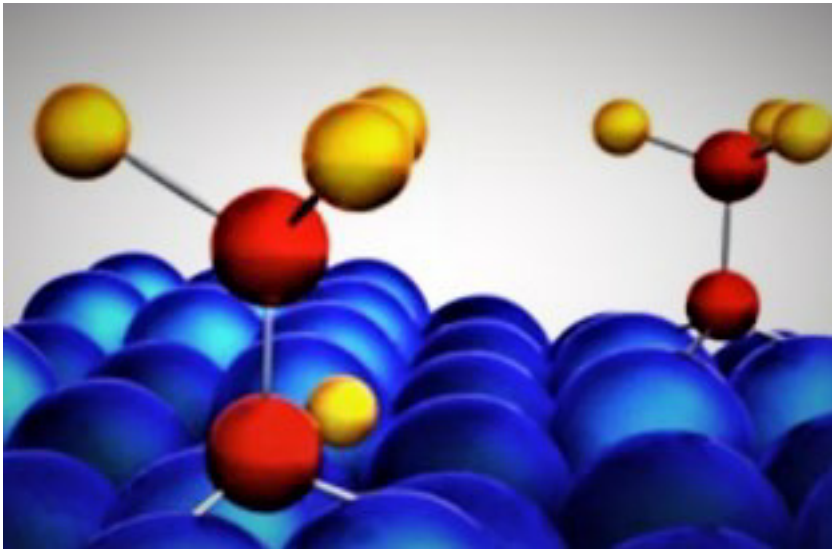


Л. М. Солдаткіна

# АДСОРБЕНТИ ТА АДСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ (очистка природних та стічних вод)

ПРАКТИКУМ



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені І. І. МЕЧНИКОВА**

**Л. М. Солдаткіна**

**АДСОРБЕНТИ  
ТА АДСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ  
(очистка природних та стічних вод)**

*Практикум*

Одеса  
ОНУ  
2021

**УДК 544.723**  
**C60**

***Рецензенти:***

**Зінченко В. Ф.**, доктор хім. наук, професор, завідувач відділу хімії функціональних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України;

**Хома Р. Є.**, доктор хім. наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано до друку  
науково-методичною радою ОНУ імені І. І. Мечникова  
Протокол № 4 від 17.06. 2021 р.*

**Солдаткіна Л. М.**

**C60**

Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод): Практикум для студентів хімічних спеціальностей закладів вищої освіти / Л. М. Солдаткіна – Одеса: ОНУ ім. І. І. Мечникова, 2021. – 100 с.

ISBN 978-617-689-447-6

*Практикум підготовлено відповідно до програми навчальної дисципліни «Адсорбенти та адсорбційні процеси». Містить теоретичний матеріал з кінетики, рівноваги і термодинаміки адсорбції, питання і завдання для самоконтролю, тести і розрахункові завдання, словник термінів та список рекомендованої літератури.*

*Призначений студентам 4 курсу денної форми навчання і 5 курсу заочної форми навчання ЗВО спеціальності 102 «Хімія» для аудиторної та самостійної роботи. Буде корисними також магістрам, аспірантам і молодим науковцям, які працюють в галузі адсорбційної очистки води.*

**УДК 544.723**

ISBN 978-617-689-447-6

© Солдаткіна Л. М., 2021

© Одеський національний університет  
імені І. І. Мечникова, 2021

## ЗМІСТ

	стор.
<b>ПЕРЕДМОВА</b>	4
<b>Розділ 1. МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ</b>	6
1.1. Теоретична частина	6
1.2. Питання та завдання для самоконтролю	20
1.3. Тести	23
1.4. Розрахункові завдання	30
<b>Розділ 2. МОДЕЛЮВАННЯ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ІЗОТЕРМ АДСОРБЦІЇ</b>	40
2.1. Теоретична частина	40
2.2. Питання та завдання для самоконтролю	51
2.3. Тести	57
2.4. Розрахункові завдання	64
<b>Розділ 3. ТЕРМОДИНАМІКА АДСОРБЦІЇ</b>	68
3.1. Теоретична частина	68
3.2. Питання та завдання для самоконтролю	72
3.3. Тести	74
3.4. Розрахункові завдання	80
<b>ВІДПОВІДІ ДО ТЕСТІВ</b>	83
<b>ЛІТЕРАТУРА</b>	85
<b>СЛОВНИК</b>	89
<b>ДОДАТКИ</b>	92

## ПЕРЕДМОВА

В останні роки адсорбційний метод є найбільш перспективним методом очистки природних і стічних вод від забруднювачів різної природи, але для ефективного застосування адсорбції важливим є свідоме керування процесом. Програма навчальної дисципліни «Адсорбенти та адсорбційні процеси» передбачає розгляд теоретичних питань адсорбції та застосовування отриманих знань для оптимізації адсорбційної очистки води.

В практикумі «Адсорбенти та адсорбційні процеси» розглядаються такі ключові питання дисципліни, як моделювання кінетичних кривих й ізотерм адсорбції та розрахування термодинамічних параметрів адсорбції, прогнозування й оптимізація адсорбційного процесу при очищенні води від органічних і неорганічних сполук.

**Мета практикуму:** поглибити, закріпити та узагальнити теоретичні знання щодо адсорбції і сформувати у студентів вміння та навички математичного моделювання та оптимізації адсорбційного процесу.

Кожна тема в практикумі починається з теоретичного матеріалу, містить питання і завдання для самоконтролю, тести і розрахункові завдання, які стосуються розв'язання проблем очистки води за допомогою адсорбційного метода.

Розрахункові завдання різного рівня складності підготовлено із залученням експериментальних даних автора, а також експериментальних даних, наведених в наукових статтях вчених, які активно працюють в галузі адсорбційної очистки природних і стічних вод, та можуть бути формою контролю опанування певної теми навчальної дисципліни.

В практикумі є словник найважливіших термінів, які застосовуються в галузі адсорбційної очистки, і список рекомендованої літератури для більш глибокого опанування навчального матеріалу.

**Студент при виконанні розрахункового завдання повинен:**

- отримати індивідуальне розрахункове завдання у викладача;
- опанувати теоретичний матеріал за відповідною темою;

- самостійно виконати завдання, використовуючи комп'ютерні програми (наприклад, Microsoft Excel) для розрахунків та побудови графічних залежностей;
- вчасно подати виконане завдання на перевірку викладачу;
- врахувати зауваження викладача щодо невірних розрахунків і вчасно надати викладачеві виправлену роботу;
- при підсумковій співбесіді з викладачем довести самостійність виконання завдання.

### **Викладач повинен:**

- видати студенту індивідуальне розрахункове завдання з визначеними термінами виконання та захисту;
- проконтролювати хід та якість виконання завдання;
- перевірити та оцінити якість виконання завдання за визначеними критеріями;
- довести до студента результати виконання завдання при співбесіді.

### **Загальні критерії оцінювання виконання розрахункового завдання:**

- знання теоретичного матеріалу;
- повнота структури розрахунків (мета розрахунків, розрахункова схема, похибки розрахунків);
- коректність, грамотність, лаконізм і логічна послідовність викладення розрахунків;
- оформлення розрахунків у вигляді електронних таблиць, графічних залежностей відповідно до чинних стандартів;
- надання отриманих результатів в узагальненій таблиці;
- відповідність висновку щодо мети роботи;
- самостійність виконання (визначається під час захисту).

Автор сподівається, що практикум заповнить пробіл, який є в сучасній навчальній літературі щодо математичного моделювання адсорбційного процесу.

Автор вдячний рецензентам за обговорення матеріалу практикуму та цінні рекомендації, спрямовані на його покращення.



## Розділ 1. МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ

*Після вивчення цього розділу студент буде вміти:*

- *розраховувати величини, які характеризують кінетику адсорбційного процесу (рівноважний час, рівноважна адсорбція, константа швидкості адсорбції, енергія активації адсорбції);*
- *моделювати кінетику адсорбції (описати кінетичні криві за допомогою кінетичних моделей);*
- *розраховувати термодинамічні параметри активації адсорбції;*
- *інтерпретувати та застосовувати результати математичного моделювання кінетики адсорбції.*

### 1.1. Теоретична частина

Одним з найбільш надійних та ефективних методів очистки стічних вод є адсорбція, але для свідомого керування та визначення оптимальних умов проведення процесу, важливими є адсорбційні кінетичні дослідження.

При вивченні кінетики адсорбційного вилучення розчинених речовин дослідники:

- 1) отримують кінетичні залежності адсорбції ( $A$ ) від часу ( $t$ ) в координатах  $A = f(t)$  при певних умовах проведення експерименту;
- 2) визначають час досягнення рівноваги ( $t_p$ ) і значення рівноважної адсорбції ( $A_p$ ) за допомогою експериментальних адсорбційних кінетичних кривих в координатах  $A = f(t)$ ;
- 3) аналізують можливість застосування відомих адсорбційних кінетичних моделей і розраховують константи швидкості адсорбції (табл.1.1);
- 4) розраховують енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції;
- 5) розглядають на основі кінетичних даних механізм процесу адсорбції.

## Лінійні рівняння адсорбційних кінетичних моделей

Кінетична модель	Лінійне рівняння	Номер рівняння	Графічна залежність
<i>першого порядку</i>	$\ln C = \ln C_0 - k_1 t$	(1.1)	$\ln C = f(t)$
<i>другого порядку</i>	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$	(1.2)	$\frac{1}{C} = f(t)$
<i>третього порядку</i>	$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k_3 t$	(1.3)	$\frac{1}{C^2} = f(t)$
<i>псевдопершого порядку</i>	$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$	(1.4)	$\ln(A_p - A) = f(t)$
<i>псевдодругого порядку</i>	$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$	(1.5)	$\frac{t}{A} = f(t)$
	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_p} + \frac{1}{k_2 A_p^2} \cdot t$	(1.6)	$\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{t}\right)$
<i>Еловіча</i>	$A = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	(1.7)	$A = f(\ln t)$
<i>Аврамі</i>	$\ln\left(\ln\left(\frac{A_p}{A_p - A}\right)\right) = n_A \ln k_A + n_A \ln t$	(1.8)	$\ln\left(\ln\left(\frac{A_p}{A_p - A}\right)\right) = f(\ln t)$

Таблиця 1.1 (продовження)

Кінетична модель	Лінійне рівняння	Номер рівняння	Графічна залежність
зовнішньої дифузії	$\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = -k_{\text{зовн}} \cdot t$	(1.9)	$\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = f(t)$
внутрішньої дифузії: Бойда	$\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot t$	(1.10)	$\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = f(t)$
Вебера-Морриси	$A = k_{B-M} \cdot t^{\frac{1}{2}} + I$	(1.11)	$A = f\left(t^{\frac{1}{2}}\right)$
Думвальда-Вагнера	$\ln\left(1 - \left(\frac{A}{A_p}\right)^2\right) = -k_{D-B} \cdot t$	(1.12)	$\ln\left(1 - \left(\frac{A}{A_p}\right)^2\right) = f(t)$
Бенгхема	$\ln\left(\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - A \cdot m}\right)\right) = \ln\left(\frac{k_B \cdot m}{V}\right) + b_B \ln t$	(1.13)	$\ln\left(\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - A \cdot m}\right)\right) = f(\ln t)$

В табл. 1.1:  $C$  – концентрація адсорбтиву в розчині в момент часу  $t$  (мг/л або моль/л);  $C_o$  – вихідна концентрація адсорбтиву в розчині (мг/л або моль/л);  $A$  – адсорбція (адсорбційна ємність) в момент часу  $t$  (мг/г або моль/г);  $A_p$  – рівноважна адсорбція (адсорбційна ємність при рівновазі) (мг/г або моль/г);  $k_1', k_2'$  і  $k_3'$  – константи швидкості адсорбції для першого, другого і третього порядку, відповідно ( $хв^{-1}$ ; л/(моль·хв) і л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·хв));  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості адсорбції для псевдопершого і псевдодругого порядку, відповідно ( $хв^{-1}$  і г/(мг·хв) або г/(моль·хв));  $\alpha$  – початкова швидкість адсорбції в моделі Еловіча (мг/(г·хв) або моль/(г·хв));  $\beta$  – константа десорбції в моделі Еловіча (л/мг або л/моль);  $k_A$  – константа швидкості в моделі Аврамі ( $хв^{-1}$ );  $n_A$  – константа Аврамі;  $k_{зовн}$  – константа в моделі зовнішньої дифузії ( $хв^{-1}$ );  $n$  – ряд цілих чисел (1,2,3,4, ...);  $k_{в-м}$  – константа внутрішньої дифузії в моделі Вебера-Морриса (мг/(г·хв<sup>1/2</sup>) або моль/(г·хв<sup>1/2</sup>));  $I$  – константа в моделі Вебера-Морриса, що враховує товщину поверхневої плівки (мг/г або моль/г);  $k_{д-в}$  – константа внутрішньої дифузії в моделі Думвальда-Вагнера ( $хв^{-1}$ );  $k_B$  – константа Бенгхема (л/г);  $b_B$  – константа в моделі Бенгхема (<1);  $m$  – маса адсорбенту (г);  $V$  – об'єм розчину (л).

В наш час розроблено декілька десятків різних кінетичних адсорбційних моделей. В табл. 1.1. наведені кінетичні рівняння в лінійній формі для деяких найбільш поширених моделей.

**Моделі формальної кінетики хімічної реакції (першого, другого та третього порядків)** відносяться до найбільш простих кінетичних моделей, які іноді дослідники застосовують для вивчення кінетики адсорбції. Диференційні кінетичні рівняння для моделей першого, другого та третього порядків формальної кінетики хімічних реакцій відповідно описуються рівняннями

$$\frac{dC}{dt} = k_1(C - C_o), \quad (1.14)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2(C - C_o)^2, \quad (1.15)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3(C - C_o)^3. \quad (1.16)$$

Кінетичні рівняння моделей першого (1.1), другого (1.2) і третього (1.3) порядків в інтегральній формі наведені в табл.1.1. В рівнянні (1.1) величина константи швидкості адсорбції першого порядку не залежить від обраних одиниць концентрації, але залежить

від часу. На відміну від рівняння (1.1) в рівняннях (1.2) і (1.3) величини констант швидкості адсорбції другого і третього порядків залежать від часу і обраних одиниць концентрації.

В рівнянні (1.1) також приймається, що в початковий час адсорбції концентрація адсорбату на поверхні адсорбенту дорівнює 0 і дифузією всередину частинки адсорбенту нехтують. Важливою особливістю реакцій першого порядку є те, що однаковим проміжкам часу відповідають однакові частки речовини, яка проадсорбувалася.

Кінетичні моделі формальної кінетики, як правило, не можна застосовувати для аналізу кінетичних адсорбційних кривих для адсорбційних систем з твердими адсорбентами, поверхня яких неоднорідна, крім того, на адсорбційний процес можуть суттєво впливати дифузійні процеси та хімічні реакції.

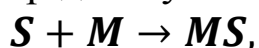
**Моделі псевдопершого і псевдодругого порядку** називають кінетичними моделями, які характеризують внесок хімічної реакції в адсорбційний процес.

Кінетичні рівняння моделей псевдопершого та псевдодругого порядків відрізняються від кінетичних рівнянь формальної кінетики хімічних рівнянь тим, що замість рівноважної концентрації адсорбтиву враховується адсорбційна ємність адсорбенту.

Термін «**псевдопорядок**» або «уявний порядок» в **формальній кінетиці хімічних реакцій** означає, що в результаті хімічної реакції концентрація однієї речовини або концентрації декількох речовин залишаються практично незмінними.

Термін «**псевдопорядок**» для адсорбційних **кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядків** запропоновано для того, щоб відрізнити кінетичні рівняння моделей, які ґрунтуються на адсорбційній ємності, від кінетичних рівнянь формальної кінетики, які враховують тільки концентрацію адсорбтиву в розчині.

*Кінетична модель псевдопершого порядку* (модель Лагергрена) описує адсорбцію речовин із рідини у вигляді рівняння



де  $S$  – активний центр адсорбенту,  $M$  – адсорбтив;  $MS$  – адсорбат.

Кінетична модель псевдопершого порядку базується на п'яти положеннях:

1) Адсорбція відбувається тільки на локалізованих ділянках і відсутня взаємодія між частинками адсорбату.

- 2) Енергія адсорбції не залежить від покриття поверхні.
- 3) Максимальна адсорбція відповідає насиченому моношару адсорбатів на поверхні адсорбенту.
- 4) Концентрація адсорбтиву вважається сталою величиною.
- 5) Концентрування адсорбтиву на поверхні адсорбенту описується рівнянням швидкості першого порядку.

Кінетичне рівняння моделі псевдопершого порядку має такий вигляд в диференціальній формі

$$\frac{dA}{dt} = k_1(A_p - A). \quad (1.17)$$

З рівняння (1.17) випливає, що в моделі псевдопершого порядку швидкість адсорбції пропорційна різниці між рівноважною адсорбцією ( $A_p$ ) і адсорбцією ( $A$ ) в момент часу  $t$ .

Кінетичне рівняння (1.4) моделі псевдопершого порядку в інтегральній формі наведено в табл.1.1. Для застосування інтегрального кінетичного рівняння моделі псевдопершого порядку щодо експериментальних кінетичних даних необхідно обов'язково визначити величину рівноважної адсорбції. Однак, на практиці адсорбційний процес може бути досить тривалим і можливий випадок, коли для певного діапазону часу буде виконуватися нерівність  $A \ll A_p$ , а це вимагатиме додаткового часу для дослідження рівноваги адсорбції.

Формально кінетичне рівняння моделі псевдопершого порядку (рівняння (1.4)) ідентично рівнянню для зовнішньої дифузії (рівняння 1.9), але для зовнішньої дифузії в плівці, швидкість процесу залежить від розміру частинок адсорбенту і товщини плівки. Якщо лімітуючою стадією адсорбції є хімічна реакція, тоді швидкість адсорбції не залежить від розміру частинок адсорбенту і товщини плівки, а залежить тільки від концентрації адсорбтиву і температури.

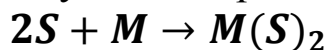
Кінетичне рівняння псевдопершого порядку (1.4) задовільно описує експериментальні адсорбційні кінетичні дані, як правило, на початкових стадіях процесу адсорбції і не може бути застосовано для опису адсорбційного процесу у всьому діапазоні часу. Крім цього, експериментальна величина  $\ln A_p$  не завжди дорівнює відрізку, який відсікає пряма в координатах  $\ln(A_p - A) = f(t)$ .

Якщо встановлено, що експериментальна кінетична крива адсорбції задовільно описується моделлю псевдопершого порядку, тоді визначають константи швидкості ( $k_1$ ) при різних початкових

концентраціях адсорбтиву ( $C_0$ ) і розраховують константи адсорбції ( $k_a$ ) та десорбції ( $k_d$ ) за рівнянням

$$k_1 = k_a \cdot C_0 + k_d \quad (1.18)$$

*Кінетична модель псевдодругого порядку*, запропонована Хо, описує адсорбційний процес у вигляді рівняння



де  $S$  – активний центр адсорбенту,  $M$  – адсорбтив;  $M(S)_2$  – адсорбат.

Кінетичне рівняння моделі псевдодругого порядку в диференційній формі має вигляд

$$\frac{dA}{dt} = k_2(A_p - A)^2. \quad (1.19)$$

З рівняння (1.19) маємо, що в моделі псевдодругого порядку швидкість адсорбції пропорційна квадрату різниці між рівноважною адсорбцією ( $A_p$ ) і адсорбцією ( $A$ ) в момент часу  $t$ . Адсорбційна модель псевдодругого порядку, на відміну від моделі псевдопершого порядку, в більшості випадків добре описує адсорбційний процес у всьому досліджуваному діапазоні часу і немає необхідності заздалегідь знати значення рівноважної адсорбції.

Кінетичні рівняння моделі псевдодругого порядку в двох інтегральних формах наведені в табл. 1.1 (рівняння (1.5) і (1.6)), в яких

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_2 A_p^2}, \quad (1.20)$$

де  $V_0$  – початкова швидкість адсорбції в моделі псевдодругого порядку (моль/(г·хв) або мг/(г·хв)).

Якщо адсорбційні кінетичні криві добре описуються моделлю псевдодругого порядку, тоді можна припустити, що хімічна адсорбція обмежує стадію, яка контролює швидкість адсорбції. Вважають, що реакція між адсорбатом і функціональною групою адсорбенту є реакцією другого порядку. Крім того, в моделі псевдодругого порядку приймають, що при адсорбції перебігають дві реакції: перша реакція швидко досягає рівноваги, а друга реакція є повільною та перебігає за більший час. Ці реакції можуть бути як послідовними, так і паралельними.

Константи швидкості відповідно псевдопершого і псевдодругого порядку  $k_1$  і  $k_2$  залежать від умов проведення адсорбційного процесу. Величини констант швидкості  $k_1$  і  $k_2$  зменшуються із збільшенням вихідної концентрації адсорбтиву, тобто при збільшенні концентрації адсорбтиву збільшується час для встановлення адсорбційної рівноваги.

Зменшення розміру частинок адсорбенту призводить до збільшення значень констант швидкості адсорбції  $k_1$  і  $k_2$ , що пояснюється збільшенням питомої поверхні адсорбенту при зменшенні розміру його частинок. Значення рН і температури також впливають на адсорбційну рівновагу, тобто і значення констант швидкості  $k_1$  і  $k_2$  залежатимуть від значень рН і температури, але передбачити загальні закономірності адсорбції при зміні значень рН або температури розчину дуже складно, тому що потрібно враховувати природу як адсорбенту, так і адсорбтиву.

Деякі дослідники вважають, що моделі псевдопершого та псевдодругого порядків не відносяться до моделей певного механізму, а запропоновані в цих моделях кінетичні рівняння об'єднують множину різноманітних моделей з різними механізмами. Така концепція особливо стосується моделі псевдодругого порядку, яка демонструє задовільне застосування для всього діапазону часу практично для всіх адсорбційних систем, де вилучення речовин досліджується з розчинів.

***Розрахунок енергії активації та термодинамічних параметрів активації за кінетичними даними.*** Енергію активації ( $E_a$ ) адсорбції визначають як мінімальну енергію, яку повинні подолати молекули адсорбтиву при адсорбції, та її розраховують за допомогою рівняння Арреніуса

$$\ln k = - \left( \frac{E_a}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \ln S \quad (1.21)$$

де  $k$  - константа швидкості псевдопершого або псевдодругого порядку (попередньо визначають, яка кінетична модель краще описує експериментальні дані адсорбції);  $S$  – частотний фактор;  $R$  і  $T$  – універсальна газова стала та абсолютна температура відповідно.

Величина  $E_a$  дозволяє розрізнити фізичну та хімічну адсорбцію. Фізична адсорбція оборотна, рівновага досягається швидко, і енергія активації складає 5–40 кДж/моль. Хімічна адсорбція є специфічною, вона вимагає більшої енергії активації, яка дорівнює 40–800 кДж/моль. Від'ємне значення  $E_a$  вказує на екзотермічний характер адсорбційного процесу.

Застосовуючи теорію активного комплексу, графічно розраховують для адсорбційного процесу зміну ентальпії активації ( $\Delta H^\ddagger$ ) та зміну ентропії активації ( $\Delta S^\ddagger$ ) за рівнянням

$$\ln \left( \frac{k}{T} \right) = \ln \left( \frac{k_b}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}, \quad (1.22)$$

де  $k$  - константа швидкості псевдопершого або псевдодругого порядку (попередньо визначають, яка модель краще описує експериментальні кінетичні криві);  $R$  і  $T$  – універсальна газова стала і абсолютна температура відповідно;  $k_b$  і  $h$  – константи Больцмана і Планка.

Зміну вільної енергії активації ( $\Delta G^\ddagger$ ) розраховують за рівнянням

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger. \quad (1.23)$$

Теорія активного комплексу також дозволяє розрахувати в інший спосіб енергію активації процесу адсорбції, якщо відоме значення зміни ентальпії активації за рівнянням

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT. \quad (1.24)$$

**Модель Еловіча** застосовують при вивченні кінетики адсорбції речовин в системах, якщо поверхня адсорбенту енергетично неоднорідна. Модель Еловича враховує внесок в кінетику процесів адсорбції та десорбції.

Кінетичне рівняння Еловича отримано, враховуючи адсорбційну ємність адсорбенту, і має в диференційній формі такий вигляд

$$\frac{dA}{dt} = \beta e^{-\alpha A}. \quad (1.25)$$

Кінетичне рівняння Еловича в інтегральній формі (рівняння (1.7)) наведено в табл.1.1.

Аналіз чисельних кінетичних досліджень адсорбції показав обернено пропорційну залежність між збільшенням концентрації адсорбтиву і значеннями константи десорбції  $\beta$  в моделі Еловича, яка визначається ступенем покриття поверхні адсорбенту та енергією активації хімічної адсорбції. Отже, кількість активних центрів адсорбенту, доступних для адсорбтиву, скорочується через велику кількість молекул адсорбтиву при збільшенні його початкової концентрації.

При підвищенні температури спостерігається збільшення константи  $\alpha$  і зменшення константи  $\beta$  в кінетичному рівнянні Еловича.

Припускають, що константа  $\alpha$  пов'язана зі швидкістю адсорбції, а константа  $\beta$  - з покриттям поверхні. Тобто підвищення температури розчину адсорбтиву призведе до збільшення швидкості хімічної адсорбції.

**Модель Аврамі** дозволяє описати адсорбційний процес за допомогою експоненціальної залежності

$$\frac{A}{A_p} = 1 - \exp(-(k_A \cdot t)^{n_A}), \quad (1.26)$$

лінійна форма цього кінетичного рівняння (рівняння (1.8)) наведена в табл. 1.1.

Якщо константа Аврамі  $n_A > 1$ , адсорбційний процес обмежується поверхневою реакцією, а дифузія адсорбтиву перебігає швидко. При значеннях констант Аврамі  $n_A$  в діапазоні 0,2–0,8 розподіл адсорбату на адсорбенті є однорідним і швидкість адсорбції не зростає. У разі, коли константа Аврамі  $n_A = 1$ , адсорбція відбувається миттєво.

**Дифузійні моделі** застосовують щодо з'ясування впливу зовнішньої (плівкової) та внутрішньої (гелевої) дифузії на адсорбційний процес.

Процес адсорбції описують чотирма послідовними стадіями:

- 1) дифузія адсорбтиву в розчині;
- 2) дифузія частинок адсорбтиву до адсорбенту через рідку плівку (зовнішня дифузія);
- 3) дифузія частинок адсорбтиву в рідині, що міститься в порах або уздовж стінок пор адсорбенту (внутрішня дифузія);
- 4) адсорбція частинок адсорбтиву на зовнішній поверхні адсорбенту і десорбція їх в об'єм розчину.

Будь-яка з наведених вище чотирьох стадій може впливати на швидкість адсорбційного процесу. Зазвичай швидкість адсорбції описується або другою, або третьою стадією, в залежності від того, яка з них є лімітуючою. Якщо значення швидкостей зовнішньої і внутрішньої дифузії співмірні, тоді роблять висновок, що адсорбційний процес перебігає **в змішанодифузійному режимі**, тобто контролюється одночасно дифузією в плівці, що оточує частинку адсорбенту, і дифузією в порах адсорбенту.

*Зовнішня дифузія* характерна для розведених розчинів, а також спостерігається при слабкому перемішуванні розчину з адсорбентом з малими розмірами частинок адсорбенту.

*Внутрішня дифузія* контролює швидкість адсорбції в системах, що містять концентровані розчини, і спостерігається при сильному перемішуванні розчину з адсорбентом з великими розмірами частинок адсорбенту.

Зовнішня дифузія лімітує адсорбційний процес на початкових стадіях, а внутрішня дифузія - на заключних стадіях.

Чисельні експериментальні адсорбційні дослідження показали, що збільшення швидкості адсорбції після відновлення контакту, в дослідах з перериванням адсорбції, а також відсутність впливу зміни швидкості обертання мішалки реактора й зростання швидкості при зменшенні розміру частинок адсорбенту свідчать про внутрішню дифузію.

**Модель зовнішньої дифузії** описує внесок зовнішньої дифузії в загальну швидкість адсорбційного процесу.

У разі лімітуючої стадії зовнішньої дифузії припускають сталість товщини дифузійного шару, яка досить мала в порівнянні з розмірами частинок адсорбенту. Коефіцієнт зовнішньої дифузії вважається постійним, а рівновага на межі поділу розчин-адсорбент встановлюється миттєво.

Кінетичне рівняння моделі зовнішньої дифузії (рівняння (1.9)) наведено в табл. 1.1. Якщо для адсорбційного процесу лінійна залежність  $\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = f(t)$  проходить через початок координат і має високе значення коефіцієнта лінійної кореляції, тоді лімітуючою стадією адсорбції є зовнішня адсорбція і можна розрахувати коефіцієнт зовнішньої дифузії

$$D_{\text{зовн}} = \frac{k_{\text{зовн}} \cdot r \cdot \delta \cdot K_p}{3}, \quad (1.27)$$

де  $r$  – радіус частинок адсорбенту (см);  $\delta$  – товщина плівки розчину навколо частинки адсорбенту (як правило приймають, що  $\delta = 5 \cdot 10^{-3}$  см);

$K_p$  – коефіцієнт розподілу  $\left(K_p = \frac{A}{C_p}\right)$ .

У разі, якщо лінійні залежності  $\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = f(t)$  не виходять з початку координат, а стають прямолінійними лише через деякий час після початку експерименту, тоді адсорбційний процес перебігає в змішанодифузійному режимі.

**Модель внутрішньої дифузії Бойда** запропонована для визначення внеску внутрішньої дифузії в загальну швидкість адсорбційного процесу. Рух адсорбтиву через поверхневий шар, що оточує частинку адсорбенту, визначає загальну кінетику процесу адсорбції та описується рівнянням

$$\frac{A}{A_p} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r_o^2}\right), \quad (1.28)$$

де  $D$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії;  $r_o$  – середній радіус частинок адсорбенту;  $n$  – ряд цілих чисел (1, 2, 3, 4, ...).

При умові, коли ступінь наближення адсорбційного процесу до рівноваги  $\frac{A}{A_p} > 0,7$ , рівняння (1.28) спрощується і приймає вигляд (1.10).

Значення величин  $F = \frac{A}{A_p}$ , як функції  $F = f(B \cdot \tau)$  зведені в спеціальних таблицях. Тангенс кута нахилу лінійної залежності  $F = f(B \cdot \tau)$  до осі абсцис дорівнює  $B$  (безрозмірна константа), а коефіцієнт внутрішньої дифузії розраховують за рівнянням

$$D = \frac{B \cdot r^2}{\pi^2}, \quad (1.29)$$

де  $D$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії в моделі Бойда ( $\text{м}^2/\text{с}$ );  $r$  – середній радіус частинок адсорбенту ( $\text{м}$ ).

Якщо залежність  $B \cdot t = f(t)$ :

1) лінійна і виходить з початку координат, тоді внутрішня дифузія адсорбтиву в порах адсорбента контролює швидкість адсорбції;

2) лінійна, але не виходить з початку координат, тоді лімітуючою стадією адсорбційного процесу є або плівкова дифузія, або хімічна реакція.

3) нелінійна, рівняння застосовувати не можна, впливає зовнішня дифузія.

**Модель внутрішньої дифузії Веберра-Морріса** доцільно застосовувати, коли адсорбент має пори, тобто крім поверхневої адсорбції також очікується дифузія в порах. Важливим є визначення лімітуючою стадії при адсорбції.

Можливі три види залежностей  $A=f(t^{1/2})$ :

- 1) лінійна залежність на одній ділянці, яка проходить через початок координат, тобто адсорбція лімітується внутрішньою дифузією, а константа  $I=0$ ;
- 2) мультилінійна залежність, яка може мати три ділянки, тобто це означає, що спостерігаються різні механізми з різними константами швидкості, які керують процесом адсорбції, тобто внутрішня дифузія в порах не є єдиною стадією, що лімітує швидкість процесу: перша ділянка характеризує зовнішню дифузію, тобто адсорбцію на зовнішній поверхні адсорбенту або миттєву адсорбцію; друга ділянка описує поступову внутрішню дифузію, яка залежить від температури, концентрації адсорбтиву і розміру частинок адсорбенту; третя ділянка характеризує повільну міграцію адсорбтиву з макро- і мезопор до мікропор;
- 3) лінійна залежність на одній або двох ділянках, яка не виходить з початку координат, перетинаючи ось ординат. Такий перетин характеризує товщину поверхневої плівки і кількісно визначається константою  $I$ . В більшості випадків константа  $I$  має позитивне значення, вказуючи, що має місце швидка адсорбція за малий час перебігу. Припускають, що від'ємне значення константи  $I$ , а також її значення близьке до нуля, вказують, що товщина плівки мала та її вплив на процес дифузії незначний.

**Модель внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера** описує внутрішню дифузію за допомогою кінетичного рівняння

$$\frac{A}{A_p} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \cdot k_{Д-В} \cdot t), \quad (1.30)$$

а спрощена лінійна форма цього кінетичного рівняння наведена в табл. 1.1 (рівняння 1.12).

Якщо лінійна залежність  $\ln\left(1 - \left(\frac{A}{A_p}\right)^2\right) = f(t)$  виходить з початку координат, тоді адсорбція лімітується внутрішньою дифузією.

**Модель внутрішньої дифузії Бенгхема** застосовують для опису дифузії адсорбтиву в порах адсорбенту. Якщо в моделі Бенгхема графічна залежність  $\ln\left(\ln\left(\frac{C_o}{C_o-A\cdot m}\right)\right) = f(\ln t)$  лінійна, тоді дифузія в порах є єдиним кроком контролю швидкості адсорбції. Нелінійність графічної залежності  $\ln\left(\ln\left(\frac{C_o}{C_o-A\cdot m}\right)\right) = f(\ln t)$ , а також великі значення вільного коефіцієнта вказують на те, що і дифузія плівки, і дифузія в порах обмежують швидкість адсорбції.

Можливість застосування адсорбційних кінетичних моделей для експериментальних кінетичних кривих адсорбції визначається при побудові відповідних лінійних залежностей, які наведені в табл.1.1. В якості критерію, що дозволяє застосувати адсорбційне кінетичне рівняння для опису експериментальних адсорбційних кінетичних кривих, використовують статистичний аналіз з визначенням величини достовірності апроксимації  $R^2$  і помилки між експериментальними і теоретичними значеннями адсорбції, які розраховано за допомогою відповідної адсорбційної кінетичної моделі.

Адсорбційна кінетична модель добре описує експериментальні дані у порівнянні з іншими моделями, якщо величина достовірності апроксимації  $R^2 = 0,8-1$ , а помилка між експериментальними і теоретичними значеннями адсорбції приймає найменші значення.

Найбільш поширені рівняння для розрахунку помилок між експериментальними і теоретичними значеннями адсорбції наведені в Додатку А.

Слід зазначити, що в деяких випадках не можна розрізнити внесок дифузії та хімічної стадії в адсорбційний процес, тобто для адсорбції можливий сумарний ефект як дифузії, так і хімічної стадії.



## **1.2. Питання та завдання для самоконтролю**

**1.2.1.** Які величини можна розрахувати за допомогою експериментальної кінетичної кривої?

**1.2.2.** Як визначити можливість застосування адсорбційних кінетичних моделей?

**1.2.3.** Чим відрізняються моделі формальної кінетики хімічних реакцій від адсорбційних кінетичних моделей псевдопершого і псевдодругого порядку?

**1.2.4.** Що характеризують константи швидкості в кінетичних моделях адсорбції?

**1.2.5.** Як розрахувати константи швидкості адсорбції в моделях формальної кінетики хімічних реакцій?

**1.2.6.** Які одиниці вимірювання констант швидкості адсорбції в моделях формальної кінетики хімічних реакцій?

**1.2.7.** Що означає термін «псевдопорядок» у формальній кінетиці хімічних реакцій і в адсорбційних кінетичних моделях псевдопершого і псевдодругого порядку?

**1.2.8.** Охарактеризуйте кінетичні моделі псевдопершого і псевдодругого порядку.

**1.2.9.** Як розрахувати константи швидкості адсорбції в кінетичних моделях псевдопершого і псевдодругого порядку?

**1.2.10.** Які одиниці вимірювання констант швидкості адсорбції в кінетичних моделях псевдопершого і псевдодругого порядку?

**1.2.11.** Які є способи розрахунку енергії активації адсорбції?

**1.2.12.** Як розрахувати термодинамічні параметри активації адсорбції? Яку інформацію можна отримати, якщо є значення термодинамічних параметрів активації адсорбції?

**1.2.13.** Охарактеризуйте адсорбційну кінетичну модель Еловича.

**1.2.14.** Як розрахувати константи в кінетичному рівнянні адсорбційної моделі Еловича?

**1.2.15.** Які одиниці вимірювання констант в кінетичному рівнянні адсорбційної моделі Еловича?

**1.2.16.** Охарактеризуйте адсорбційну кінетичну модель Аврамі.

**1.2.17.** Як розрахувати константи в адсорбційній кінетичній моделі Аврамі?

**1.2.18.** Які одиниці вимірювання констант в адсорбційній кінетичній моделі Аврамі?

**1.2.19.** Охарактеризуйте адсорбційну кінетичну модель зовнішньої дифузії.

**1.2.20.** Як розрахувати константу швидкості адсорбції в кінетичній моделі зовнішньої дифузії?

**1.2.21.** Які одиниці вимірювання константи швидкості адсорбції в кінетичній моделі зовнішньої дифузії?

**1.2.22.** Охарактеризуйте адсорбційну кінетичну модель внутрішньої дифузії Бойда.

**1.2.23.** Як розрахувати коефіцієнт внутрішньої дифузії в адсорбційній кінетичній моделі Бойда?

**1.2.24.** Охарактеризуйте адсорбційну кінетичну модель внутрішньої дифузії Веберра-Морриса.

**1.2.25.** Як розрахувати константу внутрішньої дифузії в адсорбційній кінетичній моделі Веберра-Морриса?

**1.2.26.** Які одиниці вимірювання константи внутрішньої дифузії в адсорбційній кінетичній моделі Веберра-Морриса?

**1.2.27.** Охарактеризуйте адсорбційну кінетичну модель внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера.

**1.2.28.** Як розрахувати константу внутрішньої дифузії в адсорбційній кінетичній моделі Думвальда-Вагнера?

**1.2.29.** Які одиниці вимірювання константи внутрішньої дифузії в адсорбційній кінетичній моделі Думвальда-Вагнера?

**1.2.30.** Охарактеризуйте адсорбційну кінетичну модель внутрішньої дифузії Бенгхема.

**1.2.31.** Як розрахувати константи в кінетичному рівнянні адсорбційної моделі внутрішньої дифузії Бенгхема?

**1.2.32.** Які одиниці вимірювання констант в адсорбційній кінетичній моделі внутрішньої дифузії Бенгхема?

**1.2.33.** Кінетичні криві адсорбції барвника малахитового зеленого на адсорбентах RS і MRS проаналізовані за допомогою кінетичної моделі Веберра-Морриса і отримані відповідно такі кінетичні рівняння:

$$A = 2,7349t^{\frac{1}{2}} + 43,353(R^2 = 0,9738) \text{ для RS,}$$

$$A = 3,8651t^{\frac{1}{2}} + 69,361(R^2 = 0,9718) \text{ для MRS.}$$

Розрахуйте константи Веббера-Морриса в цих кінетичних рівняннях і проаналізуйте отримані результати. Прийміть до уваги, що час вимірювали в хв, а адсорбцію в мг/г.

**1.2.34.** Кінетичні криві адсорбції барвника малахітового зеленого на адсорбентах RS і MRS проаналізовані за допомогою кінетичної моделі псевдопершого порядку і отримані відповідно такі кінетичні рівняння:

$$\lg(A_p - A) = -0,0039t + 1,5276(R^2 = 0,9722) \text{ для RS,}$$

$$\lg(A_p - A) = -0,0047t + 1,642(R^2 = 0,9821) \text{ для MRS.}$$

Розрахуйте константи в кінетичних рівняннях псевдопершого порядку та проаналізуйте отримані результати. Прийміть до уваги, що час вимірювали в хв, а адсорбцію в мг/г.

**1.2.35.** Кінетичні криві адсорбції барвників метиленового блакитного та кристалічного фіолетового на адсорбентах WS та EWS проаналізовані за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку і отримані такі кінетичні рівняння:

$$\frac{t}{A} = 0,0076t + 0,1079(R^2 = 0,9949) \text{ для WS,}$$

$$\frac{t}{A} = 0,0098t + 0,0999(R^2 = 0,9937) \text{ для EWS.}$$

Розрахуйте константи швидкості адсорбції в кінетичних рівняннях псевдодругого порядку та проаналізуйте отримані результати. Прийміть до уваги, що час вимірювали в хв, а адсорбцію в мг/г.

**1.2.36.** Кінетичні криві адсорбції барвника метиленового блакитного з розчинів з різними концентраціями барвника на адсорбенті АС(ВР) проаналізовані за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку і отримані такі кінетичні рівняння:

$$\frac{1}{A} = 0,0760\frac{1}{t} + 0,0884(R^2 = 0,9533) \text{ для } C(\text{МБ})=10 \text{ мг/л,}$$

$$\frac{1}{A} = 0,1633\frac{1}{t} + 0,0618(R^2 = 0,9650) \text{ для } C(\text{МБ})=15 \text{ мг/л.}$$

Розрахуйте константи швидкості адсорбції в кінетичних рівняннях псевдодругого порядку для досліджених систем та проаналізуйте отримані результати. Прийміть до уваги, що час вимірювали в хв, а адсорбцію в мг/г.

**1.2.37.** Розрахуйте початкову швидкість адсорбції метиленового блакитного на корі екваліпту, застосовуючи дані наведені в таблиці.

C(МБ), мг/л	A <sub>p</sub> , мг/г	k <sub>2</sub> · 10 <sup>3</sup> , $\frac{^2}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	R <sup>2</sup>
20	42,99	6,0	0,9992
40	61,10	2,9	0,9980
60	67,91	0,8	0,9931

**1.2.38.** Розрахуйте початкову швидкість адсорбції метиленового блакитного на адсорбенті ЕВ, застосовуючи дані наведені в таблиці.

T, К	A <sub>p</sub> , мг/г	k <sub>2</sub> · 10 <sup>3</sup> , $\frac{^2}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	R <sup>2</sup>
303	42,99	6,0	0,9992
318	44,46	4,6	0,9980
333	45,39	4,5	0,9931

**1.2.39.** Побудуйте теоретичні кінетичні криві адсорбції для речовин, вказаних в таблиці, в інтервалі від 0 до 120 хв за допомогою кінетичного рівняння Еловіча.

Константи	АУ	Стрептоцид	Норсульфазол	Кофеїн
$\alpha$ , $\frac{\text{мг}}{\text{г} \cdot \text{хв}}$	КАУ	6,7	3,8	3,4
	F 400	7,9	5,5	8,9
	АА	9,7	5,5	10,5
$\beta$ , $\frac{^2}{\text{мг}}$	КАУ	0,037	0,034	0,051
	F 400	0,039	0,033	0,056
	АА	0,075	0,053	0,055
R <sup>2</sup>	КАУ	0,941	0,982	0,962
	F 400	0,918	0,984	0,910
	АА	0,902	0,988	0,944



### 1.3. Тести

*Виберіть одну або декілька вірних відповідей*

**1.3.1.** Виберіть критерії, які дозволяють застосувати адсорбційне кінетичне рівняння для опису експериментальних адсорбційних кінетичних кривих.

<b>A.</b> $R^2, k$	<b>B.</b> $R^2, \chi$
<b>B.</b> $R^2, A_p$	<b>Г.</b> $R^2, k, A_p, \chi^2$

**1.3.2.** Вкажіть диференціальне кінетичне рівняння для кінетичної адсорбційної моделі першого порядку.

<b>A.</b> $\frac{dC}{dt} = k_1(C - C_o)$	<b>B.</b> $\frac{dA}{dt} = \beta e^{-\alpha A}$
<b>B.</b> $\frac{dA}{dt} = k_1(A_p - A)$	<b>Г.</b> $\frac{dC}{dt} = k_2(C - C_o)^2$

**1.3.3.** Вкажіть диференціальне кінетичне рівняння для кінетичної адсорбційної моделі псевдодругого порядку.

<b>A.</b> $\frac{dA}{dt} = k_1(A_p - A)$	<b>B.</b> $\frac{dC}{dt} = k_2(C - C_o)^2$
<b>B.</b> $\frac{dA}{dt} = k_2(A_p - A)^2$	<b>Г.</b> $\frac{dA}{dt} = \beta e^{-\alpha A}$

**1.3.4.** Вкажіть, яка графічна залежність описує зовнішню дифузію адсорбції, при умові, що пряма виходить з початку координат.

<b>A.</b> $A = f\left(t^{\frac{1}{2}}\right)$	<b>B.</b> $\ln\left(1 - \left(\frac{A}{A_p}\right)^2\right) = f(t)$
<b>B.</b> $\ln\left(\ln\left(\frac{A_p}{A_p - A}\right)\right) = f(\ln t)$	<b>Г.</b> $\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = f(t)$

**1.3.5.** Вкажіть, яка графічна залежність описує внутрішню дифузію адсорбції, при умові, що пряма виходить з початку координат.

<b>A.</b> $A = f\left(t^{\frac{1}{2}}\right)$	<b>B.</b> $\frac{t}{A} = f(t)$
---	--------------------------------

<b>Б.</b> $\ln\left(\ln\left(\frac{A_p}{A_p-A}\right)\right) = f(\ln t)$	<b>Г.</b> $\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = f(t)$
--	--

**1.3.6.** Вкажіть, для якої кінетичної моделі справедливе таке твердження: «Кінетичне рівняння задовільно описує експериментальні адсорбційні кінетичні дані тільки на початкових стадіях процесу адсорбції і, як правило, не може бути застосовано для опису адсорбційного процесу у всьому діапазоні часу».

<b>А.</b> Першого порядку	<b>В.</b> Псевдопершого порядку
<b>Б.</b> Другого порядку	<b>Г.</b> Псевдодругого порядку

**1.3.7.** Оберіть вірне твердження: «Величини констант швидкості  $k_1$  і  $k_2$  в кінетичних адсорбційних моделях псевдопершого та псевдодругого порядків зменшуються із ...».

<b>А.</b> збільшенням вихідної концентрації адсорбтиву та зменшенням розміру частинок адсорбенту	<b>В.</b> збільшенням вихідної концентрації адсорбтиву і розміру частинок адсорбенту
<b>Б.</b> зменшенням вихідної концентрації адсорбтиву та збільшення розміру частинок адсорбенту	<b>Г.</b> зменшенням вихідної концентрації адсорбтиву і розміру частинок адсорбенту

**1.3.8.** Вкажіть, кінетичне рівняння якої кінетичної моделі адсорбції враховує внесок в кінетику процесів адсорбції та десорбції.

<b>А.</b> Вебєрра-Морриса	<b>В.</b> Аврамі
<b>Б.</b> Думвальда-Вагнера	<b>Г.</b> Еловича

**1.3.9.** Вкажіть, як називають мінімальну енергію, яку мають подолати молекули адсорбтиву при адсорбції.

<b>А.</b> Вільна енергія адсорбції	<b>В.</b> Середня енергія адсорбції
<b>Б.</b> Енергія активації	<b>Г.</b> Енергія адсорбції

**1.3.10.** Оберіть вірне твердження: «В адсорбційній кінетичній моделі Еловича при підвищенні температури розчину адсорбтиву спостерігається...».

<b>А.</b> збільшення константи $\alpha$ і зменшення константи $\beta$	<b>В.</b> зменшення констант $\alpha$ і $\beta$
---	---

<b>Б.</b> зменшення константи $\alpha$ і збільшення константи $\beta$	<b>Г.</b> збільшення констант $\alpha$ і $\beta$
---	--

**1.3.11.** Оберіть вірне твердження: «Якщо константи Аврамі  $n_A > 1, \dots$ ».

<b>А.</b> адсорбційний процес обмежений поверхневою реакцією та дифузія адсорбтиву відбувається повільно	<b>В.</b> адсорбційний процес перебігає миттєво
<b>Б.</b> адсорбційний процес обмежений поверхневою реакцією та дифузія адсорбтиву відбувається швидко	<b>Г.</b> розподіл адсорбату на адсорбенті є однорідним і швидкість адсорбції не зростає

**1.3.12.** Оберіть вірне твердження: «Зовнішня дифузія адсорбції характерна для розведених розчинів, а також спостерігається...».

<b>А.</b> при сильному перемішуванні і малих розмірах частинок адсорбенту	<b>В.</b> при слабкому перемішуванні і малих розмірах частинок адсорбенту
<b>Б.</b> при слабкому перемішуванні і великих розмірах частинок адсорбенту	<b>Г.</b> при сильному перемішуванні і великих розмірах частинок адсорбенту

**1.3.13.** Оберіть вірне твердження: «Внутрішня дифузія контролює швидкість адсорбції в системах, що містять концентровані розчини, і спостерігається при ...».

<b>А.</b> сильному перемішуванні і малих розмірах частинок адсорбенту	<b>В.</b> слабкому перемішуванні і великих розмірах частинок адсорбенту
<b>Б.</b> сильному перемішуванні і великих розмірах частинок адсорбенту	<b>Г.</b> слабкому перемішуванні і малих розмірах частинок адсорбенту

**1.3.14.** Оберіть вірне твердження: «Збільшення швидкості адсорбції після відновлення контакту в дослідах з перериванням,

відсутність впливу зміни швидкості обертання мішалки реактора, зростання швидкості при зменшенні розміру частинок адсорбенту свідчать про...».

<b>А.</b> внутрішню дифузію	<b>В.</b> плівкову дифузію
<b>Б.</b> зовнішню дифузію	<b>Г.</b> змішану дифузію

**1.3.15.** Вкажіть, при якій умові адсорбції виконується кінетичне рівняння Бойда  $\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot t$ .

<b>А.</b> $\frac{A}{A_p} = 0,7$	<b>В.</b> $\frac{A}{A_p} < 0,7$
<b>Б.</b> $\frac{A}{A_p} < 0,9$	<b>Г.</b> $\frac{A}{A_p} > 0,7$

**1.3.16.** Оберіть вірне твердження: «Якщо в кінетичній моделі Бойда графічна залежність  $B \cdot t = f(t)$  є лінійною і проходить через початок координат, тоді швидкість адсорбції контролює...».

<b>А.</b> плівкова дифузія	<b>В.</b> зовнішня дифузія
<b>Б.</b> гелева дифузія	<b>Г.</b> змішана дифузія

**1.3.17.** Оберіть вірне твердження: «У випадку, коли в кінетичній моделі Бойда графічна залежність  $B \cdot t = f(t)$  нелінійна або є лінійною, але не проходить через початок координат, тоді лімітуючою стадією адсорбційного процесу є ...».

<b>А.</b> тільки плівкова дифузія	<b>В.</b> або плівкова дифузія, або хімічна реакція
<b>Б.</b> тільки хімічна реакція	<b>Г.</b> тільки гелева дифузія

**1.3.18.** Оберіть вірне твердження: «Якщо в кінетичній моделі Веббера-Морриса лінійна залежність  $A = f(t^{1/2})$  проходить через початок координат, а константа  $I=0$  тоді адсорбція лімітується ...».

<b>А.</b> хімічною реакцією	<b>В.</b> внутрішньою дифузією
<b>Б.</b> зовнішньою і внутрішньою дифузією	<b>Г.</b> зовнішньою дифузією

**1.3.19.** Оберіть вірне твердження: «Якщо в кінетичній моделі Думвальда-Вагнера лінійна залежність  $\ln\left(1 - \left(\frac{A}{A_p}\right)^2\right) = f(t)$  проходить через початок координат, тоді адсорбція лімітується ...».

<b>А.</b> гелевою дифузією	<b>В.</b> змішаною дифузією
<b>Б.</b> плівковою дифузією	<b>Г.</b> хімічною реакцією

**1.3.20.** Вкажіть розмірність константи швидкості адсорбції в кінетичній моделі першого порядку.

<b>А.</b> л/(моль·хв)	<b>В.</b> хв <sup>-1</sup>
<b>Б.</b> л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·хв)	<b>Г.</b> моль/(г·хв <sup>1/2</sup> )

**1.3.21.** Вкажіть розмірність константи швидкості адсорбції в кінетичній моделі другого порядку.

<b>А.</b> л/(мг·хв)	<b>В.</b> хв <sup>-1</sup>
<b>Б.</b> л <sup>2</sup> /(мг <sup>2</sup> ·хв)	<b>Г.</b> мг/(г·хв <sup>1/2</sup> )

**1.3.22.** Вкажіть розмірність константи швидкості адсорбції в кінетичній моделі третього порядку.

<b>А.</b> л/(моль·хв)	<b>В.</b> хв <sup>-1</sup>
<b>Б.</b> л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·хв)	<b>Г.</b> моль/(г·хв <sup>1/2</sup> )

**1.3.23.** Вкажіть розмірність константи швидкості адсорбції в кінетичній моделі псевдопершого порядку.

<b>А.</b> г/(моль·хв)	<b>В.</b> моль/(г·хв)
<b>Б.</b> хв <sup>-1</sup>	<b>Г.</b> моль/(г·хв <sup>1/2</sup> )

**1.3.24.** Вкажіть розмірність константи швидкості адсорбції в кінетичній моделі псевдодругого порядку.

<b>А.</b> г/(мг·хв)	<b>В.</b> мг/(г·хв)
<b>Б.</b> хв <sup>-1</sup>	<b>Г.</b> мг/(г·хв <sup>1/2</sup> )

**1.3.25.** Вкажіть розмірність константи швидкості адсорбції в кінетичній моделі зовнішньої дифузії.

<b>А.</b> мг/(г·хв)	<b>В.</b> мг/(г·хв <sup>1/2</sup> )
---------------------	-------------------------------------

<b>Б.</b> $\Gamma/(\text{мг}\cdot\text{хв})$	<b>Г.</b> $\text{хв}^{-1}$
--	----------------------------

**1.3.26.** Вкажіть розмірність константи швидкості адсорбції в кінетичній моделі Аврамі.

<b>А.</b> $\text{мг}/(\Gamma\cdot\text{хв}^{1/2})$	<b>В.</b> $\text{мг}/(\Gamma\cdot\text{хв})$
<b>Б.</b> $\text{хв}^{-1}$	<b>Г.</b> $\Gamma/(\text{мг}\cdot\text{хв})$

**1.3.27.** Вкажіть розмірність константи  $I$ , яка враховує товщу поверхневої плівки в кінетичній моделі Вебера-Морріса.

<b>А.</b> моль/ $\Gamma$	<b>В.</b> моль/ $(\Gamma\cdot\text{хв}^{1/2})$
<b>Б.</b> м	<b>Г.</b> моль/ $(\Gamma\cdot\text{хв})$

**1.3.28.** Вкажіть вірну відповідь: «Мінімальну енергію, яку повинні подолати молекули адсорбтиву при адсорбції, називають ...».

<b>А.</b> ефективною енергією	<b>В.</b> вільною енергією
<b>Б.</b> енергією активації	<b>Г.</b> зміною вільної енергії

**1.3.29.** Оберіть замість крапок вірну відповідь: «Адсорбційна модель .... порядку, на відміну від моделі ..... порядку, в більшості випадків добре описує адсорбційний процес у всьому досліджуваному діапазоні часу і немає необхідності знати заздалегідь значення рівноважної адсорбції».

<b>А.</b> псевдодругого/псевдопершого	<b>В.</b> другого/першого
<b>Б.</b> псевдопершого/ псевдодругого	<b>Г.</b> першого/ другого



## 1.4. Розрахункові завдання

**1.4.1.** Досліджена кінетика адсорбції барвника активного блакитного з вихідною концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л при  $pH=3$  на сепіоліті при різних температурах і отримані результати наведені в таблиці.

t, хв	$A \cdot 10^6$ , моль/г		
	20 °С	30 °С	40 °С
5	2,00	2,40	2,80
12,5	2,92	3,20	3,50
15	3,00	3,30	3,64
20	3,15	3,40	3,76
30	3,30	3,52	3,88
60	3,45	3,67	4,00
90	3,45	3,67	4,00
120	3,45	3,67	4,00

Проаналізуйте кінетичні дані за допомогою кінетичних моделей і визначте, яка з двох кінетичних моделей краще описує експериментальні дані:

- псевдопершого або псевдодругого порядку;
- зовнішньої дифузії або внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера;
- внутрішньої дифузії Бойда або внутрішньої дифузії Вебера-Моррिसа;
- Еловича або Аврамі?

**1.4.2.** Досліджена кінетика адсорбції йонів  $PO_4^{3-}$  з вихідною концентрацією 10 мг/л при  $pH=7$  на залізному шлаці при різних температурах, результати наведені в таблиці.

t, хв	$A$ , мг/г		
	293 К	303 К	318 К
10	0,60	0,75	0,90
25	0,85	1,00	1,25

60	1,05	1,19	1,46
80	1,13	1,24	1,53
125	1,19	1,32	1,58
200	1,25	1,38	1,63
250	1,25	1,38	1,63
350	1,25	1,38	1,63

Проаналізуйте кінетичні дані за допомогою кінетичних моделей і визначте, яка з двох кінетичних моделей краще описує експериментальні дані:

- а) псевдопершого або псевдодругого порядку;
- б) зовнішньої дифузії або внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера;
- в) внутрішньої дифузії Бойда або внутрішньої дифузії Вебера-Моррिसа;
- г) Еловича або Аврамі?

**1.4.3.** Досліджена кінетика адсорбції барвника конго червоного з вихідною концентрацією 62 мг/л при рН=7 на активованому вугіллі СТАВ-ЕС при різних температурах, результати наведені в таблиці. Витрата адсорбенту 1 г/л.

t, хв	C, мг/л		
	303 К	313 К	323 К
12	32,38	25,7	19,46
25	26,66	20,46	15,22
30	24,80	19,22	13,74
50	21,94	15,50	11,26
100	17,98	12,40	9,20
150	15,50	11,16	8,30
200	13,64	9,92	7,06
250	13,64	9,92	7,06
300	13,64	9,92	7,06

Проаналізуйте кінетичні дані за допомогою кінетичних моделей і визначте, яка з двох кінетичних моделей краще описує експериментальні дані:

- а) першого або другого порядку;

- б) псевдопершого або псевдодругого порядку;
- в) зовнішньої дифузії Веббера-Морриса або внутрішньої дифузії Бенгхема;
- г) Еловича або Аврамі;
- д) зовнішньої дифузії або внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера?

**1.4.4.** Досліджена кінетика адсорбції основного червоного з вихідною концентрацією 90 мг/л при рН=7 на адсорбенті, який приготовлено із суміші тирси и глини, результати наведені в таблиці.

t, хв	A, мг/г		
	18 °С	30 °С	45 °С
2	7,1	5,2	3,5
3	8,5	6,3	4,7
10	10,5	8,1	6,8
15	11,0	8,5	7,2
20	11,5	8,8	7,7
25	12,0	9,0	8,0
30	12,0	9,0	8,0
35	12,0	9,0	8,0

Проаналізуйте кінетичні дані за допомогою кінетичних моделей і визначте, яка з двох кінетичних моделей краще описує експериментальні дані:

- а) псевдопершого або псевдодругого порядку;
- б) зовнішньої дифузії або внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера;
- в) внутрішньої дифузії Бойда або внутрішньої дифузії Вебера-Морриса;
- г) Еловича або Аврамі?

**1.4.5.** Досліджена кінетика адсорбції метиленового блакитного з вихідною концентрацією 200 мг/л на адсорбенті, який приготовлено з пшеничного лушпиння, результати наведені в таблиці.

t, хв	A, мг/г		
	303 К	313 К	323 К
0	0	0	0
10	6,0	12,0	20,0
20	10,0	15,5	24,5
30	11,5	18,0	26,0
40	12,0	18,5	27,5
60	12,5	19,2	28,0
80	13,5	21,0	29,5
90	14,0	22,0	30,0
120	14,0	22,0	30,0
150	14,0	22,0	30,0

Проаналізуйте кінетичні дані за допомогою кінетичних моделей і визначте, яка з двох кінетичних моделей краще описує експериментальні дані:

- а) псевдопершого або псевдодругого порядку;
- б) зовнішньої дифузії або внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера;
- в) внутрішньої дифузії Бойда або внутрішньої дифузії Вебера-Морриса;
- г) Еловича або Аврамі?

**1.4.6.** Досліджена кінетика адсорбції метиленового блакитного на ФИБАН К-1 з вихідною концентрацією барвника 50 мг/л при рН=7 при різних температурах, результати наведені в таблиці.

t, хв	A · 10 <sup>5</sup> , моль/г		
	298 К	318 К	338 К
0	0	0	0
5	2,5	3	3,9
10	3,5	4,1	4,7
20	4,6	5,2	5,8
30	5,2	5,9	6,3
40	5,6	6,2	6,6
60	5,8	6,3	6,8
80	5,8	6,3	6,8

100	5,8	6,3	6,8
-----	-----	-----	-----

Проаналізуйте кінетичні дані за допомогою кінетичних моделей і визначте, яка з двох кінетичних моделей краще описує експериментальні дані:

- а) псевдопершого або псевдодругого порядку;
- б) зовнішньої дифузії або внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера;
- в) внутрішньої дифузії Бойда або внутрішньої дифузії Вебера-Морриса;
- г) Еловича або Аврамі?

**1.4.7.** Досліджена кінетика адсорбції кристалічного фіолетового на ФИБАН К-1 з вихідною концентрацією барвника 50 мг/л при рН=7 при різних температурах, результати наведені в таблиці.

t, хв	A · 10 <sup>5</sup> , моль/г		
	298 К	318 К	338 К
5	1	1,5	2,5
10	2	3	3,5
20	3,5	4,5	5
30	4,4	5,2	5,9
40	4,9	5,5	6,1
60	5,4	6	6,4
80	5,4	6	6,4
100	5,4	6	6,4
120	5,4	6	6,4

Проаналізуйте кінетичні дані за допомогою кінетичних моделей і визначте, яка з двох кінетичних моделей краще описує експериментальні дані:

- а) псевдопершого або псевдодругого порядку;
- б) зовнішньої дифузії або внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера;
- в) внутрішньої дифузії Бойда або внутрішньої дифузії Вебера-Морриса;
- г) Еловича або Аврамі?

**1.4.8.** Досліджена кінетика адсорбції метиленового блакитного з вихідною концентрацією 200 мг/л на адсорбенті, який приготовлено з пшеничного лушпиння, за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	303	313	323
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\text{г}}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	4,0	5,5	6,0

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.9.** Досліджена кінетика адсорбції барвника метиленового блакитного із розчину з концентрацією 30 мг/л на адсорбенті PSCFS при різних температурах за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	298	308	318
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\text{г}}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	1,92	4,27	5,53

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.10.** Досліджена кінетика адсорбції барвника кислотного жовтого із розчину з концентрацією 5 мг/л при рН=3 на адсорбенті з тирси за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	298	308	318
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\text{г}}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	0,9	1,2	2,7

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.11.** Досліджена кінетика адсорбції барвника активного червоного на активованому вугіллі PPSS за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	308	323	338
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\Gamma}{\text{МГ} \cdot \text{ХВ}}$	6,17	2,70	1,15

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.12.** Досліджена кінетика адсорбції барвника метиленового блакитного на волокнистому катіоніті ФИБАН К-1 за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	298	318	338
$k_2 \cdot 10^{-3}, \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ХВ}}$	2,33	2,82	3,28

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.13.** Досліджена кінетика адсорбції барвника кристалічного фіолетового на волокнистому катіоніті ФИБАН К-1 за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	298	318	338
$k_2 \cdot 10^{-3}, \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ХВ}}$	1,94	2,63	3,39

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.14.** Досліджена кінетика адсорбції барвника кислотного червоного на стеблах кукурудзи за допомогою кінетичної моделі

псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	303	313	328
$k_2 \cdot 10^{-3}, \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ХВ}}$	2,04	2,53	3,32

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.15.** Досліджена кінетика адсорбції барвника кислотного червоного на адсорбенті CS-PAN за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	303	313	328
$k_2 \cdot 10^{-3}, \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ХВ}}$	2,54	2,63	3,52

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.16.** Досліджена кінетика адсорбції барвника кислотного оранжевого на адсорбенті CS за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	303	313	328
$k_2 \cdot 10^{-3}, \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ХВ}}$	2,34	3,33	4,02

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.17.** Досліджена кінетика адсорбції барвника кислотного червоного на адсорбенті CS-PAN за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	303	313	328
$k_2 \cdot 10^{-3}, \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ХВ}}$	2,92	3,03	3,72

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.18.** Досліджена кінетика адсорбції барвника кислотного червоного на адсорбенті CS-CP за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	303	318	328
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\Gamma}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	10,8	7,5	7,2

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.19.** Досліджена кінетика адсорбції барвника кислотного оранжевого на адсорбенті CS-CP за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	303	318	328
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\Gamma}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	8,9	6,8	5,6

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.20.** Досліджена кінетика адсорбції антоціанів ягід аронії на волокнистому катіоніті ФИБАН К-1 за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	293	303	313
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\Gamma}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	3,93	5,48	9,02

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.21.** Досліджена кінетика адсорбції антоціанів ягід аронії на волокнистому катіоніті ФИБАН К-1 за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	293	303	313
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\Gamma}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	3,93	5,48	9,02

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції

**1.4.22.** Досліджена кінетика адсорбції антоціанів ягід бузини на волокнистому катіоніті ФИБАН К-1 за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	293	303	313
$k_2 \cdot 10^3, \frac{\Gamma}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	2,81	4,85	9,96

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.

**1.4.23.** Досліджена кінетика адсорбції йонів  $\text{Fe}^{3+}$  на модифіцированому монтморилоніті за допомогою кінетичної моделі псевдопершого порядку. Значення констант швидкості від температури наведені в таблиці.

T, K	298	308	318	328
$k_1 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	0,52	0,96	1,67	2,62

Розрахуйте енергію активації та термодинамічні параметри активації адсорбції.



## Розділ 2. МОДЕЛЮВАННЯ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ІЗОТЕРМ АДСОРБЦІЇ

*Після вивчення цього розділу студент буде вміти:*

- *розраховувати адсорбційні константи в рівняннях ізотерм адсорбції і знати їх фізичний зміст;*
- *моделювати рівноважний адсорбційний процес (описувати експериментальні ізотерми адсорбції за допомогою рівнянь ізотерм адсорбції);*
- *інтерпретувати результати математичного моделювання рівноважного адсорбційного процесу.*

### 1.1. Теоретична частина

При дослідженні адсорбції речовин з розчинів на твердій поверхні необхідно враховувати можливість адсорбції всіх компонентів розчину, що впливає на характер ізотерми адсорбції. У разі, коли розчин містить лише одну розчинену сполуку, на його адсорбцію впливає розчинник, який може бути конкурентом і також адсорбуватися на активних центрах поверхні адсорбенту. Крім того, можливі випадки різного характеру взаємодії молекул адсорбтиву в розчині та молекул адсорбату на поверхні адсорбенту, що також приводить до різних ізотерм адсорбції.

Джайлсом запропонована класифікація ізотерм адсорбції, в якій розглядається 4 класи ізотерм адсорбції (S, L, H і C). Такі ізотерми відрізняються між собою формою початкової ділянки ізотерми. Кожен клас має різні типи ізотерм, які відрізняються формою ізотерм при більш високих концентраціях адсорбтиву (рис. 2.1).

**Ізотерми адсорбції класу S:** на початковій ділянці ізотерми адсорбції увігнуті щодо осі абсцис, однак далі при збільшенні концентрації адсорбтиву на ізотермі є точка перегину, що і надає ізотермі адсорбції характерну S-подібну форму. Різке збільшення адсорбційної ємності адсорбенту при збільшенні концентрації адсорбтиву може бути обумовлено зміною орієнтації адсорбованих молекул відносно поверхні адсорбента (наприклад, для ароматичних сполук можлива паралельна і перпендикулярна орієнтація бензольного

кільця) або пояснюється швидким переходом до полімолекулярної адсорбції.

Ізотермами адсорбції класу S описується адсорбція обмежено розчинних рідких сполук з водних розчинів (наприклад, адсорбція фенолу з водного розчину на  $Al_2O_3$ ).

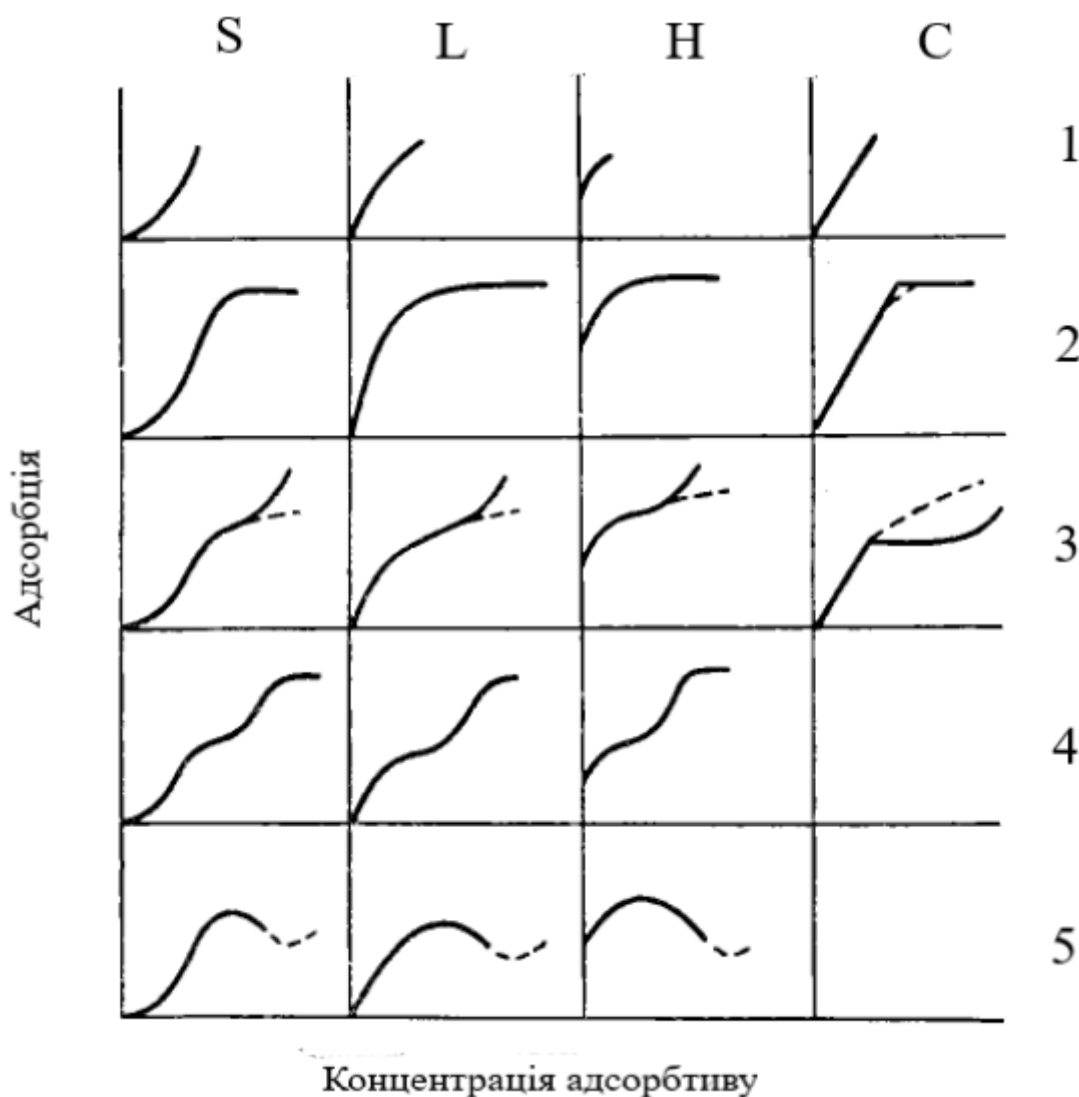


Рис. 2.1. Класифікація ізотерм адсорбції Джайлса.

**Ізотерми адсорбції класу L (клас Ленгмюра):** на початковій ділянці ізотерми адсорбції опуклі щодо осі концентрацій, тому що із збільшенням частки зайнятих активних центрів адсорбенту молекулам адсорбтиву складніше знайти вакантне місце, особливо якщо вони утворюють асоціати при збільшенні концентрації в розчині за рахунок міжмолекулярної взаємодії. Наприклад, ізотермою адсорбції класу L

описується адсорбція метанолу на триацетаті целюлози з бензольного розчину.

**Ізотерми адсорбції класу Н:** ізотерми перетинаються з оссю ординат, спостерігаються при надзвичайно сильній адсорбції (високій спорідненості) і дуже низьких концентраціях адсорбтиву. Це можливо при утворенні хімічних сполук на поверхні адсорбенту, тобто у разі хемосорбції. Наприклад, адсорбція хлориду додециламонію з водного розчину на  $Al_2O_3$ .

**Ізотерми адсорбції класу С:** ізотерми адсорбції мають початкову прямолінійну ділянку, що вказує на постійний розподіл розчиненої речовини між розчином і адсорбентом: такі ізотерми адсорбції зазвичай отримують при адсорбції на мікропористих адсорбентах. Наприклад, адсорбція барвників на мікропористих волокнистих адсорбентах.

В сучасній науковій літературі при аналізі експериментальних ізотерм адсорбції можна знайти понад сотню рівнянь ізотерм адсорбції різної складності. Для математичного моделювання адсорбційної рівноваги при очищенні природних та стічних вод найчастіше застосовують двохпараметрові моделі адсорбції: Ленгмюра, Фаулера-Гугенгейма, Хілла-де Бура, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича, Тьомкіна, Харкінса-Юра і БЕТ. Лінійні рівняння ізотерм адсорбції цих моделей наведені в табл. 2.1.

**Модель Ленгмюра** передбачає, що відбувається мономолекулярна адсорбція на гомогенній поверхні адсорбенту.

Основні положення теорії Ленгмюра:

1. На поверхні адсорбенту знаходиться фіксована кількість доступних активних центрів з однаковою енергією.
2. Адсорбція - оборотний процес.
3. Після того, як адсорбат зайняв активний центр на поверхні адсорбенту, подальша адсорбція на цьому активному центрі неможлива.
4. Взаємодія між частинками адсорбату на поверхні адсорбенту не відбувається.

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра в нелінійній формі

$$A = A_{\infty} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (2.1)$$

## Лінійні рівняння адсорбційних моделей

Рівняння ізотерми адсорбції	Лінійне рівняння	Номер рівняння	Графічна залежність
Ленгмюра	$\frac{C}{A} = \frac{1}{K_L A_\infty} + \frac{1}{A_\infty} C$	(2.2)	$\frac{C}{A} = f(C)$
	$\frac{1}{A} = \frac{1}{K_L A_\infty} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_\infty}$	(2.3)	$\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$
	$A = A_\infty - \frac{1}{K_L} \frac{A}{C}$	(2.4)	$A = f\left(\frac{A}{C}\right)$
	$\frac{A}{C} = K_L A_\infty - K_L A$	(2.5)	$\frac{A}{C} = f(A)$
	$\frac{1}{C} = K_L A_\infty \frac{1}{A} - K_L$	(2.6)	$\frac{1}{C} = f\left(\frac{1}{A}\right)$
	$\frac{C}{A} = \frac{1}{K_G} + \frac{K_L}{K_G} C$	(2.7)	$\frac{C}{A} = f(C)$
Фаулера-Гугенгейма	$\ln \frac{55,5 \cdot \theta}{(1-\theta) \cdot C} = -\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT} - W\theta$	(2.8)	$\ln \frac{55,5 \cdot \theta}{(1-\theta) \cdot C} = f(\theta)$
	$\ln \frac{C \cdot (1-\theta)}{\theta} = -\ln K_{\Phi-\Gamma} + \frac{2W\theta}{RT}$	(2.9)	$\ln \frac{C \cdot (1-\theta)}{\theta} = f(\theta)$

Таблиця 2.1 (продовження)

Рівняння ізотерми адсорбції	Лінійне рівняння	Номер рівняння	Графічна залежність
Хілла-де Бура	$\ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\theta}{1-\theta} - \ln C = \ln K_{X-B} + K_2 \theta$	(2.10)	$\ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\theta}{1-\theta} - \ln C = f(\theta)$
	$\ln \frac{C \cdot (1-\theta)}{\theta} - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln K_{X-B} - \frac{K_2 \cdot \theta}{RT}$	(2.11)	$\ln \frac{C \cdot (1-\theta)}{\theta} - \frac{\theta}{1-\theta} = f(\theta)$
Фрейдліха	$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C$	(2.12)	$\ln A = f(\ln C)$
Дубініна-Радушкевича	$\ln A = \ln A_\infty - K_{D-R} R^2 T^2 \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2$	(2.13)	$\ln A = f \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2$
	$E = \frac{1}{(2K_{D-R})^2}$	(2.14)	
Тьомкіна	$A = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C$	(2.15)	$A = \ln(C)$

Таблиця 2.1 (продовження)

Рівняння ізотерми адсорбції	Лінійне рівняння	Номер рівняння	Графічна залежність
Харкінса-Юра	$\ln C = \alpha_{X-IО} - \frac{K_{X-IО}}{A^2}$	(2.16)	$\ln C = f\left(\frac{1}{A^2}\right)$
	$\frac{1}{A^2} = \frac{\alpha_{X-IО}}{K_{X-IО}} - \frac{1}{K_{X-IО}} \ln C$	(2.17)	$\frac{1}{A^2} = f(\ln C)$
Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ)	$\frac{C}{A \cdot (C_s - C)} = \frac{1}{A_\infty \cdot K_{БЕТ}} + \frac{(K_{БЕТ} - 1) \cdot C}{A_\infty \cdot K_{БЕТ} \cdot C_s}$	(2.18)	$\frac{C}{A \cdot (C_s - C)} = f\left(\frac{C}{C_s}\right)$

В табл. 2.2:  $A$  – рівноважна адсорбція (мг/г або моль/г);  $A_\infty$  – гранична адсорбція (мг/г або моль/г);  $K_L$  – константа Ленгмюра (л/мг або л/моль);  $K_G$  – константа Генрі ( $K_G = K_L A_\infty$ , л/г);  $K_{\phi-\Gamma}$  – константа Фаулера-Гугенгейма (л/мг);  $W$  – константа в рівнянні Фаулера-Гугенгейма, яка враховує взаємодію адсорбат-адсорбат в поверхневому шарі (Дж/моль);  $\Delta G^o$  – зміна стандартної вільної енергії Гіббса (Дж/моль);  $\theta$  – ступінь заповнення поверхні адсорбента адсорбатом у вигляді частки адсорбції,  $\theta = \frac{A}{A_\infty}$ ;  $K_{X-B}$  – константа Хілла-де Бура (л/мг або л/моль);  $K_2$  – константа Хілла-де Бура, яка враховує взаємодію адсорбат-адсорбат в поверхневому шарі (кДж/моль);  $K_F$  – константа Фрейдліха (мг/г або моль/г);  $C$  – рівноважна концентрація (мг/л або моль/л);  $n$  – константа в рівнянні Фрейдліха, яка характеризує інтенсивність адсорбційного процесу і розподіл активних центрів на адсорбенті;  $K_{D-R}$  – константа Дубініна-Радускевича (моль<sup>2</sup>/Дж<sup>2</sup>);  $E$  – середня вільна енергія адсорбції, яка припадає на одну молекулу адсорбата при її переносі з нескінченної відстані в розчині на поверхню адсорбенту;  $K_T$  – константа рівноваги Тьомкіна, яка відповідає максимальній енергії зв'язку (л/г);  $b_T$  – константа Тьомкіна, яка зв'язана з теплотою адсорбції (Дж/моль);  $\alpha_{X-YO}$  – константа в моделі Харкінса-Юра;  $K_{X-YO} = \frac{\alpha \cdot S^2}{2RT}$  ( $\alpha$  – величина обернена коефіцієнту стиснення плівки адсорбата) – константа в моделі Харкінса-Юра);  $s$  – питома поверхня адсорбенту (м<sup>2</sup>/г);  $C_s$  – гранична концентрація адсорбтиву при певній температурі (моль/л);  $K_{BET}$  – константа рівноваги, яка характеризує енергію взаємодії адсорбата з поверхнею адсорбента (г/моль).

В науковій літературі рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра в лінійній формі записують у вигляді шести рівнянь (табл. 2.1, рівняння (2.2-2.7)). Зазвичай найчастіше при моделюванні рівноважного процесу адсорбції застосовують рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра (2.2) і (2.3), які наведені в табл. 2.1.

В загальному випадку для ефективних адсорбентів спостерігаються високі значення граничної адсорбції та малі значення константи Ленгмюра.

**Модель Фаулера-Гугенгейма** описує локалізовану адсорбцію на енергетично однорідній поверхні адсорбенту, враховуючи електричну складову вільної енергії адсорбції та взаємодію між частинками адсорбата на поверхні адсорбенту.

Рівняння ізотерми адсорбції Фаулера-Гугенгейма в нелінійній формі

$$K_{\Phi-\Gamma}C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right) \quad (2.19)$$

а в лінійній формі є два рівняння: (2.8) і (2.9), наведені в табл. 2.1.

Якщо відбувається взаємодія між адсорбованими молекулами на адсорбенті, тоді енергія взаємодії  $W > 0$ , а якщо між адсорбованими молекулами відбувається електростатичне відштовхування, тоді  $W < 0$ . Коли немає взаємодії між адсорбованими частинками, тобто  $W = 0$ , тоді ізотерма адсорбції Фаулера - Гуггенгейма спрощується і має вигляд рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.

Важливо зазначити, що модель Фаулера-Гуггенгейма застосовують при умові, що  $\theta < 0,6$ .

**Модель Хілла-де Бура** описує нелокалізовану адсорбцію, коли відбувається взаємодія між частинками адсорбату.

Ізотерма адсорбції Хілла-де Бура в нелінійній формі

$$K_{X-B}C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2\theta}{RT}\right), \quad (2.20)$$

а лінійні форми наведені у вигляді двох рівнянь: (2.10) і (2.11), які представлені в табл. 2.1.

В ізотермі адсорбції Хілла-де Бура позитивне значення константи  $K_2$  означає, що взаємодія між частинками адсорбату на поверхні адсорбенту спостерігається, а від'ємне значення константи  $K_2$  пояснюється відштовхуванням між частинками адсорбату. Тобто спорідненість адсорбтиву до адсорбенту збільшується, коли між адсорбованими частинками є взаємодія, і навпаки вона зменшується, коли між адсорбованими частинками відбувається відштовхування. У випадку, коли немає взаємодії між адсорбованими частинками значення константи  $K_2 = 0$ .

**Модель Фрейндліха** застосовують для адсорбції на гетерогенній поверхні адсорбенту. В цій моделі адсорбційні центри мають різні величини енергії і відбувається в першу чергу заповнення активних адсорбційних центрів з максимальною енергією.

Рівняння ізотерми адсорбції Фрейндліха є емпіричним, нелінійна форма ізотерми адсорбції має вигляд

$$A = K_F C^{\frac{1}{n}}, \quad (2.21)$$

а в лінійній формі застосовують у вигляді рівняння (2.12), наведеного в табл. 2.1.

Ізотерма адсорбції Фрейндліха на відміну від ізотерми адсорбції Ленгмюра не описує лінійну залежність при малих концентраціях адсорбтиву, а також не дозволяє розрахувати граничну адсорбцію. Таким чином, теоретична ізотерма, побудована за допомогою ізотерми адсорбції Фрейндліха збігається з експериментальною ізотермою адсорбції тільки в області середніх концентрацій.

В рівнянні ізотерми адсорбції Фрейндліха константа  $K_F$  - це відносна адсорбційна здатність адсорбенту, а константа  $n$  характеризує інтенсивність адсорбційного процесу і розподіл активних центрів на адсорбенті. Якщо  $n < 1$ , енергія зв'язків адсорбент-адсорбат зростає, і адсорбція розглядається як хімічний процес, а при  $n > 1$  енергія зв'язків адсорбент-адсорбат зменшується при заповненні поверхні адсорбенту, і адсорбція має фізичну природу. Якщо  $n = 1$ , адсорбція описується лінійною залежністю. Величина  $\frac{1}{n}$  називається коефіцієнтом неоднорідності поверхні адсорбенту.

**Модель Дубініна-Радускевича** розроблена для пористих адсорбентів та є окремим випадком рівняння теорії об'ємного заповнення мікропор (ТОЗМ).

Рівняння ізотерми адсорбції Дубініна-Радускевича в нелінійній формі

$$A = e^{\ln A_{\infty} - K_{D-R} R^2 T^2 \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2} \quad (2.22)$$

Лінійну форму рівняння ізотерми адсорбції Дубініна-Радускевича (рівняння (2.13) в табл.2.1), як правило застосовують для з'ясування природи адсорбції за взаємодією адсорбату з адсорбентом.

Значення енергії адсорбції  $E$ , яке розраховують за допомогою рівняння (2.14), дозволяє визначити природу сил взаємодії між адсорбатом і активними центрами адсорбенту, тобто при концентруванні адсорбату на поверхні адсорбенту перебігає фізичний чи хімічний процес. Вважають, що якщо значення  $E < 8$  кДж/моль

спостерігається фізична адсорбція,  $8 < E < 16$  кДж/моль – йонний обмін ;  $E > 16$  – хімічна адсорбція.

**Модель Тьомкіна** описує мономолекулярну адсорбцію на гетерогенній поверхні адсорбенту.

Основні положення теорії Тьомкіна:

1. Теплота адсорбції адсорбованих молекул на поверхні адсорбенту зменшується лінійно, а не логарифмічно при заповненні поверхневого шару завдяки взаємодії адсорбент-адсорбат.

2. Процес адсорбції характеризується рівномірним розподілом енергії зв'язку на поверхні адсорбенту.

3. Модель враховує взаємодію адсорбат-адсорбент .

Рівняння ізотерми адсорбції Тьомкіна в нелінійній формі

$$A = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C), \quad (2.23)$$

а в лінійній формі – рівняння (2.15), представлено в табл.2.1.

**Модель Харкінса-Юра** описує багат шарову адсорбцію на поверхні адсорбенту, який має гетерогенний розподіл пор.

Рівняння ізотерми адсорбції Харкінса-Юра в нелінійній формі

$$A = \sqrt{\frac{K_{X-YO}}{\alpha_{X-YO} - \ln C}} \quad (2.24)$$

В табл.2.1 представлено два лінійних рівняння ізотерми адсорбції Харкінса-Юра: рівняння (2.16) і (2.17).

Високі значення константи  $\alpha_{X-YO}$  в рівнянні ізотерми адсорбції Харкінса-Юра вказують на значний внесок фізичної адсорбції.

**Модель Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ).** У більшості випадків реальна поверхня адсорбента не є однорідною енергетично, а адсорбція, як правило, не є строго локалізованою, спостерігається взаємодія між частинками адсорбату в поверхневому шарі та адсорбція не обмежується утворенням лише одного шару.

Модель БЕТ передбачає полішарове заповнення поверхні адсорбатом на активних центрах адсорбенту, які мають однакові значення енергії. Полішари можуть утворюватися на різних ділянках

поверхні, як після заповнення моношару, так і при незаповненому моношарі.

Ізотерма адсорбції БЕТ в нелінійній формі

$$A = A_{\infty} \frac{K_{БЕТ} \frac{C}{C_S}}{\left(1 - \frac{C}{C_S}\right) \left[1 - (K_{БЕТ} - 1) \frac{C}{C_S}\right]}, \quad (2.25)$$

а в лінійній формі рівняння (2.18) в табл.2.1.

В ізотермі адсорбції БЕТ константа рівноваги  $K_{БЕТ}$  характеризує енергію взаємодії адсорбату з поверхнею адсорбенту. Позитивний знак  $K_{БЕТ}$  вказує на можливість застосування, а негативний - на непридатність даної моделі для опису адсорбції.

Можливість застосування адсорбційних моделей для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції визначається при побудові відповідних лінійних залежностей, які наведені в табл.2.1. В якості критерію, що дозволяє застосувати рівняння ізотерми адсорбції для опису експериментальних ізотерм адсорбції, використовують статистичний аналіз з визначенням величини достовірності апроксимації  $R^2$  і помилки між експериментальними і теоретичними значеннями адсорбції, які розраховано за допомогою відповідної адсорбційної моделі. Рівняння для розрахунку помилок адсорбції наведені в Додатку А. Адсорбційна модель добре описує експериментальні ізотерми адсорбції у порівнянні з іншими моделями, якщо для лінійних залежностей величина достовірності апроксимації  $R^2=0,8-1$ , а помилка між експериментальними і теоретичними значеннями адсорбції приймає найменші значення.



## 2.2. Питання та завдання для самоконтролю

- 2.2.1.** Сформулюйте загальні закономірності адсорбції речовин з водних розчинів на твердій поверхні.
- 2.2.2.** Охарактеризуйте класифікацію ізотерм адсорбції, яку запропонував Джайлс.
- 2.2.3.** Які умови застосування рівнянь ізотерм адсорбції Ленгмюра, Фаулера-Гугенгейма, Хілла-де Бура, Фрейндліха, Дубініна - Радушкевича, Тьомкіна, Харкінса-Юра і БЕТ для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції?
- 2.2.4.** В таблиці наведені для деяких моделей рівняння ізотерм адсорбції та коефіцієнти детермінації адсорбції йонів  $Zn^{2+}$  немодифікованою і модифікованою тирсою акації. Адсорбцію розраховували в ммоль/г, а концентрацію адсорбтиву - в ммоль/л.

Модель	До модифікації	Після модифікації 2% р-ном $H_2SO_4$
Фрейндліха	$y=0,484x-1,460$ $R^2=0,914$	$y=0,599-1,000$ $R^2=0,968$
Тьомкіна	$y=0,002x+0,051$ $R^2=0,975$	$y=0,076x+0,190$ $R^2=0,939$

Розрахуйте константи в рівняннях ізотерм адсорбції:

- а) при адсорбції йонів  $Zn^{2+}$  немодифікованою тирсою акації;  
б) при адсорбції йонів  $Zn^{2+}$  модифікованою тирсою акації.

- 2.2.5.** В таблиці наведені дані для ізотерм адсорбції Ленгмюра рівняння та коефіцієнти детермінації адсорбції йонів  $Zn^{2+}$  немодифікованою і модифікованою тирсою акації. Адсорбцію розраховували в ммоль/г, а концентрацію адсорбтиву - в ммоль/л.

Модель	До модифікації	Після модифікації 2% р-ном $H_2SO_4$
Ленгмюра	$y=9,773x+13,48$ $R^2=0,939$	$y=2,270x+9,050$ $R^2=0,893$

Визначте, яке рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра було застосовано і розрахуйте константи в рівняннях ізотерми адсорбції:

- а) при адсорбції йонів  $Zn^{2+}$  немодифікованою тирсою акації;
- б) при адсорбції йонів  $Zn^{2+}$  модифікованою тирсою акації.

**2.2.6.** Досліджена адсорбція барвника сафраніну-О на червоному шлаці, модифікованому натрій додецилсульфатом при різних температурах. Проаналізуйте отримані результати, запишіть відповідні рівняння ізотерм адсорбції, враховуючи значення констант, і зробіть висновок щодо можливості застосування цих адсорбційних моделей.

Модель	Константи	308 К	318 К	328 К
Ленгмюра	$A_{\infty}$ , мг/г	89,47	84,19	79,42
	$K_L$ , л/мг	1,0265	0,3859	0,2585
	$R^2$	0,9999	0,9980	0,9973
Фрейдліха	$K_F$ , (мг/г)(л/мг) <sup>1/n</sup>	58,96	37,73	20,10
	1/n	0,12	0,14	0,19
	$R^2$	0,9258	0,9491	0,8916
Тьомкіна	$K_T$ , л/мг	417,93	106,87	13,64
	$b_T$	0,94	0,97	1,18
	$R^2$	0,9380	0,9604	0,9086

**2.2.7.** Досліджена адсорбція конго червоного на активованому вугіллі з шкарлупи арахісу при різних температурах. Проаналізуйте отримані результати, запишіть рівняння ізотерм адсорбції, враховуючи відповідні константи адсорбції та зробіть висновок яка модель краще описує ізотерми адсорбції конго червоного на активованому вугіллі.

Модель	Параметри	308 К	313 К	318 К
Фрейдліха	$K_F$ , (мг/г)(л/мг) <sup>1/n</sup>	9,44	10,36	12,02
	n	1,56	1,58	1,57
	$R^2$	0,99	0,99	0,96
	SSE	4,34	2,02	12,89

Ленгмюра	$A_{\infty}$ , мг/г	106,38	112,35	117,64
	$K_L$ , л/мг	0,064	0,067	0,078
	$R^2$	0,98	0,96	0,99
	SSE	7,11	3,21	8,79
Дубініна- Радушкевіча	$A_{\infty}$ , мг/г	51,26	55,25	60,78
	$E$ , кДж/моль	0,380	0,381	0,412
	$R^2$	0,96	0,97	0,99
	SSE	36,65	19,41	6,36
Тьомкіна	$K_T$ , л/мг	0,574	0,584	0,676
	$b_T$	23,73	25,36	26,97
	$R^2$	0,98	0,99	0,99
	SSE	10,35	4,76	8,62

**2.2.8.** Досліджена адсорбція метиленового блакитного на шкурках апельсину, оброблених сірчаною кислотою при різних температурах. Для моделі Ленгмюра в таблиці наведені отримані рівняння ізотерм адсорбції в координатах лінійної залежності  $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ . Розрахуйте константи в рівняннях ізотерм адсорбції Ленгмюра і проаналізуйте отримані результати, якщо адсорбцію розраховували в мг/г, а концентрацію адсорбтиву в мг/л.

t °C	Рівняння ізотерми	$R^2$
30	$y=0,021x+0,020$	0,960
40	$y=0,058x+0,016$	0,983
50	$y=0,123x+0,014$	0,994

**2.2.9.** Досліджена адсорбція барвника метиленового блакитного на адсорбенті СВР при різних вихідних концентраціях барвника. Для моделі Ленгмюра в таблиці наведені отримані рівняння ізотерм адсорбції в координатах лінійної залежності  $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ . Розрахуйте константи в рівняннях ізотерм адсорбції Ленгмюра і проаналізуйте отримані результати, якщо адсорбцію розраховували в мг/г, а концентрацію адсорбтиву в мг/л.

C(МБ), мг/л	Рівняння ізотерми	$R^2$
10	$y=0,0456x+0,0242$	0,8854

15	$y=0,0208x+0,0379$	0,9173
20	$y=0,0252x+0,0358$	0,9231

**2.2.10.** Досліджена адсорбція метиленового блакитного (МБ) і кристалічного фіолетового (КФ) на адсорбенті EWS. Для моделі Ленгмюра в таблиці наведені отримані рівняння ізотерм адсорбції в координатах лінійної залежності  $C/A=f(C)$ . Розрахуйте константи в рівняннях ізотерм адсорбції Ленгмюра і проаналізуйте отримані результати, якщо адсорбцію розраховували в мг/г, а концентрацію в мг/л.

Адсорбтив	Рівняння ізотерми	$R^2$
МБ	$y=0,0032x+0,0119$	0,9975
КФ	$y=0,0044x+0,0256$	0,9988

**2.2.11.** Досліджена адсорбція барвника метиленового блакитного на адсорбенті СВР при різних вихідних концентраціях барвника. Для моделі Фрейндліха в таблиці наведені отримані рівняння ізотерм адсорбції в координатах лінійної залежності  $\ln A = f(\ln C)$ . Розрахуйте константи в рівняннях ізотерм адсорбції Фрейндліха і проаналізуйте отримані результати. Адсорбцію розраховували в мг/г, а концентрацію в мг/л.

C(МБ), мг/л	Рівняння ізотерми	$R^2$
10	$y=0,3330x+1,2418$	0,8634
15	$y=0,2339x+1,2409$	0,9295
20	$y=0,2247x+1,2427$	0,9502

**2.2.12.** Досліджена адсорбція барвника конго червоного на адсорбенті СТАВ-ЕС при різних температурах. Проаналізуйте отримані результати, запишіть рівняння ізотерм адсорбції, враховуючи відповідні константи адсорбції та зробіть висновок яка модель краще описує ізотерми адсорбції конго червоного на адсорбенті СТАВ-ЕС. Адсорбцію розраховували в мг/г, а концентрацію в мг/л.

Модель	Параметри	308 К	313 К	318 К
Фрейндліха	$K_F$ , (мг/г)(л/мг) <sup>1/n</sup>	13,50	14,33	15,81
	n	1,81	1,75	1,64
	R <sup>2</sup>	0,96	0,98	0,98
	ARE	3,13	2,57	3,23
Ленгмюра	$A_\infty$ , мг/г	82,64	88,49	103,1
	$K_L$ , л/мг	0,137	0,144	0,146
	R <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,97
	ARE	2,15	2,90	3,59
Дубініна- Радущкевіча	$A_\infty$ , мг/г	51,66	49,76	56,74
	E, кДж/моль	0,50	0,71	0,75
	R <sup>2</sup>	0,96	0,89	0,92
	ARE	2,06	2,87	2,83
Тьомкіна	$K_T$ , л/мг	1,01	0,98	1,00
	$b_T$	7,47	6,77	6,88
	R <sup>2</sup>	0,98	0,98	0,99
	ARE	2,02	3,40	3,59

**2.2.13.** Досліджена адсорбція іонів  $Cu^{2+}$  на адсорбенті з голок мондрини сибірської при різних значеннях рН. Проаналізуйте отримані результати і розрахуйте константи в ізотермах адсорбції Ленгмюра і Дубініна-Радущкевіча. Адсорбцію розраховували в мг/г, а концентрацію в мг/л.

рН	Модель	Рівняння	R <sup>2</sup>
2	Дубініна-Радущкевіча	$y = -1,325x - 1,081$	0,955
4	Ленгмюра	$y = 1,321x + 5,272$	0,990

**2.2.14.** Досліджена адсорбція іонів  $Ni^{2+}$  на адсорбенті з голок мондрини сибірської при різних значеннях рН. Проаналізуйте отримані результати і розрахуйте константи в ізотермах адсорбції Дубініна-Радущкевіча. Адсорбцію розраховували в мг/г, а концентрацію адсорбтиву в мг/л.

рН	Рівняння	R <sup>2</sup>
2	$y = -1,028x - 0,475$	0,969
4	$y = -1,015x - 0,417$	0,970

**2.2.15.** Досліджена адсорбція йонів  $Zn^{2+}$  на адсорбенті з голок мондрини сибірської при різних значеннях рН. Проаналізуйте отримані результати і розрахуйте константи в ізотермах адсорбції Ленгмюра і Дубініна-Радушкевіча. Адсорбцію розраховували в мг/г, а концентрацію адсорбтиву в мг/л.

рН	Модель	Рівняння	R <sup>2</sup>
2	Дубініна-Радушкевіча	$y = -1,007x - 0,395$	0,967
4	Ленгмюра	$y = 1,308x + 5,182$	0,988

**2.2.16.** Досліджена адсорбція малахітового блакитного на адсорбенті СК- $NaOH$ -ЛК при різних температурах. Проаналізуйте отримані результати і розрахуйте константи в ізотермах адсорбції Ленгмюра. Адсорбцію розраховували в моль/г, а концентрацію адсорбтиву в моль/л.

T, K	Рівняння ( $C/A=f(C)$ )	R <sup>2</sup>
293	$y = 13805x + 1,1981$	0,9990
313	$y = 12889x + 0,9984$	0,9982
333	$y = 12024x + 0,6501$	0,9993

**2.2.17.** Досліджена адсорбція малахітового зеленого на адсорбенті ЯС- $NaOH$ -ЛК при різних температурах. Проаналізуйте отримані результати і розрахуйте константи в ізотермах адсорбції Ленгмюра. Адсорбцію розраховували в моль/г, а концентрацію адсорбтиву в моль/л.

T, K	Рівняння ( $C/A=f(C)$ )	R <sup>2</sup>
293	$y = 19523x + 2,2743$	0,9954
313	$y = 16240x + 1,141$	0,9974
333	$y = 14486x + 0,5692$	0,9990



## 2.3. Тести

*Виберіть одну або декілька вірних відповідей*

**2.3.1.** Виберіть критерії, які дозволяють застосувати ізотерму адсорбції для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції.

<b>A.</b> $R^2, K^o$	<b>B.</b> $R^2, K^o, A_\infty, \chi$
<b>B.</b> $R^2, A_\infty$	<b>Г.</b> $R^2, \chi^2$

**2.3.2.** Вкажіть кількість класів ізотерм в класифікації Джайлса.

<b>A.</b> 3	<b>B.</b> 5
<b>B.</b> 4	<b>Г.</b> 6

**2.3.3.** Вкажіть скільки типів ізотерм є в класифікації Джайлса.

<b>A.</b> 4	<b>B.</b> 6
<b>B.</b> 5	<b>Г.</b> 7

**2.3.4.** Вкажіть, до якого класу відноситься ізотерма адсорбції, якщо на початковій ділянці ізотерма адсорбції опукла щодо осі концентрацій і виходить з початку координат.

<b>A.</b> S	<b>B.</b> H
<b>B.</b> C	<b>Г.</b> L

**2.3.5.** Вкажіть, до якого класу відноситься ізотерма адсорбції, якщо на початковій ділянці ізотерма адсорбції опукла щодо осі концентрацій і не виходить з початку координат.

<b>A.</b> S	<b>B.</b> H
<b>B.</b> C	<b>Г.</b> L

**2.3.6.** Вкажіть, до якого класу відноситься ізотерма адсорбції, якщо на початковій ділянці ізотерма має прямолінійну ділянку.

<b>A. S</b>	<b>B. H</b>
<b>B. C</b>	<b>Г. L</b>

**2.3.7.** Вкажіть, до якого класу відноситься ізотерма адсорбції, якщо на початковій ділянці ізотерма адсорбції увігнута щодо осі абсцис, однак далі при збільшенні концентрації адсорбтиву на ізотермі є точка перегину.

<b>A. S</b>	<b>B. H</b>
<b>B. C</b>	<b>Г. L</b>

**2.3.8.** Вкажіть, в якій адсорбційній моделі передбачається, що відбувається мономолекулярна адсорбція на гомогенній поверхні адсорбенту і взаємодії між частинками адсорбату на поверхні адсорбенту не відбувається.

<b>A. Модель Ленгмюра</b>	<b>B. Модель Фаулера-Гугунгейма</b>
<b>Б. Модель Фрейндліха</b>	<b>Г. Модель Хілла-де Бура</b>

**2.3.9.** Вкажіть, яка модель описує локалізовану адсорбцію на енергетично однородній поверхні адсорбенту, враховуючи електричну складову вільної енергії адсорбції та взаємодію між частинками адсорбату на поверхні адсорбенту.

<b>A. Модель Ленгмюра</b>	<b>B. Модель Фаулера-Гугунгейма</b>
<b>Б. Модель Фрейндліха</b>	<b>Г. Модель Хілла-де Бура</b>

**2.3.10.** Виберіть вірне твердження: «В адсорбційній моделі Ленгмюра, як правило, для ефективних адсорбентів спостерігаються ...».

<b>A. високі значення граничної адсорбції та високі значення константи Ленгмюра</b>	<b>B. малі значення граничної адсорбції та малі значення константи Ленгмюра</b>
---	---

<b>Б.</b> високі значення граничної адсорбції та малі значення константи Ленгмюра	<b>Г.</b> малі значення граничної адсорбції та високі значення константи Ленгмюра
---	---

**2.3.11.** Виберіть вірне твердження: «Відповідно до моделі Фаулера-Гугунгейма, якщо відбувається взаємодія між частинками адсорбату на поверхні адсорбенту, тоді енергія взаємодії ...».

<b>А.</b> $W > 0$	<b>В.</b> $W = 0$
<b>Б.</b> $W < 0$	<b>Г.</b> всі відповіді невірні, тому що в моделі взаємодія частинок адсорбату не розглядається

**2.3.12.** Виберіть вірне твердження: «Модель Фаулера-Гугенгейма застосовують при умові, що ...».

<b>А.</b> $\theta > 0,6$	<b>В.</b> $\theta < 0,6$
<b>Б.</b> $\theta > 0,7$	<b>Г.</b> $\theta < 0,8$

**2.3.13.** Виберіть вірне твердження: «Модель Хілла-де Бура описує ...».

<b>А.</b> нелокалізовану адсорбцію і враховує взаємодію між частинками адсорбату	<b>В.</b> нелокалізовану адсорбцію і не враховує взаємодію між частинками адсорбату
<b>Б.</b> локалізовану адсорбцію і враховує взаємодію між частинками адсорбату	<b>Г.</b> нелокалізовану адсорбцію і не враховує взаємодію між частинками адсорбату

**2.3.14.** Виберіть вірне твердження: «В рівнянні ізотерми адсорбції Фрейндліха ...»

<b>А.</b> константа $n$ - це відносна адсорбційна здатність адсорбенту, а константа $K_F$ характеризує інтенсивність адсорбційного процесу і розподіл активних центрів на адсорбенті.	<b>В.</b> константа $K_F$ - це відносна адсорбційна здатність адсорбенту, а константа $n$ характеризує інтенсивність адсорбційного процесу і розподіл активних центрів на адсорбенті.
---	---

<b>Б.</b> константа $K_F$ - це відносна адсорбційна здатність адсорбенту, а константа $n$ – коефіцієнт неоднорідності поверхні адсорбенту	<b>Г.</b> константа $K_F$ - це відносна адсорбційна здатність адсорбенту, а константа $1/n$ характеризує інтенсивність адсорбційного процесу і розподіл активних центрів на адсорбенті.
---	---

**2.3.15.** Вкажіть, яка модель розроблена для пористих адсорбентів та є окремим випадком рівняння теорії об'ємного заповнення мікропор

<b>А.</b> Модель Ленгмюра	<b>В.</b> Модель Фаулера-Гугунгейма
<b>Б.</b> Модель Фрейдліха	<b>Г.</b> Модель Дубініна-Радущкевича

**2.3.16.** За допомогою моделі Дубініна-Радущкевича розраховують значення енергії адсорбції  $E$ . Вкажіть, які значення приймає  $E$ , якщо спостерігається йонний обмін.

<b>А.</b> $E < 8$ кДж/моль	<b>В.</b> $E > 16$ кДж/моль
<b>Б.</b> $8 < E < 16$ кДж/моль	<b>Г.</b> $16 < E < 20$ кДж/моль

**2.3.17.** Виберіть вірне твердження: «Модель Тьомкіна описує ...».

<b>А.</b> мономолекулярну адсорбцію на гетерогенній поверхні адсорбенту	<b>В.</b> адсорбцію для пористих адсорбентів та є окремим випадком рівняння теорії об'ємного заповнення мікропор
<b>Б.</b> багат шарову адсорбцію на поверхні адсорбенту, який має гетерогенний розподіл пор	<b>Г.</b> полімолекулярну адсорбцію на гетерогенній поверхні адсорбенту

**2.3.18.** Виберіть вірне твердження: «Високі значення константи  $\alpha_{x-y}$  в рівнянні ізотерми адсорбції Харкінса-Юра вказують на значний внесок ...».

<b>А.</b> фізичної адсорбції	<b>В.</b> йонного обміну
<b>Б.</b> хімічної адсорбції	<b>Г.</b> водневого зв'язку

2.3.19. Вкажіть, яка модель передбачає полішарове заповнення поверхні адсорбатом на активних центрах адсорбенту, які мають однакові значення енергії.

А. Модель Ленгмюра	В. Модель БЕТ
Б. Модель Тьомкіна	Г. Модель Дубініна-Радушкевіча

2.3.20. Вкажіть розмірність константи  $K_L$  в рівнянні ізотерми адсорбції Ленгмюра.

А. л/моль	В. мг/г
Б. л/мг	Г. моль/г

2.3.21. Вкажіть розмірність константи Фаулера-Гугенгейма  $K_{Ф-Г}$  в рівнянні ізотерми адсорбції Фаулера-Гугенгейма.

А. л/мг	В. мг/л
Б. л <sup>2</sup> /мг <sup>2</sup>	Г. мг/г·

2.3.22. Вкажіть розмірність константи  $K_F$  в рівнянні ізотерми адсорбції Фрейндліха.

А. мг/г	В. моль/г
Б. л/моль	Г. л/г

2.3.23. Вкажіть розмірність константи  $K_{Д-Р}$  в рівнянні ізотерми адсорбції Дубініна-Радушкевіча.

А. моль/Дж	В. моль/(Дж) <sup>2</sup>
Б. (моль/Дж) <sup>2</sup>	Г. моль <sup>2</sup> /(Дж)

2.3.24. Вкажіть розмірність константи  $n$  в кінетичній моделі Фрейндліха.

А. моль/Дж	В. мг/г
Б. л/г	Г. безрозмірна

2.3.25. Вкажіть лінійне рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.

<b>А.</b> $\frac{1}{A} = \frac{1}{K A_{\infty}} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_{\infty}}$	<b>В.</b> $A = \frac{RT}{b} \ln K + \frac{RT}{b} \ln C$
<b>Б.</b> $\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$	<b>Г.</b> $\frac{1}{A^2} = \frac{\alpha}{K} - \frac{1}{K} \ln C$

**2.3.26.** Вкажіть лінійне рівняння ізотерми адсорбції Фрейндліха.

<b>А.</b> $\frac{1}{A} = \frac{1}{K A_{\infty}} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_{\infty}}$	<b>В.</b> $A = \frac{RT}{b} \ln K + \frac{RT}{b} \ln C$
<b>Б.</b> $\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$	<b>Г.</b> $\frac{1}{A^2} = \frac{\alpha}{K} - \frac{1}{K} \ln C$

**2.3.27.** Вкажіть лінійне рівняння ізотерми адсорбції Тьомкіна.

<b>А.</b> $\frac{1}{A} = \frac{1}{K A_{\infty}} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_{\infty}}$	<b>В.</b> $A = \frac{RT}{b} \ln K + \frac{RT}{b} \ln C$
<b>Б.</b> $\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$	<b>Г.</b> $\frac{1}{A^2} = \frac{\alpha}{K} - \frac{1}{K} \ln C$

**2.3.28.** Вкажіть лінійне рівняння ізотерми адсорбції Харкінса-Юра.

<b>А.</b> $\frac{1}{A} = \frac{1}{K A_{\infty}} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_{\infty}}$	<b>В.</b> $A = \frac{RT}{b} \ln K + \frac{RT}{b} \ln C$
<b>Б.</b> $\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$	<b>Г.</b> $\frac{1}{A^2} = \frac{\alpha}{K} - \frac{1}{K} \ln C$

**2.3.29.** Виберіть рівняння ізотерми адсорбції, яку можна застосовувати для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції у разі перебігу локалізованої адсорбції з взаємодією між частинками адсорбату на поверхні адсорбенту.

<b>А.</b> $K_{\phi-\Gamma}C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right)$	<b>В.</b> $A = e^{\ln A_{\infty} - K_{D-R}R^2T^2 \left[\ln\left(1+\frac{1}{C}\right)\right]^2}$
<b>Б.</b> $K_{X-B}C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2\theta}{RT}\right)$	<b>Г.</b> $A = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C)$

**2.3.30.** Вкажіть рівняння ізотерм адсорбції, яку можна застосовувати для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції у разі перебігу багаточарової адсорбції на поверхні адсорбенту.

<b>А.</b> $A = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C)$	<b>В.</b> $A = A_{\infty} \frac{K_L C}{1+K_L C}$
<b>Б.</b> $A = \sqrt{\frac{K_{X-Ю}}{\alpha_{X-Ю} - \ln C}}$	<b>Г.</b> $A = A_{\infty} \frac{K_{БЕТ} \frac{C}{C_S}}{\left(1 - \frac{C}{C_S}\right) \left[1 - (K_{БЕТ} - 1) \frac{C}{C_S}\right]}$



## 2.4. Розрахункові завдання

Визначте, яке з двох рівнянь ізотерм адсорбції краще описує експериментальні ізотерми адсорбції:

- ізотерма адсорбції Ленгмюра (рівняння 2.2) чи ізотерма адсорбції Дубініна-Радушкевіча?
- ізотерма адсорбції Ленгмюра (рівняння 2.3) чи ізотерма адсорбції Фрейндліха?
- ізотерма адсорбції Ленгмюра (рівняння 2.4) чи ізотерма адсорбції Ленгмюра рівняння (2.7)?
- ізотерма адсорбції Тьомкіна чи ізотерма адсорбції Харкінса-Юра?

Завдання	Адсорбент	Адсорбтив	Т, К	$C \cdot 10^6$ , моль/л	$A \cdot 10^5$ , моль/г
2.4.1.	АУ- РЛ	$Cd^{2+}$	278	0	0
				0,5	0,25
				0,8	0,35
				1,5	0,6
				2,5	0,75
				3,5	0,85
			298	0	0
				4,0	0,9
				0,5	0,05
				2,0	0,2
				4,0	0,45
				5,0	0,60
				8,0	0,75
				11,0	0,8
Завдання	Адсорбент	Адсорбтив	Т, К	$C \cdot 10^5$ , моль/л	$A \cdot 10^5$ , моль/г
2.4.2	АУ- РЛ	$Hg^{2+}$	278	0	0
				0,03	0,005
				0,05	0,01
				0,1	0,013
				0,2	0,025
				0,3	0,03
				0,6	0,04
			298	0	0

				0,1	0,008			
				0,2	0,012			
				0,3	0,015			
				0,5	0,022			
				1	0,033			
				1,2	0,035			
<b>Завдання</b>	<b>Адсорбент</b>	<b>Адсорбтив</b>	<b>Т, К</b>	<b>С, ммоль/л</b>	<b>А·10<sup>5</sup>, моль/г</b>			
<b>2.4.3</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>298</b>	0,5	3,0			
				1,0	6,0			
				1,5	8,0			
				2,0	9,0			
				3,0	12,0			
				4,0	14,0			
			<b>345</b>	0,5	1,0			
				1,0	3,0			
				1,5	5,0			
				2,0	6,0			
				3,0	7,0			
				4,0	8,0			
<b>Завдання</b>	<b>Адсорбент</b>	<b>Адсорбтив</b>	<b>Т, К</b>	<b>С·10<sup>5</sup>, моль/л</b>	<b>А·10<sup>5</sup>, моль/г</b>			
<b>2.4.4</b>	<b>Полісахарид</b>	<b>метиленовий блакитний</b>	<b>298</b>	0	0			
				1,00	0,07			
				2,00	0,15			
				3,00	0,20			
				6,00	0,35			
				7,00	0,47			
				10,00	0,60			
				<b>318</b>	0	0		
					0,35	0,15		
					0,90	0,31		
			1,30		0,39			
							1,80	0,65
							2,60	0,90
							3,20	1,50
<b>Завдання</b>	<b>Адсорбент</b>	<b>Адсорбтив</b>	<b>Т, К</b>	<b>С, мг/л</b>	<b>А, мг/г</b>			

<b>2.4.5</b>	<b>Нано М</b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup></b>	<b>298</b>	0	0
				0,1	1,70
				0,2	2,00
				0,3	2,31
				0,4	2,77
				0,6	3,16
				1,0	3,33
			<b>308</b>	0	0
				0,1	1,52
				0,2	1,80
				0,3	2,14
				0,4	2,51
				0,6	3,02
				1,0	3,11
<b>Завдання</b>	<b>Адсорбент</b>	<b>Адсорбтив</b>	<b>Т, К</b>	<b>С, мг/л</b>	<b>А, мг/г</b>
<b>2.4.6</b>	<b>БВ-3</b>	<b>Метиленовий блакитний</b>	<b>293</b>	0	
				3,6	11
				18	16
				53	24
				138	31
				336	32
				436	32
			<b>313</b>	0	9,6
				5,3	15
				23	22
				65	28
				146	29
				346	30
				447	30
<b>Завдання</b>	<b>Адсорбент</b>	<b>Адсорбтив</b>	<b>Т, К</b>	<b>С, мг/л</b>	<b>А, мг/г</b>
<b>2.4.7</b>	<b>СЯ</b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>293</b>	0	0
				13	2,9
				31	4,8
				71	7,1
				94	7,5
				119	7,7
				169	7,8

			<b>313</b>	0	0
				11	3,5
				24	6,4
				57	11
				76	12,3
				98	13
				122	13,2
<b>Завдання</b>	<b>Адсорбент</b>	<b>Адсорбтив</b>	<b>Т, К</b>	<b>С, мг/л</b>	<b>А, мг/г</b>
<b>2.4.8</b>	<b>СЯ</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>293</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
				14	2,6
				38	3,0
				61	3,5
				109	4,0
				134	4,05
				159	4,1
			<b>313</b>	0	0
				12	3,2
				36	3,6
				58	4,2
				82	4,6
				105	5,0
				130	5,1
<b>Завдання</b>	<b>Адсорбент</b>	<b>Адсорбтив</b>	<b>Т, К</b>	<b>С, мг/л</b>	<b>А, мг/г</b>
<b>2.4.9</b>	<b>СК</b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>293</b>	0	0
				15,1	2,5
				38	3,0
				61	3,5
				85	3,8
				109	4,0
				134	4,1
			<b>313</b>	0	0
				10	3,8
				29	5,2
				52	5,9
				75	6,2
				100	6,25
				125	6,3



## Розділ 3. ТЕРМОДИНАМІКА АДСОРБЦІЇ

*Після вивчення цього розділу студент буде вміти:*

- *розраховувати термодинамічну адсорбційну константу рівноваги ( $K^o$ );*
- *розраховувати стандартні термодинамічні параметри ( $\Delta G^o$ ,  $\Delta H^o$ ,  $\Delta S^o$ );*
- *інтерпретувати результати термодинамічних розрахунків для опису механізму адсорбційного процесу.*

Дослідження термодинаміки адсорбції має ключову роль в з'ясуванні механізму адсорбційного процесу, тобто дозволяє визначити природу адсорбції: фізичну або хімічну.

Фізична адсорбція виникає завдяки відносно слабкій взаємодії сил Ван-дер-Ваальса (дисперсійної, орієнтаційної та індукційної взаємодії). При хімічній адсорбції відбувається сильна взаємодія, яка проявляється як хімічне взаємодія між адсорбентом і адсорбатом із відповідним переносом електронів.

Термодинамічні параметри адсорбції розраховують для рівноважного стану. Зміна вільної енергії Гіббса є важливим критерієм для визначення можливості перебігу процесу адсорбції. Процес адсорбції буде перебігати сприятливо і самодовільно при певній температурі, якщо величина  $\Delta G^o$  має від'ємне значення і навпаки, якщо величина  $\Delta G^o$  має позитивне значення, тоді процес адсорбції буде неможливим і не самодовільним при цих умовах. Крім того, значення величини  $\Delta G^o$  також вказує, який вид адсорбції (фізична чи хімічна) спостерігається.

Зміну вільної енергії адсорбції розраховують за рівнянням

$$\Delta G^o = -RT \ln K^o, \quad (3.1)$$

де  $K^o$  – термодинамічна константа адсорбції;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

При термодинамічних дослідженнях важливо врахувати, що чисельні значення термодинамічних параметрів безпосередньо залежать від коректного розрахування термодинамічної константи адсорбції. Загальновідомо з курсу фізичної хімії, що константа рівноваги ( $K^o$ ) повинна бути безрозмірною величиною. Наприклад,

загальними одиницями  $\Delta G^o$ ,  $R$  і  $T$  являються відповідно Дж/моль, Дж/(моль·К) і К, але константа рівноваги  $K^o$  у рівнянні (3.1) повинна бути величиною безрозмірною. Ця вимога відповідає рекомендації Міжнародного союзу чистої та прикладної хімії. Некоректний розрахунок констант рівноваги призводить до неправильного розрахунку термодинамічних параметрів та неправильної інтерпретації отриманих результатів.

Розрахувати термодинамічну константу можна декількома способами (табл. 3.1).

Зміну ентальпії адсорбції ( $\Delta H^o$ ) або тепловий ефект адсорбції **визначають графічно** за допомогою залежності  $\ln K^o = f(1/T)$ , при умові, що для побудови графічної залежності є не менш ніж три константи адсорбції при трьох температурах,

$$\ln K^o = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (3.9)$$

або розраховують за рівнянням (3.10),

$$\Delta H^o = - \frac{R \cdot \ln \frac{K_{T2}^o}{K_{T1}^o}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}, \quad (3.10)$$

При екзотермічному процесі адсорбції ( $\Delta H^o < 0$ ) виділяється енергія у вигляді тепла. Можлива фізична адсорбція або хемосорбція, або суміш обох процесів (комплексна адсорбція). Екзотермічний процес адсорбції пояснюється тим, що загальна енергія, яка поглинається при руйнуванні зв'язків, менша, ніж загальна енергія, яка виділяється при утворенні зв'язків між частинками адсорбенту і активними центрами адсорбенту, викликаючи виділення додаткової енергії у вигляді тепла. Навпаки, при ендотермічному процесі ( $\Delta H^o > 0$ ), який поглинає енергію у вигляді тепла, адсорбційний процес однозначно має хімічну природу.

Значення зміни ентальпії вказує на природу адсорбційної взаємодії:

- 1) фізична природа (сили Ван-дер-Ваальса (4–10 кДж/моль), гідрофобні взаємодії (5 кДж/моль), водневий зв'язок (2–40 кДж/моль), координаційні взаємодії (40 кДж/моль) ), сили дипольного зв'язку (2–29 кДж/моль);
- 2) електростатична природа (20–80 кДж/моль),
- 3) хімічна природа (> 60 кДж / моль).

Таблиця 3.1

Розрахунки термодинамічної константи рівноваги адсорбційного процесу

Модель	Величина	Рівняння для розрахунку $K^o$	Номер рівняння
Ленгмюра	$K_L$ , л/моль	$K^o = 55,5 \cdot K_L$	(3.2)
		$K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot \frac{S_o}{S}$	(3.3)
		$K^o = \frac{55,5 \cdot K_L}{\exp(-Az^2 \sqrt{I})}$	(3.4)
Фрейндліха	$K_L$ , л/мг	$K^o = 55,5 \cdot 10^3 \cdot K_L \cdot M_a$	(3.5)
		$K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot M_a$	(3.6)
Фрейндліха	$K_F$ , (мг/г) · (л/мг) <sup>1/n</sup>	$K^o = K_F \cdot \rho \cdot \left(\frac{10^6}{\rho}\right)^{\left(1-\frac{1}{n}\right)}$	(3.7)
Фаулера-Гугенгейма	$\Delta G^o_{ads}$ , Дж/моль	$K^o = \exp\left(-\frac{\Delta G^o}{RT}\right)$	(3.8)

В табл. 3.1:  $s$  - площа молекули розчинника (для води 0,0959 нм<sup>2</sup>);  $s_0$  – площа частинки адсорбтиву (нм<sup>2</sup>);  $M_a$  – молярна маса адсорбтиву (г/моль);  $A$  – константа в рівнянні Дебая–Хюккеля;  $z$  – заряд йона-адсорбтиву;  $I$  – йонна сила розчину адсорбтиву.

Зміну ентропії адсорбції ( $\Delta S^\circ$ ) **визначають графічно** за допомогою залежності  $\ln K^\circ = f(1/T)$ , при умові, що для побудови графічної залежності є не менш ніж три константи рівноваги при трьох температурах (див. рівняння (3.9)) або розраховують за рівнянням (3.11)

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}. \quad (3.11)$$

Від'ємне значення  $\Delta S^\circ$  означає, що процес адсорбції передбачає асоціативний механізм, тоді як додатне значення  $\Delta S^\circ$  відповідає дисоціативному механізму. Крім того, при адсорбції додатне значення  $\Delta S^\circ$  також передбачає підвищення ступеня свободи частинок адсорбтиву у розчині.



## 3.2. Питання та завдання для самоконтролю

- 3.2.1. Обґрунтуйте доцільність розрахунку термодинамічних параметрів адсорбції.
- 3.2.2. Які сили обумовлюють фізичну і хімічну адсорбцію? Наведіть приклади фізичної і хімічної адсорбції.
- 3.2.3. Яку константу рівноваги потрібно використовувати при розрахунку зміни вільної енергії адсорбції і як її розрахувати?
- 3.2.4. Складіть план визначення термодинамічної константи рівноваги адсорбції.
- 3.2.5. Яку інформацію можна отримати за значеннями величин зміни вільної енергії адсорбції?
- 3.2.6. Як графічно знайти зміну ентальпії адсорбції?
- 3.2.7. Складіть план як експериментально визначити зміну ентальпії адсорбції.
- 3.2.8. Вкажіть, як за чисельним значенням зміни ентальпії визначити природу адсорбційного процесу.
- 3.2.9. Як графічно визначити зміну ентропії адсорбції?
- 3.2.10. Яку інформацію можна отримати за значеннями величин зміни ентропії адсорбції?
- 3.2.11. Складіть план, як експериментально визначити зміну ентропії адсорбції.
- 3.2.12. Розрахуйте значення зміни вільної енергії Гіббса для адсорбції фенолу і йонів  $\text{PO}_4^{3-}$  на глині, модифікованій КПАР, якщо константи адсорбційної рівноваги в рівнянні ізотерми адсорбції Ленгмюра відповідно дорівнюють 267,7 і 5781 л/моль.
- 3.2.13. Розрахуйте термодинамічні параметри процесу адсорбції барвника ремазола діамантового оранжевого 3R на зелених водоростях, якщо є дані наведені в таблиці.

T, K	$K_L$ , л/моль
293	15,02
303	26,17
313	28,86

**3.2.14.** Розрахуйте термодинамічні параметри процесу адсорбції барвника ремазола діамантового блакитного R на зелених водоростях, якщо є дані наведені в таблиці.

T, K	$K_L$ , л/моль
293	18,51
303	25,57
313	29,74

**3.2.15.** Розрахуйте термодинамічні параметри процесу адсорбції барвника родаміна В R на РССС, якщо є дані наведені в таблиці.

T, K	$K_F$ , $(\text{мг/г}) \cdot (\text{л/мг})^{1/n}$	n
293	52,36	2,09
303	79,82	2,27
313	120,28	2,59



### 3.3. Тести

*Виберіть одну або декілька вірних відповідей*

3.2.1. Вкажіть які сили обумовлюють адсорбцію, якщо зміна ентальпії адсорбції дорівнює від 4 до 10 кДж / моль.

А. Ван-дер-Ваальса	В. водневого зв'язку
Б. гідрофобні	Г. дипольного зв'язку

3.2.2. Вкажіть яку константу рівноваги підставляють в рівняння для визначення зміни вільної енергії адсорбції.

А. константу Фрейдліха	В. термодинамічну константу
Б. константу Ленгмюра	Г. константу швидкості

3.2.3. Вкажіть розмірність зміни вільної енергії адсорбції.

А. Дж/моль	В. Дж/(моль К)
Б. Дж/г	Г. Дж/кг

3.2.4. Вкажіть розмірність зміни ентропії адсорбції.

А. Дж/моль	В. Дж/(моль К)
Б. Дж/г	Г. Дж/кг

3.2.5. Вкажіть, що означає від'ємне значення зміни ентропії адсорбції.

А. асоціативний механізм процесу	В. комплексоутворення
Б. дисоціативний механізм процесу	Г. утворення полімолекулярного шару

3.2.6. Вкажіть, що означає додатне значення зміни ентропії адсорбції.

<b>А.</b> ступінь свободи частинок адсорбтиву у розчині не змінюється	<b>В.</b> зменшення ступеня свободи частинок адсорбтиву у розчині
<b>Б.</b> підвищення ступеня свободи частинок адсорбенту у розчині	<b>Г.</b> підвищення ступеня свободи частинок адсорбтиву у розчині

**3.2.7.** Виберіть рівняння, для розрахунку термодинамічної константи рівноваги адсорбції, якщо є константа Ленгмюра, яка має розмірність л/мг.

<b>А.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot M_a$	<b>В.</b> $K^o = 55,5 \cdot 10^3 \cdot K_L \cdot M_a$
<b>Б.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot \frac{s_o}{s}$	<b>Г.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L$

**3.2.8.** Виберіть рівняння, для розрахунку термодинамічної константи рівноваги адсорбції, якщо є константа Ленгмюра, яка має розмірність л/г.

<b>А.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot M_a$	<b>В.</b> $K^o = 55,5 \cdot 10^3 \cdot K_L \cdot M_a$
<b>Б.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot \frac{s_o}{s}$	<b>Г.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L$

**3.2.9.** Виберіть рівняння, для розрахунку термодинамічної константи рівноваги адсорбції, якщо є константа Ленгмюра, яка має розмірність л/моль.

<b>А.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot M_a$	<b>В.</b> $K^o = 55,5 \cdot 10^3 \cdot K_L \cdot M_a$
<b>Б.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot \frac{s_o}{s}$	<b>Г.</b> $K^o = 55,5 \cdot K_L$

**3.2.10.** При екзотермічному процесі адсорбції ( $\Delta H^o < 0$ ) можлива ...

<b>А.</b> фізична адсорбція	<b>В.</b> суміш фізичної і хімічної адсорбції
<b>Б.</b> хімічна адсорбція	<b>Г.</b> тільки хімічна адсорбція

**3.2.11.** При ендотермічному процесі адсорбції ( $\Delta H^o > 0$ ) можлива ...

<b>А.</b> фізична адсорбція	<b>В.</b> суміш фізичної і хімічної адсорбції
<b>Б.</b> хімічна адсорбція	<b>Г.</b> тільки хімічна адсорбція

**3.2.12.** Для якого стану розраховують термодинамічні параметри адсорбції?

<b>А.</b> рівноважного	<b>В.</b> стійкого
<b>Б.</b> нерівноважного	<b>Г.</b> нестійкого

**3.2.13.** Процес адсорбції буде перебігати сприятливо і самодовільно при певній температурі, якщо величина  $\Delta G^\circ$  ...

<b>А.</b> додатна величина	<b>В.</b> дорівнює 0
<b>Б.</b> від'ємна величина	<b>Г.</b> не дорівнює 0

**3.2.14.** Яка термодинамічна величина слугує критерієм можливості перебігу процесу адсорбції?

<b>А.</b> Зміна ентропії адсорбції	<b>В.</b> зміна ентальпії адсорбції
<b>Б.</b> зміна енергії Гіббса адсорбції	<b>Г.</b> зміна енергії Гіббса активації адсорбції

**3.2.15.** Вкажіть рівняння, за яким можна розрахувати зміну вільної енергії Гіббса адсорбції.

<b>А.</b> $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$	<b>В.</b> $\Delta G^\circ = -RT \ln K_F$
<b>Б.</b> $\Delta G^\circ = -RT \ln K_L$	<b>Г.</b> $\Delta G^\circ = -RT \ln K_G$

**3.2.16.** Вкажіть розмірність термодинамічної константи рівноваги адсорбції.

<b>А.</b> л/г	<b>В.</b> л/моль
<b>Б.</b> л/мг	<b>Г.</b> безрозмірна

**3.2.17.** Вкажіть, які адсорбційні моделі можна застосовувати для розрахунку термодинамічної константи рівноваги адсорбції

<b>А.</b> модель Ленгмюра	<b>В.</b> Модель Дубініна-Радушкевіча
<b>Б.</b> модель Фрейндліха	<b>Г.</b> Модель Фаулера-Гугунгейма

**3.2.18.** Яку величину потрібно врахувати при розрахуванні термодинамічної константи рівноваги адсорбції, застосовуючи для розрахунку константу Ленгмюра з розмірністю л/мг?

<b>А.</b> молярну масу адсорбтиву	<b>В.</b> густину розчину
<b>Б.</b> йонну силу розчину	<b>Г.</b> множник $55,5 \cdot 10^3$

**3.2.19.** Яку величину потрібно врахувати при розрахуванні термодинамічної константи рівноваги адсорбції, застосовуючи для розрахунку константу Ленгюра з розмірністю л/моль?

<b>А.</b> молярну масу адсорбтиву	<b>В.</b> густину розчину
<b>Б.</b> йонну силу розчину	<b>Г.</b> множник $55,5 \cdot 10^3$

**3.2.20.** Яку величину потрібно врахувати при розрахуванні термодинамічної константи рівноваги адсорбції, застосовуючи для розрахунку константу Фрейндліха?

<b>А.</b> молярну масу адсорбтиву	<b>В.</b> густину розчину
<b>Б.</b> йонну силу розчину	<b>Г.</b> множник $55,5 \cdot 10^3$

**3.2.21.** Вкажіть, які сили виявляються при фізичній адсорбції?

<b>А.</b> дисперсійні	<b>В.</b> індукційні
<b>Б.</b> орієнтаційні	<b>Г.</b> гідрофобні

**3.2.22.** При адсорбційних дослідженнях розрахована зміна ентальпії склала 15 кДж/моль. Вкажіть можливі адсорбційні взаємодії.

<b>А.</b> електростатична взаємодія	<b>В.</b> водневий зв'язок
<b>Б.</b> гідрофобна взаємодія	<b>Г.</b> координаційна взаємодія

**3.2.23.** При адсорбційних дослідженнях розрахована зміна ентальпії склала 70 кДж/моль. Вкажіть можливі адсорбційні взаємодії.

<b>А.</b> електростатична взаємодія	<b>В.</b> водневий зв'язок
<b>Б.</b> хімічна взаємодія	<b>Г.</b> координаційна взаємодія

**3.2.24.** При адсорбційних дослідженнях розрахована зміна ентальпії склала 100 кДж/моль. Вкажіть можливі адсорбційні взаємодії.

<b>А.</b> електростатична взаємодія	<b>В.</b> водневий зв'язок
<b>Б.</b> хімічна взаємодія	<b>Г.</b> координаційна взаємодія

**3.2.25.** Розрахуйте натуральний логарифм термодинамічної константи рівноваги адсорбції метиленового блакитного на адсорбенті SWBC, якщо константа Ленгмюра дорівнює 0,066 л/мг.

<b>А.</b> 20,9	<b>В.</b> 3,1
<b>Б.</b> 13,9	<b>Г.</b> 1,3

**3.2.26.** Розрахуйте натуральний логарифм термодинамічної константи рівноваги адсорбції кислотного зеленого (M=623 моль/г) на адсорбенті QKCF, якщо константа Ленгмюра дорівнює 140,9 л/г.

<b>А.</b> 22,3	<b>В.</b> 15,4
<b>Б.</b> 8,9	<b>Г.</b> 11,4

**3.2.27.** Розрахуйте натуральний логарифм термодинамічної константи рівноваги адсорбції основного червоного (M=357 моль/г) на адсорбенті EB, якщо константа Ленгмюра дорівнює 1988,4 л/моль.

<b>А.</b> 9,4	<b>В.</b> 18,4
<b>Б.</b> 11,6	<b>Г.</b> 15,4

**3.2.28.** Вкажіть, яка має бути розмірність константи Ленгмюра, якщо для розрахунку термодинамічної константи застосовувати рівняння  $K^o = 55,5 \cdot K_L \cdot \frac{s_o}{s}$

<b>А.</b> л/моль	<b>В.</b> л/Г
<b>Б.</b> л/мг	<b>Г.</b> Дж/моль

**3.2.29.** Вкажіть, яка має бути розмірність константи Ленгмюра, якщо для розрахунку термодинамічної константи застосовувати рівняння  $K^o = 55,5 \cdot 10^3 \cdot K_L \cdot M_a$

<b>А.</b> л/моль	<b>В.</b> мг/Г
<b>Б.</b> л/мг	<b>Г.</b> моль/Г

**3.2.30.** Вкажіть, яка має бути розмірність константи Ленгмюра, якщо для розрахунку термодинамічної константи застосовувати рівняння

$$K^o = \frac{55,5 \cdot K_L}{\exp(-Az^2\sqrt{I})}$$

<b>А.</b> л/моль	<b>В.</b> мг/Г
<b>Б.</b> л/мг	<b>Г.</b> моль/Г



### 3.4. Розрахункові завдання

Розрахуйте термодинамічну константу рівноваги та термодинамічні параметри адсорбції. Проаналізуйте отримані результати та запропонуйте механізм адсорбції.

Завдання	Адсорбент	Адсорбтив	t, °C	K <sub>L</sub> , л/г	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
<b>3.4.1</b>	QКСF	кислотный блакитний	15	370,0	163,38	0,58
			25	416,7	168,54	0,56
			35	500,0	174,70	0,52
			45	666,7	177,01	0,47
<b>3.4.2</b>	QКСF	кислотный зелений	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			15	0,41	100,44	0,63
			25	0,95	123,82	0,45
			35	1,18	126,50	0,44
			45	1,28	128,47	0,43
<b>3.4.3</b>	MNS	метиленовый блакитний	T, К	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			303	0,28	1,14	0,20
			313	0,33	1,11	0,19
			323	0,43	1,10	0,18
<b>3.4.4</b>	FMS	Cd <sup>2+</sup>	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			10	0,037	2,47	0,38
			30	0,043	3,32	0,41
			50	0,045	3,60	0,42
<b>3.4.5</b>	СТАВ-ЕС	конго червоний	T, К	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			303	0,137	13,50	1,81
			313	0,144	14,33	1,75
			323	0,146	15,81	1,64
<b>3.4.6</b>	TWNC	Оранж II	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			20	0,027	22,60	0,44
			30	0,059	37,14	0,39

			40	0,065	49,24	0,31
			50	0,078	76,10	0,28
<b>3.4.7</b>	SWBC	метиленовий блакитний	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			30	0,066	54,06	1,86
			40	0,152	84,92	1,85
			50	0,187	96,25	1,83
<b>3.4.8</b>	MSS	астрозон червоний	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			20	0,051	3,34	1,37
			25	0,044	3,51	1,43
			30	0,017	3,81	1,37
<b>3.4.9</b>	ЯС	Fe <sup>3+</sup>	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			20	2,22	5,02	1,65
			25	1,39	3,00	1,64
			30	1,05	2,27	1,74
<b>3.4.10</b>	MQAS- WB	кислотний червоний	T, К	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			303	1,75	48,29	0,087
			313	1,13	45,41	0,097
			323	0,73	42,16	0,112
<b>3.4.11</b>	WS-СТАВ	конго червоний	T, К	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			303	0,338	31,4	0,207
			313	0,313	27	0,228
			323	0,198	20,8	0,261
<b>3.4.12</b>	ВМРВ	активний синій	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			30	0,208	66,55	3,98
			40	0,346	79,05	4,44
			50	0,598	92,42	5,16
			60	0,629	93,32	5,45
<b>3.4.13</b>	QKCF	кислотний блакитний	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			15	1,22	163,38	0,58
			25	1,46	168,54	0,56
			35	1,90	174,70	0,52

			45	2,67	177,01	0,47
<b>3.4.14</b>	QKCF	кислотный зелений	t, °C	K <sub>L</sub> , л/г	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			15	140,9	100,44	0,63
			25	250,0	123,82	0,45
			35	294,1	126,50	0,44
			45	312,5	128,47	0,43
<b>3.4.15</b>	SSHAC	катехол	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			30	0,08	17,22	1,70
			40	0,16	21,22	1,76
			50	0,30	26,77	1,80
<b>3.4.16</b>	SSHAC	резорцинол	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			30	0,09	15,09	1,96
			40	0,12	17,12	2,11
			50	0,14	18,63	2,27
<b>3.4.17</b>	EB	основный червоний 12	T, К	K <sub>L</sub> , л/моль	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			303	1988,4	2,323	1,12
			313	2505,1	3,552	1,13
			323	6576,5	4,651	2,34
<b>3.4.18</b>	EB-SDS	основный червоний 12	T, К	K <sub>L</sub> , л/моль	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			303	1,555	40,314	2,07
			313	1,449	88,08	2,98
			323	1,423	112,27	3,372
<b>3.4.19</b>	PA-WS	метиленовый блакитный	t, °C	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	1/n
			25	0,4333	101,25	0,11
			35	0,2399	96,17	0,13
			45	0,0881	84,97	0,15
<b>3.4.20</b>	BS	Pb <sup>2+</sup>	T, К	K <sub>L</sub> , л/мг	K <sub>F</sub> , (мг/г)·(л/мг) <sup>1/n</sup>	n
			298	0,0199	8,0	1,45
			313	0,0362	14,7	1,65
			328	0,0637	22,1	1,78

## ВІДПОВІДІ ДО ТЕСТІВ

### Розділ 1.

Номер питання	Відповідь	Номер питання	Відповідь	Номер питання	Відповідь
1.3.1	В	1.3.11	Б	1.3.21	А
1.3.2	А	1.3.12	В	1.3.22	Б
1.3.3	Б	1.3.13	Б	1.3.23	Б
1.3.4	Г	1.3.14	А	1.3.24	А
1.3.5	А	1.3.15	Г	1.3.25	Г
1.3.6	В	1.3.16	Б	1.3.26	Б
1.3.7	А	1.3.17	В	1.3.27	А
1.3.8	Г	1.3.18	В	1.3.28	Б
1.3.9	Б	1.3.19	Б	1.3.29	Б
1.3.10	А	1.3.20	В	1.3.30	Г

### Розділ 2.

Номер питання	Відповідь	Номер питання	Відповідь	Номер питання	Відповідь
2.3.1	Г	2.3.11	А	2.3.21	А
2.3.2	Б	2.3.12	В	2.3.22	А, В
2.3.3	Б	2.3.13	А	2.3.23	Б
2.3.4	Г	2.3.14	В, Г	2.3.24	Г
2.3.5	В	2.3.15	Г	2.3.25	А
2.3.6	Б	2.3.16	Б	2.3.26	Б
2.3.7	А	2.3.17	А	2.3.27	В
2.3.8	А	2.3.18	А	2.3.28	Г
2.3.9	В	2.3.19	В	2.3.29	А
2.3.10	Б	2.3.20	В, Г	2.3.30	Б, Г

### Розділ 3.

Номер питання	Відповідь	Номер питання	Відповідь	Номер питання	Відповідь
3.3.1	А	3.3.11	Г	3.3.21	А, Б, В
3.3.2	В	3.3.12	А	3.3.22	В
3.3.3	А	3.3.13	Б	3.3.23	А, Б

3.3.4	В	3.3.14	Б	3.3.24	Б
3.3.5	А	3.3.15	А	3.3.25	А
3.3.6	Г	3.3.16	Г	3.3.26	А
3.3.7	В	3.3.17	А,Б,Г	3.3.27	Б
3.3.8	А	3.3.18	А,Г	3.3.28	А
3.3.9	Б,Г	3.3.19	Б	3.3.29	Б
3.3.10	А,Б,В	3.3.20	В	3.3.30	А

## ЛИТЕРАТУРА

1. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification/ A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. El. Reynel-Ávila. - Springer, 2017. – 256 p.
2. Application of adsorbents for water pollution control/ Ed. by Amit Bhatnagar. The School of Natural Sciences Linnaeus University, Sweden -2010.- 541 p.
3. Green Adsorbents/ G. Z. Kyzas. - Bentham Science Publishers, 2015. – 127 p.
4. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел/ под ред. Г.Парфита, К.Рочестера: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
5. Tan K.L., Hameed B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions / Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2017. – v. 74. – P. 25–48.
6. Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters / Journal of Hazardous Materials. – 2007. - v. 147. – P. 381–394.
7. Gong R., Jin Y., Chen F., Chen J., Liu Zh. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw/ Journal of Hazardous Materials .- 2006. – v. 137, № 2. - P.865–870.
8. Gong R., Zhu Sh., Zhang D., Chen J., Ni Sh., Guan R. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile.- Desalination.- 2008. – v. 230, № 1-3, P. 220–228.
9. Moubarak F., Atmani R., Elkoual M., Talbi M., Gandaf Y., Amardo N. Adsorption of methylene blue in solution on activated carbon based of banana peels residue/ International Journal of Scientific & Engineering Research.- 2018. - V. 9, №10. – P. 617-622.
10. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory / F. M.Machado, C. P., E. C.

- Bergmann et al.// Physical Chemistry Chemical Physics.- 2012. – v. 14, № 31. – P. 11139.
11. Selçuk N. Ç., Kubilay Ş., Savran A., Kul A. R. Kinetics and Thermodynamic Studies of Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions onto *Paliurus spina-christi* Mill. Frutis and Seeds / IOSR Journal of Applied Chemistry. - 2017. -V. 10, № 5. – P. 53-63.
  12. Banerjee S., Chattopadhyaya M.C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low-cost agricultural by-product/ Arabian Journal of Chemistry. – 2017. - V. 10, № 2. - P. S1629-S1638
  13. Karthikeyan S., Sivakumar B., Sivakumar N. Film and Pore Diffusion Modeling for Adsorption of Reactive Red 2 from Aqueous Solution on to Activated Carbon Prepared from Bio-Diesel Industrial Waste / E-Journal of Chemistry. – 2010. – v. 7(S1). - P. S175-S184.
  14. Alkan M., Demirbaş Ö., Doğan M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite / Microporous and Mesoporous Materials. - 2007. – v. 101, № 3. – P. 388-396.
  15. Zhang W., Shi Y. Adsorption kinetics of phosphate from aqueous solutions by waste iron sludge / Bulgarian Chemical Communications. - 2015.- v. 47, № 3 . - P. 937-944.
  16. Seema S., Mahajana R.K., Gupta V. K. Modification of surface behaviour of *Eichhornia crassipes* using surface active agent: An adsorption study/ // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2015, v. 21. - P. 189-197.
  17. Yeddou N., Bensmaili A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture / Desalination. - 2005. – v.185. - P. 499-508.
  18. Bulut Y., Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells / Desalination. – 2006. – v. 194. - P. 259–267.
  19. Soldatkina L.M., Zavrishko M.A. Adsorption of anionic dyes on corn stalks modified by polyaniline: kinetics and thermodynamic studies / Chemistry, Physics and Technology of Science. – 2017. - V. 8, № 1. – P. 44-55.

20. Soldatkina L.M., Zavrishko M.A. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of anionic dyes adsorption on corn stalks modified by cetylpyridinium bromide / *Colloids Interfaces*. – 2019. – 3, № 4. – P.1-13.
21. Солдаткина Л.М., Тютюнник Т.В., Менчук В.В., Поликарпов А.П., Новотная В.А. Закономерности кинетики адсорбции антоцианов из экстрактов ягод аронии и бузины катионитом ФИБАН К-1 / *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2019. – 24, № 1. – С. 38-52.
22. Мифтахова Ф. Р. Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З. и др. Исследование адсорбции ионов цинка кислотомодифицированными опилками акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) / *Сорбционные и хроматографические процессы* - 2019. - Т. 19, № 5. – С.588-595.
23. Sahu M. K., Pate R. K. Removal of safranin-O dye from aqueous solution using modified red mud: Kinetic and equilibrium studies / *RSC Adv.*, 2015. – P. 1-25.
24. Kaur S., Rani S., Mahajan R.K. Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye Congo Red by biowaste materials as adsorbents / *Journal of Chemistry*. – 2013. - Article ID 628582. – P.1-12.
25. Kumar P. S., Fernando P. S. A., Ahmed R.T. et al. Effect of Temperature on the Adsorption of Methylene Blue Dye onto Sulfuric Acid-Treated Orange Peel / *Chemical Engineering Communications*, 2014. – v. 201, № 11. – P. 1526-1547.
26. Sharmeen A., Kanti S. T., Ming A., Hiroshi N. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism/ *Desalination and Water Treatment*. - 2016. – V. 57, № 13.-P. 5858-5878.
27. Корж Е. А., Клименко Н. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях/ *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. – 2018. – № 1(22). – С. 30–39.

28. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка на модифицированном монтмориллоните/ Вестник Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. – 2017.- Т. 58, № 3. – С.135-143.
29. You H., Chena J., Yang C., Xu L. Selective removal of cationic dye from aqueous solution by low-cost adsorbent using phytic acid modified wheat straw /Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2016. – v. 509. – P. 91-98.
30. Mohammadabadi S. I., Javanbakht V. Ultrasonic assisted hydrolysis of barley straw biowastes into construction of a novel hemicellulose-based adsorbent and its adsorption properties for Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions / Renewable Energy.- 2020. – v. 161. – P. 893-906.
31. Preparation of porous carbon-based material from corn straw via mixed alkali and its application for removal of dye S. Chen, G. Chen, H. Chen, Y. Sun, X. Yu, Y. Su, S. Tang / Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – v. 568. – P. 173-183.

## СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

Термін	Визначення
<b>Абсорбція</b>	процес поглинання речовини об'ємною фазою
<b>Адсорбат</b>	речовина, яка знаходиться в адсорбованому стані
<b>Адсорбент</b>	тверда фаза, на поверхні якої відбувається концентрування розчиненої або газоподібної речовини
<b>Адсорбтив</b>	речовина, яка знаходиться в газовій або рідкій фазі і може концентруватися на поверхні адсорбенту
<b>Адсорбційна активність</b>	характеризує здатність адсорбенту до концентрування певних речовин
<b>Адсорбція</b>	концентрування речовини на поверхні адсорбенту або в його порах
<i>Адсорбція локалізована</i>	адсорбат не може переміщатися по поверхні адсорбенту, його положення фіксоване
<i>Адсорбція молекулярна</i>	адсорбція неелектролітів або слабких електролітів без стехіометричного співвідношення між адсорбтивом і адсорбентом
<i>Адсорбція мономолекулярна</i>	адсорбція, коли кожен активний центр поверхні адсорбенту зв'язує одну молекулу адсорбтиву
<i>Адсорбція нелокалізована</i>	молекули адсорбованої речовини можуть вільно переміщатися на поверхні адсорбенту

<i>Адсорбція полімолекулярна</i>	адсорбція з утворенням декількох адсорбційних шарів на поверхні адсорбенту
<i>Адсорбція фізична (неактивована)</i>	взаємодія між молекулами адсорбату і адсорбенту за рахунок сил Ван-дер-Ваальса з енергією адсорбційної взаємодії $\approx 10$ кДж/моль
<i>Адсорбція хімічна</i>	взаємодія молекул адсорбату з активними центрами адсорбенту з утворенням стійких хімічних сполук різного типу (за винятком реакцій йонного обміну)
<b>Активоване вугілля</b>	пористі вуглецеві тіла, які мають велику питому площу поверхні (до 10 000 м <sup>2</sup> /г). Неоднорідна маса вугілля складається з кристалітів графіту та аморфного вуглецю та визначає своєрідну пористу структуру активованого вугілля, а також його адсорбційні та фізико-механічні властивості
<b>Біополімери</b>	рослинна сировина та агропромислові відходи, що містять в своєму складі целюлозу і лігнін
<b>Взаємодії дисперсійні</b>	взаємодії, які викликані між миттєво наведеними диполями в неполярних молекулах в результаті флуктуацій при русі електронів в атомах, що утворюють молекули
<i>індукційні</i>	міжмолекулярні взаємодії, які викликаються поляризацією нейтральних молекул під дією сталих диполей.
<i>орієнтаційні</i>	міжмолекулярні взаємодії, які діють між полярними

	молекулами, що мають дипольний момент.
<b>Вуглецеві волокна</b>	органічні матеріали, які зазнали термічного впливу при температурах 1000-3000 °С і містять 92-99,99% Карбону
<b>Гідрофільні адсорбенти</b>	мають високу спорідненість до полярних рідин, тобто на їх поверхні знаходяться йоногенні центри або полярні групи (гідроксильна, карбоксильна і ін.)
<b>Гідрофобні адсорбенти</b>	адсорбенти, які мають високу спорідненість до неполярних рідин
<b>Глина</b>	алюмосилікати; дрібнозернистий осад гірської породи, пилоподібна в сухому стані та пластична при зволоженні
<b>Десорбція</b>	процес переходу речовини з поверхневого шару в суміжну гомогенну фазу
<b>Диполь</b>	полярні молекули, в яких «центри тяжіння» позитивного і негативного зарядів не збігаються
<b>Енергія активації</b>	енергія, якою мають володіти молекули адсорбтиву і адсорбенту для того, щоб відбулася адсорбція
<b>Ізотерма адсорбції</b>	залежність величини адсорбції від концентрації (або парціального тиску) речовини при сталій температурі
<b>Іоніти</b>	тверді, нерозчинні речовини, які обмежено набухають і складаються:

	<p>1) з каркасу (матриці), яка має позитивний або негативний заряд,</p> <p>2) рухомих протиіонів, які компенсують своїми зарядами заряд каркасау і стехіометрично обмінюються на протиіони розчину електроліту.</p>
<b>Йонний обмін</b>	процес обміну власних йонів нерозчинного адсорбенту (іоніту) на інші йони того ж знаку, які знаходяться в розчині
<b>Кінетична крива адсорбції</b>	графічна залежність концентрації адсорбтиву або його адсорбції від часу при сталій температурі
<b>Кінетичне рівняння адсорбції</b>	рівняння, яке описує залежність концентрації адсорбтиву або його адсорбції від часу при сталій температурі
<b>Механізм адсорбції</b>	детальний опис процесу адсорбції з урахуванням всіх проміжних стадій і природи взаємодій
<b>Непористі адсорбенти</b>	адсорбенти, у яких частинки навіть при найщільнішій їх упаковці, утворюють порошкову мембрану
<b>Питома поверхня адсорбенту</b>	усереднена характеристика поверхні внутрішніх порожнин (каналів, пор) пористого тіла або сумарної зовнішньої поверхні частинок роздробленої фази дисперсної системи
<b>Пористі адсорбенти</b>	адсорбенти, які являють собою або структури, що складаються з зерен, або просторові сітки, пронизані складними тонкими порами

<b>Рівноважний час</b>	час досягнення адсорбційної рівноваги
<b>Силікагель</b>	гідратований аморфний кремнезем
<b>Сорбція</b>	термін використовується, коли адсорбція та абсорбція перебігають одночасно або невідомо, яке з цих явищ відбувається
<b>Цеоліти</b>	пористі кристалічні алюмосилікати лужних і лужноземельних металів
<b>Цеоліти природні</b>	утворилися в результаті зміни вулканічних туфів в морських і континентальних басейнах
<b>Цеоліти синтетичні</b>	отримують за допомогою гідротермального синтезу
<b>Швидкість адсорбції</b>	зміна величини адсорбції, віднесена до одиниці часу

## ДОДАТКИ

Додаток А

### Рівняння для розрахунку помилок

Помилка	Рівняння	Номер рівняння
стандартне відхилення	$NSD = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left( \frac{A_{i,mod} - A_{i,експ}}{A_{i,експ}} \right)^2}$	A1
середня відносна похибка	$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left  \frac{A_{i,mod} - A_{i,експ}}{A_{i,експ}} \right $	A2
загальна середня похибка	$\epsilon = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^N  A_{i,mod} - A_{i,експ} }{\sum_{i=1}^N A_{i,експ}}$	A3
залишкова сума квадратів	$SSE = \sum_{i=1}^N (A_{i,mod} - A_{i,експ})^2$	A4
стандартна похибка	$SE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (A_{i,mod} - A_{i,експ})^2}$	A5
Хі-тест	$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(A_{i,експ} - A_{i,mod})^2}{A_{i,mod}}$	A6

де  $A_{експ}$  - експериментальні значення адсорбції;  $A_{мод}$  - значення адсорбції, розраховані за допомогою адсорбційної моделі;  $N$  - число дослідів.

## Вимоги щодо оформлення результатів розрахунків в файлі Word

Листи, на яких пишеться розрахункова робота, повинні бути формату А4. Поля: ліворуч – 30 мм, зверху і знизу – 20 мм, праворуч – 10 мм. Шрифт тексту 14 пт, Times New Roman, міжстроковий інтервал – 1,5, абзац – 1,25 см.

Текст роботи обов'язково вирівнюють *по ширині*, заголовки вирівнюють *по центру*. Таблиці та рисунки вставляються в текст роботи. Всі таблиці та рисунки повинні мати назву.

*Підпис* розміщують *над таблицею*. Слово **Таблиця** друкують праворуч, вказуючи номер таблиці арабськими цифрами без позначки № і крапки після цифри. Якщо таблиця в роботі одна, вона не нумерується. Заголовок таблиці друкують строчкою нижче, ніж слово **Таблиця**, маленькими літерами, починаючи з великої літери, симетрично відносно тексту сторінки.

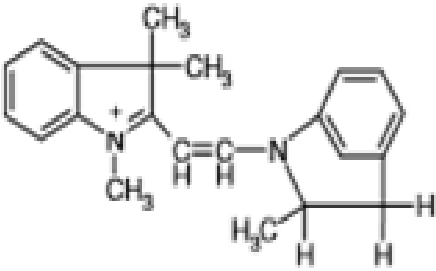
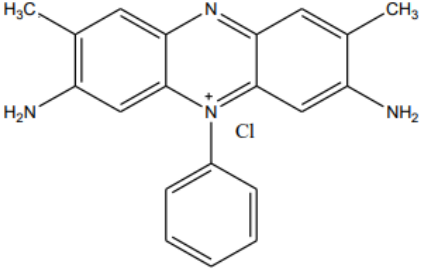
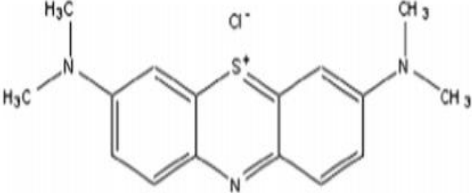
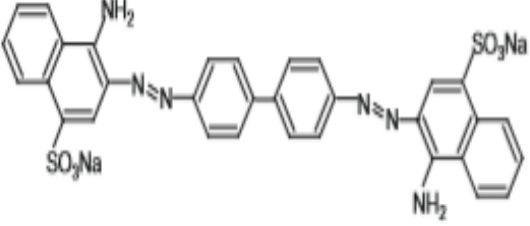
*Рисунки* будують без координатної сітки, обов'язково стисло підписуючи осі абсцис і ординат. На осях координат ставлять 4-5 позначок масштабу *виступами всередину*. Не рекомендується набір рисунків, що містять однотипні криві, їх треба об'єднувати.

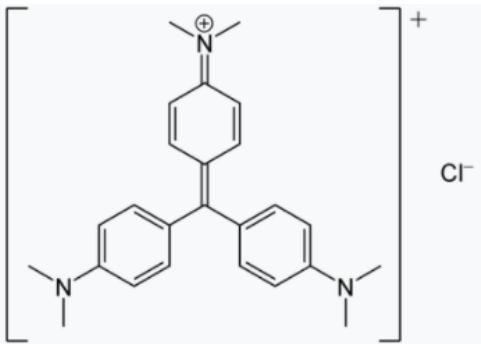
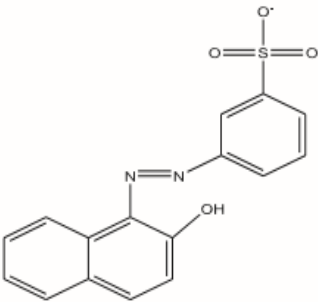
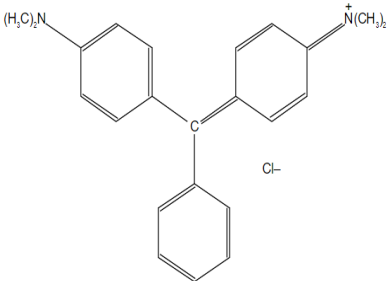
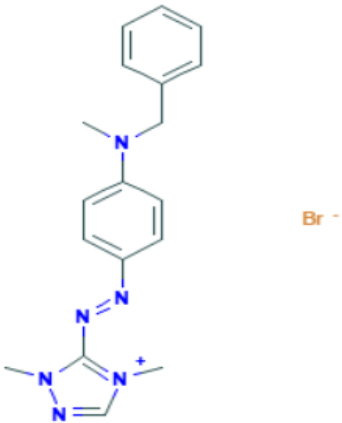
*Підпис* розміщують *під рисунком* і друкують симетрично тексту. Підпис під рисунком звичайно має чотири основних елемента: найменування графічного сюжету, що позначається скороченим словом **Рис.**; порядковий номер арабськими цифрами (якщо рисунок в роботі один, він не нумерується); стислий тематичний заголовок ілюстрації; експлікацію (деталі сюжету позначені цифрами) або легенду.

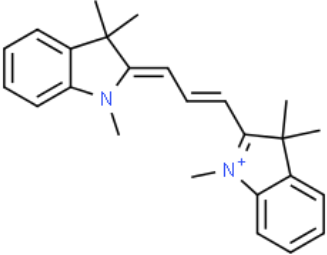
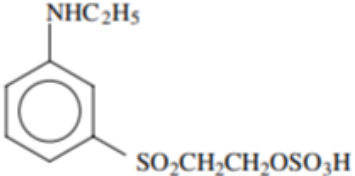
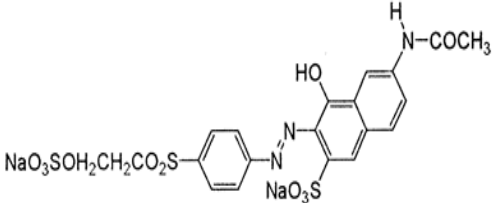
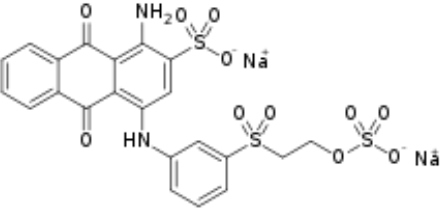
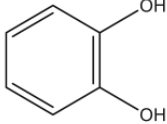
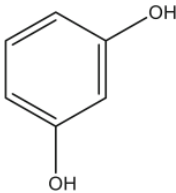
Математичні формули, хімічні рівняння записують за допомогою комп'ютерних програм Microsoft Equation або MathType. Математичні формули, на які будуть посилання потрібно пронумерувати. Номери формул позначають арабськими цифрами в круглих дужках праворуч від формули біля краю сторінки.

Висновки відображають досягнення мети та вирішення задач, що були поставлені в роботі. Висновки повинні містити найбільш істотні нові наслідки роботи. Починають висновки словами: *визначено, вивчено, підтверджено, доведено, показано, ідентифіковано, розроблено* та інші.

## Характеристики деяких забруднювачів

Назва	Хімічна формула	М, г/моль	Примітка
Основний жовтий 21		229	
Сафранін-О		351	
Метиленовий блакитний		320	S=1,02 нм <sup>2</sup>
Конго червоний		697	S=1,89 нм <sup>2</sup>

Кристалічний фіолетовий		408	Розчинність 16 г/л (25 °С)  S=1,39 нМ <sup>2</sup>
Оранж II		350	S=2,79 нМ <sup>2</sup>
Малахитовий зелений		365	S=1,19 нМ <sup>2</sup>
Основний червоний		401	S=0,0497 нМ <sup>2</sup>

<p>Основний червоний 12</p>		<p>357</p>	
<p>Активний блакитний</p>		<p>315</p>	
<p>Ремазол діамантовий оранжевий 3R</p>		<p>617,5</p>	
<p>Ремазол діамантовий блакитний R</p>		<p>626,5</p>	
<p>Катехол</p>		<p>110</p>	<p>Розчинність 45,1 г/100 мл</p>
<p>Резорцинол</p>		<p>110</p>	<p>Розчинність 123 г/100 мл</p>

## Довідкові дані

Назва константи	Позначення	Значення
Стала Больцмана	$k_b$	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Стала Планка	$h$	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Універсальна газова стала	$R$	8,31441 Дж/(моль·К)
Число Авогадро	$N_A$	$6,02204 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>

*Навчальне видання*

**Солдаткіна Людмила Михайлівна**

**АДСОРБЕНТИ  
ТА АДСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ  
(очистка природних та стічних вод)**

*Практикум*

*В авторській редакції*

Підп. до друку 8.11.2021. Формат 60x84/16.

Умов.-друк. арк. 5,81. Наклад 15 прим.

Зам. № 2379.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна

Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)