



Т. В. Конькова, А. П. Рысев

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Москва
2022**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Т. В. Конькова, А. П. Рысев

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ
В ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Допущено федеральным учебно-методическим объединением в сфере высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 18.00.00 Химические технологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров 18.03(04).01 Химическая технология

Москва

2022



УДК 544.723.2

ББК 35.20/46

К65

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

В. И. Ванчурин

Доктор технических наук, профессор Пермского государственного национального исследовательского университета

А. А. Кетов

Конькова Т. В.

К65 Теория и практика жидкофазной адсорбции в технологии неорганических веществ / Т. В. Конькова, А. П. Рысев. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 120 с.
ISBN 978-5-7237-1968-2

Содержится информация о жидкофазных процессах и свойствах минеральных адсорбентов, используемых в технологии неорганических веществ. Приводится описание теоретических моделей, применяемых для описания адсорбции из жидких среды, в частности, из водных растворов. Представлен развернутый пример аппроксимации экспериментальных данных различными кинетическими и равновесными моделями с целью установления механизма адсорбции, а также лабораторные работы и тесты для самоконтроля.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.03(04).01 «Химическая технология» профилю «Технология неорганических веществ» бакалавриата и программам магистратуры «Технология неорганических веществ и сорбентов и катализаторов для их производства», «Технология обезвреживания и переработка техногенных отходов».

УДК 544.723.2

ББК 35.20/46

ISBN 978-5-7237-1968-2

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2022
© Конькова Т. В., Рысев А. П., 2022



Оглавление

Список обозначений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДсорбЦИИ.....	9
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОЙ АДсорбЦИИ	18
3. МЕТОД ЛИНЕЙНОЙ АППРОКСИМАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОРРЕЛЯЦИИ.....	22
4. ОБРАБОТКА ДАННЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	24
4.1. Кинетические модели.....	24
4.1.1. Модель псевдопервого порядка.....	24
4.1.2. Модель псевдвторого порядка.....	27
4.1.3. Модель Зельдовича – Чена – Клейтона.....	29
4.2. Диффузионные модели.....	31
4.2.1. Модель Бойда – Адамса – Майерса.....	32
4.2.2. Модель Вебера – Морриса.....	34
5. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ.....	36
5.1. Модель Генри.....	37
5.2. Модель Ленгмюра.....	38
5.3. Модели Темкина и Фрейндлиха.....	41
5.4. Модель Редлиха – Петерсона.....	44
5.5. Модель Флори – Хиггинса.....	46
5.6. Модель Брунауэра – Эммета – Теллера.....	47
5.7. Модель Холси.....	48
5.8. Модель Дубинина – Радушкевича.....	49
6. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ АДсорбЦИИ.....	51
7. ПРИМЕРЫ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЖИДКОФАЗНОЙ АДсорбЦИИ.....	55
7.1. Пример исследования кинетики адсорбции.....	55
7.2. Пример исследования адсорбционного равновесия.....	61
7.3. Пример исследования термодинамики адсорбции.....	66



8. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ АДсорбЕНТОВ.....	70
8.1. Активные угли.....	71
8.2. Силикагели.....	74
8.3. Оксид алюминия.....	76
8.4. Цеолиты.....	77
8.5. Слоистые алюмосиликаты.....	79
9. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ К ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ РАСЧЕТАМ.....	81
10. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	84
Работа 1. Исследование адсорбции катионного красителя метиленового голубого на активированном угле.....	84
Работа 2. Определение катионообменной емкости природного монтмориллонита по адсорбции этилендиаминовых комплексов меди	88
Работа 3. Сорбционное извлечение La^{3+} из раствора фосфорной кислоты	92
11. ТЕСТЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	95
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	108
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	114
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.	115
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ 6.	118



Список обозначений

Термодинамические величины

A – энергия Гельмгольца, Дж/моль;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

G – энергия Гиббса, Дж/моль;

H – энтальпия, Дж/моль;

S – энтропия, Дж/(моль·К);

U – внутренняя энергия, Дж/моль;

μ – химический потенциал, Дж/моль;

σ – поверхностное натяжение, Дж/м²;

Физические величины и константы

c_s – растворимость адсорбтива, моль/л;

E – энергия, Дж;

h – расстояние между взаимодействующими молекулами, м;

I – потенциалы ионизации молекул, Дж/моль;

k_B – константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

m – масса адсорбента, г;

p – давление, Па;

p_i – дипольный момент, Кл·м;

R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К);

s – площадь поверхности, м²;

T – температура, К;

V – объем, л;

ν – количество вещества, моль;

τ – время, мин;

φ – электрический потенциал, В;

ψ – поляризуемость, Ф·м²;

Статистические критерии и величины

k, b – коэффициенты линейного уравнения $y=kx+b$;

R – коэффициент корреляции;

R^2 – коэффициент детерминации, коэффициент корреляции Пирсона;



s_m – стандартное отклонение;

t – критерий Стьюдента;

Z – число независимых наблюдений (экспериментальных данных);

δ – ошибка определения случайной величины, %;

χ^2 – критерий хи-квадрат;

Критерии и величины, входящие в теоретические модели адсорбции

B – константа скорости внутренней диффузии в модели Бойда – Адамса – Майерса, с^{-1} ;

C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя в модели Вебера – Морриса, моль/г;

$c_o/c_v/c_e$ – концентрация адсорбтива начальная/текущая/равновесная, г/л, моль/л;

D_i – коэффициент эффективной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

F – движущая сила адсорбции в модели Бойда – Адамса – Майерса;

f_T – фактор неоднородности поверхности в модели Темкина, $\text{моль}^2/\text{Дж} \cdot \text{г}$;

i – безразмерный эмпирический параметр в уравнении Редлиха – Петерсона;

k_1 – константа скорости реакции псевдопервого порядка, мин^{-1} ;

k_2 – константа скорости реакции псевдовторого порядка, $\text{г}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$;

k_{BET} – константа равновесия в модели Брунауэра – Эммета – Теллера, г/моль;

k_{BM} – константа Вебера – Морриса, $\text{моль}/(\text{г} \cdot \text{мин}^{0.5})$;

k_D – константа модели Дубинина – Радужкевича, связанная с величиной характеристической энергии адсорбции;

k_F – константа в уравнении Фрейндлиха, моль/г;

k_{FH} – константа равновесия в модели Флори – Хиггинса;

k_H – константа равновесия в модели Холси;

k_L – константа равновесия в уравнении Ленгмюра, л/моль;

k_{Lo} – константа Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции, л/моль;

k_{RP} – константа равновесия в модели Редлиха – Петерсона, л/моль;

k_Z – начальная скорость адсорбции в модели Зельдовича – Чена – Клейтона, $\text{моль}/(\text{г} \cdot \text{мин})$;

k_H – константа распределения в модели Генри, л/г;



N – общее число адсорбционных центров на элементе поверхности;
 n – число занятых адсорбатом адсорбционных центров.
 n_F – константа, характеризующая интенсивность взаимодействия адсорбат–адсорбент в модели Фрейндлиха;
 n_{FH} – число ионов, занимающих адсорбционные центры в модели Флори – Хиггинса;
 n_H – степенной коэффициент в модели Холси, г/моль;
 q – адсорбция, мг/г, моль/г;
 q_e – равновесная адсорбция, мг/г, моль/г;
 q_∞ – емкость монослоя, моль/г;
 $q_{e, теор}$ – теоретическая емкость адсорбента, моль/г;
 r_0 – радиус гранулы адсорбента, м;
 R_L – фактор разделения в модели Ленгмюра;
 β – константа десорбции в модели Зельдовича – Чена – Клейтона, г/моль;
 ε – адсорбционный потенциал в моделях Поляни и Дубинина – Радушкевича, Дж/моль;
 Θ – относительная доля занятых адсорбатом адсорбционных центров



ВВЕДЕНИЕ

Жидкофазная адсорбция как метод извлечения целевых компонентов из истинных растворов не имеет конкурентов в области малых концентраций растворенного вещества, когда применимость других способов разделения оказывается под вопросом. Мембранные процессы, электродиализ, ректификация и др. методы экономически рентабельны, лишь когда концентрация извлекаемого компонента составляет более 150–200 мг/л. Однако, во многих случаях, например, в процессах очистки промышленных стоков, растворы могут содержать подлежащие удалению примеси в концентрациях значительно превосходящих их ПДК, но ниже указанной границы рентабельности. В таких случаях адсорбционные процессы оказываются незаменимы.

Еще одним существенным достоинством адсорбции является сравнительная простота аппаратного оформления технологического процесса. Адсорберы имеют несложную конструкцию, а их работа не требует значительных затрат энергии. Более того, технологический поток, поступающий на адсорбционное разделение, не требует слишком сложной и многоступенчатой системы предварительной очистки, как, например, в случае обратного осмоса или электродиализа. Селективность же адсорбции может быть достигнута путем подбора адсорбента специально для целевого адсорбтива. Таким образом, исследования в области кинетики и статики жидкофазной адсорбции носят важный научный и промышленный характер.

В данном пособии собран теоретический материал, на основе которого производят описание взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента с акцентом на процессы в жидкой фазе, представлен развернутый пример практического применения теоретических моделей, а также материалы для практической подготовки (лабораторные работы) студентов и их тестового контроля.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДСОРБЦИИ

Адсорбцией называют самопроизвольный переход одного или нескольких компонентов истинного раствора из жидкой фазы на поверхность твердого тела – *адсорбента*. Пока компонент находится в растворе (т.е. до момента адсорбции), его принято называть *адсорбтивом*, как только компонент оказался на поверхности адсорбента (т.е. после адсорбции), его называют *адсорбатом*. Процесс обратный адсорбции называется *десорбцией*.

Согласно первому началу термодинамики любой процесс в природе требует затраты энергии. Общий запас энергии термодинамической системы, к которой можно отнести и систему адсорбент–адсорбтив, определяется величиной *энтальпии* – H . В это понятие суммарно включены все виды внутримолекулярной, внутриатомной, внутриядерной энергии, известные физике, энергия движения и взаимодействия частиц, а также запас потенциальной энергии системы, необходимый для противодействия сжатию со стороны окружающей среды и определяемый величиной $p dV$. Если не учитывать последний вид энергии, т.е. если объем системы не изменяется, то вместо понятия энтальпия используют понятие *внутренняя энергия* – U . Для систем в конденсированном состоянии различие между энтальпией и внутренней энергией не превышает 5% и им, как правило, пренебрегают.

Однако не весь запас энергии, которым располагает термодинамическая система, может быть использован. К примеру, если нагреть чайник с водой, а затем каким-то образом попытаться воспользоваться накопленной им тепловой энергией, то величина энергии, которую мы сможем потратить, будет пропорциональна не $\frac{3}{2} k_{\text{Воды}} T_{\text{н}}$, а всего лишь $\frac{3}{2} k_{\text{Воды}} (T_{\text{н}} - T_{\text{к}})$, где $T_{\text{н}}$ – температура нагретого чайника, $T_{\text{к}}$ – температура воздуха в комнате, где он находится. Иначе говоря, понизить температуру чайника с водой возможно лишь до температуры окружающей среды. Получается, что общий запас энергии в системе (т.е. ее энтальпия или внутренняя энергия) является суммой двух слагаемых: *свободной энергии*, которую можно использовать для проведения какого-либо физико-



химического процесса и *энергии связанной*, которая остается заперта в системе и потрачена быть не может.

Часть энтальпии (внутренней энергии), которая может быть потрачена на проведение физико-химического процесса, называется *энергией Гиббса* для изобарно-изотермических условий, *энергией Гельмгольца* – для изохорно-изотермических условий. Связанная энергия контролируется *энтропией* S (рис. 1). Связь между различными видами энергии системы выражается известными соотношениями:

$$dH = dG + TdS \quad (1)$$

$$. \quad dU = dA + TdS \quad (2)$$

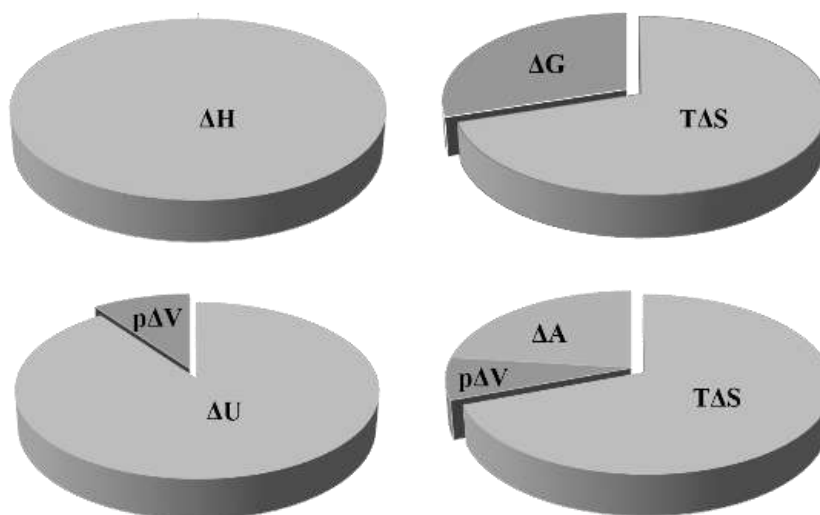


Рис. 1. Соотношение свободной и связанной энергии термодинамической системы

Итак, энергия Гиббса – это полезная часть энтальпии. Ее можно отнести к какому-либо экстенсивному параметру (т.е. зависящему от количества вещества или размера системы – масса, объем, количество вещества и т.д.) при неизменном значении других экстенсивных параметров. К примеру, энергия Гиббса, отнесенная к молю вещества, составляющего систему, называется химическим потенциалом – $\left(\frac{\partial G}{\partial v_i}\right)_{T,p,v_{i+1},\dots,v_k} = \mu_i$. Если отнести свободную энергию к единице поверхности раздела фаз, то речь будет идти о поверхностном натяжении –



$\left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,p,v,\varphi} = \sigma$. Иначе говоря, химический потенциал – это свободная энергия одного моля частиц компонента системы, а поверхностное натяжение – это свободная энергия одного квадратного метра поверхности раздела фаз в системе из нескольких фаз.

Адсорбция, как и любой другой физико-химический процесс сопровождается расходом свободной энергии, причем каждая из частей системы должна обладать определенным ее запасом. Для адсорбируемого вещества это химический потенциал, значение которого у адсорбтива – $\mu_{\text{адсорбтив}}$ должно превышать таковое у адсорбата – $\mu_{\text{адсорбат}}$:

$$\mu_{\text{адсорбтив}} > \mu_{\text{адсорбат}} \quad (3)$$

Свободная энергия поверхности адсорбента является следствием специфического расположения образующих ее частиц. Молекулы адсорбента, находящиеся в объеме его фазы, окружены точно такими же молекулами и испытывают с их стороны воздействия, энергия которых примерно одинакова (рис. 2а). Молекулы на поверхности раздела взаимодействуют не только с такими же молекулами в объеме фазы адсорбента, но и с молекулами жидкой фазы, благодаря чему сохраняют некоторый избыток неизрасходованной свободной энергии (рис. 2б). Чем больше поверхность раздела фаз, тем, соответственно, больше избыток свободной поверхностной энергии.

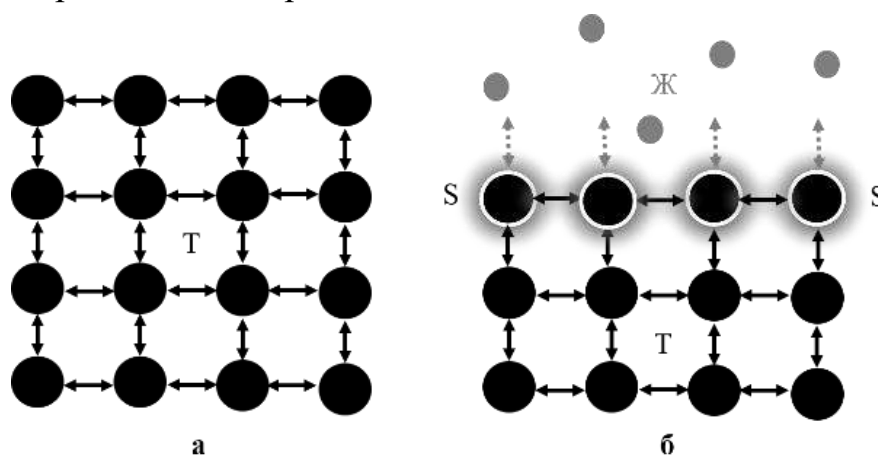


Рис. 2. Межмолекулярное взаимодействие частиц адсорбента в объеме фазы (а) и на поверхности раздела фаз (б)

Поверхностная энергия может быть израсходована двумя путями. Первый заключается в самопроизвольном уменьшении поверхности раздела фаз, с чем связана, например, сферическая форма, принимаемая телами в условиях невесомости – от капель жидкости до планет. Второй путь связан с уменьшением поверхностного натяжения. Уменьшение поверхностного натяжения имеет место после изменения окружения, с которым взаимодействуют поверхностные молекулы адсорбента.

Адсорбция приводит к концентрированию молекул адсорбтива на поверхности раздела Т–Ж и вытеснению с этой поверхности молекул растворителя. Следовательно, адсорбция из раствора – это процесс молекулярного обмена между жидкой фазой и поверхностью раздела фаз. Для того, чтобы молекулы адсорбтива могли вытеснить с поверхности молекулы растворителя, они должны обладать повышенным запасом свободной энергии. Иначе говоря, разность химических потенциалов при адсорбции молекул адсорбтива должна превышать разность химических потенциалов при адсорбции молекул растворителя:

$$\mu_{\text{адсорбтив}} - \mu_{\text{адсорбат}} > \mu_{\text{растворитель},V} - \mu_{\text{растворитель},s}, \quad (4)$$

где $\mu_{\text{растворитель},V}$ – химический потенциал растворителя в объеме жидкой фазы; $\mu_{\text{растворитель},s}$ – химический потенциал растворителя на поверхности адсорбента.

Рассмотрим энергетический баланс поверхности раздела фаз, связав его с площадью s , на которой из раствора адсорбируется некоторый компонент i . Химический потенциал адсорбата i изменяется от нуля в начале адсорбции, когда его молекул на поверхности еще нет, до значения μ_e в состоянии равновесия. Прирост энергии на поверхности за счет изменения химического потенциала адсорбата составляет:

$$dG_i = v_i d\mu \quad (5)$$

На такую же величину уменьшается свободная поверхностная энергия адсорбента за счет уменьшения поверхностного натяжения:

$$dG_s = s d\sigma < 0 \quad (6)$$



По закону сохранения энергии $dG_K + dG_s = 0$, в итоге получаем уравнение:

$$-d\sigma = \frac{v_i}{s} d\mu \quad (7)$$

Отношение v_i/s представляет собой отношение количества молекул адсорбата к поверхности адсорбента и называется *адсорбцией* – q . Для упрощения расчетов считается, что избыток свободной энергии сконцентрирован в поверхностном слое молекул адсорбента, толщина которого стремится к нулю. Величину адсорбции на такой поверхности также называют избыточной. С учетом избыточной адсорбции из соотношения (7) получается уравнение, которое называется *фундаментальным уравнением адсорбции*. Выведенное Д. У. Гиббсом, оно устанавливает связь между энергетическими изменениями в системе адсорбент–адсорбтив и величиной адсорбции, являясь частным случаем закона сохранения энергии:

$$-d\sigma = q d\mu \quad (8)$$

Фундаментальное уравнение адсорбции, несмотря на свой универсальный характер, ничего не говорит ни о природе сил удерживающих адсорбат на поверхности адсорбента, ни об энергетической структуре этой поверхности. Принято условно различать два вида взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом – физическое и химическое, четкая граница между которыми, тем не менее, отсутствует.

Физическая адсорбция является результатом слабого межмолекулярного взаимодействия обусловленного силами Ван-дер-Ваальса. Энергия межмолекулярного взаимодействия E включает три возможных компонента:

$$E = E_{эл} + E_{пол} + E_{дисп}, \quad (9)$$

где $E_{эл}$ – это энергия ориентационного электростатического взаимодействия между полярными молекулами (силы Кeesома; рис. 3а).



Это взаимодействие определяется величиной дипольного момента молекул и уменьшается с увеличением кинетической энергии хаотичного движения молекул, т.е. температуры:

$$E_{\text{эл}} = -\frac{2p_a^2 p_b^2}{h^6 k_B T}, \quad (10)$$

где p – дипольные моменты взаимодействующих полярных молекул a и b ; h – расстояние между молекулами; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

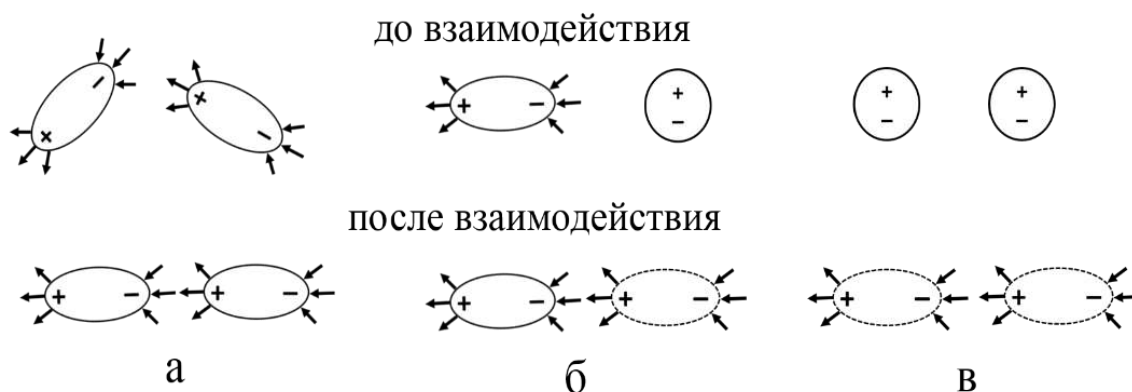


Рис. 3. Схема возникновения различных составляющих межмолекулярного взаимодействия: электростатического (а); поляризационного (б); дисперсионного (в)

$E_{\text{пол}}$ – это энергия взаимодействия полярной молекулы с неполярной, которая приобретает индуцированный дипольный момент в результате взаимодействия с первой (силы Дебая; рис. 3б). Оно не зависит от температуры, но определяется поляризуемостью неполярной молекулы:

$$E_{\text{пол}} = -\frac{2\psi_b p_a^2}{h^6}, \quad (11)$$

где ψ – поляризуемость неполярной молекулы a .

$E_{\text{дисп}}$ – это энергия универсального дисперсионного взаимодействия между любыми типами молекул – как полярных, так и неполярных (силы Лондона), являющееся центральным видом межмолекулярного взаимодействия (рис. 3в). Оно возникает в результате смещения зарядов в молекуле вследствие синхронизации возникновения мгновенных диполей.



Дисперсионное взаимодействие также не зависит от температуры, а определяется, главным образом, поляризуемостью взаимодействующих молекул:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \psi_a \psi_b \frac{I_a I_b}{I_a + I_b} \frac{1}{h^6}, \quad (12)$$

где I – потенциалы ионизации молекул a и b .

В отличие от физической адсорбции, при хемосорбции между адсорбатом и адсорбентом образуется поверхностное химическое соединение и адсорбат утрачивает свою химическую индивидуальность. В результате хемосорбции поверхностное натяжение может не только уменьшаться, но и увеличиваться. В таком случае адсорбция протекает за счет уменьшения свободной энергии всей системы. Различия между физической адсорбцией и хемосорбцией представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Основные различия между физической адсорбцией
и хемосорбцией**

Признак	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Тип взаимодействия адсорбент–адсорбат	Межмолекулярные силы	Химическая связь
Возможность десорбции	Обратима	Необратима
Миграция адсорбата по поверхности адсорбента	Не локализована	Локализована
Зависимость адсорбции от свойств адсорбата	Малоспецифична	Специфична
Тепловой эффект процесса	5–40 кДж/моль	Свыше 100 кДж/моль
Возможность образования нескольких слоев адсорбата	Моно/полислойная	Монослойная

Первичную оценку характера взаимодействия между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента можно дать на основе формы изотермы адсорбции. В жидкофазной адсорбции, в отличие от газофазных процессов, изотермы адсорбции принято классифицировать по системе Гильса на четыре вида: L, H, C и S (рис. 4).



Изотермы *типа S* имеют начальный выпуклый по отношению к оси абсцисс участок, после которого следует точка перегиба. Такая форма изотермы наблюдается, если энергия взаимодействия между молекулами адсорбата превосходит энергию взаимодействия между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента. В этом случае молекулы адсорбата стремятся расположиться на поверхности в виде кластеров или цепей. S-форма изотермы встречается при адсорбции полифункциональных соединений, например, адсорбция некоторых аминокислот из водных растворов на полярной поверхности. Изотермы данного типа могут также свидетельствовать о сильной конкуренции за адсорбционные участки молекул адсорбтива с молекулами растворителя.

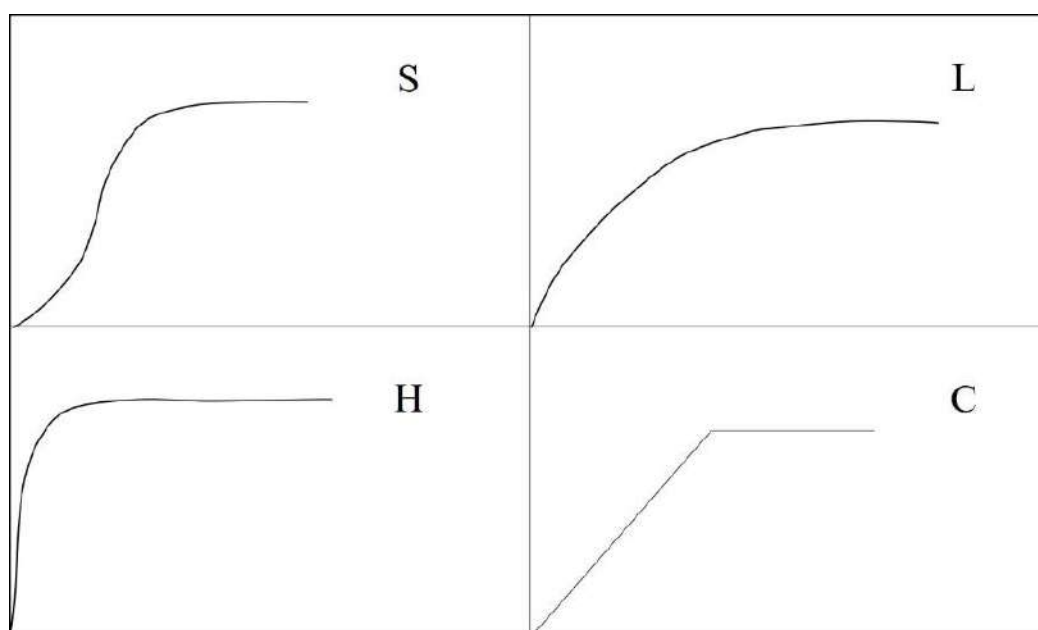


Рис. 4. Классификация изотерм жидкофазной адсорбции по Гильсу

Изотермы *L-типа* имеют начальный вогнутый по отношению к оси абсцисс участок, который в последующем может перейти в плато, характеризующее насыщение поверхности адсорбента адсорбируемым веществом (тип L2), после которого возможно продолжение роста адсорбции (тип L3) и второе плато (тип L4). В некоторых случаях, когда адсорбтив существует в форме ассоциатов, например, ПАВ, возможно формирование максимума на изотерме адсорбции (тип L5). Изотермы L-типа являются наиболее общими и часто встречающимися в жидкофазной



адсорбции. Они характеризуют ситуацию, когда энергия взаимодействия между молекулами адсорбата пренебрежимо мала по сравнению с энергией взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента.

Изотермы *H-типа* очень похожи на изотермы *L-типа* и также характерны для ситуации превосходства сил взаимодействия адсорбата с поверхностью над силами взаимодействия адсорбат – адсорбат. Отличительной особенностью *H-изотерм* является почти параллельный оси ординат начальный участок изотермы, свидетельствующий о сильном сродстве молекул адсорбата с поверхностью, т.е. о хемосорбционном механизме процесса.

Изотермы *C-типа* имеют линейный начальный участок, указывающий на постоянное распределение адсорбируемого компонента между раствором и поверхностью адсорбента. Такой тип изотерм характерен для адсорбции на микропористых адсорбентах, когда число адсорбционных центров остается практически постоянной величиной в широкой области концентраций. В процессе заполнения одних центров образуются новые, и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально величине адсорбции.

Однако, указанная выше классификация позволяет сделать лишь предположительный вывод о характере адсорбционного взаимодействия. Для того чтобы подтвердить или опровергнуть предполагаемый механизм процесса на практике приходится прибегать к аппроксимации, т.е. приближению экспериментальных данных к какой-либо теоретической модели, поскольку на основе лишь эмпирических результатов часто бывает сложно, а иногда и невозможно сделать заключение о природе адсорбционного взаимодействия.

Любая теория – это не более чем абстракция, законы функционирования которой строго распространяются лишь на идеальные объекты, заложенные в фундамент теории. Однако корреляция экспериментальных данных с теоретической моделью позволяет предположить, что реальная система обладает некоторыми свойствами системы идеальной, благодаря чему появляется возможность объяснить и предсказать ее поведение. Таким образом, метод аппроксимационного

исследования адсорбции заключается в том, что экспериментальные данные, полученные в лаборатории, подставляют в уравнения, описывающие поведение модельных систем с последующей статистической оценкой их корреляции.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ

На практике чаще всего получают два вида зависимостей – кинетические кривые адсорбции и ее изотермы. И в том, и в другом случае, используя подходящий метод измерения концентрации адсорбтива в растворе, определяют величину адсорбции:

$$q_e = \frac{(c_o - c_e)V}{m}, \quad (13)$$

где q_e – равновесная адсорбция; c_o – начальная концентрация адсорбтива в растворе; c_e – концентрация адсорбтива в растворе после наступления равновесия; V – объем раствора; m – масса навески адсорбента.

При построении изотерм адсорбции рекомендуется использовать в расчетах молярную концентрацию адсорбтива, так как это позволит, в последующем, сравнивать между собой адсорбцию различных веществ на одном адсорбенте для оценки его селективности.

Кинетическая кривая адсорбции – это зависимость величины адсорбции от времени. Начинать исследование адсорбционного процесса необходимо именно с построения интегральной кинетической кривой в координатах $q = f(\tau)$, так как без знания времени наступления адсорбционного равновесия τ_e невозможно будет получить изотерму адсорбции.

Для проведения кинетических адсорбционных экспериментов в статических условиях в растворы адсорбтива (пробы) одинакового объема V с одинаковой известной начальной концентрацией c_o добавляют навески адсорбента равной массы m , далее полученные суспензии интенсивно встряхивают на лабораторном шейкере. Содержание адсорбтива в каждой



пробе измеряют в заданные промежутки времени после начала адсорбции, получая концентрации $c_{\tau 1}, c_{\tau 2} \dots c_{\tau e}$, в моменты времени $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_e$. Количество точек на интегральной кинетической кривой соответствует количеству исследуемых проб. Рекомендуется получать не менее 10–15 точек, однако конкретное их количество будет зависеть от скорости процесса и времени наступления адсорбционного равновесия τ_e . Следует также уделить особое внимание начальному участку кинетической кривой в первые 5–10 мин процесса, увеличив частоту измерения концентрации адсорбтива в этот период по сравнению с другими периодами.

Для установления времени наступления адсорбционного равновесия, необходимого для определения *равновесной концентрации и адсорбции*, однозначного правила не существует. Обычно, неизменность концентрации адсорбтива в растворе в 2–3 точках свидетельствует о наступлении равновесия или о том, что процесс уже достаточно близок к нему. На практике рекомендуется исследовать еще один контрольный образец раствора через удвоенный промежуток времени после предполагаемого момента наступления равновесия.

С помощью полученных концентраций $c_{\tau 1}, c_{\tau 2} \dots c_{\tau m}$ вычисляют значения адсорбции по формуле:

$$q = \frac{(c_0 - c_{\tau})V}{m} \quad (14)$$

На основе полученных данных строится график кинетической кривой в координатах $q = f(\tau)$.

Изотерма адсорбции характеризует равновесное распределение адсорбируемого компонента между фазами раствора и адсорбента при постоянной температуре. Для построения изотермы адсорбции к 10–20 пробам растворов адсорбтива одинакового объема, но различных начальных концентраций $c_{01}, c_{02}, \dots c_{0n}$, прибавляют навески адсорбента одинаковой массы m и оставляют пробы на лабораторном шейкере на время τ_e , которое было получено в результате исследования кинетики. После наступления



равновесия измеряют содержание адсорбтива в растворе, получая значения $c_{e1}, c_{e2}, \dots, c_{en}$ и вычисляя соответствующие им значения q_e по формуле (13).

Выбор концентраций адсорбтива в пробах определяется экспериментатором и зависит от чувствительности выбранного метода количественного анализа. Не следует готовить растворы слишком низкой концентрации, граничащей с пределом обнаружения адсорбтива по данной методике, поскольку это увеличивает ошибку эксперимента. Верхним пределом концентраций условно можно считать 100 мг/л, поскольку адсорбция веществ из растворов с более высоким содержанием растворенного вещества, как правило, экономически нерентабельна.

Изотермы адсорбции строятся в координатах $q_e = f(c_e)$, где каждой точке на графике соответствует равновесное распределение компонента между жидкой и твердой фазой при постоянной температуре.

На величину адсорбции, помимо температуры, могут также влиять рН-среды (в случае, если адсорбция происходит на рН-зависимых адсорбционных центрах или адсорбтив изменяет свою форму в зависимости от рН) и ионная сила раствора (вследствие конкурирующей адсорбции ионов растворителя или электролита, в котором находится адсорбтив), поэтому рекомендуется исследовать влияние этих параметров, проводя процесс при различных значениях рН и ионной силы.

Изостеры адсорбции отражают зависимость равновесной концентрации адсорбтива от температуры при постоянной величине адсорбции $c_e = f(T)$. Для построения изостеры адсорбции необходимо сначала построить изотермы адсорбции, по крайней мере при трех различных температурах. Изостеры адсорбции получают путем сечения изотерм горизонтальными линиями, отвечающими условию: $q = \text{const}$ (рис. 5). Изостеры адсорбции оказываются полезны при расчете теплоты адсорбции.

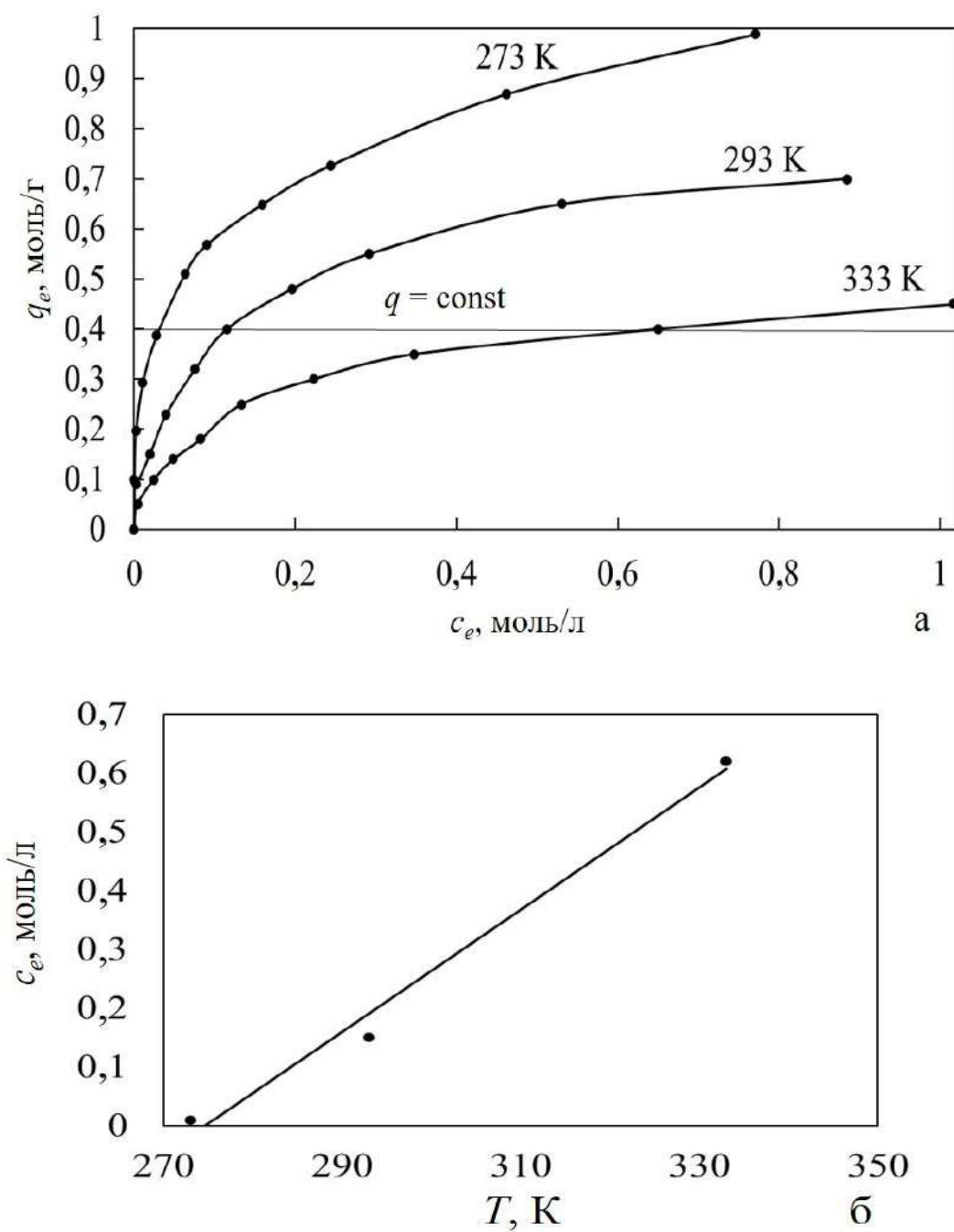


Рис. 5. изотермы адсорбции при различных температурах (а); изостера адсорбции при $q=0,4$ моль/г (б)

На практике, изостеры адсорбции чаще представляют в координатах $\ln(c)=f(1/T)$ линейной формы уравнения Клапейрона – Клаузиуса, для расчета значений дифференциальной теплоты адсорбции и оценки степени энергетической однородности поверхности адсорбента.



3. МЕТОД ЛИНЕЙНОЙ АППРОКСИМАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОРРЕЛЯЦИИ

На практике чаще всего экспериментальные данные аппроксимируют линейными формами кинетических и адсорбционных моделей. Нахождение коэффициентов линии регрессии и связанных с ними физических констант процесса адсорбции возможно провести графическим или аналитическим способами. Аналитический способ менее трудоемкий и при этом не менее точный, чем графический, поэтому в данном пособии акцент сделан именно на нем.

Регрессионный анализ заключается в нахождении коэффициентов k и b прямой $y=kx+b$, которой аппроксимируется исследуемый массив экспериментальных данных. Правильно определив значения тангенса угла наклона этой прямой (k) и длины отрезка (b), отсекаемого прямой на оси ординат, можно будет вычислить значение функции при любом значении аргумента с минимальной возможной ошибкой. Максимальную вероятность совпадения с истинной линейной зависимостью имеет такая прямая, у которой сумма квадратов отклонений значений функции от соответствующих экспериментальных данных минимальна. Метод, в котором используется указанный критерий, называется *методом наименьших квадратов*, а значения коэффициентов k и b , в этом методе, вычисляются по следующим формулам:

$$k = \frac{Z \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{Z \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (15)$$

$$b = \frac{(\sum y_i)(\sum x_i^2) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{Z \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (16)$$

где Z – число экспериментальных данных; y_i , x_i – экспериментальные значения случайных величин.

Для расчета коэффициентов уравнения регрессии удобно пользоваться программой *Microsoft Excel*, в которой есть встроенная функция ЛИНЕЙН (Приложение 1).



Для оценки линейной корреляции между величиной y и величиной x вычисляют специальный критерий, называемый коэффициентом корреляции Пирсона R . Его значение находится в пределах $-1 \leq R \leq 1$. Значение $R=1$ соответствует полной прямой корреляции; $R=-1$ – полной обратной корреляции; $R=0$ – отсутствию корреляции между y и x . Таким образом, критерий R отражает силу линейной зависимости между двумя массивами случайных величин.

На практике, для оценки степени корреляции чаще используют квадрат коэффициента корреляции Пирсона – R^2 , который называется коэффициентом детерминации и значения которого находятся в диапазоне $0 \leq R^2 \leq 1$. Коэффициент детерминации – это доля дисперсии зависимой переменной, подходящей к рассматриваемой модели или, другими словами, насколько экспериментальные данные близки к выбранной нами линейной модели. К примеру, при $R=0,5$; $R^2=0,25$, т.е. лишь 25% разброса значений экспериментальных данных описывается выбранной нами линейной моделью. Чем ближе значение R^2 расположено к 1, тем выше степень корреляции. Значение $R^2=1$ соответствует функциональной зависимости между y и x .

Коэффициент детерминации вычисляется по формуле:

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}, \quad (17)$$

где \hat{y}_i – значение y , вычисленное по рассматриваемой линейной модели;
 y_i – экспериментальное значение y ; \bar{y} – среднее значение y .

Для расчета коэффициента детерминации возможно использовать программу *Microsoft Excel*, в которой есть встроенная функция КВПИРСОН (Приложение 2).

Помимо коэффициента детерминации, при оценке корреляции экспериментальных данных с модельными расчетами часто применяют критерий *хи-квадрат* – χ^2 . В общем случае он показывает, подчиняются ли экспериментальные данные выбранному для проверки теоретическому закону (нулевой гипотезе). Если рассчитанная величина критерия χ^2 превосходит табличную величину (Приложение 3), то выбранная



теоретическая модель отвергается. Применительно к адсорбционным процессам, расчет критерия χ^2 заключается в следующем:

- строится таблица из трех рядов, в первом из которых располагаются значения адсорбции, полученные экспериментально ($q_{e \text{ эксп}}$); во втором – значения адсорбции, вычисленные на основе какой-либо теоретической модели, статистическую проверку которой производят ($q_{e \text{ теор}}$);

- для каждой пары значений адсорбции (экспериментальное и соответствующее ей теоретическое значение) вычисляется величина квадрата разности экспериментального и теоретического значений $(q_{e \text{ эксп}} - q_{e \text{ теор}})^2$ деленная на $q_{e \text{ теор}}$; полученные величины вносятся в третий ряд таблицы;

- сумма величин третьего ряда равна критерию χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_1^Z \frac{(q_{e \text{ эксп}} - q_{e \text{ теор}})^2}{q_{e \text{ теор}}}, \quad (18)$$

где Z – число экспериментов,

- задается доверительный уровень (т.е. вероятность угадать с выбором теоретической модели; как правило, значение $P = 0,95$ вполне достаточно для проверки надежности гипотезы), а также вычисляется число степеней свободы, которое на единицу меньше количества экспериментальных данных, т.е. $Z - 1$. По этим данным находят табличное значение $\chi_{\text{табл}}^2$, или вычисляют его, например при помощи встроенной функции *Microsoft Excel* – ХИ2.ОБР(доверительный уровень; степени свободы).

- если $\chi_{\text{расч}}^2 < \chi_{\text{табл}}^2$, то выбранная теоретическая модель считается адекватной экспериментальным данным.

4. ОБРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

4.1. Кинетические модели

4.1.1. Модель псевдопервого порядка

Данная модель выведена в 1898 году шведским химиком С. Лагергреном. В основу модели заложены следующие положения:



- на поверхности адсорбента существует ограниченное число активных центров, с которыми взаимодействует адсорбат;
- количество адсорбтива в растворе во много раз превышает число адсорбционных центров на поверхности адсорбента, поэтому взаимодействие адсорбтива с поверхностными центрами адсорбента можно представить как реакцию первого порядка;
- скорость адсорбции пропорциональна числу свободных (еще не занятых адсорбатом) центров адсорбции.

Допустим, что на поверхности адсорбента есть N активных адсорбционных центров. Пусть Θ – относительное число занятых адсорбатом активных центров:

$$\Theta = \frac{n}{N}, \quad (19)$$

где n – число занятых активных центров; N – общее число активных центров (рис. 6).

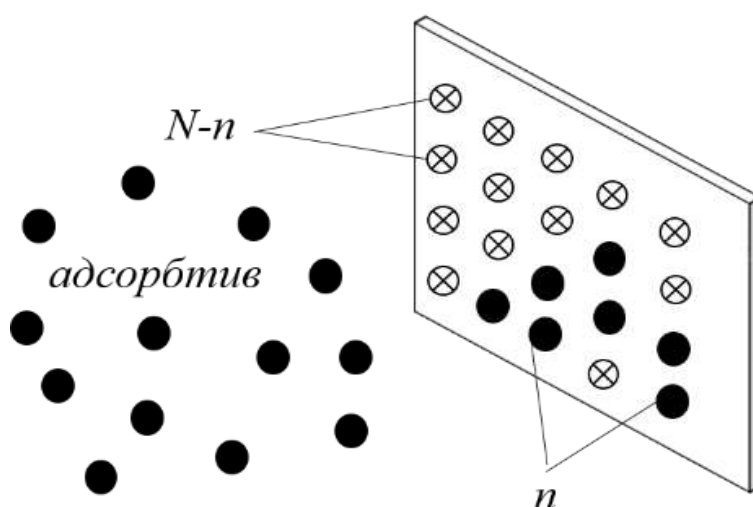


Рис. 6. Кинетическая модель псевдопервого порядка

Величина Θ имеет смысл адсорбции q . Связь между этими величинами выражается формулой:

$$q = \left(\frac{\Theta}{\text{масса адсорбента}} \right) \quad (20)$$

Количество занятых адсорбатом после наступления адсорбционного равновесия центров адсорбции составляет адсорбционную емкость



адсорбента Θ_e . Скорость адсорбции $\frac{d\theta}{d\tau}$ постепенно уменьшается, так как уменьшается количество свободных от адсорбата центров адсорбции:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = k_1(\Theta_e - \Theta_\tau), \quad (21)$$

где Θ_τ – относительное количество занятых адсорбатором адсорбционных центров к моменту времени τ ($\lim_{\tau \rightarrow \tau_e} \Theta_\tau \rightarrow \Theta_e$); k_1 – константа скорости модели псевдопервого порядка. После интегрирования уравнения (21) в пределах от 0 до τ , и от 0 до q_τ , заменяя Θ на q , получим линейную форму уравнения модели псевдопервого порядка:

$$\ln(q_e - q_\tau) = \ln q_e - k_1 \tau \quad (22)$$

Если процесс взаимодействия адсорбтива с адсорбентом отвечает требованиям модели псевдопервого порядка, то экспериментальные кинетические данные в координатах $\ln(q_e - q_\tau) = f(\tau)$ представляют собой прямую линию. Константу скорости k_1 вычисляют по угловому коэффициенту аппроксимационной прямой, равному тангенсу угла наклона; теоретическую адсорбционную емкость $q_{e \text{ теор}}$ – по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (рис. 7). Размерность константы k_1 в данном случае мин^{-1} .

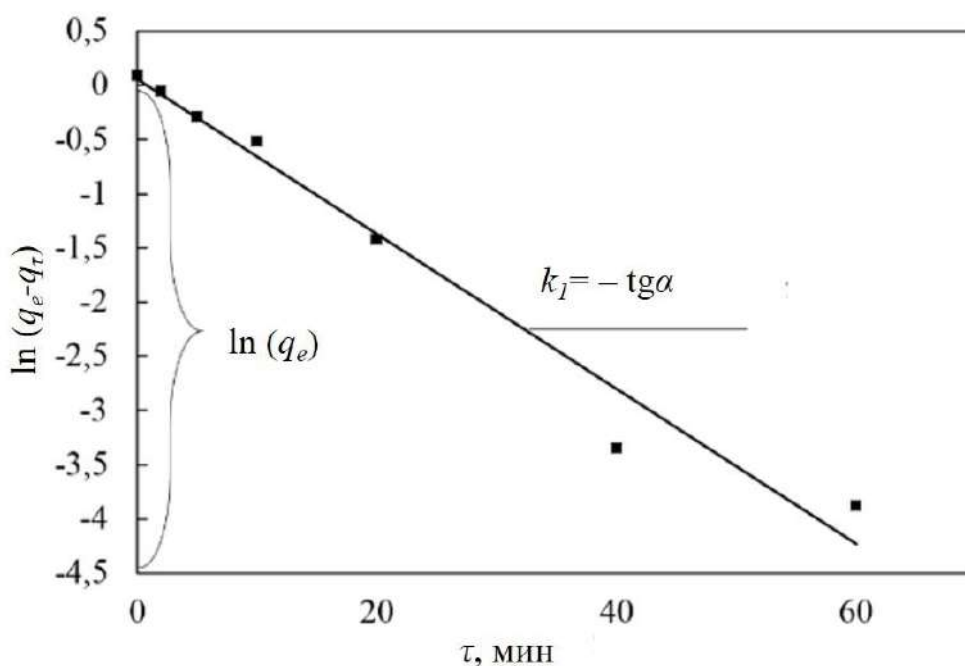


Рис. 7. Вычисление параметров модели псевдопервого порядка



Недостатки модели псевдопервого порядка:

- сложность точного определения равновесной адсорбционной емкости q_e . Если процесс достаточно длительный, то велика вероятность совершения ошибки при ее определении, когда за q_e принимается величина q_t , далекая от равновесия;
- число свободных адсорбционных центров – формальный параметр, часто не отвечающий реальному механизму процесса. В модели псевдопервого порядка адсорбция рассматривается в качестве гетерогенной квазихимической (т.е. подобной химической) реакции со значительным избытком одного из компонентов. Положения этой модели не распространяются на случаи не фиксированной полимолекулярной адсорбции. Это может привести к тому, что экспериментальное значение q_e будет значительно отличаться от расчетного.

4.1.2. Модель псевдовторого порядка

Кинетическая модель выведена в 1995 году тайваньским химиком Ю Шань Хо с соавторами в результате изучения процесса ионообменной адсорбции. В основу модели легли следующие положения:

- на поверхности адсорбента существует ограниченное число активных центров, с которыми взаимодействует адсорбат;
- взаимодействие адсорбтива с адсорбционным центром адсорбента происходит в соотношении 1:1 по схеме:



- лимитирующей стадией процесса является хемосорбция.

Модель псевдовторого порядка можно рассматривать в качестве усовершенствованной версии модели Лагергрена. Рассматривая адсорбцию в качестве гетерогенной химической реакции второго порядка, в модели псевдовторого порядка учитывается как концентрация поверхностных активных центров, так и концентрация адсорбтива.

Обозначим общее число адсорбционных центров как N ; количество занятых адсорбционных центров как n . Количество свободных и способных к адсорбции центров равно такому же количеству молекул/ионов



адсорбтива, имеющих возможность к взаимодействию с адсорбционными центрами, и составляет $N-n$.

Переходя от абсолютных величин n , N к относительной Θ (19), скорость адсорбции $\frac{d\Theta}{d\tau}$ составит:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = k_2(\Theta_e - \Theta_\tau)^2, \quad (23)$$

где, Θ_τ – относительное количество занятых адсорбтом адсорбционных центров к моменту времени τ ($\lim_{\tau \rightarrow \tau_e} \Theta_\tau \rightarrow \Theta_e$); k_2 – константа скорости модели псевдвторого порядка. После интегрирования уравнения (23) в пределах от 0 до τ , и от 0 до Θ_τ , заменяя Θ на q , получим линейную форму уравнения модели псевдвторого порядка:

$$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \tau \quad (24)$$

Если процесс взаимодействия адсорбтива с адсорбентом отвечает требованиям модели псевдвторого порядка, то экспериментальные кинетические данные в координатах $\frac{\tau}{q_\tau} = f(\tau)$ представляют собой прямую линию. Константу скорости k_2 вычисляют по отрезку, отсекаемому аппроксимационной прямой на оси ординат, а емкость адсорбента q_e – по тангенсу угла наклона прямой (рис. 8). Размерность константы k_2 зависит от того, в чем была выражена концентрация адсорбтива $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, либо в $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Достоинством модели псевдвторого порядка является отсутствие необходимости точного установления величины равновесной адсорбции q_e .

Недостатки модели псевдвторого порядка:

- так же, как и модель Лагергрена, модель псевдвторого порядка рассматривает возможность образования на поверхности адсорбента лишь фиксированного монослоя адсорбата. Случаи полимолекулярной и нефиксированной физической адсорбции в модели не учитываются;



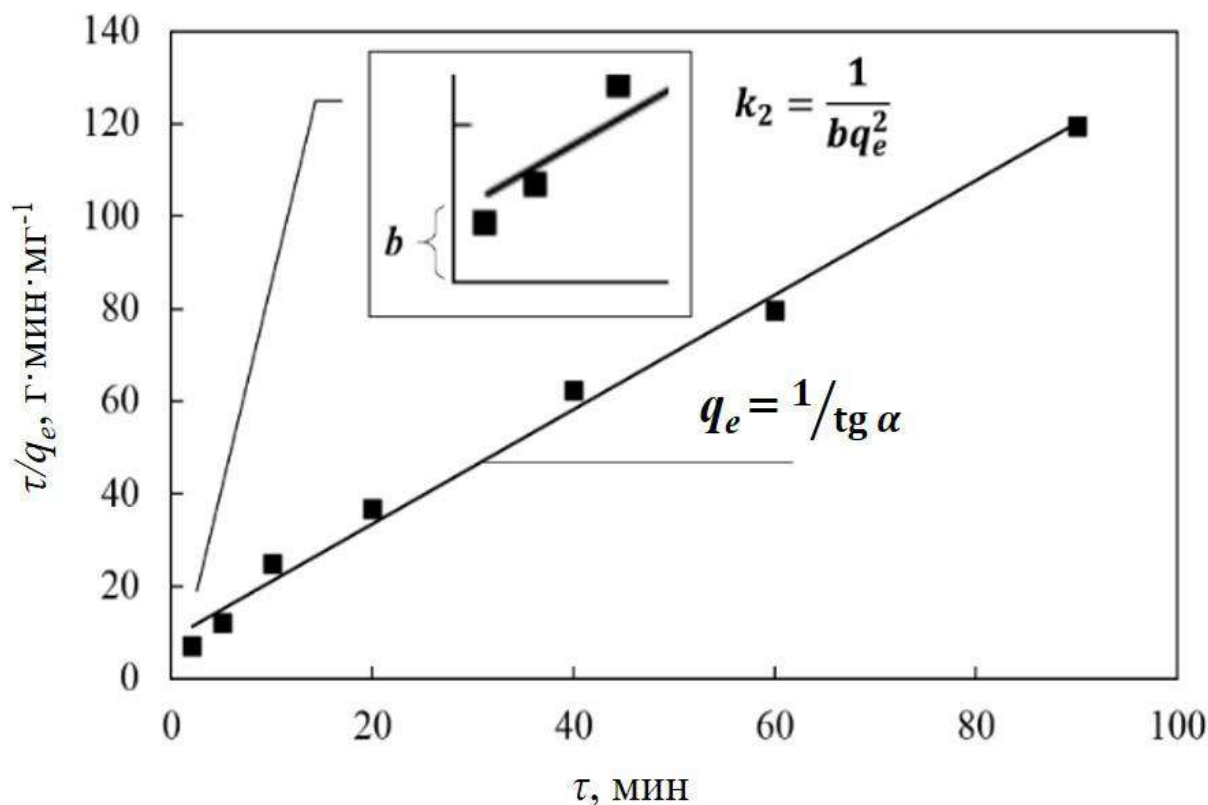


Рис. 8. Вычисление параметров модели псевдовторого порядка

- если лимитирующей стадией всего процесса выступает не хемосорбция, а диффузия адсорбтива к активным центрам, модель псевдовторого порядка дает неудовлетворительную корреляцию с экспериментальными данными.

4.1.3. Модель Зельдовича – Чена – Клейтона

В кинетических моделях как псевдопервого, так и псевдовторого порядков адсорбция рассматривается как односторонний процесс, Возможность десорбции адсорбата с поверхности адсорбента в них не учитывается. Отчасти преодолеть этот недостаток удалось в модели Зельдовича – Чена – Клейтона. Скорость адсорбции уменьшается по экспоненте, являясь максимальной в самом начале процесса. Аналитическая форма такой зависимости была предложена в 1934 году Я. Б. Зельдовичем:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \alpha e^{-\beta\theta\tau}, \quad (25)$$

где α – скорость адсорбции в начале процесса; β – константа десорбции.



Эта зависимость более известна как уравнение Еловича. В начале процесса еще нет адсорбата на поверхности адсорбента и десорбироваться нечему, $\beta=0$ и скорость определяется величиной α . С увеличением степени заполнения поверхности часть адсорбата может десорбироваться с поверхности адсорбента, освобождая адсорбционные центры для последующей адсорбции. Если предположить, что доля десорбирующихся молекул адсорбата не зависит от степени заполнения поверхности, т.е. если $\beta=\text{const}$, то уменьшение скорости адсорбции будет зависеть лишь от величины текущей адсорбции Θ_τ . Таким образом, в основу модели положены следующие допущения:

- параллельно с адсорбцией происходит десорбция части адсорбата с поверхности адсорбента;
- скорость адсорбции уменьшается по экспоненциальному закону;
- в начале процесса скорость адсорбции максимальна, а по мере увеличения степени заполнения поверхности она снижается;
- константа десорбции не зависит от степени заполнения поверхности адсорбента.

Чен и Клейтон упростили модель, приняв, что величина $\alpha\beta\tau \gg 1$. После интегрирования уравнения (25) в пределах от 0 до τ , и от 0 до Θ_τ , заменяя Θ на q , можно получить линейную форму уравнения модели Зельдовича – Чена – Клейтона:

$$q_\tau = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln \tau \quad (26)$$

Если процесс взаимодействия адсорбтива с адсорбентом отвечает требованиям модели Зельдовича – Чена – Клейтона, то экспериментальные кинетические данные в координатах $q_\tau = f(\ln \tau)$ представляют собой прямую линию. Константу десорбции β вычисляют по угловому коэффициенту прямой; скорость адсорбции в начальный момент времени k_z определяется по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (рис. 9). Размерность констант α и β $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, либо в $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Достоинством модели является возможность количественной оценки процесса десорбции. Более того, высокое значение соотношения $\frac{k}{\beta}$ (>100),



можно рассматривать в качестве косвенного признака хемосорбционного механизма процесса.

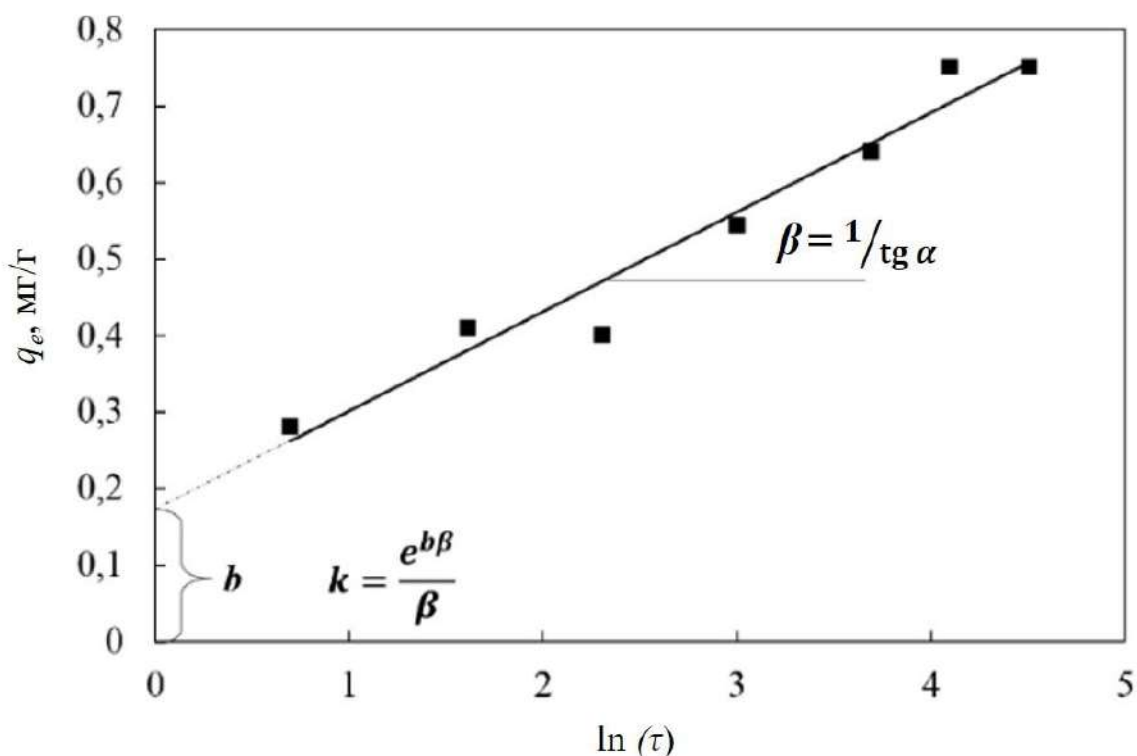


Рис. 9. Вычисление параметров модели Еловича

Недостатки модели:

- скорость десорбции, как правило, так же как и скорость адсорбции, зависит от степени заполнения поверхности адсорбента и увеличивается вместе с ней, следовательно, $\beta \neq \text{const}$;
- скорость адсорбции может лимитироваться диффузионными стадиями, тогда изменение скорости адсорбции может происходить не по экспоненциальному закону.

4.2. Диффузионные модели

Адсорбция – это многостадийный процесс. В рассмотренных ранее кинетических моделях предполагалось, что лимитирующей стадией процесса является взаимодействие адсорбтива с поверхностью адсорбента. Однако во многих случаях скорость адсорбции в целом будет определяться скоростью диффузии адсорбтива из объема раствора к поверхности раздела фаз.



Когда адсорбция происходит на непористом адсорбенте и скорость взаимодействия адсорбтива с его поверхностью достаточно высока, адсорбтив не успевает перемещаться из объема раствора к поверхности адсорбента, создавая тем самым градиент концентраций. В этом случае лимитирующей стадией станет внешняя диффузия адсорбтива к поверхности.

В том случае, если адсорбция происходит в порах адсорбента, лимитирующей стадией может оказаться внутренняя диффузия, как правило, протекающая значительно медленнее внешней диффузии вследствие сопоставимости размеров пор с размерами молекул адсорбтива и стесненного характера их движения.

Для определения лимитирующей стадии процесса можно получить несколько кинетических кривых при различных скоростях перемешивания (для процессов, протекающих во внешнедиффузионной области) или различных степенях дисперсности частиц адсорбента (для процессов, протекающих во внутридиффузионной области). Однако, во многих случаях удобнее провести математическую обработку имеющихся кинетических зависимостей, оценив вклад каждого из диффузионных режимов в процесс адсорбции. Такую возможность предоставляет *диффузионная модель Бойда – Адамса – Майерса*.

4.2.1. Модель Бойда – Адамса – Майерса

Она была разработана в 1947 году совместно Г. Бойдом, А. Адамсом и Л. Майерсом для описания кинетики ионообменной адсорбции. В основу разработанной ими модели легли следующие положения (рис. 10):

- частицы адсорбента имеют сферическую форму;
- вокруг поверхности частиц адсорбента существует тонкая пленка раствора, изменение концентрации адсорбтива по толщине которой определяет внешнедиффузионное торможение (пленочная диффузия);
- толщина пленки, окружающей поверхность адсорбента, мала по сравнению с радиусом его частицы;
- движущей силой процесса выступает безразмерный параметр F :



$$F = \frac{q_\tau}{q_e} \quad (27)$$

- параметр F не зависит от концентрации адсорбтива, а определяется лишь временем и эффективным коэффициентом диффузии в определенный момент времени D_i , т.е. F – координата процесса;

- параметр F служит функцией кинетического коэффициента B , имеющего смысл константы скорости диффузии внутри зерна адсорбента (гелевая диффузия):

$$B = \frac{D_i \pi^2}{r_0^2}, \quad (28)$$

где r_0 – средний радиус зерна адсорбента.

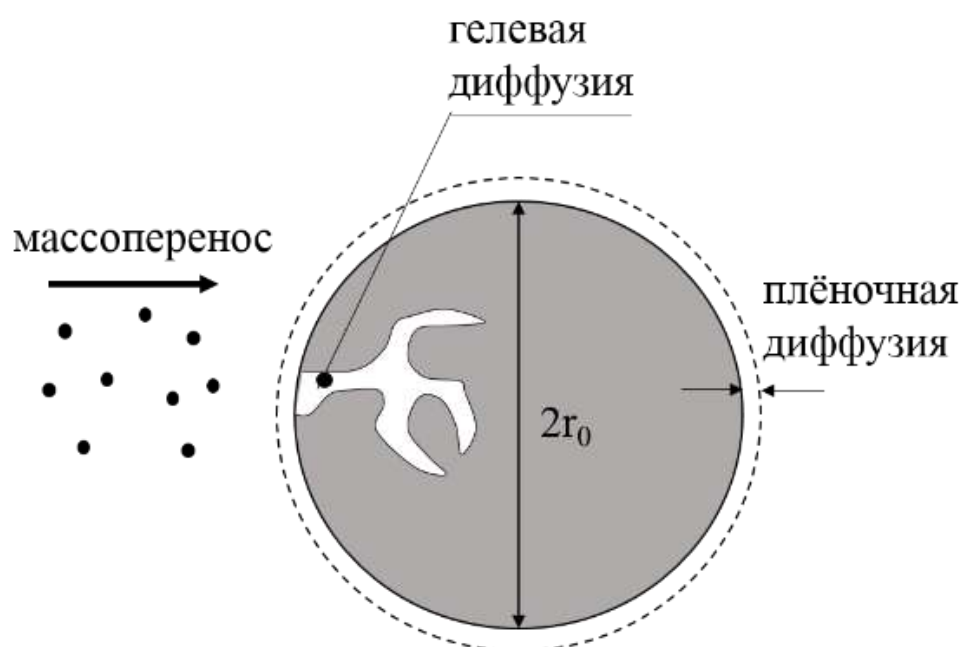


Рис. 10. Диффузионная модель Бойда – Адамса – Майерса

Общий вид зависимости F от B в модели Бойда имеет следующую форму:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{e^{-B\tau n^2}}{n^2}, \quad (29)$$

где n – число слагаемых, 1,2,3...

Применив преобразование Фурье и интегрировав уравнение (29), Д. Райхенберг в 1953 году получил следующие отношения:



$$B\tau = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln(1 - F(\tau)) \quad \text{для } F(\tau) > 0,85 \quad (30)$$

$$B\tau = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(\tau)}{3}} \right)^2 \quad \text{для } F(\tau) \leq 0,85 \quad (31)$$

или, подставив вместо π численное значение, получим

$$B\tau = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad \text{для } F(\tau) > 0,85 \quad (32)$$

$$B\tau = \left(1,7725 - \sqrt{3,1416 - 3,2899F} \right)^2 \quad \text{для } F(\tau) \leq 0,85 \quad (33)$$

Если зависимость $B\tau = f(\tau)$ линейна (рис. 11), то скорость процесса лимитирует внутренняя (гелевая) диффузия адсорбируемого вещества в порах адсорбента.

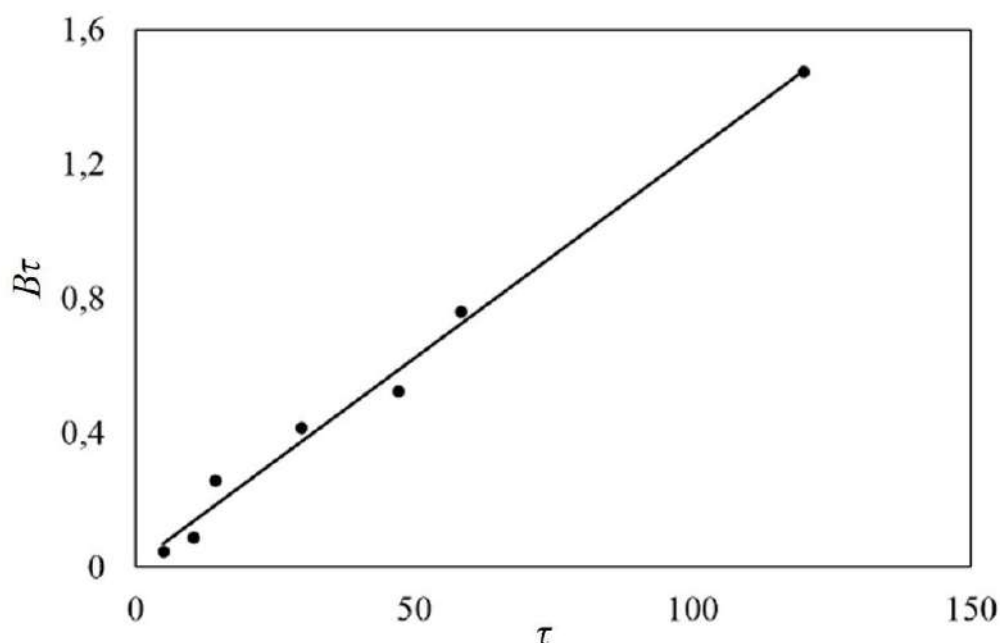


Рис. 11. Кинетические данные в координатах модели Бойда – Адамса – Майерса

Несоблюдение этого условия свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является внешняя диффузия – пленочная.

4.2.2. Модель Вебера – Морриса

Эмпирическая модель *Вебера – Морриса* (модель внутренней диффузии) позволяет подтвердить предположение о решающем вкладе внутридиффузионного торможения, а также оценить количество стадий,



влияющих на общую скорость процесса. В рамках этой модели, в случае лимитирования процесса внутренней диффузией, адсорбция пропорциональна корню квадратному от времени:

$$q = k_{iD}\sqrt{\tau} + C, \quad (34)$$

где k_{iD} – константа скорости внутренней диффузии; C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя.

Когда C не равна 0, т.е. график не проходит через начало координат (рис. 12), существенное влияние на скорость адсорбции оказывает пленочная диффузия.

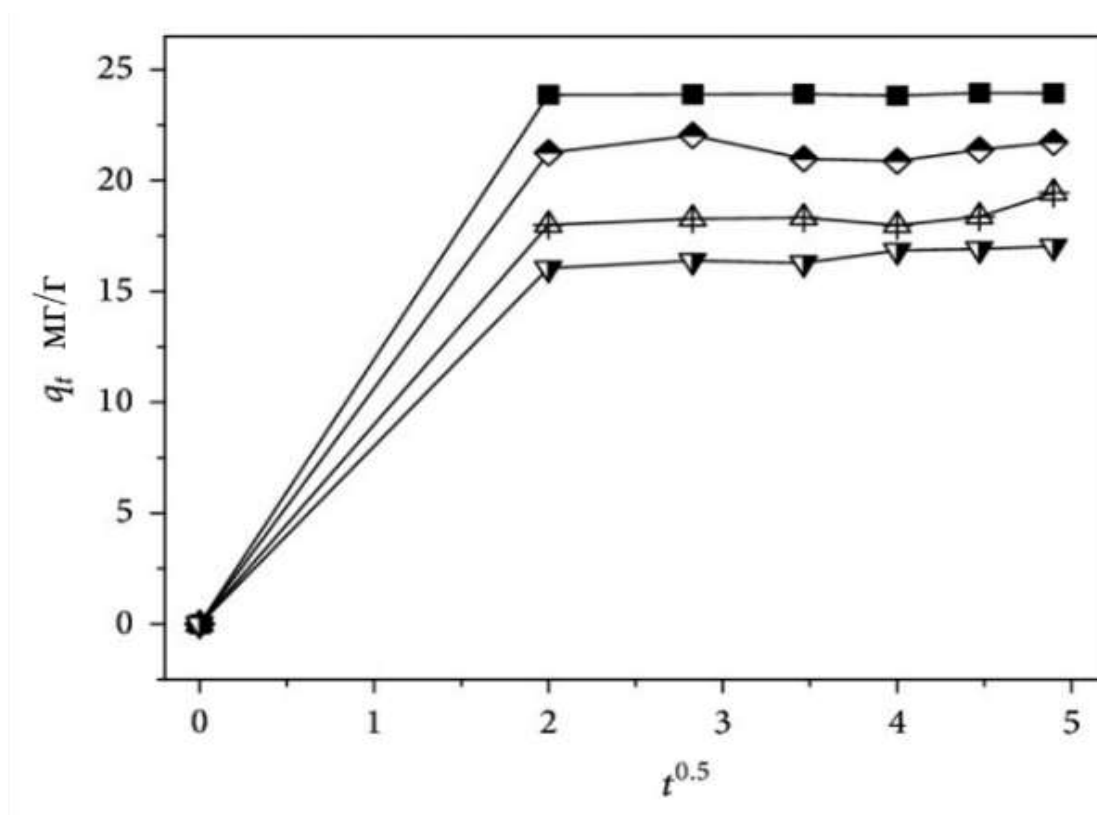


Рис. 12. Кинетические данные в координатах модели Вебера – Морриса

Если графическая зависимость $q=f(\sqrt{\tau})$ состоит из нескольких прямолинейных участков, можно говорить о воздействии на скорость адсорбции двух или нескольких стадий.



5. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИЗОТЕРМ АДсорбции

На сегодняшний день разработано большое количество теоретических моделей, позволяющих описывать адсорбционные равновесия в различных адсорбционных системах (табл. 2).

Таблица 2

Модели адсорбции

	Число параметров	Модель
Монослойная адсорбция	Двухпараметрическая	Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина – Радужкевича, Флори – Хиггинса, Вольмера, Еловича, Йовановича
	Трехпараметрическая	Редлиха – Петерсона, Киселева, Фритца – Шлюндера (III), Сипса, Фрумкина, Тота, Хилла, Кобле – Карригана
	Четырехпараметрическая	Фритца – Шлюндера (IV), Дубинина – Астахова, Боду, Вебера
	Пятипараметрическая	Фритца – Шлюндера (V)
Полислойная адсорбция	Двухпараметрическая	Холси, Брунауэра – Эммета – Теллера
	Трехпараметрическая	Харкинса – Юра, Арановича, Френкеля – Хилла
	Четырехпараметрическая	Дубинина – Серпинского, модель GAB
	Пятипараметрическая	Андерсона



Каждая из моделей построена на ряде физических и математических допущений, что не позволяет распространить ни одну из них на все множество существующих систем адсорбент–адсорбат. При выборе модели, наиболее адекватно описывающей исследуемое адсорбционное равновесие, не следует ориентироваться лишь на формальные статистические критерии. Необходимо учитывать, насколько оправданными и правдоподобными являются допущения модели для данной адсорбционной системы. Ниже представлена информация о наиболее часто используемых при описании жидкофазной адсорбции моделях. Наибольшее распространение у исследователей при описании экспериментальных данных адсорбции из растворов получили модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина – Радужкевича, Еловича.

5.1. Модель Генри

Допущения модели:

- поверхность адсорбента геометрически однородна, на ней отсутствуют какие-либо дефекты и/или шероховатости;
- поверхность адсорбента энергетически однородна, на ней отсутствуют химические центры различной природы;
- образуется один слой молекул адсорбата, адсорбция мономолекулярна;
- активность адсорбата одинакова в любой точке поверхности адсорбента;
- молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой.

Если система адсорбтив–адсорбент находится в состоянии термодинамического равновесия, то химические потенциалы адсорбтива и адсорбата равны между собой:

$$\mu_{\text{адсорбтив}} = \mu_{0 \text{ адсорбтив}} + RT \ln c_e \quad (35)$$

$$\mu_{\text{адсорбат}} = \mu_{0 \text{ адсорбат}} + RT \ln q_e \quad (36)$$

$$\mu_{0 \text{ адсорбтив}} + RT \ln c_e = \mu_{0 \text{ адсорбат}} + RT \ln q_e \quad (37)$$



$$\frac{q_e}{c_e} = e^{-\left(\frac{\mu_{0 \text{ адсорбат}} - \mu_{0 \text{ адсорбтив}}}{RT}\right)} = k_{\Gamma} \quad (38)$$

Константа k_{Γ} , называемая константой Генри, не зависит от концентрации и показывает распределение адсорбируемого компонента между твердой и жидкой фазой. В случае, если процесс адсорбции протекает в соответствии с допущениями модели Генри, наблюдается линейная форма изотермы адсорбции в координатах $q_e = f(c_e)$. Константа Генри равна тангенсу угла наклона изотермы.

На практике, область применения уравнения Генри соответствует области применимости допущения равенства активности и концентрации ($a_e = c_e$), т.е. при достаточно низких концентрациях адсорбтива в растворе, а также малой степени заполнения поверхности адсорбента. По мере увеличения концентрации и степени заполнения поверхности адсорбента, коэффициенты активности все больше отличаются от единицы и наблюдаются все более сильные отклонения от прямолинейной зависимости равновесной адсорбции от равновесной концентрации.

5.2. Модель Ленгмюра

Модель, разработанная И. Ленгмюром в 1915 году, является более общей по сравнению с моделью Генри теоретической концепцией адсорбции и включает следующие основные допущения:

- процесс адсорбции рассматривается как обратимая квазихимическая реакция между молекулами адсорбтива и поверхностью адсорбента;
- адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на отдельных ее участках – адсорбционных центрах;
- все адсорбционные центры энергетически эквивалентны друг другу;
- может образовываться только один слой молекул адсорбата;
- молекулы адсорбата не могут мигрировать по поверхности адсорбента и не взаимодействуют между собой;
- активная поверхность адсорбента не содержит пор.



Из представленных допущений становится понятно, что модель Ленгмюра более соответствует хемосорбционному процессу, нежели физической адсорбции.

Представим единицу площади поверхности адсорбента с расположенными на ней адсорбционными центрами (рис. 13).

Как и в случае с кинетической моделью псевдопервого порядка, N – общее число адсорбционных центров, n – число занятых адсорбатом адсорбционных центров. Скорость адсорбции $v_{ад}$ будет пропорциональна текущей концентрации адсорбтива – c_t , а также числу свободных адсорбционных центров – $(N - n)$:

$$v_{ад} = k_{ад} c_t (N - n) \quad (39)$$

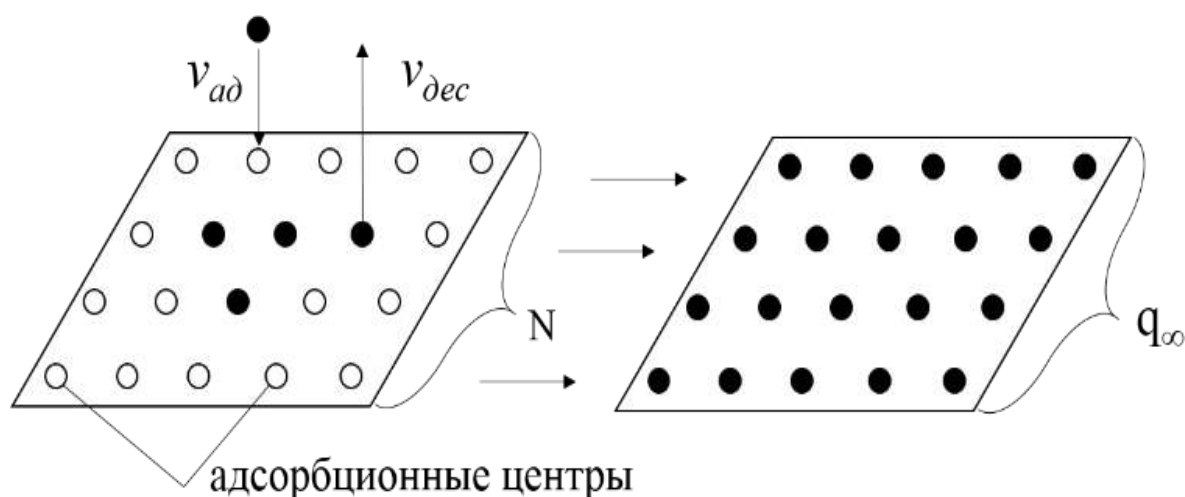


Рис. 13. Модель Ленгмюра

Динамический характер адсорбции предполагает, что возможен и обратный процесс десорбции адсорбата с поверхности, скорость которой $v_{дес}$ будет пропорциональна числу занятых адсорбционных центров n :

$$v_{дес} = k_{дес} n, \quad (40)$$

где $k_{ад}$, $k_{дес}$ – константы скорости адсорбции и десорбции, соответственно.

В условиях равновесия скорости адсорбции и десорбции становятся равны друг другу:

$$k_L = \frac{k_{ад}}{k_{дес}} = \frac{n}{c_e(N-n)}, \quad (41)$$



где k_L – константа адсорбционного равновесия в модели Ленгмюра;
 c_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе.

Если число адсорбционных центров n , N отнести к массе m или объему V адсорбента, то получится величина адсорбции q . Только в случае с N величина N/m будет соответствовать предельно возможной величине адсорбции – емкости адсорбционного монослоя, которую принято обозначать q_∞ . Тогда, с учетом проведенных преобразований получим уравнение Ленгмюра:

$$q = q_\infty \frac{k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (42)$$

Уравнение Ленгмюра можно представить в линейной форме:

$$\frac{1}{q_\infty k_L c_e} + \frac{1}{q_\infty} = \frac{1}{q_e} \quad (43)$$

В случае, если процесс адсорбции протекает в соответствии с допущениями модели Ленгмюра, наблюдается линейная форма изотермы адсорбции в координатах $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{c_e}\right)$. Емкость монослоя q_∞ вычисляется из отрезка, отсекаемого изотермой на оси ординат. Константу равновесия Ленгмюра k_L рассчитывают по тангенсу угла наклона изотермы (рис. 14).

При малых значениях концентрации адсорбтива произведение $k_L \cdot c \ll 1$ и уравнение Ленгмюра (40) переходит в уравнение Генри, что соответствует начальному линейному участку изотермы мономолекулярной адсорбции. При высоких значениях концентрации адсорбтива произведение $k_L \cdot c \gg 1$, и уравнение Ленгмюра переходит в $q = q_\infty$, что соответствует насыщению монослоя и плато на изотерме мономолекулярной адсорбции. Таким образом, модель Ленгмюра является более общим теоретическим описанием процесса мономолекулярной адсорбции.

В рамках модели Ленгмюра существует возможность расчета безразмерного параметра R_L , называемого *фактором разделения*, который характеризует степень термодинамического сродства адсорбента и адсорбата:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L c_0} \quad (44)$$



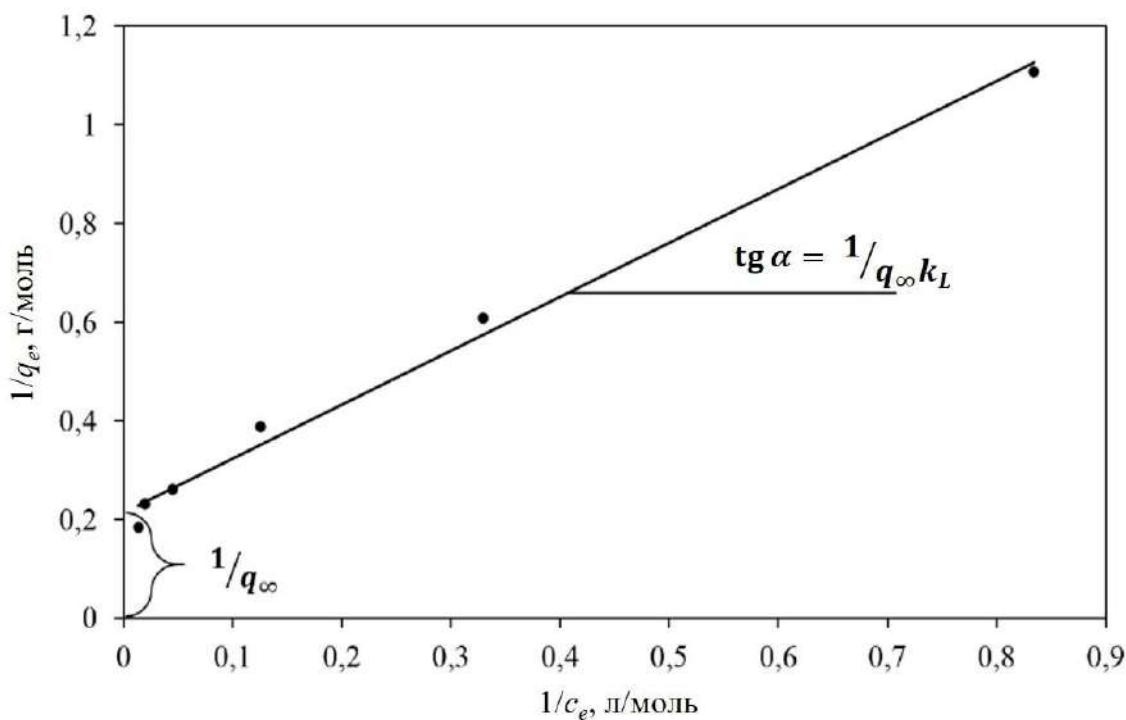


Рис. 14. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Чем ближе к нулю значение R_L , тем более необратимый характер имеет адсорбция. Значение $R_L > 1$ говорит о низком термодинамическом сродстве адсорбата с поверхностью адсорбента.

5.3. Модели Темкина и Фрейндлиха

Одним из допущений модели Ленгмюра является предположение об энергетической однородности поверхностных центров адсорбента, что означает независимость дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности, т.е. при заполнении каждого нового адсорбционного центра выделяется одно и то же количество теплоты. В реальности адсорбционные центры могут быть энергетически не равнозначны друг другу, а дифференциальная теплота адсорбции убывает по мере заполнения поверхности адсорбатом.

Различают два вида энергетической неоднородности поверхности адсорбента:



- *биографическая* неоднородность, обусловленная дефектами и дислокациями на поверхности адсорбента, возникающими в процессе его получения;
- *индуцированная* неоднородность, обусловленная силами взаимного отталкивания частиц адсорбата, из-за чего каждой новой адсорбируемой частице приходится затрачивать большее количество энергии, чем предыдущей.

Чтобы приблизить модель Ленгмюра к реальным условиям необходимо знать вид функциональной зависимости теплоты адсорбции от Θ . Однако установить точное распределение адсорбционных центров по энергиям не представляется возможным, поэтому вводятся дополнительные допущения, используемые в моделях *Темкина* и *Фрейндлиха*:

- в модели *Темкина* принимается, что дифференциальная теплота адсорбции зависит от степени заполнения поверхности адсорбента по линейному закону;
- модель *Фрейндлиха* допускает, что дифференциальная теплота адсорбции зависит от степени заполнения поверхности адсорбента по экспоненциальному закону.

Кроме того, в этих моделях принимается, что поверхность адсорбента энергетически неоднородна, на ней расположены адсорбционные центры с различным запасом свободной поверхностной энергии. При этом, адсорбтив будет в первую очередь взаимодействовать с наиболее энергоемкими адсорбционными центрами, адсорбция на которых приведет к наибольшему тепловому эффекту. Различие моделей заключается лишь в законе распределения поверхностной энергии между адсорбционными центрами адсорбента.

В случае, если процесс адсорбции протекает в соответствии с допущениями модели Темкина, наблюдается линейная форма изотермы адсорбции в координатах $q_e = f(\ln(c_e))$. Линейная форма уравнения модели Темкина:



$$q = \frac{1}{f_T} \ln(k_{L0}) + \frac{1}{f_T} \ln(c_e), \quad (45)$$

где k_{L0} – константа в уравнении Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции; f_T – фактор неоднородности поверхности, служащий в качестве характеристики равновероятного распределения адсорбционных центров по теплоте адсорбции:

$$f_T = \frac{(Q_{max} - Q_{min})}{RT}, \quad (46)$$

где Q_{max} , Q_{min} – максимальная и минимальная теплота адсорбции на данной поверхности.

Фактор неоднородности вычисляется по тангенсу угла наклона прямой в координатах $q_e = f(\ln c_e)$. Константа k_{L0} – по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (рис. 15).

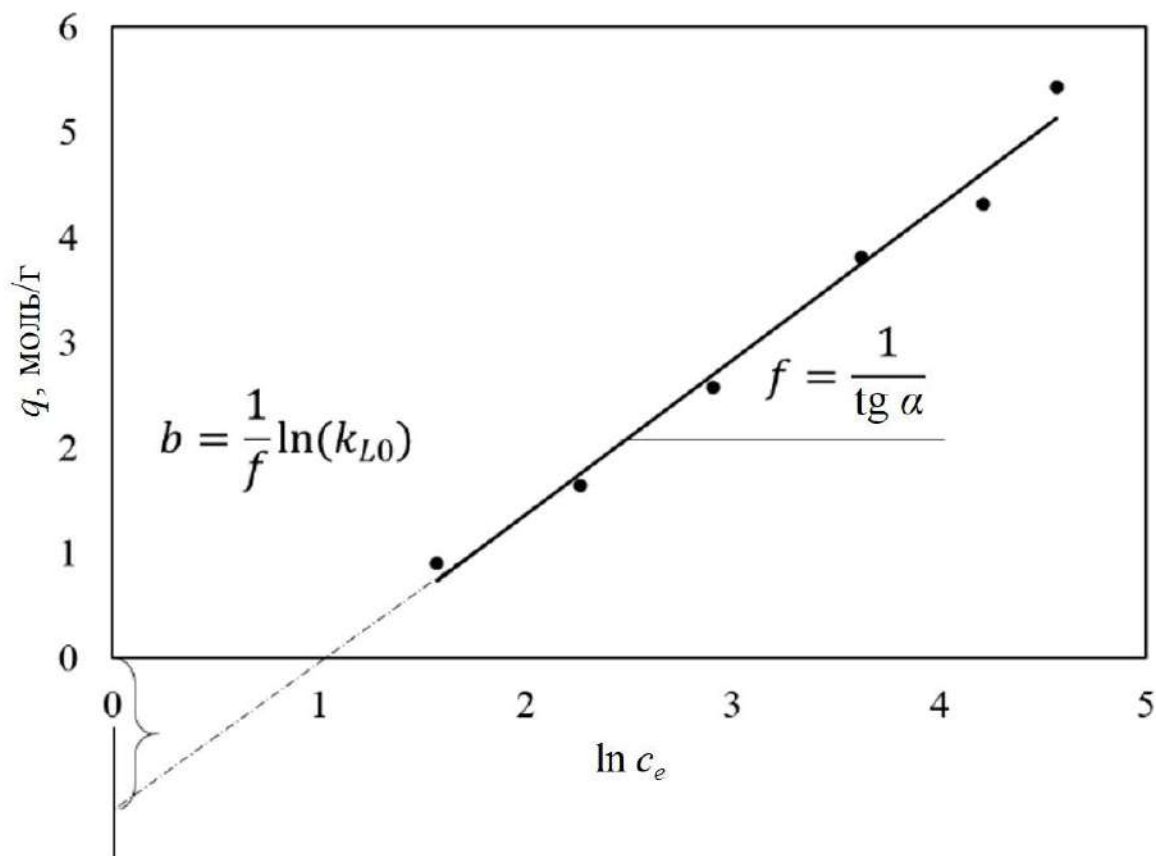


Рис. 15. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Темкина

В случае, если процесс адсорбции протекает в соответствии с допущениями модели Фрейндлиха, наблюдается линейная форма изотермы



адсорбции в координатах $\ln q_e = f(\ln c_e)$ (рис. 16). Линейная форма уравнения Фрейндлиха:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln c_e, \quad (47)$$

где k_F – константа равновесия в модели Фрейндлиха; n_F – константа, характеризующая интенсивность взаимодействия адсорбат–адсорбент ($0 < n < 1$).

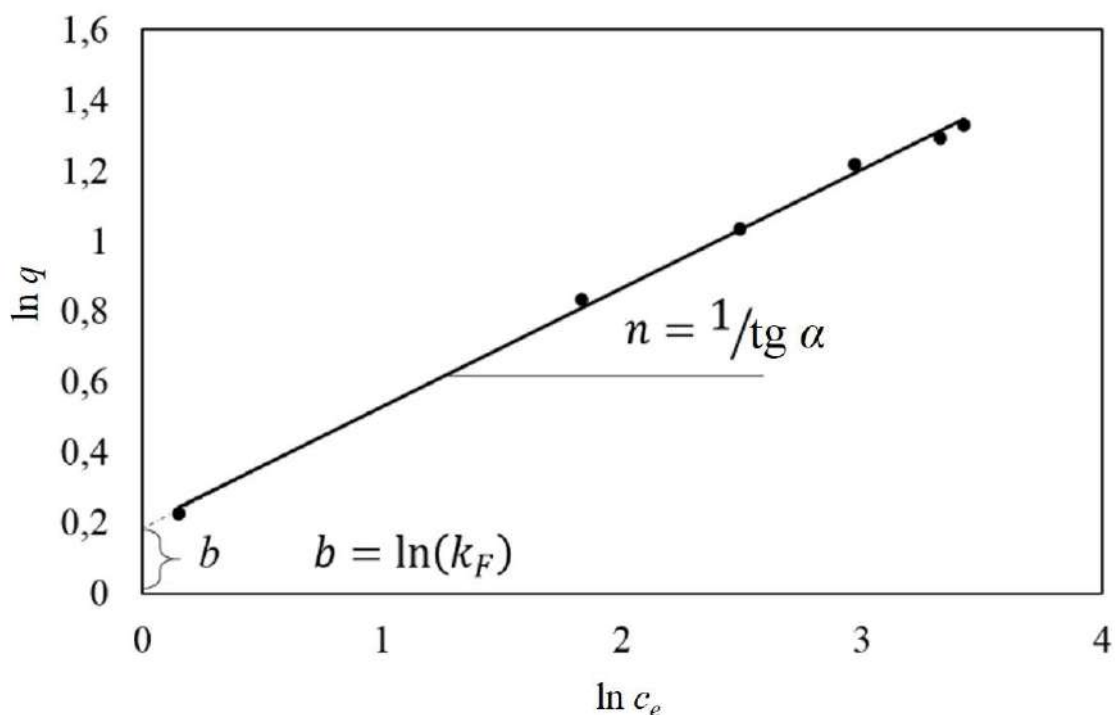


Рис. 16. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

Константа n вычисляется по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln q_e = f(\ln c_e)$ Константа k_F – по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат

5.4. Модель Редлиха – Петерсона

Данная модель, предложенная в 1959 году, представляет собой обобщенную форму трех уравнений: Ленгмюра, Генри и Фрейндлиха.

$$q_e = \frac{q_{\infty} k_{RP} c_e}{1 + k_{RP} c_e^i} \quad (48)$$

Здесь k_{RP} – константа равновесия в модели Редлиха – Петерсона; i – эмпирический параметр уравнения Редлиха – Петерсона ($0 < i < 1$).



Уравнение Редлиха – Петерсона содержит три параметра, вследствие чего они не могут быть определены из его линейной формы:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_\infty k_{RP}} + \left(\frac{1}{q_\infty}\right) c_e^i \quad (49)$$

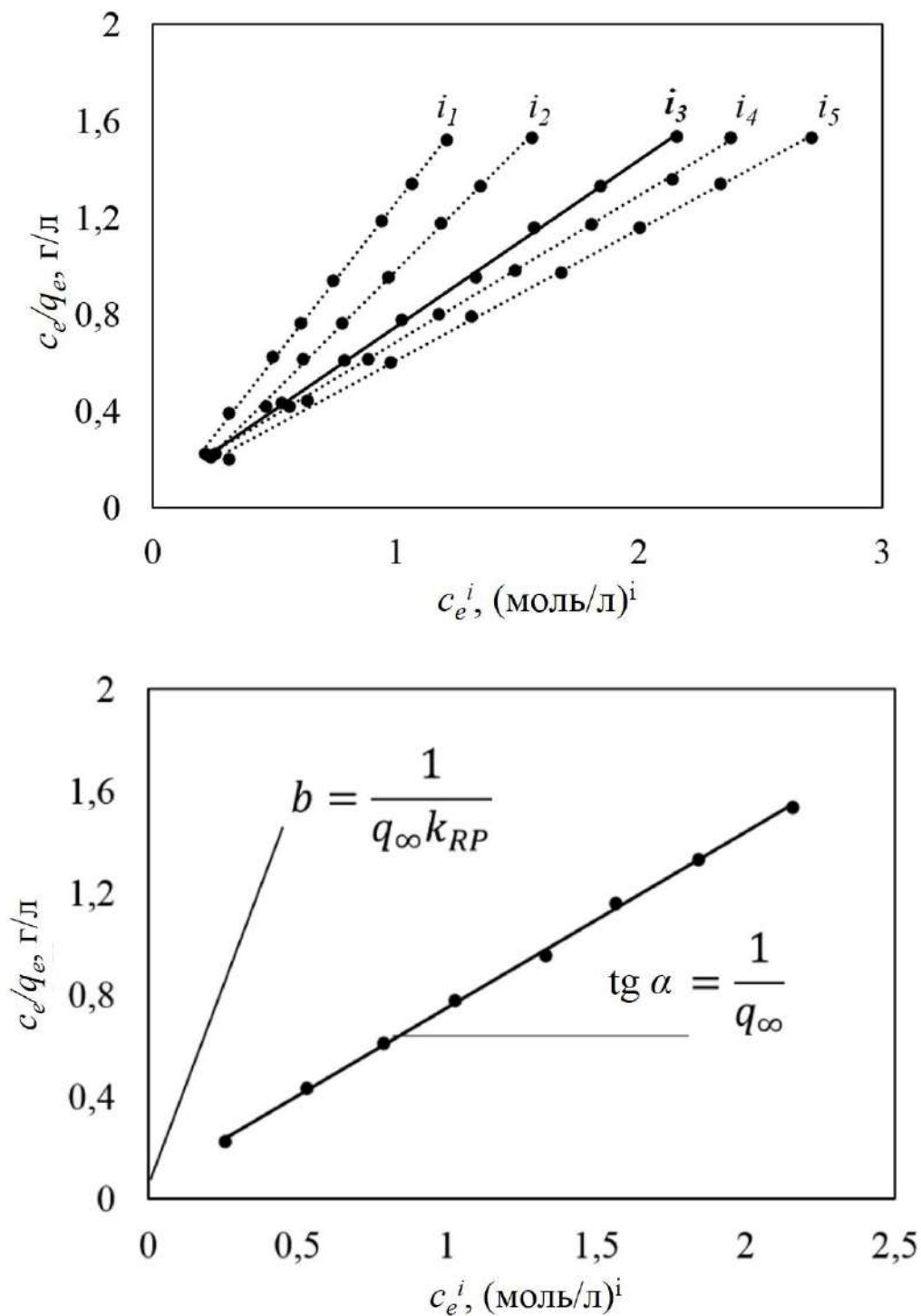


Рис. 17. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Редлиха – Петерсона



Для нахождения коэффициентов уравнения (49) используются итерационные методы, а также известное ограничение $0 < i < 1$. Задавшись начальным значением параметра i_0 и выбрав шаг его приращения, например, 0,01, можно построить семейство прямых, в координатах $\frac{c_e}{q_e} = f(c_e^i)$, при i_0 , $i_0+0,01$, $i_0+0,02$, и т.д. Линия регрессии с максимальным значением коэффициента детерминации R^2 выбирается в качестве искомой и по ней определяются два других коэффициента уравнения (рис. 17).

Модель Редлиха – Петерсона предполагает не только энергетическую неоднородность поверхности адсорбента, но и наличие определенного числа центров адсорбции с одинаковым адсорбционным потенциалом. При $i=0$ уравнение Редлиха – Петерсона переходит в уравнение Генри, при $i=1$ – в уравнение Ленгмюра. Когда $\frac{1}{q_{\infty}k_{RP}} \rightarrow 0$, уравнение (47) превращается в уравнение Фрейндлиха.

Гибридная модель Редлиха – Петерсона позволяет более точно рассчитать константы адсорбционного процесса по сравнению с моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Генри.

5.5. Модель Флори – Хиггинса

Чаще она используется для описания процесса адсорбции на полимерных ионообменных адсорбентах. Достоинством модели является учет возможного числа ионов адсорбата, занимающих адсорбционные центры, что может оказаться полезным при определении механизма процесса.

Линейная форма уравнения модели Флори – Хиггинса:

$$\ln \frac{\Theta}{c_0} = \ln k_{FH} + n_{FH} \ln(1 - \Theta), \quad (50)$$

где, Θ – степень покрытия поверхности адсорбента адсорбатом, равная $(1 - \frac{c_e}{c_0})$; k_{FH} – константа равновесия в модели Флори – Хиггинса; n_{FH} – число ионов, занимающих адсорбционные центры; c_0 – начальная концентрация адсорбтива; c_e – равновесная концентрация адсорбтива. Линейность графика в координатах $\ln \frac{\Theta}{c_0} = f(\ln(1 - \Theta))$ позволяет



рассчитать параметры уравнения Флори – Хиггинса: n_{FH} как тангенс угла наклона прямой, а $\ln k_{FH}$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

5.6. Модель Брунауэра – Эммета – Теллера

Образование монослоя молекул адсорбата может не полностью компенсировать имеющийся запас свободной поверхностной энергии адсорбента. В результате, на поверхности адсорбента возможно образование второго, третьего и последующих слоев адсорбата. Одна из моделей, описывающих процесс полимолекулярной адсорбции, была разработана американскими химиками С. Брунауэром, С. Эмметом и физиком Э. Теллером (БЭТ). Ее допущения практически полностью повторяют допущения модели Ленгмюра, лишь с двумя существенными дополнениями:

- каждая молекула адсорбата монослоя является адсорбционным центром для второй молекулы адсорбата, вторая – для третьей и т.д.;
- теплота адсорбции во всех слоях кроме первого равна теплоте конденсации адсорбата.

Таким образом, в модели БЭТ полимолекулярная адсорбция рассматривается в качестве последовательности обратимых квазихимических реакций. Модель БЭТ разработана для адсорбции газов на непористом адсорбенте с энергетически однородной поверхностью, содержащей адсорбционные центры и довольно редко реализуется в случае адсорбции из растворов.

Тем не менее, в некоторых случаях процесс адсорбции в растворе может протекать по механизму, сходному с описанным в модели БЭТ, при этом наблюдается линейная форма изотермы адсорбции в координатах $f(c_e/c_s) = \frac{c_e}{q(c_s - c_e)}$. Линейная форма уравнения модели БЭТ:

$$\frac{c_e}{q(c_s - c_e)} = \frac{1}{q_\infty k_{БЭТ}} + \frac{(k_{БЭТ} - 1) \cdot c_e}{q_\infty \cdot k_{БЭТ} \cdot c_s}, \quad (51)$$

где c_s – растворимость адсорбтива; $k_{БЭТ}$ – константа адсорбционного равновесия в модели БЭТ; q_∞ – емкость монослоя адсорбата.



Константы модели $k_{\text{БЭТ}}$ и q_{∞} получают решением системы из двух уравнений, получаемых при графическом (рис. 18) или аналитическом способе расчета коэффициентов уравнения (51).

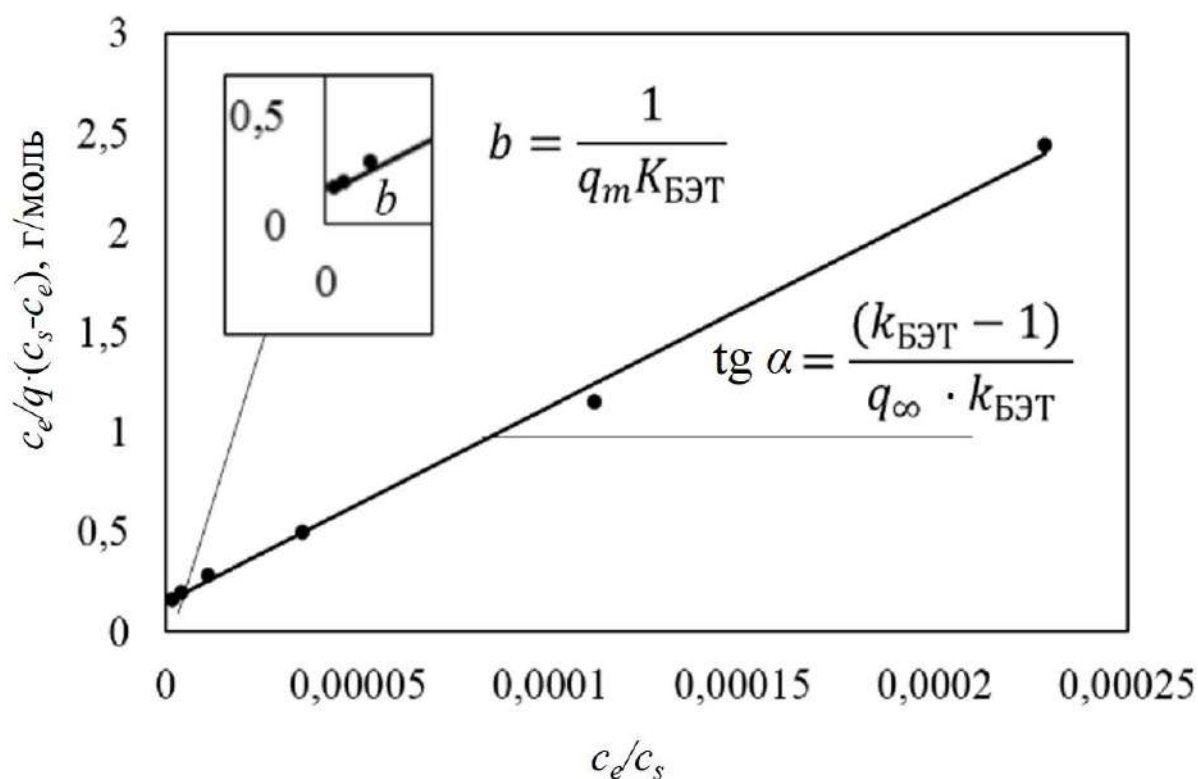


Рис. 18. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Особенность константы $k_{\text{БЭТ}}$ заключается в том, что она представляет собой отношение констант равновесия мономолекулярной адсорбции (константы Ленгмюра) и конденсации пара.

5.7. Модель Холси

Полуэмпирическая модель Холси с двумя параметрами применяется для описания процесса полимолекулярной адсорбции. Идея модели Холси заключается в энергетической неравнозначности адсорбционных слоев. Каждый слой молекул адсорбата обладает определенным запасом энергии взаимодействия с поверхностью адсорбента. Чем дальше от поверхности расположен слой, тем меньше энергия взаимодействия E . В модели Холси принято, что энергия взаимодействия слоев молекул адсорбата уменьшается



по мере увеличения их расстояния h от поверхности, по степенному закону $E=f(h^{1/n})$. Линейная форма уравнения модели Холси:

$$q_e = \frac{1}{n_H} \ln k_H - \frac{1}{n_H} \ln c_e, \quad (52)$$

где k_H – константа равновесия в модели Холси, характеризующая энергию взаимодействия первого слоя адсорбата с поверхностью адсорбента; n_H – эмпирический коэффициент в модели Холси, характеризующий степень уменьшения энергии взаимодействия слоев адсорбата с поверхностью адсорбентом.

Коэффициент n_H вычисляется по тангенсу угла наклона прямой в координатах $q_e = f(\ln c_e)$. Константа k_H – по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Следует отметить, что график строится в тех же координатах, что и в модели Темкина, однако смысл вычисляемых коэффициентов иной.

5.8. Модель Дубинина – Радужкевича

Теория объемного заполнения микропор – модель Дубинина – Радужкевича основана на теории полимолекулярной адсорбции Поляни, предполагающей следующие допущения:

- на поверхности адсорбента отсутствуют адсорбционные центры;
- адсорбент химически инертен, адсорбция реализуется лишь за счет сил Ван-дер-Ваальса и не зависит от температуры;
- положение адсорбата на поверхности не локализовано;
- возможно образование нескольких слоев адсорбата;
- вблизи поверхности адсорбента действует поле адсорбционных сил, убывающее по мере удаления от поверхности.

За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принят адсорбционный потенциал ε , равный изотермической работе по переносу одного моля адсорбтива из раствора к поверхности адсорбента:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (53)$$



Модель Дубинина – Радужкевича описывает адсорбционный процесс на микропористом адсорбенте, когда решающую роль начинает играть не поверхность адсорбента, а объем пространства его пор. Адсорбат в порах испытывает действие адсорбционных сил со стороны стенок пор, кроме того, его молекулы взаимодействуют друг с другом.

Поры адсорбента различаются по размерам и соответственно по объему. Заполнение объема пор будет определяться равновесной изотермической работой адсорбции, т. е. тем, сколько энергии необходимо потратить на адсорбцию 1 моль вещества адсорбтива. Чем энергозатратнее адсорбция, тем меньший объем порового пространства будет заполнен. В качестве вида зависимости $q = f(\varepsilon)$ была принята функция распределения Вейбулла. Общий вид уравнения Дубинина – Радужкевича выражается следующей формулой:

$$q = q_{\infty} e^{(-k_D \varepsilon^2)}, \quad (54)$$

где k_D – константа, связанная с характеристической энергией адсорбции E :

$$E = (-2k_D)^{-0.5} \quad (55)$$

Энергия адсорбции E рассматривается в качестве энергетического параметра взаимодействия данного адсорбента с адсорбтивом. Значение $E < 8$ кДж/моль свидетельствует о протекании физической адсорбции, при $8 < E < 16$ кДж/моль имеет место преимущественно хемосорбционный механизм процесса.

Параметры уравнения (54) могут быть вычислены из его линейной формы графическим методом (рис. 19):

$$\ln q_e = \ln q_{\infty} - k_D \varepsilon^2 \quad (56)$$

Константа k_D находится по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$. Константа q_{∞} определяют по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат.



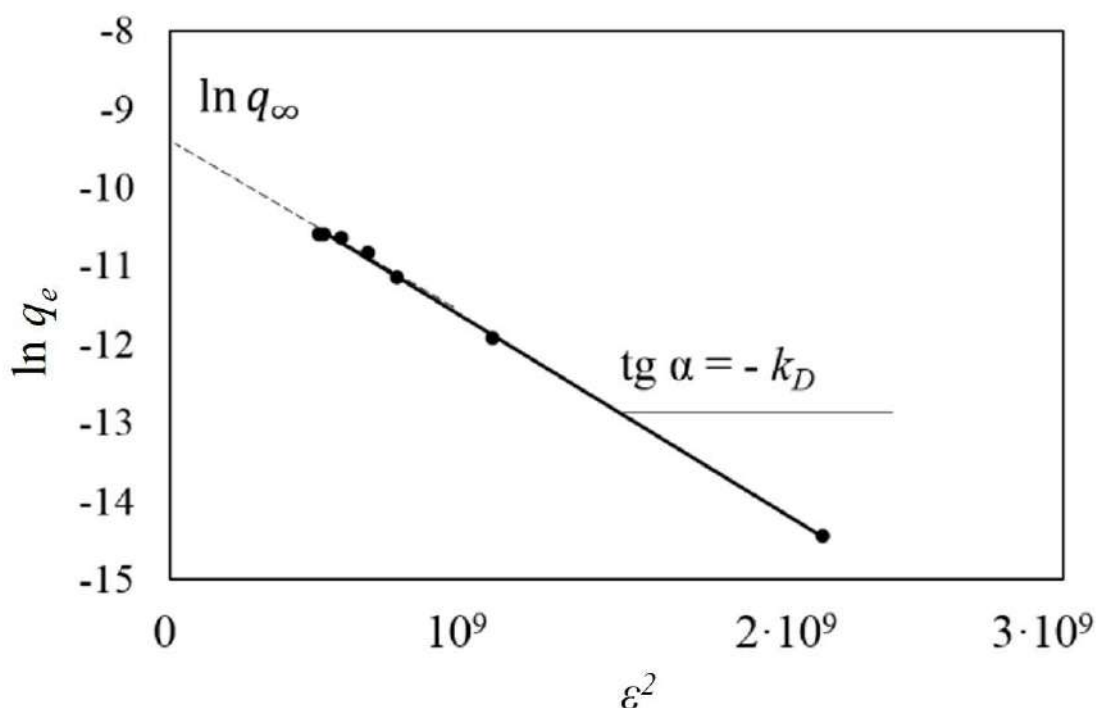


Рис. 19. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина – Радушкевича

Поскольку модель Дубинина – Радушкевича предполагает объемное заполнение микропор и предназначена для описания адсорбции на микропористых адсорбентах, то в качестве адсорбтивов возможно использование катионов, либо молекул небольшого размера, эффективный диаметр которых менее 2 нм.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ

Адсорбция – самопроизвольный процесс ($dG < 0$). Адсорбтив в результате адсорбции теряет часть своей кинетической энергии. Энтропия системы уменьшается ($dS < 0$) и в соответствии с (1) $dH < 0$, т. е., адсорбция является экзотермическим процессом и протекает с выделением теплоты, а повышение температуры смещает равновесие в сторону десорбции. Однако, это касается лишь случая физической адсорбции. Хемосорбция может быть как экзо-, так и эндотермическим процессом в зависимости от соотношения энергий связи адсорбтива с адсорбционным центром и с растворителем. Таким образом, исследование термодинамики адсорбции способно предоставить информацию о вероятном механизме процесса.



Информацию о суммарной величине свободной энергии адсорбционного процесса можно получить из уравнения:

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (57)$$

В качестве k можно использовать константу равновесия из той модели адсорбции, которая лучше всего описывает адсорбционный процесс в рассматриваемой системе.

Для вычисления энтальпии адсорбции ΔH можно воспользоваться уравнением изобары химической реакции, для чего предварительно необходимо получить изотермы адсорбции как минимум при двух различных температурах:

$$\ln \left(\frac{k_{T1}}{k_{T2}} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (58)$$

В этом случае изменение энтропии адсорбции ΔS можно вычислить по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (59)$$

Более детальную информацию об энергетических изменениях, происходящих в процессе адсорбции, можно получить путем расчета дифференциальной теплоты по изостерам адсорбции. Если построить изостеру адсорбции в координатах $\ln c_e = f\left(\frac{1}{T}\right)$ линейной формы уравнения Клапейрона – Клаузиуса, то по углу наклона получившейся прямой (рис. 20) можно определить дифференциальную (изостерическую) теплоту адсорбции, которая уменьшается по модулю по мере заполнения поверхностного слоя адсорбента адсорбатом (рис. 21).

$$\Delta H_d = T \frac{dc}{dT} \Delta V \quad (60)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_d}{R} \quad (61)$$

Интегральная теплота адсорбции будет равна площади четырехугольника, ограниченного снизу осью абсцисс, сверху – линией зависимости $\Delta H_d = f(q_e)$, а по бокам – прямыми $q=0$ и $q=q_\infty$.

Если бы поверхность адсорбента была энергетически однородна, то линия $\Delta H_d = f(q_e)$ была бы параллельна оси абсцисс.



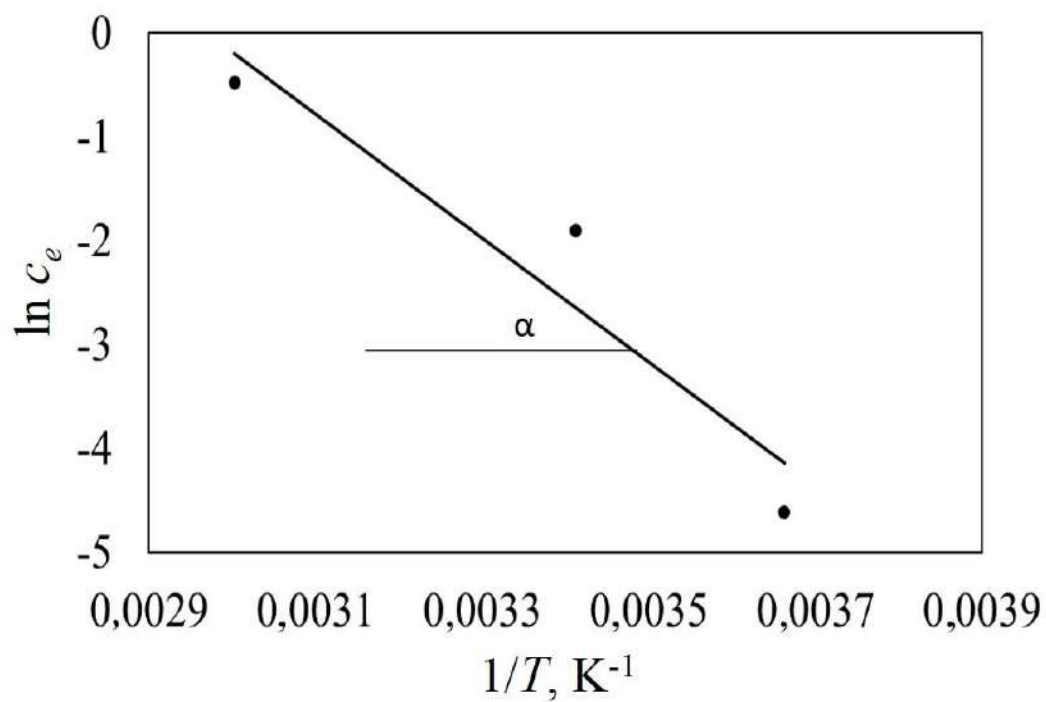


Рис. 20. Изостера адсорбции в координатах уравнения Клапейрона – Клаузиуса

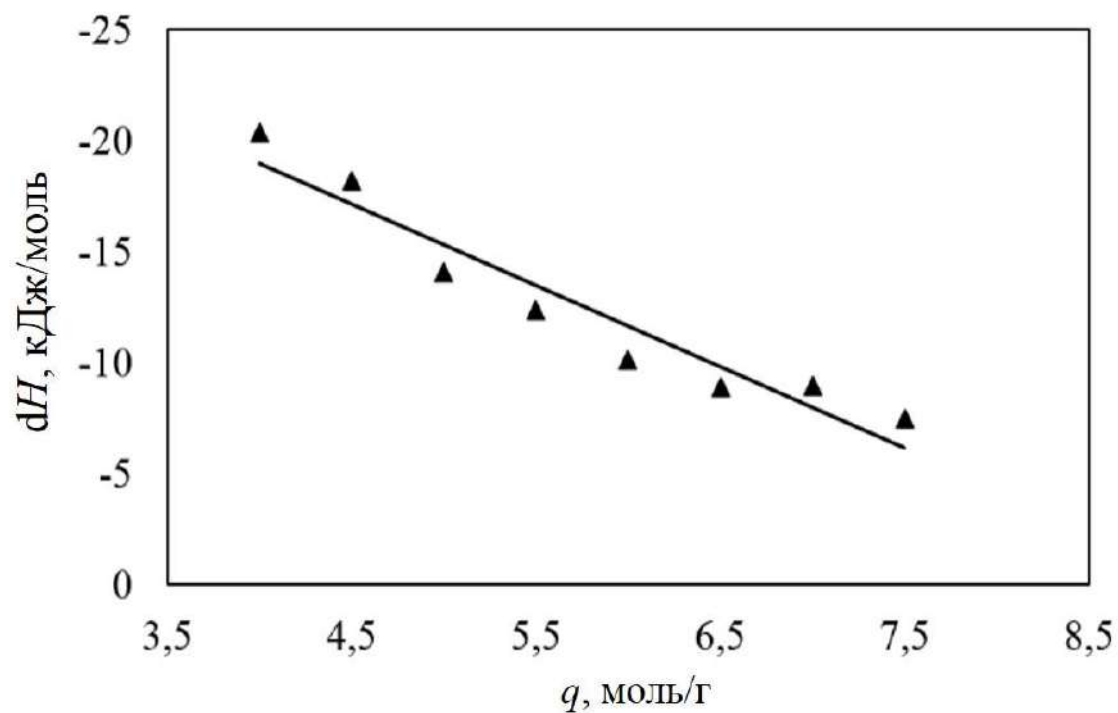


Рис. 21. Изменение дифференциальной теплоты адсорбции по мере заполнения поверхности адсорбента



Еще одним немаловажным параметром, доступным для вычисления по экспериментальным данным, является энергия активации адсорбции. Если рассматривать адсорбционный процесс как квазихимическую реакцию (подход модели Ленгмюра), то для взаимодействия молекулы адсорбата с активным центром адсорбента необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер, величину которого можно вычислить как энергию активации в уравнении Аррениуса:

$$\frac{d \ln k_{\text{адс}}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (62)$$

где $k_{\text{адс}}$ – константа скорости адсорбции; E_a – энергия активации адсорбции.

Для вычисления энергии активации адсорбции по экспериментальным данным необходимо:

- построить кинетические кривые адсорбции при двух различных температурах;
- аппроксимировать полученные экспериментальные данные какой-либо кинетической моделью адсорбции и вычислить константу скорости процесса в рамках этой модели;
- по интегральной форме уравнения Аррениуса вычислить значение энергии активации адсорбции:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_{\text{адс}2}}{k_{\text{адс}1}}}{T_2 - T_1} \quad (63)$$

Для физической адсорбции характерно малое значение энергии активации (неактивированная адсорбция); для хемосорбции энергия активации может составлять величину порядка 40–150 кДж/моль.



7. ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЖИДКОФАЗНОЙ АДсорбции

7.1. Пример исследования кинетики адсорбции

Предположим, что в результате исследования кинетики адсорбции некоторого адсорбтива X на некотором адсорбенте Y в статических условиях, при двух различных температурах ($T_1=25^\circ\text{C}$; $T_2=50^\circ\text{C}$), получены следующие данные для построения интегральных кинетических кривых (табл. 3).

Из представленных данных следует, что адсорбционное равновесие наступает за 45 мин при 25°C и за 10 мин при 50°C . 75–80% вещества X адсорбируется в течение первых 5 мин после начала процесса. Высокая скорость адсорбции в начале процесса с последующим ее замедлением свидетельствует о расположении значительной части адсорбционных центров на наружной поверхности адсорбента, а также о сложном многоступенчатом характере адсорбции.

Таблица 3

Кинетические кривые адсорбции X на адсорбенте Y

$T_1=25^\circ\text{C}$										
q_τ , ммоль/г	0	0,31	0,41	0,45	0,47	0,49	0,51	0,52	0,53	0,55
τ , мин	0,5	2,5	5	10	15	20	25	30	35	45
$T_2=50^\circ\text{C}$										
q_τ , ммоль/г	0	0,17	0,29	0,36	0,41	0,44	0,47	0,5	0,55	
τ , мин	0,5	1	2	3	4	5	6	7	10	

Проведем аппроксимацию кинетических данных моделями псевдо-первого и псевдовторого порядков, а также моделью Зельдовича – Чена – Клейтона (22, 24, 26). Для этого пересчитаем кинетические данные из табл. 3 в координаты соответствующих моделей (табл. 4).



Таблица 4

**Кинетические данные адсорбции в координатах моделей
псевдопервого и псевдовторого порядков, а также модели
Зельдовича – Чена – Клейтона (Еловича)**

Модель псевдопервого порядка, $T_1=25^\circ\text{C}$										
$\ln(q_e - q_t)$	-0,26	-0,62	-0,85	-1,00	-1,10	-1,22	-1,40	-1,52	-1,70	—
τ , мин	0,5	2,5	5	10	15	20	25	30	35	45
Модель псевдопервого порядка, $T_2=50^\circ\text{C}$										
$\ln(q_e - q_t)$	-0,26	-0,42	-0,59	-0,72	-0,85	-0,96	-1,10	-1,30	-	-
τ , мин	0,5	1	2	3	4	5	6	7	10	10
Модель псевдовторого порядка, $T_1=25^\circ\text{C}$										
τ/q_t , мин·г/ммоль	—	8,06	12,20	22,22	31,91	40,82	49,02	57,69	66,04	81,82
τ , мин	0,5	2,5	5	10	15	20	25	30	35	45
Модель псевдовторого порядка, $T_2=50^\circ\text{C}$										
τ/q_t , мин·г/ммоль	—	5,88	6,90	8,33	9,76	11,36	12,77	14,00	18,18	18,18
τ , мин	0,5	1	2	3	4	5	6	7	10	10
Модель Еловича, $T_1=25^\circ\text{C}$										
q_t , ммоль/г	0	0,31	0,41	0,45	0,47	0,49	0,51	0,52	0,53	0,55
$\ln \tau$	-0,69	0,92	1,61	2,30	2,71	3,00	3,22	3,40	3,56	3,81
Модель Еловича, $T_2=50^\circ\text{C}$										
q_t , ммоль/г	0	0,17	0,29	0,36	0,41	0,44	0,47	0,50	0,50	0,55
$\ln \tau$	-0,69	0	0,69	1,10	1,39	1,61	1,79	1,95	1,95	2,30

По методу наименьших квадратов (Приложение 1) вычислим значения коэффициентов k , b линий регрессии для каждой кинетической модели, а также рассчитаем для каждой из них значение коэффициента детерминации R^2 (Приложение 2). Полученные данные представим в форме таблицы (табл. 5). Обратите внимание, что при вычислении коэффициентов регрессии из расчетов выпадает последний экспериментальный результат для модели псевдопервого порядка и первый экспериментальный результат для модели псевдовторого порядка (прочерки в табл. 4) вследствие деления на 0.



Таблица 5

Коэффициенты линейных форм кинетических моделей

Модель	k	b	R^2
Псевдопервого порядка $T_1=25^\circ\text{C}$	-0,035	-0,518	0,923
Псевдопервого порядка $T_2=50^\circ\text{C}$	-0,147	-0,250	0,988
Псевдовторого порядка $T_2=25^\circ\text{C}$	1,750	4,625	0,998
Псевдовторого порядка $T_1=50^\circ\text{C}$	1,392	4,285	0,999
Модель Еловича, $T_1=25^\circ\text{C}$	0,113	0,156	0,928
Модель Еловича, $T_2=50^\circ\text{C}$	0,180	0,152	0,993

Как следует из представленных данных, для описания адсорбционного процесса в соответствии с критерием детерминации наиболее адекватной является модель псевдовторого порядка.

Примем следующие уравнения за нулевую гипотезу и проверим ее при помощи критерия χ^2 :

$$\frac{\tau}{q_\tau} = 1,750\tau + 4,625 \quad (64)$$

$$\frac{\tau}{q_\tau} = 1,392\tau + 4,285 \quad (65)$$

Для начала рассчитаем X_i^2 для каждого времени i , по формуле

$$X_i^2 = \frac{(q_{e \text{ эксп}} - q_{e \text{ теор}})^2}{q_{e \text{ теор}}}, \quad (66)$$

а затем итоговый χ^2 как сумму X_i^2 по формуле (18), результаты представлены в табл. 6

Из расчетов видно, что вычисленное значение критерия χ^2 значительно меньше табличного, при уровне значимости 0,05. По совокупности значений двух статистических критериев можно сделать вывод о хорошей корреляции экспериментальных данных с уравнением псевдовторого порядка. Это означает, что адсорбтив X, вероятнее всего, взаимодействует с адсорбционными центрами на поверхности адсорбента Y в соотношении 1:1.



Таблица 6

Расчет значений критерия χ^2

Модель псевдовторого порядка, $T_1=25^\circ\text{C}$									
$q_{\tau,\text{эксп}}$	0,31	0,41	0,45	0,47	0,49	0,51	0,52	0,53	0,55
$q_{\tau,\text{теор}}$	0,28	0,37	0,45	0,49	0,50	0,52	0,53	0,53	0,54
χ_i^2	3,74	3,49	0	0,52	0,43	0,09	0,05	0	0,19
$\chi^2_{\text{расч}}=10^{-3}$, $Z=9$, $\chi^2_{\text{табл}}=15,5$									
Модель псевдовторого порядка, $T_2=50^\circ\text{C}$									
$q_{\tau,\text{эксп}}$	0,17	0,29	0,36	0,41	0,44	0,47	0,50	0,55	
$q_{\tau,\text{теор}}$	0,18	0,28	0,35	0,41	0,44	0,47	0,50	0,55	
χ_i^2	0,22	0,18	0,08	0	0	0	0	0	0
$\chi^2_{\text{расч}}=6 \cdot 10^{-4}$, $Z=8$, $\chi^2_{\text{табл}}=14,1$									

Для подтверждения или опровержения предположения о хемосорбционном механизме процесса, рассчитаем энергию активации. Для этого, из уравнений (24, 64, 65) рассчитаем константы скорости k_2 модели псевдо-второго порядка, которые будут равны:

$$k_2 = \frac{k^2}{b} \quad (67)$$

Тогда, k_2 ($T_1=25^\circ\text{C}$) = 0,662 г/(ммоль·мин); k_2 ($T_2=50^\circ\text{C}$) = 0,452 г/(моль·мин). По уравнению Аррениуса (63) получим, что $E_a = 12,48$ кДж/моль, что свидетельствует о неактивированном характере адсорбции и неверности гипотезы о протекании хемосорбции.

Проведем анализ вклада диффузионных стадий в рассматриваемый адсорбционный процесс. Для начала, аппроксимируем экспериментальные данные уравнениями Бойда (табл. 7) и рассчитаем значения кинетического фактора $B\tau$ (32, 33), а также коэффициентов линии регрессии для зависимости $B\tau=f(\tau)$.



Таблица 7

**Кинетические данные адсорбции в координатах модели
Бойда – Адамса – Майерса**

$T_1=25^\circ\text{C}$										
F	0	0,56	0,75	0,82	0,85	0,89	0,93	0,95	0,96	1
$B\tau$	0	0,407	0,888	1,214	1,435	1,718	2,123	2,411	2,816	-
$B\tau=0,074 \cdot \tau+0,278; R^2 = 0,969$										
$T_2=50^\circ\text{C}$										
F	0	0,31	0,53	0,65	0,75	0,80	0,85	0,91		1
$B\tau$	0	0,099	0,344	0,606	0,888	1,121	1,435	1,901		-
$B\tau=0,281 \cdot \tau-0,203; R^2 = 0,989$										

Значения коэффициентов детерминации R^2 говорят о достаточно высоком вкладе внутренней диффузии в суммарную скорость адсорбции. Об этом же свидетельствует аппроксимация экспериментальных данных моделью Вебера – Морриса (табл. 8).

Таблица 8

**Кинетические данные адсорбции в координатах модели
Вебера – Морриса**

$T_1=25^\circ\text{C}$										
$\sqrt{\tau}$	0,71	1,58	2,24	3,16	3,87	4,47	5,00	5,48	5,92	6,71
$q_e=0,071 \cdot \sqrt{\tau}+0,147; R^2 = 0,719$										
$T_2=50^\circ\text{C}$										
$\sqrt{\tau}$	0,71	1,00	1,41	1,73	2,00	2,24	2,45	2,65		3,16
$q_e=0,212 \cdot \sqrt{\tau}-0,053; R^2 = 0,919$										

Значение коэффициентов детерминации указывает на высокую степень линейной корреляции $q_e=f(\tau^{0,5})$ и, соответственно, весомый вклад внутридиффузионного торможения в скорость адсорбции. График зависимости $q_e=f(\tau^{0,5})$ состоит из двух частей (рис. 22), что свидетельствует о двухстадийности рассматриваемого процесса.



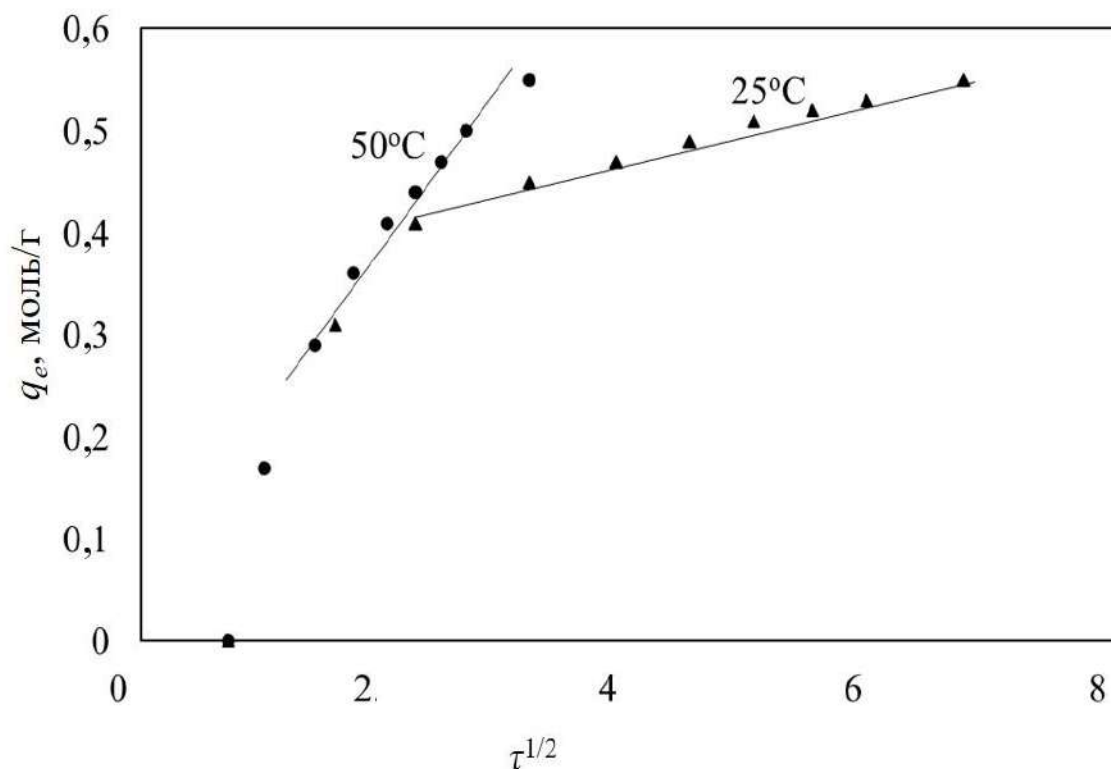


Рис. 22. Кинетические кривые адсорбции в координатах модели Вебера – Морриса

После адсорбции 70% адсорбтива зависимость $q_e=f(\tau^{0,5})$ становится линейной, с высоким значением коэффициентов детерминации ($R^2_{T1}=0,989$; $R^2_{T2}=0,991$), что подтверждает сделанное ранее предположение о поверхностном расположении значительной части адсорбционных центров адсорбента Y.

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- наилучшим образом процесс адсорбции описывает модель псевдо-второго порядка, что говорит о наличии на поверхности адсорбента адсорбционных центров, с которыми адсорбат взаимодействует в соотношении 1:1;

- высокая скорость адсорбции в начале процесса, адсорбция порядка 75–80% адсорбтива в первые 5 мин, двухстадийность процесса, а также высокая степень линейной корреляции экспериментальных данных в координатах модели Вебера – Морриса после первых 5 мин адсорбции, позволяют предположить, что большая часть адсорбционных центров



находится на наружной, легко доступной для адсорбтива поверхности адсорбента. После исчерпания адсорбционной емкости внешней поверхности, адсорбция продолжается в порах адсорбента со значительно более медленной скоростью вследствие внутридиффузионного сопротивления;

- по результатам расчета энергии активации процесса можно предполагать физическую неактивированную адсорбцию адсорбтива X на адсорбенте Y.

7.2. Пример исследования адсорбционного равновесия

Допустим, что для адсорбтива X и адсорбента Y из предыдущего примера были получены следующие данные о равновесном состоянии системы (табл. 9). Также примем, что растворимость адсорбтива X составляет $c_s = 16,7$ ммоль/л. Масса навески адсорбента – 0,01 г. Объем раствора адсорбтива – 25 мл.

Таблица 9

Данные изотермы адсорбции адсорбтива X на адсорбенте Y, 25°C

q_e , ммоль/г	2,63	2,75	2,81	2,83	2,86	2,87	2,88	2,88	2,89
c_e , ммоль/л	0,95	1,90	2,88	3,87	4,86	5,85	6,85	7,85	8,85
c_0 , ммоль/л	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00

Аппроксимируем данные изотермы адсорбционными моделями (табл. 10), ограничившись вычислением коэффициента детерминации.

У модели Ленгмюра самое высокое значение коэффициента детерминации. Это согласуется со сделанными ранее выводами о расположении большей части адсорбционных центров адсорбента на его внешней поверхности. Вычисляя по методу наименьших квадратов коэффициенты уравнения регрессии, получим:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{0,037}{c_e} + 0,343 \quad (68)$$



Таблица 10

**Данные изотермы адсорбции X на адсорбенте Y в координатах
различных адсорбционных моделей**

Модель Ленгмюра, $R^2=0,993$									
$1/q_e$	0,38	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,34
$1/c_e$	1,05	0,53	0,35	0,26	0,21	0,17	0,15	0,13	0,11
Модель Темкина, модель Холси, $R^2=0,949$									
q_e	2,63	2,75	2,81	2,83	2,86	2,88	2,88	2,88	2,89
$\ln c_e$	-0,05	0,64	1,06	1,35	1,58	1,77	1,92	2,06	2,18
Модель Фрейндлиха, $R^2=0,944$									
$\ln q_e$	0,97	1,01	1,03	1,04	1,05	1,06	1,06	1,06	1,06
$\ln c_e$	-0,05	0,64	1,06	1,35	1,58	1,77	1,92	2,06	2,18
Модель Флори – Хиггинса, $R^2=0,916$									
$\ln \frac{\Theta}{c_o}$	-1,34	-2,10	-2,65	-3,10	-3,45	-3,75	-4,02	-4,25	-4,46
$\ln(1 - \Theta)$	-0,75	-0,46	-0,33	-0,26	-0,21	-0,18	-0,16	-0,14	-0,12
Модель БЭТ, $R^2=0,962$									
c_e/c_s	0,06	0,11	0,17	0,23	0,29	0,35	0,41	0,47	0,53
$\frac{c_e}{q(c_s - c_e)}$	0,02	0,05	0,07	0,11	0,14	0,19	0,24	0,31	0,39
Модель Дубинина – Радужкевича, $R^2=0,952$									
$\ln q_e$	0,97	1,01	1,03	1,04	1,05	1,06	1,06	1,06	1,06
$\varepsilon^2 \cdot 10^{-6}$	3,18	1,10	0,55	0,32	0,22	0,15	0,11	0,09	0,07

Из уравнения (43) рассчитаем параметры модели:

$$q_{\infty} = \frac{1}{0,343} = 2,919 \text{ моль/г} \quad (69)$$

$$k_L = \frac{1}{k q_{\infty}} = \frac{1}{2,919 \cdot 0,037} = 9,347 \text{ л/моль} \quad (70)$$

Константа Ленгмюра позволяет вычислить фактор разделения (44) R_L (табл. 11).



Таблица 11

Значение фактора разделения R_L

c_0	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
R_L	0,050	0,034	0,026	0,021	0,018	0,015	0,013	0,012	0,011

Значения $0 < R_L < 1$ свидетельствуют о высоком термодинамическом сродстве адсорбтива с адсорбентом.

Несмотря на меньшее по сравнению с моделью Ленгмюра значение коэффициента детерминации, можно воспользоваться эмпирическим правилом на основе модели Дубинина – Радушкевича для получения дополнительного подтверждения гипотезы о физическом характере адсорбции. Вычисляя по методу наименьших квадратов коэффициенты уравнения регрессии, получим: $\ln q_e = 1,06 - 2,98 \cdot 10^{-8} \varepsilon^2$. Откуда, значение характеристической энергии (52) равно $E = (2 \cdot 2,98 \cdot 10^{-8})^{-0,5} = 4,1$ кДж/моль, что подтверждает предположение о физическом характере адсорбции.

Следует отметить, что в рассмотренном примере значения коэффициентов детерминации у моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина – Радушкевича различаются не настолько сильно, чтобы можно было отдать однозначное предпочтение какой-либо из этих моделей. В подобных случаях необходима дополнительная проверка каждой из моделей при помощи критерия χ^2 .

Отдельно разберем аппроксимацию трехпараметрической моделью Редлиха – Петерсона. Для наглядности, несколько изменим данные изотермы адсорбции из табл. 9. Пусть, в результате экспериментов по адсорбции адсорбтива X на адсорбенте Y были получены следующие данные (табл. 12).

Сгенерируем таблицу значений изотермы адсорбции в координатах модели Редлиха – Петерсона $\frac{c_e}{q_e} = f(c_e^i)$, варьируя параметр $0 < i < 1$ с шагом 0,05, рассчитывая для каждого случая коэффициент детерминации (табл. 13).



Таблица 12

Данные изотермы адсорбции X на адсорбенте Y, 25°C

q_e , ммоль/г	2,50	2,58	2,73	2,78	2,88	2,98	3,08	3,23
c_e , ммоль/л	2,00	2,97	3,91	4,89	5,85	6,81	7,77	8,71
c_o , ммоль/л	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00

Таблица 13

Данные изотермы адсорбции в координатах модели Редлиха – Петерсона

$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,985$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,05$	1,035	1,056	1,071	1,083	1,092	1,101	1,108	1,114
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,988$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,1$	1,072	1,115	1,146	1,172	1,193	1,211	1,228	1,242
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,990$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,15$	1,110	1,177	1,227	1,269	1,303	1,333	1,360	1,384
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,992$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,2$	1,149	1,243	1,314	1,374	1,424	1,468	1,507	1,542
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,993$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,25$	1,189	1,313	1,406	1,487	1,555	1,615	1,670	1,718
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,995$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,3$	1,231	1,386	1,505	1,610	1,699	1,778	1,850	1,914
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,996$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,35$	1,275	1,464	1,612	1,743	1,856	1,957	2,049	2,133
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,997$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,4$	1,320	1,546	1,725	1,887	2,027	2,154	2,271	2,377



Окончание табл. 13									
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,998$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,45$	1,366	1,632	1,847	2,043	2,214	2,371	2,516	2,649
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,998$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,5$	1,414	1,723	1,977	2,211	2,419	2,610	2,787	2,951
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,999$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,55$	1,464	1,820	2,117	2,394	2,642	2,872	3,088	3,289
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,999$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,6$	1,516	1,922	2,266	2,592	2,886	3,161	3,422	3,664
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,999$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,65$	1,569	2,029	2,426	2,806	3,152	3,480	3,791	4,083
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,998$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,7$	1,625	2,143	2,597	3,037	3,444	3,830	4,200	4,550
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,998$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,75$	1,682	2,262	2,781	3,288	3,762	4,216	4,654	5,070
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,997$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,8$	1,741	2,389	2,977	3,560	4,109	4,640	5,156	5,650
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,996$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,85$	1,803	2,523	3,187	3,854	4,488	5,107	5,713	6,295
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,995$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,9$	1,866	2,664	3,412	4,172	4,903	5,621	6,330	7,015
$\frac{c_e}{q_e}$	$R^2=0,994$	0,800	1,151	1,432	1,758	2,031	2,285	2,523	2,697
c_e^i	$i=0,95$	1,932	2,813	3,652	4,517	5,355	6,187	7,013	7,817



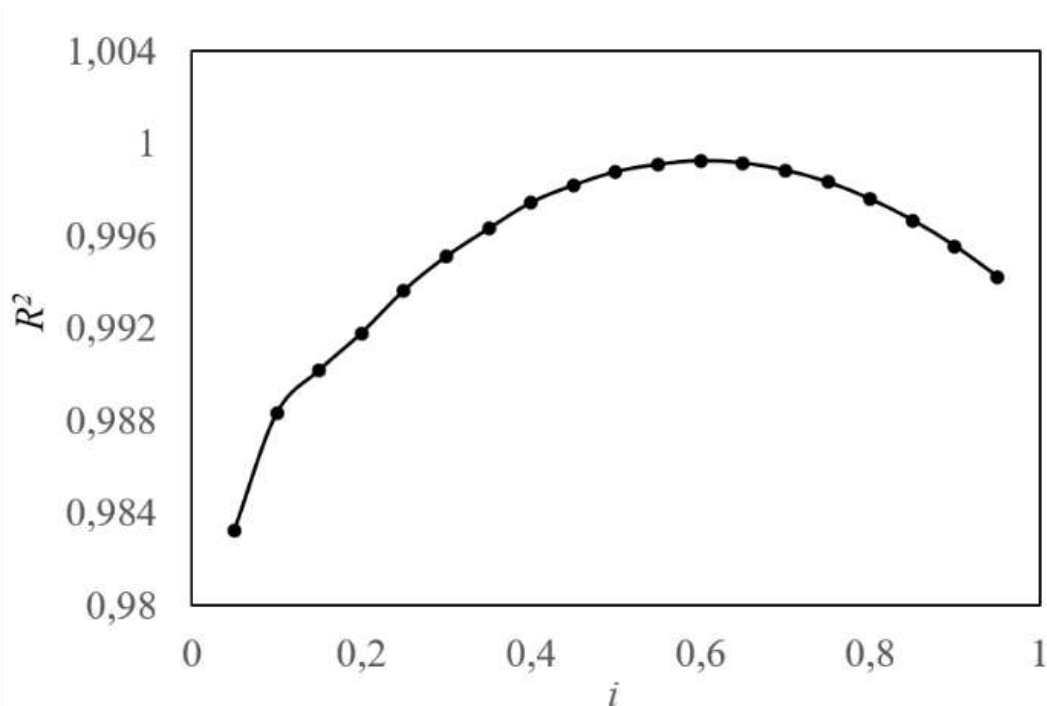


Рис. 23. Изменение коэффициент детерминации в зависимости от значения эмпирического параметра Редлиха – Петерсона

Из результатов расчета следует, что максимального значения коэффициент детерминации достигает при $i=0,6$ (рис. 23), который и принимается в качестве искомого.

7.3. Пример исследования термодинамики адсорбции

Примем, что по результатам исследования адсорбционного равновесия (табл. 9), наиболее адекватной оказалась модель Ленгмюра. В таком случае можно считать, что константа Ленгмюра в достаточной мере отражает состояние адсорбционного равновесия и может быть использована для термодинамических расчетов.

Энергия Гиббса адсорбции, в соответствии с выражением (57), будет равна $\Delta G = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln (9,347) = -5,535$ кДж/моль.

Для расчета энтальпии необходима еще одна изотерма адсорбции, измеренная при другой температуре. Допустим, что в результате эксперимента получены следующие данные о равновесном состоянии системы (табл. 14) при 50°C.



Таблица 14

Изотермы адсорбции адсорбтива X на адсорбенте Y, 50°C

q_e , ммоль/г	2,08	2,33	2,38	2,45	2,48	2,53	2,55	2,58	2,59
c_e , ммоль/л	1,17	2,07	3,05	4,02	5,01	5,99	6,98	7,97	8,97
c_o , ммоль/л	2,50	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00

Аппроксимируя данные табл. 14 моделью Ленгмюра, получим:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{0,123}{c_e} + 0,375; R^2 = 0,988 \quad (71)$$

Параметры уравнения Ленгмюра при $T_2=50^\circ\text{C}$ составляют:

$$q_\infty = \frac{1}{0,375} = 2,667 \frac{\text{моль}}{\text{г}} \quad (72)$$

$$k_L = \frac{1}{k q_\infty} = \frac{1}{2,667 \cdot 0,123} = 3,041 \text{ л/моль} \quad (73)$$

По уравнению изобары химической реакции (58) находим значение энтальпии адсорбции:

$$\ln \left(\frac{9,347}{3,041} \right) = \frac{\Delta H}{8,31} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right); \Delta H = -35,93 \text{ кДж/моль} \quad (74)$$

Отрицательное значение энтальпии также подтверждает предположение о физическом характере адсорбции.

Значение энтропии вычисляется по формуле (59), которое составляет $\Delta S = (-35,93 + 5,54)/298 = -0,1 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Для расчета дифференциальной теплоты адсорбции требуется еще как минимум одна изотерма адсорбции, полученная при температуре, отличной от T_1 и T_2 . Допустим, что в результате эксперимента получены следующие данные о равновесном состоянии системы (табл. 15) при $T_3 = 70^\circ\text{C}$.



Таблица 15

Данные изотермы адсорбции X на адсорбенте Y, 70°C

q_e , ммоль/г	1,95	2,15	2,24	2,30	2,34	2,37	2,39	2,40	2,43
c_e , ммоль/л	1,22	2,14	3,11	4,08	5,07	6,05	7,05	8,04	9,03
c_o , ммоль/л	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00

Нанесем на один график изотермы при трех температурах (рис. 24) и сечениями $q_1 = 1,5$ ммоль/г, $q_2 = 1,75$ ммоль/г, $q_3 = 2$ ммоль/г, $q_4 = 2,25$ ммоль/г, определим координаты точек изостер адсорбции (табл. 16).

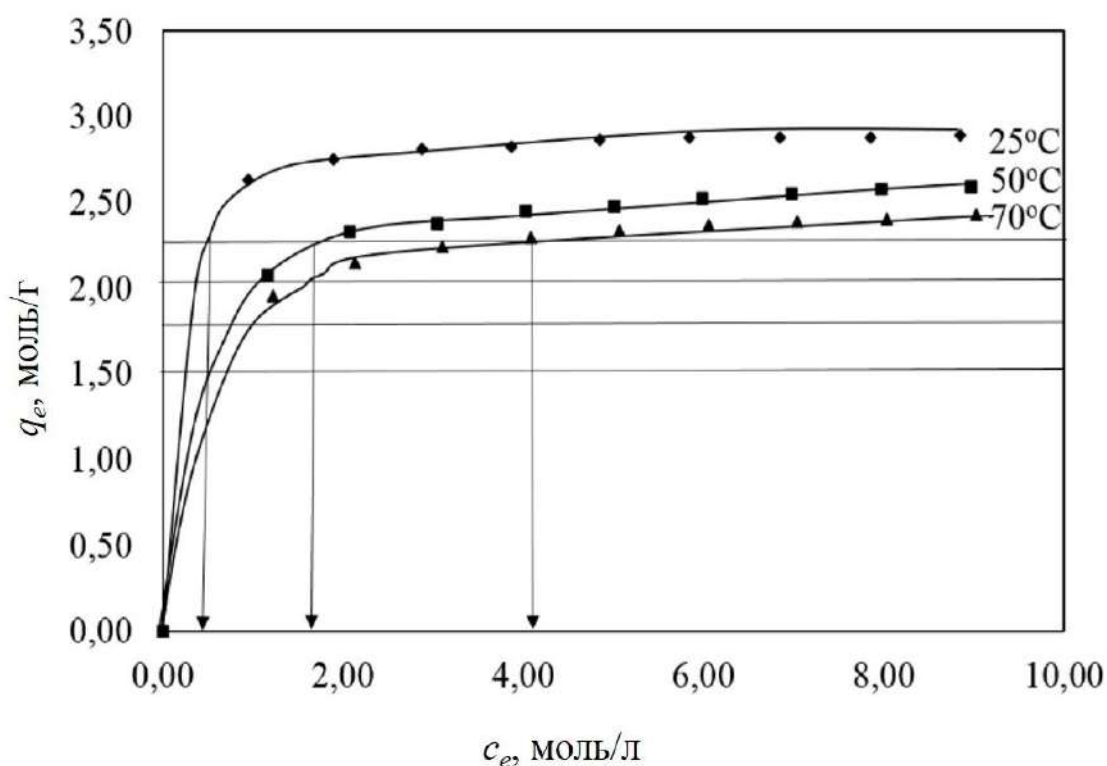


Рис. 24. График для вычисления точек изостер адсорбции

Тангенс угла наклона прямых в координатах $\ln(c_e) = f(1/T)$ равен дифференциальной теплоте адсорбции при данной степени заполнения поверхности адсорбента (т.е. при данной q), а отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат – максимальной величине энтальпии при адсорбции на полностью свободной от адсорбата поверхности адсорбента (рис. 25).



Таблица 16

**Данные изостер адсорбции в координатах уравнения
Клапейрона – Клаузиуса**

$1/T, 1/K$		$3,34 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$
$\ln(c_e)$	$q_1 = 1,5$ моль/г	-0,770	0,530	1,405
	$q_2 = 1,75$ моль/г	-1,032	0,078	0,501
	$q_3 = 2$ моль/г	-1,137	-0,322	0,033
	$q_4 = 2,25$ моль/г	-1,342	-0,649	-0,229

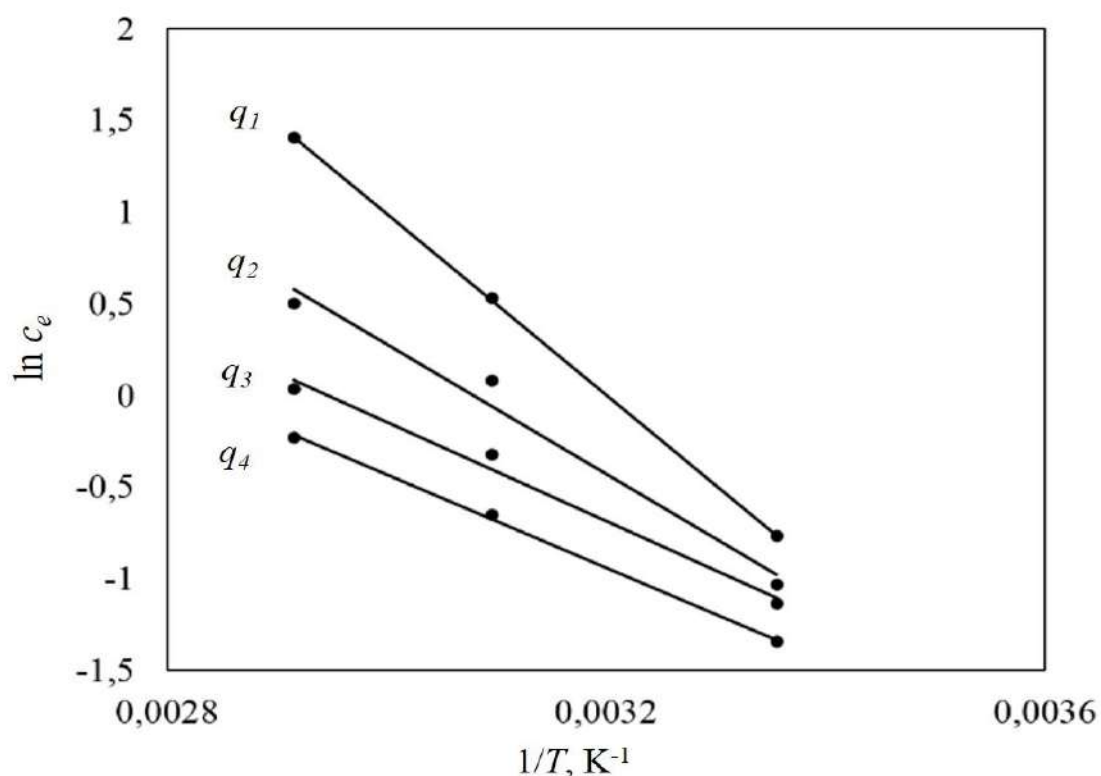


Рис. 25. Изостеры адсорбции в координатах Клапейрона – Клаузиуса

Площадь под прямой на графике соответствует интегральной теплоте адсорбции. При малом количестве точек, как в рассматриваемом примере, использовать метод наименьших квадратов для определения коэффициентов прямой не рекомендуется. Чем больше изотерм адсорбции при различных температурах будет построено и чем больше сечений $q = \text{const}$ проведено, тем точнее будет результат. Однако, в демонстрационных целях, в пособии представлены результаты расчета дифференциальной



энтальпии адсорбции по коэффициентам уравнения регрессии, вычисленным методом наименьших квадратов в соответствии с формулой (61) (табл. 17).

Таблица 17

Коэффициенты уравнений регрессии изостер адсорбции и значения дифференциальной теплоты адсорбции

Степень заполнения/коэффициенты	k	b	ΔH_d , кДж/моль
q_1	-4942	15,8	41,1
q_2	-3537	10,8	29,4
q_3	-2691	7,9	22,4
q_4	-2538	7,1	21,1

Как следует из представленных данных, дифференциальная теплота адсорбции с увеличением степени заполнения поверхности уменьшается. Коэффициент детерминации зависимости $\Delta H_d = f(q_e)$ равен $R^2=0,892$, что свидетельствует о нелинейном распределении адсорбционных центров адсорбента по энергиям.

Таким образом, на основании всего двух типов экспериментальных зависимостей – интегральной кинетической кривой и изотермы адсорбции, у исследователя появляется возможность получить обширную информацию как о самом адсорбенте, так и о природе его взаимодействия с адсорбатом.

8. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ

На сегодняшний день разработано большое количество технологических методов извлечения примесей различной природы из растворов. В области малых концентраций растворенных веществ рационально применение адсорбции, являющейся наиболее простым и универсальным методом извлечения. Оборудование для адсорбционных процессов имеет несложную конструкцию и требует минимальных капитальных затрат при производстве и монтаже. Поступающие на



адсорбцию технологические потоки не нуждаются практически ни в какой предварительной обработке, что значительно упрощает технологическую схему разделения.

Адсорбция компонентов, в принципе, может происходить на любой твердой поверхности, помещенной в раствор, вследствие наличия разности химических потенциалов компонента в жидкой фазе и на поверхности раздела фаз. Однако, не любое твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, является промышленным адсорбентом. Для использования в промышленных целях адсорбент должен обладать также набором определенных технологических и экономических параметров, обуславливающих целесообразность его использования в том или ином технологическом процессе. А именно, промышленный адсорбент должен иметь следующие свойства:

- многофункциональность, т.е. способность поглощать разные группы веществ, или же наоборот, селективность, для выделения из смеси лишь целевого компонента;
- эффективность, т.е. высокое значение адсорбционной емкости;
- высокое значение удельной поверхности;
- низкая стоимость (дешевое, распространенное сырье; простая схема получения и переработки адсорбента);
- экологическая безопасность;
- хорошие эксплуатационные характеристики.

Современный рынок промышленных адсорбентов представлен четырьмя основными позициями: активированными углями, силикагелями, цеолитами и активным оксидом алюминия. Ниже представлено краткое описание этих материалов.

8.1. Активные угли

Это класс углеродных материалов, обладающих высокой удельной поверхностью и развитой системой пор. Активные угли получают из различных видов органического сырья: торфа, бурого и каменного угля,



опилок, скорлупы орехов, отходов кожевенной и пищевой промышленности и т.д.

Производство активных углей включает группу процессов, объединенных в две последовательные стадии: карбонизация и активация. На стадии карбонизации (термической обработки – пиролиза, производимой без доступа воздуха), кроме образования углерода происходит удаление летучих соединений (влаги, смолы). Получаемый на этом этапе материал имеет крупнопористую структуру и не может быть непосредственно использован в качестве промышленного адсорбента. На стадии активации происходит формирование ажурной пористой структуры активных углей. В зависимости от типа активатора различают: парогазовую активацию, когда термически обработанный материал обрабатывают водяным паром или двуокисью углерода при высокой температуре (порядка 900°C) и химическую активацию, когда обработку производят солями, которые при высокой температуре выделяют газ-окислитель (O_2 , CO_2) или кислотами-окислителями (азотной, серной, фосфорной). Температура химической активации несколько ниже температуры парогазовой, а получаемый адсорбент отличается большей однородностью структуры. Однако при химическом способе активации возникают проблемы утилизации отработанных растворов, а также необходимости конструирования кислотостойкого оборудования.

Адсорбционные свойства активных углей обусловлены особенностями структуры и химической активности их поверхности. Поверхность углерода является электронейтральной, поэтому адсорбция на активных углях главным образом обусловлена действием сил Ван-дер-Ваальса. Таким образом, при прочих равных условиях, на активных углях лучше будет адсорбироваться компонент с большей молекулярной массой.

Тем не менее, на поверхности активных углей также расположено некоторое количество специфических центров адсорбции (гидроксильные группы, сульфогруппы и т.д.) либо центров, формирующихся в процессе активации, а также связанных с присутствием примесей в исходном сырье, которые обуславливают способность активных углей к специфическому взаимодействию с адсорбатом с образованием водородных или даже



ковалентных связей. Это особенно характерно для углей, полученных методом химической активации с использованием кислот-окислителей.

Структура активного угля представлена спектром пор всех размеров (рис. 26). Активные угли для жидкофазных процессов отличаются наличием развитой сети транспортных мезопор. Скорость адсорбции на углях, как правило, находится под значительным влиянием внутридиффузионного сопротивления.

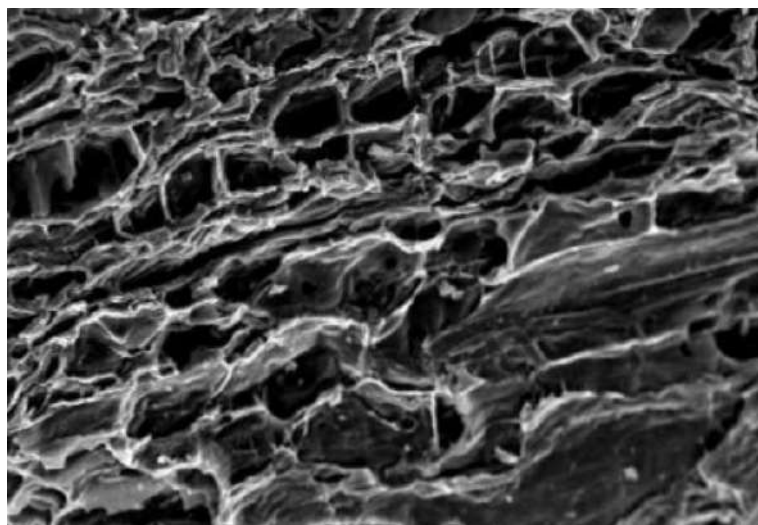


Рис. 26. СЭМ поверхности активированного угля (X1000)

Основным свойством активных углей, помимо хорошо развитой внутренней поверхности, определившим их широкое применение в области жидкофазной адсорбции является их гидрофобность. Группа так называемых осветляющих углей предназначена для адсорбции сравнительно крупных, как правило, органических молекул или даже микросуспензий из жидких сред. Группа окисленных углей используется для извлечения из растворов ионогенных, в основном катионных адсорбтивов. Однако в этой сфере значительно чаще практикуются полимерные ионообменники, обладающие большим значением адсорбционной емкости и воспроизводимости результатов.

Активные угли для жидкофазных процессов применяют в порошкообразном, дробленом и гранулированном виде. Значение их удельной поверхности колеблется в пределах 120–1500 м²/г.



Важной особенностью активных углей, при их употреблении в пищевой и фармацевтической промышленности, является *зольность*, т.е. количество и состав негорючего остатка материала. Многие компоненты золы могут быть ядовиты для человека или же служить катализаторами нежелательных реакций в адсорбере.

8.2. Силикагели

Силикагели – это неорганические адсорбенты, по химической природе представляющие собой гидратированный аморфный кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Их получают, главным образом, либо путем кислотного осаждения аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов, либо смешением силикатов щелочных металлов с легко гидролизующимися солями. Существуют и альтернативные методы, например, термический гидролиз кремнийорганических соединений или четыреххлористого кремния.

Классическое производство силикагелей включает четыре основные стадии. Первые две – гидролиз и поликонденсация протекают практически параллельно. В процессе гидролиза образуется истинный золь кремниевой кислоты. В процессе поликонденсации происходит формирование каркаса силикагеля за счет роста частиц дисперсной фазы золя. От соотношения скоростей этих стадий зависят показатели пористой структуры готового материала. Третья стадия производства – это старение образовавшейся первичной структуры силикагеля, сопровождающееся явлением синерезиса, в процессе которого происходит уплотнение каркаса, стягивание его частиц и выделение избыточной влаги. Заканчивается производство стадией термической дегидратации материала при температурах порядка 110–200°C.

Силикагели применяются главным образом как адсорбенты в газофазных процессах, например, в качестве поглотителей влаги. В жидкофазной адсорбции силикагели представляют наибольший интерес как перспективные адсорбенты для извлечения ионогенных примесей, чему способствует природа поверхности материала, на которой расположены силанольные группы Si-OH, способные нести, в зависимости от pH среды,



как положительный Si-OH_2^+ , так и отрицательный Si-O^- заряд. Более того, силанольные группы химически активны и способны либо вступать во взаимодействие с адсорбатом, либо присоединять другие функциональные группы, например, сульфонатные, карбоксильные, амино- и др., которые, в свою очередь, будут являться адсорбционными центрами, что дает потенциальную возможность синтезировать целевые адсорбенты для извлечения конкретного вида адсорбтива.

Силикагели имеют глобулярную структуру (рис. 27). Их поры образованы зазорами между элементарными структурными единицами каркаса сферической формы. Размер глобул и среднее число их соприкосновений определяют параметры пористой структуры материала. Мелкопористые силикагели, обладающие большей прочностью, построены из плотно упакованных мелких частиц; крупнопористые силикагели – из крупных частиц с рыхлой упаковкой. Регулирование размера глобул и плотности их упаковки осуществляется, в основном, изменением соотношения скоростей образования новых зародышей твердой фазы и их роста, т.е. стадий гидролиза и поликонденсации. Чем меньше перепад pH и медленнее подача гидролизующего агента, тем больше размер образующихся глобул каркаса.

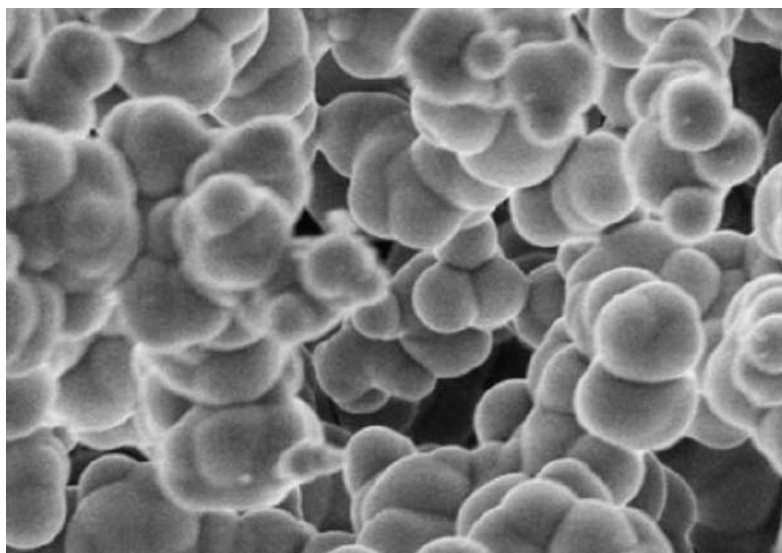


Рис. 27. СЭМ поверхности силикагеля (X1000)



Выпускаются силикагели в форме матовых, бесцветных или светло-коричневых шариков, таблеток, кусочков неправильной формы. Значение их удельной поверхности колеблется в пределах 500–800 м²/г.

8.3. Оксид алюминия

Оксид алюминия представляет собой группу неорганических адсорбентов, объединяющую активные оксиды алюминия, получаемые термической обработкой гидроксидов алюминия: тригидратов (байерит, гиббсит) и моногидратов (диаспор, бемит, псевдобемит). В зависимости от режима температурной обработки сырья производят различные формы оксида алюминия, структура которых также определяется типом исходного гидроксида, остаточным содержанием воды, наличием сопутствующих примесей оксидов щелочных и щелочноземельных элементов. Промышленные сорта активного оксида алюминия содержат, как правило, γ -Al₂O₃ и χ -Al₂O₃, синтезируемые при температуре не выше 600°C.

Поры оксида алюминия образованы первичными кристаллическими структурами размером несколько нанометров и имеют щелевидную или бутылковидную форму (рис. 28).

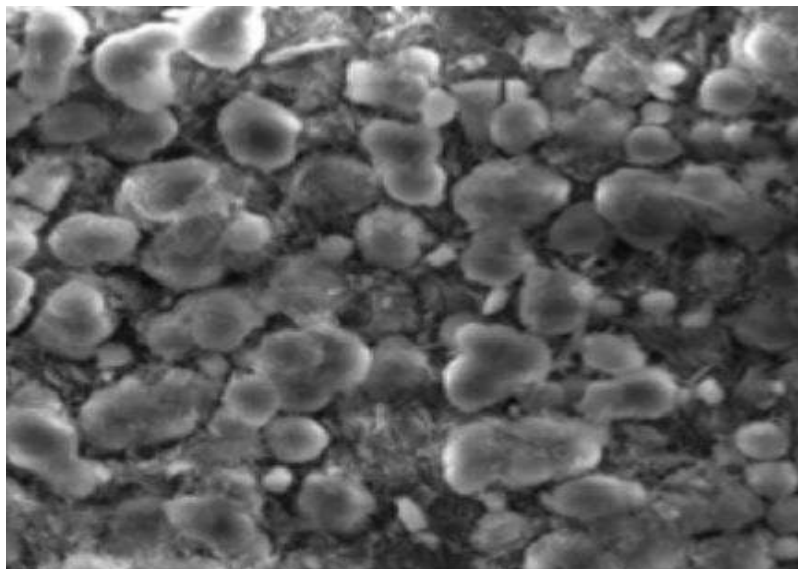


Рис. 28. СЭМ поверхности активного оксида алюминия (X1000)



Помимо высокой удельной поверхности ($S_{уд} > 200 \text{ м}^2/\text{г}$), определяющей неспецифическую адсорбционную способность материала, поверхность оксида алюминия содержит алюминольные группы, которые, как и силанольные группы силикагеля, способны нести различные виды заряда в зависимости от pH среды, а также вступать в химическое взаимодействие с другими функциональными группами. Таким образом, оксиды алюминия в жидкофазной адсорбции могут применяться для извлечения из растворов как неполярных, так и полярных адсорбтивов. Фторид-ионы адсорбируются на поверхности активного оксида алюминия по хемосорбционному механизму, что используется в промышленной водоочистке.

Активные оксиды алюминия выпускаются в форме окатанных гранул, а также экструдатов цилиндрической формы.

8.4. Цеолиты

Это группа природных или синтетических алюмосиликатов, для которых характерна строгая регулярность пространственной структуры пор. Общая химическая формула цеолитов $\text{Me}_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где Me – катион щелочного/щелочноземельного металла валентностью n (Na, Ca, K, Ba, и т.д.), x – мольное соотношение окидов кремния и алюминия, так называемый силикатный модуль, характеризующий кислотостойкость цеолита. В зависимости от величины параметра силикатного модуля производится классификация марок цеолитов: цеолит А ($x=1,8-2$); цеолит X ($x=2,3-3$); цеолит Y ($x=3-6$); цеолит T ($x=6-7$); морденит ($x=8,3-10,7$); цеолит L ($x=10-35$).

В промышленности цеолиты получают методом гидротермального синтеза, когда смесь силикатов и алюминатов щелочных металлов нагревается при давлении порядка 0,3–0,5 ГПа.

Основной особенностью цеолитов как адсорбентов является способность к ситовому эффекту, позволяющему разделять вещества не только на основе избирательности адсорбции, но и на основе разницы в размерах и форме поглощаемых молекул. Способность к ситовому эффекту



обусловлена пространственным строением каркаса цеолитов, представляющего собой трехмерную ажурную кристаллическую решетку, построенную из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , внутри которой расположены катионы, компенсирующие в целом отрицательный заряд всего кремний-алюминиевого каркаса (рис. 29). Поглощение веществ, главным образом, происходит в адсорбционных полостях цеолита. При этом адсорбционные полости соединяются друг с другом проходами (окнами) строго определенного размера, из-за чего не все вещества способны проникать в них. Проникнуть через окна могут только вещества, критический диаметр молекул (т.е. диаметр по наименьшей оси молекулы) которых меньше диаметра входного окна цеолита. Цеолиты в жидкофазной адсорбции могут применяться в качестве катионообменников средней емкости и адсорбентов для не очень крупных полярных органических молекул. Катионообменная емкость цеолитов обусловлена наличием катионов, расположенных в полостях алюмосиликата, которые могут быть эквивалентно замещены другими ионами из жидкой фазы. Суммарная удельная поверхность некоторых марок цеолитов может достигать значения $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

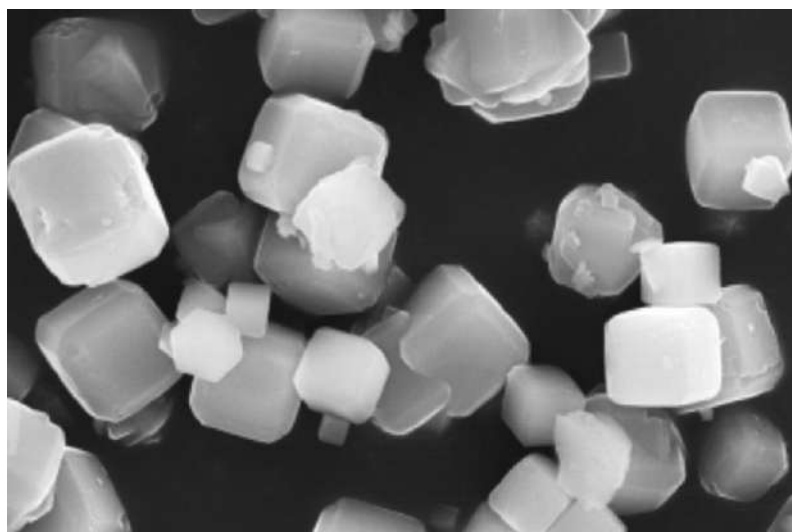


Рис. 29. СЭМ поверхности цеолита цеолита (тип А)

Адсорбционный процесс на ионообменных адсорбентах происходит строго в стехиометрических соотношениях. Для адсорбции на ионообменниках характерна селективность, а также сильная зависимость



емкости от pH и ионной силы раствора. Для аналитического исследования адсорбции на ионообменниках применимы все те же закономерности, что и для адсорбентов других групп, за исключением некоторых из них (например, теории полимолекулярной адсорбции). Отличительной особенностью является разница в терминологии (например, адсорбционная емкость ионообменника обозначается как обменная емкость).

8.5. Слоистые алюмосиликаты

Природные слоистые алюмосиликаты можно разделить на три большие группы. К первой группе относятся *слоистые глинистые минералы с расширяющейся структурной ячейкой*. Два наиболее распространенных минерала в этой группе – монтмориллонит и вермикулит.

Монтмориллонит – это природный минерал, входящий в состав бентонитовых глин и имеющий структуру, состоящую из повторяющихся алюмосиликатных слоев, каждый из которых, в свою очередь, образован двумя сетками из кремнекислородных тетраэдров и одной – из алюмокислородных октаэдров, расположенной между первыми двумя. Алюминий в алюмокислородной сетке может быть изоморфно замещен на металл с меньшей валентностью (как правило, Mg), из-за чего вся структура в целом несет слабый отрицательный заряд, который скомпенсирован катионами щелочных или щелочноземельных элементов, расположенных в межслоевом пространстве минерала, которые подобно цеолитам способны обмениваться на катионы из раствора (рис. 30). Величина катионообменной емкости монтмориллонита колеблется в пределах 0,50–1,5 мг-экв/г.

Вермикулит отличается от монтмориллонита тем, что отрицательный заряд его каркаса обусловлен частичным замещением катионов Si^{4+} катионами Al^{3+} в тетраэдрической сетке, тогда как у монтмориллонита заряд обусловлен изоморфными замещениями в О-сетке. Поскольку отрицательный заряд локализован ближе к обменным катионам, структура вермикулита менее склонна к деламинации в полярных средах. Катионообменная емкость колеблется в пределах 1,0–1,5 мг-экв/г.

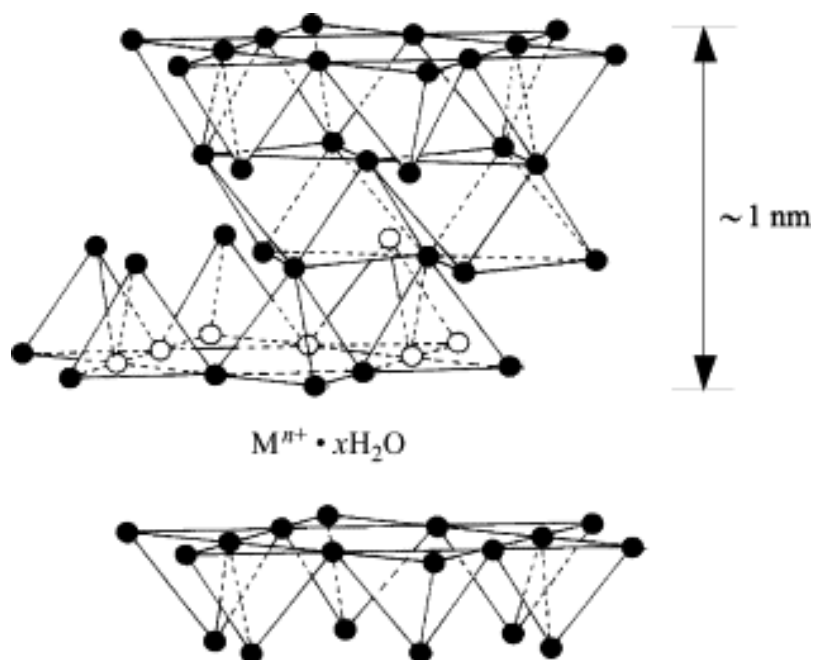


Рис. 30. Слоистая структура монтмориллонита

Вторая группа природных глинистых минералов – это *слоисто-ленточные минералы*, типичными представителями которых являются палыгорскит и сепиолит. Палыгорскит имеет волокнистое строение. В нем тетраэдрические сетки разделены на ленты, хотя они по-прежнему связаны в форме листа, а октаэдрические сетки непрерывны в двух измерениях (рис. 31). Величина катионообменной емкости слоисто-ленточных минералов (0,3–0,4 мг-экв/г) промежуточная между минералами с нерасширяющейся и расширяющейся структурной ячейкой.

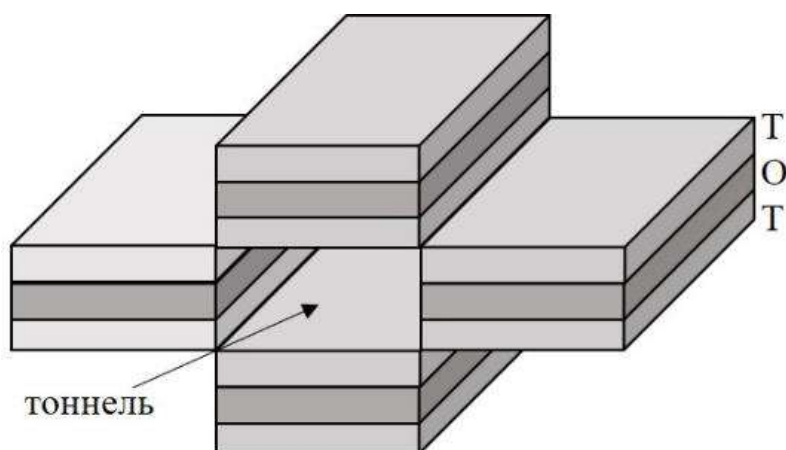


Рис. 31. Волокнистая структура палыгорскита



К третьей группе глинистых минералов, обладающей катионообменной способностью, относятся *слоистые минералы с жесткой решеткой* (тальк, пиррофиллит, каолинит и т.д.). Структура каолинита представлена повторяющимися алюмосиликатными слоями, каждый из которых в свою очередь образован одной сеткой из кремнекислородных тетраэдров (Т-сетка) и одной – из алюмокислородных октаэдров (О-сетка), соединенных вместе посредством обобществления атомов кислорода. Алюмосиликатные слои соединены силами Ван-дер-Ваальса. Заряд каркаса, а следовательно, и катионообменная емкость минерала (0,03–0,15 мг-экв/г) значительно уступает минералам других групп (рис. 32).

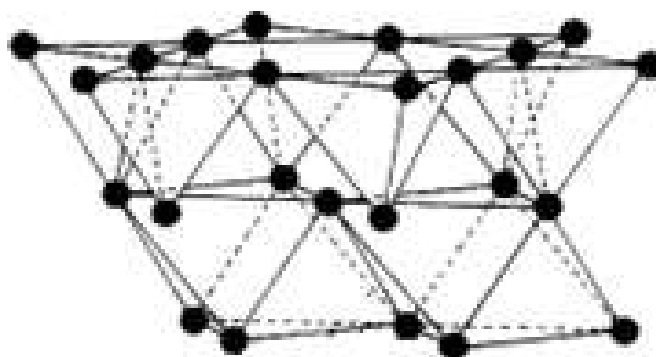


Рис. 32. Слоистая структура каолинита

Природные глинистые минералы могут применяться как в необработанном виде (нефтеперерабатывающая, пищевая промышленность), так и в качестве сырья для получения специфических адсорбентов, путем обработки их поверхности различными химическими или физико-химическими методами.

9. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ К ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ РАСЧЕТАМ

На основании экспериментальных данных, полученных в процессе лабораторного исследования кинетики и статики жидкофазной адсорбции, появляется возможность перейти к технологическим расчетам параметров адсорбционного оборудования.



Самым простым, с точки зрения аппаратного оформления, и вместе с тем универсальным по назначению и производительности является адсорбер с неподвижным слоем загрузки адсорбента периодического действия (рис. 33), представляющий собой металлический или керамический (в зависимости от среды) аппарат с коническим или эллиптическим дном, внутри которого на распределительных устройствах располагается слой адсорбента, через который, под действием гравитации фильтруется разделяемый раствор. Такие аппараты работают по периодическому принципу – адсорбент регенерируют в том же аппарате нагревом или промывкой, либо выгружают и подвергают регенерации/утилизации через определенные промежутки времени. Адсорбент в таких адсорберах должен иметь форму гранул, поскольку применение порошкообразной формы приведет к недопустимо высокому значению гидравлического сопротивления слоя.

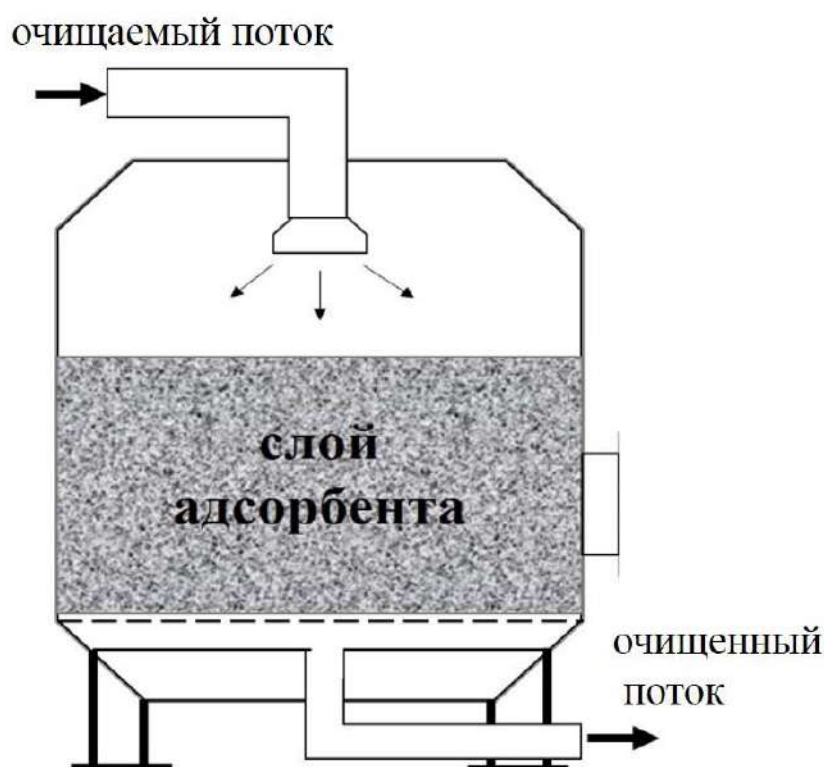


Рис. 33. Схема адсорбера периодического действия с неподвижным слоем загрузки адсорбента



Разберем расчет параметров жидкофазного адсорбера с неподвижным слоем загрузки адсорбента на конкретном примере. Примем, что имеется технологический поток, содержащий примесь X, подлежащую удалению. Изотерма адсорбции компонента X на выбранном адсорбенте Y соответствует данным из табл. 12 и наилучшим образом описывается аппроксимационной зависимостью модели Редлиха – Петтерсона, рассчитанной ранее:

$$q_e = \frac{c_e}{0,902 \cdot c_e^{0.6} - 0,578} \quad (75)$$

Плотность технологического раствора составляет 1050 кг/м^3 . Насыпная плотность выбранного адсорбента Y (паспортная величина) составляет 250 кг/м^3 . Эквивалентный диаметр зерна (паспортная величина) $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Допустим, что объемный расход очищаемого потока, т.е. количество раствора, поступающего на разделение за один цикл работы, составляет 300 м^3 . Начальная концентрация примеси в технологическом растворе X составляет $c_0 = 8,5 \text{ моль/л}$; концентрация, до уровня которой нужно уменьшить содержание компонента X, составляет $c_k = 1 \text{ моль/л}$. Таким образом, для расчета основных параметров адсорбера, помимо данных изотермы адсорбции, требуются справочные величины, характеризующие адсорбент, а также величина расхода потока, указываемая в техническом задании.

На первом этапе технологического расчета производится вычисление фиктивной ω_ϕ и рабочей скоростей ω_p технологического потока в адсорбере, подлежащего разделению:

$$\omega_\phi = \sqrt{0,0167 \cdot \frac{\rho_{\text{нас}} \cdot d_3 \cdot g}{\rho_{\text{пот}}}} = \sqrt{0,0167 \cdot \frac{250 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81}{1050}} = 0,008 \text{ м/с} \quad (76)$$

$$\omega_p = 0,75 \cdot \omega_\phi = 0,75 \cdot 0,008 = 0,006 \frac{\text{м}}{\text{с}} = 21,6 \text{ м/ч}, \quad (77)$$

где $\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность адсорбента, кг/м^3 ; $\rho_{\text{пот}}$ – плотность технологического потока, кг/м^3 ; g – ускорение свободного падения, $9,81 \text{ м/с}^2$; d_3 – эквивалентный диаметр гранул адсорбента, м.

На втором этапе вычисляют диаметр D будущего аппарата по формуле:



$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot P}{\pi \cdot \omega_p}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 300}{3,14 \cdot 21,6}} = 4,2 \text{ м}, \quad (78)$$

где $\pi - 3,14$; P – расход потока, $\text{м}^3/\text{ч}$.

На третьем этапе переходят к вычислению высоты слоя загрузки адсорбента H . Сперва вычисляется доза D_z адсорбента, которая будет обеспечивать заданную степень очистки технологического потока от извлекаемой примеси:

$$D_z = \frac{c_0 - c_k}{q_k - q_0}, \quad (79)$$

где $q_0 = 0$ – величина адсорбции в начале процесса (на новом или регенерированном адсорбенте); q_k – величина адсорбции в конце процесса, вычисляемая из уравнения (74) при подстановке в него величины c_k и равная $3,1$ моль/г. Тогда доза адсорбента по формуле составит $D_z = 2,42$ грамм/килограмм адсорбента на $\text{л}/\text{м}^3$ технологического раствора.

Умножив эту величину на объемный расход технологического потока P вычислим массу адсорбента $M_a = 2,42 \cdot 300 = 726$ кг.

Тогда, высота слоя адсорбента H составит:

$$H = \frac{4 \cdot M_a}{\pi \cdot D^2 \cdot \rho_{\text{нас}}} = \frac{4 \cdot 726}{3,14 \cdot 4,2^2 \cdot 250} = 0,21 \text{ м} \quad (80)$$

По результатам расчета производят подбор стандартизированного оборудования.

10. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Исследование адсорбции катионного красителя метиленового голубого на активированном угле

Катионные (основные) красители часто используются в текстильной промышленности для окраски тканей из шерсти, хлопка, шелка. Катионными этот тип красителей называется потому, что независимо от химической природы соединения они диссоциируют в воде на органический катион и неорганический, обычно, галогенид-анион. Эти вещества попадают в природные водоемы вместе со сточными водами текстильных предприятий, оказывая негативное воздействие на окружающую среду. Они обладают канцерогенным и тератогенным действием, а также уменьшают



светопроницаемость природных вод, препятствуя фотосинтезу водорослей, что является причиной обеднения воды кислородом.

Примером катионного красителя является метиленовый голубой. Его брутто-формула: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (рис. 34), молярная масса: 319,9 г/моль. В воде он диссоциирует на органический катион и анион хлора. Разбавленный водный раствор метиленового голубого поглощает электромагнитное излучение в видимой области спектра ($\lambda_{\max} = 620$ нм).

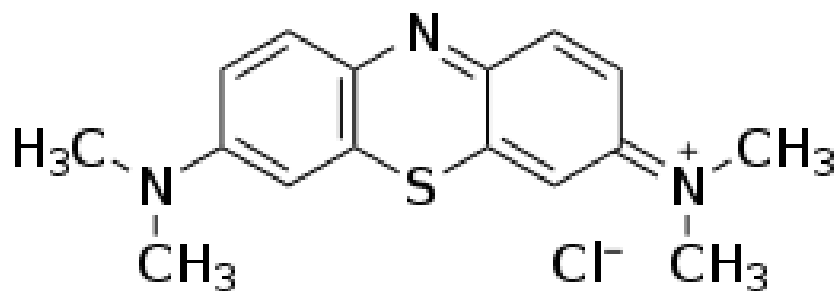


Рис. 34. Структурная формула молекулы красителя метиленового голубого

Одним из самых недорогих и эффективных адсорбентов для извлечения органических веществ из растворов являются активированные угли. При использовании в качестве адсорбента активированного угля, метиленовый голубой должен адсорбироваться по неспецифическому механизму при помощи дисперсионных сил взаимодействия. Для подтверждения или опровержения этого предположения можно воспользоваться аппроксимацией экспериментальных данных одной из известных теорий адсорбции.

Приборы и реактивы:

- активированный уголь;
- раствор метиленового голубого 10 мг/л;
- колбы на 50, 100 мл;
- плоскодонные колбы для адсорбции – 6 шт.;
- пипетки лабораторные на 0,1; 1; 5; 10 мл;
- лабораторный встряхиватель;
- спектрофотометр.

Цель работы:



Построение изотермы адсорбции катионного красителя метиленового голубого на активированном угле.

Сущность работы:

Равные навески адсорбентов помещаются в одинаковые объемы водных растворов красителя с различной концентрацией. Суспензии перемешиваются (встряхиваются) до достижения адсорбционного равновесия, после чего измеряются концентрации растворов и по полученным данным судят о количестве поглощенного вещества.

Порядок выполнения работы:

1. *Построение калибровочного графика для определения концентрации красителя*

В начале работы готовят серию из 10 растворов различной концентрации объемом 25 мл каждый, путем разбавления исходного раствора метиленового голубого ($c_0 = 10$ мг/л). Концентрации растворов для калибровочного графика представлены в табл. 18.

Таблица 18

Данные для построения калибровочного графика раствора метиленового голубого в воде

Концентрация, мг/л	10	9	7	5	4	3	2	1	0,5	0,1
V исх. р-ра красителя, мл	25	22,5	17,5	12,5	10	7,5	5	2,5	1,25	0,25
V воды, мл	1	2,5	7,5	12,5	15	17,5	20	22,5	23,75	24,75

Оптическую плотность D каждого раствора измеряют при 620 нм, раствором сравнения является вода. Данные заносят в табл. 19 и по полученным показаниям строят калибровочный график в координатах $c = f(D)$.

Таблица 19

Шаблон для построения калибровочного графика

Концентрация, мг/л	10	9	7	5	4	3	2	1	0,5	0,1
D										

Измеренные растворы не выливают, а используют для дальнейших адсорбционных экспериментов!



2. Адсорбционные эксперименты

К 25 мл приготовленных в п. 1 растворов метиленового голубого прибавляют 0,1 г активированного угля и оставляют растворы на встряхивателе в течение 120 мин.

По истечении заданного времени растворы над осадком осторожно переносят пипеткой в кювету спектрофотометра и определяют их оптическую плотность по воде при 620 нм, полученные данные заносят в табл. 20.

На основании полученных данных строится изотерма адсорбции в координатах $q_e = f(c_e)$ и делается вывод об эффективности адсорбента для очистки сточных вод от катионных красителей.

Таблица 20

Данные адсорбционных экспериментов

Исходная концентрация красителя (c_o), мг/л	Оптическая плотность растворов, D		Концентрация раствора после адсорбции (c_e), мг/л	q_e , мг/г
	До адсорбции	После адсорбции		
Активированный уголь				
10				
9				
7				
5				
3				
1				

$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m}$ – величина адсорбции, где m – масса адсорбента (0,1 г); V – объем раствора (0,025 л); c_e – концентрация красителя в растворе после адсорбции.

3. Обработка данных изотермы адсорбции

Полученные экспериментальные данные аппроксимируют уравнениями различных адсорбционных моделей для установления вероятного механизма адсорбции.



Вопросы для самоконтроля:

1. Чем обусловлена адсорбционная способность активированных углей? Какой тип взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом для них наиболее характерен?
2. Какие допущения лежат в основе модели Ленгмюра?
3. Какие допущения лежат в основе модели Дубинина – Радускевича?
4. Что такое адсорбционный потенциал?
5. Чем модель Фрейндлиха отличается от модели Темкина?

Работа 2. Определение катионообменной емкости природного монтмориллонита по адсорбции этилендиаминовых комплексов меди

Катионообменная емкость (КОЕ) монтмориллонита – это количество обменных катионов в единице массы минерала, одна из важнейших характеристик данного адсорбента, позволяющая косвенно оценить величину отрицательного заряда алюмоокислородного каркаса минерала, а также степень изоморфных замещений в О-сетке его структуры.

Для определения катионообменной емкости монтмориллонита его межслоевые катионы замещают другими катионами в жидкой среде, по уменьшению концентрации которых в растворе судят о емкости. Для определения обменной емкости используют такие вещества, как катионный краситель метиленовый голубой, хлорид аммония, комплексную соль серебра с тиомочевинной и т.д. Важными в определении катионообменной емкости являются высокая скорость обменной реакции и ее протекание практически до конца. Этим требованиям в полной мере удовлетворяет реакция с этилендиаминовым комплексом меди – $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, который полностью, за короткое время, в пределах 30 мин и в одну стадию замещает межслоевые катионы монтмориллонита. Величина катионообменной емкости рассчитывается как величина адсорбции $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ на монтмориллоните.

Приборы и реактивы:

– высушенная при 110°C бентонитовая глина, содержащая монтмориллонит;



- буферный раствор состава трис(гидроксиметил)аминометан – HCl, pH = 8;
- 1 М раствор CuSO₄;
- 1 М раствор этилендиамина;
- бюксы – 10 шт.;
- лабораторный встряхиватель;
- пипетки на 5, 10 мл;
- центрифуга;
- спектрофотометр.

Цель работы:

Определение катионообменной емкости монтмориillonитсодержащей глины путем обменной реакции с комплексным соединением Cu²⁺ и этилендиамина.

Сущность работы:

Катионообменная емкость определяется по разности концентраций этилендиаминового комплексного соединения меди в растворе до и после обменной реакции с монтмориillonитом. Концентрацию комплекса измеряют спектрофотометрическим методом, поскольку медь образует с этилендиамином окрашенный в сине-фиолетовый цвет комплекс состава Cu[C₂H₈N₂]²⁺, поглощающий электромагнитное излучение с $\lambda_{\max} = 548$ нм. Так как максимум на спектре поглощения комплекса Cu[C₂H₈N₂]²⁺ зависит от pH среды, измерение рекомендуется проводить в присутствии буфера при pH = 8.

В 10 бюксов помещается раствор, содержащий комплекс Cu[C₂H₈N₂]²⁺ известной концентрации, а также навески глины. Суспензии помещаются на лабораторный встряхиватель, где перемешиваются в течение 1 ч для полного завершения обменной реакции. По истечении указанного времени, раствор отделяют от осадка центрифугированием и определяют его оптическую плотность.

Порядок проведения работы:

1. Приготовление растворов

Для приготовления 0,01 М раствора этилендиаминового комплекса меди, необходимого для определения катионообменной емкости, 1 мл 1 М



раствора CuSO_4 смешивают с 3 мл 1 М раствора этилендиамина и доводят раствор до 100 мл.

Буферный раствор с $\text{pH} = 8$, готовят растворением 0,1 моль (12,114 г) трис(гидроксиметил)аминометана в 55,8 мл 1 М HCl , доводя объем раствора до 100 мл.

2. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика готовят серию растворов $\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2]^{2+}$ в воде с различными концентрациями. В качестве исходного раствора используют приготовленный для измерения катионообменной емкости 0,01 М раствор комплекса. К 3 мл каждого из приготовленных растворов прибавляют 1 мл буферного раствора и измеряют их оптическую плотность при длине волны 548 нм. На основании полученных данных строят график в координатах $c = f(D)$, где c – концентрация раствора; D – оптическая плотность.

Предлагается использовать следующую серию растворов (табл. 21). Общий объем раствора для измерения оптической плотности 10 мл.

Таблица 21

Данные для построения калибровочного графика

№	1	2	3	4	5	6	7
V р-ра комплекса, 0,01 М (мл)	10	8	6	5	4	2	1
V воды	0	2	4	5	6	8	9
c ($\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2]^{2+}$), моль/л	0,01	0,008	0,006	0,005	0,004	0,002	0,001

3. Методика проведения эксперимента

Десять навесок глины, массой 0,1 г каждая, помещают в стеклянные бюксы объемом 25 мл, в которые затем добавляют 8 мл 0,01 М раствора $\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2]^{2+}$. Бюксы закрывают крышечками и помещают на лабораторный встряхиватель на один час.

По окончании времени катионного обмена суспензии разделяют центрифугированием. По 3 мл каждого центрифугата переносят в чистые бюксы. К ним добавляют по 1 мл буферного раствора для поддержания необходимого pH . Оптическую плотность растворов измеряют при 548 нм



по воде. Концентрации растворов определяют по предварительно построенному калибровочному графику.

Величина катионообменной емкости рассчитывается по уравнению:

$$\text{КОЕ} = \frac{(c_o - c_e) \cdot V \cdot 1000}{0,01 \cdot m}, \quad (81)$$

где КОЕ – катионообменная емкость, ммоль/г; c_o – концентрация исходного раствора, моль/л; c_e – концентрация раствора после катионного обмена, моль/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г,

Полученные значения КОЕ подвергают статистической обработке. Стандартное отклонение определяют по формуле:

$$s_m = \frac{\sqrt{(\sum \text{КОЕ}_i^2) - [(\sum \text{КОЕ}_i)^2 / Z]}}{\sqrt{Z-1}}, \quad (82)$$

где КОЕ – измеренное значение катионообменной емкости; Z – число измерений. Используя значение поправочных t -коэффициентов (Приложение 4), при заданном доверительном уровне определяют доверительный интервал:

$$\frac{\sum \text{КОЕ}_i}{Z} \pm s_m \cdot t \quad (83)$$

Ошибку определения (%) рассчитывают по формуле:

$$\delta = \frac{s_m \cdot t \cdot Z \cdot 100}{\sum \text{КОЕ}_i} \quad (84)$$

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое катионообменная емкость монтмориллонита?
2. На чем основаны способы измерения катионообменной емкости монтмориллонита?
3. Какие требования предъявляются к методикам измерения катионообменной емкости?
4. Чем обусловлена катионообменная способность монтмориллонита?



Работа 3. Сорбционное извлечение La^{3+} из раствора фосфорной кислоты

Редкоземельные элементы – важные продукты неорганической химии, используемые в различных отраслях промышленности от синтеза высокоэффективных катализаторов до производства микроэлектроники. Суммарный объем производства редкоземельных элементов в мире составляет 200 тыс. т в год. Ввиду истощения традиционных месторождений редкоземельных металлов, актуальной задачей является поиск новых источников редкоземельного сырья и технологий их извлечения.

Экстракционная фосфорная кислота, получаемая при кислотной переработке фосфатной руды, содержит от 0,1 до 10 г/л редкоземельных элементов и служит их потенциальным источником. Ионообменная сорбция, как один из способов извлечения редкоземельных элементов из фосфорной кислоты, при наличии подходящего адсорбента широко практикуется в гидрометаллургии, поскольку дает возможность извлекать ионы металлов как из разбавленных, так и концентрированных растворов или пульп.

Приборы и реактивы:

- катионит;
- раствор фосфорной кислоты с концентрацией 20 мас. % в пересчете на P_2O_5 ;
- хлорид лантана;
- раствор арсеназо (III);
- колбы на 50, 100 мл;
- плоскодонные колбы для адсорбции – 12 шт.;
- пипетки лабораторные на 0,1; 1; 5; 10 мл;
- лабораторный встряхиватель;
- спектрофотометр.

Цель работы:

Исследование процесса извлечения ионов лантана как характерного представителя редкоземельных элементов из раствора фосфорной кислоты с помощью макропористого сульфокатионита в статических условиях.



Сущность работы:

Для исследования готовят серию растворов 20 масс. % фосфорной кислоты, содержащих 50, 100, 250, 500, 750, 1000 мг/л лантана (III) в качестве примеси. К каждому раствору добавляют равные навески катионита и помещают их на лабораторный встряхиватель. По истечении времени наступления равновесия измеряют содержание лантана в растворах.

Порядок проведения работы:

1. Приготовление растворов

Для приготовления раствора лантана с концентрацией 1 г/л La^{3+} 0,267 г соли $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды до полного растворения.

Готовится две серии рабочих растворов. В первой серии в 6 плоскодонных колб объемом 25 мл добавляют приготовленный ранее раствор лантана с концентрацией 1 г/л в количестве, указанном в табл. 22 и доводят объем до метки водой. Во второй серии растворов в 6 плоскодонных колб объемом 25 мл добавляют приготовленный ранее раствор лантана с концентрацией 1 г/л в том же количестве, что и в первой серии, но доводят объем до метки раствором фосфорной кислоты с концентрацией 20 масс. % по P_2O_5 .

Таблица 22

Данные для приготовления рабочих растворов

№ пробы	1	2	3	4	5	6
V раствора La^{3+} ($c = 1$ г/л), мл	1,25	2,5	6,25	12,5	17,5	25
V раств-ля (воды/кислоты), мл	23,75	22,5	18,75	12,5	7,5	0
Конц. полученного р-ра мг/л	50	100	250	500	700	1000

2. Построение калибровочного графика

К аликвоте лантансодержащей пробы в воде объемом 2 мл добавляют 2 мл 0,03 масс. % раствора индикатора арсеназо III и 1 мл 0,5 М раствора HCl , и по истечении 3 мин производят фотометрическое определение величины оптической плотности при длине волны $\lambda = 650$ нм. Холостая проба готовится смешением 2 мл дистиллированной воды, не содержащей лантан,



с 2 мл индикатора арсеназо III и 1 мл 0,5 М раствора HCl. На основании полученных данных строится первый калибровочных график в координатах $D=f(C_{La^{3+}})$.

К аликвоте лантансодержащей пробы в фосфорной кислоте объемом 2 мл добавляют 2 мл 0,03 мас. % раствора индикатора арсеназо III и по истечении 3 мин производят фотометрическое определение величины оптической плотности при длине волны $\lambda = 650$ нм. Холостая проба готовится смешением 2 мл фосфорной кислоты, не содержащей лантан, с 2 мл индикатора арсеназо III. На основании полученных данных строится второй калибровочных график в координатах $D=f(C_{La^{3+}})$.

3. Адсорбционные эксперименты

К группе приготовленных растворов, с различным содержанием лантана добавляют по 0,1 г катионита. Растворы помещают на лабораторный встряхиватель на 30 мин, после чего производят повторное измерение оптической плотности как указано в п. 2, получая таким образом данные для построения двух изотерм адсорбции, а именно для лантана в воде и для лантана в фосфорной кислоте.

4. Обработка результатов измерения

На основании полученных данных, в соответствии с формулой (13) вычисляют величину равновесной адсорбции q_e , соответствующей статической обменной емкости катионита и строят две изотермы адсорбции, в координатах $q_e = f(c_e)$, из которой делают вывод о влиянии конкурентной адсорбции гидратированных протонов водорода на катионите на адсорбцию лантана.

Также строится график в координатах $q_e = f(c_o)$ на основании которого делается вывод о влиянии на адсорбцию лантана его начальной концентрации в растворе.

Вопросы для самоконтроля:

1. С чем связано различие изотерм адсорбции лантана из воды и из раствора фосфорной кислоты?
2. От чего зависит емкость синтетического катионита?



3. Какие неорганические материалы, обладающие катионообменной способностью, потенциально возможно использовать для извлечения примесей редкоземельных элементов из раствора фосфорной кислоты, а какие нет и почему?
4. В чем заключаются достоинства и недостатки ионообменного способа разделения компонентов раствора?

11. ТЕСТЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что является основной характеристикой микропористых адсорбентов?

- 1) истинная плотность
- 2) диаметр пор
- 3) насыпная плотность
- 4) объем пор
- 5) удельная поверхность пор

2. Какое уравнение из представленных описывает полимолекулярную адсорбцию?

- 1) уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера
- 2) уравнение Ленгмюра
- 3) уравнение Фрейндлиха
- 4) уравнение Дубинина
- 5) уравнение Генри

3. Адсорбционная способность не зависит от...

- 1) от объема поглощаемого вещества
- 2) природы адсорбента
- 3) температуры
- 4) наличия посторонних примесей в растворе
- 5) природы поглощаемого вещества

4. Какой из следующих видов переноса веществ в пористом теле не существует?

- 1) нестационарная диффузия



- 2) химическая диффузия
- 3) Кнудсеновская диффузия
- 4) стесненная диффузия
- 5) поверхностная диффузия

5. В каких адсорбентах происходит объемное заполнение пор?

- 1) макропористые
- 2) микропористые
- 3) мезопористые
- 4) транспортные
- 5) смешанные

6. Поверхность адсорбента, отнесенная к единице его массы, и называется:

- 1) абсолютная поверхность
- 2) относительная поверхность
- 3) адсорбционная поверхность
- 4) удельная поверхность
- 5) полная поверхность

7. Что называют адсорбтивом?

- 1) твердое вещество, на поверхности или в объеме которого происходит концентрирование поглощаемого вещества
- 2) органическое вещество, образующее с извлекаемым веществом комплекс или соль, способные растворяться в органической фазе
- 3) вещество, сконцентрированное на поверхности твердого вещества
- 4) любое твердое вещество
- 5) поглощаемое вещество, находящееся в газовой или жидкой фазе

8. Что называют адсорбатом?

- 1) твердое вещество, на поверхности или в объеме которого происходит концентрирование поглощаемого вещества
- 2) органическое вещество, образующее с извлекаемым веществом комплекс или соль, способные растворяться в органической фазе
- 3) вещество, сконцентрированное на поверхности твердого вещества
- 4) любое твердое вещество
- 5) поглощаемое вещество, находящееся в газовой или жидкой фазе



9. Уравнение Генри позволяет описать

- 1) начальный участок изотермы для слабо адсорбирующихся веществ
- 2) любой участок изотермы адсорбции
- 3) участок изотермы адсорбции, который имеет прямолинейный характер
- 4) участок изотермы адсорбции, который изображается параболической кривой
- 5) участок изотермы адсорбции, который изображается прямой, параллельной оси абсцисс

10. Какое уравнение описывает объемное заполнение пор адсорбента?

- 1) Уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера
- 2) Уравнение Ленгмюра
- 3) Уравнение Кельвина
- 4) Уравнение Холси
- 5) Уравнение Дубинина – Радushкевича

11. Какие силы молекулярного взаимодействия в процессе адсорбции относятся к электростатическим?

- 1) ориентационные
- 2) дисперсионные
- 3) Ван-дер-Ваальсовы
- 4) индукционные
- 5) гравитационные

12. Какой вид адсорбции обусловлен дисперсионными и электростатическими взаимодействиями?

- 1) ионная
- 2) химическая
- 3) молекулярная
- 4) хемосорбция
- 5) физическая

13. Характерной чертой адсорбции в микропорах является...

- 1) объемное заполнение пор адсорбтивом
- 2) мономолекулярная адсорбция
- 3) полимолекулярная адсорбция



4) существенное повышение энергии адсорбции по сравнению с адсорбцией в более крупных порах

5) капиллярная конденсация адсорбата

14. Изотерма адсорбции – это зависимость количества адсорбированного вещества от

1) температуры

2) циклов регенерации адсорбента

3) времени процесса

4) размера пор адсорбента

5) концентрации адсорбтива в растворе

15. Какое из утверждений неверно?

1) адсорбция – это концентрирование веществ на поверхности или в объеме твердого тела

2) в процессе адсорбции участвуют как минимум два компонента

3) поглощаемое вещество, находящееся в газовой или жидкой фазе называется адсорбатом

4) адсорбция является самопроизвольным процессом

5) адсорбционные явления делят на два основных типа: физическую адсорбцию и хемосорбцию

16. Какое уравнение чаще всего применяется для описания адсорбционного равновесия хорошо адсорбирующихся веществ на микропористых сорбентах?

1) уравнение Дубинина – Радужкевича

2) уравнение Фрейндлиха

3) уравнение Ленгмюра

4) уравнение Генри

5) уравнение БЭТ

17. Какой вид межмолекулярного взаимодействия зависит от температуры?

1) ориентационное

2) дисперсионное

3) индукционное

4) поляризационное



5) межмолекулярные силы не зависят от температуры

18. В какой адсорбционной модели предполагается, что адсорбционные центры на поверхности адсорбента линейно распределены по величине свободной энергии?

- 1) модель Ленгмюра
- 2) модель Темкина
- 3) модель Полани
- 4) модель БЭТ
- 5) модель Дубинина – Радushкевича

19. В какой кинетической модели учитывается возможность десорбции адсорбата обратно в раствор?

- 1) модель Лагергрена
- 2) модель Хо
- 3) модель Бойда – Адамса – Майерса
- 4) модель Зельдовича – Чена – Клейтона
- 5) модель Вебера – Морриса

20. В модели Бойда – Адамса – Майерса, безразмерный параметр F имеет смысл...

- 1) координаты процесса
- 2) величины адсорбции
- 3) константы скорости
- 4) константы равновесия
- 5) это эмпирический параметр

21. Параметры какой из представленных ниже моделей не могут быть определены из одного графика линейной формы их уравнений?

- 1) модели Холси
- 2) модели Флори – Хиггинса
- 3) модели Темкина
- 4) модели Редлиха – Петерсона
- 5) модели Вебера – Морриса



22. В какой из представленных ниже моделей адсорбции существует возможность вычисления величины характеристической энергии процесса, позволяющей разграничить физическую адсорбцию от хемосорбции?

- 1) модель Ленгмюра
- 2) модель Дубинина – Радushкевича
- 3) модель Редлиха – Петерсона
- 4) модель Флори – Хиггинса
- 5) модель Холси

23. В какой из представленных ниже моделей адсорбции существует возможность вычисления величины фактора разделения, характеризующего сродство адсорбента с адсорбатом?

- 1) модель Ленгмюра
- 2) модель Дубинина – Радushкевича
- 3) модель Редлиха – Петерсона
- 4) модель Флори – Хиггинса
- 5) модель Холси

24. Какое из представленных ниже уравнений является аналогом закона сохранения энергии для поверхностных явлений и процессов?

- 1) уравнение изобары адсорбции
- 2) фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса
- 3) уравнение Аррениуса
- 4) уравнение Клапейрона – Клаузиуса
- 5) уравнение Клапейрона – Менделеева

25. Что не характерно для хемосорбции?

- 1) увеличение адсорбции с повышением температуры
- 2) образование монослоя адсорбата
- 3) локализованный характер адсорбции
- 4) неспецифичность взаимодействия
- 5) потеря химической индивидуальности адсорбатом



26. Какое допущение отсутствует в модели Поляни?

- 1) на поверхности адсорбента присутствуют адсорбционные центры
- 2) вблизи поверхности адсорбента действует поле адсорбционных сил
- 3) адсорбент химически инертен
- 4) положение адсорбата на поверхности не локализовано
- 5) возможно образование нескольких слоев адсорбата

27. Что из нижеперечисленного не может служить критерием демаркации физической адсорбции и хемосорбции?

- 1) характеристическая энергия адсорбции
- 2) энергия активации адсорбции
- 3) тепловой эффект адсорбции
- 4) константа равновесия адсорбции
- 5) энтальпия адсорбции

28. Что характерно для ионообменной адсорбции?

- 1) значение характеристической энергии адсорбции > 100 кДж/моль
- 2) аппроксимация изотермы адсорбции моделью Дубинина – Радужкевича
- 3) значительная зависимость адсорбции от температуры среды
- 4) соблюдение стехиометрических закономерностей при адсорбции
- 5) увеличение адсорбции при понижении pH среды

29. Какое допущение отсутствует в модели Брунауэра – Эммета – Теллера?

- 1) адсорбция рассматривается как обратимая квазихимическая реакция между молекулами адсорбтива и поверхностью адсорбента
- 2) адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на отдельных ее участках – адсорбционных центрах
- 3) все адсорбционные центры энергетически эквивалентны друг другу
- 4) активная поверхность адсорбента не содержит пор
- 5) каждая молекула адсорбата монослоя является адсорбционным центром для второй молекулы адсорбата, вторая – для третьей и т.д.

30. Какая модель априори не подходит для описания ионообменной адсорбции?



- 1) модель Ленгмюра
- 2) модель Темкина
- 3) модель Брунауэра – Эммета – Теллера
- 4) модель Флори – Хиггинса
- 5) модель Фрейндлиха

31. Какая доля разброса значений опытных данных описывается выбранной линейной моделью, если коэффициент корреляции Пирсона $R = 0,9$?

- 1) 90%
- 2) 0,9%
- 3) 81%
- 4) 9%
- 5) 8,1%

32. Какой из перечисленных ниже адсорбентов обладает способностью к адсорбции веществ в зависимости от размера и формы их молекул?

- 1) активированные угли
- 2) силикагели
- 3) активный оксид алюминия
- 4) цеолиты
- 5) все перечисленные

33. Какой из перечисленных ниже адсорбентов обладает способностью к адсорбции ионов?

- 1) активированные угли
- 2) силикагели
- 3) активный оксид алюминия
- 4) цеолиты
- 5) все перечисленные

34. Какая характеристика активированных углей приобретает критическое значение с точки зрения безопасности их использования в пищевой и фармацевтической отраслях промышленности?



- 1) площадь удельной поверхности
- 2) зольность
- 3) пористость
- 4) цена
- 5) гранулометрический состав

35. Какая из указанных ниже моделей позволяет с наибольшей точностью описать процесс адсорбции на энергетически неоднородной непористой поверхности?

- 1) модели Ленгмюра
- 2) модели Фрейндлиха
- 3) модели Темкина
- 4) модели Редлиха – Петерсона
- 5) модели Генри

36. Какой физический смысл заложен в константу p_{FH} модели Флори – Хиггинса?

- 1) степень покрытия поверхности адсорбента
- 2) число ионов, занимающих адсорбционные центры
- 3) константа адсорбционного равновесия
- 4) константа десорбции с поверхности адсорбента
- 5) степень уменьшения энергии взаимодействия слоев адсорбата

37. Какой адсорбент предпочтительнее использовать для извлечения из воды фенола?

- 1) активированный уголь
- 2) силикагель
- 3) активный оксид алюминия
- 4) цеолит
- 5) ионообменную смолу

38. Как называются кривые, с помощью семейства которых можно оценить закон распределения адсорбционных центров по энергии?

- 1) изотермы



- 2) изохорны
- 3) изостеры
- 4) изоэнтропы
- 5) изоэнтальпы

39. Какой параметр характеризует устойчивость цеолита к кислой среде?

- 1) диаметр входного окна
- 2) удельная поверхность
- 3) абсолютная величина заряда каркаса
- 4) силикатный модуль
- 5) тип обменного катиона

40. Свободная энергия, отнесенная к молю вещества, составляющего систему, называется...

- 1) энергией Гиббса
- 2) энергией Гельмгольца
- 3) поверхностным натяжением
- 4) энтальпией
- 5) химическим потенциалом

41. Концентрационная граница применимости адсорбционного метода разделения компонентов раствора в промышленности равна...

- 1) ≤ 200 мг/л
- 2) ≥ 200 мг/л
- 3) ≥ 50 мг/л
- 4) ≤ 50 мг/л
- 5) ≤ 1 г/л

42. Изостера адсорбции, это кривая, характеризующая зависимость:

- 1) равновесной концентрации от температуры
- 2) равновесной адсорбции от равновесной концентрации
- 3) равновесной адсорбции от температуры
- 4) величины адсорбции от времени



5) концентрации адсорбтива от времени

43. Что не характерно для физической адсорбции?

1) уменьшение адсорбции с повышением температуры

2) образование нескольких слоев адсорбата

3) локализованный характер адсорбции

4) неспецифичность взаимодействия

5) сохранение химической индивидуальности адсорбатом

44. Если график зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от величины адсорбции имеет форму прямой, параллельной оси абсцисс, это означает, что...

1) распределение адсорбционных центров по энергии носит равновероятный характер, и изотерма хорошо аппроксимируется моделью Ленгмюра

2) распределение адсорбционных центров по энергии носит линейный характер, и изотерма хорошо аппроксимируется моделью Темкина

3) распределение адсорбционных центров по энергии носит экспоненциальный характер, и изотерма хорошо аппроксимируется моделью Фрейндлиха

4) имеет место полимолекулярная адсорбция и изотерма хорошо аппроксимируется моделью Холси

5) ни один ответ не является верным

45. Какая из представленных ниже моделей адсорбции не является двухпараметрической?

1) Холси

2) Дубинина – Радужкевича

3) Флори – Хиггинса

4) Редлиха – Петерсона

5) Брунауэра – Эммета – Теллера

46. Поры какого промышленного адсорбента представлены зазорами между образующими каркас сферическими глобулами?

1) силикагель



- 2) активированный уголь
- 3) активный оксид алюминия
- 4) цеолит
- 5) монтмориллонит

47. Свободная энергия, отнесенная к единице поверхности раздела фаз, называется...

- 1) энергией Гиббса
- 2) энергией Гельмгольца
- 3) поверхностным натяжением
- 4) энтальпией
- 5) химическим потенциалом

48. Расположите указанные ниже ионообменные адсорбенты в порядке увеличения их ионообменной емкости.

- 1) монтмориллонит
- 2) каолинит
- 3) синтетический ионообменник
- 4) палыгорскит
- 5. вермикулит

49. Какой тип изотермы по классификации Ч. Гильса характерен для хемосорбции?

- 1) L2-тип
- 2) C-тип
- 3) H-тип
- 4) S-тип
- 5) L4-тип

50. Какой тип изотермы по классификации Ч. Гильса характерен для адсорбции на микропористых адсорбентах?

- 1) L5-тип
- 2) C-тип
- 3) H-тип
- 4) S-тип
- 5) L3-тип



51. Какой тип изотермы по классификации Ч. Гильса характерен для адсорбции ассоциированных молекул адсорбтива?

- 1) L1-тип
- 2) L2-тип
- 3) L3-тип
- 4) L4-тип
- 5) L5-тип

52. В случае, когда сила взаимодействия молекул адсорбата между собой превосходит силу взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента изотерма адсорбции будет иметь следующую форму...

- 1) L-изотерма
- 2) C-изотерма
- 3) H-изотерма
- 4) S-изотерма
- 5) G-изотерма

53. В случае, когда наблюдается сильная конкуренция за адсорбционные центры между молекулами адсорбтива и молекулами растворителя, изотерма адсорбции будет иметь следующую форму...

- 1) L-изотерма
- 2) C-изотерма
- 3) H-изотерма
- 4) S-изотерма
- 5) G-изотерма

54. Какой из параметров оказывает наименьшее влияние на адсорбцию в жидкой фазе?

- 1) температура
- 2) pH-среды
- 3) ионная сила раствора
- 4) давление
- 5) диэлектрическая проницаемость растворителя



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Теория адсорбции

1. Зимон А.Д. Физическая химия: учебник для ВУЗов. Изд. 3-е. М.: Агар, 2006. 320 с.
2. Зимон А.Д. Коллоидная химия: Общий курс. Учебник. Изд. 6-е. М.: КРАСАНД, 2015. 342 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для ВУЗов. Изд. 2-е. М.: Химия, 1988. 464 с.
4. Макаревич Н.А., Богданович Н.И. Теоретические основы адсорбции. Архангельск: САФУ, 2015. 362 с.
5. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Пер. с англ. Б. Н. Тарасевич. М.: Мир, 1986. 485 с.

Статистическая обработка результатов экспериментов

6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. Е.Л. Розенберга. М.: Мир, 1976. 541 с.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. ВУЗов. Изд. 2-е. М.: Высш. школа, 1985. 327 с.

Кинетические модели адсорбции

8. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И. Сорбционное поведение аморфного фосфата титана по отношению к катионам переходных металлов // International journal of applied and fundamental research. 2016. №4. С. 356–361.
9. Chabani M., Amrane A., Bensmaili A. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin // Chemical Engineering Journal. 2006. V. 125. P. 111–117.
10. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} сорбентом на основе производной инозитгексафосфорной кислоты / С. Б. Ярусова, Н.



В. Макаренко, П. С. Гордиенко, М. А. Карпенко, Е. С. Новиков // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 451–456.

11. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes / Rui M. C. Viegas, M. Campinas, H. Costa, M. J. Rosa // Adsorption. 2014. V. 20. P. 737–746.

12. Полуляхова Н. Н. Исследование кинетики сорбции на синтезированном ионите // Вестник СПбГУ. 2010. №2. С. 71–78.

13. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry. 1999. V. 34. P. 451–465.

14. Fleming C. A., Nicol M. J. A comparative study of kinetic models for the extraction of uranium by strong-base anionexchange resins // Journal of the south african institute of mining and metallurgy. 1980. P. 89–99.

15. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // Trans IChemE. 1998. V. 76. Part B. P. 332–340.

16. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / О.О. Крижановская, Л.А. Синяева, С.И. Карпов, В.Ф. Селеменев, Е.В. Бородина, Ф. Ресснер // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 5. С. 784–794.

17. Лебедева О. В., Сипкина Е. И., Пожидаев Ю. Н. Адсорбция платины(IV) композитом на основе диоксида кремния и сополимера 4-винилпиридина с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 75–80.

18. 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. 7(S1). P. S175–S184.

19. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка на модифицированном монтмориллоните // Вестн. моск. ун-та. 2017. Т. 58. № 3. С. 135–143.



20. Tsibranska I., Hristova E. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones // Bulgarian Chemical Communications. 2011. V. 43. №3. P. 370–377.
21. Парфенюк Е.В., Долинина Е.С., Власенкова М.И. Влияние pH среды на кинетику адсорбции антикоагулянта варфарин на мезопористых диоксидах кремния // Изв. вузов. Химия и хим. технология – 2016. Т. 59. №6. С. 58–63.
22. Колпакова Н.А. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования. Т.: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 201 с.

Модели равновесной адсорбции

23. Зеленцов В. И., Дацко Т. Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор // Электронная обработка материалов. 2012. 48(6). С. 65–73.
24. Шумилова М. А., Петров В. Г. Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит-ион – почва // Теоретическая и прикладная экология. 2017. №4. С. 32–38.
25. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media / R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard // Korean Journal of Chemical Engineering. 2015. 32(5). P. 787–799.
26. Theivarasu C., Mylsamy S. Removal of Malachite Green from aqueous solution by activated carbon developed from cocoa (Theobroma Cacao) shell – a kinetic and equilibrium studies // E-Journal of Chemistry. 2011. 8(S1). P. S363–S371.
27. Technical note: Frenkel, Halsey and Hill analysis of water on clay minerals: toward closure between cloud condensation nuclei activity and water adsorption / C. D. Hatch, P. R. Tumminello, M. A. Cassingham, A. L. Greenaway, R. Meredith, M. J. Christie // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 13581–13589.
28. Imran D. M., Khalida N. Evaluation of Saccharum bengalense as a non-conventional biomaterial for biosorption of Mn (II) Ions from aqueous solutions // Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2018. V. 37. №6. P. 179–189.



29. Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu (II) and Pb (II) using defatted *Moringa oleifera* seed powder / K. D. Kowanga, E. Gatebe, G. O. Mauti, E. M. Mauti // *The Journal of Phytopharmacology*. 2016. 5(2). P. 71–78.
30. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon / H. Shahbeig, N. Bagheri, S. A. Ghorbanian, A. Hallajisani, S. Poorkarimi // *World Journal of Modelling and Simulation*. 2013. V. 9. №4. P. 243–254.
31. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon / M. R. Samarghandi, M. Hadi, S. Moayedi, Askari F. Barjasteh // *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2009. V. 6. №4. P. 285–294.
32. Низамова Г. Р., Галимова Р. З., Шайхиев И. Г. Исследование сорбции ионов цинка жомом сахарной свеклы // *Вестник технологического университета*. 2017. Т.20. №11. С. 142–148.
33. Saruchi, Kumar V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb^{+2} ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger // *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. V. 12. P. 316–329.
34. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes / Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng // *Chemical Engineering Journal*. 2010. V. 162. P. 21–27.
35. Amin M. T., Alazba A. A., Shafiq M. Adsorptive Removal of Reactive Black 5 from Wastewater Using Bentonite Clay: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics // *Sustainability*. 2015. V. 7. P. 15302–15318.
36. Comparison of Langmuir and Harkins-Jura adsorption isotherms for the determination of surface area of solids / S. Shanavas, Kunju A. Salahuddin, Hema Tresa Varghese, Yohannan Panicker C. // *Oriental Journal of Chemistry*. 2011. V. 27. №1. P. 245–252.
37. Comparative study of Temkin and Flory-Huggins isotherms for adsorption of phosphate anion on membranes / G. Nechifor, D. E. Pascu, M. Pascu, G. A. Traistaru, P. C. Albu // *U.P.B. Sci. Bull. 2015. Series B. V. 77. I. 2. P. 63–72.*



38. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. Ricardo D. P. Andrade, Roberto M. Lemus, C. E. Pérez // Vitae, revista de la facultad de química farmacéutica. 2011. V. 18. №3. P. 325-334.
39. Zhu W., Liu J., Li M. Fundamental studies of novel zwitterionic hybrid membranes: kinetic model and mechanism insights into strontium removal // The Scientific World Journal. 2014. V. 2014. P. 485820.
40. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms // Journal of Chemistry. 2017. № 3039817.
41. Condon J.B. Surface area and porosity determinations by physisorption measurements and theory. Elsevier, 2006. 297 p.

Промышленные адсорбенты

42. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
43. Ralph T. Y. Adsorbents: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2003. 410 p.

Лабораторные работы

44. Ammann L., Bergaya F., Lagaly G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited // Clay Minerals . 2005. № 40. P. 441–453.
45. Конькова Т. В., Чинь Н. К. Сорбционное извлечение ионов лантана, железа, алюминия и кальция из фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 10. С. 134–138.
46. Конькова Т. В., Чинь Н. К., Папкова М. В. Сорбция редкоземельных металлов, железа и алюминия из фосфорной кислоты сульфокатионитами // Цветные металлы. 2018. № 9. С. 54–57.



ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Алгоритм вычисления коэффициентов линейных уравнений методом наименьших квадратов в программе Microsoft Excel

Шаг 1. Введите на лист *Excel* экспериментальные данные, между которыми существует линейная корреляция (в строку или столбец – значения не имеет).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.6	13.62	15.24	18.48	27.12	33.06	34.14	42.78	49.26	50.88
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4											

Шаг 2. Выберите две свободные ячейки, в которых будут вычисляться коэффициенты k , b уравнения $y=kx+b$. Ячейки должны быть расположены рядом друг с другом и в одной строке. В первую ячейку введите следующее выражение: =линейн(

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.6	13.62	15.24	18.48	27.12	33.06	34.14	42.78	49.26	50.88
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4							=линейн(

Шаг 3. После этого выделите массив данных зависимой переменной (y) зажав левую кнопку мыши.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.6	13.62	15.24	18.48	27.12	33.06	34.14	42.78	49.26	50.88
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4							=линейн(B1:K1				

Шаг 4. Поставьте знак – точка с запятой (;) и выделите массив данных независимой переменной (x), зажав левую кнопку мыши, после чего закройте скобку.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.6	13.62	15.24	18.48	27.12	33.06	34.14	42.78	49.26	50.88
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4							=линейн(B1:K1;B2:K2)				

Шаг 5. Нажмите Enter. В ячейке появится вычисленное по методу наименьших квадратов значение коэффициента k .



Шаг 6. Для вычисления коэффициента b , при помощи левой кнопки мыши выделите ячейку с коэффициентом k и соседнюю с ней правую ячейку, а затем нажмите клавишу F2.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.6	13.62	15.24	18.48	27.12	33.06	34.14	42.78	49.26	50.88
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4							5.4				

Шаг 7. В ячейках вновь появится формула ЛИНЕЙН (массив1; массив2). Для завершения вычислений нажмите одновременно клавиши Ctrl+Shift+Enter. В ячейках появятся значения коэффициентов k и b .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.6	13.62	15.24	18.48	27.12	33.06	34.14	42.78	49.26	50.88
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4							5.4	1.2			

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Алгоритм вычисления коэффициента детерминации R^2 в программе Microsoft Excel

Шаг 1. Введите на лист *Excel* экспериментальные данные, между которыми необходимо оценить степень линейной корреляции.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.52	13.81	15.44	18.47	27.02	33.08	34.29	42.66	49.18	50.99
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4											

Шаг 2. Выберите свободную ячейку, в которой будет вычислено значение R^2 . Введите в эту ячейку следующее выражение: =квпирсон(

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.52	13.81	15.44	18.47	27.02	33.08	34.29	42.66	49.18	50.99
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4								=квпирсон(

Шаг 3. После этого выделите массив данных зависимой переменной (y) зажав левую кнопку мыши.



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.52	13.81	15.44	18.47	27.02	33.08	34.29	42.66	49.18	50.99
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4								=КВПИРСОН(B1:K1			

Шаг 4. Поставьте знак - точка с запятой (;) и выделите массив данных независимой переменной (x), зажав левую кнопку мыши, после чего закройте скобку.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.52	13.81	15.44	18.47	27.02	33.08	34.29	42.66	49.18	50.99
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4								=КВПИРСОН(B1:K1;B2:K2)			

Шаг 5. Нажмите Enter. В ячейке появится значение R^2 .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	y	6.52	13.81	15.44	18.47	27.02	33.08	34.29	42.66	49.18	50.99
2	x	1	2.3	2.6	3.2	4.8	5.9	6.1	7.7	8.9	9.2
3											
4								0.99994			

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Распределение χ^2

Число степеней свободы (Z-1)	Доверительный уровень		
	90%	95%	99%
1	2,706	3,841	6,635
2	4,605	5,991	9,210
3	6,251	7,815	11,345
4	7,779	9,488	13,277
5	9,236	11,070	15,086
6	10,645	12,592	16,812
7	12,017	14,067	18,475
8	13,362	15,507	20,090
9	14,684	16,919	21,666
10	15,987	18,307	23,209
11	17,275	19,675	24,725



12	18,549	21,026	26,217
13	19,812	22,362	27,688
14	21,064	23,685	29,141
15	22,307	24,996	30,578
16	23,542	26,296	32,000
17	24,769	27,587	33,409
18	25,989	28,869	34,805
19	27,204	30,144	36,191
20	28,412	31,410	37,566

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Распределение Стьюдента

Число степеней свободы ($Z-1$)	Доверительный уровень		
	90%	95%	99%
1	6,314	12,706	63,657
2	2,920	4,303	9,925
3	2,353	3,182	5,841
4	2,132	2,776	4,604
5	2,015	2,571	4,032
6	1,943	2,447	3,707
7	1,895	2,365	3,499
8	1,860	2,306	3,355
9	1,833	2,262	3,250
10	1,812	2,228	3,169
11	1,796	2,201	3,106
12	1,782	2,179	3,055
13	1,771	2,160	3,012
14	1,761	2,145	2,977
15	1,753	2,131	2,947
16	1,746	2,120	2,921



17	1,740	2,110	2,898
18	1,734	2,101	2,878
19	1,729	2,093	2,861
20	1,725	2,086	2,845

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Некоторые сведения о промышленных адсорбентах

Адсорбент	Характер взаимодействия	Целевой адсорбтив
Активированный уголь	Дисперсионное Ситовый эффект	Неполярные органические молекулы
Силикагель КСКГ	Дисперсионное Электростатическое	Адсорбтивы, способные к образованию водородных связей
Цеолит природный	Дисперсионное Электростатическое Ситовый эффект	Полярная и неполярная органика с размером молекул меньше размера входного окна; катионные адсорбтивы
Активный оксид алюминия	Дисперсионное Электростатическое	Анионные адсорбтивы; вещества, способные к образованию водородных связей; полярные органические молекулы



ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Линейные формы уравнений кинетических и адсорбционных моделей адсорбции

Модель	Линейный вид
Лагергрена (псевдопервого порядка)	$\log(q_e - q_\tau) = \log q_{e,teor} - \frac{k_1}{2,303} \tau$
Хо (псевдовторого порядка)	$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 q_{e,teor}^2} + \frac{1}{q_{e,teor}} \tau$
Зельдовича Чена – Клейтона	$q_\tau = \frac{1}{\beta} \ln(k_Z \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(\tau)$
Бойда – Адамса – Майерса	$B\tau = -0,4977 - \ln(1 - F) \text{ для } F(\tau) > 0,85$ $B\tau = (1,7725 - \sqrt{3,1416 - 3,2899F})^2$ <p style="text-align: center;">для $F(\tau) \leq 0,85$</p>
Вебера – Морриса	$q = k_{BM} \sqrt{\tau} + C$
Генри	$q_e = k_\Gamma c_e$
Ленгмюра	$\frac{1}{q_\infty k_L c_e} + \frac{1}{q_\infty} = \frac{1}{q_e}$
Темкина	$q = \frac{1}{f_T} \ln(k_{L0}) + \frac{1}{f_T} \ln(c_e)$
Фрейндлиха	$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n_F} \ln(c_e)$



Флори – Хиггинса	$\ln \frac{\Theta}{c_o} = \ln k_{FH} + n_{FH} \ln(1 - \Theta)$ $\Theta = \left(1 - \frac{c_e}{c_o}\right)$
Холси	$q_e = \frac{1}{n_H} \ln k_H - \frac{1}{n_H} \ln c_e$
Редлиха – Петерсона	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\infty} k_{RP}} + \left(\frac{1}{q_{\infty}}\right) c_e^i$
Брунауэра – Эммета – Теллера	$\frac{c_e}{q(c_s - c_e)} = \frac{1}{q_{\infty} k_{БЭТ}} + \frac{(k_{БЭТ} - 1) * c_e}{q_{\infty} * k_{БЭТ} * c_s}$
Дубинина – Радушкевича	$\ln q_e = \ln q_{\infty} - k_D \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e}\right)$



Учебное издание

КОНЬКОВА Татьяна Владимировна

РЫСЕВ Антон Петрович

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ
В ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Редактор Е. В. Копасова

Подписано в печать 16.06.2022 г. Формат 60×84 1/16

Усл. печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 6,7. Тираж 100 экз.

Заказ 1246

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Издательский центр.

Адрес университета и издательского центра:

125047 Москва, Миусская пл., 9.

