ВСТУП

Мільйони років на Землі відбувались процеси, які змінювали хімічний склад атмосфери, гідросфери та літосфери. Виникали сполуки, які впливали на хімічний склад усіх частин планети. Через хімічні та фізичні взаємодії утворювались речовини неорганічної природи, а з часом виникло органічне життя, для функціонування якого необхідні різні речовини, передусім вода і повітря, а також тверді мінерали. Деякі тверді мінерали характеризуються незрівноваженістю поверхневих та об'ємних сил, що дає їм змогу вибірково приєднувати до поверхні твердої частинки іони, атоми, молекули із газового чи рідкого середовища. У природі є багато твердих матеріалів, здатних поглинати речовини. Їх називають адсорбентами. До природних мінеральних адсорбентів належить велика група алюмосилікатів лужних та лужноземельних матеріалів, об'єднаних загальною назвою "цеоліти", що у перекладі з грецької мови означає "кипляче каміння". Цю назву дали таким мінералам через наявність у порах цеоліту води, яка під час нагрівання виділяється у парорідинну емульсію, яка за зовнішньою ознакою нагадує кипіння.

Характерною рисою цеолітів є утворення жорстких кристалічних ґраток з однаковими розмірами, що дають змогу поглинати субстанції з розмірами, меншими за діаметр каналів, та "відсіювати" речовини більших розмірів. У природних умовах у каналах цеолітів містяться молекули води, яку можна видалити, нагріваючи цеоліт. Поверхня каналів характеризується наявністю обмінних катіонів, що дає підстави вважати їх іонообмінниками. Наприклад, у структурі кліноптилоліту є канали діаметром 0,38–0,62 нм для обмінних катіонів натрію, калію та кальцію. Як показали наші дослідження сорбції на кліноптилоліті, можуть поглинатись речовини різних структур та хімічних властивостей, які не є обмінними речовинами. І навіть більше, поглинання речовин катіонної форми не забезпечує стехіометричності, й у розчині після сорбції еквівалентна кількість катіонів, що вивільнились з цеоліту, менша від кількості поглинутого адсорбтиву. Основну масу цеоліту становлять

оксиди алюмінію та силіцію. У природних цеолітах відношення силіцію до алюмінію дорівнює 1–6. Найширше використовують та досліджують властивості таких структур цеолітів: кліноптилоліту, шабазиту, морденіту, содаліту. У світі відомо приблизно 40 структур природного цеоліту.

Середовище, з якого відбувається адсорбція, може бути газовим або рідким. У пропонованій монографії досліджено адсорбцію лише із рідинного середовища. Здійснені дослідження та їх інтерпретація ґрунтуються на закономірностях термодинамічної рівноваги, збереження (матеріальних та теплових балансів), перенесення (кінетики та динаміки).

Можливість проходження процесів, їх напрям, межі їх самочинного перебігу, розглянуті у конкретних умовах, є предметом термодинаміки, висвітленої в окремому розділі монографії. Подано визначення термодинамічних параметрів для низки систем, які є для них найхарактернішими. Цю проблему в публікаціях належно не висвітлено.

У світі найбільше уваги звернено на дослідження статики поглинання певних компонентів природними цеолітами. Адсорбційну здатність певної структури цеоліту визначають стосовно речовини – адсорбтиву залежно від її концентрації та температури. Дані досліджень подають графічно у вигляді залежності адсорбційної здатності від концентрації компонента у рідкому чи газовому середовищі. Ця залежність математично описується однією з форм ізотерм адсорбції із визначенням ступеня достовірності конкретної моделі статики. У науковому світі основну увагу дослідники приділяють якраз проблемам статики, тому що вона визначає доцільність застосування того чи іншого адсорбенту в багатьох галузях промисловості, сільського господарства, будівництва, медицини. Окремо відзначимо їх роль у природоохоронних технологіях. У деяких випадках синтезують цеоліти певного складу.

Проблему статики розглянуто у семи розділах монографії, кожен із яких об’єднаний певними речовинами-адсорбтивами, характерними для цього розділу. Зокрема, висвітлено загальні питання статики та математичні моделі ізотерм сорбції, експериментальне дослідження статики адсорбції неорганічних катіонів, неорганічних аніонів, органічних речовин, паралельну та послідовну адсорбцію, статику сорбції на синтезованих сорбентах.

На особливу увагу заслуговують дослідження кінетики адсорбції. У деяких дослідженнях кінетику адсорбції описують хімічною кінетикою, а не дифузійними процесами. Хімічну кінетику характеризує константа швидкості хімічної взаємодії, яка згідно із рівнянням Арреніуса є лише функцією температури і не залежить від гідродинамічних параметрів, тобто від швидкості руху рідкого чи газового середовища щодо твердого адсорбенту. Для адсорбції її дифузійний перебіг виявляється у двох випадках. У першому випадку адсорбтив транспортується із рідини до зовнішньої поверхні адсорбенту. Цей процес належить до зовнішньодифузійних і кінетичний коефіцієнт, який названо коефіцієнтом масовіддачі, залежить, серед інших факторів, від гідродинамічних параметрів. Цей висновок зроблено у монографії на основі наших досліджень. У деяких повідомленнях інших авторів цю стадію виражають у вигляді хімічної кінетики для необоротних реакцій першого порядку на основі лише кінетичного дослідження, не вивчаючи залежності швидкості від інтенсивності перемішування. Аналогічна ситуація спостерігається у другому випадку, а саме у внутрішній дифузії адсорбату всередині пор та каналів адсорбенту. Переміщення адсобату зумовлене молекулярною дифузією, що унеможливлює конвективні явища через надзвичайно малі діаметри каналів. У деяких повідомленнях цей процес описується рівнянням хімічної кінетики для необоротної реакції другого порядку, що не підтверджують наші дослідження.

У промисловій практиці адсорбція відбувається у адсорбційних колонах із нерухомим шаром сорбенту та нерухомим шаром адсорбенту, що забезпечує високий ступінь очищення рідини від адсорбенту. Дослідження процесу поглинання речовини у нерухомому шарі є предметом динаміки адсорбції. Складність математичного моделювання цього процесу полягає у тому, що, на відміну від кінетики, де процес є функцією часу, динаміка потребує визначення концентрацій не лише залежно від функції часу, але і залежно від просторової координати. Запропоновано кілька наближених рішень, що адекватно описують дослідні дані експериментальних досліджень у шарі.

Дослідження адсорбції на природних цеолітах різної структури стосується багато публікацій як вітчизняних, так і закордонних вчених. Виділимо школи дослідників Львівського національного університету імені Івана Франка,

Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького, а із закордонних – школу дослідників Жешувської політехніки імені Ігнація Лукасевича.

У монографії використано дослідження працівників та аспірантів кафедри екології та збалансованого природокористування (кандидатів наук Оксани Лютої, Оксани Мацуської, Галини Тижбір, Анни Гивлюд, Оксани Миляник) та матеріали дисертаційної роботи Віри Сабадаш. Автори вдячні працівникам кафедри екології та збалансованого природокористування (завідувач кафедри – доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України Мирослав Мальований) за підтримку, консультації та слушні зауваження щодо змісту і структури монографії.

Висловлюємо подяку рецензентам – завідувачу кафедри обладнання харчових технологій, доктору технічних наук, професору Т. М. Вітенько (Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя), завідувачу кафедри обчислювальної техніки та моделювання технологічних процесів, доктору технічних наук, професору Я. І. Соколовському (Національний лісотехнічний університет України), завідувачу кафедри екології та збалансованого природокористування, доктору технічних наук, професору, заслуженому діячу науки і техніки України М. С. Мальованому (Національний університет “Львівська політехніка”).