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. Островки 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. Т - 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 γ-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)[1*]. Другой пример – применение углей для извлечения благородных металлов из растворов-продуктов переработки электронного шрота (Pfrepper,1988)[2].

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.

Всякое произведение искусства совершенно бесполезно.

О. Уайльд

… дело в том, что самые интересные и изящные результаты сплошь и рядом обладают свойством казаться непосвящённым заумными и тоскливо-непонятными.

А. Стругацкий, Б. Стругацкий

Часть I. Описание процессов сорбции: теория неоднородности

Глава 1. Математические аспекты описания химических явлений

1.1. Математическая химия

«Интегральное исчисление адсорбции» является одним из разделов математической химии – дисциплины, имеющей целью решение задач, связанных с построением и исследованием математических моделей химических явлений.

Математическая химия есть наука «самостоятельная» и никоим образом не является разделом химии физической. Действительно, в то время как предмет физической химии ориентирован главным образом на выявление и обоснование связности «химических» и «физических» явлений, математическая химия имеет дело, прежде всего, с математическими аспектами описания химических явлений, большей частью в полном отвлечении от каких-либо «чисто физических» понятий, то есть изучает уже только математические объекты.

Хемометрика – теория анализа химических данных, базирующаяся на использовании в химии методов математической статистики, также может рассматриваться как одна из глав математической химии (Шараф и др.,1989).

Классическим примером химико-математической проблематики[3] является задача о перечислении изомеров предельных углеводородов, разрешаемая с привлечением теории графов. Другой пример – группа задач на расчёт равновесного состава, связанная с исследованием систем уравнений материального баланса и закона действующих масс. Здесь

весьма эффективным оказывается применение аппарата линейной алгебры (Степанов и др.,1976). Наконец, решение задач описания неоднородных сорбентов сопряжено с использованием приложений математического анализа.

В настоящее время содержание математической химии существенно обогатилось результатами, полученными с применением классических методов дифференциального и интегрального исчисления, дифференциальной геометрии, функционального анализа, теории функций комплексного переменного, вариационного исчисления, теории групп и т. д. Вместе с тем, в связи с открывшимися новыми возможностями использования ЭВМ, весьма широкое распространение получило внедрение в химию компьютерно-ориентированных методов вычислений.

Однако не следует думать, что современная математическая химия сплошь и рядом имеет дело со сложными машинными вычислительными процедурами и громоздкими моделями. Это не так. Далее мы покажем, что в ряде случаев вполне солидное математическое описание «химических объектов» можно получить, вообще не используя никаких машинных методов, то есть без привлечения ЭВМ.

1.2. Проблема множественных описаний

Суть проблемы проще всего объяснить на примере задачи «вскрытия» механизмов химических реакций исходя из данных эксперимента.

Даже самые «обыденные» химические явления, в отличие от явлений физических, во многих случаях весьма тонко структурированы. За «простой» на первый взгляд схемой химической реакции, например реакции горения, скрывается зачастую очень сложный механизм, включающий множество элементарных актов взаимодействия. Течение химического процесса можно сравнить с «исполнением» некоторой симфонии, где всякий инструмент играет свою партию.

Моделирование механизма реакции по данным эксперимента – непростая задача; математическая модель явления представляется в данном случае громоздкой системой нелинейных дифференциальных уравнений, допускающей только численное решение. Однако проблема заключается здесь не только и не столько в затруднениях вычислительного характера, сколько в неоднозначности описания процесса «набором» (списком) элементарных реакций. Действительно, часто можно составить несколько таких (гипотетических) списков, в равной степени адекватных эксперименту, то есть одинаково хорошо (в пределах погрешности эксперимента) «объясняющих» течение химического процесса во времени (хотя ясно, что некоторые такие списки являются в корне «неправильными» и никоим образом не отражают реальный механизм процесса). Выбрать же «правильный» список зачастую непросто из-за

дефицита априорной информации относительно механизма реакции (Степанов, Ерлыкина и др., 1976) .

Каким же образом можно «вычленить» из множества списков наиболее правильный?[4] Как «вскрыть» тонкую структурную организацию процесса? Казалось бы, это можно сделать посредством отсеивания списков по критериям адекватности в условиях постановки всё более и более «точных» экспериментов. Однако при этом следует учитывать, что, во-первых, точность измерений, как, впрочем, и точность вычислений, в общем случае ограничена. Во-вторых, находясь в рамках идеализированных моделей (а любая модель является так или иначе идеализированной и «огрубляет» реальность), вообще нет смысла использовать прецизионный эксперимент в целях произведения дискриминации (просеивания) последних. В-третьих, критерии адекватности, например МНК-критерии, не всегда «срабатывают», и наиболее «адекватная» модель может оказаться вместе с тем и «неправильной» (Хьюбер,1984).

Более целесообразным, на наш взгляд, является отсеивание моделей через «сито экспериментов»: эффективное отсеивание достигается, прежде всего, испытаниями моделей на адекватность в (специально спланированных) дополнительных исследованиях. Модель, выдержавшая все такие испытания, и будет являться «вполне правильной».

С проблемами множественности описаний можно столкнуться также и в процессе исследования равновесий в сложных системах. Так, например, равновесие ионной адсорбции из растворов может быть смоделировано по изотермам адсорбции в рамках метода подвижных ионов или же метода двойного слоя (см. гл. 12). Соответствующие описания будут иметь качественные отличия, ведь построены они исходя из различных предположений о состоянии противоионов в фазе сорбента: в первом случае противоионы перемещаются по поверхности свободно, во втором – фиксированы (локализованы) на центрах сорбции. Но в ряде случаев оба метода дадут практически одно и то же адекватное эксперименту количественное описание картины сорбции и выбрать «правильную» модель вне априорных предположений только по изотерме сорбции окажется затруднительно. Однако ясно, что проведение дополнительного физико-химического исследования поверхности сорбента на предмет состояния ионов в приповерхностном слое позволило бы сделать окончательный выбор в пользу «правильной» модели.

1.3. Проблема неустойчивых описаний

При использовании математических моделей, включающих множество (набор) параметров, подлежащих определению, приходится считаться с проявлениями эффектов неустойчивости решений. Неустойчивое решение

характеризуется крайней чувствительностью вычисленных параметров к изменениям в базе данных эксперимента: любая, даже незначительная погрешность измерения параметров «на входе» (экспериментальных данных) приводит уже к большим отклонениям значений параметров «на выходе» (результатов вычисления) от «истинных». Такое поведение решений может быть обусловлено, прежде всего, наличием «нагромождений» параметров в моделях описания. Легко уяснить, что, с одной стороны, дополнение модели новыми параметрами улучшает качество аппроксимации, но, с другой стороны, значительно ухудшает «качество» самого описания – решения становятся более неустойчивыми. Положение вещей здесь можно проиллюстрировать с использованием простого неравенства (Мамлеев, 1989)[5]

$$\delta \cdot \gamma \leq A, \qquad (1.1)$$

где δ – мера устойчивости параметров модели; γ – величина, определяющая качество аппроксимации; A – «стохастическая константа» системы.

В связи со всем вышесказанным создаётся впечатление, что природа химических явлений как бы «сопротивляется» попыткам подвести под них математическое описание, «поверить их алгеброй»; такое сопротивление и проявляется, в частности, через неустойчивость картин описания, возникающую вследствие невозможности однозначно, полностью – во всех подробностях охватить многофакторное «пространство» явления. Опять же, течение некоторых химических процессов уже само по себе неустойчиво. Оно сравнимо с движением «по лезвию ножа»: незначительное изменение в условиях эксперимента имеет следствием «соскальзывание» процесса с одной траектории движения на другую.

Что же делать? Как откорректировать описание системы? Прежде всего, следует попытаться «обойти» проблему неустойчивости или хотя бы свести проявления данного эффекта к минимуму. Этого можно достигнуть, например, используя приём так называемой «регуляризации» модели (Тихонов и Арсенин,1986). В двух словах, регуляризация есть поиск «компромисса» между качеством аппроксимации и устойчивостью описания. К примеру регуляризация модели описания объекта с использованием многочленов произвольной степени заключается в нахождении некоторого «оптимального» градуса (степени) многочлена: «оптимальный» многочлен, с одной стороны, включает не так много коэффициентов – определяемых параметров (является более-менее «устойчивым»), но с другой стороны, удовлетворительно аппроксимирует данные эксперимента.

Другой путь «обхода» неустойчивости состоит в применении методов «диагностики» моделей. Например, модели, включающие несколько неустойчивых «риск-параметров», диагностируются посредством

идентификации таких параметров через выявление «точек разбалансировки» (leverage point) в массивах экспериментальных данных (Stone,1974)[6]. Эти точки не являются грубыми промахами и не дают недопустимо больших невязок в критериях адекватности, однако включение их в массив данных приводит к резкому изменению значений риск-параметров (по отношению к их значениям, вычисленным в массивах с исключением таких точек).

Удаление риск-параметров из дискретного набора параметров модели позволяет перейти к «урезанной» модели описания, устойчивой в некоторой ограниченной области изменения экспериментальных данных.

Наконец, ещё один эффективный способ «обойти» неустойчивость заключается в использовании метода «подмены» дискретного набора определяемых параметров некоторой непрерывной функцией распределения. Такой подход даёт «компактное» описание систем, «управляемых» большим числом факторов.

1.4. Интегральное исчисление адсорбции

Описание процесса адсорбции задаётся некоторой функцией $E = f(x)$ или $\Phi(E, x) = 0$, связующей концентрации (активности) сорбтива (x) и сорбата (E). «Классическая» изотерма сорбции $E = f(x)$ на «идеальном» неоднородном островковом сорбенте имеет аналитическим выражением дробно-рациональную функцию – «метрику I Лэнгмюра»:

$$E(x) = \sum_{i=1}^{N} E_{0i} \frac{K_i x}{1 + K_i x} \quad , \tag{1.2}$$

где K_i, E_{0i} – координаты центра сорбции; N – число типов центров; x – концентрация (активность) сорбтива.

Как известно, при больших N решение обратной задачи «дискретного» описания сорбента, т.е. определения набора координат центров сорбции по изотерме, явится неустойчивым; более того, в этом случае оказывается возможным существование нескольких таких наборов, дающих одинаково адекватное описание картины сорбции (здесь неустойчивость и множественность количественных описаний как бы взаимно дополняют друг друга). И если решение прямой задачи описания сорбции – вычисления E по $\{K_i, E_{0i}\}$, всегда однозначно, т. к. процедура суммирования в формуле (1.2) даёт один единственный результат, то постановка обратной задачи предполагает уже получение множества решений (разложение E в сумму слагаемых оказывается неоднозначным).

Таким образом, решая обратную задачу описания, мы попадаем в затруднительное положение. Но выход из этого положения есть. Он заключается в использовании «интегральных описаний».

Заметим, что при относительно больших N все параметры E_{0i} есть величины «практически» бесконечно малые. В этом случае соответствующая сумма в формуле (1.2) преобразуется посредством своеобразного «предельного перехода» $E_{0i} \to dE$ в интеграл:

$$E(x) = \int_0^\infty \frac{dE}{dK} dK \, (Kx/(1+Kx)) \quad , \tag{1.3}$$

где $dE/dK = p(K)$ есть некоторая (непрерывная) дифференциальная функция распределения координат центров сорбции, причём

$$p(K) \geq 0, \; p(0) = 0, \; p(K)\big|_{K \geq K_N} = 0 \quad . \tag{1.4}$$

В итоге получаем описание картины сорбции «интегральной изотермой» (1.3) – результат «подмены» дискретного объекта непрерывным[7].

Вышеуказанное преобразование произведено здесь исходя из «эвристических соображений»; покажем, однако, что оно всё-таки допустимо. Доказательством тому может явиться следующее рассуждение.

Представление суммы в формуле (1.2) интегралом Стилтьеса даёт

$$E(x) = \int_0^\infty f(K, X) \, dP_N(K), \; f(K, x) = Kx/(1+Kx) \quad , \tag{1.5}$$

где $P_N(K)$ – интегральная функция распределения координат центров сорбции – суперпозиция функций Хевисайда:

$$P_N(K) = \sum_{i=0}^{N} a_i X(K - K_i) \quad , \qquad a_i = E_{oi} \quad , \tag{1.6а}$$

$$X(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ 1, & x \geq 0. \end{cases} \tag{1.6б}$$

При больших N кривая функции $P_N(K)$ уже практически неотличима от кривой некоторой непрерывной функции $P(K)$, поэтому имеем

$$E(x) \;\sim\; \int_0^\infty f(K, x) \, dP(K) = \int_0^\infty f(K, x) \frac{dP(K)}{dK} dK \quad . \tag{1.7}$$

Поскольку $dP(K)/dK = p(K)$, то и получаем выражение для интегральной изотермы, аналогичное (1.3):

$$E(x) \sim \int_0^\infty f(K, x) \, p(K) \, dK \quad . \tag{1.8}$$

Рассмотрим теперь ещё другой простой пример, иллюстрирующий использование «интегрального» подхода, – описание течения процессов необратимой идеальной адсорбции во времени.

В «области химической реакции» кинетика необратимой сорбции на неоднородном островковом сорбенте при $x = C^*$ определяется (см. п. 10.3) следующим выражением («метрикой II Лэнгмюра»):

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_{oi}(1-e^{-\vec{k}_i T}) \quad , \tag{1.9}$$

где $E_{oi}, \vec{k}_i$ – ёмкость и кинетическая константа – координаты центра сорбции; $T=Ct$ – «исправленное» время.

Произведя «преобразование» суммы в формуле (1.9) в интеграл, получаем при $N \to \infty$

$$E \sim \int_0^{\infty} f(\vec{k}, T)\, p(\vec{k})\, d\vec{k}, \; f(\vec{k}, T) = 1 - e^{-\vec{k}T} \quad . \tag{1.10}$$

Таким образом, и здесь имеем описание, задающееся некоторым интегральным уравнением (аналогично выражению (1.8)), с функцией распределения $p(\vec{k})$. Интегралы типа (1.8), (1.10), точнее, их модификации (P-интегралы, см. гл. 5) и есть те самые эффективные инструменты «интегрального исчисления сорбции». Применение аппарата «интегрального исчисления сорбции» всегда даёт возможность получить однозначное и устойчивое описание неоднородного сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Мамлеев, В.И. Неоднородность сорбентов / В.И. Мамлеев. – Алма-Ата: Наука Каз СССР, 1989.

2.Степанов, Н.Ф. Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов , М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. – Изд-во МГУ, 1976.

3.Тихонов, А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М.: Наука, 1986.

4.Хьюбер, П. Робастность в статистике / П. Хьюбер; пер. с англ. – М.: Мир, 1984.

5.Шараф, М.А. Хемометрика / М.А. Шараф, Д.Л. Иллмэн, Б.Р. Ковальски; пер. с англ. – М.: Химия, 1989.

6.Stone, M. Cross-validatory choice and assessment of statistical predictions / M. Stone // J. of the Royal Stat. Soc. – 1974. – V.36.– No.2.

---

* Здесь и далее *C* означает некоторую постоянную величину (константу).

Глава 2. Однородные и неоднородные сорбенты

2.1. Островки сорбции

Пусть некоторая математическая поверхность $S = S\ (x,\ y,\ z)$ моделирует «реальную» поверхность сорбента. Охарактеризуем всякую точку этой поверхности определённым уровнем потенциальной энергии U. Если поверхность потенциальной энергии $U = U\ (x,\ y,\ z)$ полиэкстремальна, т.е. состоит из «холмов» и «впадин» («ям»), то всякая «впадина» отвечает наличию на поверхности сорбента некоторого обособленного участка – центра сорбции (реакционного центра). В этом случае сорбирует не вся поверхность, а только определённые её участки – адсорбция локализована. Если же поверхность U «сглажена», то какие-либо реакционные центры отсутствуют: здесь мы имеем дело с нелокализованной адсорбцией (сорбирует «вся» поверхность).

Хемосорбция всегда локализована (Трепнел,1958). Её описание тесно связано с представлениями об автономности реакционных центров. Автономный центр сорбции – (идеальный) «островок»[8] – есть изолированное образование – участок поверхности, сорбционные процессы на котором протекают вне всякого влияния таковых со стороны «соседних» центров. Островковый центр с включениями некоторых молекулярных (химических) структур – «деревьев», фиксированных посредством ковалентного или электростатического связывания «корня» с матрицей поверхности, назовём «островком с насаждениями». Фрагменты «деревьев» – функциональные группы, имеющие сродство к сорбтиву, назовём «ветвями». Такие ветви являются «связными», если включены в структуру одного и того же дерева. Если же ветви принадлежат к разным деревьям, то они «несвязны». Островок без насаждений назовём «пустым». Пустым островком будет, например, некоторая область сгущения электронной плотности на поверхности сорбента («льюисовский центр»).

Можно надеяться, что развитие электронной спектроскопии позволит в обозримом будущем наблюдать и подсчитывать островковые структуры, т. е. определять тип и параметры[9] покрытия поверхности сорбента. Здесь мы выделяем два основных типа покрытия.

Если центры сорбции имеют одни и те же энергетические характеристики, то имеем сорбент с однородным покрытием, т.е. однородный сорбент. В этом случае сорбция на идеальных островках-«синглетах» (R), сорбирующих по одной формульной единице сорбтива (S), описывается схемой

$$R + S \leftrightarrow RS,\ K \tag{2.1}$$

и изотермой сорбции (1.2) с $N = 1$.

Если же центры сорбции дифференцируются по энергетическим состояниям, то сорбент неоднороден; описание сорбции на идеальных островках в этом случае задаётся системой схем

$$R_i + S \leftrightarrow R_i S,\ K_i,\ \ i = 1,\ 2,\ \ldots,\ N \qquad (2.2)$$

и изотермой типа (1.2) с $N > 1$.

Неоднородность сорбента может быть обусловлена, например, вариациями по островкам химических структур – «деревьев» (химическая неоднородность) или же «искажениями» матрицы сорбента (матричная неоднородность).

Конечно, использование представлений об идеальных островковых структурах в описании картины сорбции является опять же идеализацией действительности. «На самом деле» островки так или иначе, напрямую или опосредованно (например, индуктивно, т.е. через матрицу сорбента) взаимодействуют. Коррекция моделей с введением поправок на взаимодействие (заселённых) островков может быть произведена с использованием «классического» приёма – дополнения (модификации) модели некоторыми функциями активностей, в нашем случае – функциями активностей поверхностных компонентов.

Например, для сорбента $N = 1$ с островками-«синглетами» скорректированное описание задаётся изотермой

$$\theta = K\Phi(\theta)\,x / (1 + K\Phi(\theta)\,x)\ , \qquad (2.3)$$

где $\theta = E/E_\infty$ – относительная ёмкость сорбента; $\Phi(\theta)$ – функция активности ($\Phi(\theta) \to 1$ при $\theta \to 0$), K – «термодинамическая» константа сорбции.

Отметим, что в ряде случаев описание (2.3) может совпадать с интегральным описанием типа (1.8), и тогда неидеально-однородный сорбент «ведёт себя» уже как идеально-неоднородный, т. е. проявляется эффект «эволюционной неоднородности».

2.2. Мультиплеты

«Мультиплетом», или островковым центром мощности M ($R^{(M)}$), назовём островок, сорбирующий более одной формульной единицы сорбтива. Такой островок представляет собой объединение нескольких «элементарных центров» сорбции и «проявляется» через наличие структурированной системы «ям» (Трепнел,1958) на поверхности потенциальной энергии.

Фрагменты мультиплета – элементарные центры – не являются статистически независимыми образованиями, т.к. включены в единый и неделимый сорбционный комплекс.

Структура островковых мультиплетов может образоваться на сорбенте вследствие влияния факторов, создающих особые, благоприятные условия для формирования новых «деревьев» вблизи уже сформировавшихся, т.е. для «разрастания» островка.

Элементарные центры мультиплета взаимодействуют, и описание этих взаимодействий в принципе должно отличаться от такового для неидеальных островков – «синглетов». (Действительно, описание (2.3) предполагает отсутствие всякого взаимодействия «незаселённых» центров: $\Phi(\theta) \to 1$ при $\theta \to 0$). Модель идеальной мультиплетной сорбции ($N = 1$) включает систему схем химических реакций

$$R^{(M)} + pS \leftrightarrow R^{(M)}S_p,\ K_p,\ p = 1,2,\ldots,M \tag{2.4}$$

с изотермой сорбции

$$E(x) = E_0 \cdot \sum_{p=1}^{M} pK_p x^p / (1 + \sum_{p=1}^{M} K_p x^p) \quad , \tag{2.5}$$

которую мы назовём М-изотермой.

Для неоднородного М-сорбента получаем

$$E(x) = \sum_{i=1}^{N} \{E_{oi} \sum_{p=1}^{M} pK_{ip} x^p / (1 + \sum_{p=1}^{M} K_{ip} x^p)\} \quad , \tag{2.6}$$

где E_{0i} – концентрация островков $R_i^{(M)}$ [10].

Покажем сейчас, что при наложении некоторых условий на константы K_p изотерма типа (2.5) совпадает с некоторой изотермой идеально-неоднородного сорбента типа (1.2) с $E_{0i}=C(i)$.

Выражение справа в формуле (2.6) есть некоторая рациональная дробь

$$E(x) = E_0 P_1(x) / P_2(x),\ P_1(x) = xP_2'(x) \quad , \tag{2.7}$$

где P_1, P_2 – полиномы.

Значит,

$$E(x) = E_0 x \frac{d}{dx} \ln P_2(x) \quad . \tag{2.8}$$

Если теперь положить, что

$$E(x) = F(x),\ \ F(x) = E_0 \sum_{i=1}^{M} b_i x / (1 + b_i x) \quad , \tag{2.9}$$

где b_i – некоторые коэффициенты, то получим

$$E(x)=xE_0\sum_{i=1}^{M}\frac{d}{dx}\ln(1+b_i x)=xE_0\frac{d}{dx}\ln\prod_{i=1}^{M}(1+b_i x)=xE_0\frac{d}{dx}\ln\ P_2(x)\quad , \quad (2.10)$$

откуда последует, что

$$(p\to i)\prod_{i=1}^{M}(1+b_i x)=C\cdot(1+\sum_{i=1}^{M}K_i x^i)\quad , \quad (2.11)$$

где C – некоторая константа (несложно убедиться, что $C = 1$).

В соответствии с основной теоремой алгебры, полином, стоящий в формуле (2.11) справа, всегда может быть разложен в произведение M сомножителей вида $(1+b_i x)$ с действительными и (или) комплексными b_i. Перемножив в этом произведении скобки, получим, что

$$K_i=\sum_{\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_M=i\ \ \nu_m=0,1} b_1^{\nu_1}\cdot b_2^{\nu_2}\cdot\ldots\cdot b_m^{\nu_m}\cdot\ldots\cdot b_M^{\nu_M}\quad , \quad (2.12)$$

Т.е. изотерма (2.5) всегда, и притом единственным образом (с точностью до перестановок) разложима в сумму L-составляющих типа $F(x)$ с коэффициентами b_i, вычисляемыми по набору $\{K_i\}$ через формулу (2.12).

Теперь выражение (2.5) может быть преобразовано к виду

$$E(x)=E_0\cdot\sum_{i=1}^{k}b_i x/(1+b_i x)+E_0\cdot\sum_{j=1}^{r}(c_{1j}x+2c_{2j}x^2)/(1+c_{1j}x+c_{2j}x^2)\quad ; \quad (2.13а)$$

$$k+2r=M,\ \ b_i>0,\ \ c_{2j}>0\quad . \quad (2.13б)$$

Здесь первая сумма содержит все действительные коэффициенты разложения в $F(x)$, а вторая – все пары комплексно-сопряжённых коэффициентов $b_j=p_j+iq_j$ и $\overline{b_j}=p_j-iq_j$ этого разложения, причём

$$c_{1j}=2p_j,\ c_{2j}=p_j^2+q_j^2\quad . \quad (2.14)$$

Итак, в общем случае изотерма (2.5) идеальной сорбции на центрах мощности M разлагается (как, впрочем, и изотерма (2.6)) в сумму элементарных L-изотерм (изотерм Лэнгмюра) и «неразложимых» изотерм с M = 2. Если же все коэффициенты разложения в $F(x)$ есть числа действительные, то разложение это есть метрика I Лэнгмюра (N = M). Тогда получается, что свойства однородного M-сорбента как бы «совпадают» с таковыми для некоторого неоднородного L-сорбента[11]: изотермы сорбции того и другого сорбента идентичны друг другу, т.е. неразличимы.