

УДК 541.183:544.353.21

Р. Є. Хома*, Т. С. Беньковська

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна
*e-mail: rek@onu.edu.ua

АДСОРБЦІЯ ПАРИ ВОДИ, ДІОКСИДУ СІРКИ ТА АМІАКУ ВОЛОКНИСТИМ МАТЕРІАЛОМ, ІМПРЕГНОВАНИМ ЦИТРАТ- МОНОЕТАНОЛАМОНІЙНИМИ БУФЕРНИМИ РОЗЧИНАМИ

Робота присвячена дослідженню адсорбції пари води, діоксиду сірки та аміаку в статичних та динамічних умовах цитрат-моноетаноламонійними буферними системами, імпрегнованими на волокнистий носій при різному молярному співвідношенні моноетаноламін (МЕА) : лимонна кислота (H_3Cit). Вміст води в повітряно та абсолютно "сухих" імпрегнованих волокнистих хемосорбентах (ІВХС) корелює зі вмістом МЕА у їх складі. Більшість ізотерм адсорбції пари H_2O зразками ІВХС за класифікацією IUPAC віднесено до V типу. В рамках теорії полімолекулярної адсорбції Брунауера-Еммета-Теллера проаналізовано ізотерми адсорбції, визначено величини ємності моношару та значення теплот адсорбції молекул води в першому шарі, а також оцінено питому поверхню адсорбату. Виявлено кореляції між структурно-адсорбційними характеристиками зразків ІВХС та вмістом МЕА. Відмічено характерні ділянки кривих десорбції води, які відповідають "негативному" гістерезису.

Абсолютно "сухі" зразки ІВХС здатні поглинати діоксид сірки за рахунок присутності "вільної" води або утворення сульфамідного N-S зв'язку. Виявлено вплив вмісту МЕА у складі ІВХС та відносної вологості та фізичну адсорбцію SO_2 ними. Лише при $P/P_s = 0,90$ спостерігається залежність між хімічно адсорбованим SO_2 зразками ІВХС і вмістом МЕА на їх поверхні. Про конкуруючу адсорбцію H_2O та SO_2 свідчать складні та відмінні одна від одної залежності адсорбції SO_2 від відносного тиску при різних молярних співвідношеннях МЕА : H_3Cit .

Ключові слова: хемосорбція, гідратація, буферні системи, діоксид сірки, аміак, ізотерма.

Амонієві карбоксилати, в тому числі цитрати, є перспективними адсорбентами діоксиду сірки завдяки цінним властивостям: порівняно високій термічній стійкості, низькому тиску насиченої пари та хімічній "гнучкості" [1]. Відносно високі значення поглинальної здатності вказаних солей щодо SO_2 зумовлені його фізичною та хімічною адсорбцією [1-3].

Для спорядження протигазових респіраторів виробниками використовуються протигазові елементи (ПГЕ), виготовлені із імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС), які мають переваги перед іонообмінними волокнистими матеріалами та активованими вугільними матеріалами [4-8].

Раніше нами детально були вивчені особливості кислотно-основних, електрохімічних властивостей та структурних характеристик водних розчинів моноетаноламін (МЕА) – лимонна кислота (H_3Cit) [9], а також проведена оцінка кислотно-основної взаємодії при хемосорбції SO_2 вказаними розчинами [10]; показана можливість застосування цитрат-моноетаноламонійних буферних розчинів при імпрегнуванні волокнистого носія (ВН) для виготовлення ІВХС, які здатні в залежності від обставин поглинати діоксид сірки та аміак [11].

Дана робота виконана в продовження систематичних досліджень адсорбційної здатності ІВХС щодо пари H_2O , SO_2 та NH_3 в статичних і динамічних умовах та присвячена вивченню гідратаційних властивостей ІВХС на основі цитрат-моноетаноламонійних буферних систем (ІВХС-МЕА- H_3Cit), впливу води на фізичну та хімічну адсорбцію SO_2 і NH_3 ними.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для досліджень, подібно [12], як ВН використовували неткане голкопробивне полотно для фільтрації на основі лавсанового волокна (арт. 13В230 (550) Н6, ТУ 00306644.108-2000) товщиною 3,5 мм і поверхневою густиною 400 г/м². У порівняльних умовах досліджувалися зразки ВН, що містять МЕА та H_3Cit . Для приготування просочуючих розчинів із заданим молярним співвідношенням компонентів в мірну колбу ємністю 50 мл поміщали певний об'єм 6,0 М водного розчину МЕА, до якого додавали 25 мл 2,0 М водного розчину H_3Cit , ретельно перемішували і доводили дистильованою водою до мітки. Для дослідження впливу послідовності додавання компонентів на захисні властивості ІВХС порядок змішування компонентів змінювали.

Методика дослідження адсорбційних характеристик ІВХС-МЕА- H_3Cit щодо SO_2 та NH_3 в статичних і динамічних умовах “сухими” та зволоженими зразками аналогічна [13, 14].

Характеристики отриманих зразків ІВХС-МЕА- H_3Cit наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики просочуючих розчинів та ІВХС-МЕА- H_3Cit на їх основі

Table 1

Characteristics of impregnating solutions and IFCS-MEA- H_3Cit

№ з/п	Молярне співвідношення МЕА : H_3Cit (k)	рН просочуючого розчину		Вміст у складі ІВХС, моль/г			
				H_3Cit	МЕА	H_2O^*	
		МЕА- H_3Cit	H_3Cit -МЕА			МЕА- H_3Cit	H_3Cit -МЕА
1	2,83	6,48	6,74	1,80	5,10	6,57	7,74
2	2,87	6,57	6,98	1,80	5,16	5,88	7,34
3	2,90	6,80	7,28	1,80	5,23	5,43	6,95
4	2,94	7,14	7,74	1,80	5,29	4,66	6,51
5	2,95	7,68	7,90	1,80	5,31	4,64	6,26
6	2,98	8,71	8,35	1,80	5,36	4,11	6,07
7	2,99	8,80	8,80	1,80	5,38	3,91	5,90

*вміст води в складі повітряно-сухих зразків ІВХС визначили гравіметрично

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Адсорбція води в статичних умовах

Як відомо [24, 26], при поглинанні кислих газів різними хемосорбентами на основі органічних амінів вода є не тільки реакційним середовищем, в якому здійснюються масообмінні і хемосорбційні процеси, але й неодмінним учасником останніх. У зв'язку з цим спочатку була досліджена гідратація зразків IBXC-MEA- H_3Cit , отриманих шляхом імпрегнування ВН цитрат-моноетаноламонійними буферними розчинами. Згідно отриманим даним (табл. 1), вміст води у складі повітряно-сухих зразків IBXC-MEA- H_3Cit нижче, ніж у IBXC- H_3Cit -MEA, і антибатно залежить від вмісту MEA в них, відповідно:

$$C_{H_2O} = 54,2 - 9,35 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9946; n = 7, \quad (1)$$

$$C_{H_2O} = 40,6 - 6,46 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9939; n = 7. \quad (2)$$

При вакуумуванні зразків IBXC-MEA- H_3Cit (до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-3}$ кПа) вода в їх складі залишається за рахунок Н-зв'язування. Вміст H_2O та аміноспирту пов'язані такою залежністю:

$$C_{H_2O} = 34,5 - 6,39 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9988; n = 7. \quad (3)$$

На рис. 1 представлені ізотерми адсорбції пари води $\alpha(H_2O) = f(P/P_s)$ зразками IBXC-MEA- H_3Cit при різному стехіометричному співвідношенні компонентів в інтервалі $P/P_s = 0 \div 0,98$. Згідно з отриманими даними (рис. 1), збільшення вмісту N-вмісної органічної основи (окрім $k = 2,90$ та $2,95$) в просочуючих розчинах призводить до зростання гідрофільності отриманих зразків IBXC, подібно до комплексних сполук $NiCl_2$ з MEA [14] та $CuSO_4$ з поліетиленполіаміном [15], але на відміну від сполук $NiCl_2$ з етилендіаміном (**EDA**) [16].

За класифікацією IUPAC ізотерми адсорбції води зразками 1 – 4, 6 та 7 відносяться до V типу, що описує сильну міжмолекулярну взаємодію адсорбент – адсорбат, а 5 – VI типу [17]. Адсорбція води починається з перших значень P/P_s для всіх зразків IBXC; при цьому ізотерми мають помітні увігнуті частини. На зразках активованого вугілля [18] такі ділянки зумовлені існуванням ультрамікропористості або/та значною кількістю поверхневих активних центрів (кисневмісних функціональних груп) та переважною адсорбцією H_2O на них. При $0,25 \leq P/P_s \leq 0,65$ адсорбція зростає майже лінійно зі збільшенням P/P_s згідно рівняння (4), параметри якого наведено в табл. 2.

$$\alpha(H_2O) = A_i + B_i \cdot P/P_s \quad (4)$$

При $P/P_s \approx 0,75$ величина $\alpha(H_2O)$ набуває максимального значення для всіх досліджених зразків IBXC.

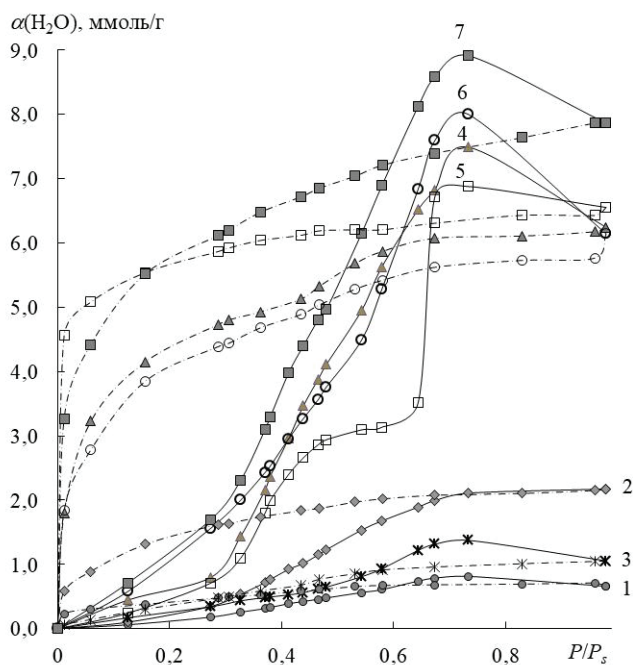


Рис. 1. Ізотерми адсорбції (суцільна лінія) та десорбції (пунктирна лінія) пари води зразками IBXC-MEA-H₃Cit.

Fig. 1. Water vapor adsorption (solid line) and desorption (dotted line) isotherms by IFXS-MEA-H₃Cit samples.

k : 2,83 – 1; 2,87 – 2; 2,90 – 3; 2,94 – 4; 2,95 – 5; 2,98 – 6; 2,99 – 7.

Таблиця 2

Параметри рівняння (4)

Table 2

Parameters of equation (4)

Параметр	Номер зразку					
	1	2	3	4	6	7
A_i	-0,236	-0,84	-0,424	-3,49	-3,55	-3,58
B_i	1,5	4,27	2,41	15,6	15,8	18,1
R^2	0,9967	0,9970	0,9382	0,9969	0,9701	0,999
n	12	12	12	12	12	12

Очевидно, наявність максимумів на адсорбційних кривих зумовлена тим, що вода за рахунок Н-зв'язування вклинюється між іонами (молекулами) і утворює гідрати. При $P/P_s > 0,75$ відбувається переструктуризація Н-зв'язків і “вільна” вода витісняється із поверхні зразків ІВХС-МЕА- H_3Cit .

Згідно отриманим даним (табл. 2), для зразків **1-4** та **6, 7** константи рівняння (4) зв'язані між собою прямо пропорційною залежністю (5).

$$B_i = 0,4254 - 4,544 \cdot A_i; R^2 = 0,9869 \quad (5)$$

При цьому параметр B_i рівняння (4) змінюється симбатно з мольним співвідношенням МЕА : H_3Cit :

$$B_i = -299,1 + 106,2 \cdot k; R^2 = 0,9539. \quad (6)$$

Згідно літературним даним [9], при $k \geq 2,83$ вміст цитрат (Cit^{3-}) та гідроцитрат аніонів ($HCit^{2-}$) відносно загального вмісту цитратів (Cit) складає менше 9,00 та 0,50 %, відповідно, а вміст моноетаноламонійних катіонів відносно загального вмісту МЕА – менше 3,30 %; H_3Cit (>91,0 %) та МЕА (>97 %) зв'язані у вигляді іонного квартету $\{NH_3CH_2CH_2OH\}_3\{HOC_3H_4(COO^-)_3\}$. Збільшення k призводить до зростання вмісту вказаного асоціату.

Отримані ізотерми адсорбції проаналізовані за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ [17]:

$$\alpha(H_2O) = \frac{\alpha_m \cdot C \cdot P/P_s}{(1 - P/P_s) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P/P_s]} \quad (7)$$

де $\alpha(H_2O)$ – величина адсорбції, ммоль/г; α_m – ємність моношару, ммоль/г; P/P_s – відносний тиск адсорбату; C – константа, що характеризує енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом у першому шарі адсорбованих молекул.

В табл. 3 подані параметри рівняння БЕТ, а також розраховані згідно рекомендацій [17] значення теплот адсорбції молекул води в першому шарі:

$$Q_1 = R \cdot T \cdot \ln C + Q_L, \quad (8)$$

де Q_1 – теплота адсорбції у першому шарі; Q_L – теплота конденсації води (135,9 Дж/моль).

Питому поверхню адсорбенту визначали за формулою [17, 19]:

$$S_{\text{пит.}} = \alpha_m \cdot N_A \cdot \omega, \text{ м}^2/\text{г} \quad (9)$$

де N_A – число Авогадро; ω – площа, яку займає молекула адсорбату в моношарі, м^2 . Для молекул води в глинистих мінералах $\omega = 10,8 \times 10 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ [19].

Для всіх отриманих ізотерм адсорбції рівняння БЕТ (7) величина достовірності апроксимації (R^2) більша 0,96 (табл. 3). Величини максимальної адсорбції та ємності моношару симбатно змінюються із вмістом МЕА на поверхні зразків ІВХС (1, 2, 4, 6 та 7):

$$\alpha_{max} = -150,0 + 53,2 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9730; n = 6; \quad (10)$$

$$\alpha_m = -41,0 + 14,6 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9450; n = 6. \quad (11)$$

Для зразків 1, 2, 5 та 7, на відміну від зразків 3, 4 та 6, константа адсорбції (утворення моношару) менше константи конденсації, так як константа $C < 1,0$. У випадку зразків 1, 2, 4 та 6 константа C в рівнянні БЕТ (7) прямо пропорційно змінюється із вмістом МЕА на лавсанових волокнах:

$$C = -4,66 + 1,96 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,98410; n = 4. \quad (12)$$

Таблиця 3
Структурно-адсорбційні характеристики зразків ІВХС-МЕА-Н₃Сіт

Table 3

Structural and adsorption characteristics of IFCS-MEA-H₃Cit samples

Параметр	Номер зразку						
	1	2	3	4	5	6	7
α_m , ммоль/г	0,225	0,540	0,382	2,179	1,031	2,233	2,329
C	0,893	0,925	1,152	1,086	0,761	1,165	0,947
R^2	0,9625	0,9879	0,9670	0,9658	0,9988	0,9577	0,9936
Інтервал P/P_s	0,33÷0,73	0,44÷0,73	0,33÷0,73	0,46÷0,73	0,47÷0,73	0,37÷0,55	0,41÷0,73
Q_1 , кДж/моль	-0,139	-0,053	0,481	0,338	-0,528	0,508	0,140
α_{max}^* , ммоль/г	0,814	2,110	1,375	7,490	6,879	7,999	8,913
$S_{пит}$, м ² /г	14,6	35,2	24,8	141,7	67,0	145,2	151,5
Координати точок перетину десорбційної кривої із адсорбційною							
P/P_s	0,615	0,705	0,576	0,601	0,667	0,587	0,596
α_n , ммоль/г	0,676	2,07	0,916	5,96	6,31	5,44	7,43

* α_{max} – максимальна величина адсорбції, ммоль/г

Враховуючи дані щодо гідрофільності лавсанових волокон [12] та табл. 3, зв'язок між α_m та α_{max} (окрім 5 зразку) описується рівнянням:

$$\alpha_{max} = 0,012 + 3,623 \cdot \alpha_m; R^2 = 0,9950; n = 8. \quad (13)$$

Зразки IBXC-МЕА- H_3 Cit мають характерну особливість гістерезису (рис. 1): деякі ділянки кривих десорбції розташовані нижче кривих прямого процесу. Це явище, яке автори [20] назвали “негативним гістерезисом”, не може бути описане, виходячи із існуючих уявлень та природи гістерезису.

На нашу думку, явище негативного гістерезису можна вважати результатом зміни нежорсткої мікроструктури поверхні адсорбенту поглинутою парою води за рахунок перегрупування Н-зв'язків. Зріджена водяна пара, ймовірно спричинює збільшення маси крапель цитратно-моноетаноламонійного буферного розчину безпосередньо біля стінок капілярів, зменшуючи тим самим діаметр останніх, а може і зовсім ліквідуючи найменші з них. При цьому частина рідини може виступати назовні IBXC та швидко випаровуватись при зниженні тиску пари води. Тому в процесі десорбції кожній даній величині рівноважного тиску буде відповідати менша величина адсорбції, ніж при прямому процесі. Видалення води проходить легко, але розширення капілярів до їх початкового діаметру запізнюється і адсорбент виходить начебто з меншою сумарною пористістю. Стиснення пор може викликати деформацію скелета у випадку еластичного гелю і одночасно видавлювати рідину на зовнішню поверхню адсорбенту, де вона в той же час випаровується.

При цьому значення адсорбції в точках перетину десорбційних кривих (α_n ; табл. 3) із адсорбційними корелюють із α_m :

$$\alpha_n = 0,139 + 2,746 \cdot \alpha_m; R^2 = 0,9567; n = 8. \quad (14)$$

Ділянки позитивного гістерезису (рис. 1) спричинені класичною капілярною конденсацією [17].

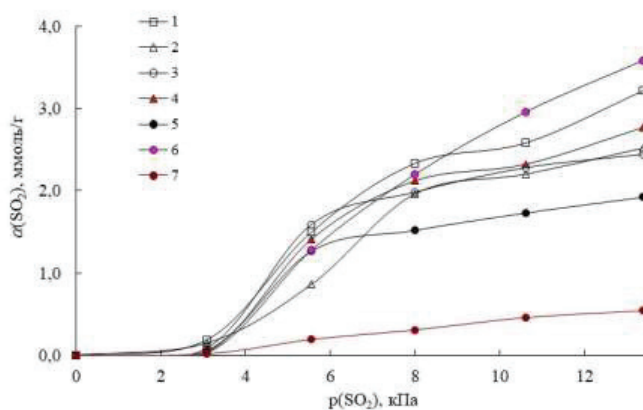
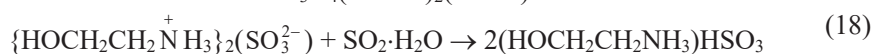
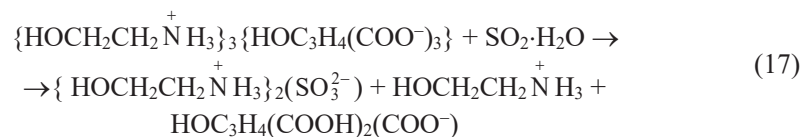
Адсорбція діоксиду сірки в статичних умовах

Згідно отриманим даним (рис. 2), вид ізоTERM адсорбції SO_2 зразками IBXC-МЕА- H_3 Cit суттєво залежить як від відносної вологості, так і від співвідношення компонентів на поверхні ВН. За класифікацією Ч. Джайлса [18] ізоТЕРМИ при $P/P_s = 0,13$ для зразків IBXC 1-6 однотипні і мають форму близьку до форми ізоТЕРМ S_2 типу; при $P/P_s = 0,23$ та $0,50$ для всіх зразків, при $P/P_s = 0,70$ для 1 та 4 зразків, а також $P/P_s = 0,90$ для 2 зразку форму ізоТЕРМ можна віднести до Ленгмюрівського L_2 типу. При $P/P_s = 0,70$ (для 2, 3 та 5-7 зразків), та $0,90$ (для 1, 5 та 7 зразків) просліджуються лінійні ізоТЕРМИ Генрі C_1 типу, а при P/P_s для 4 зразку – ізоТЕРМИ Генрі C_2 типу.

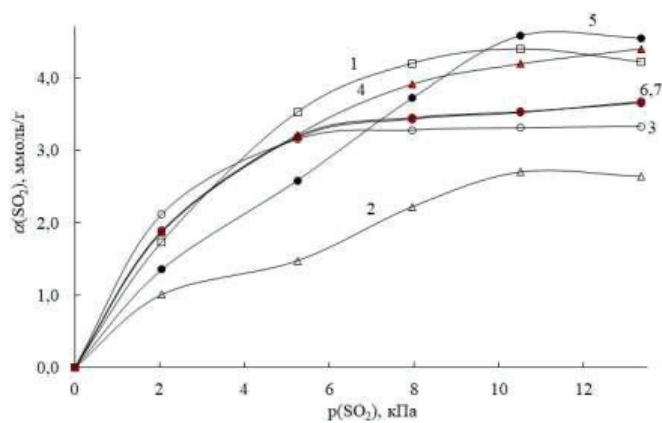
Дослідження адсорбції діоксиду сірки зразками IBXC-МЕА- H_3 Cit (рис. 3) показали, що абсолютно “сухі” зразки поглинають діоксид сірки, на відміну від зразків на основі РЕРА [12, 22], комплексних сполук $NiCl_2$ з МЕА [14] та EDA [16], $CuSO_4$ з РЕРА [15]. Присутність “вільної” води у складі абсолютно “сухих” зразків 1-3 зумовлює протікання реакцій (15) та (16).



Наявність згаданого вище іонного квартету (цитрату моноетаноламонію) на поверхні ВН спричинює протікання реакцій (17) та (18) [10].



a



b

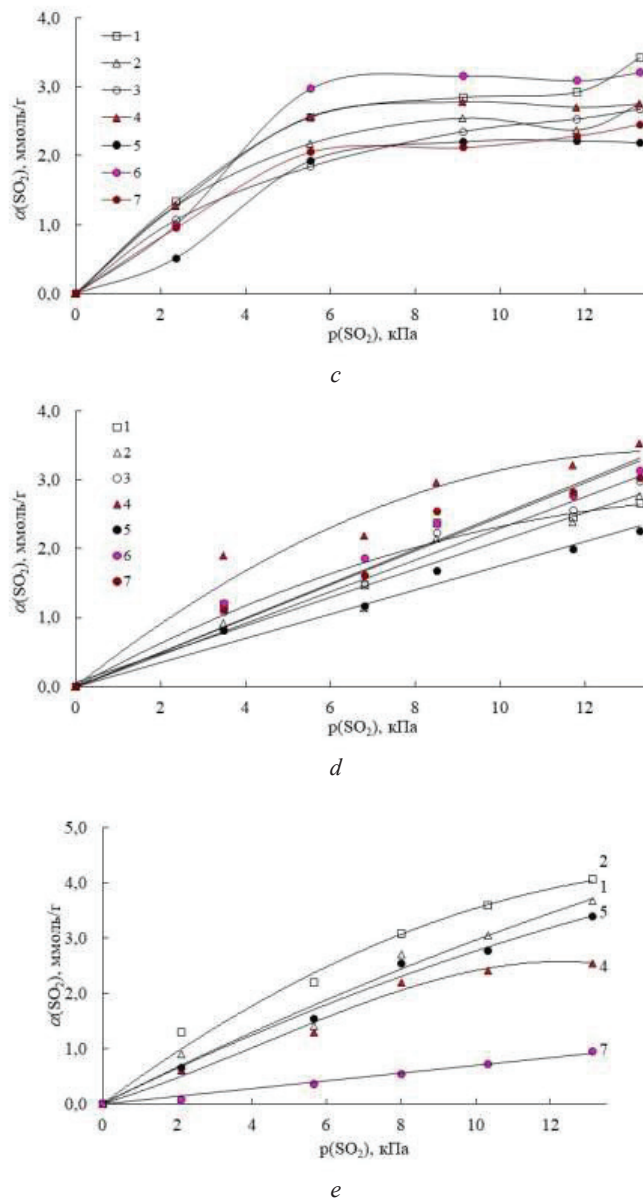


Рис. 2. Ізотерми адсорбції SO_2 зразками IBXC-MEA- H_3 Cit.

Fig. 2. SO_2 adsorption by IFCS-MEA- H_3 Cit samples.
 k : 2,83 – 1; 2,87 – 2; 2,90 – 3; 2,94 – 4; 2,95 – 5; 2,98 – 6; 2,99 – 7.
 P/P_s : 0,13 (a); 0,23 (b); 0,50 (c); 0,70 (d); 0,90 (e)

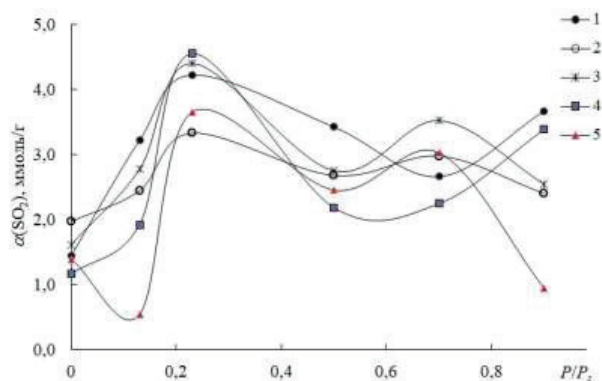
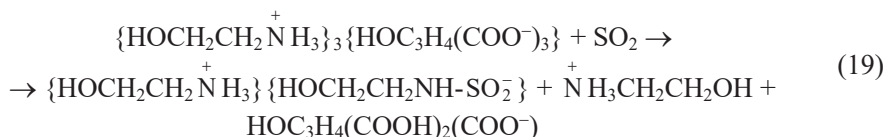


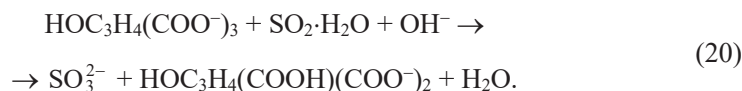
Рис. 3. Залежність поглинальної ємності SO_2 зразків IBXC-MEA- H_3Cit від вологовмісту при $P/P_s = 0 \div 0,90$, $p(\text{SO}_2) = 13,3$ кПа.

Fig. 3. IFCS-MEA- H_3Cit samples SO_2 absorption capacity dependence on moisture content at $P/P_s = 0 \div 0,90$, $p(\text{SO}_2) = 13,3$ kPa.
 k : 2,83 – 1; 2,90 – 2; 2,94 – 3; 2,95 – 4; 2,99 – 5.

Аналогічно лактату моноетаноламонію [3], хемосорбція SO_2 у відсутності “вільної” води у складі абсолютно “сухих” зразків 4–7 зумовлена реакцією (19), що супроводжується утворенням сульфамідного N-S зв’язку:



Так як розчини 4–7 MEA- H_3Cit для просочування мають $\text{pH} > 7$, то при хемосорбції SO_2 зразками IBXC на їх основі при наявності “вільної” води можливе протікання реакції:



Хемосорбція SO_2 $\alpha_{\text{xc}}(\text{SO}_2)$ поєднується із фізичною адсорбцією $a_{\text{фс}}(\text{SO}_2)$ зразками IBXC-MEA- H_3Cit , про що свідчить часткова десорбція ($33,0 \div 74,4$ %) SO_2 при вакуумуванні зразків.

Для абсолютно “сухих” зразків 3–7 при $p(\text{SO}_2) = 13,3$ кПа підвищення вмісту MEA у складі IBXC призводить до пропорційного зменшення фізично адсорбованого SO_2 (рівняння 21; параметри див. табл. 4), аналогічно вмісту в них води (рівняння 3).

$$\alpha_{\text{фс}}(\text{SO}_2) = A_i - B_i \cdot C_{\text{MEA}} \quad (21)$$

Таблиця 4

Параметри рівняння (21) при $p(SO_2) = 13,3$ кПа

Table 4

Parameters of equation (21) at $p(SO_2) = 13,3$ kPa

P/P_s	A_i	B_i	R^2	n	Примітка
0	34,7	6,42	0,9499	5	окрім 1, 2
0,13	33,3	6,13	0,9648	5	окрім 4, 6
0,50	20,9	3,65	0,9175	4	окрім 1, 5, 6
0,70	-14,8	-3,07	0,9532	5	окрім 5, 7
0,90	23,7	4,25	0,9049	5	окрім 5, 6

Підвищення P/P_s до 0,70 призводить до зменшення значень A_i та B_i (табл. 4). При $P/P_s = 0,70$, де зразки IBXC набувають максимальної гідрофільності, параметри рівняння (21) набувають від'ємних значень; причому збільшення вмісту МЕА в складі IBXC сприяє фізичній адсорбції SO_2 . Подальше збільшення P/P_s до 0,90 призводить до того, що A_i та B_i набувають позитивних значень внаслідок витіснення "вільної" води із поверхні зразків IBXC-МЕА- H_3Cit . Обговорювані параметри A_i та B_i зв'язані між собою пропорційною залежністю:

$$B_i = 0,4254 - 4,544 \cdot A_i; R^2 = 0,9869; n = 5. \quad (22)$$

Лише при відносній вологості $P/P_s = 0,90$ спостерігається антибатна залежність між хімічно адсорбованим діоксидом сірки зразками IBXC (окрім 1, 3 та 5) і вмістом МЕА на їх поверхні:

$$\alpha_{xc}(SO_2) = 48,0 - 8,87 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9982; n = 4. \quad (23)$$

При інших P/P_s кореляцій для $\alpha_{xc}(SO_2)$ не виявлено, що зумовлено специфічною гідрофільністю окремих зразків (рис. 1; табл. 3) та різноманіттям хімічних реакцій (16) – (20), що протікають за цих умов.

У зв'язку з вище вказаним при $P/P_s = 0,90$ виявлена залежність між загальною кількістю адсорбованого SO_2 ($\alpha(SO_2) = \alpha_{fc}(SO_2) + \alpha_{xc}(SO_2)$) зразками IBXC (1, 2, 4 та 7) та вмістом аміну у їх складі:

$$\alpha(SO_2) = 56,9 - 10,3 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9628; n = 4 \quad (24)$$

Складні та відмінні одна від одної залежності $\alpha(SO_2) = f(P/P_s)$ при різних k (рис. 3) свідчать про конкуруючу адсорбцію H_2O та SO_2 .

Адсорбція аміаку в статичних умовах

Згідно отриманим даним (рис. 4), поглинальна здатність щодо аміаку досліджених зразків ІВХС-МЕА-Н₃Сіт суттєво залежить як від вмісту аміну в їх складі, так і від відносної вологості. У випадку адсорбції NH₃ також можна говорити про конкуруючу адсорбцію води досліджуваними зразками ІВХС, на що вказує хід кривих $\alpha(\text{NH}_3) = f(P/P_s)$.

При вакуумуванні насичених NH₃ (P/P_s 0,50÷0,90) зразків ІВХС-МЕА-Н₃Сіт десорбція аміаку відбувається на 92,0÷99,5 %; для абсолютно сухих зразків ІВХС аміак фізично адсорбується на 30,0 ÷ 64,4 % від величини загальної адсорбції аміаку $\alpha(\text{NH}_3)$.

Внаслідок специфіки адсорбційних процесів величина $\alpha(\text{NH}_3)$ при $P/P_s = 0$ (рис. 4) в 1,5÷3,3 рази більша, ніж $\alpha(\text{SO}_2)$ за тих же умов (рис. 3). При P/P_s 0,13 та 0,23 обговорювані величини співрозмірні. При P/P_s 0,50÷0,90 величина $\alpha(\text{NH}_3)$ в 2,5÷11,0 разів більша, ніж $\alpha(\text{SO}_2)$.

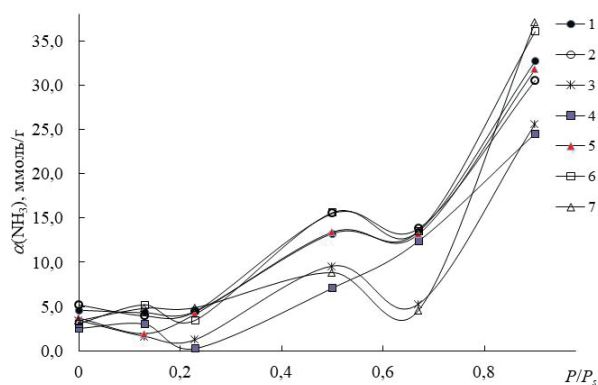


Рис. 4. Залежність поглинальної ємності NH₃ зразків ІВХС-МЕА-Н₃Сіт від вологовмісту при $P/P_s = 0 \div 0,90$. $p(\text{SO}_2) = 13,3$ кПа.

Fig. 4. IFCS-MEA-H₃Cit samples NH₃ absorption capacity dependence on moisture content at $P/P_s = 0 \div 0,90$. $p(\text{SO}_2) = 13,3$ kPa.

k : 2,83 – 1; 2,87 – 2; 2,90 – 3; 2,94 – 4; 2,95 – 5; 2,98 – 6; 2,99 – 7.

Адсорбція діоксиду сірки та аміаку в динамічних умовах

Результати досліджень адсорбційних характеристик зразків ІВХС-МЕА-Н₃Сіт та ІВХС-Н₃Сіт-МЕА при поглинанні діоксиду сірки та аміаку у динамічних умовах наведено у табл. 5.

Судячи з наведених у табл. 5 даних, захисні властивості зразків ІВХС щодо SO₂ та NH₃ залежать від порядку змішування компонентів та їх співвідношення при отриманні розчинів для просочування. ІВХС-Н₃Сіт-МЕА практично не поглинають аміак в динамічних умовах. ІВХС-2,94МЕА-Н₃Сіт має найбільшу адсорбційну здатність щодо SO₂.

Таблиця 5

Адсорбційні характеристики зразків IBXC-MEA- H_3 Cit та
IBXC- H_3 Cit-MEA в динамічних умовах

Table 5

IFCS-MEA- H_3 Cit and IFCS- H_3 Cit-MEA samples adsorption's characteristics
under dynamic conditions

№ зразку	Мольне співвідношення MEA : H ₃ Cit (<i>k</i>)	IBXC-MEA-H ₃ Cit		IBXC-H ₃ Cit-MEA	
		τ _{з.д.} [*] , хв			
		SO ₂	NH ₃	SO ₂	NH ₃
1	2,83	0	360	42	0
2	2,87	0	505	67	0
3	2,90	840	126	100	0
4	2,94	1200	67	120	0
5	2,95	220	41	85	0
6	2,98	200	25	110	0
7	2,99	140	20	140	0

* $\tau_{x.o.}$ – час захисної дії [13-16, 22].

Відсутність кореляцій між результатами досліджень адсорбційних властивостей IBXC- H_3 Cit-MEA в статичних та динамічних умовах зумовлена зміною активності води при кондиціюванні досліджуваних зразків (переводі із повітряно-сухих в абсолютно сухі).

Таким чином, волокнисті хемосорбенти на основі цитрат-моноетаноламонійних буферних систем здатні поглинати SO_2 та NH_3 навіть в абсолютно “сухих” умовах, на відміну від комплексних сполук $NiCl_2$ з MEA [14], EDA [16] та $CuSO_4$ із PEPA [15]. Даний матеріал (IBXC-2,94MEA- H_3 Cit) може знайти застосування при виготовленні ПГЕ для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання – полегшених газопилезахисних респіраторів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Meng X.C., Wang J.Y., Xie P.T., Jiang H.C., Hu Y.Q., Chang T. Structure and SO_2 absorption properties of guanidinium based dicarboxylic acid ionic liquids. // Energy Fuel. – 2018. – Vol. 32, N 2. – P. 1956–1962. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02962>
2. Ren S., Hou Y., Zhang K., Wu W. Ionic liquids: Functionalization and absorption of SO_2 . // Green Energy Env. 2018. – Vol. 3. – P. 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.11.003>
3. Hou Y., Zhang Q., Gao M., Ren S., Wu W. Absorption and Conversion of SO_2 in Functional Ionic Liquids: Effect of Water on the Claus Reaction. // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, N 12. – P. 10413–10419. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07139>

4. Эннан А.А.-А., Хома Р.С. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)
5. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. // Укр. хім. журн. – 2021. – Т. 87, № 7. – С. 11-32. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.3-24>
6. Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Бєньковська Т.С., Книш І.М. Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 1. – С. 5-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
7. Хома Р.С., Абрамова Н.М., Кіро С.А., Книш І.М. Захист органів дихання від дії аміаку. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 2. – С. 93-107. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264892](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264892)
8. Khoma R.E., Vodzinskii S.V., Klimov D.G. Impregnated activated carbon materials for respiratory purposes. I. Chemisorption of sulfur dioxide. // Укр. хім. журн. – 2023. – Т. 89, № 10. – С. 124-144. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.10.2023.124-144>
9. Хома Р.С., Бєньковська Т.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р. Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода. // J. Chem. Technol. – 2024. Vol. 32, N 1. – P. 30-42. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412>
10. Khoma R.E., Tsyganenko K.V., Bienkovska T.S., Ishkov Yu.V., Vodzinskii S.V. Sulfur dioxide interaction with monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions products composition and the relative stability // Укр. хім. журн. – 2024. – Т. 90, № 7. – С.
11. Патент України на корисну модель UA 124684, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. - № u201707156. Заявл. 07.07.2017.Опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.
12. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 2. – С. 18-26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
13. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния предадсорбции паров воды на хемосорбцию SO₂ волокнистыми материалами. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
14. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтанол амином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92–101. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
15. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Григорьев В.В., Михайлова Т.В. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином // Вісник ОНУ. Хімія. 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
16. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент-амфолит на основе комплексного соединения хлорида никеля (II) с этиленди амином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)
17. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
18. Гузенко Н.В., Лодевик П., Ласло К., Томмас М. Особливості адсорбції парів води на мікро- і мезопористих активованих вугіллях. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2019. – Т. 10, № 1. – С. 22-37. <http://dx.doi.org/10.15407/hftp10.01.022>
19. Ракитська Т.Л., Дзюжа Г.М., Кіосе Т.О. Адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних та модифікованих форм монтморилоніту // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 38-53. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94710](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94710)
20. Онусайтис Б.А. Образование и структура каменноугольного кокса. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – С. 62-63.
21. Gauden P.A., Terzyk A.P., Kowalczyk P., Aranovich G.L., Donohue M.D., Ćwiertnia M.S., Furmaniak S., Rychlicki G. Giles' classification of solute adsorption isotherms for binary non-electrolyte solutions via lattice DFT supported by experimental sorption data from aqueous solutions on carbonaceous materials. In book: Carbon Materials: Theory and Practice. Ed. by A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk. Research Signpost. 2008. P. 517-570.
22. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В., Барбалат Д.О. Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы(IV) волокнистым материалом, импрегнированным полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 56-73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)

Стаття надійшла до редакції 21.11.2024

R. E. Khoma*, T. S. Bienkovska

Odesa I. I. Mechnikov National University,

2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine

*e-mail: rek@onu.edu.ua

WATER VAPOR, SULFUR DIOXIDE AND AMMONIA ADSORPTION BY FIBROUS MATERIAL IMPREGNATED WITH CITRATE-MONOETHANOLAMINE BUFFER SOLUTIONS

The work is devoted to the study of adsorption of water vapor, sulfur dioxide and ammonia under static and dynamic conditions by citrate-monoethanolamine buffer systems impregnated onto a fibrous carrier at different molar ratios of monoethanolamine (MEA) : citric acid (H_3Cit). It has been gravimetrically established that the water content in air and absolutely dry impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) correlates with the MEA content in their composition. Most of the adsorption isotherms of H_2O vapor by IFCS samples are classified as type V according to the IUPAC classification. Within the framework of the Brunauer-Emmett-Teller theory of polymolecular adsorption, the adsorption isotherms were analyzed, the values of monolayer capacity and the adsorption heats of water molecules in the first layer were determined, and the specific surface area of the adsorbate was estimated. Correlations were revealed between the structural and adsorption characteristics of IFCS samples and the MEA content. Characteristic sections of the water desorption curves that corresponding to negative hysteresis were noted.

According to the classification of C. Giles, most of the SO_2 adsorption isotherms at a relative humidity of $P/P_s = 0.13$ are classified as type S_2 ; $P/P_s = 0.23$ and $0.50 - L_2$; $P/P_s = 0.70$ and $0.90 - C_1$ -type. It has been shown that absolutely “dry” IFC samples are capable of absorb sulfur dioxide due to the presence of “free” water or the formation of a sulfamide N-S bond. The influence of the MEA content in the IFC composition and the relative humidity and physical adsorption of SO_2 on them is revealed. Only at $P/P_s = 0.90$ a relationship between the SO_2 chemically adsorbed by the IFCS samples and the MEA content on their surface was observed. Competing adsorption of H_2O and SO_2 confirmed by complex and different from each other dependencies $\alpha(SO_2) = f(P/P_s)$ at different MEA: H_3Cit molar ratios. This material (IFCS-2,94MEA- H_3Cit) can be used in the manufacture of gas protection element for equipping personal respiratory protection equipment – lightweight gas-dust respirators.

Keywords: chemisorption, hydration, buffer systems, sulfur dioxide, ammonia, isotherm.

REFERENCES

1. Meng X.C., Wang J.Y., Xie P.T., Jiang H.C., Hu Y.Q., Chang T. *Structure and SO_2 absorption properties of guanidinium based dicarboxylic acid ionic liquids*. Energy Fuel, 2018, vol. 32, no 2, pp. 1956–1962. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02962>
2. Ren S., Hou Y., Zhang K., Wu W. *Ionic liquids: Functionalization and absorption of SO_2* . Green Energy Env., 2018, vol. 3, pp. 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.11.003>
3. Hou Y., Zhang Q., Gao M., Ren S., Wu W. *Absorption and Conversion of SO_2 in Functional Ionic Liquids: Effect of Water on the Claus Reaction*. ACS Omega. 2022, vol. 7, no 12, pp. 10413–10419. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07139>
4. Ennan A. A.-A., Khoma R.E. *Impregnated fibrous chemisorbents of acid gases for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53–68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)
5. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. *Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning*. Ukr. Chem. J., 2021, vol. 87, no 7, pp. 11–32. <https://doi.org/10.33609/2708-129x.87.07.2021.3-24>
6. Ennan A. A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zukharenko Yu.S., Bienkovska T.S., Knysh I.M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemisorbents for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him. 2022. vol. 27, no 1, pp 6–36. doi: 10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297 (in Ukrainian)

7. Khoma R.E., Abramova N.M., Kiro S.A., Knysh I.M. *Respiratory organs protection from the ammonia action*. Visn. Odes. nac. univ., Him. 2022, vol. 27, no 2, pp. 93-107. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264892](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264892) (in Ukrainian)
8. Khoma R.E., Vodzinskii S.V., Klimov D.G. *Impregnated activated carbon materials for respiratory purposes. I. Chemisorption of sulfur dioxide*. Ukr. Chem. J., 2023, vol. 89, no 10, pp. 124-144. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.10.2023.124-144>
9. Khoma R.E., Benkovska T.S., Tsyganenko K.V., Karych A.M., Kononchenko A.R. *Acid-base and electrochemical behavior of monoethanolamine (polyethylenepolyamine) – citric acid – water solutions*. J. Chem. Technol., 2024. vol. 32, no 1, pp. 30-42. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412> (in Ukrainian)
10. Khoma R.E., Tsyganenko K.V., Bienkovska T.S., Ishkov Yu.V., Vodzinskii S.V. *Sulfur dioxide interaction with monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions products composition and the relative stability*. Ukr. Chem. J., 2024, vol. 90, no 7, pp.
11. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 124684, publ. 25.04.2018. (in Ukrainian)
12. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 1. Hydrophilic Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 18–26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956) (in Russian)
13. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E., *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption SO₂ Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
14. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbents-ampholyte based on the complex compound of nickel(II) chloride and monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92-101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
15. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gridyaev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous chemisorbent of sulfur dioxide based on the complex compounds of cooper (II) sulphate and polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2, pp. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian)
16. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbent-amfolite based on the complex compounds of nickel (II) chloride and ethylenediamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 3, pp. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739) (in Russian)
17. Greg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, New York, 1982, 304 p.
18. Guzenko N.V., Lodewyckx P., László K., Thommes M. *The features of water vapour adsorption on micro- and mesoporous activated carbons*. Chem. Phys. Technol. Surf., 2019, vol. 10, no 1, pp. 22-37. <http://dx.doi.org/10.15407/hftp10.01.022> (in Ukrainian)
19. Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.O. *Adsorption and physicochemical properties of natural montmorillonites and their modified forms*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 38-53. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94710](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94710) (in Ukrainian)
20. Onusaitis B.A. *Formation and Structure of Coal Coke*. Moscow, Akad. Nauk SSSR, 1960, pp. 62-63. (in Russian)
21. Gauden P.A., Terzyk A.P., Kowalczyk P., Aranovich G.L., Donohue M.D., Ćwiertnia M.S., Furmaniak S., Rychlicki G. *Giles' classification of solute adsorption isotherms for binary non-electrolyte solutions via lattice DFT supported by experimental sorption data from aqueous solutions on carbonaceous materials*. In book: *Carbon Materials: Theory and Practice*. Ed. by A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk. Research Signpost. 2008, pp. 517-570.
22. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Y.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. *Effect of Modifying Additives on Chemosorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)