

А. Н. Лукьянов  
О. Н. Кононова

# НЕОДНОРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ

Монография

Институт цветных металлов и материаловедения



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Сибирский федеральный университет

А. Н. Лукьянов

О. Н. Кононова

## **Неоднородные сорбенты**

Монография

Красноярск

СФУ

2012

УДК 54-414  
ББК 24. 583  
Л84

Рецензенты:

А.М. Долгоносов, д-р. хим. наук, ведущий научный сотрудн. ГЕОХИ РАН;

В.И. Быков, д-р физ.-мат. наук, проф., заслужен. работник высшей школы РФ, зав. кафедрой математики и информационных технологий Московской академии предпринимательства при Правительстве Москвы

**Лукьянов, А.Н.**

Л84 Неоднородные сорбенты: монография / А.Н. Лукьянов, О.Н. Кононова. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. – 190 с.  
ISBN 978-5-7638-2524-4

В монографии изложены основы теории неоднородности. Сообразно конкретным примерам описания равновесий сорбции ионов металлов на поверхности активных углей показаны возможности применения методов «интегрального исчисления адсорбции» в исследовании физико-химических свойств неоднородных сорбентов.

Книга предназначена для научных сотрудников, студентов и аспирантов химических специальностей высших учебных заведений, интересующихся вопросами теории сорбционных явлений.

**УДК 54-414  
ББК 24. 583**

ISBN 978-5-7638-2524-4

© Сибирский федеральный  
университет, 2012

## Оглавление

Введение.....	5
Часть I. Описание процессов сорбции: теория неоднородности.....	8
Глава 1. Математические аспекты описания химических явлений.....	8
1.1. Математическая химия.....	8
1.2. Проблема множественных описаний.....	9
1.3. Проблема неустойчивых описаний.....	10
1.4. Интегральное исчисление адсорбции.....	12
Глава 2. Однородные и неоднородные сорбенты.....	15
2.1. Острова сорбции.....	15
2.2. Мультиплеты.....	16
2.3. Паспортизация сорбентов.....	21
Глава 3. Изотермы сорбции.....	23
3.1. Формальные описания.....	23
3.2. Классификация теоретических изотерм.....	26
3.3. L - изотермы.....	28
3.4. M - изотермы.....	32
3.5. «Аномалии».....	34
Глава 4. Графические представления.....	36
4.1. Экспериментальные изотермы сорбции.....	36
4.2. Системы L-представлений: «просеивание» изотерм.....	37
4.3. Условно - лэнгмюровские изотермы.....	40
Глава 5. Функции $p(X)$ и $P(X)$ . Методы вычисления.....	41
5.1. Разложение в ряды. Формула Титчмарша.....	41
5.2. Метод моментов.....	44
5.3. Метод Адамсона – Линга .....	46
5.4. Матричный метод .....	50
Глава 6. Функции $p(X)$ и $P(X)$ . Простые аппроксимации .....	52
6.1. Дискретные аппроксимации.....	52
6.2. Аппроксимация непрерывными функциями.....	54
Глава 7. Многокомпонентная сорбция. Описания.....	56
7.1. Изотерма Лэнгмюра – Шишковского .....	56
7.2. Проблема «состыковки» координат сорбции.....	57
7.3. Р-интеграл многокомпонентной сорбции.....	59
7.4. Многомерные описания.....	61
7.5. Сорбция на мультиплетах.....	62
Глава 8. Многокомпонентная сорбция. Разделение и концентрирование.....	67
8.1. Критерии разделения.....	67
8.2. Вычисление расхода сорбента.....	67
Глава 9. Термодинамические характеристики сорбции.....	71
9.1. Энтальпия, энтропия, энергия Гиббса сорбции.....	71
9.2. T - функции сорбента.....	72
9.3. Прочие характеристики.....	74
Глава 10. Кинетика сорбции.....	75
10.1. Внешне- и внутридиффузионная кинетика.....	75
10.2. Химическая кинетика: обратимая сорбция.....	78
10.3. Химическая кинетика: необратимая сорбция.....	81
10.4. Кинетика многокомпонентной сорбции.....	84

Глава 11. «Оформление» сорбционного процесса.....	85
11.1. Каскадная сорбция.....	85
11.2. Непрерывная сорбция.....	87
Глава 12. Сорбция из растворов электролитов.....	90
12.1. Модель двойного слоя.....	90
12.2. Модель подвижных ионов.....	91
12.3. Смешанные модели.....	93
12.4. Сорбция на ионообменниках.....	94
12.5. «Схематическая» классификация сорбентов.....	96
12.6. Изотермы $E=\Phi(c)$ . Н-функции.....	98
Глава 13. Неидеальная сорбция.....	100
13.1. Изотермы неидеальной сорбции.....	100
13.2. Неидеальная сорбция электролитов.....	101
Примечания .....	104
Часть II. Приложение теории неоднородности к исследованию равновесий на поверхности углеродных адсорбентов.....	130
Глава 14. Угли и углеродные адсорбенты.....	130
14.1. Ископаемый уголь.....	130
14.2. Активный уголь .....	133
14.3. Окисленный уголь.....	136
Глава 15. Изотермы сорбции на углеродных адсорбентах.....	138
15.1 Построение изотерм сорбции.....	138
15.2 Выбор объектов исследования.....	140
15.3 Изотермы сорбции ионов $H_3O^+$ и цветных металлов .....	140
15.4 Изотермы сорбции ионов палладия.....	149
Глава 16. Прогноз равновесий полисорбции.....	156
16.1. Паспортизация сорбентов.....	156
16.2. Сорбция из систем $[Mn^{2+}, Me^{2+}]$ .....	156
16.3. Сорбция из систем $[Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}]$ .....	164
16.4. Сорбция из систем $[Pd^{2+}, Me^{2+}]$ , $[Pd^{2+}, Fe^{3+}]$ .....	169
16.5 Сорбция из систем $[Pd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}]$ .....	173
Примечания.....	176
Заключение.....	183
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	184
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	185
ПРИЛОЖЕНИЕ С.....	186
Список основных обозначений.....	187

*Книги пишут не для чтения, а для написания*

Т.Е. Лоуренс

*Лишь то, что пишется с трудом, читать легко*

В.А. Жуковский

## Введение

Разработка и внедрение новых технологий в гидрометаллургии предваряется, как правило, изысканием эффективных методов разделения и концентрирования компонентов из гомогенных систем. Одним из наиболее перспективных методов, обеспечивающих полноту извлечения и благоприятный баланс отходов, является сорбционный с использованием сорбентов того или иного типа (синтетических ионитов, углей, цеолитов и др.). В целом метод характеризуется высокой эффективностью, избирательностью извлечения компонентов, экологической безопасностью и широко распространён на промышленных производствах отечественных и зарубежных предприятий.

В химической, газовой, нефтеперерабатывающей промышленности сорбцию используют для глубокой очистки и осушки технологических потоков, улучшения качества сырья и продуктов. Сорбционный метод хорошо зарекомендовал себя также и в качестве эффективного средства защиты окружающей среды: такие сорбенты, как, например, активированный уголь, обладают высокой накопительной способностью к токсичным компонентам антропогенного происхождения (Смирнов, 1982) и поэтому повсеместно используются в разного рода водоочистителях, обеспечивающих извлечение из воды ряда потенциально опасных примесей как органической, так и неорганической природы.

Использование сорбционных технологий предполагает прежде всего наличие промышленно-доступных, недефицитных и легко регенерируемых сорбентов. Однако возможности применения синтетических сорбентов в ряде случаев ограничиваются их высокой стоимостью. В этой связи представляется целесообразным продолжить изыскание новых, доступных и недорогих «альтернативных» сорбентов, основой для которых могут послужить продукты переработки минерального сырья (кремнезёмов, силикатов, асбестов, бокситов), отходов автомобильной, текстильной, целлюлозно-бумажной промышленности (автопокрышек, шерстяных волокон, лигнина), фитоматериалов (льняной костры, древесных опилок, мха, сосновой коры, шишек, рисовой соломы) и др.

Подобного типа «альтернативными» сорбентами являются, в частности, и сорбенты на основе природных углей. Они способны

извлекать ионы цветных металлов из многокомпонентных систем и могут быть использованы, например, для разделения компонентов производственных растворов в технологических схемах получения чистого  $\gamma$ -диоксида марганца, используемого в химических источниках тока, из марганцевых руд Сибирского региона (Патрушев и Холмогоров, 1984; Холмогоров, Кононова и др., 2000; Kononova, Kholmogorov et al., 2001)<sup>1\*</sup>. Другой пример – применение углей для извлечения благородных металлов из растворов-продуктов переработки электронного шрота (Pfrepper, 1988)<sup>2</sup>.

Описание свойств углеродных сорбентов – довольно сложная задача: возможности выбора методов исследования здесь ограничены (Тарковская, 1988), а какая-нибудь «продвинутая» теория, охватывающая всё разнообразие явлений, регистрируемых на объектах исследования, на данный момент отсутствует. Иногда кажется даже, что здесь мы имеем дело с каким-то «черным ящиком», устройство которого также не вполне познаваемо, как и «начинка» океана Солярис из одноимённого романа С. Лема.

Классический подход к описанию сорбции предполагает, прежде всего, определение физико-химических характеристик сорбента – «координат» центров сорбции: констант сорбции и ёмкостей. Однако реальные сорбенты могут содержать целый спектр (множество) таких центров, дифференцирующихся по энергетическим состояниям, т.е. являться неоднородными (и это, конечно, осложняет трактовку сорбционных явлений). Такая неоднородность может быть обусловлена не только вариацией структур центров сорбции, но и рядом других «тонких» факторов: дефектами поверхности сорбента, электростатическими и конформационными взаимодействиями и др. (Адамсон, 1979). Число типов центров сорбции на неоднородных сорбентах может явиться столь большим, что любая процедура определения дискретного набора координат центров окажется неустойчивой: незначительные расхождения в данных эксперимента вызовут заметные отклонения в значениях вычисляемых параметров-характеристик (Корнилов, 1991).

В этом случае более корректным представляется подход к описанию сорбента с использованием математического аппарата «интегрального исчисления сорбции», в рамках которого совокупность точечных значений координат центров сорбции заменяется функцией распределения численности центров сорбции по константам сродства к сорбтиву. Такой подход позволяет получить характеристики (произвести «паспортизацию») сорбентов самых различных типов (Мамлеев, 1989); «интегральное» описание может использоваться в расчётах процессов разделения и концентрирования и вообще оказаться весьма полезным дополнением методов проектирования и усовершенствования технологических схем. Тем

---

\* Цифрами на верхней линии шрифта в тексте помечены примечания авторов, расположенные в конце разделов на с. 104 – 129, 176 – 182.

не менее число публикаций по данной тематике весьма ограничено.

Целью настоящей работы явилось подробное исследование и описание в рамках теории неоднородности свойств неоднородных сорбентов – продуктов переработки каменных, древесных и бурых углей, в связи с оценкой возможностей их дальнейшего использования для разделения и концентрирования ионов цветных, благородных металлов и железа (III) из производственных растворов.

Работа была выполнена в содружестве с лабораторией гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии СО РАН.

### *СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*

- 1.Адамсон, А.А. Физическая химия поверхностей / А.А. Адамсон; пер. с англ. – М.: Мир, 1979.
- 2.Корнилов, А.Н. Неформальные причины численной неустойчивости некоторых задач аппроксимации экспериментальных данных / А.Н. Корнилов // Неформальные математические модели в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1991.
- 3.Мамлеев, В.И. Неоднородность сорбентов / В.И. Мамлеев. – Алма-Ата: Наука Каз СССР, 1989.
- 4.Патрушев, В.В. Переработка руд Порожинского месторождения / В.В.Патрушев, А.Г.Холмогоров // Нижнее Приангарье – горнометаллургический комплекс – Новосибирск, 1984.
- 5.Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982
- 6.Тарковская, И.А. Окисленный уголь / И.А.Тарковская. – Киев: Наукова думка, 1988.
- 7.Холмогоров, А.Г. Углеродные сорбенты для очистки растворов сульфата марганца(II) / А.Г. Холмогоров, О.Н. Кононова, А.Н. Лукьянов [и др. ] // Химия твёрдого топлива. – 2000. – №5.
- 8.Kononova, O.N. Sorption of Zn(II), Cu(II), Fe(III) on carbon adsorbents from manganese sulfate solutions / O.N.Kononova, A.G. Kholmogorov, A.N. Lucjanov [и др. ] // Carbon. – 2001. – №39.
- 9.Pfrepper, R. Moglichkeiten der Wiedergewinnung von Pd aus sekundaren Rohstoffquellen / R. Pfrepper. – Berlin : Akademie Verlag, 1988.