

УДК 66. 071.7 – 932

## ЕНЕРГОЕКОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Гумінський Я.М. д-р техн. наук, професор  
Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів

*Розглянуті сорбційні процеси за участю твердої фази (фізична адсорбція, хемосорбція, іонний обмін, хроматографія). Наведено статичні, кінетичні та динамічні закономірності процесів.*

*Sorption processes have been examined with participation of hard phase (physical adsorption, chemosorption, ionic exchange, chromatography). Static, kinetic and dynamic patterns of processes have been presented.*

**Ключові слова:** адсорбція, іонний обмін, хроматографія, статика, кінетика, динаміка.

**Keywords:** adsorption, ion exchange, chromatography, statics, kinetics, dynamics.

Сорбційні процеси за участю твердих сорбентів широко використовуються у хімічній, харчової технологіях та з метою охороні навколошнього середовища. Серед основних вимог, що ставляться до цих процесів (висока ступінь розділення, технологічність), є вимоги енергоекономічного характеру. До них належать низькі затрати енергії на проведення процесу та низька собівартість сорбційного розділення. Низькі енергетичні затрати пов'язані в основному з технологічними операціями (процеси у нерухомому чи псевдозрідженному шарі сорбента, в апаратів з механічним перемішуванням тощо). Низькі економічні затрати пов'язані не лише з оптимальною технологією, але і з низькою вартістю самих твердих сорбентів. Сфера застосування сорбційних технологій може бути окреслена наступними процесами:

- розділення газових та рідинних однорідних систем;
- очищення технологічних газів та рідин від небажаних домішок;
- одержання нових продуктів із заданими властивостями;
- очищення води та надання їй високих кондицій перед водовикористанням;
- застосування у лікарській практиці;
- очищення стічних вод та газових середовищ з метою охорони навколошнього середовища;
- очищення забруднених територій (полігонів);
- застосування у військовій справі.

Класифікація сорбційних процесів:

- 1) Фізична адсорбція ↔ десорбція.
- 2) Хемосорбція.
- 3) Іонний обмін.
- 4) Хроматографія.

Питання, що обговорюються під час розгляду сорбційних процесів за участю твердої фази:

- 1) Адсорбенти, їх характеристика.
- 2) Статика адсорбції (термодинамічна рівновага у системі тверде тіло – рідина (газ)).
- 3) Кінетика адсорбції.
- 4) Динаміка адсорбції.
- 5) Адсорбційна апаратура.

### 1. Фізична адсорбція

#### 1.1. Адсорбенти та їх характеристика

Слід відмітити, що тільки сорбційні процеси за участю твердої фази дають характеристику речовин, що приймають участь у масообміні. До характеристик адсорбентів належать:

- адсорбційна здатність,  $\text{г}/\text{г}_{\text{адс}}$ ;
- питома поверхня,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;
- поверхня мікропор;
- об'єм загальний та мікропор;
- густота, гранулометричний склад, ціна.

Промислові адсорбенти: активоване вугілля, силікагель, алюмосилікати, цеоліти, іонообмінні смоли (катіоніти та аніоніти).

Адсорбенти можуть бути одержані і синтетичним методом. Як приклад, можна навести адсорбенти, одержані на основі золи виносу теплових електростанцій, склад якої представлений в основному  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тобто речовинами, які є основою цеолітових матеріалів.

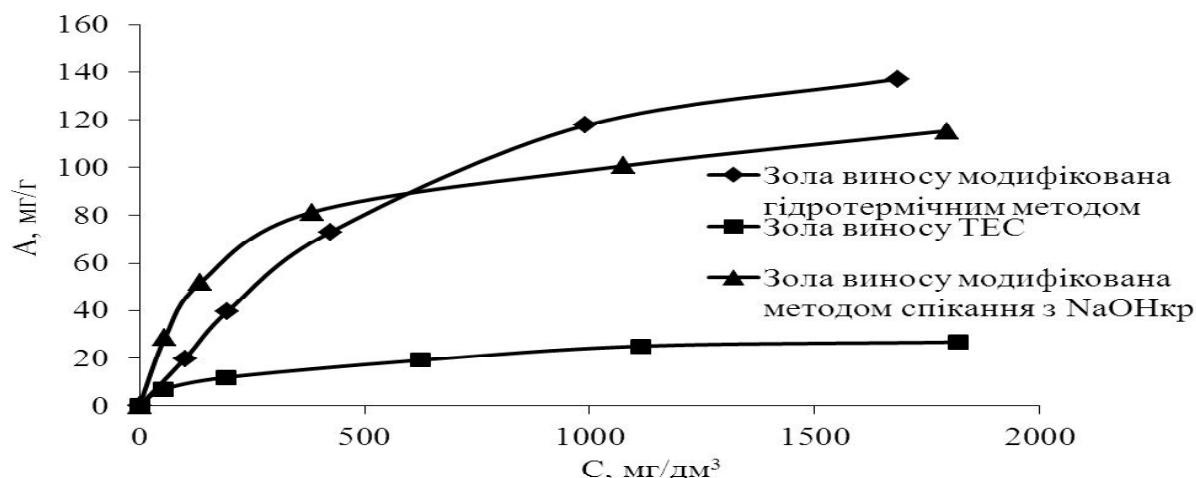
Модифікуванням гідротермічним методом та спіканням з натрію гідрооксидом одержано адсорбенти з наявністю у кристалічній структурі цеоліту X, цеоліту Na-P1 та флюзиту[1]. Одержані синтетичні адсорбенти, випробуваний на предмет поглинання різних речовин органічної та неорганічної природи, показав задовільні адсорбційні характеристики.

### 1.2. Статична активність адсорбентів

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

$$a^* = f(C, P) \quad (1)$$

Зважаючи на різний механізм адсорбції і, відповідно, різні форми ізотерм, запропоновано різні математичні моделі ізотерм. Серед найбільш використовуваних – ізотерма Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха, біленгмюровська, Еверета, БЕТ, Дубініна-Радушкевича та інші. Ідентифікацію ізотерм адсорбції можна провести за допомогою пакету прикладних програм, розроблених на кафедрі хімічної та процесної інженерії Жешувської політехніки (Польща)[2].



у якому  $M$  – маса адсорбтива,  $F_s$  – зовнішня поверхня адсорбента,  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі, що підлягає визначенню;  $C$  і  $C_n$  – концентрації адсорбтиву в об'ємі рідини та у приповерхневому шарі адсорбента.

Трудність експериментального визначення  $\beta$  полягає в тому, що концентрація  $C_n$  не є постійною, а змінюється як за рахунок припліву компоненту з розчину до поверхні, так і за рахунок масопровідності всередину зерен адсорбенту. Нами для оцінки  $\beta$  використано початкові стадії адсорбції, за яких можна прийняти  $C_n=0$ .

Кінетика внутрішньодифузійного процесу для різних можливих випадків достатньо повно висвітлена у [4].

#### 1.4. Динаміка адсорбції

Під час дослідження кінетики адсорбції визначається зміну концентрації адсорбтиву та адсорбату у часі ( $C=f(t)$ ;  $a=f(t)$ ). Якщо процес відбувається у колоні з нерухомим шаром адсорбенту, то ці концентрації є не лише функціями часу, але і висоти шару. Рівняння зовнішньої та внутрішньої дифузії доповнюються не лише граничними умовами, але і диференціальним рівнянням матеріального балансу, що значно ускладнює одержання рішення. Одержані аналітично рішення, напр. рішення Розена, через їх складність не завжди можуть бути використані під час практичних розрахунків.

Проведені нами розрахунки енергетичних затрат на проведення адсорбції іонів купруму в апараті з мішалкою та у нерухомому шарі модифікованого адсорбенту. За однакових умов для очищення 1м<sup>3</sup> забрудненої води енергія на перемішування складає 8кДж, а в апараті з нерухомим шаром 5,76кДж, що свідчить на користь останнього методу.

#### 2 Хемосорбція

Процеси хемосорбції застосовуються у різних галузях промисловості з метою одержання технологічних продуктів та з екологічною метою. Процес хемосорбції досліджувався на сорбентах, одержаних купрум- та ферум- модифікацією природної глинистої сировини, під час поглинання гідроген сульфіду [5]. Статична активність модифікованих сорбентів визначається наявністю на поверхні сорбента модифікаторів. Швидкість процесу поглинання характеризується наявністю трьох етапів (рис.2). Перша стадія визначається переважанням фактора зовнішньої дифузії над швидкістю реакції. Встановлено, що для Fe-вмістних зразків є характерною більша тривалість цього процесу порівняно з Cu-вмістним сорбентом, що пояснюється більш розвиненою поверхнею. Другий етап характеризується співрозмірною швидкістю зовнішньої дифузії та хімічної реакції. На третьому етапі процес переміщується у внутрішній простір адсорбента і лімітується внутрішньодифузійною кінетикою. Відбувається швидке зменшення швидкості аж до повного припинення процесу.

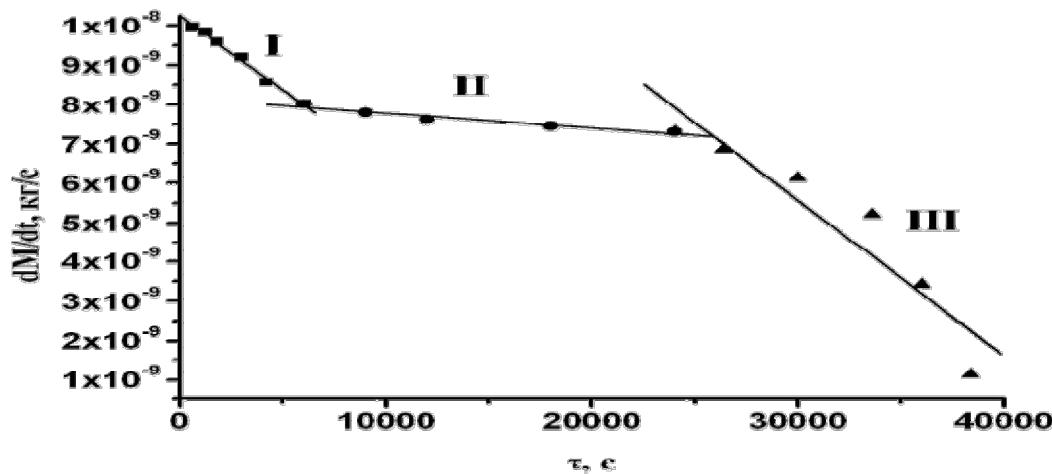


Рис. 2 – Залежність швидкості поглинання  $H_2S$  від часу Fe-вмістним сорбентом за початкової концентрації  $H_2S$  у газі 0,006 кг/м<sup>3</sup>: I- зовнішньодифузійна область; II- змішана область; III- внутрішньодифузійна область

#### 3. Іонний обмін

Іонообмінник представляє собою пористу речовину, всередині якої знаходяться рухомі іони, що здані до обміну на еквівалентні кількості іонів з розчину. Як правило, хімічна реакція обміну протікає

швидко, тому цей процес у загальній швидкості іонообміну не враховується. На рис. 3 наведено типові ізотерми іонного обміну на катіоніті марки КУ-2 [6].

З наведених ізотерм видно, що на їх положення впливає не лише концентрація, але і рід катіона. Кут нахилу ізотерми для іонів  $Hg^{2+}$  є більшим за відповідний кут для  $Ca^{2+}$ . Очевидно цей факт має вплив і на кінетику іонного обміну.

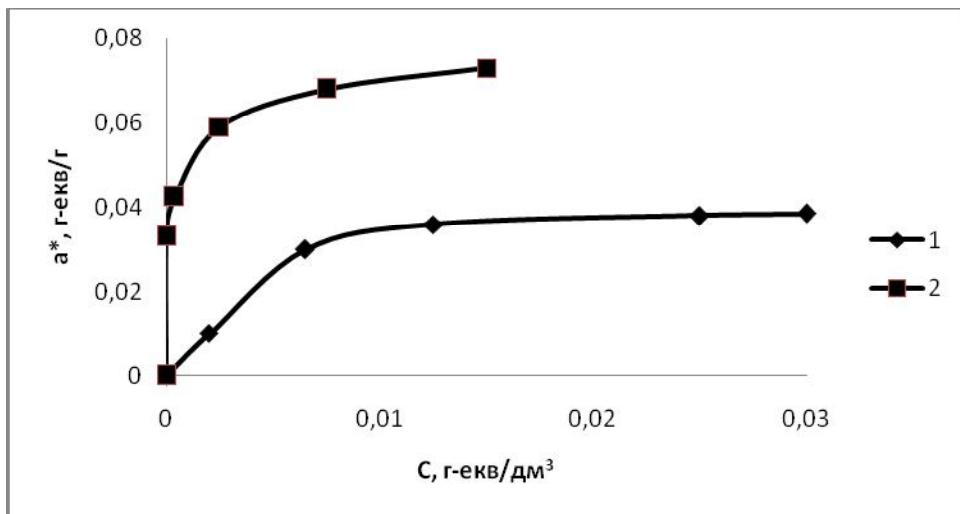


Рис.3 – Ізотерми рівноваги іонного обміну іонів  $Ca^{2+}$ (1) та  $Hg^{2+}$ (2) на катіоніті КУ-2 за температури 298 К

#### 4. Хроматографія [7]

Хемосорбційні процеси використовуються для розділення суміші речовин шляхом селективної сорбції. У багатьох випадках хроматографічним розділенням можливо одержати продукти високого ступеня чистоти. Теоретичні засади хроматографії лежать у області інелінійних ізотерм, що значно ускладнює математичний опис та аналітичні рішення. У даний час хроматографія розвивається від лабораторних досліджень до прикладних задач, особливо у фармацевтичній промисловості та біотехнологіях.

#### Література

- Гумницький Я.М., Тижбір Г.А. Синтез та характеристика цеолітних матеріалів на основі золи виносу Добротвірської ТЕС// Восточно-Европейский журнал передовых технологий, - 2011. - № 3/5 (51). – С. 26-32.
- Мальований М.С., Петрушка І.М. Очищеннястічних вод природними дисперсними сорбентами-2012. – Вид. Львів. Політехніка. – 180с.
- Гумницький Я.М., Сабадаш В.В., Тижбір Г.А. Механізм адсорбції іонів амонію природними аммоносилікатами // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2011. - №700. – С. 308-311.
- Petrus R., Akselrud G., Gumnitsky J., Piatkowski W. Wymianamasy w ukladzieialo stale – ciecz. – 1998. – Wud. Rzeszuw. Politechniki. – 365s.
- Stepova K., Gumnitsky Y., Maquarvie D. Mechanism and Mathematical Model of  $H_2S$  Chemisorption on Modified Bentonite// Chemistry and Chemical Technology. – 2009/ - №3. – Р. 169-172.
- Аксельруд Г.А., Гумницький Я.М., Фіклистов И.Н. Кінетика іонного обміну// Інж.-фіз. журнал. – 1970. – т. 19, №2. – С. 323-326.
- AntosD., KaczmarskiK., PiatkowskiW. Chromatographiapreparatywnajakoprocesrozdzielaniamiieszanin. – Wyd.Naukowo-Techniczne. – Warszawa. – 2011. – 321s.