

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет технологій і дизайну
Кафедра хімії та хімічної інженерії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Удосконалення технології застосування активованих вуглецевих
та цеолітових сорбентів для очищення повітря

Рівень вищої освіти – другий магістерський
Галузь знань 16 – «Хімічна інженерія та біоінженерія»
Спеціальність 161 – «Хімічні технології та інженерія»
Освітня програма – «Хімічні технології та інженерія»

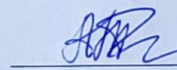
KPMXTI.2023210.01.09.00

Виконав: студент 2 курсу
група ХТІм-23-1



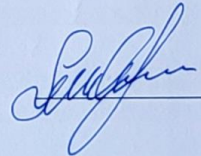
Ілля МАРЧУК

Керівник: кандидат техн. наук,
доцент



Ганна ТКАЧУК

Нормоконтролер



Олександр СТРЕМЕЦЬКИЙ

До захисту допускаю:

Зав. кафедри хімії та хімічної
інженерії



Ольга ПАРАСКА

19 грудня 2024 р.

Хмельницький, 2024

РЕФЕРАТ

Удосконалення технології застосування активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів для очищення повітря. Марчук І. О. Науковий керівник Ткачук Г. С.

Робота містить 70 с., 13 рисунків, 6 таблиць, 40 джерел.

Ключові слова: АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, АДСОРБЦІЯ, ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯ, ТВЕРДИЙ СОРБЕНТ, ФІЛЬТР, ЦЕОЛІТ.

Мета роботи – теоретичне та експериментальне обґрунтування використання активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів для удосконалення технології очищення повітря.

Об’єкт дослідження – технологія очищення повітря з використанням активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів.

Предмет дослідження – статична адсорбція однокомпонентних сорбатів на активованому вуглецевому та цеолітовому сорбентах.

Методи дослідження – теоретичні й експериментальні: аналіз джерел науково-технічної інформації, методи математичного моделювання та статистики, фізико-хімічні: адсорбція, гравіметрія, фотоелектроколориметрія.

Кваліфікаційна робота виконана в Хмельницькому національному університеті на кафедрі хімії та хімічної інженерії відповідно до положень Закону України № 3534-ІХ «Про внесення змін до деяких законів України щодо пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки та інноваційної діяльності» ВВР, 2024, (3), с. 21.

За результатами проведених досліджень та обробки експериментальних даних були встановлені термодинамічні особливості перебігу адсорбції на твердих сорбентах, досліджена адсорбція газів та важких металів в статичних умовах на активованому вуглецевому та цеолітовому адсорбентах та встановлений тип адсорбції, запропоноване вдосконалення технології очищення повітря з використанням активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів.

Проведені дослідження дають змогу керувати процесами очищення повітря від шкідливих домішок шляхом вибору оптимальних умов адсорбції на активованому вуглеці та цеолітах. Запропоновані вдосконалення технології дозволяють створити більш ефективні фільтри очищення повітря для застосування в промислових приміщеннях, транспортних засобах, житлових приміщеннях та в індивідуальному захисті.

ЗМІСТ

Вступ	4
1 АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ.....	11
1.1 Тверді сорбенти активоване вугілля та цеоліти	11
1.2 Адсорбційні властивості твердих сорбентів	15
1.3 Технології очищення повітря за допомогою активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів.....	27
2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	33
2.1 Матеріали і реактиви.....	34
2.2 Методи досліджень.....	37
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	43
3.1 Термодинамічні особливості адсорбції амоніаку на поверхні активованого вугілля та цеоліту	43
3.2 Статична адсорбція однокомпонентних адсорбатів на активованому вуглецевому та цеолітовому адсорбентах	48
3.3 Технологія очищення повітря активованими вуглецевими та цеолітовими сорбентами	60
Висновки.....	65
Перелік джерел посилання.....	66

ВСТУП

В результаті антропогенного забруднення повітряний простір потребує системних заходів з його очищення з метою збереження навколишнього середовища та здоров'я людей, оскільки забруднене повітря містить цілу низку речовин, які негативно впливають на організм людини і довкілля.

Забруднене повітря спричиняє шкоду за такими основними напрямками: руйнівний вплив на тваринний світ, рослинність та екосистеми в цілому; руйнівний вплив на здоров'я людини, а саме, на серцево-судинну, імунну системи, дихальні шляхи, на виникнення та розвиток онкологічних захворювань тощо.

Помітне забруднення повітря бере свій початок ще з XIX ст., коли кількість кисню помітно зменшилася через стрімкий розвиток паливно-енергетичного комплексу та транспортної галузі, які щоденно забруднюють повітря вуглекислим газом.

Відомо, що на спалювання різних видів пального за рік витрачається біля 22 % усього кисню, який утворюється в результаті фотосинтезу [1]. Крім цього, щороку в атмосферу надходить значна кількість оксидів азоту, які утворюються при спалюванні мінеральних палив в теплових двигунах, та при денітрифікації хімічних добрив в ґрунтах. Також спостерігається максимальне запилення повітря аерозолями за рахунок дисперсних забруднювачів, пов'язаних з антропогенним фактором. Основними джерелами забруднення атмосфери аерозолями є газопилові викиди промислових підприємств і вихлопні гази роботи транспортної системи. До складу аерозолів входять сполуки азоту, сірки, свинцю, цинку, миш'яку, ртуті, фтору, міді, молібдену, марганцю тощо [2].

Компонентами забрудненого повітря також є радіоактивні речовини, що надходять в атмосферу з димовими газами теплоелектростанцій, з газопиловими викидами деяких великих виробництв, в результаті

надзвичайних аварійних ситуацій на атомних електростанціях та експериментів з ядерною зброєю.

Забруднення атмосфери газами та аерозолями залежить від маси викидів забруднювачів, їхніх фізико-хімічних властивостей, регулярності викидів, метеорологічних умов і рельєфу місцевості. Забруднювачі повітря середовищі розподіляються так, що над промисловими районами та великими транспортними магістралями їхня концентрація є найбільшою: близько 88 % забруднень повітря припадає на міста, 11,9 % – на сільську місцевість і лише 0,1 % – на океани.

В результаті збройної агресії Російської Федерації проти України також зросла забрудненість повітря за рахунок викидів шкідливих речовин при вибухах, у тому числі, дрібних частинок пилу та сажі, оксидів вуглецю, азоту та сірки. В результаті вибухів з ґрунту та будівельних матеріалів вивільняються сполуки важких металів, таких як свинець, кадмій, мідь. При горінні пластику, гуми та інших матеріалів в результаті пожеж, спричинених війною, виділяються різноманітні органічні сполуки, деякі з яких є канцерогенами. Пожежі лісів, будівель та промислових об'єктів виділяють велику кількість диму, який містить дрібні частинки, токсичні гази та канцерогени. Випаровування нафтопродуктів, органічних розчинників, спричинене їхнім розливом, також є чинником забруднення повітря.

Крім вище сказаного, повітря забруднюють також фреони, які руйнують озоновий шар. Концентрація фреонів в атмосфері з року в рік, нажаль, динамічно зростає [3]. І нарешті, важливий внесок в забруднення атмосфери за рахунок збільшення запиленості робить масове танення вічних льодовиків і снігів, які століттями вбирали в себе осідаючий пил.

Частиною забруднювачів повітря є бактерії, віруси, алергени, шкідливі та неприємні запахи, які викидаються в атмосферу здебільшого в місцях скупчення людей та тварин.

Таким чином проблема очищення повітря з кожним роком і десятиріччям не лише не втрачає актуальності, але й набуває її.

Крім того, що сама природа, екосистема, здатна до самоочищення. Так, рослини здатні поглинати шкідливі речовини з повітря. Важкі частинки аерозолів під дією сил гравітації осідають на землю або ж змиваються дощами. Проте такого очищення не достатньо і для очищення повітря використовують технічні засоби та технології, а саме заміщення традиційних технологій енергетики та промисловості зеленими технологіями, дотримання екологічних норм на виробництвах, зменшення шкідливих викидів в атмосферу за рахунок впровадження ефективних технологій очищення повітря, а саме, використання потужних вентиляційних систем, систем кондиціонування повітря, розробок ефективних фільтрів на основі природніх, модифікованих природніх та синтетичних сорбентів.

До складу систем очищення повітря входять фільтри, які є пристроями, які затримують різні забруднення з повітряного потоку і роблять його більш чистим і безпечним. Конструкція та матеріали фільтрів можуть значно відрізнитись в залежності від їхнього призначення і типу забруднень.

В залежності від типу і матеріалу фільтрів, вони бувають волокнистими – зробленими із скловолокна, поліпропілену, бавовни. У таких фільтрах частинки забруднювача затримуються у порах фільтрувального матеріалу шляхом механічного зачеплення. Волокнисті фільтри застосовують для грубого очищення повітря від великих частинок пилу, пилку, волосся, пуху тощо [4].

Електростатичні фільтри створюють електричне поле, завдяки якому частинки забруднення заряджаються і притягуються до заряджених пластин. Такі фільтри використовують для очищення повітря від дрібних часток диму, пилу, алергенів.

Вугільні та цеолітові фільтри зроблені з активованого вугілля або природного чи синтетичного цеоліту, які завдяки активації мають розвинену

поверхню та пронизані великою кількістю каналів, порожнин та пор різних розмірів. На поверхні активного вугілля таких фільтрів здатні адсорбуватися молекули газів, парів, йонів важких металів разом з вологим забрудненим повітрям. Вугільні та цеолітові фільтри застосовують для поглинання неприємних запахів, органічних сполук, токсичних газів та йонів важких металів.

HEPA-фільтри складаються зі скляної мікрофібри або полімерів і затримують до 99,97 % частинок розмірами більшими за 0,3 мкм. Їх використовують для очищення повітря від найдрібніших часток пилу, алергенів, бактерій, вірусів, а комбіновані фільтри забезпечують комплексне очищення повітря від різних типів забруднень і застосовуються в промислових та побутових очищувачах повітря, системах вентиляції.

В залежності від типу фільтра, його будова може відрізнитися, проте більшість фільтрів має наступні основні елементи: металевий чи пластиковий корпус, фільтрувальний елемент, що безпосередньо затримує забруднення, ущільнювач, який запобігає протіканню повітря навколо фільтра. Чим товщим є фільтр, тим більше забруднень він може затримати, чим більшою є площа фільтра, тим більший об'єм повітря він може очистити, чим меншою є швидкість повітряного потоку, тим ефективніше фільтр затримує забруднення.

При виборі фільтра для очищення повітря слід враховувати тип забруднень, площу приміщення, рівень шуму пристрою для очищення, енергоспоживання та вартість фільтра.

Для забезпечення ефективної роботи фільтрів для повітря слід регулярно замінювати картриджі. Частота заміни залежить від типу фільтра, інтенсивності його використання та рівня забруднення повітря.

Щоб забезпечити ефективне та ресурсозберігаюче очищення повітря доцільно застосовувати ефективні природні сорбенти, такі, як активоване вугілля та цеоліти.

Актуальність роботи: зумовлена постійним зростанням антропогенного навантаження на довкілля та необхідністю розробки ефективних методів очищення повітря від шкідливих домішок. Активоване вугілля та цеоліти вже довели свою ефективність як тверді сорбенти, проте існують можливості подальшого вдосконалення їхніх властивостей та розширення спектру застосування.

Застосування активованого вугілля та цеолітів у якості сорбентів в технологіях очищення повітря відповідає принципам впровадження зелених технологій, оскільки ці сорбенти або самі є природними речовинами, або їхнє виробництво чи активація не є складним технологічним процесом, що спричиняє навантаження на довкілля.

Активоване вугілля та цеоліти це неорганічні полімерні матеріали, властивості яких можна удосконалювати, як, наприклад, шляхом модифікації їхньої поверхні введенням певних функціональних груп, що забезпечить підвищення селективності щодо певних забруднювачів, шляхом регулювання розміру пор для покращення сорбції молекул різних розмірів, шляхом створення композитів цих сорбентів з іншими матеріалами, а саме, наночастинками металів тощо [5].

Очищення повітря з допомогою активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів можна удосконалювати для розширення кола видалення нових, більш токсичних речовин, які з'являються внаслідок розвитку промисловості. Унікальні властивості вуглецевих та цеолітових сорбентів відкриває шляхи для розширення сфери їхнього застосування, наприклад, в медицині у фільтрах для очищення повітря в операційних, в сільському господарстві для очищення повітря в теплицях, тваринницьких фермах, для засобів індивідуального захисту, таких як протигази, респіратори, захисні маски тощо. Можливою і доцільною є також розробка і удосконалення технологій регенерації сорбентів, які забезпечать зниження вартості очищення повітря.

Кваліфікаційна робота виконана в Хмельницькому національному університеті на кафедрі хімії та хімічної інженерії відповідно до положень Закону України № 3534-IX «Про внесення змін до деяких законів України щодо пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки та інноваційної діяльності» ВВР, 2024, (3), с. 21.

Мета роботи – теоретичне та експериментальне обґрунтування використання активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів для удосконалення технології очищення повітря.

Для досягнення мети кваліфікаційної роботи потрібно вирішити наступні завдання:

- встановити термодинамічні особливості проходження адсорбції на твердих сорбентах;
- дослідити адсорбцію газів в статичних умовах на активованому вуглецевому та цеолітовому адсорбентах;
- дослідити адсорбцію важких металів в статичних умовах на активованому вуглецевому та цеолітовому адсорбентах;
- на основі дослідних даних встановити тип адсорбції на твердих сорбентах;
- запропонувати удосконалення технології очищення повітря з використанням активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів.

Об'єкт дослідження – технологія очищення повітря з використанням активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів.

Предмет дослідження – статична адсорбція однокомпонентних сорбатів на активованому вуглецевому та цеолітовому сорбентах.

Методи дослідження – теоретичні й експериментальні: аналіз джерел науково-технічної інформації, методи математичного моделювання та статистики, фізико-хімічні: адсорбція, гравіметрія, фотоелектроколориметрія.

Результати роботи: проведений аналіз джерел науково технічної інформації, сформульовані мета та завдання роботи, визначені методи

досліджень, вибрані відповідні методики. За результатами проведених досліджень та обробки експериментальних даних були встановлені термодинамічні особливості перебігу адсорбції на твердих сорбентах, досліджена адсорбція газів та важких металів в статичних умовах на активованому вуглецевому та цеолітовому адсорбентах та встановлений тип адсорбції, запропоноване вдосконалення технології очищення повітря з використанням активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів.

Практичне значення результатів роботи: проведені дослідження дають змогу керувати процесами очищення повітря від шкідливих домішок шляхом вибору оптимальних умов адсорбції на активованому вуглеці та цеолітах. Запропоновані вдосконалення технології дозволяють створити більш ефективні фільтри очищення повітря для застосування в промислових приміщеннях, транспортних засобах, житлових приміщеннях та в індивідуальному захисті.

Особистий внесок здобувача: проведено аналіз вітчизняних та зарубіжних джерел науково-технічної та патентної інформації за темою очищення повітря та адсорбції на твердих сорбентах, вибрані матеріали, реактиви, обладнання, методи і методики дослідження. Виконані лабораторні дослідження, проведені математичні розрахунки і статистична обробка експериментальних даних, сформульовані висновки роботи, оформлена кваліфікаційна робота з презентаційними матеріалами до її захисту.

Апробація результатів роботи: результати кваліфікаційної роботи були заслухані та обговорені на Науково-технічній конференції студентів і молодих вчених ХНУ в травні 2024 р., м. Хмельницький.

1 АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

1.1 Тверді сорбенти активоване вугілля та цеоліти

Щоб досягнути мети цієї кваліфікаційної роботи, слід зібрати та впорядкувати наукову інформацію про тверді сорбенти, такі, як активоване вугілля та цеоліти. Цей аналіз слід розпочати з відомостей, присвячених питанню будови активованого вугілля та цеолітів.

Активоване вугілля та цеоліти є широко поширеними потужними сорбентами для очищення повітря, це два основні типи матеріалів, які застосовують для очищення повітря завдяки своїм винятковим сорбційним властивостям. Вони мають пористу структуру, яка дозволяє ефективно захоплювати різноманітні забруднювачі, такі як органічні сполуки, гази, важкі метали та інші шкідливі речовини.

Активоване вугілля – це мікропористий матеріал, який отримують шляхом термічної обробки органічних речовин – деревини, вугілля, кокосової шкаралупи тощо, – з обмеженим доступом кисню. Цей процес призводить до утворення великої кількості мікропор, які надають вуглецю високу питому поверхню і, відповідно, високу сорбційну здатність [6].

Активоване вугілля володіє кристалічною структурою та структурою пор всередині і поверхня активованого вугілля теж володіє певною хімічною структурою. Ефективність сорбції активованого вугілля залежить не лише від його фізичної пористої структури, але і від хімічної структури його поверхні. Під час активування вугілля хімічні зв'язки по краях ароматичних листів, що утворилися на стадії карбонізації, рвуться з утворенням поверхневих атомів карбону з неспареними електронами. Поверхневі атоми мають ненасичені хімічні зв'язки, тому можуть реагувати з гетероатомами, такими як кисень, азот, сірка, водень з утворенням різних поверхневих груп. Існування поверхневих функціональних груп впливає, в тому числі, на адсорбційні

властивості активованого вугілля. Коли краї ароматичного листа стають адсорбційними поверхнями, то поверхневі сполуки змінюють властивості поверхні і активованого вугілля. Поверхневі функціональні групи активованого вугілля бувають кислотними, основними чи нейтральними. Кислотні поверхневі функціональні – це карбонільні, карбоксильні, лактонні, гідроксильні, естерові тощо, які сприяють адсорбції основних речовин активованим вугіллям. Поверхневі функціональні групи основного характеру здебільшого включають піранон, який є циклічним кетоном, та його похідні, котрі сприяють адсорбції речовин кислотного характеру активованим вугіллям.

На поверхні активованого вугілля, яке отримане кислотними активаторами, такими як ортофосфатна кислота, утворюються переважно кислотні групи. Таке вугілля добре адсорбує лужні речовини.

Поверхня активованого вугілля, активованого їдким калі, поташем або іншими основними активаторами, здебільшого складається з основних груп, і адсорбує кислі речовини. А поверхневі функціональні групи вугілля, що було отримане методом фізичної активації з допомогою води і вуглекислого газу, в основному, нейтральні [7].

Активоване вугілля найчастіше використовують для адсорбції природних органічних сполук, які мають запах та смак, і синтетичних органічних хімічних речовин при очищенні питної води.

Однак активоване вугілля використовують і для очищення повітря, це є ефективним та екологічно безпечним рішенням. В останні десятиріччя забруднення повітря стало ще однією екологічною проблемою, з якою стикаються мешканці міст усього світу. Шкідливі викиди промислових підприємств і транспортних засобів негативно впливають на здоров'я, наприклад, можуть викликати респіраторні захворювання, алергію, хвороби серця і легенів.

Активоване вугілля внаслідок його активації, має гігантську площу

своєї поверхні, яка здатна поглинати й утримувати різні шкідливі гази і частинки, що знаходяться в забрудненому повітрі.

Вугільні фільтри встановлюють в системи вентиляції чи кондиціонування повітря в житлових будинках та офісах з метою видалення забруднень повітря димом, пилом, пилком та домашніми алергенами.

У промисловості активоване вугілля використовують для очищення повітря від викидів шкідливих газів – амоніаку, хлору, оксидів вуглецю, азоту, сірки тощо, – під час виробництва. Очищення промислового повітря знижує шкідливий вплив на довкілля і забезпечує умови праці на виробництві.

Також спеціальні фільтри на основі активованого вугілля можна використовувати в системи вентиляції автомобілів для зменшення шкідливих викидів вихлопних газів та захисту пасажирів.

Активоване вугілля активно поглинає запахи, тому його використовують в очищувачах та освіжувачах повітря для видалення сторонніх неприємних запахів у приміщеннях.

Однією з основних чеснот активованого вугілля для очищення повітря є його екологічна безпека. На відміну від низки хімічних методів очищення повітря активоване вугілля – це натуральний матеріал, який не містить у своєму складі шкідливих і небезпечних речовин, а також він має тривалий термін служби і придатний до регенерації і повторного використання після того, як його поглинаюча здатність вичерпана.

Порівняно з деякими іншими методами, що використовують для очищення повітря, активоване вугілля є більш економічним в довгостроковій перспективі завдяки здатності до регенерації і повторного використання.

Активоване вугілля здатне нейтралізувати токсичні речовини, поглинати як запахи, так і формальдегід, бензен, толуен тощо [8].

Використання активованого вугілля для очищення повітря звичайно не потребує складного обладнання чи обслуговування. Вуглець можна легко інтегрувати до різних систем вентиляції або ж використовувати як окремий

засіб очищення повітря.

В порівнянні з певними синтетичними матеріалами, активоване вугілля є більш екологічно стійким та не завдає шкоди довкіллю. Виробництво вуглецю зазвичай не пов'язане з серйозними забрудненнями чи надмірними витратами енергії.

Активоване вугілля, хоч і має високу ефективність поглинання шкідливих речовин із повітря, але не є панацеєю для всіх проблем його забруднення. Щоб досягти кращих результатів очищення повітря, потрібний комплексний підхід, який включає зменшення викидів, і використання інших очисних заходів. У загальному, використання активованого вугілля у якості сорбенту для очищення повітря є важливою та ефективною стратегією.

Розглянемо, що таке цеоліти. Цеоліти є групою мінералів, які мають дуже особливу структуру і ряд корисних властивостей. Це водні алюмосилікати кальцію та натрію, хоча можуть містити у своєму складі інші елементи, такі як калій, стронцій, барій тощо.

Цеоліти мають пористу структуру подібно до губки, але на молекулярному рівні. Цеоліти, як і активоване вугілля, пронизані численними маленькими порами і каналами всередині своєї кристалічної ґратки. Цеоліти здатні поглинати або адсорбувати різні речовини, як, наприклад, молекул води, газів, органічних речовин. Цеоліти використовують для розділення нафтових фракцій та очищення продуктів нафтопереробки. Їх використовують у сільському господарстві для покращення якості ґрунтів, у будівництві їх додають до бетону для покращення його властивостей. Цеоліти застосовують як каталізатор хімічних реакцій [9].

На відміну від активованого вугілля, цеоліти на своїй розвиненій поверхні мають йони, здатні до йонного обміну. Цю властивість цеолітів використовують для очищення води.

Цеоліти є природними мінералами, але їх також отримують хімічним

шляхом. Синтетичні цеоліти мають більш однорідну структуру, тому їх створюють із заданими наперед властивостями. Цеоліти, як і активоване вугілля, застосовують з метою очищення повітря від небажаних домішок.

1.2 Адсорбційні властивості твердих сорбентів

Оскільки метою цієї кваліфікаційної роботи є дослідження застосування активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів для очищення повітря, розглянемо процес адсорбції, який відбувається на твердому сорбенті, оскільки це основний фізико-хімічний процес, що лежить в основі процесів очищення повітря від небажаних домішок.

Розвинена поверхня активованого вугілля цеолітів і структура пор дозволяє їх застосовувати як селективні сорбенти [10]. Порівняно з активованим вугіллям цеоліти мають високу термічну стійкість та легко модифікуються.

Сорбційні властивості цеолітів здебільшого визначаються їхньою кристалічною будовою. Основними структурними елементами кристалічних ґраток цеолітів є групи SiO_4^{2-} і AlO_4^- , які з'єднані між собою атомами кисню. Групи AlO_4^- з'єднані між собою нестійким зв'язком.

Алюмосилікатний каркас має пористу будову, яка складається з мережі каналів та порожнин відповідних форми і розміру. Заряди аніонного каркасу компенсуються обмінними катіонами. Оскільки цеоліти гідрофільні, то їхня кристалічна структура гідратована у результаті адсорбції молекул води. Цеоліти здатні до йонного обміну та до зворотної дегідратації. Вхідні вікна цеолітів каналів мають переріз від 0,3 нм до 1,0 нм, що зумовлює молекулярно-ситові властивості цеолітів.

Властивості цеолітів залежать від їхньої структури [9]. Цеоліти являють з позиції кристалохімії впорядковану кремнієалюмінієві просторові

структури, які мають відповідні пористість та розміри. В результаті того, що атоми Al в кристалічній ґратці цеолітів фактично замінюють атоми Si, то при такому розподілі зарядів кристалічна ґратка заряджається негативно. Тому місця в порах цеолітів займають гідратовані йони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Ці катіони беруть участь в йонообмінних процесах, що є важливим у застосуванні цеолітів в адсорбційних технологіях. Кристалічна ґратка цеоліту найчастіше має моноклінну сингонію.

Ключовим напрямом створення твердих сорбентів із заданими властивостями є регулювання їхньої структури і. Для утворення пористих структур із добре сформованими мезопорами цеоліти обробляли лимонною кислотою [11]. Одержані мезопори були у формі щілини, що починається на поверхні кристала і закінчується в його центрі. Після обробки кристала цеоліту лимонною кислотою вилугувувались селективно сполуки складу $\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OAl})_3$, що супроводжувалось збільшенням концентрації кислот Льюїса за $\text{NH}_3\text{-IR}$ та Бренстеда за піридин-IR на зовнішній поверхні кристала. Модифікація цеоліту забезпечила збільшення каталітичної активності і селективності одержаного матеріалу щодо етилену та пропілену.

Сорбційні матеріали, які використовуються для видаленні домішок, мають низку ознак, що визначає їхню придатність, таких, як, наприклад, ажурна внутрішня структура, яка складається із системи пор різних розмірів: мікропор, перехідних пор та найбільших макропор.

Мірою адсорбційної здатності є кількість речовини, яка здатна адсорбуватися одиницею маси адсорбенту. Вона залежить від розвитку поверхні і може бути збільшеною в процесі активації. Сорбенти часто виявляють селективність до конкретного компонента і використовуються в формі порошків або зерен.

Здебільшого сорбційні матеріали характеризуються наступними параметрами: щільністю: реальною, видимою або гравіметричною; пористістю шару або гранул; еквівалентним діаметром гранул і площею

поверхні одиниці об'єму; гранулометричним складом; механічною міцністю.

У групі промислових адсорбентів йоніти займають своє місце. Вони здатні вступати в реакції йонного обміну за рахунок обмінних йонів, які входять до їхньої структури. Йонообмінна адсорбція проходить в специфічних умовах між йонітом і розчином конкретних йонів і є оборотною.

Молекулярно-ситові властивості цеолітів дають змогу реалізовувати різні типи селективних процесів розділення: гідروفобні цеоліти, як, наприклад, кремнієві або цеоліти з низьким вмістом алюмінію, мають високу спорідненість до адсорбції органічних сполук. Гідروفобність цеолітів контролюють за рахунок зміни співвідношення Al/Si з допомогою підбору умов їхнього синтезу і модифікації.

Найбільш вивченим в сорбції органічних сполук гідروفобним цеолітом є силікаліт-1, що являє собою молекулярне сито з чистого кремнезему. Його каркас – це десятиканальна система з еліптичними порами діаметром від 5,2 Å до 5,7 Å. Крім цього, інші цеоліти, які склалися лише з Si, що має тривимірну дванадцятичленну кільцеву та взаємопов'язану систему каналів із діаметрами пор від 7,1 Å до 7,3 Å, показали високі адсорбційні здатності органічних речовин [12].

Адсорбція катіонів цеолітом відбувається переважно за механізмом йонного обміну. Як правило, усі алюмосилікати є катіонообмінниками. Щодо активованого вугілля, їхні властивості залежать від умов активації. Вирішальне значення має температура активації [13].

Підготовлену монойонну амонійну форму цеоліту прожарювали за температур від 473 К до 773 К. Після структурних змін проводили рентгеноструктурний аналіз, який показав, що ступінь кристалічності прожарених проб не зазнав змін. Термічний аналіз показав, що дегідратація мала місце при температурах від 378 К до 416 К, а екзотермічний процес окиснення амоніаку до оксидів азоту – при температурах від 784 К до 810 К. Аналіз ІЧ-спектрів прожарених цеолітів показав, що ступінь делюмінації той

самий для усіх зразків, які були оброблені при 675 К.

Крім сорбції катіонів, цеоліти також сорбують аніони. Так, одержані результати досліджень адсорбції і десорбції ортофосфат-йонів природним цеолітом в залежності від ступеня подрібнення [14]. Сорбційна ємність цеолітів щодо ортофосфат-йонів залежно від ступеня подрібнення сорбенту становила від $400 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ до $600 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ для цеоліту Gordes і від $700 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ до $900 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ для цеоліту Rota. Процес поглинання ортофосфат-йонів супроводжується утворенням нерозчинних речовин за механізмами хемосорбції. Десорбцію ортофосфат-йонів проводили $0,5 \text{ M NaHCO}_3$ при pH 8,6. Ступінь десорбції ортофосфат-йонів із сорбенту становив майже 100 %.

Алюміній оксид здатний за певних умов проявляти йонообмінні й адсорбційні властивості, зокрема, як аніонообмінник. Була досліджена [15] адсорбційна здатність і механізм адсорбції ортофосфат-йонів на прожареному при температурі від $200 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ оксиді алюмінію.

Результати показали, що оксид алюмінію, прожарений при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ та вихідний оксид практично не мали сорбційної здатності, а оксид алюмінію, прожарений за температур від $300 \text{ }^\circ\text{C}$ до $400 \text{ }^\circ\text{C}$, мав найвищу сорбційну здатність. Сорбційна здатність найчастіше зменшується зі збільшенням температури прожарювання.

Питома площа і концентрація поверхневих гідроксогруп були найвищими при температурах від $300 \text{ }^\circ\text{C}$ до $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, що питома площа і концентрація поверхневих гідроксогруп сприяють адсорбції ортофосфат-йонів в просоченому цеоліті. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що структура оксиду алюмінію різко змінюється при температурах від $200 \text{ }^\circ\text{C}$ до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ та від $900 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Було встановлено, що ортофосфат-йони були селективно адсорбовані навіть в складних системах, які містять нітрати, хлориди, гідрогенкарбонати, сульфати, та ортофосфат-йони, і що розжарений оксид алюмінію придатний для адсорбції ортофосфат-йонів.

Для адсорбції ортофосфат-йонів було встановлено, що оптимальний рівень рН становить ~ 4 . Гідроксогрупи в оксиді алюмінію утворюються в результаті дисоціативної адсорбції з молекулами води, а ці гідроксогрупи вступають в реакції йонного обміну з ортофосфат-йонами. Концентрацію гідроксогруп на поверхні оксиду алюмінію визначали за кількістю поглинутих фторидів [15].

Дані рівноваги узгоджені з ізотермами адсорбції Фройндліха, Ленгмюра, Дубініна-Радушкевича. В кінетичних дослідженнях розглядалися процеси масообміну в зовнішній і внутрішній матрицях сорбенту. Загальний процес адсорбції контролюється з допомогою внутрішньочастинкової дифузії.

Адсорбція молекул на твердих сорбентах проходить за участю сил Ван-Дер-Ваальса. Незалежно від природи сорбенту, в місцях сколів кристалічної ґратки проявляється поверхнева активність матеріалу. Взаємодія молекул із поверхнею адсорбенту регулюється силами притягання і відштовхування.

Адсорбцію недисоційованих молекул вивчали на прикладах молекулярного кисню та органічних молекул [16]. Умовою рівноваги адсорбції є стійкість поверхневих комплексів адсорбент-адсорбат. Сорбція високомолекулярних сполук, зазвичай, відбувається на поверхні адсорбенту, бо розміри його пор є не співмірними з розмірами молекул адсорбату. У цьому випадку використовують допоміжні технології, а саме, кавітаційну обробку. В останніх наукових досягненнях з розрахунків термодинамічних властивостей гостьових молекул в цеолітах із використанням методів молекулярного моделювання показано, що канонічні моделювання з використанням статистичних зв'язків для вивчення анізотропних молекул великих розмірів, разом із відповідним гостьовим силовим полем, був забезпечений достатньо точний прогноз однокомпонентних та бінарних адсорбційних сумішей для нормальних і розгалужених алканів, бензену, ізомерів алкілбензену і молекул хлорованих вуглеводнів у різних

алюмосилікатних сорбентах. Були отримані достовірні термодинамічних дані ізотерм адсорбції та нагрівання, також напівемпіричні силові поля, котрі дають змогу найкраще переносити потенційні параметри з однієї адсорбційної системи до іншої.

Була досліджена десульфуризація бітумів на наночастинках цеоліту, що містить йони Cu^{2+} і Ag^+ , із застосуванням теорії функціоналу періодичної щільності [17]. Молекули бітуму великих розмірів містять домішки похідних тіофену та корисних ароматичних вуглеводнів. Вони не можуть увійти в пори цеоліту, але сорбуються на зовнішній його поверхні. Поверхню наночастинок цеоліту можна оптимізувати для ефективного видалення домішок та модифікації бітуму. На поверхні наночастинок Ag^+ , що перебувають поблизу головного каналу, підвищується сорбція бітумного фрагменту в порядку бензен < тіофен < бензотіофен < дибензотіофен. Для катіонів Cu^{2+} , сорбційна міцність бітумного фрагмента зростає так: бензол < дибензотіофен < бензотіофен < тіофен. Різноманітні тенденції виникають із просторового обмеження поверхні і меншого йонного радіуса Cu^{2+} відносно Ag^+ . Встановлено, що модифікація поверхні цеолітів дозволяє краще адсорбувати тіофени щодо вуглеводнів. Результати можна застосовувати до раціональної конструкції наночастинок цеоліту для модифікації бітуму. Конфігурації органічних макромолекул, які були адсорбовані на зовнішній поверхні цеоліту, досліджували з допомогою функції Fukui.

Цеоліти використовують не лише природні, але їх синтезують із різних природних і синтетичних кремнійалюмінієвих матеріалів [18]. Так, із природного йорданського каолініту синтезують Na-цеоліт гідротермічним способом із використання розчинів від 1,5 М до 3,5 М NaOH при 100 °C впродовж 20 год.

Зола та шлак виносу теплоелектростанцій збирається у значних кількостях понад 10 млрд т на рік, які утворюються після спалювання твердих палив, а ступінь утилізації становить лише 12 %. Тому зола – це

перспективна сировиною для синтезу цеолітів, бо містить у своєму складі всі необхідні компоненти. Цеоліти із золи виносу теплоелектростанцій використовують як сорбенти йонів важких металів. Переведення аморфних гелів на основі золи у цеоліти суттєво збільшує їхню сорбційну здатність. У літературних джерелах вказують, що сорбенти на основі золи мають широкий спектр адсорбційної активності – від йонообмінної до хемосорбції. При цьому такі сорбенти можуть поглинати також аніони [19]. Показано, що природні радіоактивні ізотопи, які належать до серії уран-радій поглиналися цеолітами, які піддавали динамічному елююванню. Час вилуговування становив 30 хв при об'ємному співвідношенні цеоліту до води 1 : 3. Результати вимірів концентрації природних радіоактивних ізотопів в екстракті цеоліту вказують на відсутність у ньому ізотопів. Вимірні значення ізотопних концентрацій мають фоновий рівень.

З метою поглинання важких металів і їхнього окиснення до менш токсичних сполук цеоліти піддають модифікації [20]. Синтетичні силікополіамінні композити модифікують з допомогою поліацетатів. Із золи синтезують ефективні адсорбенти багатоцільового використання. Для адсорбції важких металів застосовують катіонітові гідрогелі.

Для вилучення Cu^{2+} застосовують синтетичні адсорбенти на основі феритових відходів або цеоліти, модифіковані етиленгліколем [20]. Для насичення цеолітів наночастинками металевих срібла та міді застосовують йоний обмін із подальшим відновленням Cu^{2+} та Ag^+ всередині цеолітової матриці розчином натрійборогідриду. Цеоліти, насичені йонами чи наночастинками срібла і міді, мають кращі механічні властивості у порівнянні з природними цеолітами.

Для вилучення йонів важких металів, зокрема, кобальту, кадмію, нікелю, використовують сорбенти, виготовлені із золи соломи зернових культур, хрому (VI) – сорбенти з активованого вугілля чашечок рослин Gold Coast bombax, шкарлуп кокосів, органо-мінеральні цеоліти з клиноптилоліту,

що модифікований четвертинною амонійною сіллю гексадецилтриметил-амонію. Останній виявляє сорбційну активність відносно оксіаніонів і утворює з ними осади гексадецилтриметиламонію. Цеоліти, що модифіковані ЕДТА, виявляють високу сорбційну ємність до катіонів.

Розвиваються нові напрями зеленого синтезу високочистих цеолітів 4А на основі золи шляхом синергізму їдкого натру та каустичної соди. Сорбційна ємність цих цеолітів становить $\sim 55 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ адсорбенту, таким чином одержують катіонообмінники для поглинання йонів важких металів. Для поліпшення каталітичних і сорбційних властивостей цеолітів за рахунок підвищення їхньої кислотності і стабільності використовують після-синтетичну обробку шляхом деалюмування. Серед можливих форм алюмінію, який перебуває поза кристалічною ґраткою, в деалюмінованих цеолітах, є такі форми: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlO^+ , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, а також існують трикоординовані види $\text{EFAl}-\text{Al}^{3+}$, які виявляють значний квадруполярний ефект через відсутність зв'язків із гідрогеном [21].

Іноді сорбенти виявляють вибіркочувальну селективність до певних речовин чи груп речовин. Це може супроводжуватись синергетичним чи антагоністичними ефектом. Зазвичай, при сорбції сумішей адсорбційна ємність адсорбенту до певного компонента суміші значно перевищує адсорбцію інших компонентів: має місце селективна адсорбція, яка має велике практичне значення, оскільки в такий спосіб адсорбенти можуть виділяти із сумішей певні компоненти.

Зокрема, вибірково проходить адсорбція йонів на адсорбентах, що також мають йонну кристалічну ґратку. Згідно з теорією Панет і Фаянс, при кристалізації та адсорбції поверхня твердого тіла добудовується тільки тими йонами, що входять до складу кристалічної ґратки. В цих випадках сорбція зумовлена силами електростатичної взаємодії йонів, які добудовують кристал. На селективність сорбції впливає також радіус йона.

Селективну конкуруючу адсорбцію використовують для розділення

суміші йонів металів, проте дослідження цієї області мають загалом статистичний характер та потребують систематизації й узагальнення.

Дослідження конкуруючої сорбції на прикладі золи виносу [22] довели, що цей сорбент ефективний для вилучення йонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} і Cd^{2+} . Адсорбційна ємність цеолітів щодо важких металів зменшується в порядку $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Були виявлені більш високі значення рН, які сприяють процесу сорбції. Швидкість видалення йону була високою на початкових стадіях, потім поступово зменшувалась.

Процес був описаний кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку. Конкуруюча сорбція найкраще пояснюється внутрішньодифузійним режимом. Було наголошено, що процес адсорбції від 1 хв до ~ 40 хв керується дифузією компоненту до внутрішньої поверхні сорбенту, тобто адсорбція йонів металів на цеоліті поділяється на дві чи три стадії, і кожна стадія має іншу швидкість визначальну стадію.

Від початку експерименту до інтервалу близько двох хвилин модель зовнішньої дифузії краще підходить для сорбції йонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} і Ni^{2+} на цеоліті. Ця стадія має лімітуючу стадію, що зумовлена зовнішньою сорбцією або дифузією в пограничному шарі, і триває ~ 40 хв. Коефіцієнт кореляції в моделі внутрішньої дифузії вищий, ніж в моделі зовнішньої дифузії. Отже, процес сорбції поступово змінюється із зовнішньої дифузії до внутрішньої. Лімітуючий етап цієї стадії викликає дифузії частинок в об'ємі сорбенту.

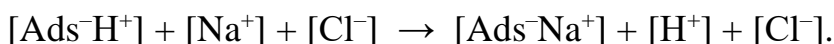
Від орієнтовно 40 хвилин до кінцевої стадії рівноваги ні внутрішня модель, ні зовнішня модель дифузії не дають очікуваних результатів. Ймовірно, на цій заключній стадії процесу майже всі активні сорбційні центри цеоліту вже зайняті йонами металів, тому дифузія вже не впливає на сорбцію. Для оцінки сорбції металів на цеоліті важливою є ізотерма адсорбції. Було виявлено, що конкуруючі ізотерми адсорбції йонів металів на цеоліті більш складні, ніж такі, що отримані з однокомпонентних систем.

Функції загальних ізотерм адсорбції, а саме, ізотерми Фрейндліха і Ленгмюра, не можна застосовувати для опису ізотерм конкурентних адсорбційних систем. Отже, процеси сорбції можна описати рівняннями хімічної кінетики.

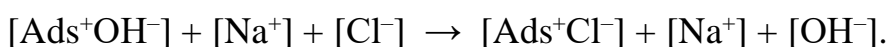
Процеси йонного обміну мають значне практичне значення для цілої низки галузей промисловості та побуту. При йонному обміні проходить заміщення обмінних функціональних груп сорбенту на йони відповідного знаку із сорбційного середовища. Причому, властивості сорбенту в гідратованій та дегідратованій формах відрізняються значною мірою. При обмінній адсорбції обмінні йони адсорбенту стехіометрично заміщуються на еквівалентну кількість йонів з розчину. При цьому проходить витиснення більш сильним адсорбентом більш слабого. В результаті на адсорбенті будуть накопичуватись обидві частки в кількостях, що пропорційні їхній адсорбційній здатності [22].

До йонного обміну здатні не лише попередньо адсорбовані йони, але й йони, що утворюються в при дисоціації молекул адсорбенту. Особливістю йонного обміну є зміна рН розчину, коли обмінними йонами є іони H_3O^+ чи OH^- .

Процес йонного обміну можна схематично представити у вигляді рівняння:



Якщо ж сорбент має обмінні аніони, то під час йонного обміну на гідроксид-йон OH^- , рН сорбційного середовища буде збільшуватися:



Для реалізації процесу йонного обміну застосовують йонообмінні смоли, що є високомолекулярними сполуками, які здатні до йонообмінної адсорбції. Це на катіоніти й аніоніти у відповідності до знаку заряду обмінних йонів. Катіоніти містять карбоксильні групи $-\text{COOH}$, а також

сульфогрупи $-\text{SO}_3\text{H}$. Функціональні групи аніонітів – це гідроксильні $-\text{OH}^-$ та аміногрупи $-\text{NH}_2$.

Йонообмінні смоли використовують для пом'якшення води, вилучення дорогоцінних металів зі складних сумішей та в медичних цілях.

Адсорбційні процеси застосовують також для розділення багатокомпонентних сумішей. На явищі сорбції, яке зумовлює різний розподіл компонентів між двома фазами, базуються хроматографічні методи аналізу. Хроматографія заснована на здатності різних речовин вибірково адсорбуватись на певному сорбенті, тобто на конкуруючій адсорбції. Хроматографія поділяється на молекулярну та йонообмінну за природою сил міжфазної взаємодії [23].

В промислових умовах хроматографія реалізується як сорбція в апараті з нерухомим шаром сорбенту. Адсорбент помішають в адсорбційні колонки або наносять тонким шаром на носій. Відповідно розрізняють колонкову, тонкошарову і паперову хроматографію.

При адсорбційній хроматографії у процесі пропускання суміші через сорбент речовини розташовуються відповідно до їхньої спорідненості до адсорбенту. У верхніх шарах хроматографічної колонки розташовуються речовини, які найлегше адсорбуються і далі за зменшенням адсорбційної здатності. Після завершення процесу через сорбент пропускають розчинник, який послідовно десорбує компоненти суміші.

В йонообмінній хроматографії як сорбенти застосовують йонообмінні смоли. Зазвичай, йони розташовуються в колонках відповідно до ліотропних рядів [23]. В розподільній хроматографії використовують принцип різного розподілу речовин між нерозчинними одна в одній рідинами. Газорідинна хроматографія – це різновид розподільної хроматографії, коли твердий сорбент просочують нелеткою рідиною, але, щоб він залишався сухим, і продувають газом азотом, аргоном тощо, до якого додана суміш газуватих речовин, які підлягають розділенню. Розподіл речовин проходить внаслідок

різної сорбційної здатності компонентів. Хроматографію застосовують як аналітичний метод і як технологічний процес. Хроматографічні методи аналізу застосовують в хімічній технології, медицині та біології для розділення складних сумішей нуклеїнових кислот, амінокислот, вуглеводів тощо. Хроматографічні методи аналізу також застосовують для встановлення структури органічних речовин.

Багатокомпонентна адсорбція на межі фаз повітря / вода, газ / тверда речовина, рідина / тверда речовина є практичною проблемою в методах зменшення забруднення і розділення. У загальному описана рівновага адсорбції рівняннями Фройндліха, Ленгмюра, Тота, Сіпса, Дубініна-Радускевича [24]. Однак, найбільш поширеними кореляційними даними для рідинно-фазової адсорбції є рівняння Ленгмюра і Фройндліха.

Адсорбція з розчину суттєво відрізняється від газофазної адсорбції. В найпростішому випадку бінарного розчину склад сорбованої фази зазвичай є невідомим. На адсорбцію впливають природа адсорбенту та адсорбату, температура та спорідненість до адсорбенту. Адсорбція з рідкої фази менша, ніж адсорбція із газової фази. Енергетичні і хімічні неоднорідності адсорбційних систем визначаються функціональними групами, та пов'язані із наявністю домішок. Це впливає на процеси фізичної адсорбції. Процеси адсорбції реалізують за участю нанопористих матеріалів: активованого вугілля, гелів кремнію та глиноземів, цеолітів і полімерних сорбентів. Даних про рівноваги адсорбції у двокомпонентних і багатокомпонентних сумішах менше, ніж даних для однокомпонентних сумішей. З іншого боку, для проєктування й оптимізації адсорбційного обладнання потрібно розглянути математичні моделі. Ці дані мають корелюватися із моделями адсорбції або з емпіричними рівняннями.

В основному забруднене повітря містить різні забруднювачі, і ці речовини можуть взаємодіяти одна з одною. Можлива також взаємодія та конкуренція з молекулами адсорбату в багатокомпонентній системі щодо

активних центрів сорбенту. Для розуміння можливих взаємодій між молекулами адсорбату потрібні експериментальні дані. Можливі синергічна антагоністична взаємодії або невзаємодія між ними, що залежить від властивостей сорбенту, природи молекули забруднювача та експериментальних умов. Дослідження потрібні для того, щоб оцінити ефективність процесу сорбції для очищення повітря, яке має мультикомпонентний полютант, або технологічна суміш, яку слід розділити.

Представлені результати досліджень взаємодії між забруднювачами і сорбентом в багатокомпонентній системі. Було показано, що важливо знайти ефективну технологію обробки багатокомпонентної суміші. Різні властивості сорбенту, такі як наявні функціональні групи, пориста природа, властивості забруднювачів – йонна природа, йонна маса, поверхневі заряди, молекулярна структура і спорідненість до сорбенту, були визнані адсорбцією. Механізми взаємодії, такі, як синергізм та антагонізм, мають місце під час. Тому, з точки зору захисту довкілля, розуміння взаємодії між компонентами багатокомпонентної суміші має велике значення. Урахування механізму взаємодії є важливим для реалізації процесу сорбції в промислових масштабах [25].

1.3 Технології очищення повітря за допомогою активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів

Ступінь очищення повітря від шкідливих домішок повинен визначатися окремо за кожною забруднюючою речовиною. Ступінь очищення повітря поділяється на проектний та фактичний, а за рівнем – на експлуатаційний та максимальний. Сучасні вимоги щодо якості та ступеня очищення шкідливих викидів досить високі. Для дотримання вимог використовують технологічні процеси і обладнання, котрі знижують чи повністю виключають викиди шкідливих речовин в атмосферу, і забезпечують нейтралізацію цих речовин; експлуатувати виробниче й

енергетичне обладнання, яке виділяє мінімальну кількість шкідливих речовин; закрити невеличкі котельні і підключити споживачів до ТЕЦ; використовувати антитоксичні присадки, переводити теплоенергетичні установки з твердих палива на газ.

Способи очищення від шкідливих речовин викидів в атмосферу об'єднують в такі групи: очищення викидів від аерозолів та пилу зі шкідливих речовин; очищення викидів від газуватих шкідливих речовин; зниження забруднень атмосфери вихлопами двигунів внутрішнього згоряння транспорту та стаціонарних установок; зниження забруднень атмосфери при навантаженні, транспортуванні, вивантаженні сипких вантажів [26].

Для очищення викидів в атмосферу від шкідливих речовин використовують механічні, фізичні, фізико-хімічні, хімічні, комбіновані методи. Механічні методи засновані на використанні сил гравітації та інерції, відцентрових сил, дифузії, принципів сепарації, захоплення тощо. Фізичні методи засновані на використанні електростатичних та електричних полів, конденсації, кристалізації, охолодження, поглинання. В хімічних методах застосовують реакції окиснення, термоокиснення, відновлення, нейтралізації, каталізу. Фізико-хімічні методи засновані на адсорбційних явищах, в тому числі, на хемосорбції, а також коагуляції та флотації. Наприклад, робота гравітаційних пилоочисних камер базується на принципі зниження швидкості руху газів до такого рівня, коли пил і частинки рідини осідають під впливом сил гравітації.

Гравітаційні пилоосаджувальні камери являють собою порожнину або з полицями коробку із листової сталі з бункером для збирання пилу. Якщо знизити висоту камери, то процес очищення повітря поліпшується, – ось чому порожнину камери розділюють полицями, які проектуються під кутом або із можливістю регулювання. Гравітаційні пилоосаджувальні камери підходять для осадження частинок пилу, що має діаметр понад 50 мкм. Гідравлічний опір гравітаційної камери знаходиться в інтервалі від 50 Па до

150 Па, а швидкість газу – від $0,2 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ до $1,5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Такі камери забезпечують ступінь очищення повітря не більш, ніж на 50 %, тому їх використовують лише як попередній ступінь пиловловлювання [27].

Інерційний сепаратор працює за принципом різкої зміни напрямку потоку газів. В місцях зміни напрямку потоку проходить осідання твердих частинок забруднювачів. Інерційні сепаратори дають змогу осаджувати частинки діаметром від 25 мкм до 30 мкм. Інерційні газоочисні сепаратори мають продуктивність від $45 \text{ м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$ до $582 \text{ м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$.

До цього типу відносять також жалюзійні пиловловлювачі, які мають гідравлічний опір від 100 Па до 400 Па, допускають температуру очищуваного газу до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ та швидкість на підході до решітки від $15 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ до $25 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

На практиці використовують наступні типи циклонних сепараторів:

- горизонтальні пиловловлювачі, які працюють за принципами надання газам вихороподібного колового руху з допомогою вертушки із системою невідхилюваних лопатей;

- вертикальні сепаратори, які працюють на принципах подавання газу згори через горизонтально встановлену кільцеву крильчатку, що надає цьому газіві обертового руху: при цьому тверді частинки осідають на дні, а очищений газ відводять через центральну трубу;

- вертикальні сепаратори із тангенціально розміщеною вхідною частиною, де затриманий газ надходить збоку або знизу й набуває тангенціального руху, який виносить тверді частинки до стінок приладу, а потім до пилозбирачів;

- ротаційні струменеві пиловловлювачі є різновидами відцентрових циклонних сепараторів, де вихороподібність руху газу посилює тангенціальний повітряний потік. У цих приладах пил накопичується у середині повітряного середовища та під дією гравітації падає на дно пилозбирача.

Апарат мокрого очищення газів від пилу працює за принципом промивання газів. Цей вид очисних пристроїв застосовують на дільницях нанесення полімерних покриттів, фарбування виробів, тобто в замкнених системах споживання повітря. Такі пристрої дають змогу очищувати гази від дрібних механічних домішок. Існує ціла низка апаратів мокрого очищення газів, як, наприклад, прості водяні завіси, через які пропускають забруднені потоки повітря. За принципом дії апарати мокрого очищення газів поділяються на насадкові і порожнинні, пінні і барботажні, динамічні і турбулентні, ударно-інерційні і відцентрові промивачі [28].

Порожнинні і насадкові апарати-скрубери діють за принципом пропускання газу крізь потік розбризканої, розпиленої чи стікаючої по насадках води. Швидкість потоку газів не перевищує від $1,0 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ до $1,2 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, гідравлічний опір вузлів не перевищує 250 Па. Витрати води становлять до 10 м^3 на один метр апарата. Скрубери найбільш повно видаляють частинки розмірами більшими 10 мкм. Недоліком скрубєрів є досить часте забивання отворів розпилювача.

При роботі барботажних і пінних апаратів забруднений газ проходить крізь шар рідини чи піни. Ці апарати мають значний гідравлічний опір до 2 000 Па. Вони дають змогу вловлювати частинки розмірами до 2 мкм. Продуктивність апаратів ЛТІ становить від 2 тис. $\text{м}^3\cdot\text{год}^{-1}$ до 45 тис. $\text{м}^3\cdot\text{год}^{-1}$, швидкість проходження газів – до $2 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, а ступінь очищення повітря – аж до 99 %.

Апарати ударно-інерційного типу діють за принципом інерційного осадження механічних забруднень при зміні напрямку газового потоку над поверхнею рідини. Найбільшої популярності набули статичні пиловловлювачі типу ПВМ, а також ротоклони і скрубери ударної дії. Продуктивність апаратів ударно-інерційного типу становить від $2\,500 \text{ м}^3\cdot\text{год}^{-1}$ до $90\,000 \text{ м}^3\cdot\text{год}^{-1}$, швидкість газового потоку – до $56 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, ступінь очищення повітря – до 98 %, витрати води – від $0,8 \text{ м}^3\cdot\text{год}^{-1}$ до $4,0 \text{ м}^3\cdot\text{год}^{-1}$ на

1 000 м³ газу.

Відцентрові апарати мокрого очищення газу діють за принципами завихрення газів спеціальними лопатками або ж за рахунок тангентального підведення газу із одночасним зрошенням із форсунок. Ці апарати використовують для очищення димових газів із значним вмістом сірчаних газів. Вони забезпечують ступінь очищення до 90 %. Використовують також динамічні і турбулентні промивачі [29].

При експлуатації електростатичних установок очищувані гази пропускають крізь електростатичне поле високої напруги до 50 кВ, створене спеціальними електродами. При проходженні крізь електричне поле частинки бруду набувають негативного заряду і таким чином притягуються до електродів, які з'єднані з землею, тому мають заряд «плюс» відносно частинок бруду. Для очищення електродів передбачено спеціальну механічну систему. Електростатичний метод очищення газів дає змогу вловлювати частинки розмірами до 0,1 мкм. Початкові витрати на створення електростатичних фільтрів більш високі, ніж для апаратів інших типів, проте експлуатаційні витрати більш низькі. Споживання енергії цими приладами становить від 0,8 кВт до 0,6 кВт на 10 000 м³ газу.

В пористих фільтрах забруднені гази пропускають крізь тканини, повсть, сукно, синтетичні матеріали – хлорин, нітрон, лавсан, – металеві сітки, гравій, активоване вугілля, цеоліт тощо. Такі фільтри забезпечують високу якість очищення повітря. Основним їхнім недоліком є висока вартість експлуатації, зниження тиску газу після фільтрації, часта заміна фільтрувальних елементів.

Найпоширенішими апаратами очищення газів від механічних часток є рукавні фільтри. Основним елементом таких фільтрів є рукавоподібний мішок, який натягнений на трубчасту раму. В процесі проходженні газу через мішок пилові частки залишаються на тканині. Видалення пилу із мішків проводять механічним витрушуванням, продуванням його у зворотному

напрямку, очищенням струменем повітря та використанням низькочастотних акустичних генераторів, які відокремлюють тверді частинки від мішка.

Використовують також зернисті фільтри, у тому числі із металокераміки, а також тканинні рулонні фільтри, що забезпечують високу якість очищення. Їхніми недоліками є невисока пилоємність і швидке засмічування [30].

Серед технологічних вентиляційних і енергетичних викидів підприємств найчастіше зустрічаються діоксид сірки, оксиди азоту, оксиди вуглецю, неорганічні речовини з виробництва будівельних матеріалів, йони металів, феноли, лакофарбові та синтетичні матеріали тощо.

Таким чином були визначені основні завдання кваліфікаційної роботи: встановити термодинамічні особливості проходження адсорбції на твердих сорбентах, дослідити адсорбцію газів в статичних умовах на активованому вуглецевому та цеолітовому адсорбентах, дослідити адсорбцію важких металів в статичних умовах на активованому вуглецевому та цеолітовому адсорбентах, на основі дослідних даних встановити тип адсорбції на твердих сорбентах, запропонувати удосконалення технології очищення повітря з використанням активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів.

2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У ході виконання цієї кваліфікаційної роботи було проведене дослідження адсорбції активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів щодо газів та йонів важких металів із застосуванням експериментальних методів дослідження та проведенням на основі отриманих даних розрахунків термодинамічних та кінетичних параметрів адсорбції.

Для проведення досліджень були використані сучасні методи та методики і чинні державні стандарти [31, 32].

Експериментальну роботу планували та проводили у відповідності до вимогам математичної статистики, а обробку одержаних результатів проводили за допомогою ліцензійного програмного забезпечення Microsoft 365. Методики статистичної обробки одержаних даних повністю відповідали вимогам ДСТУ ГОСТ 8.207:2008 [33].

З метою забезпечення високої точності результатів експерименту був проведений ретельний аналіз однорідності отриманих даних. Будь-які грубі відхилення, які суттєво відрізнялися від основного масиву даних ($v_{розр} > v_{табл}$), були виключені із подальшого аналізу.

Для оцінки достовірності отриманих нами результатів були визначені довірчі інтервали з імовірністю 95 % за допомогою критерію Стюдента.

Дисперсію вимірюваних величин оцінювали за критерієм Пірсона χ^2 -розподілу. Порівняння дисперсій з двох виборок здійснювали з використанням критерію Фішера.

Для виявлення значущого впливу факторів на досліджувані властивості твердих сорбентів був застосований дисперсійний аналіз. Одержані значення $F_{розр}$ порівнювали з критичними значеннями $F_{крит}$. Це дало змогу зробити висновок про відсутність чи наявність статистично значущих відмінностей [34].

2.1 Матеріали та реактиви

Для досліджень у якості твердих сорбентів використовували вугілля активоване КАУ-1 ДСТУ 2335-93. Це вугілля, яке одержують з природних рослинних полімерів – шкаралупи фруктових кісточок та горіхів методами первинного перероблення, карбонізації, подрібнення, розсіювання.

Фізико-хімічні показники активованого вугілля КАУ наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні показники активованого вугілля КАУ

Назва показника	Норма		Метод аналізу
	КАУ-1 А	КАУ-1 Б	
Масова частка золи, не більше %	10	10	ГОСТ 125-96
Масова частка кислото-нерозчинної золи, не більше %	1	1	ГОСТ 125-96 ДСТУ 2335-93, п. 4.3
Адсорбційна активність за метиленовим блакитним, не менше мг на г	220	220	ГОСТ 125-96 ДСТУ 2335-93, п. 4.4
Тривкість при стиранні, не менше, %	77	–	ГОСТ 161-88
Масова частка води, не більше %	10	10	ГОСТ 125-97
Зовнішній вигляд	Крупнозернистий чорний порошок без сторонніх включень		візуально

Для досліджень у якості твердих сорбентів використовували також цеоліт ТУУ 08.00292540-001:2019 фракційним складом від 0 до 30 мк. Це цеоліт, який одержують з природного мінералу.

Фізико-хімічні показники цеоліту-сорбенту наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Фізико-хімічні показники цеоліту-сорбенту

Компонент	Вміст, %	Компонент	Вміст, %
SiO ₂	71,5	Al ₂ O ₃	13,1
Fe ₂ O ₃	0,9	MnO	0,19
MgO	1,07	CaO	2,1
Na ₂ O	2,41	K ₂ O	2,96
P ₂ O ₅	0,033	SO ₃	сліди

У якості газу-адсорбату застосовували амоніак 25 % чда водний розчин, безбарвна летка рідина з різким запахом, молярна маса 17, у великих концентраціях токсичний. Фізико-хімічні показники амоніаку наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Фізико-хімічні показники амоніаку

Компонент	Вміст, %
Основна речовина NH ₃	25
Залізо Fe	0,00001
Свинець Pb	0,00003

В якості речовини для випробування адсорбції йонів важких металів на твердих сорбентах використовували мідний купорос ГОСТ 19347-99. Купорос мідний. Технічні умови (74190). Ця речовина добре розчиняється в воді. Із водного розчину кристалізується як кристалогідрат CuSO₄·5H₂O синього кольору. Завдяки поглинаючим властивостям мідний купорос широко застосовують в побуті і промисловості як, наприклад, високоякісний фунгіцид для захисту деревини від грибкових хвороб, для профілактики грибкових захворювань коней та великої рогатої худоби, для рафінування міді тощо. Фізико-хімічні показники мідного купоросу наведені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Фізико-хімічні показники мідного купоросу

Компонент	Вищий гатунок, вміст, %	
	Марка А	Марка Б
Масова частка мідного купоросу: в перерахунку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, не менше в перерахунку на мідь, не менше	99,1	98,1
	25,22	24,97
Масова частка заліза, не більше	0,02	0,04
Масова частка вільної сірчаної кислоти, не більше	0,2	0,2
Масова частка нерозчинного в воді залишку, не більше	0,03	0,05
Масова частка миш'яку, не більше	0,002	0,012

В якості наступної речовини для випробування адсорбції йонів важких металів на твердих сорбентах використовували $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ нітрат свинцю (II) – неорганічну сполуку, білу порошкоподібну безбарвної кристалічної структури. Нітрат свинцю незаймистий, токсичний, канцерогенний, солодкий на смак, розчинний в воді (52 г і 127 г на 100 мл води при 20 °C і 100 °C відповідно). Водні розчини гідролізують за катіоном з утворенням слабкокислого середовища. Нітрат свинцю не розчинний в органічних розчинниках. При нагріванні розкладається на оксид свинцю (II), кисень та оксид азоту (IV). Молярна маса $331 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, густина $4,53 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, температура плавлення з розкладанням 270 °C.

Нітрат свинцю лише одержують промислово чи лабораторно шляхом розчинення свинцю, його оксиду або гідроксиду в розведеній азотній кислоті. Для послаблення гідролізу нітрату свинцю, кислоту додають в надлишку. Хоча використання сполук свинцю через їхню токсичність намагаються зменшити і замінити на альтернативні складові, все одно цей важкий метал в

результаті техногенних та антропогенних чинників потрапляє в атмосферу і потребує його вловлювання.

2.2 Методи досліджень

При виконанні експерименту використовували ваговий гравіметричний метод [35]. Масу сорбентів та реактивів визначали з допомогою ваг технічних ТВ0.1 та ваг аналітичних RADVAG AS-220. Перед проведенням досліджень сорбенти просіювали крізь сито і доводили до сталої маси шляхом просушування в сушильній шафі і прожарювання в муфельній печі з наступним охолодженням в ексікаторі і зважували. Процес повторювали доти, доки маса наважки не буде сталою.

Для дослідження адсорбції в скляну герметичну камеру поміщали наважку попередньо розтертого у ступці сорбенту масою m_0 1 г, поруч поміщали 10 мл розчин амоніаку концентрацією (5, 10, 15, 20, 25) %. Камеру залишали на 48 годин. По закінченні досліду сорбент зважували m і за різницею мас визначали масу сорбату Δm .

Кількість амоніаку визначали фотометричним методом з допомогою побудови калібрувального графіка. Для виконання досліджень використовували Фотоелектроколориметр КФК-2, кювети з робочою довжиною 30 мм, робочий розчин мідного купоросу, що містить 1 мг купруму в 1 мл, амоніак, 5 відсотковий розчин.

Готували стандартні розчини які містили від 2,5 мг до 15,0 мг з кроком 0,5 мг купруму на 50 мл. Для цього до мірних колб на 50 мл переносили потрібну кількість робочого розчину солі купруму, додавали до кожної колби 10 мл 5 відсоткового розчину амоніаку і доводили об'єм кожного розчину дистильованою водою до 50 мл. При цьому відбувалася наступна реакція:



Комплексний йон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ має інтенсивно синє забарвлення і його зручно фотометрувати. По проходженні 10 хв реакції починали вимірювання. Для цього спочатку обирали потрібний світлофільтр: розчин із найбільш інтенсивним синім забарвленням фотометрували відносно розчину порівняння, у якості якого використовували дистильовану воду, із усіма світлофільтрами по черзі та із записом результатів вимірювань. Отримане значення оптичної густини D не повинно бути більшим за 0,7 – 0,8.

З вибраним світлофільтром по чергово фотометрували стандартні розчини за розчином порівняння, починаючи із найменшої концентрації. За отриманими даними будували графіки залежності D , % від концентрації йонів купруму.

Для цього адсорбент з амоніаком виймали зі скляної камери, поміщали в хімічну склянку, приливали 0,1 М розчин мідного купоросу і добре перемішували. Через 10 хв відбирали розчин для фотометрування на обраному світлофільтрі за розчином порівняння. Виміри повторювали 3–5 разів, та за середнім значення оптичної густини знаходили вміст йонів купруму в аналізованому розчині. Оскільки за рівнянням реакції концентрація йонів купруму до концентрації амоніаку становить 1 : 4, відповідно визначали кількість амоніаку в сорбенті [35]. Отримані таким шляхом дані використовували для побудови ізотерм адсорбційних рівноваг.

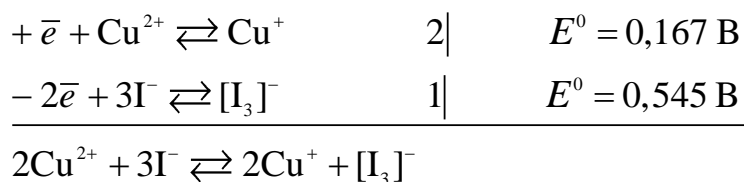
Для дослідження процесів адсорбції важких металів на твердих сорбентах використовували насос для пропускання повітря через систему і термостат – для проведення досліджень за різних температур. Готували розчини відомої концентрації солей важких металів для побудови ізотерми адсорбції: (10, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000) $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Відповідно підготовлену наважку сорбенту розміщували у повітряній трубці. Розчин солі важкого металу розпилювали в повітряній камері при сталій температурі. Після експозиції сорбенти зважували. Далі вилуговували адсорбовані метали з сорбенту та визначали концентрацію катіонів металів у

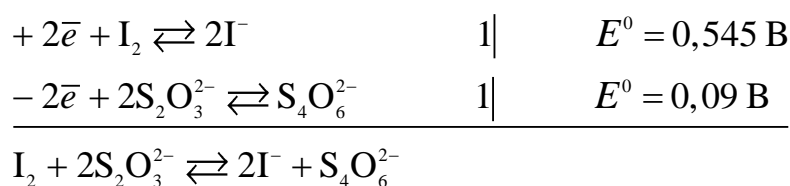
вилугованому розчині. Розраховували кількість адсорбованого катіона металу на одиницю маси сорбенту. Будували ізотерми адсорбції для різних сорбентів.

У якості катіонів важких металів використовували катіони купруму (II) та плюмбуму (II). Йони купруму з розчину визначали за допомогою об'ємного методу аналізу – йодометрії, а саме, оберненого йодометричного титрування. Визначення йонів купруму засноване на тому, що двовалентний купрум вступає в окисно-відновну реакцію зі стандартним розчином йодиду калію (першим титрантом) із відновленням йонів Cu^{2+} до Cu^+ .

Зі значень стандартних відновних потенціалів учасників реакції $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,167 \text{ В} < E^0([\text{I}_3]^-/3\text{I}^-) = 0,545 \text{ В}$, видно, що купрум (II) не може бути окисником щодо йодид-йонів. Але утворення осаду $\text{CuI}\downarrow$ зміщує напрямок перебігу реакції вправо при ($K_S \text{ CuI} = 1,1 \cdot 10^{-12}$), звідки $[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_S} = 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а концентрація катіонів Cu^{2+} досягає досить високих значень: $[\text{Cu}^{2+}] \gg [\text{Cu}^+]$. Потенціал $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, що дорівнює $E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$, зростає до 0,886 В, і реакція Cu^{2+} з I^- перебігає зліва направо практично до кінця [35]:



При цьому виділяється вільний йод, який відтитровують другим титрантом – стандартним розчином натрій тіосульфату.



Для того, щоб запобігти похибкам титрування навіть через незначне утворення осаду купрум йодиду, до розчину додають роданід калію, який

зв'язує купрум (I) у більш нерозчинну сполуку, вивільняючи вільний йод для його повної реакції з натрій тіосульфатом.

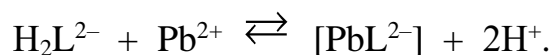


У колбу з розчином, що містить йони Cu^{2+} додавали аліквоту 10 мл 20 відсоткового розчину сульфатної кислоти, 10 мл 20 відсоткового розчину суміші KI та KCSN і титрували 0,01 М розчином натрій тіосульфату до зменшення інтенсивності забарвлення йоду до світло-жовтого. Потім додавали 5 мл 0,1 відсоткового розчину індикатору крохмалю і продовжували титрування до переходу синього забарвлення в світло бузкове. Такий колір зумовлений утворенням блідо-рожевого осаду купрум (I) роданіду. Концентрацію катіонів купруму (I) C_{Cu^+} в досліджуваному розчині розраховували за об'ємом натрій тіосульфату, що пішов на титрування за формулою (2.1):

$C_{\text{Cu}^+} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{Cu}^+}},$	(2.1)
--	-------

де $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$, моль·дм⁻³ – концентрація титранту, $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$, см³ – об'єм титранту, V_{Cu^+} , см³ – об'єм розчину міді.

Катіони п्लомбуму (II) визначали комплексометричним методом, який ґрунтується на утворенні внутрішньокмлексних хелатних речовин при взаємодії катіонів важких металічних елементів, а саме, Pb^{2+} з полідентатним лігандом-комплексом H_2L^{2-} , де H_2L^{2-} – це дигідрогенаніон етилендіамінтетраацетатної кислоти ЕДТА. Реакція між катіоном Pb^{2+} та ЕДТА проходить у співвідношенні 1 : 1 :



Титрант методу – стандартизований 0,02–0,1 М розчин ЕДТА. Кінцеву точку титрування фіксували з допомогою металохромного індикатору еріохрому чорного Т.

У колбу для титрування відміряли аліквотний об'єм досліджуваного розчину катіона плюмбуму, додавали 10 см³ натрій-ацетатного буферного розчину, 0,1 г індикатору еріохрому чорного Т, отримували забарвлений розчин фіолетового кольору і титрували стандартним розчином ЕДТА до переходу забарвлення у синє [35].

Концентрацію йонів свинцю $C_{\text{Pb}^{2+}}$, моль·дм⁻³ визначали за формулою 2.2.

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Pb}^{2+}}}, \quad (2.2)$$

де C_{EDTA} , моль·дм⁻³ – концентрація титранту, V_{EDTA} , см³ – об'єм титранту, $V_{\text{Pb}^{2+}}$, см³ – об'єм розчину свинцю.

Методики побудови та обробки ізотерм адсорбції наступні: для опису експериментальних даних використовували рівняння ізотерм адсорбційних рівноваг. Параметри рівнянь адсорбції і основні термодинамічні припущення цих моделей рівноваг дають змогу визначити механізм адсорбції, властивості поверхні адсорбентів та їхніх коефіцієнтів спорідненості. Для опису адсорбційних систем тверде тіло-газ застосовували найбільш поширені ізотерми Ленгмюра та Фройндліха [36].

Для знаходження константи адсорбційної рівноваги K використовували лінеаризоване рівняння мономолекулярної адсорбції Ленгмюра (2.3):

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} K \cdot C}, \quad (2.3)$$

де a_{∞} – гранична адсорбція при повному насичення моношару, мг·г⁻¹ адс, K – стала адсорбційної рівноваги; C_A – концентрація адсорбтиву, г·дм⁻³.

Графік будували в координатах $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ та визначали величини граничної адсорбції a_{∞} і сталої K .

Ізотерма Фройндліха є найбільш застосовуваною емпіричною залежністю для опису процесів адсорбції [37], не мономолекулярної, а з більшим числом шарів адсорбату. Лінеаризоване рівняння Фройндліха одержували логарифмуванням цього рівняння. Ізотерму будували в координатах $\lg a = f(\lg C)$. Сталі рівняння K та $1/n$ знаходили графічним методом.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Термодинамічні особливості адсорбції амоніаку на поверхні активованого вугілля та цеоліту

Оскільки амоніак є одним з компонентів забрудненого повітря, зручним буде дослідити процеси адсорбції амоніаку на активованому вугіллі та цеоліті.

Питання термодинамічного опису процесів адсорбції на твердому сорбенті сьогодні не є розв'язаним повною мірою. Існують різні моделі термодинаміки процесів адсорбції, і більшість математичних моделей мають емпіричний характер та стосуються лише експериментальних даних. Єдина можливість розв'язання питань адсорбції є двокомпонентні системи газ – твердий сорбент за умови сталих температури і тиску.

Експериментально був встановлений вплив температури на ефективність процесів адсорбції амоніаку на активованому вугіллі та цеоліті в статичних ізотермічних умовах. Адсорбційну здатність твердих сорбентів щодо амоніаку визначали за методикою, наведеною у розділі 2. У експериментальні камери поміщали 200 мл водного розчину амоніаку, таким чином, щоб його концентрація становила від $0,1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ до $1,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, брали однакові наважки адсорбентів. Камери герметично закривали та залишали протягом двох діб за температур (15, 20, 25) °С. Сорбент аналізували на вміст амоніаку фотоелектроколориметричним методом [35].

Для визначення закономірностей взаємодії амоніаку з поверхнею твердих сорбентів, була обчислена зміна стандартної енергії Гіббса за рівнянням 3.1:

$$\Delta G^{298} = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298}, \quad (3.1)$$

де ΔG_{298} – зміна енергії Гіббса, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, ΔH_{298} – зміна ентальпії,

$\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, ΔS_{298} – зміна ентропії, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, T – абсолютна температура, К.

Стан рівноваги термодинамічної системи зумовлений співвідношенням ентальпійного й ентропійного факторів. За значень температури $T = dH / dS$ система перебуватиме в стані рівноваги. Так як ентропія – це функція стану системи, то її зміна у результаті хімічної реакції дорівнює різниці абсолютних стандартних ентропій продуктів реакції ΔS_{np} та вихідних речовин $\Delta S_{вих}$ відповідно до рівняння (3.2):

$$\Delta S^{298} = \Sigma(S^{298}_{np}) - \Sigma(S^{298}_{вих}). \quad (3.2)$$

Відповідно до наслідку із закону Гесса, тепловий ефект реакції визначають за співвідношенням (3.3):

$$\Delta H^{298} = \Sigma(\Delta H^{298}_{np}) - \Sigma(\Delta H^{298}_{вих}). \quad (3.3)$$

За стандартних умов $T = 298$ К зміна енергії Гіббса реакції теж залежить від співвідношення ентальпійного та структурного факторів.

Термодинамічні функції, такі як зміна стандартної енергії Гіббса ΔG_{298} , ентальпії ΔH^{298} , ентропії ΔS^{298} , розраховували з використанням рівнянь (3.3, 3.4, 3.5) [38]:

$$K_c = \frac{a \cdot d_{adc}}{C}, \quad (3.4)$$

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

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^{298}}{R} - \frac{\Delta H^{298}}{RT}, \quad (3.6)$$

де K_c – концентраційна стала рівноваги реакції, $\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$, a – рівноважна кількість адсорбату на 1 г адсорбенту, $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$ адсорбенту, d_{adc} – густина адсорбенту, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, C – рівноважна концентрація амоніаку $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$, T – температура, К, R – універсальна газова константа, $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Проведені дослідження щодо адсорбції амоніаку на активованому вуглецевому та цеолітовому сорбенті з початковою концентрацією амоніаку $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, при різних температурах. Адсорбційна здатність сорбентів щодо амоніаку зменшується із підвищенням температури, причому для активованого вугілля дещо швидше, ніж для цеоліту: ці закономірності при температурах 287 К, 294 К, 303 К наведені в таблиці 3.1 і на рисунку 3.1.

Таблиця 3.1 – Залежність рівноважної кількості адсорбату a , $\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$ адс. від температури

Температура, К	Активоване вугілля	Цеоліт
	a , $\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$ адс.	
287	0,0836	0,0899
294	0,0752	0,0752
303	0,0644	0,0563
Рівняння	$a = -0,0012T + 0,428$	$a = -0,0021T + 0,6926$

Для обчислення значень термодинамічних параметрів процесу адсорбції визначали рівноважну концентрацію амоніаку в адсорбентах при температурах (15, 20, 25) °С. Сталі рівноваги процесів адсорбції представляли як відношення кількостей компоненту в сорбенті, відповідно до закону діючих мас [38].

Залежність сталих рівноваги адсорбції від температури показана на рисунку 3.2, а розраховані значення сталих K_c , та термодинамічних функцій ΔG^T , ΔH^T , ΔS^T – у таблиці 3.2.

Величини ΔS^{298} та ΔS^{298} були розраховані графічно із залежності $\ln K_c = f(1/T)$, що на рис. 3.2. Ентальпія $\Delta H^{298} / R = \text{tg} \alpha$, а ентропія $\Delta S^{298} / R$ відповідає значенню $\ln K_c$ при $T \rightarrow \infty$.

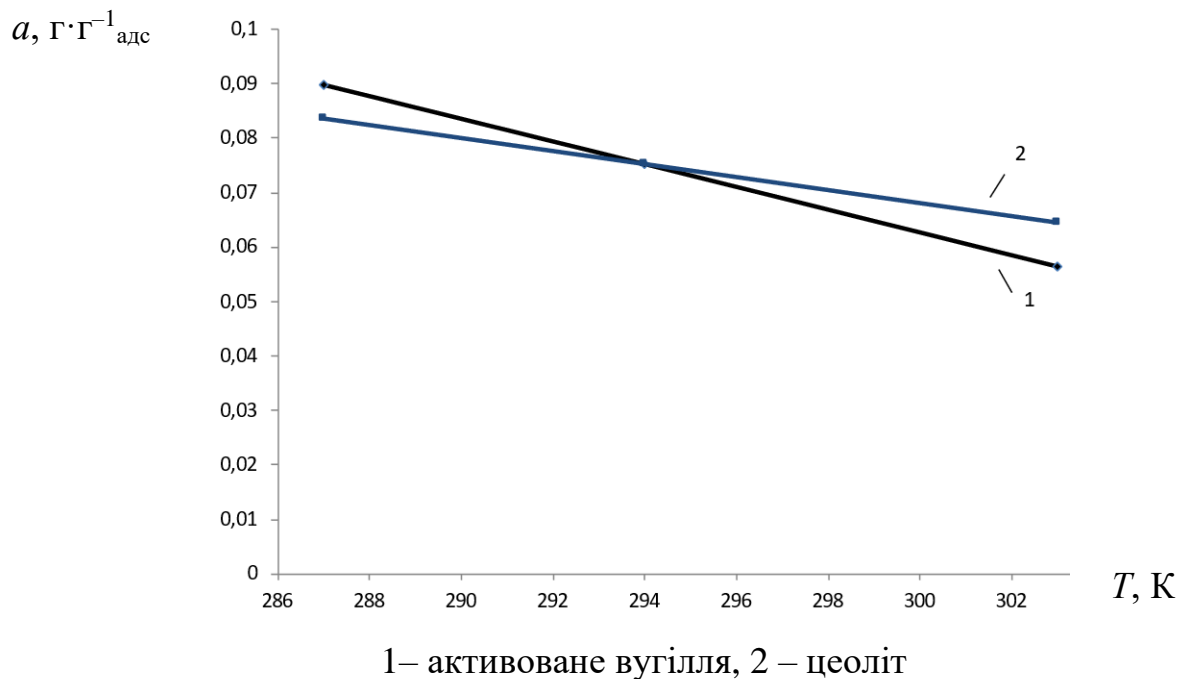


Рисунок 3.1 – Вплив температури на величину адсорбційної здатності адсорбентів до амоніаку

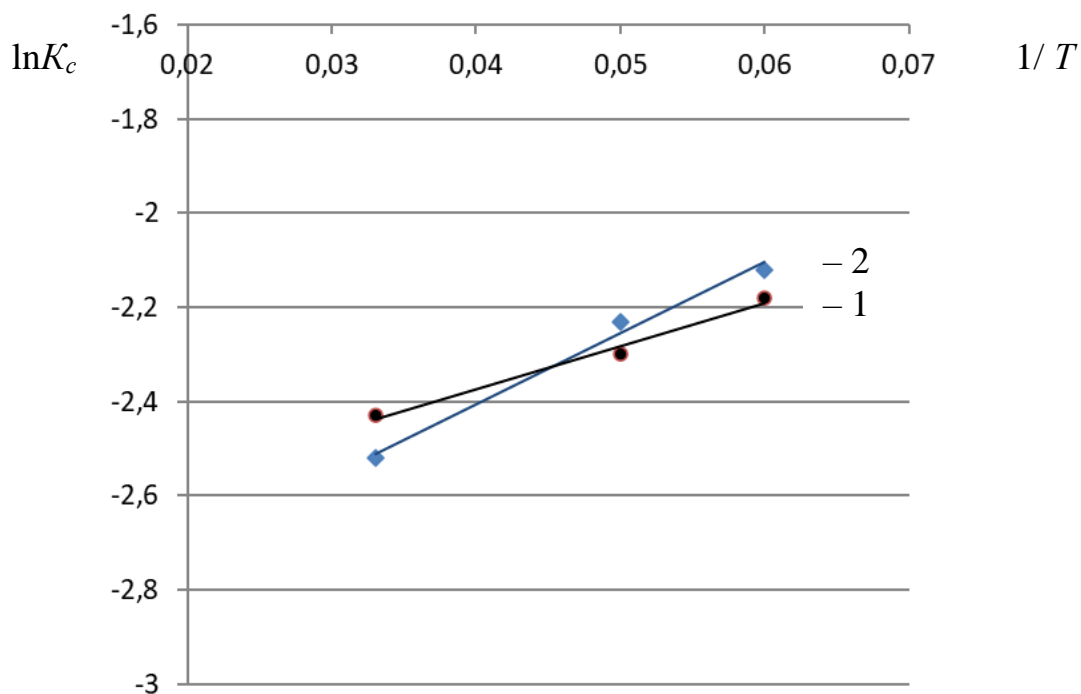


Рисунок 3.2 – Залежність логарифмів сталих рівноваги від оберненої температури процесу адсорбції на твердих сорбентах

Таблиця 3.2 – Термодинамічні параметри адсорбційних систем активованого вугілля / цеоліту

T, K	$1/T, K^{-1}$	K_c	$\ln K_c$	$\Delta G^T,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta H^{298},$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^{298},$ кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
288	0,060	0,113	-2,18	-5,22	-0,101	-0,034
		0,110	-2,12	-5,08		
293	0,050	0,100	-2,30	-5,60		
		0,106	-2,23	-5,45		
303	0,033	0,080	-2,43	-6,12		
		0,080	-2,52	-5,52		

Як ми бачимо з графіка, що на рисунку 3.2, стала рівноваги зростає зі зменшенням температури, причому для цеоліту у більшій мірі, ніж для активованого вугілля.

Як видно з таблиці 3.2, зміна стандартної вільної енергії Гіббса ΔG^T має від'ємні значення в досліджуваному діапазоні температур. Це вказує на те, що процес адсорбції на твердому сорбенті за вказаних умов є самовільним.

Аналіз чисельних значень усіх величин ΔG^T показав, що ($-20 < \Delta G^T < 0$) кДж·моль⁻¹, тому процес адсорбції амоніаку активованим вугіллям і цеолітом відбувається за механізмом фізичної адсорбції.

Провівши експериментальні дослідження адсорбції амоніаку на твердих сорбентах активованому вугіллі та цеоліті та здійснивши термодинамічні розрахунки, були обґрунтовані термодинамічні основи адсорбції амоніаку на цих адсорбентах.

Встановлено, що адсорбція амоніаку на активованому вугіллі та цеоліті є самовільним та екзотермічним процесом.

Значення термодинамічних функцій вказують на те, що за характером адсорбції це фізичний процес.

3.2 Статична адсорбція однокомпонентних адсорбатів на активованому вуглецевому та цеолітовому адсорбентах

Процеси адсорбції на твердих сорбентах здебільшого належать до масообмінних процесів з участю твердої фази. Основою дослідження сорбційних процесів є закономірності термодинамічної рівноваги, збереження, переносу.

У цьому підрозділі представлені теоретичні та експериментальні дослідження рівноваг в системі твердий адсорбент – газове середовище із компонентом, що адсорбується. Відповідно до законів термодинамічної рівноваги вона визначається співвідношенням хімічних потенціалів (3.7) [38]:

$$\mu_A^g = \mu_A^m, \quad (3.7)$$

де μ_A^g – хімічний потенціал компоненту А в газовій фазі, Дж·моль⁻¹, μ_A^m – хімічний потенціал компоненту А в твердому сорбенті, Дж·моль⁻¹.

Хімічні потенціали визначаються відповідно до рівнянь (3.8, 3.9):

$$\mu_A^g = \mu_A^{g0} + RT \ln C_A^g, \quad (3.8)$$

$$\mu_A^m = \mu_A^{m0} + RT \ln C_A^m. \quad (3.9)$$

Практично ж використовують не хімічні потенціали, а концентрації C_A^g і C_A^m а рівновага описується залежністю (3.10):

$$C_A^m = f(C_A^g), \quad (3.10)$$

де C_A^g – концентрація компоненту А в газовій фазі, кг·м⁻³, C_A^m – концентрація компоненту А в твердому сорбенті, кг·м⁻³адс.

Підставимо (3.8, 3.9) в (3.7) і одержимо (3.11):

$$\mu_A^{g0} + RT \ln C_A^g = \mu_A^{m0} + RT \ln C_A^m. \quad (3.11)$$

Зі співвідношення (3.11) можна визначити концентрації адсорбату А в твердій та газовій фазах (3.12, 3.13):

$$\ln \frac{C_A^m}{C_A^z} = \frac{\mu_A^{z0} - \mu_A^{m0}}{RT}, \quad (3.12)$$

$$C_A^m = \exp\left(\frac{\mu_A^{z0} - \mu_A^{m0}}{RT}\right) C_A^z. \quad (3.13)$$

Якщо перейти від об'ємної концентрації в твердій фазі, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{адс.}$ до відносної масової концентрації a , $\text{г} \cdot \text{г}^{-1} \text{адс.}$ то отримаємо вираз (3.14) [36]:

$$a = \frac{1}{d_{\text{адс}}} \left(\frac{\mu_A^{z0} - \mu_A^{m0}}{RT} \right) C_A^z, \quad (3.14)$$

а рівняння (3.10) набуде вигляду (3.15):

$$a = f(C_A^z). \quad (3.15)$$

Рівноважний стан визначає максимум поглинання під час адсорбції і характеризує відхилення системи від стану рівноваги, а також дає змогу визначити рушійну силу процесу, яка впливає на швидкість його проведення.

Були розглянуті адсорбційні процеси на активованому вугіллі та цеолітах, які мають достатньо високі адсорбційні властивості. Дослідження закономірностей адсорбції проводили на предмет адсорбції газів, наприкладі амоніаку та важких металів на прикладі міді та свинцю.

Дослідження статистики адсорбційних процесів дає змогу встановити максимально можливі концентрації адсорбатів в твердій фазі та кількості адсорбентів, які необхідні для реалізації процесів очищення повітря. Відповіді на ці питання можна одержати, якщо відомі сорбційні ємності вибраних сорбентів щодо певного компонента у відомому діапазоні концентрацій.

При вивченні цього питання також важливою є спорідненість сорбенту до конкретного адсорбату. Хоча відомо, що цеоліти та активоване вугілля мають високу спорідненість до цілої низки сорбатів у різних агрегатних станах, але на цей час ще існує багато нез'ясованих механізмів і закономірностей адсорбції на межі поділу сорбент – сорбат. Зокрема, значні

ускладнення виникають під час реалізації адсорбційних процесів із адсорбатами неоднорідними за складом. В багатокомпонентних системах наявні процеси конкуруючої адсорбції через селективне поглинання певного компоненту із суміші. Вивчення цього питання дає змогу розробити не лише технологію адсорбції, але й концентрування потрібних компонентів шляхом комбінування селективного вилучення і десорбції цільового компоненту.

Перспективним напрямом є розробка наукових засад розділення багатокомпонентних сумішей. Дослідження адсорбційних процесів за статичних умовах проводяться внаслідок невисокої вартості і трудомісткості процесів, а також нівелювання похибок, які мають місце внаслідок змін характеристик при динамічному процесі.

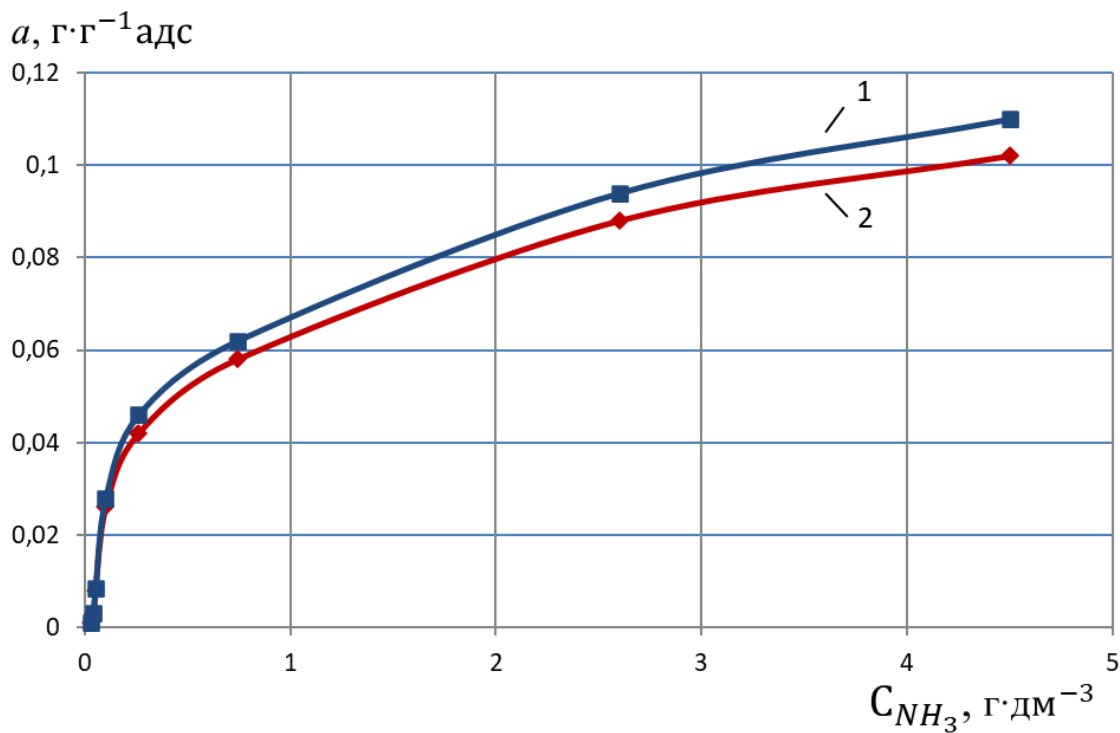
Для визначення адсорбційної ємності активованому вугілля та цеолітів щодо амоніаку проводили визначення фотоколориметричним методом. Одержані експериментальні дані наведені на рисунку 3.3 у вигляді залежності адсорбційної здатності обох сорбентів a від концентрації амоніаку при температурі $(20 \pm 0,5)$ °С. Адсорбційна здатність активованого вугілля дещо вища за адсорбційну здатність цеоліту, але не набагато. За характером побудованої ізотерми видно, що вона може бути інтерпретована як ізотерма адсорбції Ленгмюра.

Представимо рівняння ізотерми Ленгмюра (3.16) у лінійному вигляді (3.17): [36]

$$a = a_{\infty} \frac{KC_A}{1 + KC_A}, \quad (3.16)$$

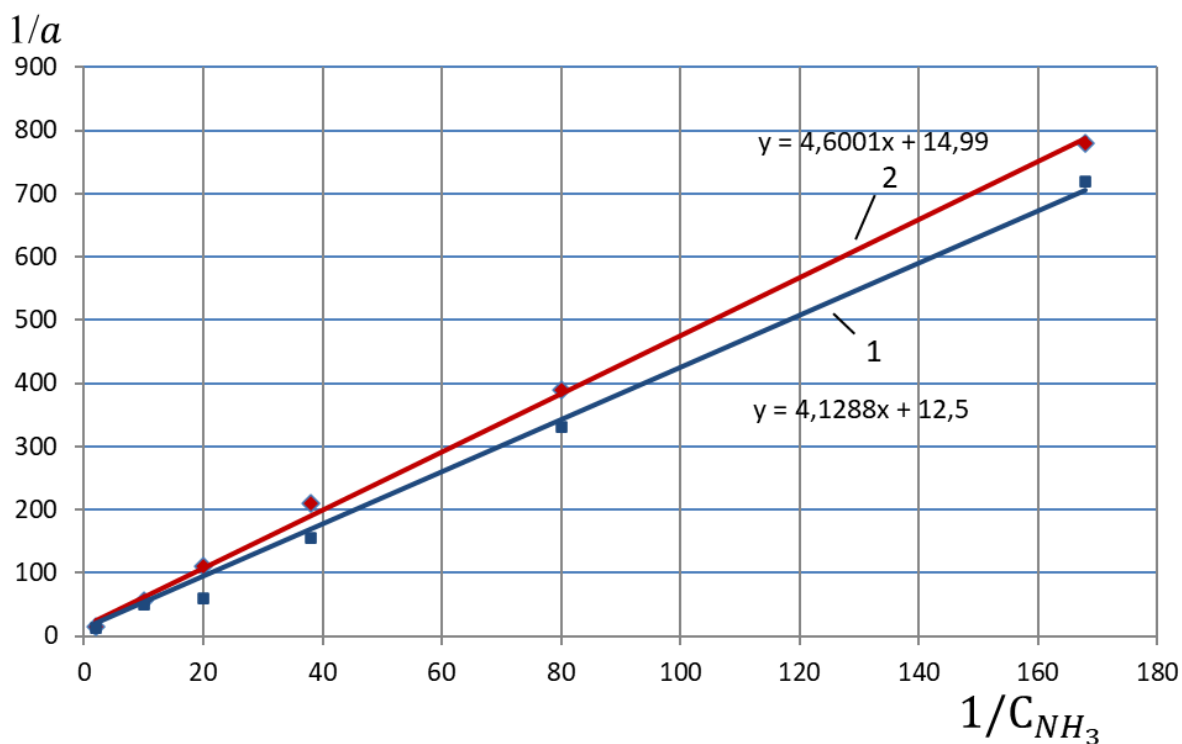
$$\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{C_A}\right). \quad (3.17)$$

де a_{∞} – гранична адсорбція при повному насичення моношару, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ адс, K – стала адсорбційної рівноваги; C_A – концентрація адсорбтиву, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$.



1 – активоване вугілля, 2 – цеоліт

Рисунок 3.3 – Ізотерма адсорбції амоніаку на твердих сорбентах



1 – активоване вугілля, 2 – цеоліт

Рисунок 3.4 – Відповідність експериментальних даних адсорбції амоніаку на твердих сорбентах ізотермі Ленгмюра

Як видно з рисунку 3.4, експериментальні дані апроксимуються в лінійну залежність з коефіцієнтом апроксимації 0,99, що вказує на достатньо високу ймовірність опис адсорбції ізотермою Ленгмюра.

Таким чином графічним шляхом визначили сталу адсорбційної рівноваги з рівняння (3.16) і одержали вираз (3.18) для активованого вугілля і цеоліту відповідно:

$$a = 0,080 \frac{3,03 \cdot C_A}{1 + 3,03 \cdot C_A}, \quad a = 0,067 \frac{3,27 \cdot C_A}{1 + 3,27 \cdot C_A} \quad (3.18)$$

Адсорбційні процеси також описуються рівнянням Фройндліха для полімолекулярного шару сорбату (3.19), а шляхом логарифмування отримують лінійну форму цієї ізотерми (3.20) [36]:

$$a = K C_A^{\frac{1}{n}}, \quad (3.19)$$

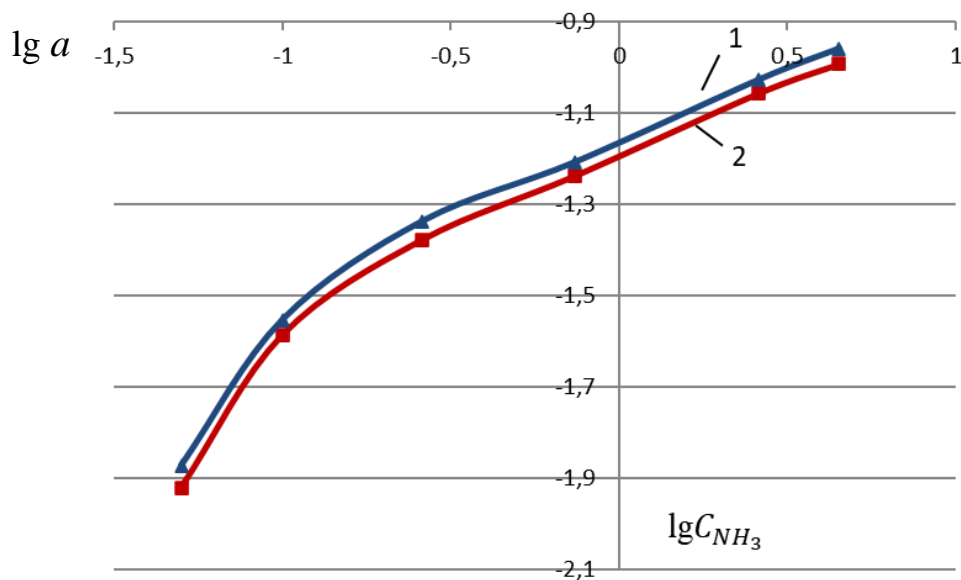
$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_A, \quad (3.20)$$

де n – стала, що залежать від зовнішніх факторів. Графік будують в координатах $\lg a = f(\lg C_A)$. Сталі рівняння Фройндліха K та $1/n$ визначають графічним методом.

Інше наближення ізотерми адсорбційної рівноваги являє собою рівняння Фройндліха, яке в логарифмічних координатах набуває вигляду, що наведений на рисунку 3.5, і має математичний вигляд (3.21) для активованого вугілля і цеоліту відповідно:

$$a = 0,0603 \cdot C_A^{0,435}, \quad a = 0,0589 \cdot C_A^{0,672}. \quad (3.21)$$

Порівняння коефіцієнтів кореляції для цих методів математичного представлення двох ізотерм адсорбції вказує на більш доцільний опис і використання для розрахунків рівняння ізотерми Ленгмюра (3.18), яке має більш високий коефіцієнт кореляції 0,99 для обох сорбентів, ніж рівняння ізотерми Фройндліха 0,95 для активованого вугілля і 0,94 для цеоліту (3.21).



1– активоване вугілля, 2 – цеоліт

Рисунок 3.5 – Відповідність експериментальних даних адсорбції амоніаку на твердих сорбентах ізотермі Фройндліха

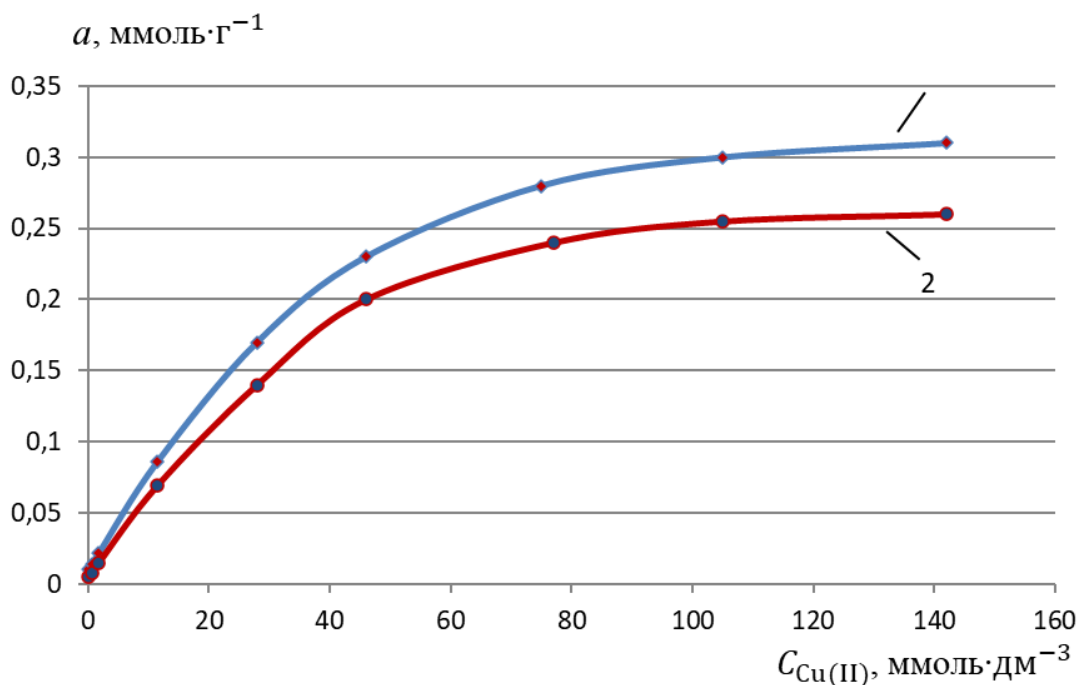
Отже, адсорбція амоніаку на активованому вугіллі і на цеоліті проходить за механізмом мономолекулярної, а не полімолекулярної адсорбції, проте досить добре описується обома видами ізотерм.

Серед небезпечних забруднювачів повітря крім газів, вагому частку забруднень становлять йони важких металів, які потрапляють в атмосферу через викиди промислових підприємств та в результаті діяльності автотранспорту. Найбільшу небезпечні з них ртуть, свинець, кадмій, мідь, хром тощо.

Тому нами були проведені дослідження адсорбції йонів важких металів поверхнями активованого вугілля та цеоліту, які передбачали встановлення закономірностей перебігу процесів в залежності від природи адсорбату. Оскільки зв'язування металу із поверхнею сорбенту буде проходить стехіометрично, то для оцінки адсорбційної ємності досліджували адсорбційні ємності активованого вугілля та цеоліту як відношення поглинутого адсорбату в ммоль еквіваленту до 1 г адсорбенту.

Експериментальні дані сорбції йонів купруму на активованому вугіллі і

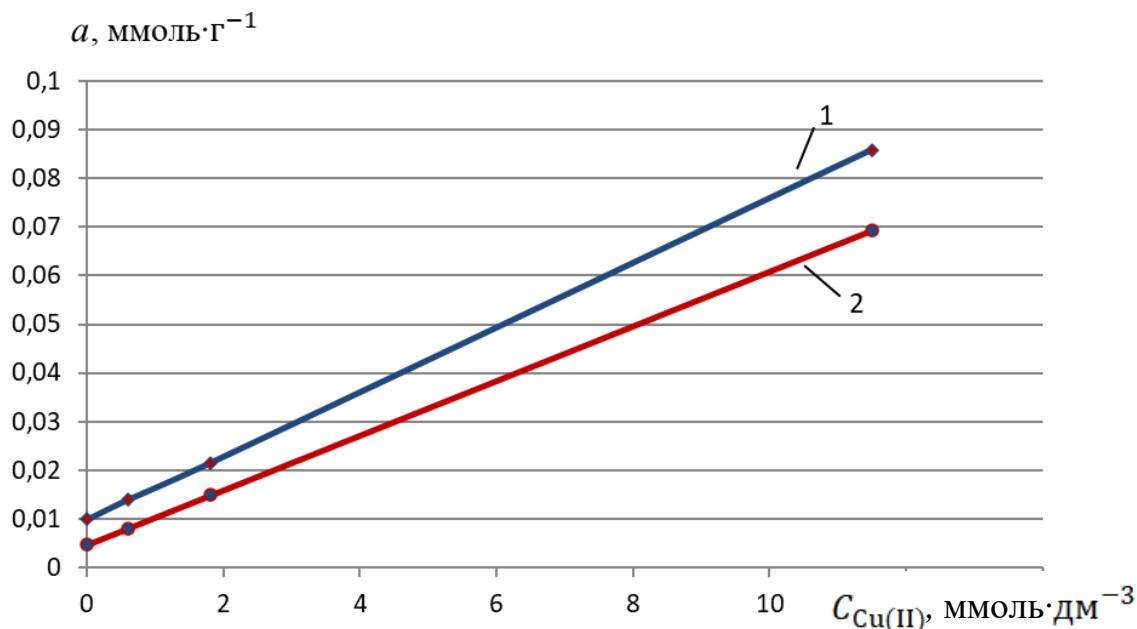
цеоліті $a = f(C)$ представлені на рисунку 3.6. Результати дослідження вказують на те, що обидва сорбенти мають високу спорідненість щодо йонів купруму в області низьких концентрацій. До рівноважної концентрації в розчині $0,61 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ цеоліту адсорбує майже всі йони купруму. Такий перебіг процесу є характерним для хемосорбції. Ізотерми адсорбції йонів купруму в області низьких концентрацій зображені на рисунку 3.7.



1 – активоване вугілля, 2 – цеоліт

Рисунок 3.6 – Ізотерми адсорбції йонів купруму до досягнення стану насичення у системі адсорбент – адсорбат

З графічної залежності, зображеної на рисунку 3.6, видно, що процес сорбції в діапазоні концентрацій від $0,61 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ до $100 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ проходить до межі насичення. Сорбція в пористих середовищах сорбентів залежить від характеру порожнин, їхньої форми і площі поперечного перерізу. Не дивлячись на те, що як активоване вугілля, так і цеоліт, мають однорідні структури, розвинені поверхні та високу пористість, проте в сорбентах можуть міститись домішки, кристалічні структури можуть мати дефекти, а пори можуть розміщуватися хаотично.



1 – активоване вугілля, 2 – цеоліт

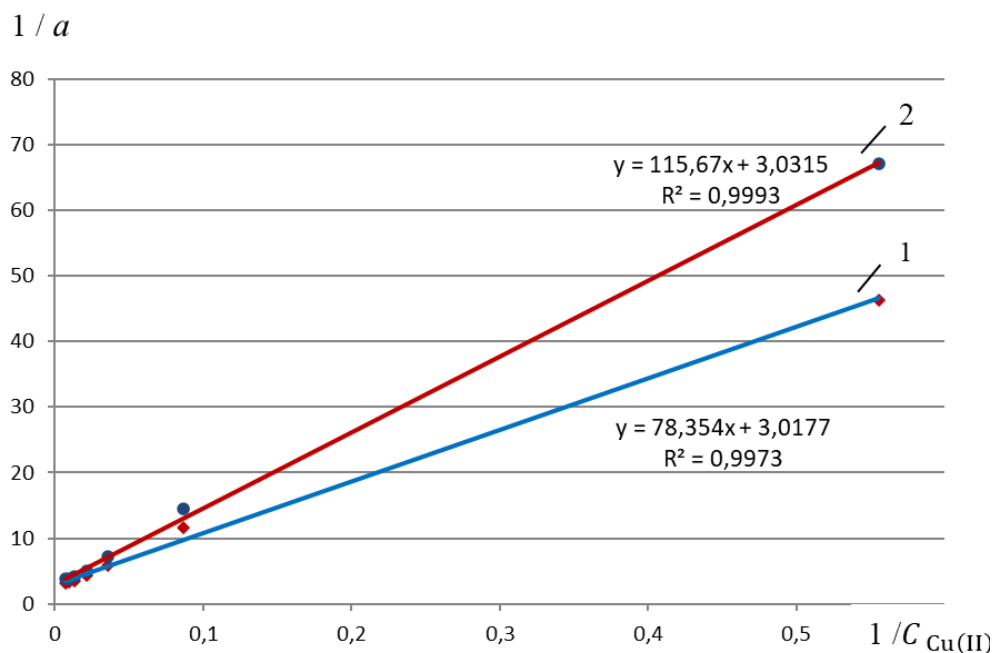
Рисунок 3.7 – Ізотерми адсорбції йонів купруму в області низьких концентрацій на твердих сорбентах

Все це може негативно впливати на процеси адсорбції і, зокрема, йонного обміну цеоліту і може стати причиною зменшення адсорбційної ємності цеоліту. Структурні особливості сорбентів визначають також характер ізотерм їхньої адсорбції. Крутизна ізотерм залежить від частки мікропор, макропор та мезопор в структурі сорбентів. Ізотерма, яка має стрімкий характер, більш властива для сорбентів із мезопористою та ультрамікропористою структурами. Більш пологі ізотерми адсорбції характерні для процесів, які проходять за участі перехіднопористих чи макропористих сорбентів [39].

Отже, за характером кривизни ізотерма адсорбції катіонів купруму активованим вугіллям і цеолітом, див. рисунки 3.6, 3.7, належать до ізотерм I типу, відповідно до класифікації ізотерм адсорбції Брунауера [40]. Адсорбційна здатність цеоліту щодо йонів купруму дещо нижча у порівнянні з активованим вугіллям.

Лінійна ізотерма адсорбції Ленгмюра йонів купруму на активованому

вугіллі та цеоліті показана на рисунку 3.8.



1 – активоване вугілля, 2 – цеоліт

Рисунок 3.8 – Лінійна ізотерма адсорбції Ленгмюра йонів купруму на твердих сорбентах

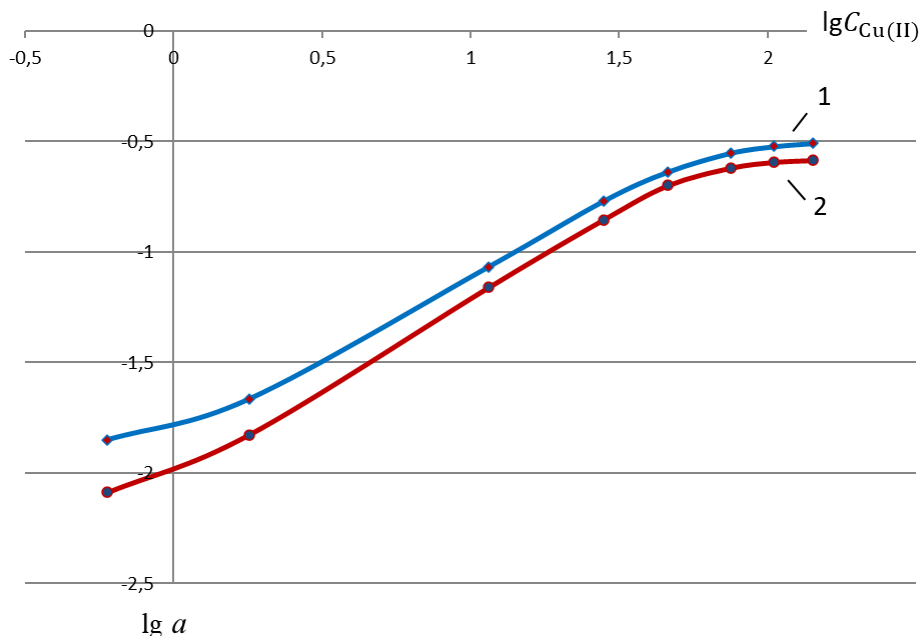
З графіку, що на рисунку 3.8, визначили граничну адсорбцію a_{∞} , що становить $0,331 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ адс для активованого вугілля і $0,330 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ адс для цеоліту. Обидві одержані залежності мають лінійний характер. За кутами нахилу визначили сталі рівняння Ленгмюра K для обох сорбентів. З коефіцієнтів лінії тренду визначили, що тангенс кута нахилу дорівнює 78,4 для активованого вугілля і 115,68 для цеоліту, тоді сталі дорівнюють 0,039 і 0,026 відповідно.

Лінійна ізотерма адсорбції Фройндліха для йонів купруму на активованому вугіллі і цеоліті представлена на рисунку 3.9.

Таким чином, рівняння ізотерми Ленгмюра для адсорбційних систем Cu^{2+} – активоване вугілля і Cu^{2+} – цеоліт мають вигляд (3.22) з коефіцієнтами кореляції 0,99, а рівняння ізотерм Фройндліха – (3.23), з коефіцієнтами кореляції 0,982 і 0,984 відповідно:

$$a = 0,31 \frac{0,039 \cdot C_A}{1 + 0,039 \cdot C_A}, \quad a = 0,33 \frac{0,026 \cdot C_A}{1 + 0,026 \cdot C_A}. \quad (3.22)$$

$$a = 0,012 C_A^{0,683}, \quad a = 0,0183 C_A^{0,6161}. \quad (3.23)$$



1 – активоване вугілля, 2 – цеоліт

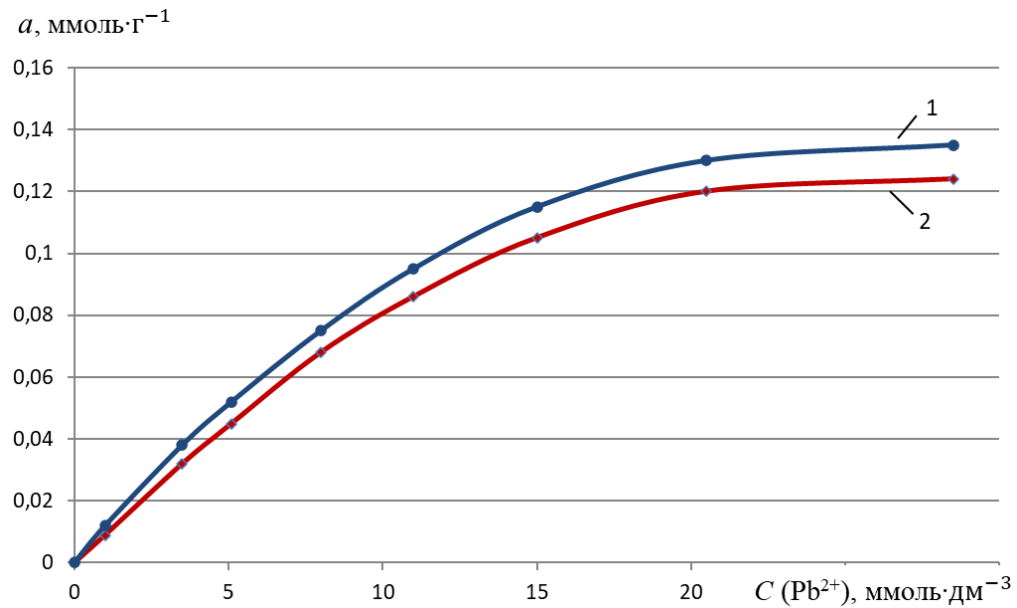
Рисунок 3.9 – Лінійна ізотерма адсорбції Фройндліха йонів купруму на твердих сорбентах

Отже, обидві ізотерми достатньо достовірно описують процес адсорбції йонів купруму на твердих сорбентах, проте, як і у випадку з адсорбцією амоніаку, ізотерма мономолекулярної адсорбції Ленгмюра описує даний випадок більш точно.

В кристалах твердих сорбентів під час сорбції адсорбційна фаза формується за участю адсорбату і активних центрів адсорбенту, що входять в каркас кристалічних ґраток, об'ємна фаза містить сорбат та його похідні в об'ємі просторів пор сорбентів.

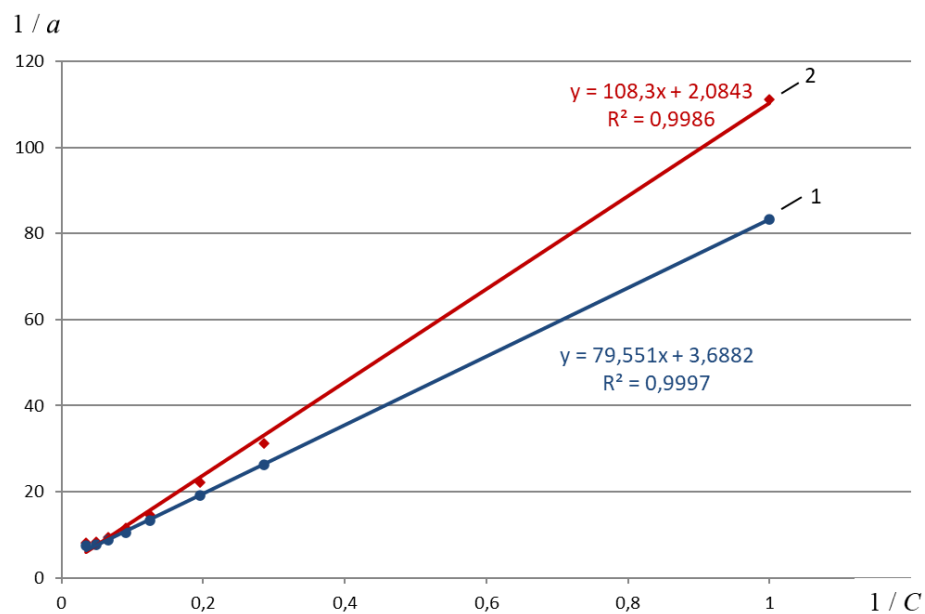
Аналогічно до досліджень адсорбції йонів купруму, проводили дослідження і визначення статичної активності катіонів плюмбуму на твердих сорбентах. Ізотерми адсорбції йонів плюмбуму на активованому

вугіллі та цеоліті показані на рисунку 3.10. Лінійні ізотерми адсорбції для лінійної ділянки ізотерм Ленгмюра показані на рисунку 3.11.



1– активоване вугілля, 2 – цеоліт

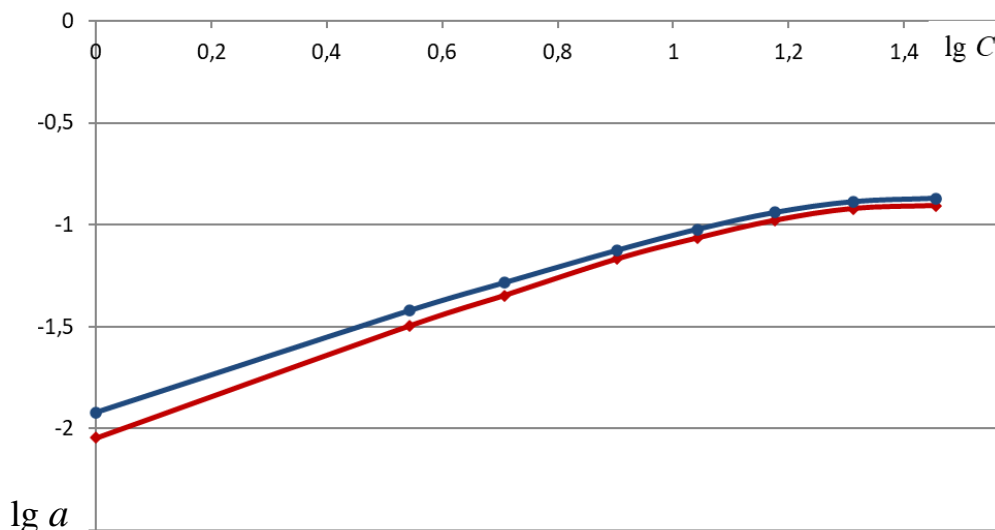
Рисунок 3.10 – Ізотерми адсорбції йонів плумбуму на твердих сорбентах



1– активоване вугілля, 2 – цеоліт

Рисунок 3.11 – Лінійні ізотерми адсорбції йонів плумбуму на твердих сорбентах

Лінеаризація адсорбційної рівноваги відповідно до рівняння ізотерми Фройндліха подана на рисунку 3.12, з якого видно, що експериментальні результати можуть бути апроксимовані лінійною залежністю із коефіцієнтом кореляції 0,97, що вказує на достатню достовірність теоретичної моделі.



1 – активоване вугілля, 2 – цеоліт

Рисунок 3.12 – Лінійна ізотерма адсорбції Фройндліха йонів свинцю на твердих сорбентах

Таким чином, рівняння ізотерми Ленгмюра для адсорбційних систем Pb^{2+} – активоване вугілля і Pb^{2+} – цеоліт мають вигляд (3.24) з коефіцієнтами кореляції 0,99, а рівняння ізотерм Фройндліха – (3.25), з коефіцієнтами кореляції 0,972 і 0,968 відповідно:

$$a = 0,479 \frac{0,0193 \cdot C_A}{1 + 0,0193 \cdot C_A}, \quad a = 0,2711 \frac{0,0464 \cdot C_A}{1 + 0,0464 \cdot C_A}. \quad (3.24)$$

$$a = 0,0142 C_A^{0,7461}, \quad a = 0,0109 C_A^{0,808}. \quad (3.25)$$

Відповідно до коефіцієнтів кореляції, більш достовірним описом адсорбційної рівноваги йонів свинцю на активованому вугіллі і цеоліті є ізотерма Ленгмюра.

У цьому підрозділі представлені результати експериментальних досліджень статичної адсорбції окремих речовин твердими сорбентами та встановлена їхня адсорбційна здатність, а саме адсорбційна здатність активованого вугілля щодо амоніаку становить $a_{\infty} = 0,080 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, а цеоліту щодо амоніаку $a_{\infty} = 0,067 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$.

Адсорбційна здатність активованого вугілля щодо йонів купруму становить $a_{\infty} = 0,0331 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, а цеоліту щодо йонів купруму $a_{\infty} = 0,033 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$.

Адсорбційна здатність активованого вугілля щодо йонів плюмбуму становить $a_{\infty} = 0,048 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, а цеоліту щодо плюмбуму $a_{\infty} = 0,0271 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$.

Результати експериментів інтерпретовані відповідно до ізотермам адсорбції Ленгмюра і Фройндліха з достатньо високим ступенем достовірності.

3.3 Технологія очищення повітря активованими вуглецевими та цеолітовими сорбентами

У попередніх підрозділах з допомогою експериментальних досліджень адсорбції активованими вуглецевими та цеолітовими сорбентами газів на прикладі амоніаку та важких металів на прикладі катіонів свинцю та міді було показано, що ці тверді сорбенти мають високу адсорбційну здатність. Щодо адсорбції газів досліджувані активовані вуглець має дещо вищу адсорбційну здатність, ніж цеоліт, а поглинання в основному проходить за механізмом фізичної адсорбції. При адсорбції важких металів адсорбційна здатність активованого вуглецевого сорбенту також є дещо вищою, ніж для цеолітового сорбенту.

Порівняльна характеристика активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів показана в таблиці 3.3.

Вибір сорбенту залежить від конкретних умов очищення, типу забруднювачів, необхідного ступеня очищення та інших факторів. Часто для досягнення максимальної ефективності використовують комбінації різних сорбентів.

Таблиця 3.3 – Порівняльна характеристика активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів

Характеристика	Активований вуглець	Цеоліт
Структура	Аморфна, мікропориста	Кристалічна, мікро- і мезопориста
Сорбційний механізм	Фізична сорбція, хімічна сорбція	Фізична сорбція, йонний обмін
Селективність	Менша селективність	Вища селективність
Термічна стабільність	Висока	Висока
Вартість	Відносно недорогий	Більш дорогий

Активований вуглець більш ефективний для видалення органічних сполук, парів, газів, а цеоліт – для видалення полярних молекул, таких як амоніак, сірководень, а також для осушення повітря. Перевагами використання активованих вуглецевих і цеолітових сорбентів висока ефективність очищення, можливість очищення від різних типів забруднювачів, відносна простота експлуатації, можливість регенерації сорбентів. Однак недоліками їхнього використання є висока вартість сорбентів, необхідність їхньої періодичної заміни, енерговитрати на регенерацію.

Крім природи фільтру, на ефективність очищення повітря впливають наступні фактори: тип і концентрація забруднювачів, розмір пор сорбенту, температура і вологість повітря, швидкість потоку повітря, частота регенерації сорбенту.

Технологія очищення повітря на підприємствах за допомогою сорбентів передбачає пропуск забрудненого повітря через шар активованого вуглецевого чи цеолітового сорбенту, де забруднюючі речовини затримуються на його поверхні. Після насичення сорбенту забруднювачами його піддають регенерації для відновлення сорбційної здатності фільтрів

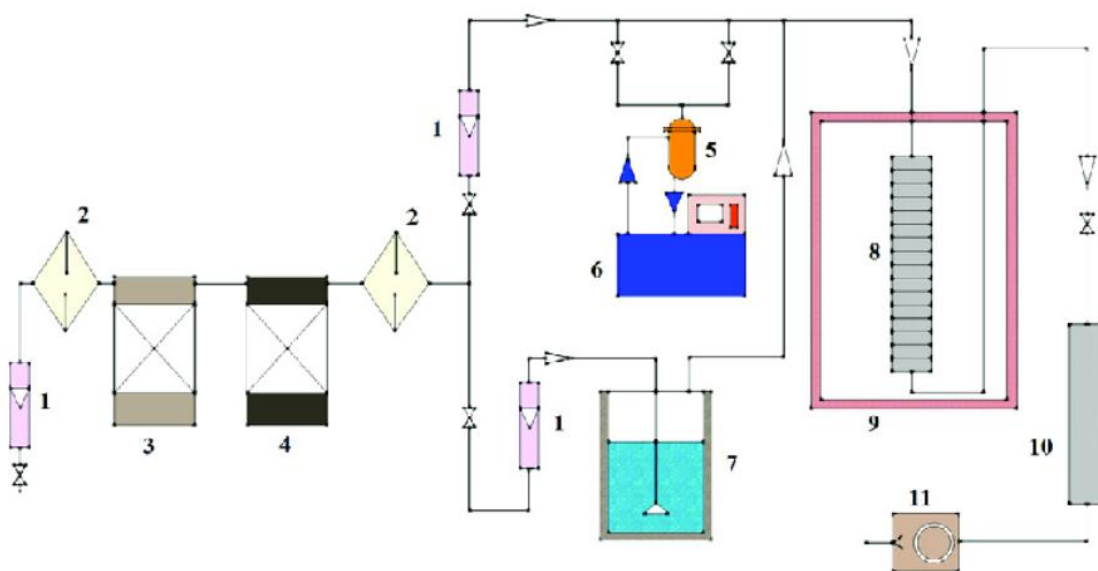
Основними елементами загальної технологічної схеми очищення повітря вуглецевими та цеолітовими сорбентами є:

- вентилятор, який забезпечує подачу забрудненого повітря в систему очищення;
- передфільтр, що видаляє великі частинки пилу та аерозолів, захищаючи сорбційні шари від швидкого засмічення;
- сорбційний блок, котрий містить шари активованого вуглецю та / або цеоліту;
- система регенерації, яка використовується для видалення забруднювачів з поверхні сорбенту;
- післяфільтр, що затримує дрібні частинки, які можуть утворитися під час регенерації.

Процес очищення повітря вуглецевими та цеолітовими сорбентами полягає в тому, що спочатку забруднене повітря з вентилятора надходить у передфільтр, де очищується від великих частинок. Далі очищене повітря проходить через шар сорбенту, де забруднюючі речовини затримуються на його поверхні. Після насичення сорбенту забруднювачами подача забрудненого повітря припиняється, і сорбенти фільтрів потребують подальшої регенерації. Для регенерації сорбенту через нього пропускають гаряче повітря або пару, що призводить до десорбції забруднювачів. Десорбовані забруднювачі можуть бути направлені на додаткову очистку або спалювання. Після регенерації сорбент знову готовий до повторного використання.

Нами були досліджені типові установки для очищення повітря з допомогою твердих сорбентів. За прототип схеми для очищення повітря нами була взята установка, де забруднене повітря після проходження ротаметра і аерозольного фільтра потрапляє лише в одну колонку із сорбентом. Для удосконалення технології очищення повітря було запропоновано встановити послідовно дві очисні колонки: із цеолітом та активованим вугіллям послідовно. Таким чином ефективність очищення повітря збільшиться.

Спрощена схема удосконаленої установки для очищення повітря показана на рисунку 3.13.



- 1 – ротаметр, 2 – аерозольний фільтр; 3 – колонка з цеолітом; 4 – колонка з активованим вугіллям; 5 – випарник; 6 – циркуляційний термостат;
7 – зволожувач потоку газу; 8 – колонка з сорбентом; 9 – сухоповітряний термостат; 10 – колонка з силікагелем; 11 – мембранний насос.

Рисунок 3.13 – Схема установки для очищення повітря

Технологія очищення повітря за допомогою сорбентів є ефективним і універсальним методом, який широко застосовується в різних галузях

промисловості. Правильний вибір сорбенту та оптимізація параметрів процесу дозволяють досягти високої якості очищення повітря.

В результаті виконання магістерської кваліфікаційної роботи була вдосконалена технологія очищення повітря з допомогою активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів, а саме, було запропоновано встановити послідовно дві очисні колонки: із цеолітом та активованим вугіллям послідовно, завдяки чому чином ефективність очищення повітря збільшиться.

ВИСНОВКИ

При виконанні цієї кваліфікаційної роботи було проведено аналіз джерел науково-технічної інформації у відповідності з темою роботи, були сформульовані її мета і завдання, визначені методи дослідження та обрані методики. У результаті проведеної експериментальної роботи й обробки експериментальних даних було дане теоретичне та експериментальне обґрунтування використання активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів для удосконалення технології очищення повітря, а саме:

- проведені термодинамічні розрахунки та обґрунтовані термодинамічні основи адсорбції амоніаку на твердих адсорбентах;

- адсорбція амоніаку на активованому вугіллі та цеоліті є самовільним екзотермічним процесом;

- значення термодинамічних функцій вказують на те, що за характером адсорбції це фізичний процес;

- адсорбційна здатність активованого вугілля щодо амоніаку становить $0,080 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, а цеоліту щодо амоніаку $0,067 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$;

- адсорбційна здатність активованого вугілля щодо йонів купруму становить $0,0331 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, а цеоліту щодо йонів купруму $0,033 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$;

- адсорбційна здатність активованого вугілля щодо йонів плюмбуму становить $0,048 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, а цеоліту щодо йонів плюмбуму $0,0271 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$;

- результати експериментів інтерпретовані відповідно до ізотермам адсорбції Ленгмюра і Фройндліха з достатньо високим ступенем достовірності;

- вдосконалена технологія очищення повітря з допомогою активованих вуглецевих та цеолітових сорбентів: було запропоновано встановити послідовно дві очисні колонки: із цеолітом та активованим вугіллям послідовно, завдяки чому ефективність очищення повітря збільшується.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Стольберг Ф. В. Екологія міста : Підручник / Ф. В. Стольберг // К. : Лібра, 2020. – 215 с.
2. Біргер М. І. Довідник по пило та золоовлюванню : Збірник / М. І. Біргер, А. Ю. Вальдберг, Б. І. Мягков // К. : Вища школа, 2015. – 312 с.
3. Кондратьєв К. Я. Вплив аерозолу на перенесення випромінювання: можливі кліматичні наслідки : Довідник / К. Я. Кондратьєв // Львів : «Апріорі», 2016. – 305 с.
4. Апарати для очищення повітря від забруднень : методичні вказівки / В. Благодатний, Н. Магась, Ю. Харитонов. – Миколаїв : НУК, 2019. – 52 с.
5. Liu, C.Y., Aika, KI. Modification of active carbon and zeolite as ammonia separation materials for a new de-NO_x process with ammonia on-site synthesis. *Research on Chemical Intermediates* 28, 409–417 (2022).
6. Belhachemi M. Adsorption of organic compounds on activated carbons / M. Belhachemi // Current State and Trends. Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution. – Ch. 14. – 2021, P. 355 – 385.
7. Heidarinejad, Z., Dehghani, M.H., Heidari, M. *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ Chem Lett* 18, 393–415 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
8. Shilpi Das. A review of activated carbon to counteract the effect of iron toxicity on the environment / Das Shilpi, Susmita Mishra, Himadri Sahu // Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2023 – Vol. 5. – P. 86–97.
9. Moshoeshe M., A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites / M. Moshoeshe, M. Silas, N. Tabbiruka, V. Obuseng // American Journal of Materials Science, 2017. – 7 (5). – p. 196–221.
10. Boehm H. P. Surface oxides and their analysis: a critical assessment / H. P. Boehm // Carbon, 2020. – 40. – P. 145–149.

11. Wang S. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment / S. Wang, Y. Peng. // *Chemical Engineering Journal*, 2020. – 56 (1). – P. 11–24.
12. Vu S. L. MTBE Adsorption on Silica β -Zeolite / S. L. Vu, T. R. Noble, J. L. Falconer // *Environ. Science Technol*, 2015. – Vol. 37 (17).
13. Park S. Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites / S. Park, K. Kim. // *Carbon*, 2020. – P. 1741–1746.
14. Uygur V. An effect of particle size on phosphorus adsorption kinetic and desorption by turkish natural zeolites / V. Uygur, C. S. Celik, E. Sukusu, M. Mujdeci // *Fresenius Environment. Bulletin*, 2017. – Vol, 26 (10) – P. 6253–6260.
15. Relationship between adsorption & physicochemical properties of aluminum oxide / [N. Kawasaki, F. Ogata, K. Takahashi etc] // *Journal of health science*, 2018. – 54 (3) – P. 324–329.
16. Малюкін Ю. В. Упорядкована адсорбція молекул на неорганічних наночастинках / Ю. В. Малюкін, С. Л. Єфімова, Т. М. Ткачова, Г. В. Григорова // *Вісник НАНУ*, 2015. – 6. – С. 34–42.
17. Stoyanov S. Modelling of bitum fragment adsorption on Cu and Ag exchanged zeolite nanoparticles. *Molec. Simulation* / S. Stoyanov, A. Kovalenko // *Molecular Simulation*, 2018. – 34 – P. 943–951.
18. Khan M. Determination of point zero charge of natural & treated adsorbent / M. Khan, A. Sarwar // *Surf. Rev. Letters*, 2017. – 14 – P. 461–469.
19. Lu S. Removal mechanism of the phosphate from aqueous solution by fly ash / S. Lu, S. Bai, L. Zhu, H. Shan // *Journal of Hazardous Materials*, 2019. – Vol. 161. – P. 95–101.
20. Tuelue M. Synthesis and properties of hydrophilic polymers. Preparation, characterization and metal complexation of carboxy-functional polyesters based on polyethylene glycol / M. Tuelue, K. Geckeler // *Polymer international*, 2019. – Vol. 48. – P. 909–914.

21. Original and structural characteristics of tricoordinate extra framework aluminium species in dealuminated zeolites / [X. Yi, K. Liu, W. Chen etc]. // *Journ. of the American Chemical Society*, 2018. – Vol. 140 (34). – P. 10764– 10774.

22. Competitive Adsorption of Cu, Pb, Cd from Aqueous Solution Onto Fly Ash-Based Linde Zeolite / [T. Cheng, C. Chen, R. Tang etc]. // *Iran. J. Chem. Eng.*, 2018. – Vol. 371. – P. 61–71.

23. Квасніков В. Молекулярна хроматографія. Адсорбція і розподіл молекул між фазами / В. Квасніков, С. Ярмоленко // *Вісник ІАУ*, – 2020. – 3. – С. 258–262.

24. Гумницький Я. Механізм адсорбції іонів амонію природними алюмосилікатами / Я. Гумницький, В. Сабадаш, Г. Тижбір // *Вісник НУ Львівська політехніка*, 2021. – N 700. – С. 308 –311.

25. Girish S. Multicomponent Adsorption and Interaction between Adsorbent and Adsorbate / S. Girish. // *IJMET*, – 2018. – Vol. 9(7). – P. 177–188.

26. Aditya R. A review of general and modern methods of air purification / R. Aditya, M. Chetan, J. Sarthak, S. Naveen // *Journal of Thermal Engineering*, 2018. – 5 (2). P. 22–28.

27. Winfield D. Geometry optimisation of a gravity dust-catcher using computational fluid dynamics simulation / D. Winfield, M. Cross, N. Croft, D. Paddison // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2022. – Vol. 62. – P. 137–144.

28. Shanthakumar D. Flue gas conditioning for reducing suspended particulate matter from thermal power stations / D. Shanthakumar, R.Singh, C. Phadke // *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018. – Vol. 34 (6) . – P. – 685–695.

29. Di Natale F. Wet electrostatic scrubbing for flue gas treatment / F. Di Natale, C. Carotenuto, A. Parisi, D. Flagiello, A. Lancia // *Fuel*, 2022. – Vol. 325. – 124888.

30. Golshahi L. Granular filtration for airborne particles: Correlation

between experiments and models / L. Golshahi, J. Abedi // The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019. – 87. P. 726–731.

31. Кваліфікаційна робота магістра : методичні рекомендації щодо її підготовки та виконання здобувачами вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / уклад.: О. А. Параска, Т. В. Іванішена. Хмельницький: ХНУ, 2024. – 44 с.

32. Текстові документи. Загальні вимоги. СОУ 207.01:2017 / Ю. М. Бойко, Г. В. Красильникова, Л. І. Першина, Т. Ф. Косянчук. – Хмельницький : ХНУ, 2017. – 45 с.

33. ДСТУ ГОСТ 8.207:2008 Державна система забезпечення єдності вимірювань. Прямі вимірювання з багаторазовими спостереженнями. Методи обробки результатів спостережень. Основні положення.

34. Методичні вказівки до виконання розрахункових завдань «Методи планування експерименту в хімічній технології» за курсами математичного та комп'ютерного моделювання для студентів хімічних спеціальностей усіх форм навчання / уклад. Т. Г. Бабак, О.А. Голубкіна, Є.Д. Пономаренко. – Харків : НТУ «ХПШ», 2017. – 72 с.

35. Практикум з аналітичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, Ю. В. Сич, О. М. Свєчнікова та ін.; за заг. ред. В. В. Болотова – Х.: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2015. – 240 с.

36. Мчедлов-Петросян М. О. Колоїдна хімія: підручник / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь; за ред. проф. М. О. Мчедлова-Петросяна. – 2-ге вид., випр. і доп. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 500 с.

37. Sheindorf C. A Freundlich-type multicomponent isotherm / C. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch. // Journal of Colloid and Interface Science, 2021. – № 981. – P. 136–142.

38. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь // Харків:Фоліо, 2015. – 478 с.

39. Сабадаш В. Статика адсорбції важких металів природним цеолітом

/ В. Сабадаш, Я. Гумницький, О. Милянник, О. Люта // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. – Львів : РВВ НЛТУ України, 2017. – Вип. 27(3). – С. 117 –120.

40. Cheng T. 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 etc // Iran. J. Chem. Chem. – 2018. – № 371. – P. 61–71.