

УДК 541.183:543.42

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовский, В. Н. ШевченкоОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Научно-исследовательский институт физики,
ул. Пастера, 27, Одесса, 65082, Украина**НЕКОТОРЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ГИДРАТАЦИИ
КАТИОНИТОВ**

Установлены корреляционные зависимости между определяющими параметрами адсорбционного уравнения полислойной адсорбции Пиккета и гидратационными свойствами карбокси- и сульфокатионитов в форме ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: изотерма адсорбции, пары воды, катионит, константа равновесия.

Процесс поглощения паров воды полимерными материалами является предметом глубокого изучения ввиду исключительного значения этого явления для ионообменных процессов, осушки газов, решения проблем биотехнологий и мембранного транспорта [1, 2, 3]. В связи с этим вопросы гидратации широко исследуются теоретическими и экспериментальными методами. Наиболее интересным в теоретическом плане и часто употребляемым при анализе экспериментальных изотерм адсорбции II типа по классификации IUPAC (S-изотермы) является двухпараметрическое уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [4] и, в частности, его модификация — трехпараметрическое уравнение Пиккета [5]:

$$a = \frac{a_m C p / p_s \left[1 - (p / p_s)^n \right]}{(1 - p / p_s) \left[1 + (C - 1) p / p_s \right]}, \quad (1)$$

где a — величина адсорбции; a_m — емкость монослоя; n — количество слоев; C — энергетическая константа, характеризующая изменение свободной энергии Гиббса при переходе пара, находящегося в равновесии с жидкостью, на поверхность адсорбента; p/p_s — относительное давление адсорбата.

Целью данной работы является установление взаимосвязи параметров, определяющих условия динамического равновесия адсорбционной системы (a_m , n и C) и их корреляции с характеристиками двух различных катионитов, содержащих в качестве противоиона катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Материалы и методы исследования

Первый адсорбент представляет собой гранулированный катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, марки КУ-2, производства Черкасского ПО «Азот», содержащий в качестве активного центра сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$. Второй адсорбент представляет собой волокнистый катионит марки ВИОН КН-1 на основе полиакрилонитрила, производства НПО «Химволокно» (Россия), содержащий в качестве активного центра карбоксильную группу $-\text{COOH}$. Ион водорода ионогенных групп является подвижным, позволяя вводить в состав активного центра различные противоионы, что делает эти адсорбенты весьма удобными модельными объектами. Изотермы адсорбции измерялись при температуре $T=298\text{ К}$ с помощью вакуумной адсорбционной установки с кварцевыми пружинными весами типа Мак-Бена-Бакура, путем поэтапного увеличения давления паров воды вплоть до $P/P_s=0,98$.

Результаты исследований и их анализ

Первоначально проанализируем параметр a_m , который определяют как количество адсорбата, соответствующее монослою. Следует подчеркнуть, что обычное представление о том, что величина a_m , получаемая из анализа экспериментальной изотермы полислойной адсорбции соответствует монослою, полностью заполненном молекулами с плотностью упаковки, соответствующей жидкости, является чрезвычайно упрощенным.

В случае полностью локализованного монослоя величина a_m зависит не только от характерного геометрического размера молекулы адсорбата, но и от параметра, характеризующего положение центров адсорбции на поверхности твердого тела. При этом полагается, что молекула не может блокировать более одного центра адсорбции. Если монослой полностью подвижен, то величина a_m определяется размером, формой молекул и плотностью их упаковки. В уравнении (1) константа C характеризует разность энергий процессов адсорбции и конденсации, т.е. энергию Гиббса чистой адсорбции:

$$-\Delta G = kT \ln C = kT \ln K_p - kT \ln K_L \quad (2)$$

В уравнении (2) K_p — константа равновесия мономолекулярной адсорбции, K_L — константа конденсации пара.

$$K_p = \frac{K_p}{K_L} \cdot \frac{1}{P_s} = C \frac{1}{P_s} \quad (3)$$

Степень подвижности молекул в монослое, либо степень локализации монослоя определяется соотношением между высотой энергетического барьера $\Delta\phi$ и кинетической энергией молекулы kT .

Принимают, что для полностью подвижного адсорбированного слоя $\Delta\phi/kT \ll 1$; для полностью локализованного адсорбционного слоя $\Delta\phi/kT \gg 10$; и если $1 \ll \Delta\phi/kT \ll 10$ адсорбционный слой частично локализован [6].

Большим значениям $\Delta\phi$ соответствует большие величины потенциала адсорбционного центра на поверхности адсорбента и, следовательно, большее значение параметра C . Поэтому большим значениям C соответствует сильно локализованная адсорбционная пленка, в то время как подвижная пленка соответствует малым величинам C . В первом, достаточно хорошем приближении можно положить, что высота потенциального барьера на поверхности адсорбента будет пропорциональна C и, следовательно, между величинами a_m и C должна наблюдаться обратная зависимость. На рисунке 1 представлена зависимость величины a_m от $\ln C$ для изотерм полислоистой адсорбции паров воды карбоксильным катионитом ВИОН КН-1 в различных ионных формах.

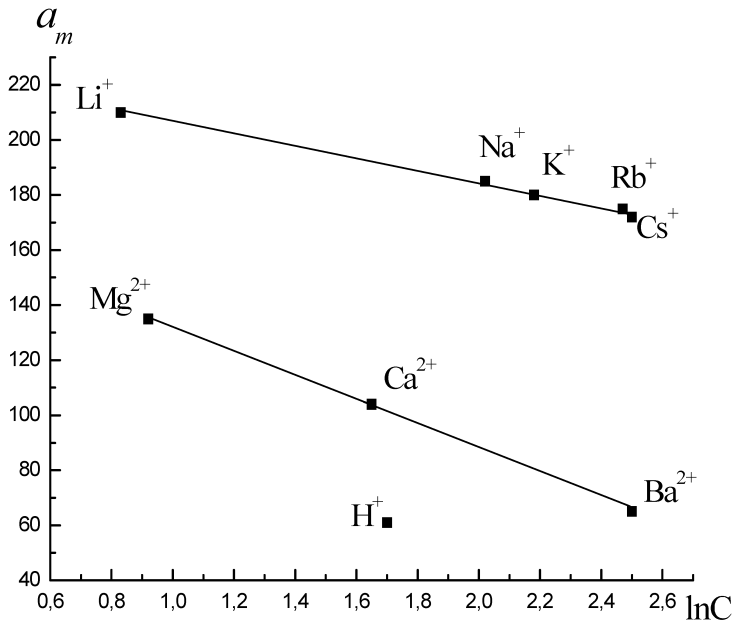


Рис. 1. Зависимость величины емкости монослоя a_m (мг/г) от $\ln C$ для изотерм адсорбции паров воды волокнистым карбоксильным катионитом ВИОН КН-1 в различных ионных формах при $T=298\text{K}$

Значения величин a_m и C рассчитаны графическим методом и приведены в работе [7]. Из рисунка видно, что между величинами a_m и $\ln C$ существует хорошая линейная корреляция. Так же четко прослеживается зависимость — уменьшение величины a_m с увеличением величины C . Достаточно хорошо видно, что все множество пар значений a_m и $\ln C$ выделилось в две прямые линии. Первая линия отвечает значениям емкости монослоя a_m и величинам константы равновесия C , полученных при анализе изотерм адсорбции паров воды катионитом в форме однозарядных катионов

щелочных металлов. Вторая линия отвечает значениям емкости монослоя a_m и величинам константы равновесия C , полученным при анализе изотерм адсорбции паров воды катионитом в форме двухзарядных катионов щелочноземельных металлов.

В качестве следующего примера установления соответствия между величинами a_m и C рассмотрен процесс адсорбции паров воды гранулированным сульфокатионитом КУ-2 в различных ионных формах. Изотермы полислойной адсорбции паров воды при $T=298\text{K}$ проанализированы в рамках уравнения БЭТ в работе [8]. Результаты приведены на рисунке 2.

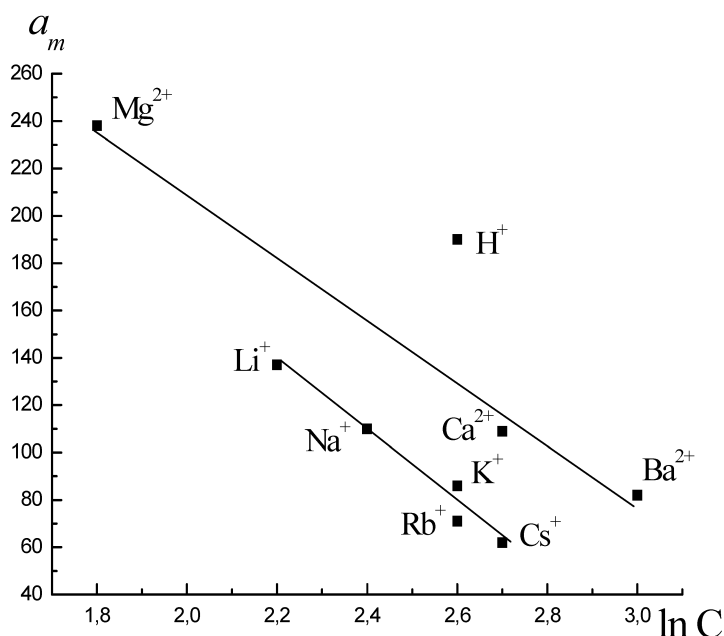


Рис. 2. Зависимость величины емкости монослоя a_m (мг/г) от $\ln C$ для изотерм адсорбции паров воды сульфокатионитом КУ-2 в различных ионных формах при $T=298\text{K}$

Приведенные на рисунке зависимости, носят аналогичный характер, при этом следует отметить, что для обеих систем изотермы адсорбции с ионом H^+ не подчиняется этой закономерности, что можно объяснить особенностями гидратации иона водорода [9, 10]. Рассмотрим теперь влияние на энергетическую константу C , свойств противоиона адсорбента. Так на рисунке 3 представлена зависимость величины $\ln C$ от ионного радиуса r для адсорбции паров воды катионитами КУ-2 и ВИОН КН-1.

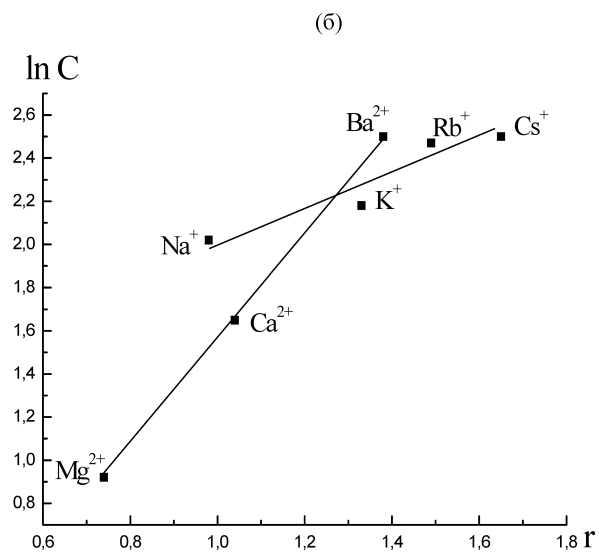
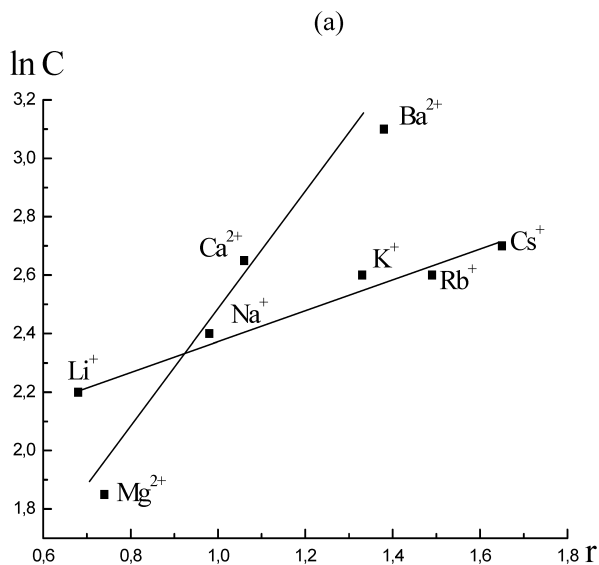


Рис. 3. Зависимость $\ln C$ от величины ионного радиуса r (Å) при адсорбции паров воды катионитами КУ-2(а) и ВИОН КН-1(б)

Из рисунка видно, что с увеличением радиуса иона увеличивается $\ln C$, что может быть объяснено увеличением энергии гидратации и усилением прочности водородной связи с уменьшением радиуса катиона согласно правилу Борна [7].

На рисунке можно также выделить корреляционные зависимости величины $\ln C$ от радиуса иона для различных групп элементов периодической системы. Так одной корреляционной зависимостью связаны щелочные элементы I группы периодической системы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Вторая корреляционная зависимость связывает щелочноземельные элементы второй группы периодической системы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Важным моментом при анализе полислоистой адсорбции является также установление взаимосвязи между величиной константы равновесия C и характеристиками, описывающими свойства заполненного полислоя. Свойства полислоя определяются в первую очередь числом слоев n , образующихся до точки полислоистой насыщенности.

Согласно теории в уравнении (1) величина n определяется как максимальное число слоев, характеризующих процесс полислоистой адсорбции. Следовательно, эта величина, как по физическому смыслу, так и по формализму вывода уравнения Пиккета — целое число. Однако, во всех практических расчетах, основанных на уравнении (1) эта величина получается дробным числом. Полученные при расчете по экспериментальной изотерме дробного значения величины n можно объяснить следующим образом. Если рассмотреть поверхность адсорбента, состоящую из отдельных участков, то в пренебрежении краевыми эффектами можно предположить, что адсорбция происходит на каждом участке независимо. Поэтому возникает ситуация, когда на участке с высокой энергией адсорбции пленка толщиной в n_1 слоев образуется при таком значении p/p_s , которому на участке с низкой энергией адсорбции соответствует образование пленки толщиной n_2 слоев, причем $n_2 < n_1$. Образование n -го слоя на i -том участке поверхности завершается полностью, если выполняется условие $RT \ln p/p_s > U_i(Z_n)$, где: $U_i(Z_n)$ — энергия возмущения i -ого участка поверхности на расстоянии Z_n от поверхности. Таким образом, можно полагать, что дробное значение величины n определяется как средневзвешенное значение величин n_i для каждого из участков. То есть в этом случае, дробное значение величины n является некоторым показателем энергетической неоднородности активных центров адсорбента (например, за счет конформационных напряжений цепей полимерной матрицы).

Из уравнения полислоистой адсорбции следует, что между числом полислоев n , величиной емкости монослоя a_m и константой адсорбционного равновесия C существует взаимно однозначное соответствие. На рисунке 4 представлена зависимость $a_m n = f(\ln C)$ для изотерм адсорбции паров воды карбоксильным катионитом ВИОН КН-1 (величины a_m , n и C взяты из [7,11,12]).

Из рисунка видно, что между величиной емкости полислоя $a_m n$ и $\ln C$ существует линейная корреляционная зависимость, аналогичная корреляционной зависимости, наблюдаемой между величиной емкости монослоя a_m и $\ln C$. На рисунке также четко выделяются корреляционные зависимости, характерные для первой и второй групп элементов. Аналогичная картина наблюдается в случае сульфокатионита КУ-2.

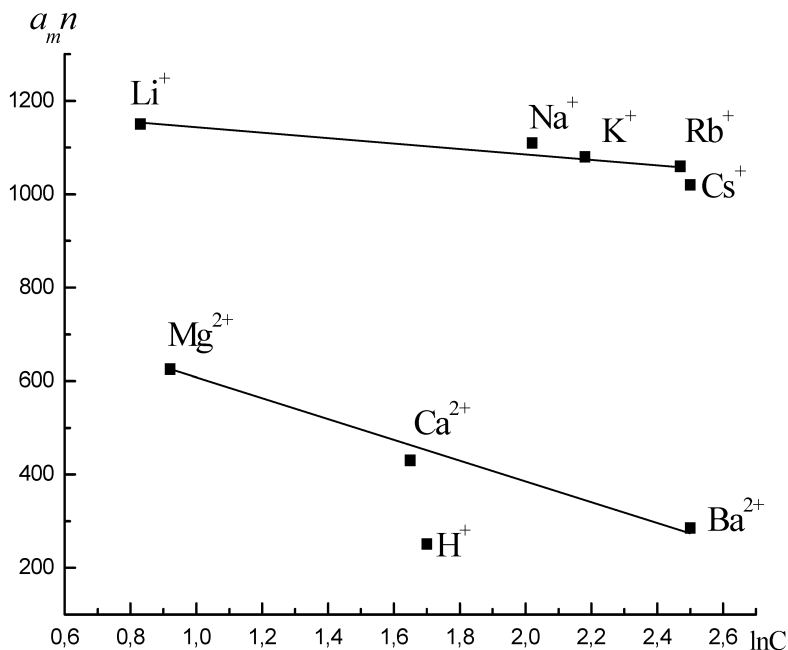


Рис. 4. Зависимость емкости полислоя насыщения $a_m n$ от $\ln C$ при адсорбции паров воды карбоксильным катионитом ВИОН КН-1 в различных ионных формах

Выводы

1. Увеличение радиуса противоиона щелочных и щелочноземельных металлов при адсорбции паров воды карбокси- и сульфокатионитами приводит к увеличению величины энергетической константы C , что связано с уменьшением энергии гидратации и, как следствие, к снижению емкости монослоя и соответственно полислоя.

2. Хорошее совпадение характера зависимостей при заполнении монослоя и полислоя у катионитов с различным химическим строением ионогенной группы дает основание говорить об определяющем влиянии на гидратацию адсорбционных центров, природы самого противоиона, хотя по существующим представлениям формирование монослоя происходит за счет гидратации анионной части сорбционного центра (сульфогруппа $-SO_3^-$ для КУ-2 и карбоксильная группа $-COO^-$ для ВИОН КН-1) и только при дальнейшем повышении равновесного давления паров воды происходит формирование последующих слоев с участием самих катионов.

Литература

1. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. — М.: Химия, 1987. — 312 с.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Л.: Химия, 1983. — 295 с.
3. Кац Б. М., Длубовский Р. М. Селективная сорбция паров воды из газовых смесей, содержащих H_2S , SO_2 , NO_2 , NO и CO , на сульфостирольном катионите КУ-23 в различных ионных формах // Ж. прикл. химии. 2007. — Т. 80, № 6. — С. 938–942.
4. Островский В. Е. Развитие методов описания изотерм в рамках основных постулатов теории Ленгмюра. // Усп. химии. — 1976. — Т. 45, № 5. — С. 849–876.
5. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. — М.: Мир, 1984. — 269 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. — М.: Мир, 1984. — 306 с.
7. Kats B. M., Kutarov V. V., Kutovaya L. M. Adsorption of water vapour by chemisorptive fibre with different counter-ions // Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 1999. — Vol. 157, № 1. — P. 95–99.
8. Коргинцев А. Н., Лукьянов А. В., Вулих А. И. Изотермы адсорбции воды смолой КУ-2 в различных ионных формах // Сб. Иониты и ионный обмен. — М.: Наука, 1967. — С. 34–38.
9. Кац Б. М., Лазарев М. Ю., Малиновский Е. К. Исследование набухания сульфокатионитов КУ-2 и КУ-23 при изменяющейся равновесной активности паров воды // Украинский химический журнал. — 1981. — Т. 46, № 12. — С. 1337–1339.
10. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. — Л.: Химия, 1980. — 152 с.
11. Кац Б. М., Кутаров В. В. Трехпараметрическое уравнение для описания сорбции паров воды хемосорбционными волокнами // Хим. волокна. — 1993. — № 5. — С. 28–29.
12. Кац Б. М., Кутлова Л. М., Кутаров В. В. Сорбция паров воды карбоксилсодержащим хемосорбционным волокном в различных ионных формах // Ж. прикл. химии. — 1991. — Т. 64, № 4. — С. 846–849.

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Науково-дослідний інститут фізики,
вул. Пастера, 27, Одеса, 65082, Україна

ДЕЯКІ АДСОРБЦІЙНІ АСПЕКТИ ГІДРАТАЦІЇ КАТІОНІТІВ

Резюме

Встановлені кореляційні залежності між визначальними параметрами адсорбційного рівняння полішарової адсорбції Піккета і гідратаційними властивостями карбоксид- та сульфокатионітів у формі іонів лужних і лужноземельних металів.

Ключові слова: ізотерма адсорбції, пари води, катионіт, константа рівноваги.

V. V. Kutarov, R. M. Dlubovski, V. N. Shevchenko

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Physical Research Institute,
27 Pastera St., Odessa 65082, Ukraine

SOME ADSORPTION ASPECTS OF CATIONITES GIDRATATION

Summary

Correlations dependences are set between the determining parameters the Pickett equation of multi-layer adsorption and hydration properties of carboxylic- and sulphurcationites in form ions of alkaline and alkaline-earth metals.

Key words: isotherm of adsorption, pair of water, cationite, constant of equilibrium.