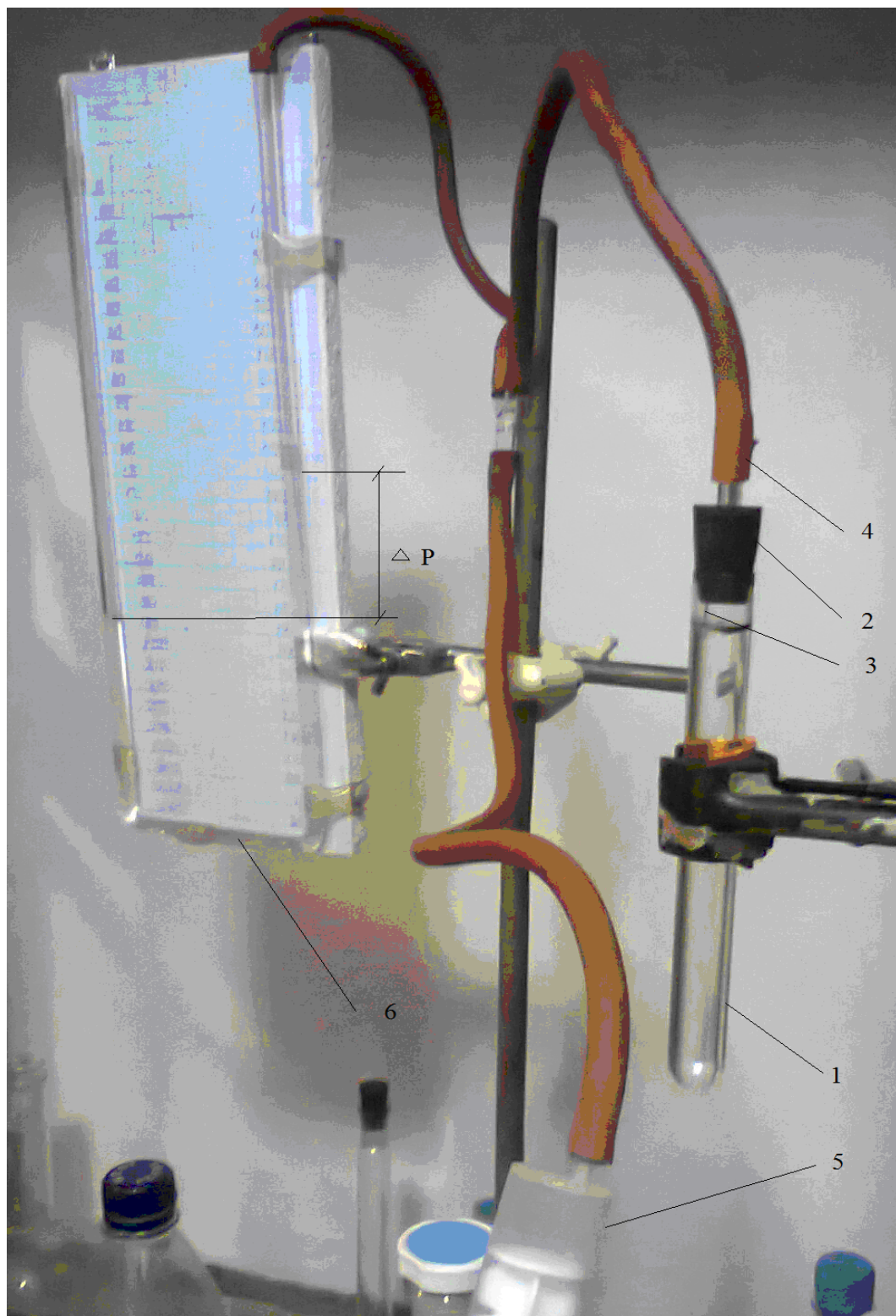
де k – константа установки; σ - поверхневий натяг за температури $T^\circ\text{C}$; ΔP – різниця тиску у дифманометрі, мм.вод.ст.

Константу установки k визначали експериментально за відношенням значенням поверхневого натягу σ_0 стандартної речовини до максимального перепаду тиску, зареєстрованого дифманометром, що відповідає максимальному

тиску бульбашки. Для досліджуваної рідини поверхневий натяг визначають за стандартною рідиною згідно залежності:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\Delta P}{\Delta P_0} . . , \quad (A2)$$

де σ_0 , σ – поверхневий натяг стандартної рідини та досліджуваної рідини;
 ΔP_0 , ΔP – різниця тиску у дифманометрі для стандартної рідини та для досліджуваної рідини.



1 – пробірка, 2- корок, 3- капіляр, 4 – з'єднувальна трубка, 5- аспіратор, 6- дифманометр

Рис. А1. Лабораторна установка

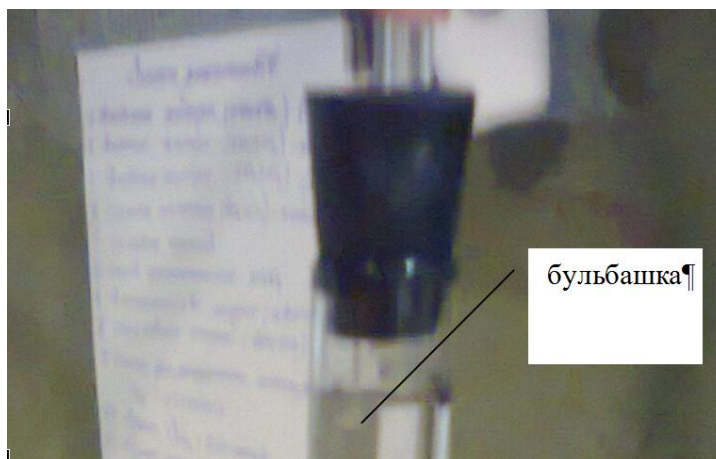


Рис. А2. Зображення утвореної бульбашки у капалярі

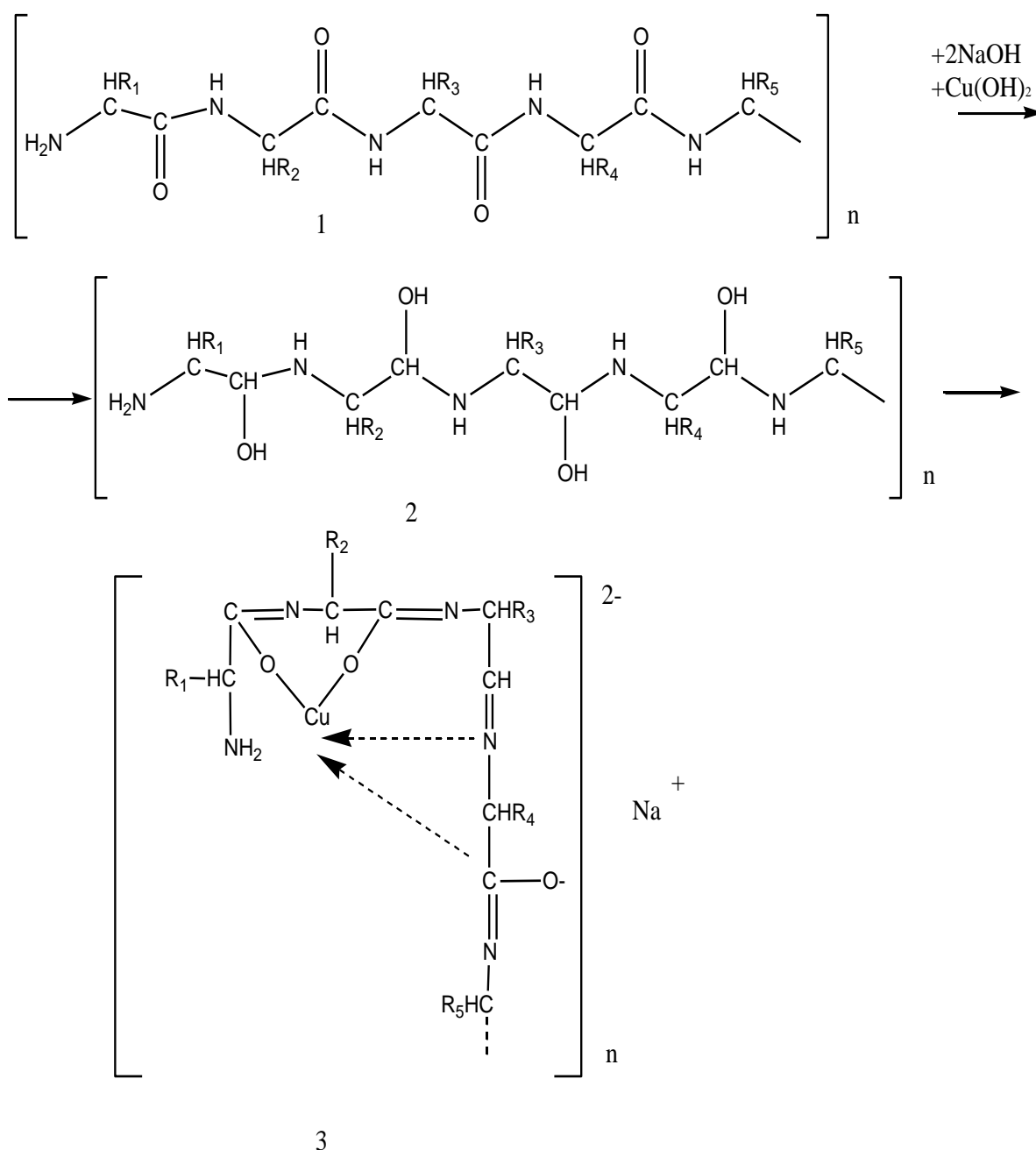
Різницю тиску ΔP у системі вимірюють за допомогою дифманометра 6, один кінець якого контактує з атмосферою, а інший – підданий до вакуумної системи. Розрідження в системі створюють аспіратором 5.

Пробірку та капіляр кілька разів промивають кількома хромової суміші та дистильованої води. Стандартну рідину (дистильовану воду) заливають у пробірку 1 до мітки, закривають корком 2, кінець капіляра 3 при цьому повинен торкатися поверхні розділу фаз. За допомогою аспілятора 5 створюють вакуум таким чином, щоб швидкість проскоку бульбашок повітря відбувалася з інтервалом 3-5 секунд. Фіксують середнє значення максимального перепаду рівня рідини у дифманометрі 7. Виміри проводять у порядку зростання концентрацій розчинів та у порядку збільшення довжини вуглеводневого ланцюга молекул ПАР.

Поверхневий натяг досліджуваних розчинів розраховують за формулою $\sigma = \sigma_0 P/P_0$. За отриманими даними будують ізотерми $\sigma = f(C)$ для всіх розчинів, що вивчалися. Проводять дотичні до кожної з кривих. Поверхневі активності g_n, g_{n+1} розраховують як кутові коефіцієнти дотичних згідно формули:

$$g_n = \operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta C} \right)_{C \rightarrow 0}. \quad (\text{A3})$$

Схема реакції для визначення білків біуретовим методом



1 поліпептид 2 енольна форма поліпептиду 3 біуретовий мідний комплекс фіолетового кольору

Додаток Б

Результати розрахунку термодинамічних параметрів адсорбційних процесів

Тип речовини	сполука	$\Delta G^{\circ}_{f_{298.15}}$, кДж/моль	стехіометри чний коефіцієнт	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль К	ΔG , кДж/моль t=298 К	рівноваж на температ ура, К $t_{ривн}=dH/dS$
продукт реакції	Al(OH) ₃	-1157.00	2	-2314.00	-1275.7	70.1	-	-
реагент	Al ₂ O ₃	-1582.27	1	-1582.27	-1275.7	50.919	-	-
реагент	H ₂ O	-237.25	3	-711.74	-285.8	69.96	-	-
термодинамічні параметри реакції	-	-	-	-19.994	-418.3	-120.599	35520.202	3.4685196 39

Тип речовини	сполу ка	$\Delta G^{\circ}_{f_{298.15}}$, кДж/ моль	стехіом етричн ий коефіці єнт	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/мольК	ΔG , кДж/моль t=298 К	рівноважна температур а, К $t_{ривн}=dH/dS$
продукт реакції	HAIO 2	832.1 13	3	-2496.34	-934.872	-0.045927	-	-
реагент	Al ₂ O 3	1582. 27	1	-1582.27	-1676	50.919	-	-
реагент	H ₂ O	237.2 5	3	-711.74	-285.8	69.96	-	-
термодинамічні параметри реакції	-	-	-	-202.333	-271.216	260.936781	77487.94474	1.03939352 3

Тип речовини	сполу ка	$\Delta G^{\circ f}$ 298.1 5, кДж/ моль	стехіом етричн ий коефіці єнт	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/мольК	ΔG , кДж/моль t=298 К	рівноважна температур а, К трівн=dH/dS
реагент	NH ₄ Cl	- 203.1 6	6	-1218.96	-299.448	0.096	-	-
реагент	Al ₂ O 3	- 1582. 27	1	-1582.27	-1676	50.919	-	-
продукт реакції	H ₂ O	- 237.2 5	3	-711.74	-285.8	69.96	-	-
продукт реакції	NH ₃	- 16.70 6	6	-100.24	10.0416	0.193	-	-
продукт реакції	AlCl ₃	- 883.5 89	2	-1767.18	-1031.021	0.314	-	-
термодинамічні параметри реакції	-	-	-	222.08	613.4956	160.171	-47117.4624	3.83025391 6

Додаток В

В1

Рівняння ізотерм адсорбції для однокомпонентних досліджуваних рідких систем

Система, одиниці виміру маси адсорбтива	Рівняння Ленгмюра	R2	Рівняння Фрейндліха	R2
1	2	3	4	5
NH ₄ ⁺ –Z, мг-екв	$a^* = 0.07 \cdot \frac{65.28C}{1 + 65.28C}$	0.9963	$a^* = 0.29C^{1.49}$	0.9436
Cu–Z, мг-екв	$a^* = 0.315 \cdot \frac{0.04C}{1 + 0.04C}$	0.9966	$a^* = 0.01881 \cdot C^{0.6058}$	0.9859
Pb–Z, мг-екв	$a^* = 0.39 \cdot \frac{0.02C}{1 + 0.02C}$	0.9913	$a^* = 0.01 \cdot C^{0.8221}$	0.9668
Zn–Z, мг-екв	$a^* = 0.2 \cdot \frac{0.026C}{1 + 0.026C}$	0.9902	$a^* = 0.006 \cdot C^{0.8395}$	0.9689
Cr(III) –Z, мг-екв	$a^* = 0.2 \cdot \frac{0.05C}{1 + 0.05C}$	0.9939	$a^* = 0.066 \cdot C^{0.6076}$	0.9559
Cr(VI) –Z, мг-екв	$a^* = 0.374 \cdot \frac{0.051C}{1 + 0.051C}$	0.9971	$a^* = 0.02 \cdot C^{1.1378}$	0.9873

F-Z, мг-екв	$a^* = 10.45 \cdot \frac{0.49C}{1+0.49C}$	0.9538	$a^* = 0.2 \cdot C^{0.3801}$	0.9028
H3PO4-Z	$a^* = 24.5 \cdot \frac{0.0072C}{1+0.0072C}$	0.9716	$a^* = 0.104 \cdot C^{0.8575}$	0.8425
KH2PO4-Z	$a^* = 6.57 \cdot \frac{0.02C}{1+0.02C}$	0.9876	$a^* = 0.463 \cdot C^{0.4571}$	0.9723
K2HPO4-Z	$a^* = 12.5 \cdot \frac{0.0014C}{1+0.0014C}$	0.9982	$a^* = 0.0246 \cdot C^{0.89}$	0.9847
K3PO4-Z	$a^* = 14.92 \cdot \frac{0.0012C}{1+0.0012C}$	0.9982	$a^* = 0.0167 \cdot C^{1.00}$	0.9939
ОПК-Z, мг-екв	$a^* = 0.04 \cdot \frac{124,124 C}{1+124,124 C}$	0,982	$a^* = 1.52 \cdot C^{0.3015}$	0.9217
1	2	3	4	5
ОПК-С, мг-екв	$a^* = 0,025 \cdot \frac{1088,6C}{1+1088,6C}$	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
NH4+ -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
P2O5 - 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
P2O5-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
P2O5-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
P2O5-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	$a^* = 24,5 \cdot \frac{0,007 C}{1+0,007 C}$	0.9652	$a^*=5,67C^{0.98}$	0.9937
ДП-зола ГТ, мг	$a^* = 312.5 \cdot \frac{6.84 \cdot 10^{-4} C}{1+6.84 \cdot 10^{-4} C}$	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	$a^* = 1,53C0.91$	0.9652
----------------	--	--------	-------------------	--------

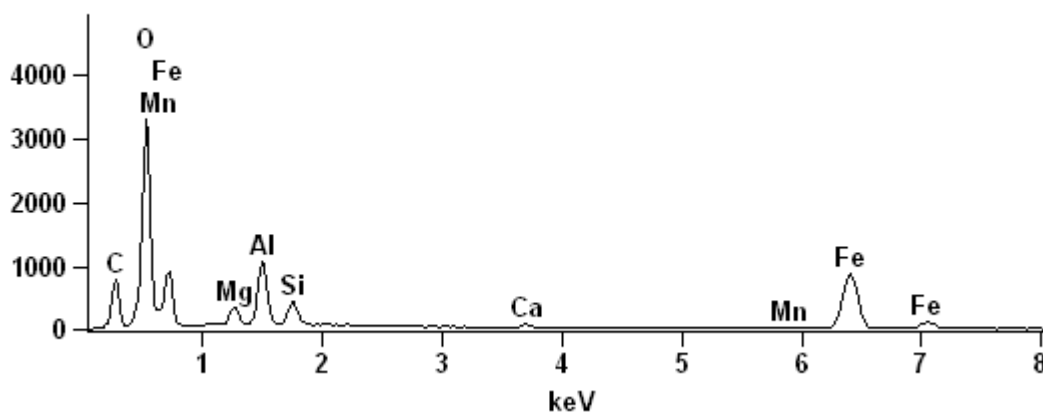
Пояснення скорочень: Z – цеоліт; ОПК – оксіпропіонова кислота; АЛБ – альбумін; ПАР – поверхнева активна речовина; ГТ – гідротермічний метод; СП – метод спікання.

Додаток В 2

Результати спектрального аналізу синтезованих цеолітів

Full scale counts: 3418

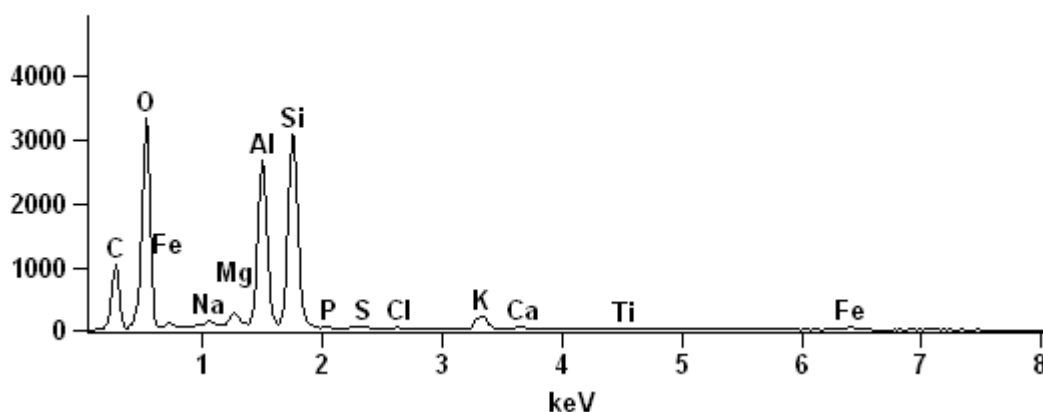
Base(431)_pt1



Спектр зразка у точці 1

Full scale counts: 3418

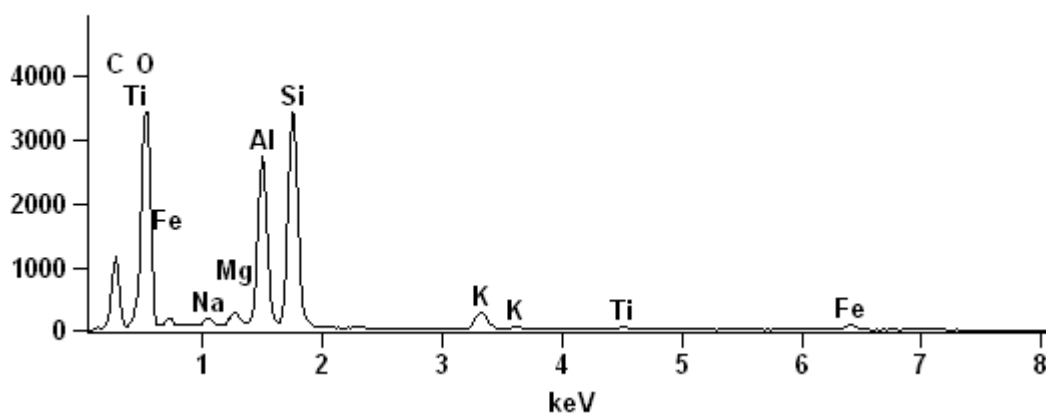
Base(431)_pt2



Спектр зразка у точці 2

Full scale counts: 3418

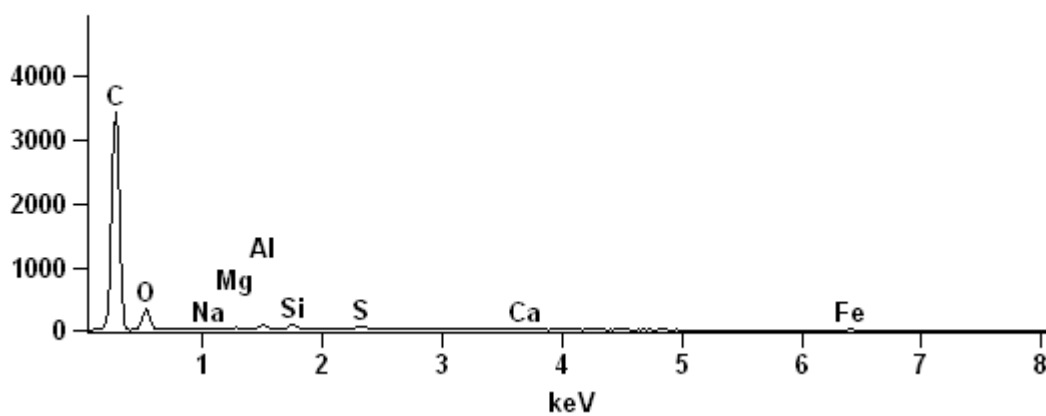
Base(431)_pt3



Спектр зразка у точці 3

Full scale counts: 3418

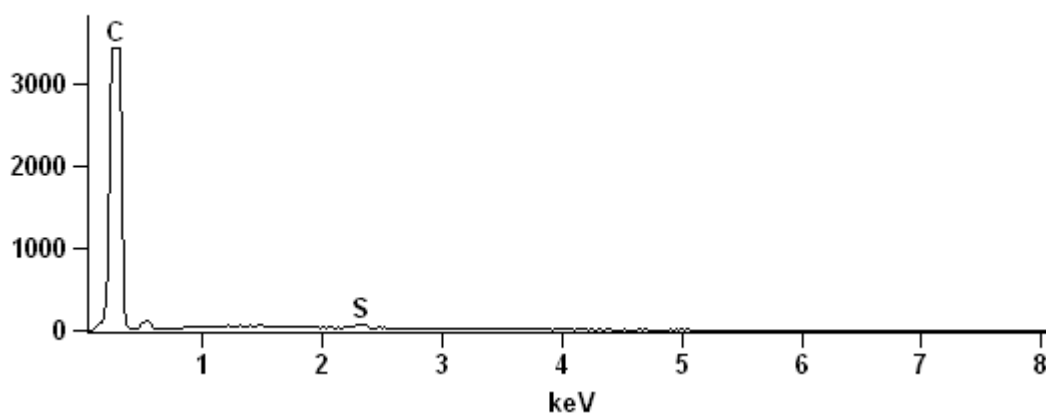
Base(431)_pt4



Спектр зразка у точці 4

Full scale counts: 3418

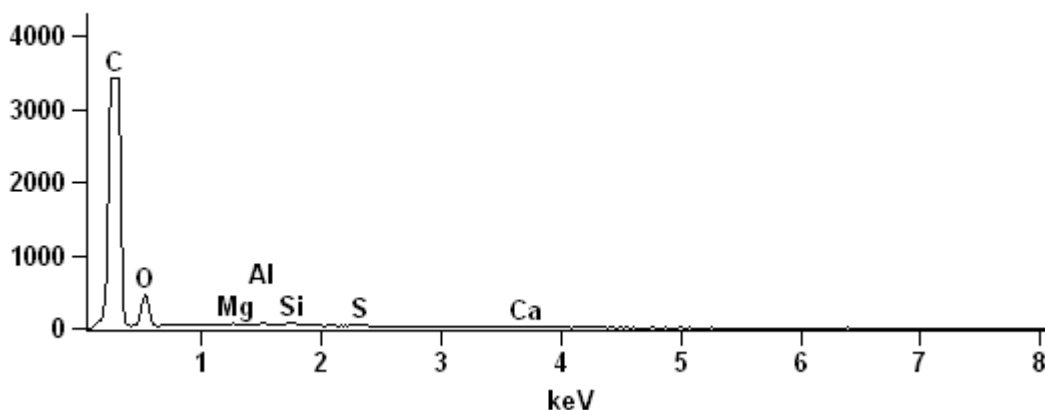
Base(431)_pt5



Спектр зразка у точці 5

Full scale counts: 3418

Base(431)_pt6



Спектр зразка у точці 6

ВЗ

Розрахунок ізотерми адсорбції α -оксіпропіонової кислоти на клиноптилоліті
Сокирицького родовища

Рівноважна концентрація іонів Н+ у розчині Срівн м.к.	Початкова концентрація іонів Н+ у розчині С ₀ , г/дм ³	Кінцева концентрація іонів Н+ у розчині С _к , г/дм ³	a*	Об'єм стандартного розчину для побудови ізотерми V, мл	pH ₀	pH _к	За Ленгмюром с/а	Ф
0	0	0	0	0	6,5	6,5		
0,001845	4,02E-03	1,85E-03	0,000435	40	2,396	2,734	4,245528	
0,004315	1,21E-02	4,32E-03	0,001548	80	1,918879	2,365	2,788119	
0,005794	1,61E-02	5,79E-03	0,002055	120	1,79394	2,237	2,818961	
0,007586	2,01E-02	7,59E-03	0,002501	160	1,69703	2,12	3,033397	
0,011437	2,41E-02	1,14E-02	0,002534	160	1,617849	1,941693	4,513148	

Рівноважна концентрація іонів Н+ у розчині Срівн м.к.	За Фрейндліхом ln c	ln a*	Наважка цеоліту, г	залишок молочної кислоти у розчині %
0				%
0,001845	-2,734	1,60206	1	4,59E+01
0,004315	-2,365	1,90309	1	3,58E+01

0,005794	-2,237	2,079181	1	3,61E+01
0,007586	-2,12	2,20412	1	3,78E+01
0,011437	-1,94169	2,20412	1	4,74E+01

B.4

Розрахунок ізотерми адсорбції оксіпропіонової кислоти на активованому

Рівноважна концентрація іонів Н+ у розчині Сривн м.к.	Початкова концентрація іонів Н+ у розчині С ₀ , г/дм ³	Кінцева концентрація іонів Н+ у розчині С _к , г/дм ³	а*	Об'єм стандартного розчину для побудови ізотерми V	pH ₀	pH _к	За Ленгмюром с/а
0	0	0	0	0	6,5	6,5	
0,000102	4,02E-03	1,02E-04	0,000783	40	2,396	3,991	0,130361
0,000156	1,21E-02	1,56E-04	0,00238	80	1,918879	3,807	0,06554
0,00024	1,61E-02	2,40E-04	0,003166	120	1,79394	3,62	0,07576
0,000501	2,01E-02	5,01E-04	0,003918	160	1,69703	3,3	0,12793
0,001	2,41E-02	1,00E-03	0,004621	160	1,617849	3	0,21638

Рівноважна концентрація іонів Н+ у розчині Сривн м.к.	За Фрейндліхом ln c	lg a*	Наважка активованого вугілля, г	залишок молочної кислоти у розчиніг
0			1	%
0,000102	-3,991	1,60206	1	2,54E+00
0,000156	-3,807	1,90309	1	1,29E+00
0,00024	-3,62	2,079181	1	1,49E+00
0,000501	-3,3	2,20412	1	2,49E+00
0,001	-3	2,20412	1	4,15E+00

Розрахунок ізотерми адсорбції H_3PO_4 на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Оптична густина D	Оптична густина зразка D2	Оптична густина фону D1	Початкова концентрація Свих г/дм3	Об'єм вихідного розчину в 200мл	Об'єми води V води та досліджуваного розчину V р-ну для приготування проб		Кінцева концентрація Спроби, г/дм3	Рівноважна концентрація С	a* мг/г.адс
					V води мл	V р-ну мл			
0,075	0,075	0	2,5	1	50	37,5	1,66E-01	0,00E+00	5,00E-01
0,15	0,15	0	5	2	50	37,5	4,45E+00	4,45E+00	1,10E-01
0,18	0,18	0	12,5	5	50	37,5	6,17E+00	6,17E+00	1,27E+00
0,28	0,28	0	25	10	100	50	1,19E+01	1,78E+01	1,44E+00
0,49	0,4898	0	50	20	100	50	2,39E+01	3,58E+01	2,84E+00
0,26	0,26	0	100	40	100	10	1,07E+01	8,05E+01	3,89E+00
0,36	0,36	0	150	60	100	10	1,65E+01	1,23E+02	5,32E+00
0,39	0,39	0	200	80	100	8	1,82E+01	1,70E+02	5,94E+00
0,3	0,3	0	250	100	100	5	1,30E+01	1,95E+02	1,09E+01
0,35	0,37	0	375	150	100	5	1,59E+01	2,38E+02	2,74E+01

B.6

Розрахунок ізотерми адсорбції KH_2PO_4 на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Оптична густина D	Оптична густина зразка D2	Оптична густина фону D1	Початкова концентрація Свих г/дм3	Об'єм вихідного розчину в 200мл	Об'єми води V води та досліджуваного розчину V р-ну для приготування проб		Кінцева концентрація Спроби, г/дм3	Рівноважна концентрація С	a* мг/г.адс
					V води мл	V р-ну мл			
0,074	0,06	0	2,5	1	50	37,5	1,09E-01	1,00E-01	4,80E-01
0,1	0,1	0	5	2	50	37,5	1,59E+00	1,59E+00	6,81E-01
0,21	0,21	0	12,5	5	50	37,5	7,88E+00	7,88E+00	9,24E-01

0,7	0,7	0	50	20	50	37,5	3,59E+01	3,59E+01	2,82E+00
0,772	0,7719	0	100	40	50	18,8	4,00E+01	8,00E+01	4,00E+00
0,365	0,38	0	150	60	100	10	1,67E+01	1,26E+02	4,89E+00
0,398	0,478	0,1	200	80	100	8	1,86E+01	1,75E+02	5,08E+00
0,49	0,4899	0	250	100	100	8	2,39E+01	2,24E+02	5,24E+00

В 7

Розрахунок ізотерми адсорбції K_2HPO_4 на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Оптична густина D	Оптична густина зразка D2	Оптична густина фону D1	Початкова концентрація Свих г/дм3	Об'єм вихідного розчину в 200мл	Об'єми води V води та досліджуваного розчину V р-ну для приготування проб		Кінцева концентрація Спроби, г/дм3	Рівноважна концентрація С	а* мг/г.адс
					V води мл	V р-ну мл			
0,1	0,1	0	1,828	1	50	37,5	1,59E+00	1,59E+00	4,67E-02
0,131	0,1	0	3,655	2	50	37,5	3,37E+00	3,37E+00	5,79E-02
0,22	0,2	0	9,138	5	50	37,5	8,45E+00	8,45E+00	1,37E-01
0,36	0,4	0	18,28	10	50	37,5	1,65E+01	1,65E+01	3,65E-01
0,66	0,8	0,09	36,55	20	50	37,5	3,36E+01	3,36E+01	5,91E-01
0,23	0,2	0,01	73,1	40	50	5	9,02E+00	6,77E+01	1,09E+00
0,31	0,3	0,03	109,7	60	50	5	1,36E+01	1,02E+02	1,54E+00

Розрахунок ізотерми адсорбції K_2HPO_4 на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Оптична густина D	Оптична густина зразка D2	Оптична густина фону D1	Початкова концентрація Свих г/дм3	Об'єм вихідного розчину в 200мл	Об'єми води V води та досліджуваного розчину V р-ну для приготування проб		Кінцева концентрація Спроби, г/дм3	Рівноважна концентрація С	a* мг/г.адс
					V води мл	V р-ну мл			
0,35	0,35	0	17,28	37,5	50	37,5	1,59E+01	1,59E+01	2,80E-01
0,63	0,63	0	34,56	37,5	50	37,5	3,19E+01	3,19E+01	5,36E-01
0,22	0,22	0	69,12	5	50	5	8,45E+00	6,34E+01	1,15E+00
0,297	0,297	0	103,7	5	50	5	1,29E+01	9,64E+01	1,46E+00

Результати чисельного розрахунку параметрів ізотерми Ленгмюра для експериментальних даних адсорбції фосфатів на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Назва речовини	Константи рівняння Ленгмюра	Метод найменших квадратів	Підбір за критерієм Чебишева	Підбір за квадратами відхилення
KH ₂ PO ₄	К	5,335·10 ⁻²	3,886·10 ⁻²	1,922·10 ⁻³
	a*	8,57	18,57	59,86
	Критерій Чебишева	16,4314	7,2210	0,8247
	Сума квадратів похибок	497,9608	163,2453	1,8589
K ₂ HPO ₄	К	-1,902·10 ⁻²	1,745·10 ⁻²	1,514·10 ⁻³
	a*	-0,04	2,20	8,33
	Критерій Чебишева	2,6988	0,9126	0,6048
	Сума квадратів похибок	14,2274	1,8437	0,7524
K ₃ PO ₄	К	4,344·10 ⁻¹	3,993·10 ⁻¹	6,144·10 ⁻³
	a*	0,18	1,66	4,57

	Критерій Чебишева	2,5282	1,0656	0,2588
	Сума квадратів похибок	15,9069	4,1876	0,1803

В 10.1

Результати визначення концентрацій ПАР за поверхневим натягом

C_0 , моль/л	C_0 , г/л	C , г/л	V	ΔP_0	ΔP	σ_0	σ
0	0	0	0	57	57	0,07275	0,07275
0,0008	0,35	0,19927	40	44,3	48,53709	0,056541	0,061949
0,0016	0,7	0,48852	80	40	45,86283	0,051053	0,058535
0,0024	1,4	1,14193	120	36	39,8218	0,045947	0,050825
0,0032	2,8	2,4906	160	24	27,35289	0,030632	0,034911
0,004	3,5	3,1906	200	20	20,88113	0,025526	0,026651

В10.2

Результати визначення концентрацій ПАР фотометричним методом

C_0 , г/л	D	D_1	D_2	C , г/л	a^*	%
0	0	0,18	0,18	0	0	0
0,35	0,029	0,209	0,18	0,199267	0,030147	10
0,7	0,090983	0,270983	0,18	0,488521	0,042296	20
1,4	0,231	0,411	0,18	1,141933	0,051613	40
2,1	0,3748	0,5548	0,18	1,813	0,0574	60
2,8	0,52	0,7	0,18	2,4906	0,06188	80
3,5	0,67	0,85	0,18	3,1906	0,06188	100

В10.3

Результати чисельного розрахунку параметрів ізотерми Ленгмюра для
експериментальних даних адсорбції ПАР

Назва речовини	Константи рівняння Ленгмюра	Метод найменших квадратів	Підбір за критерієм Чебишева	Підбір за квадратами відхилення
Активоване вугілля	К	4,289	4,105	3,781
	а*	0,06	0,07	0,07
	Критерій Чебишева	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	Сума квадратів похибок	0,00	0,00	0,00

В 11.1

Результати чисельного розрахунку параметрів ізотерми Ленгмюра для
експериментальних даних адсорбції фторид іону на клиноптилоліті
Сокирницького родовища

Назва речовини	Константи рівняння Ленгмюра	Метод найменших квадратів	Підбір за критерієм Чебишева	Підбір за квадратами відхилення
Активоване вугілля	К	4,289	4,105	3,781
	а*	0,06	0,07	0,07
	Критерій Чебишева	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	Сума квадратів похибок	0,00	0,00	0,00

В 11.2

Результати чисельного розрахунку параметрів ізотерми Ленгмюра для експериментальних даних адсорбції фторид іону на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Назва речовини	Константи рівняння Ленгмюра	Метод найменших квадратів	Підбір за критерієм Чебишева	Підбір за квадратами відхилення
Na ⁺	К	18,8	20,54	15,44
	a*	0,02	0,02	0,02
	Критерій Чебишева	0,0019	0,0016	0,0017
	Сума квадратів похибок	0	0	0
F ⁻	К	3,58	3,287	7,393
	a*	0	0	0
	Критерій Чебишева	0,0002	0,0002	0,0001
	Сума квадратів похибок	0	0	0

В 12

Хімічний склад порошку цеоліту до та після адсорбції іонів купруму та
хрому

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 100 чистий цеоліт

Элемент Масс. доля, %

11Na	0.781±0.385
12Mg	1.329±0.210
13Al	6.873±0.122
14Si	63.207±0.302
16S	0.389±0.047
19K	9.238±0.051
20Ca	11.438±0.064
22Ti	0.572±0.022
25Mn	0.075±0.005
26Fe	5.475±0.033
29Cu	0.004±0.001
30Zn	0.025±0.001
31Ga	0.008±0.001
37Rb	0.067±0.001
38Sr	0.188±0.002

39Y	0.011±0.001
40Zr	0.044±0.001
41Nb	0.005±0.001
46Pd	0.007±0.001
52Te	0.033±0.006
56Ba	0.216±0.018
82Pb	0.015±0.002

Последовательные измерения

Спектры измерены 05-04-17

Обработка от 05-04-17, ИЗВЕСТНЫЙ СОСТАВ

Комментарий: 1(1) 0,005г

Элемент Масс. доля, %

14Si	64.486±0.154
15P	0.754±0.186
16S	0.707±0.072
19K	8.637±0.033
20Ca	9.998±0.041
22Ti	2.684±0.044
23V	0.052±0.022
24Cr	0.034±0.008
25Mn	0.674±0.013
26Fe	11.310±0.045
29Cu	0.023±0.002
30Zn	0.067±0.002
37Rb	0.061±0.002
38Sr	0.076±0.002
40Zr	0.262±0.003
47Ag	0.015±0.003

50Sn 0.027±0.005

51Sb 0.035±0.006

53I 0.055±0.012

82Pb 0.042±0.004

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 2 0,01г

Элемент Масс. доля, %

13Al 6.255±0.128

14Si 63.876±0.123

16S 0.164±0.050

19K 9.538±0.032

20Ca 11.759±0.042

21Sc 0.089±0.035

22Ti 0.596±0.022

23V 0.049±0.013

24Cr 0.494±0.011

25Mn 0.125±0.007

26Fe 5.787±0.024

29Cu 0.658±0.005

30Zn 0.023±0.001

37Rb 0.075±0.001

38Sr 0.182±0.002

39Y 0.014±0.001

40Zr 0.045±0.001

41Nb 0.007±0.001

44Ru 0.008±0.002

48Cd	0.016±0.003
50Sn	0.020±0.003
53I	0.032±0.008
56Ba	0.171±0.019
82Pb	0.018±0.002

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 10 0,05г

Элемент	Масс. доля, %
11Na	0.865±0.390
13Al	5.436±0.125
14Si	62.533±0.271
16S	0.221±0.045
19K	9.096±0.046
20Ca	11.551±0.059
22Ti	0.517±0.023
23V	0.050±0.013
24Cr	0.686±0.013
25Mn	0.759±0.012
26Fe	5.579±0.032
29Cu	2.006±0.012
30Zn	0.024±0.002
37Rb	0.076±0.002
38Sr	0.196±0.002
39Y	0.013±0.002
40Zr	0.043±0.002
41Nb	0.008±0.001

50Sn 0.023±0.003

56Ba 0.264±0.022

79Au 0.025±0.002

82Pb 0.031±0.002

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 40 0,2г

Элемент Масс. доля, %

13Al 6.101±0.235

14Si 61.200±0.221

16S 0.433±0.121

19K 8.694±0.053

20Ca 10.522±0.067

21Sc 0.100±0.036

22Ti 0.579±0.025

23V 0.037±0.014

24Cr 0.672±0.013

25Mn 0.080±0.008

26Fe 6.405±0.036

29Cu 4.694±0.025

30Zn 0.020±0.003

33As 0.010±0.001

37Rb 0.069±0.002

38Sr 0.177±0.002

39Y 0.009±0.002

40Zr 0.044±0.002

41Nb 0.014±0.002

42Mo 0.006±0.002

51Sb 0.024±0.005

73Ta 0.100±0.007

79Au 0.009±0.002

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 80 0,4г

Элемент Масс. доля, %

13Al 6.244±0.201

14Si 61.939±0.186

16S 0.209±0.080

19K 8.813±0.046

20Ca 10.429±0.058

22Ti 0.604±0.030

24Cr 0.583±0.015

25Mn 0.031±0.008

26Fe 5.139±0.031

29Cu 5.495±0.026

30Zn 0.017±0.003

32Ge 0.006±0.002

37Rb 0.076±0.002

38Sr 0.198±0.003

39Y 0.013±0.002

40Zr 0.055±0.002

41Nb 0.010±0.002

79Au 0.112±0.003

82Pb 0.026±0.003

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 120 0,6г

Элемент Масс. доля, %

13Al	5.861±0.157
14Si	61.358±0.144
16S	0.411±0.055
19K	8.503±0.034
20Ca	10.040±0.043
22Ti	0.624±0.024
24Cr	0.606±0.013
25Mn	0.111±0.008
26Fe	5.405±0.026
29Cu	6.207±0.023
30Zn	0.025±0.003
37Rb	0.079±0.002
38Sr	0.204±0.002
39Y	0.011±0.002
40Zr	0.050±0.002
48Cd	0.022±0.004
50Sn	0.028±0.004
56Ba	0.256±0.025
58Ce	0.174±0.032
82Pb	0.026±0.003

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 200 г

Элемент	Масс. доля, %
11Na	1.328±0.600
12Mg	1.715±0.351
13Al	6.633±0.202
14Si	59.912±0.458
19K	7.804±0.069
20Ca	9.195±0.082
21Sc	0.090±0.041
22Ti	0.458±0.026
24Cr	0.520±0.014
25Mn	0.095±0.008
26Fe	4.809±0.044
29Cu	6.071±0.051
30Zn	0.027±0.004
32Ge	0.015±0.004
37Rb	0.056±0.002
38Sr	0.181±0.003
39Y	0.019±0.002
40Zr	0.040±0.002
41Nb	0.010±0.002
44Ru	0.010±0.003
47Ag	0.039±0.003
50Sn	0.020±0.004
52Te	0.059±0.010
53I	0.067±0.012
79Au	0.801±0.008
82Pb	0.027±0.003

Додаток Д

Д1

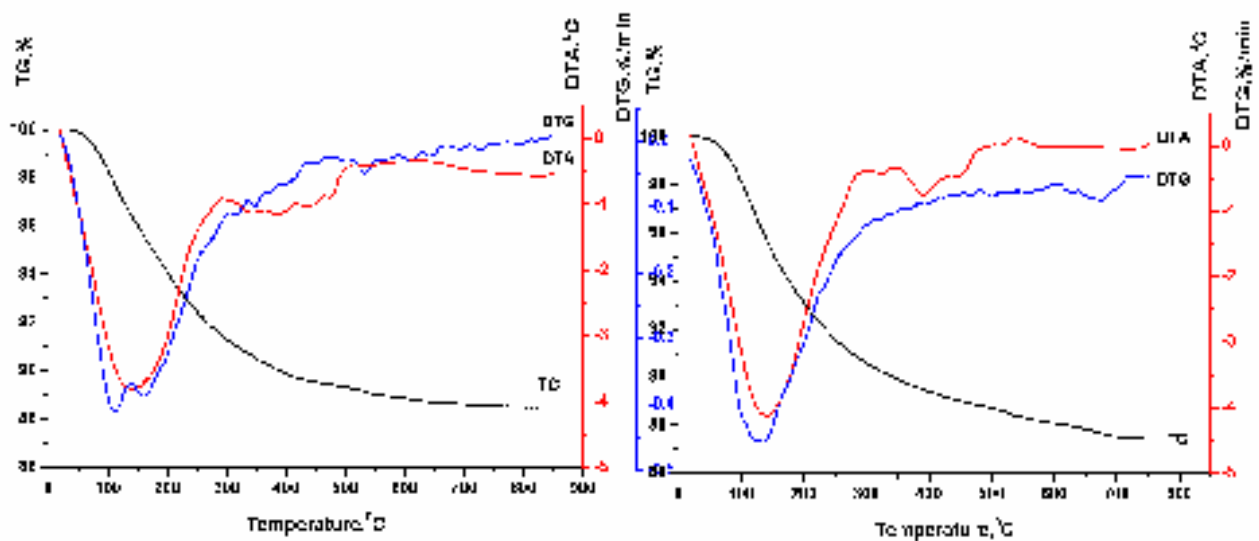
Рівняння ізотерм адсорбції для багатокомпонентних систем

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 ₃ PO 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 ₃ PO 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	$a^*_{Cu} = 0,25 \frac{0,05C}{1 + 0,05C}$	0.997	$a^* = 0.01689 \cdot C^{0.6248}$	0.9894
Cr(VI) (Cu +Cr(VI))–Z, мг-екв	$a^*_{Cr} = 0,036 \frac{0,056C}{1 + 0,056C}$	0.9965	$a^* = 0.0027 \cdot C^{0.61}$	0.9879

Cu (Cu +Cr(III)) - Z, МГ-ЕКВ	$a^*_{Cu} = 0.52 \frac{0,11C}{1 + 0,11C}$	0.6961	$a^* = 0.0525 \cdot C^{0.5121}$	0.9353
------------------------------------	---	--------	---------------------------------	--------

Д2

Результати термогравіметричного аналізу цеоліту



Термограма природного
цеоліту

Термограма зразка модифікованого
ортофосфорною кислотою

Додаток Е

Е.1

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного перемішування за 800 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Срад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині	
0	0,001186	2,748	0	0,105649	0	%	
30	0,000611	2,784	2,88E-05	0,054428	0,5	51,52	об/хв
60	0,000561	2,793	3,13E-05	0,049974	1	47,30	800
300	0,000473	2,909	3,57E-05	0,042135	5	39,88	
600	0,0004	2,934	3,93E-05	0,035632	10	33,73	
1200	0,00034	2,983	4,23E-05	0,030287	20	28,67	
1800	0,000303	3,012	4,42E-05	0,026991	30	25,55	
2400	0,000285	3,043	4,5E-05	0,025421	40	24,06	
4800	0,000199	3,092	4,94E-05	0,017727	80	16,78	
6000	0,000163	3,112	5,12E-05	0,01452	100	13,74	
9000	0,000148	3,126	5,19E-05	0,013184	150	12,48	

Е.2

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного перемішування за 700 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Срад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині	
0	0,001799	2,745	0	0,160243	0	%	
30	0,000944	3,025	4,27E-05	0,084097	0,5	52,48	об/хв
60	0,000859	3,066	4,7E-05	0,076521	1	47,75	700
300	0,000746	3,127	5,26E-05	0,066494	5	41,49	
600	0,000661	3,18	5,69E-05	0,058855	10	36,73	
1200	0,000561	3,251	6,19E-05	0,049978	20	31,19	
1800	0,000492	3,308	6,53E-05	0,043831	30	27,35	
2400	0,0004571	3,34	6,71E-05	0,040717	40	25,41	

4800	0,000376	3,425	7,12E-05	0,03348	80	20,89	
6000	0,000337	3,472	7,31E-05	0,030046	100	18,75	
9000	0,000321	3,494	7,39E-05	0,028561	150	17,82	

Е.3

Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах механічного перемішування за 600 об/хв

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Срад	t,хв	залишок α -оксіпропіонової у розчині	
0	0,001889	2,925	0	0,168228	0	%	
30	0,001047	2,98	4,21E-05	0,093278	0,5	55,43	об/хв
60	0,000875	3,058	5,07E-05	0,077944	1	46,32	600
300	0,000807	3,093	5,41E-05	0,071908	5	42,73	
600	0,000724	3,14	5,82E-05	0,064533	10	38,35	
1200	0,000582	3,235	6,53E-05	0,051854	20	30,82	
1800	0,000521	3,283	6,84E-05	0,046428	30	27,59	
2400	0,000492	3,308	6,98E-05	0,043831	40	26,05	
4800	0,000415	3,382	7,37E-05	0,036964	80	21,97	
6000	0,000398	3,4	7,45E-05	0,035463	100	21,08	
9000	0,00037	3,432	7,59E-05	0,032944	150	19,58	

Е.4

Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах механічного перемішування за 500 об/хв

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Срад	t,хв	залишок α -оксіпропіонової у розчині, %	
0	0,00185	2,903	0	0,164821	0		
30	0,001186	2,926	3,32E-05	0,105628	0,5	64,10	об/хв
60	0,001094	2,961	3,78E-05	0,09745	1	57,91	500
300	0,000897	3,047	4,76E-05	0,079943	5	47,51	
600	0,000794	3,1	5,28E-05	0,070759	10	42,05	
1200	0,000649	3,188	6,01E-05	0,05778	20	34,34	
1800	0,000589	3,23	6,31E-05	0,052454	30	31,17	
2400	0,000532	3,274	6,59E-05	0,0474	40	28,17	

4800	0,000449	3,348	7,01E-05	0,039974	80	23,76	
6000	0,000441	3,356	7,05E-05	0,039245	100	23,32	
9000	0,000403	3,395	7,24E-05	0,035874	150	21,32	

Е.5

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного перемішування за 400 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Срад	t,хв	залишок α - оксіпропіоново ї у розчині	
0	0,001915	2,6706	0	0,170589	0	%	
30	0,001522	2,759	1,97E-05	0,135563	0,5	79,47	об/хв
60	0,001447	2,778	2,34E-05	0,128921	1	75,57	400
300	0,001365	2,8	2,75E-05	0,121585	5	71,27	
600	0,001259	2,83	3,28E-05	0,112161	10	65,75	
1200	0,001086	2,884	4,14E-05	0,096756	20	56,72	
1800	0,000996	2,915	4,59E-05	0,08874	30	52,02	
2400	0,000923	2,942	4,96E-05	0,08221	40	48,19	
4800	0,000759	3,009	5,78E-05	0,067655	80	39,66	
6000	0,000709	3,032	6,03E-05	0,063155	100	37,02	
9000	0,000635	3,068	6,4E-05	0,056572	150	33,16	

Е 6

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного механічного перемішування за 300 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Срад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині	
0	0,001968	2,66	0	0,175288	0	%	
30	0,001831	2,688	6,83E-06	0,16312	0,5	93,05	об/хв
60	0,001775	2,7	9,62E-06	0,15814	1	90,21	300
300	0,001591	2,742	1,88E-05	0,141757	5	80,86	
600	0,001421	2,785	2,74E-05	0,126546	10	72,18	
1200	0,001215	2,843	3,76E-05	0,108276	20	61,76	
1800	0,001095	2,881	4,36E-05	0,097563	30	55,65	
2400	0,001025	2,905	4,72E-05	0,091264	40	52,06	

4800	0,000852	2,97	5,58E-05	0,075853	80	43,27	
6000	0,000796	2,993	5,86E-05	0,07093	100	40,46	
9000	0,000686	3,043	6,41E-05	0,061085	150	34,84	

E 7

Дослідження квантово-хімічних властивостей α -оксіпропіонової кислоти

Ефективні заряди на атомах кисню досліджуваних сполук мають значення від $-0,217$ до $-0,406$.

Значення величини заряду на атомі O8 карбоксильної групи становить $-0,39$, а на атомі кисню гідроксильної групи O4 $-0,35$. Заряди атомів вуглецю: групи C1 $-0,035$, а найбільше значення C3 $0,31$. Дипольні моменти мають величину від $-0,356$ до $1,355$ дебай, Магнітуда $1,402$ дебай.

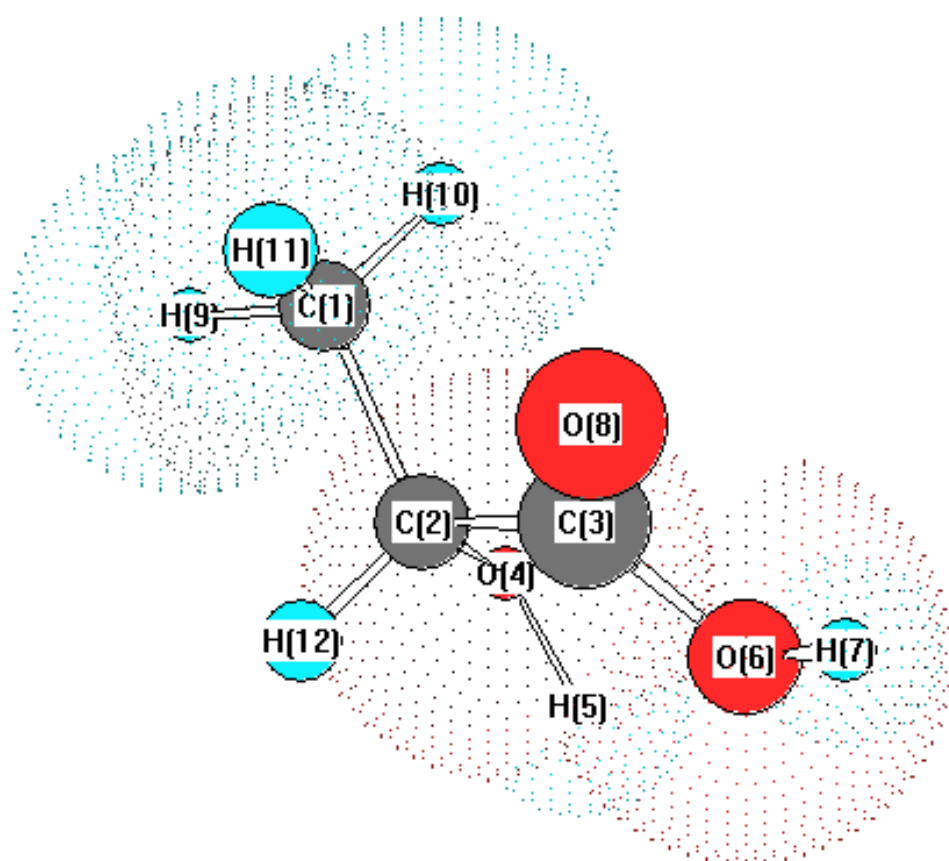
Найбільший лінійний розмір молекули молочної кислоти становить $1,46$ нм. найменший $-0,89$ нм.

Дана сполука може сорбуватися в поровій структурі сорбенту з поперечним перерізом пор не менше $1,46$ нм, тобто у мезопорах, та на зовнішній поверхні цеоліту.

31 measurements		
Atoms	Actual	Optimal
□ C(1)-C(2)	1.518	1.514
□ C(1)-H(9)	1.116	1.113
□ C(1)-H(10)	1.116	1.113
□ C(1)-H(11)	1.116	1.113
□ C(2)-C(3)	1.514	1.509
□ C(2)-O(4)	1.414	1.421
□ C(2)-H(12)	1.129	1.111
□ C(3)-O(6)	1.363	1.338
□ C(3)-O(8)	1.232	1.208
□ O(4)-H(5)	0.967	0.942
□ O(6)-H(7)	0.971	0.972
□ H(9)-C(1)-C(2)-C(3)	-171...	-
□ H(9)-C(1)-C(2)-O(4)	66.082	-
□ H(9)-C(1)-C(2)-H(12)	-53.949	-
□ H(10)-C(1)-C(2)-C(3)	68.794	-
□ H(10)-C(1)-C(2)-O(4)	-53.274	-
□ H(10)-C(1)-C(2)-H(12)	-173...	-
□ H(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-51.463	-
□ H(11)-C(1)-C(2)-O(4)	-173...	-
□ H(11)-C(1)-C(2)-H(12)	66.441	-
□ C(1)-C(2)-C(3)-O(6)	-148...	-
□ C(1)-C(2)-C(3)-O(8)	34.173	-
□ O(4)-C(2)-C(3)-O(6)	-28.534	-
□ O(4)-C(2)-C(3)-O(8)	153.654	-
□ H(12)-C(2)-C(3)-O(6)	91.478	-
□ H(12)-C(2)-C(3)-O(8)	-86.332	-
□ C(1)-C(2)-O(4)-H(5)	175.512	-
□ C(3)-C(2)-O(4)-H(5)	53.996	-

Warning: Stereochemistry ambiguous at C(2)
 Heat of Formation: -138.42562 kcal/mole
 Gradient Norm: 0.00000
 Dipole: 0.047 -0.356 1.355 Magnitude: 1.402 Debye
 -
 Charges
 C(1) -0.35294
 C(2) -0.02524
 C(3) 0.31696
 O(4) -0.36364
 O(6) -0.36795
 O(8) -0.35946
 H(9) 0.14429
 H(10) 0.14861
 H(11) 0.15107
 H(12) 0.17400
 H(5) 0.25529
 H(7) 0.27903

Adding lone pairs to O(4)
 Adding lone pairs to O(6)
 Warning: Some parameters are unconfirmed (Quality = 2).
 Stretch: 1210.7913
 Bend: 22.7828
 Stretch-Bend: -0.1734
 Torsion: -1.0647
 Non-1,4 VDW: 30.4912
 1,4 VDW: 111.3372
 Total: 1374.1645
 Note: Due to high VDW interactions, some terms were not computed.
 The steric energy for frame 1: 1374.164 kcal/mole



Додаток Ж

Експериментальні дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах

Ж.1

Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах за висоти шару цеоліту 2 см

t, хв	Кінцева концентрація C, кг/м ³	C/C ₀	pH	Об'єм фільтрату V, мл	інтервал часу	Висота колонки, см	маса	маса поглинута сумарна
0	0	0	2,542	-	-	2	0	0
2	0,180859	0,7	1,710038	60	2	2	10,852	10,85154
6	0,238915	0,924699	2,576	66	4	2	15,768	26,6199
10	0,25837	1,000001	2,542	66	4	2	17,052	43,67233

Ж2

Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах за висоти шару цеоліту 5 см

t, хв	Кінцева концентрація C, кг/м ³	C/C ₀	pH	Об'єм фільтрату V, мл	інтервал часу	Висота колонки, см	маса	маса поглинута сумарна
0	0	0	2,542			5		
4	0,014902	0,057677	3,781	24	4	5	0,3576	0,357646
8	0,034773	0,134586	3,413	30	4	5	1,0432	1,400837
12	0,073662	0,285102	3,087	28	4	5	2,0625	3,463368
16	0,109709	0,42462	2,914	28	4	5	3,0719	6,535222
20	0,136535	0,528446	2,819	28	4	5	3,823	10,35819
24	0,162646	0,629507	2,743	26	4	5	4,2288	14,58698
28	0,179161	0,693426	2,701	25	4	5	4,479	19,06599
32	0,184605	0,714497	2,688	24	4	5	4,4305	23,4965
36	0,193305	0,74817	2,668	22	4	5	4,2527	27,74921
46	0,210981	0,816583	2,63	60	10	5	12,659	40,40804
56	0,220416	0,853101	2,611	65	10	5	14,327	54,73506
69	0,237817	0,92045	2,578	72	13	5	17,123	71,85787
84	0,251329	0,972748	2,554	78	15	5	19,604	91,46153
104	0,259563	1,004617	2,54	96	20	5	24,918	116,3796
109	0,25837	1,000001	2,542	46	5	5	11,885	128,2646

Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах за висоти шару цеоліту 7 см

t, хв	Кінцева концент- рація C, кг/м ³	C/C ₀	pH	Об'єм фільтрату V, мл	інтервал часу, с	Висота колонки, см	маса	маса поглинута сумарна
0	0	0	2,425					
4	0,001974	0,007638	4,659	80	4	7	0,1579	0,157882
8	0,004378	0,016943	4,313	55	4	7	0,2408	0,398654
12	0,010525	0,040738	3,932	30	4	7	0,3158	0,714418
16	0,018978	0,073451	3,676	30	4	7	0,5693	1,283748
20	0,037432	0,144877	3,381	37	4	7	1,385	2,66873
24	0,071985	0,278612	3,097	57	4	7	4,1031	6,77188
28	0,106719	0,413048	2,926	30	4	7	3,2016	9,973456
32	0,12979	0,502343	2,841	51	4	7	6,6193	16,59277
36	0,157849	0,610943	2,756	52	4	7	8,2082	24,80093
40	0,175082	0,677642	2,711	30	4	7	5,2525	30,0534
44	0,181235	0,701456	2,696	58	4	7	10,512	40,56504
48	0,19286	0,746449	2,669	35	4	7	6,7501	47,31514
52	0,196446	0,760327	2,661	65	4	7	12,769	60,08411
56	0,201949	0,781629	2,649	96	4	7	19,387	79,47125
66	0,210981	0,816583	2,63	46	10	7	9,7051	89,17636
76	0,218898	0,847228	2,614	59	10	7	12,915	102,0914
86	0,22607	0,874985	2,6	40	10	7	9,0428	111,1342
96	0,234554	0,907821	2,584	60	10	7	14,073	125,2074
106	0,241125	0,933255	2,572	64	10	7	15,432	140,6394
116	0,241125	0,933255	2,572	57	10	7	13,744	154,3835
126	0,243356	0,941891	2,568	38	10	7	9,2475	163,6311
136	0,249599	0,966052	2,557	35	10	7	8,736	172,367
146	0,249599	0,966052	2,557	34	10	7	8,4864	180,8534
156	0,251908	0,974991	2,553	90	10	7	22,672	203,5251
166	0,255413	0,988554	2,547	30	10	7	7,6624	211,1875
176	0,256001	0,990833	2,546	25	10	7	6,4	217,5876
186	0,25837	1,000001	2,542	50	10	7	12,919	230,5061

Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах за висоти шару цеоліту 20 см

t, хв	Кінцева концент- рація C, кг/м ³	C/C ₀	pH	Об'єм фільтрату V, мл	інтервал часу, с	Висота колонки, см	маса	маса поглинута сумарна
0	0	0	2,425					
4	5,55E-06	2,15E-05	7,21	80	4	20	0,0004	0,000444
8	5,95E-06	2,3E-05	7,18	55	4	20	0,0003	0,000771
12	7,66E-06	2,96E-05	7,07	30	4	20	0,0002	0,001001
16	9,21E-06	3,56E-05	6,99	30	4	20	0,0003	0,001277
20	1,49E-05	5,78E-05	6,78	37	4	20	0,0006	0,00183
24	2,72E-05	0,000105	6,52	57	4	20	0,0015	0,003379
28	6,83E-05	0,000264	6,12	30	4	20	0,002	0,005427
32	0,000184	0,000711	5,69	51	4	20	0,0094	0,014799
36	0,000802	0,003105	5,05	52	4	20	0,0417	0,056509
40	0,003121	0,012078	4,46	30	4	20	0,0936	0,150128
44	0,010098	0,039084	3,95	58	4	20	0,5857	0,735822
48	0,029123	0,11272	3,49	35	4	20	1,0193	1,755142
52	0,06749	0,261216	3,125	65	4	20	4,3869	6,142023
56	0,10405	0,402717	2,937	96	4	20	9,9888	16,13083
66	0,145627	0,563638	2,791	46	10	20	6,6989	22,82968
76	0,173078	0,669885	2,716	59	10	20	10,212	33,0413
86	0,188037	0,727781	2,68	40	10	20	7,5215	40,56277
96	0,196899	0,76208	2,66	60	10	20	11,814	52,37668
106	0,210981	0,816583	2,63	64	10	20	13,503	65,87944
116	0,221433	0,857039	2,609	57	10	20	12,622	78,50112
126	0,231336	0,895366	2,59	38	10	20	8,7908	87,29188
136	0,235636	0,912012	2,582	35	10	20	8,2473	95,53915
146	0,238915	0,924699	2,576	34	10	20	8,1231	103,6622
156	0,242238	0,937563	2,57	90	10	20	21,801	125,4637
166	0,245608	0,950606	2,564	30	10	20	7,3682	132,8319
176	0,249025	0,96383	2,558	25	10	20	6,2256	139,0575
186	0,249025	0,96383	2,558	50	10	20	12,451	151,5088

Ж 5

Експериментальні дані та результати чисельних розрахунків для адсорбції Cr(III)
у колонному апараті з нерухомим шаром дисперсного матеріалу

t, c	Vпроби	D	C, г/л C1	ln(1-C/C0)	C/C0 2 см	ln(1- C/C0)	C/C0 7 см	ln(1- C/C0)	C/C0 5 см	ln(1-C/C0)	Fo
60	1	1.50E-02	4.40E-04	0.00E+00	0	0.00E+00	0	-2.19E-02	2.17E-02	-0.0219208	0.01488
120	1	1.50E-02	4.40E-04	0.00E+00	0	0.00E+00	0	-2.19E-02	2.17E-02	-0.0219208	0.02976
420	1	1.50E-02	4.40E-04	-1.28E-01	0.12	0.00E+00	0	-2.19E-02	2.17E-02	-0.0219208	0.10416
720	1	1.60E-02	5.10E-04	-5.48E-01	0.422	0.00E+00	0	-2.55E-02	2.51E-02	-0.0254522	0.17856
1020	1	2.00E-02	7.90E-04	-1.05E+00	0.651	0.00E+00	0	-3.97E-02	3.89E-02	-0.039704	0.25296
1320	1	2.50E-02	1.14E-03	-1.66E+00	0.81	0.00E+00	0	-5.78E-02	5.62E-02	-0.0578092	0.32736
1620	1	6.00E-02	3.59E-03	-2.58E+00	0.924	0.00E+00	0	-1.95E-01	1.77E-01	-0.1946495	0.40176
1920	1	1.70E-01	1.13E-02	-3.91E+00	0.98	8.96E-03	-0.009	-8.12E-01	5.56E-01	-0.8124745	0.47616
2820	1	2.50E-01	1.69E-02	-3.91E+00	0.98	-1.21E-01	0.114	-	8.32E-01	-1.784642	0.69936
3720	1	2.70E-01	1.83E-02	-3.91E+00	0.98	1.00E+00	0.633	2.31E+00	9.01E-01	-2.3138304	0.92256
4620	1	2.80E-01	1.90E-02	-3.91E+00	0.98	1.54E+00	0.785	2.74E+00	9.36E-01	-2.7427334	1.14576
5520	1	2.90E-01	1.97E-02	-3.91E+00	0.98	1.86E+00	0.845	3.51E+00	9.70E-01	-3.5096826	1.36896
6420	1	2.90E-01	1.97E-02	-3.91E+00	0.98	2.32E+00	0.902	3.51E+00	9.70E-01	-3.5096826	1.59216

Ж 6

Експериментальні дані та результати чисельних розрахунків для адсорбції Cr(III)
у колонному апараті з нерухомим шаром дисперсного матеріалу

t, c	Vпроби	C тіосіль- фату	C, г/л C1	C/C0 2см теор	ln(1- C/C0)	C/C0 7см теор	C/C0 5см	ln(1- C/C0)	Fo
0	0	0	0	0.003	-3.00E-03	0.00E+00	0	0.00E+00	0
60	5	1E-03	0.00E+00	0.003	-3.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.01488
120	5	1E-03	0.00E+00	0.003	-3.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.02976
420	5	1E-03	0.00E+00	0.003	-3.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.10416

720	5	1E-03	0.00E+00	0.003	-3.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.178 56
1020	5	1E-03	0.00E+00	0.003	-3.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.252 96
1320	5	1E-03	0.00E+00	0.013	-1.31E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.327 36
1620	5	1E-03	0.00E+00	0.029	-2.94E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.401 76
1920	5	1E-03	0.00E+00	0.073	-7.58E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.476 16
2820	5	1E-03	0.00E+00	0.314	-3.77E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.699 36
3720	5	1E-03	3.18E-03	0.74	1.35E+00	0.00E+00	1.56E-01	-1.70E-01	0.922 56
4620	5	1E-03	1.14E-02	0.962	3.27E+00	-1.28E-01	5.63E-01	-8.28E-01	1.145 76
5520	5	1E-03	1.65E-02	0.999999 999	- 2.07E+01	-5.48E-01	8.13E-01	-1.68E+00	1.368 96
6420	5	1E-03	1.91E-02	0.999999 999	- 2.07E+01	-1.05E+00	9.38E-01	-2.79E+00	1.592 16

«Затверджую»

Проректор з

науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

2019р.



АКТ

про використання у навчальному процесі
Національного університету «Львівська політехніка»
результатів досліджень та розробок, одержаних
при виконанні дисертаційної роботи

«Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах»

Сабадаш Віри Василівни

Комісія у складі: голів науково-методичних рад ІХХТ д.т.н., проф. Атаманюка В.М., ІСТР ім. В. Чорновола к.т.н., доц. Стасевича С.П., завідувача кафедри екології та збалансованого природокористування Мальованого М.С., професора кафедри екології та збалансованого природокористування д.т.н., проф. Гумницького Я.М. цим актом підтверджують, що основні положення та результати дисертаційної роботи **«Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах»** Сабадаш Віри Василівни на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 — процеси та обладнання хімічної технології будуть використані:

1. У програму лекційного курсу «Інженерна екологія ч. 2», а саме розділу «Сорбційні процеси за участю твердої фази (адсорбція, йонний обмін)».
2. У програму лекційного курсу «Процеси та апарати хімічної технології» у розділі «Адсорбція та іонний обмін».

3. Рекомендується за результатами дисертаційної роботи розробити та впровадити у навчальний процес лабораторні роботи щодо дослідження статички адсорбції та визначення ізотерм цього процесу на природних сорбентах, а також кінетики адсорбції в апараті з механічним перемішуванням.
4. Розробити інструкції до проведення лабораторних робіт до навчальних дисциплін.

Голова
науково-методичної ради
ІХХТ

д.т.н., проф. Атаманюк В.М.

Голова
науково-методичної ради
ІСТР ім. В. Чорновола

к.т.н., доц. Стасевич С.П.

Завідувач кафедри
Екології та збалансованого
природокористування

д.т.н., проф. Мальований М.С.

Професор кафедри
Екології та збалансованого
природокористування

д.т.н., проф. Гумницький Я.М.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

Підприємства «Аргентум» ГО «НДО»

к.т.н. Срібний В.М.



«08» 04 2019

АКТ

передачі результатів дисертаційної роботи Сабадаш В.В.

Ми, що нижче підписалися: від НУ "Львівська політехніка": професор кафедри екології та збалансованого природокористування д.т.н., проф. Гумницький Ярослав Михайлович, доцент кафедри екології та збалансованого природокористування к.т.н., доцент Сабадаш Віра Василівна; від Підприємства «Аргентум» ГО «НДО»: директор к.т.н. Срібний В.М., заступник директора з ЕХВ, Заморило І.Б. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Сабадаш В.В. передані для впровадження у виробництво на Підприємство «Аргентум» ГО «НДО», а саме:

1. Результати дослідження адсорбції важких металів у нерухомому шарі дисперсного матеріалу.
2. Результати дослідження та узагальнення кінетики та динаміки адсорбції іонів важких металів з одно та багатокomпонентних сумішей.
3. Принципова схема установки.
4. Методика розрахунку основних технологічних параметрів процесу та основних конструктивних розмірів установки хроматографічного очищення стоків, що містять іони важких металів.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Отримані Сабадаш В.В. розрахункові залежності дозволяють прогнозувати перебіг процесів адсорбції, а отримані узагальнення у вигляді рівнянь рівноваги та критеріальних рівнянь дають змогу застосувати отримані залежності для інших адсорбційних систем.
2. Отримані кінетичні та економічні показники хроматографічного розділення та утилізації іонів важких металів зі стічних вод гальванічного виробництва дозволяють зробити висновок про економічну доцільність застосування даного методу.
3. Запропонована методика розрахунку установки хроматографічного розділення важких металів дає змогу розробити технічне завдання для вилучення цінних компонентів, що містяться у відходах гальванічного виробництва.

4. Результати дисертаційної роботи Сабадаш В.В. приймаються Підприємством «Аргентум» ГО «НДО» для розгляду можливості застосування результатів досліджень у промислових умовах.

Від Національного університету
"Львівська політехніка"

Від Підприємства «Аргентум» ГО «НДО» :

Професор кафедри екології та
збалансованого природокористування
Гумницький Я.М. д.т.н., проф. Гумницький Я.М.

Директор

В.М.Срібний

Доцент кафедри екології та
збалансованого природокористування
Сабадаш В.В. к.т.н., доц. Сабадаш В.В.

Заступник директора з ЕХВ

І.Б.Заморило



ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

ПФ «Терміт»  Сергійчик С.П.

31 січня 2013р.

Печатка підприємства

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Назва пропозиції для впровадження: «Спосіб визначення поверхневого натягу розчинів синтетичних ПАР».

Ким запропоновано, адреса, виконавець: к.т.н., ст. викл. Сабадаш В.В., НУ «Львівська політехніка», м. Львів вул. С. Бандери 12.

Джерело інформації: інформаційний лист «Спосіб визначення поверхневого натягу синтетичних ПАР».

Де і ким впроваджено: Приватна фірма «Терміт», Рівненська область, Рівненський район, село Городок, вулиця Барона Штейнгеля, номер 145 «В», старший викладач кафедри ПЕП НУ «Львівська політехніка» кандидат технічних наук Сабадаш Віра Василівна.

Термін впровадження: січень 2013 року.

Результати застосування методики за листопад-грудень 2012 року: Здійснено визначення поверхневого натягу розчинів полімерних гуанідинових сполук (полігексаметиленгуанідин гідрохлорид, полігексаметиленбігуанід хлорид, полігексаметиленгуанідин фосфат) в різних концентраціях.


Загальна кількість спостережень: 12.. Позитивні: 12, від'ємні: 0.

Ефективність впровадження: автором розроблена та запропонована методика визначення поверхневого натягу синтетичних ПАР. Використання даної методики дозволяє визначати поверхневоактивні властивості розчинів синтетичних ПАР не залежно від їх оптичної густини та питомої ваги. Методика дозволяє просто та точно проводити експериментальні дослідження. Використання даної методики дає можливість визначати поверхневоактивні властивості полімерів, які призначені для виробництва дезінфікуючих засобів.

Зауваження та пропозиції: Запропоновану методику прийнято до використання в ПФ «Терміт» для здійснення контролю поверхневоактивних властивостей нових, розроблюваних на підприємстві, продуктів.

Відповідальна за впровадження:

к.т.н., ст. викл. кафедри ПЕП

НУ «Львівська політехніка» 

Підпис Сабадаш В.В. засвідчую

Вчений секретар

НУ «Львівська політехніка» доцент



Сабадаш В.В.

Віслюк Р.Б.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

ТОВ «Віжеон»

Зіжкевич Р.І.

«5» Серпня 2013р.

Печать підприємства



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Назва пропозиції для впровадження: «Спосіб визначення поверхневого натягу розчинів синтетичних ПАР».

Ким запропоновано, адреса, виконавець: к.т.н., ст. викл. Сабадаш В.В., НУ «Львівська політехніка», м. Львів вул. С. Бандери 12.

Джерело інформації: інформаційний лист «Спосіб визначення поверхневого натягу синтетичних ПАР».

Де і ким впроваджено: Товариство з обмеженою відповідальністю «Віжеон», Рівненська область, Рівненський район, село Городок, вулиця Барона Штейнгеля, номер 145 «В», старший викладач кафедри ПЕП НУ «Львівська політехніка» кандидат технічних наук Сабадаш Віра Василівна.

Термін впровадження: листопад – грудень 2012 року.

Результати застосування методики за листопад-грудень 2012 року: Здійснено визначення поверхневого натягу розчинів синтетичної поверхнево-активної речовини- полімеру на основі 2-метил-2-пропенової кислоти, етилакрилату та алкілових (С16-С18) ефірів поліетиленгліколю (полікарбоксилату), а також визначення зміни поверхневого натягу внаслідок синергичної дії в комбінації розчинів вищезазваного полікарбоксилату з високомолекулярними блочними сополімерами виробництва фірми ВУК Chemie.

Загальна кількість спостережень:12.. Позитивні:12, від'ємні: 0.

Ефективність впровадження: автором розроблена та запропонована методика визначення поверхневого натягу синтетичних ПАР. Використання даної методики дозволяє визначати поверхневий натяг розчинів синтетичних ПАР не залежно від їх оптичної густини та питомої ваги. Методика дозволяє просто та точно проводити експериментальні дослідження. Використання даної методики дає можливість підвищити ефективність здійснення вхідного контролю сировини та розроблення нових технологій виробництва хімічних добавок для бетонів та будівельних розчинів.

Зауваження та пропозиції: Запропоновану методику прийнято до використання в ТОВ «Віжеон» для здійснення вхідного контролю сировини та при розробці нових видів продукції.

Відповідальна за впровадження:

к.т.н., ст. викл. кафедри ПЕП

НУ «Львівська політехніка»

Підпис Сабадаш В.В. засвідчую

Вчений секретар

НУ «Львівська політехніка» доцент

Сабадаш В.В.



Брилинський Р.Б.

«Затверджую»

Генеральний директор

ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра»

Костів М. А.

201 р.



Акт

передачі результатів науково-дослідної роботи з теми "Адсорбція іонів купруму та хрому з промислових стічних вод природними алюмосилікатами"

Ми, які нижче підписалися від Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., проф. Гумницький Я.М., к.т.н., доц. Сабадаш В.В. та аспірант Милянник О.В., від ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра» заступник директора з виробництва БО ВП МБЗ Черкас Ю.Р. підтверджуємо, що результати науково-дослідної роботи щодо адсорбції важких металів природнім цеолітом передані для впровадження у виробництво на ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра».

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. отримані авторами теоретичні та експериментальні залежності свідчать, що природній цеоліт Сокирицького родовища може використовуватись і є ефективним сорбентом для даного методу очищення стічних вод від іонів купруму та хрому.
2. аналіз результатів експериментів свідчить, про те, що використання цього способу дозволить забезпечити задовільне знешкодження забруднюючих компонентів стічних вод гальванічної дільниці.
3. результати науково-дослідної роботи з теми "Адсорбція іонів купруму та хрому з промислових стічних вод природними алюмосилікатами" будуть застосовані на ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра» для очищення стічних вод від іонів купруму та хрому.

Від ПрАТ «Львівського електролампового заводу «Іскра»

Заступник директора з виробництва БО ВП МБЗ

Черкас Ю.Р.

Від Національного університету «Львівська політехніка»

Д.т.н., проф. каф. ЕЗП

Я.М. Гумницький

К.т.н. доц. каф. ЕЗП

В.В. Сабадаш

Аспірант каф. ЕЗП

О.В. Милянник

«Затверджую»

Голова правління ПАТ

«Дубномолоко»

Волошин О.М.

«19» 2016 р.



Акт

дослідно-промислового
випробування способу очищення стічних вод
молокозаводів цеолітовою породою Сокирницького родовища
Закарпатської області

Комісія у складі представників ПАТ «Дубномолоко» фахівець з технічної документації відділу головного інженера Примак М.М. та Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., проф. Гумницького Я.М., к.т.н., доц. Сабадаш В.В. і аспіранта Гивлюд А.М. в період з 15.08.2016 р. по 19.08.2016 р. провела випробування з визначення ефективності очищення стічних вод молокозаводу цеолітовою породою Сокирницького родовища Закарпатської області.

У якості знешкоджувача шкідливих речовин стічних вод молокозаводу використано сорбент, а саме цеолітову породу фракції 1-3 мм. Процес очищення стічної води здійснювали у динамічних умовах з використанням апарата з мішалкою. Перемішування здійснювали з частотою 500 об/хв. Співвідношення компонентів сорбент:вода – 1:10-15.

Результати випробувань підтверджують, що тривалість очищення стічних вод молокозаводу складає 2,0-2,4 год.

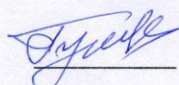
Висновок:

1. Розроблений в Національному університеті «Львівська політехніка» спосіб очищення стічних вод молокозаводів від забруднюючих компонентів може бути рекомендований для використання у промислових умовах.

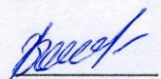
2. Використання цього способу дозволить забезпечити задовільне знешкодження забруднюючих компонентів стічних вод молокозаводів з можливістю їх викиду у каналізаційну систему.

Розробники:

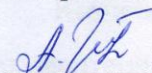
д.т.н., проф. каф. ЕЗП

 Гумницький Я.М.

к.т.н., доц. каф. ЕЗП

 Сабадаш В.В.

аспірант каф. ЕЗП

 Гивлюд А.М.

Представник

ПАТ «Дубномолоко»

фахівець з технічної документації

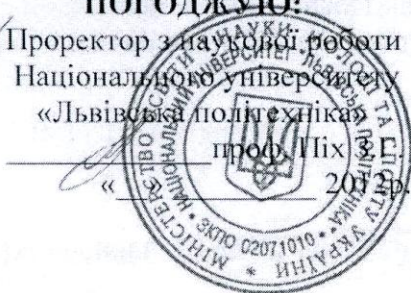
відділу головного інженера

 Примак М.М.

ПОГОДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»

проф. Піх З.Е.
 2012р.

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

Заступник
 директора виробництва
 ПП «Оліяр»

Суворкін А.Є.
 2012р.

**АКТ**

передачі результатів дисертаційної роботи Тижбір Г.А.

Ми, що нижче підписалися: від НУ «Львівська політехніка»: д.т.н., проф. Гумницький Ярослав Михайлович, к.т.н., ст. викл. Сабадаш Віра Василівна, аспірант Тижбір Галина Андріївна; від ПП «Оліяр» головний технолог виробництва Цибух Тарас Михайлович та начальник відділу якості Сич Ярослав Володимирович підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Тижбір Г.А. передані для впровадження на виробництві ПП «Оліяр», а саме:

1. Результати дослідження золи виносу ТЕС, методики синтезу на її основі цеолітних матеріалів.
2. Результати дослідження адсорбційних властивостей золи виносу та цеолітних матеріалів щодо сполук органічного та неорганічного походження, катіонного та аніонного складу.
3. Результати дослідження та узагальнення кінетики та динаміки адсорбції йонів важких металів на прикладі купруму.
4. Результати енергетичної оцінки адсорбції йонів важких металів в адсорбері з нерухомим шаром адсорбенту та в адсорбері типу мішалки.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Запропонована методика синтезу цеолітних матеріалів на основі золи виносу дає змогу розробити технічне завдання для рекуперації відходів котельні виробництва (золи виносу), та використання синтезованих сорбентів на очисних спорудах.
2. Отримані Тижбір Г.А. результати дослідження адсорбційних властивостей золи виносу та цеолітних матеріалів синтезованих на її основі, визначенні коефіцієнт масовіддачі та коефіцієнти внутрішньої та зовнішньої дифузії, енергетична оцінка адсорбції йонів купруму в адсорбері з нерухомим шаром адсорбенту та в адсорбері типу мішалки дозволяють прогнозувати енергетичні затрати на процес очищення стічних вод підприємства.

3. Результати дисертаційної роботи Тижбір Г.А. приймаються ПП «Оліяр» для розроблення схеми рекуперації відходів (золи виносу) котельні.

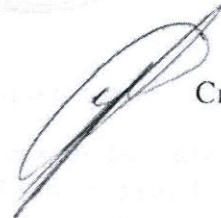
Від ПП «Оліяр»:

Головний технолог виробництва



Цибух Т.М.

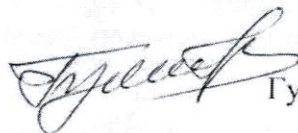
Начальник відділу якості



Сич Я.В.

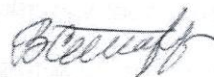
Від Національного університету «Львівська політехніка»:

Доктор технічних наук, професор



Гумницький Я.М.

Кандидат технічних наук, ст. викладач



Сабадаш В.В.

Аспірант



Тижбір Г.А.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**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. Huvlyud, 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 (NH₄⁺) cation adsorption under static conditions / A. Sabadash V. Thermodynamics of (NH₄⁺) cation adsorption under static conditions / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Lyuta, I. Pochapska // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Volume 12, number 2. – P. 143–146. (Scopus) *Особистий внесок – термодинамічні розрахунки, постановка експерименту.*

4. Huvlyud A. Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite/ A. Huvlyud, V. Sabadash, Ya. Gumnitsky, N. Ripak // 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 прац 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 алюмосилкатами / 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 внутрішньодифузійного 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), № 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 scienses: 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 scienses, B & M Publishing, San Francisco, California, USA.2013. pg. 42-49.

Тези доповідей

43. Мацуська О.В. Моделювання статика 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. Huvlyud A. The Kinetics of Oxipropionic Acid on Natural Zeolite/A. Huvlyud, 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". – p. 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 ЛПІ, 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.