

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики
Кафедра общей и неорганической химии

СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Решение задач

Методические указания для студентов всех форм обучения
по направлению подготовки
18.03.01 — Химическая технология

Составители:
А. Р. Иванов
О. В. Фёдорова

Санкт-Петербург
2026

Утверждено
на заседании кафедры ОиНХ
25.12.2025 г., протокол № 3

Рецензент А. Н. Евдокимов

Методические указания соответствуют программам и учебным планам дисциплины «Сорбционные технологии» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

В методических указаниях представлено решение практических задач, связанных с синтезом и подготовкой сорбентов к анализу, показано определение физико-химических характеристик и ряда параметров твердых веществ, отражающих свойства поверхности, с целью применения в конкретных условиях эксперимента в химической технологии.

Методические указания предназначены для бакалавров очной и заочной форм обучения.

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД
в качестве методических указаний.

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Техн. редактор Д. А. Романова

Темплан 2026 г., поз. 5022

Подписано к печати 23.03.26.	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.	Печ. л. 3,1.	Уч.-изд. л. 3,1.
Тираж 30 экз.	Изд. № 9.	Цена «С».
		Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И СОРБЕНТОВ.....	5
1.1. Специфика в решении задач химии твердых веществ	5
2. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА	11
2.1. Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов фотометрическим методом с применением индикаторов	12
2.2. Исходное сырье для получения сорбентов.....	15
2.3. Неорганические сорбенты	16
2.4. Основы современных методов синтеза силикагеля.....	17
2.4.1. Золь-гель метод.....	18
2.4.2. Метод молекулярного импринтинга	20
2.4.3. Мезопористые высокоупорядоченные силикагели	20
2.5. Органические сорбенты.....	21
3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ.....	25
3.1. Определение гранулометрического состава сорбентов.....	25
3.2. Определение насыпного веса сорбентов.....	26
3.3. Определение истинной плотности сорбента	26
3.4. Определение истинного объема навески сорбента.....	27
3.5. Определение набухаемости сорбентов.....	28
3.6. Определение влажности сорбентов	28
3.7. Определение механической прочности сорбента.....	28
3.8. Оценка химической стойкости и термической устойчивости сорбентов	29
3.9. Определение термической устойчивости сорбентов	31
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СОРБЕНТОВ.....	32
4.1. Определение статической обменной емкости сорбентов (органических ионитов).....	33
4.2. Определение скорости ионного обмена статическим методом.....	34
4.3. Определение обменной емкости сорбентов в динамических условиях	35
5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	37
5.1. Задачи для самоконтроля.....	40
5.2. Контрольные задачи.....	41
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	47

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технологии твердых веществ и сорбентов в различных химических отраслях занимают важное место, обеспечивая необходимый уровень автоматизации, качества продукции и эффективности процесса в целом.

В курсе «Сорбционные технологии» предусматривается исключительно интерактивная форма учебно-воспитательного процесса.

Тематика задач представлена тремя группами:

- синтез и модифицирование композиций с функцией сорбентов, наполнителей, пигментов, носителей с заданными свойствами;
- определение показателей качества твердых веществ с определенной функцией различного гексалогического назначения;
- лабораторное опробывание сорбционных технологий в технологических процессах (по направлениям и профилям).

Темы задач могут быть расширены и конкретизированы с учетом предпочтений студентов и выпускающей кафедры.

Интерактивная форма проведения занятий в лаборатории с профессиональной эксплуатацией существующего современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки формирует соответствующие компетенции (ПК-1, ПК-4, ПК-9, ПК-16) общепрофессионального, производственно-технологического и научно-исследовательского направлений деятельности при высоком общекультурном статусе (ОК-2).

1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И СОРБЕНТОВ

Реакционная способность твердых веществ, на поверхности которых наблюдаются адсорбционные эффекты, определяется ее физико-химическими свойствами. Различают два основных типа адсорбции – физическую и химическую. В курсе «Коллоидной химии» подробно изучают физическую сорбцию (капиллярную конденсацию), а также зависимость адсорбционных эффектов от температуры и давления.

В настоящих методических указаниях рассматривается адсорбция с точки зрения химии твердого тела, в основе которой лежат представления о том, что реальная поверхность твердого вещества химически неоднородна. Обрыв периодичности кристаллической решетки приводит к активации координационной сферы поверхностных атомов и регибридизации связей, к изменению эффективных зарядов, межатомных углов и расстояний, порядка расположения атомов на поверхности. Неоднородность поверхности определяет ее химические свойства, конкретизируя при этом спектр активных поверхностных центров, в качестве которых могут выступать как поверхностные атомы решетки с более или менее связанным электроном, так и поверхностные функциональные группы, образовавшиеся при взаимодействии с молекулами из окружающей среды. Состав и реакционная способность поверхности твердого вещества зависят от природы вещества, способа его получения, от содержания примесей, от условий хранения, степени гидратации и т. п.

1.1. Специфика в решении задач химии твердых веществ

Закон постоянства состава (Ж. Л. Пруст, 1799–1809 гг.) – любое определенное химически чистое соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов, причем отношения их масс постоянны, а относительные числа их атомов выражаются целыми числами. Это один из основных законов химии. Он справедлив только для веществ с молекулярным строением. Закон кратных отношений открыт в 1803 г. Дж. Дальтоном и истолкован им с позиций атомизма. **Закон кратных отношений** – один из стехиометрических законов химии: если два элемента образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как целые числа, обычно небольшие. Эти числа не зависят от способа получения данных конкретных соединений.

По вопросу о непостоянстве состава соединений и изменчивости сил химического сродства Клод Луи Бертолле вел длительную полемику с Ж. Л. Прустом. Эти взгляды он высказал в своем «Опыте химической статики» (1803), в котором утверждал, что элементы могут соединяться друг с другом в любых

пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ. В начале XIX в. эта дискуссия завершилась в пользу Пруста и закон постоянства состава получил признание большинства химиков. Однако в начале XX в. Н. С. Курнаков открыл существование предвиденных Бертолле химических индивидуальных веществ переменного состава и назвал их **бертоллидами**.

Бертоллиды – нестехиометрические соединения – соединения переменного состава, не подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений. Бертоллиды являются нестехиометрическими соединениями переменного состава, который зависит от способа получения.

Н. С. Курнаков доказал, что в некоторых двойных металлических сплавах образуются химически индивидуальные вещества переменного состава. Новейшие физические методы исследования позволили установить существование соединений, состав которых не подчиняется законам стехиометрии также среди твердых оксидов, сульфидов, карбидов, гидридов, нитридов и других соединений переходных металлов. В природе к числу бертоллидов относятся полевые шпаты, цеолиты, шпинели и др. Их обозначают тильдой перед стехиометрической формулой или чертой над формулой, например: $\sim \text{FeS}$ или $\overline{\text{FeS}}$.

Количественные границы состава нестехиометрических соединений указывает степень нестехиометричности x (например, $\alpha\text{-FeS}_x$, где $1,02 < x < 1,10$, и $\beta\text{-FeS}_x$, где $1,11 < x < 1,14$). Оксид ванадия(II), например, может иметь в зависимости от условий получения состав от $\text{V}_{0,9}$ до $\text{V}_{1,3}$, оксид марганца имеет переменный состав $\text{MnO}_{1,6}$.

Однако условно для простоты состав многих бертоллидов записывают как постоянный. Например, состав оксида железа(II) записывают в виде FeO (вместо более точной формулы Fe_{1-x}O).

Дальтони́ды – научный термин, которым обычно обозначают вещества постоянного качественного и количественного состава, который не зависит от способа получения.

Исторически понятие «дальтони́ды» связано с законом постоянства состава вещества. Постоянство состава естественно для молекулярных веществ, поскольку молекулы состоят из вполне конкретных атомов определенного вида и определенной массы. Для немолекулярных веществ, в частности, для кристаллов с дефектами, могут быть большие отклонения от идеального соотношения между числом атомов (стехиометрии). Поэтому в узком смысле (устаревшем) к дальтони́дам относят так называемые **стехиометрические соединения**, у которых вообще не наблюдается переменного состава (*области гомогенности*).

В широком смысле к дальтони́дам также относят соединения, у которых область гомогенности имеет ненулевую величину, но содержит также и стехиометрический состав. Состав дальтони́дов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например, MgO , HCl , их состав удовлетворяет законам постоянства состава и кратных отношений.

Дальтони́ды и бертолли́ды, термины, введенные Н. С. Курнаковым в 1912–1914 гг. Термин «дальтони́ды» предложен в память Дж. Дальтона, а термин «бертолли́ды» – в память К. Л. Бертолле. Это открытие разрешило противоречие между казавшимися несовместимыми взглядами Бертолле и Пруста на состав тел. Закон постоянства состава. Он не выполняется для бертоллидов (соединений переменного состава).

Современный взгляд на Закон постоянства состава включает также наличие полной информации о структуре.

Твердые тела отличаются постоянством формы и объема, но при этом делятся на кристаллические и аморфные. **Твердые аморфные тела** не имеют строгого порядка в расположении атомов и молекул (стекло, смола, янтарь, канифоль). В аморфных телах наблюдается изотропия – их физические свойства одинаковы по всем направлениям. При внешних воздействиях аморфные тела обнаруживают одновременно упругие свойства (при ударах раскалываются на куски как твердые тела) и текучесть (при длительном воздействии текут как жидкости). При низких температурах аморфные тела по своим свойствам напоминают твердые тела, а при высоких температурах – подобны очень вязким жидкостям. Аморфные тела не имеют определенной температуры плавления, а значит, и температуры кристаллизации. При нагревании они постепенно размягчаются. Аморфные тела занимают промежуточное положение между кристаллическими твердыми телами и жидкостями.

Кристаллические тела (кристаллы) – это твердые тела, атомы или молекулы которых занимают упорядоченные положения в пространстве. Частицы кристаллических тел образуют в пространстве правильную кристаллическую пространственную решетку. Каждому химическому веществу, находящемуся в кристаллическом состоянии, соответствует определенная кристаллическая решетка, которая задает физические свойства кристалла. В природе существуют:

а) монокристаллы – это одиночные однородные кристаллы, имеющие форму правильных многоугольников и обладающие непрерывной кристаллической решеткой;

б) поликристаллы – это кристаллические тела, сросшиеся из мелких, хаотически расположенных кристаллов. Любое кристаллическое вещество плавится и кристаллизуется при строго определенной температуре плавления.

По одному только составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтони́дов. Например, область гомогенности оксида титана включает стехиометрический состав (где соотношение компонентов точно 1:1). Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселенности позиций титана и кислорода. То есть данное соединение является бертолли́дом, немолекулярным веществом, нестехиометрическим (но с практически стехиометрическим составом 1:1). В современном смысле это соединения, область гомогенности которых вообще не включает стехиометрический состав.

Многие вещества могут находиться и в аморфном, и в кристаллическом состояниях.

Кварц SiO_2 – один из самых распространенных минералов в земной коре, породообразующий минерал большинства магматических и метаморфических пород. *Кристаллы кварца* – шестигранные псевдогексагональные призмы, с одного конца (реже с обоих) увенчанные шести- или трехгранной пирамидальной головкой, сочетающей грани двух ромбоэдров. Часто по направлению к головке кристалл постепенно сужается. На гранях призмы характерна поперечная штриховка. Монокристаллы кварца могут иметь правую и левую хиральные формы. В то же время кварц относится к группе стеклообразующих оксидов, то есть может быть главной составляющей стекла. Однокомпонентное *кварцевое стекло* из чистого оксида кремния получают плавлением горного хрусталя, жильного кварца и кварцевого песка. Диоксид кремния обладает полиморфизмом. Стабильна при нормальных условиях полиморфная модификация – α -кварц (низкотемпературный). Соответственно β -кварцем называют высокотемпературную модификацию. Переход α -кварца в β -кварц происходит при температуре 573 °С.

Целлюлоза $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – широко распространенный материал биологического происхождения, составляющий основу бумаги, древесины и большинства используемых текстильных волокон. Следует отметить, что целлюлоза является гомохиральным полимером, то есть обладает структурными свойствами присущими биосфере (живому веществу) в целом. Детальное кристаллографическое исследование целлюлозы проводилось еще до того, как была окончательно установлена ее химическая структура. Целлюлоза обладает сложным мицеллярным строением. Наиболее распространенным из современных взглядов на мицеллярную структуру целлюлозы является представление о мицеллах ее, как об участках, сближенных весьма длинных нитевидных молекул целлюлозы. Такие участки, благодаря ориентации, обладают правильной кристаллографической решеткой и поэтому рассматриваются как области *кристаллической целлюлозы*. Те же участки структуры, где молекулы расположены не упорядоченно, принимаются как области *аморфной целлюлозы*. Аморфная целлюлоза – подходящий стандартный материал для структурных исследований, так же как целлюлоза после кислотного гидролиза – стандартный материал, обладающий максимальной степенью кристалличности. Аморфная целлюлоза имеет низкую степень полимеризации, обусловленную ее измельчением в сухом состоянии, и легко рекристаллизуется снова в кристаллический материал.

Аллотропия в твердых телах. Могут существовать разные кристаллические формы одного и того же вещества. Например, **углерод**. *Графит* – это кристаллический углерод, находящийся в sp^2 -гибридизации. Он непрозрачен, имеет черный цвет и обладает высокой электропроводностью. Из графита сделаны электроды, стержни карандашей, которые оставляют след на бумаге при легком надавливании. Структура графита слоиста. Слои графита легко сдвигаются, поэтому чешуйки графита пристают к бумаге при письме. Но существует и другая форма кристаллического углерода в гибридации sp^3 –

алмаз. Это – самый твердый на земле минерал. Он прозрачен для видимого излучения, обладает низкой электропроводностью. Алмазом режут стекло и распиливают камни, применяют для бурения глубинных скважин, полируют сверхтвердые сплавы.

Типы кристаллических решеток. Если соединить частицы условными линиями, то получится пространственный каркас, называемый кристаллической решеткой. Точки, в которых размещены частицы кристалла, называют узлами решетки. В зависимости от природы частиц, расположенных в узлах, и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решеток: **ионную, металлическую, атомную и молекулярную.**

Ионные кристаллические решетки имеют соли, щелочи, оксиды активных металлов. Ионы могут быть простые или сложные. Например, в узлах кристаллической решетки хлорида натрия находятся простые ионы натрия Na^+ и хлора Cl^- , а в узлах решетки сульфата калия чередуются простые ионы калия K^+ и сложные сульфат-ионы SO_4^{2-} . Связи между ионами в таких кристаллах прочные. Поэтому ионные вещества твердые, тугоплавкие, нелетучие. Такие вещества часто хорошо растворяются в воде.

Металлическими называют решетки, которые состоят из положительных ионов и атомов металла и свободных электронов. Их образуют вещества с металлической связью. В узлах металлической решетки находятся атомы и ионы (то атомы, то ионы, в которые легко превращаются атомы, отдавая свои внешние электроны в общее пользование). Такие кристаллические решетки характерны для простых веществ металлов и сплавов. Температуры плавления металлов могут быть разными (от -37°C у ртути до двух-трех тысяч градусов). Но все металлы имеют характерный металлический блеск, ковкость, пластичность, хорошо проводят электрический ток и тепло.

Атомными называют кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, соединенные ковалентными связями. Такой тип решетки имеет алмаз – одно из аллотропных видоизменений углерода. К веществам с атомной кристаллической решеткой относятся графит, кремний, бор и германий, а также сложные вещества, например, карборунд SiC и кремнезем, кварц, горный хрусталь, песок, в состав которых входит оксид кремния (IV) SiO_2 . Таким веществам характерны высокая прочность и твердость. Так, алмаз является самым твердым природным веществом. У веществ с атомной кристаллической решеткой очень высокие температуры плавления и кипения. Например, температура плавления кремнезема 1728°C , а у графита она выше 4000°C . Атомные кристаллы практически нерастворимы.

Молекулярными называют решетки, в узлах которых находятся молекулы, связанные слабым межмолекулярным взаимодействием. Несмотря на то, что внутри молекул атомы соединены очень прочными ковалентными связями, между самими молекулами действуют слабые силы межмолекулярного притяжения. Поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую прочность и твердость, низкие температуры плавления и кипения. Многие молекулярные вещества при комнатной температуре представляют собой жидкости и газы.

Такие вещества летучи. Например, кристаллические иод и твердый оксид углерода(IV) («сухой лёд») испаряются, не переходя в жидкое состояние. Некоторые молекулярные вещества имеют запах. Такой тип решетки имеют простые вещества в твердом агрегатном состоянии: благородные газы с одноатомными молекулами (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), а также неметаллы с двух- и многоатомными молекулами (H₂, O₂, N₂, Cl₂, I₂, O₃, P₄, S₈). Молекулярную кристаллическую решетку имеют также вещества с ковалентными полярными связями: вода – лед, твердый аммиак, кислоты, оксиды большинства неметаллов. Большинство органических соединений тоже представляют собой молекулярные кристаллы (нафталин, сахар, глюкоза).

2. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Поверхность твердых веществ представляет собой обрыв кристаллической решетки, нарушение целостности структуры твердого тела, т. е. его дефект. Она представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как основного, так и кислотного типов. Принадлежность центров к льюисовскому (апротонному) типу определяется наличием акцепторного, или донорного, поверхностного состояния, локализованного на не полностью координированных атомах вещества на его поверхности. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. В случае акцепторного состояния Э^+ образуется кислота, а в случае донорного состояния ЭО^- – основание. Сила кислотных центров поверхности твердого тела определяется способностью поверхностных групп переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. При протекании реакции с переносом протона от поверхности к адсорбату кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета H_0 .

$$H_0 = pK_a + \lg([B]/[BH^+]),$$

где pK_a характеризует активность протона; $[B]$ и $[BH^+]$ – соответственно, концентрации нейтрального основания и сопряженной кислоты.

Перенос электронной пары от адсорбата к поверхности H_0 определяется уравнением

$$H_0 = -\lg \alpha_A \text{ и } H_0 = pK_a + \lg([B]/[BH^+]),$$

где α_A – активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

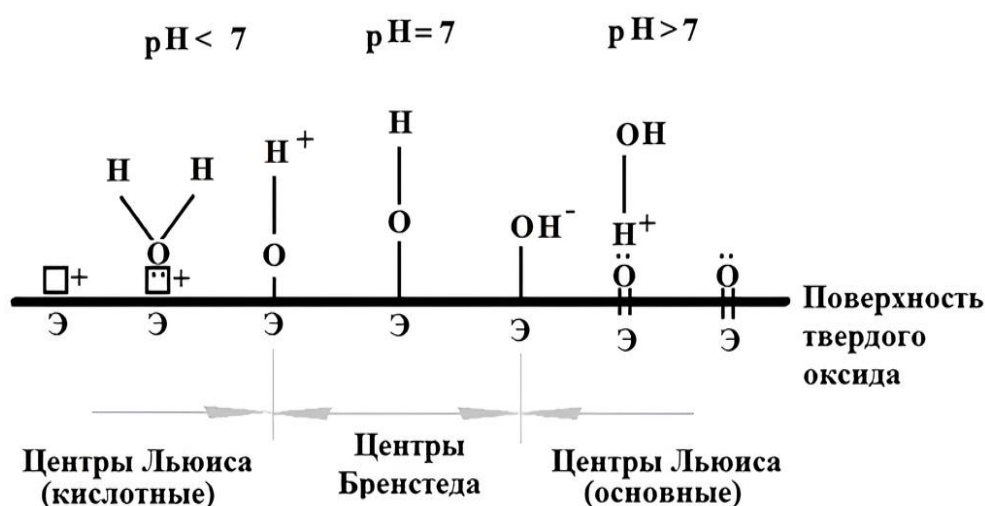


Рисунок 1. Распределение активных центров на поверхности твердого оксида по силе ионизации и кислотно-основным свойствам

Силу кислотных центров поверхности твердых веществ оценивают визуально по изменению окраски адсорбированного индикатора, и в случае идентичности окраски кислотной формы индикатора с адсорбированной формой

функции H_0 равна или ниже значений pK_a данного индикатора. Меньшие значения соответствуют большей кислотности твердого вещества. Аналогично при адсорбции на твердом основании кислотной формы индикатора появляется окраска, характерная для его сопряженной основной формы. Это указывает на то, что на поверхности имеются центры основной силы. Изменением цвета индикаторов на поверхности твердого тела в определенном интервале значений pK_a оценивается сила кислотности вещества. Промежуточная окраска адсорбированного индикатора на твердой поверхности вещества соответствует равному содержанию его кислотной и основной форм, что указывает на присутствие на поверхности кислотных и основных центров данной силы $H_0 = pK_a$.

Константа диссоциации индикатора pK_a является мерой энергии химической связи между реагирующими компонентами, в качестве которых выступают центр адсорбции и молекула индикатора. Таким образом, подбирая и применяя большое количество индикаторов с различными значениями pK_a , можно визуально оценить силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности.

Существует ряд других способов оценки кислотно-основных характеристик центров твердых веществ с применением инструментальных методов анализа.

Концентрацию кислотных центров, например, ммоль/г или ммоль/м², измеряют после определения их силы методом аминного титрования в органических растворителях, а также фотометрическим и потенциометрическим методами в водных растворах.

2.1. Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов фотометрическим методом с применением индикаторов

Для исследования поверхности сорбентов с целью определения количества функциональных групп и их идентификации используется индикаторный метод, который основан на том, что индикатор, адсорбируясь на поверхности, меняет свою окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности, содержащей активные центры Льюиса и Бренстеда. Распределение активных центров на поверхности твердого вещества по кислотной силе является одним из основных параметров, по которому можно контролировать поверхность и изменения ее в различных процессах. Для этой цели используют набор индикаторов Гаммета с изменяющимися значениями pK_a .

Выполнение анализа по данной методике состоит в следующем. В мерных колбах вместительностью 100 см³ готовят стандартные водные растворы красителей концентрации $C_{ind} \approx 10^{-4}$ моль/л. В первую серию калиброванных пробирок емкостью 5 см³ из мерных колб вносят определенные объемы растворов красителей V_K , разбавляют до 5 см³ дистиллированной водой, перемешивают и через 10 мин фотометрируют на фотоколориметре или на спектрофотометре в кюветах с длиной оптического пути 10 мм относительно растворителя –

дистиллированной воды при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого красителя в пределах абсорбционности (A) 0,12-1,4. Измеряют значения абсорбционности A_0 растворов красителей до сорбции на образце. После фотометрирования содержимое кювет переливают обратно в пробирку и добавляют навески образца $m_1 \cong 0,010$ г. После установления адсорбционного равновесия в течение 2 ч измеряют значения величины абсорбционности A_1 . Параллельно проводится холостой опыт, для чего во вторую серию калиброванных пробирок емкостью 5 см³ помещают навески образца $m_2 \cong m_1$, добавляют объем дистиллированной воды $V_{H_2O} = 5 \text{ см}^3 - V_K$ и выдерживают в течение 2 ч. Затем раствор декантируют в другую пробирку, добавляют определенный объем красителя V_K , доводят до 5 см³ дистиллированной водой, выдерживают в течение 30 мин и измеряют значение абсорбционности A_2 .

При измерениях возможны следующие случаи:

1) если при сорбции индикатора на образце значение рН раствора не изменяется, тогда абсорбционность раствора индикатора до сорбции должна быть больше, чем после сорбции, т. е. $A_0 > A_1$;

2) если взаимодействие индикатора с поверхностью образца не происходит вообще, то все три значения абсорбционности равны между собой: $A_0 \equiv A_1 \equiv A_2$;

3) если взаимодействие индикатора с поверхностью образца приводит к изменению значений рН среды, но сорбции не происходит, то абсорбционность раствора в «холостом» опыте равна абсорбционности раствора индикатора A_1 $A_2 \equiv A_1$;

4) в случае адсорбции индикатора на поверхности образца с изменением значения рН среды величина абсорбционности A_2 может быть как больше, так и меньше A_0 . Абсорбционность раствора индикатора после сорбции A_1 может быть больше абсорбционности раствора до сорбции A_0 в случае, если величина A_2 больше A_0 .

Изменение абсорбционности в результате адсорбции на поверхности образца ΔA находят по разности A_1 и A_2 :

$$\Delta A = |A_0 - A_1| \pm |A_0 - A_2|.$$

Количество индикатора с соответствующей K_g , адсорбированного на поверхности, эквивалентное количеству адсорбционных центров, кислотно-основные свойства которых не ниже этих свойств индикатора, рассчитывают по формуле:

$$g_{ind} = \frac{C_{ind} \times V_{ind}}{A_0} \times \left(\left| \frac{A_0 - A_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{A_0 - A_2}{m_2} \right| \right),$$

где g_{ind} – количество индикатора, адсорбированного на поверхности образца, моль/г;

C_{ind} – концентрация раствора индикатора, моль/мл;

V_{ind} – объем стандартного раствора индикатора, см³;

A_0, A_1, A_2 – абсорбционности растворов соответственно окислению;
 m_1, m_2 – навески образца, г.

Знак «-» соответствует однонаправленному изменению A_1 и A_2 относительно A_0 , т. е. A_1 и A_2 меньше A_0 или A_1 и A_2 больше A_0 .

Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению A_1 и A_2 относительно A_0 .

Кривые распределения центров адсорбции строят в координатах

$$g_{ind} = f(pK_a).$$

Поверхность объекта исследований анализируют по порядку распределения кислотно-основных центров с использованием набора индикаторов с $pK_a = -4,4 \div +17,12$ (табл. 1).

Если известны параметры посадочной площадки красителя при адсорбции на сорбенте, рассчитывается удельная поверхность образца:

$$S = \omega \times N \times E, \text{ м}^2/\text{г},$$

где ω – посадочная площадка красителя, м^2 ;

N – число Авогадро;

E – сорбционная емкость, моль/г.

Таблица 1. Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pK_a	Индикатор	pK_a
2,4-Динитроанилин	-4,4	2,4,6-Трихлорфенол	+6,0
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,22	Бромкрезоловый пурпурный	+6,4
2-Нитродифениламин	-2,1	о-Нитрофенол	+6,9
4-Хлор-2-нитроанилин	-0,91	п-Нитрофенол	+7,1
о-Нитроанилин	-0,29	Бромтимоловый синий	+7,3
Пикриновая кислота	+0,71	Феноловый красный	+8,0
Кристаллический фиолетовый	+0,8	м-Нитрофенол	+8,4
м-Нитроанилин	+1,1	м-Хлорфенол	+9,02
Бриллиантовый зелёный	+1,3	п-Хлорфенол	+9,38
Фуксин(основание)	+2,1	Пирокатехин	+9,45
п-Нитроанилин	+2,5	Фенол	+10,0
о-Хлорнитроанилин	+2,64	Нильский голубой А	+10,5
м-Хлорнитроанилин	+3,34	Тропеолин О	+11,8
Метиловый оранжевый	+3,46	Индигокармин	+12,9
п-Хлорнитроанилин	+3,98	Гликоль	+14,18
Бромфеноловый синий	+4,1	2,4,6-Тринитро-м-ксилол	+16,50
Метиловый красный	+5,0	м-Динитробензол	+16,8
Хризоидин	+5,5	2,4-Динитротолуол	+17,12

2.2. Исходное сырье для получения сорбентов

Создание широкого ассортимента сорбентов существенно облегчается разнообразием исходных материалов и методов переработки, позволяющих трансформировать их в пористые углеродные материалы, материалы на основе оксидов металлов и силикагели. В настоящее время основным сырьем для промышленных методов получения пористых углеродных материалов являются: древесина и ее отходы (кора, лигнин), тощие некоксуемые каменные угли, бурые угли, торф, некоторые полимерные материалы, скорлупа орехов (кокоса и т. д.), фруктовые косточки (маслины, персик), технический углерод, пеки, коксы (продукты нефте- и коксохимии) и т. д. Около 36 % пористых углеродных материалов производится из древесины, 28 % – из каменных и 14 % – из бурых углей, по 10 % – из торфа и скорлупы кокосовых орехов. Пористый углеродный материал может быть получен из твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих веществ. Одним из основных видов сырья для получения углеродных материалов являются продукты пиролиза углеводородного сырья нефтяного, каменноугольного происхождения и природного газа. Наибольший интерес представляет нефтяное и коксохимическое сырье, полученное в процессе каталитического крекинга, пиролизом бензиновых и газойлевых фракций, процессом дистилляции и переработки каменноугольной смолы. Кроме того, ценным углеродсодержащим сырьем являются синтетические материалы (пористый стирол-дивинилбензольный сополимер, фурфурол и др.). Получение сферических гранул углеродного сорбента осуществляют путем жидкостного формирования гранул фурфурола и их карбонизации и парогазовой активации с последующей отмывкой материала дистиллированной водой.

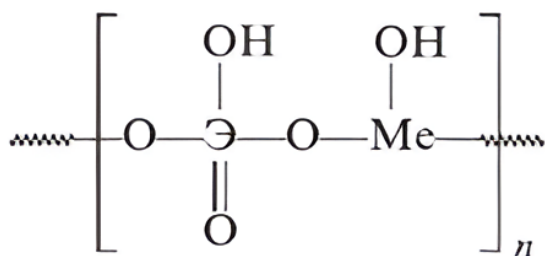
Среди металлоксидных сорбентов широко распространен оксид алюминия, применяемый в качестве сорбента как в газовой, так и в жидкостной хроматографии, получают путем дегидратации при высушивании гидроксида алюминия (III). В зависимости от условий дегидратации получают ряд форм – модификаций кристаллической формы. Силикагель получают разными способами, позволяющими варьировать его чистоту и другие свойства. Наиболее общим является метод получения силикагеля из так называемого жидкого стекла, представляющего собой натриевую соль поликремневой кислоты, путем его обработки кислотами с последующим высушиванием образующейся поликремневой кислоты, размолом получающегося кускового силикагеля и выделением нужной фракции рассеиванием. Такой метод был исторически первым, использовавшимся для получения силикагеля, применяемого в колоночной (классической) и тонкослойной хроматографии. На базе такого же силикагеля были получены первые сорбенты специально для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) типа партисил (фирма «Ватман») и лихросорб (фирма «Мерк»). Получали их путем сепарирования на специально разработанных воздушных сепараторах силикагеля для тонкослойной хроматографии (ТСХ).

2.3. Неорганические сорбенты

Возможности подбора и синтеза неорганических сорбентов с заданными свойствами практически неисчерпаемы. Это обусловлено тем, что в качестве сорбентов можно использовать неорганические соединения многих классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерополикислоты и их соли, ферроцианиды и др.). При этом соединения могут быть индивидуальными, т. е. включать атомы одного вида [Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Si(IV)] или смешанными, содержащими два и более разных по природе атома. Неорганические сорбенты могут быть аморфными, кристаллическими, стеклообразными. Практическое использование этих сорбентов обусловлено, прежде всего, их высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной устойчивостью.

Сорбция на этих сорбентах определяется как дисперсионными, так и электростатическими силами, а также сопровождается протеканием ионообменных реакций, образованием химических соединений с ионами матрицы и фазовыми превращениями (перестройка структуры, появление новых фаз). Для неорганических сорбентов характерен ситовый эффект (молекулярно-ситовый эффект – эффект, состоящий в различной доступности внутреннего пространства пористых материалов для молекул, отличающихся по размерам). Поэтому становятся существенными такие факторы, как поляризующая способность, размер, заряд и конфигурация сорбируемых ионов, соответствие между зарядом противоположных и суммарным зарядом, приходящимся на полости и каналы, где располагаются подвижные противоположные ионы.

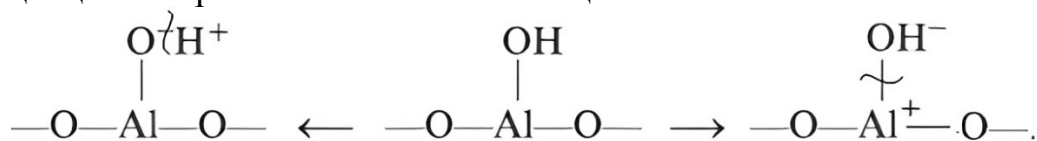
Основная (несущая) цепь неорганических сорбентов образуется за счет кислородных связей поливалентных металлов и анионов (силикатов, фосфатов, арсенатов, антимонатов, карбонатов и т. п.). Чаще всего неорганическая полимерная цепь матрицы сорбента возникает за счет кислородных связей элемент–кислород–металл. Большей частью матрица подобных сорбентов представляет собой смешанные оксиды металлов и неметаллов олигомерной и полимерной природы, содержащие на поверхности OH-группы.



В основную цепь могут входить различные элементы (Э):

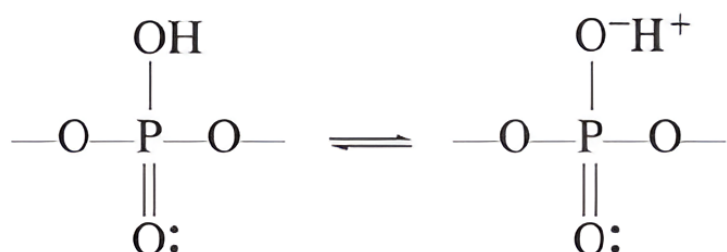
- двухвалентные (Zn, Be, Mg);
- трехвалентные (Al, Fe, Cr);
- четырехвалентные (Si, Ti, Sn, Th, Zr, Mn);
- пятивалентные (P, Sb, Nb, Ta);
- шестивалентные (Mo, W, U).

В зависимости от типа и амфотерности элемента неорганические сорбенты при различных величинах pH исходного раствора могут проявлять катионо- и анионообменные свойства. Примером подобной амфотерности может служить алюминий, гидроксидная форма которого обеспечивает два возможных пути диссоциации с образованием в основной цепи аниона или катиона.



В общем случае образование в полимерной цепи основного центра поликатиона не типично для неорганических сорбентов из-за нестойкости основной металлооксидной цепи сорбента в кислотных средах.

Оксиды металлоидов обеспечивают диссоциацию в основном по кислотным группам, давая емкость по катионам. Примером могут служить фрагменты двузамещенного фосфата со структурой, типичной для пентавалентных элементов.



Ценным свойством некоторых неорганических сорбентов является их высокая селективность. Значительное число неорганических сорбентов предназначено для избирательного извлечения ионов переходных металлов из сложных по составу производственных растворов (растворов серебра, золота, рутения, осмия, урана, молибдена, вольфрама), морской воды. Химическая, термическая и радиационная устойчивость неорганических сорбентов позволяет использовать их для удаления токсичных элементов из сточных вод, разделения и концентрирования высокорadioактивных веществ, для выделения радиоактивных и токсичных веществ из пищевых продуктов, крови и других биологических жидкостей. С использованием этих сорбентов можно осуществлять сорбцию в среде расплавленных солей, в гидротермальных условиях.

2.4. Основы современных методов синтеза силикагеля

Силикагели – адсорбенты, обладающие развитой пористой структурой, широко применяются в промышленности и вызывают большой интерес у исследователей в связи с возможностью контролировать структуру во время синтеза в зависимости от условий его проведения. Силикагели обладают высокой адсорбционной способностью, избирательностью адсорбционного действия, способностью подвергаться многократной регенерации без потери адсорбционной активности.

Технология получения силикагеля – это золь-гель процесс, включающий следующие стадии: получение золя кремниевой кислоты, гелеобразование и сушку. Причем условия проведения каждой из стадий процесса оказывают влияние на пористую структуру конечного продукта.

Промышленное производство силикагеля основано на осаждении аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами (H₂SO₄, HCl). Силикагели также выделяют из концентрированных золь коллоидного кремнезема взаимодействием щелочного силиката с солью аммония. Наиболее чистый силикагель может быть получен гидролизом соединений кремния (SiCl₄, алкоксидов кремния).

2.4.1. Золь-гель метод

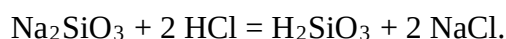
Золь-гель метод (гидролитическая поликонденсация) – это метод получения материалов, в том числе и наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, что достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в исходном растворе.

Сущность метода заключается в следующем. Гидрогель, отмытый от солей дистиллированной или подкисленной водой, сушат определенное время при комнатной температуре или при 100 °С. По мере испарения воды происходит частичное формирование пористой структуры.

При этом полагают, что на первой стадии происходит поликонденсация первичных, относительно мелких частиц и увеличение их размеров; на второй стадии – дальнейший рост частиц происходит уже в основном за счет конденсации поликремневых кислот из золя-питателя на образовавшихся в первой стадии ядрах конденсации. Студни, приготовленные выпариванием водных золь, сушат при температуре 80–100 °С и затем 180–200 °С. На рисунке 2 представлена основа золь-гель метода – схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель.

Стадии синтеза силикагеля.

На первой стадии получается золь из раствора силиката натрия под действием сильной, например, соляной кислоты, осаждается гидроксид кремния и образуется золь кремниевой кислоты:



Вторая стадия – это превращение золя H₂SiO₃ в гель в результате формирования пространственной сетки.

При взаимодействии растворов силиката натрия и легко гидролизующихся солей происходит мгновенное выпадение хлопьевидного осадка – коагеля кремниевой кислоты и нерастворимого гидрата окиси металла.



Схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель

Рисунок 2. Основа золь-гель метода – схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель

Осадок отфильтровывают, подсушивают до определенного содержания влаги, удаляют из него гидрат окиси металла кипячением в кислоте, отмывают от солей и сушат. Полученные таким путем ксерогели кремниевой кислоты непрозрачны. Их принято называть меловидными. В процессе осаждения меловидного силикагеля, в связи с непрерывным изменением pH смеси, образующийся гель неоднороден как по составу, так и по дисперсности, что, несомненно, должно отразиться на конечной пористой структуре ксерогеля.

Наряду с тонкими порами эти сорбенты содержат переходные и макропоры самых различных размеров. Способ получения меловидных силикагелей создает условия для образования агрегатов самых различных размеров, что обуславливает формирование в них пор различной величины, от весьма тонких до макропор.

Данный метод позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты материалов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на ее достижение. Становится возможным получение материалов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз.

Дополнительные возможности этого метода заключаются в его изменении – замещении воды органической жидкостью с учетом pH гидрогеля и его возраста. Указанный метод дает возможность получать адсорбенты, обладающие, наряду с большой адсорбционной емкостью, высокоразвитой удельной поверхностью.

2.4.2. Метод молекулярного импринтинга

Молекулярный импринтинг (англ. molecular imprinting) – это метод получения «молекулярных отпечатков», основанный на полимеризации функциональных мономеров в присутствии специально введенных целевых молекул-шаблонов (темплатов). Он используется для получения высокоселективных сорбентов и катализаторов, структурно настраиваемых на целевой сорбат или реагент на наноуровне. При этом распознавание становится возможным благодаря присутствию в таких материалах участков, способных к специфическому (комплементарному) взаимодействию с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В понятие комплементарности входит соответствие участка молекуле-шаблону как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы-шаблона. Метод получения катализаторов с молекулярными отпечатками включает три этапа. На первом этапе смесь функциональных мономеров и молекулярный шаблон смешивают в подходящем растворителе до начала реакции. При этом происходит так называемая предорганизация – образование устойчивого «предполимеризационного» комплекса молекул мономеров и вещества-шаблона, благодаря которому молекулы мономеров определенным образом располагаются и фиксируются вокруг молекулы шаблона. На втором этапе происходит реакция, и в результате полимеризации или поликонденсации предполимеризационных комплексов образуется сильно сшитый полимер с жесткой структурой, содержащий молекулу-шаблон. На третьем этапе удаляют молекулярный шаблон из полимерной сетки. Для этого полученный полимер обрабатывают растворителем, сушат, измельчают, просеивают до нужного размера частиц, и в результате в материале образуются полости (поры) – трехмерные (объемные) отпечатки, которые в идеале способны к специфическим взаимодействиям с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В зависимости от типа связи (ковалентная или нековалентная) между молекулами исходного реагента и шаблона различают ковалентный и нековалентный импринтинг.

Границы изменения пористости в этом случае зависят от природы промывочного органического растворителя, предыстории гидрогеля (рН среды осаждения и промывной жидкости) и его возраста. Чем старше гидрогель, тем больший размер частиц фиксирует органический растворитель, тем большим объемом и радиусом пор обладает гель.

2.4.3. Мезопористые высокоупорядоченные силикагели

В соответствии с классификацией IUPAC мезопористыми называют материалы с диаметром пор от 2,0 до 50,0 нм. В 1990 г. впервые представлен способ получения мезопористых силикатов с упорядоченным распределением пор по размеру методом темплатного синтеза с использованием поверхностно-

активного вещества (ПАВ). Это – галогенид гексадецилтриметиламмония, образующий при достаточно высоких концентрациях в водных растворах трубчатые поры (Карпов и др. [7]).

Полимеризация полисиликатов на поверхности мицелл приводит к формированию жесткой силикатной структуры. Удаление органических темплатов (мицелл ПАВ) достигается предварительной экстракцией ПАВ этанолом с последующим кальцинированием при температурах 540–550 °С. После прокаливания полученного композита и удаления органической составляющей получается неорганическая структура, характеризующаяся наличием упорядоченных цилиндрических пор. Именно это объясняет высокие удельные поверхности мезопористых силикатов. Такие материалы были названы FSM-16 (Folded Sheet Materials). В ряде случаев меняют состав реакционной смеси, количество растворителя, природу и количество темплата, источник силиката:

- 1) силикат натрия;
- 2) органосилоксан (тетраэтоксисилан – ТЭОС, тетраметоксисилан – ТМОС);
- 3) растворы с определенным процентным содержанием силиката и др.

Мезопористые кремнеземы с более совершенной пространственной структурой ($S_{уд} = 1170 \div 1200 \text{ м}^2 / \text{г}$, $V_{пор} = 0,80 \div 1,10 \text{ см}^3 / \text{г}$, $d_{пор} = 3,5 \div 4,1 \text{ нм}$) образуются в условиях влияния одновалентного электролита и композиции синтеза при использовании галогенидов алкилпиридиния с длиной углеводородного радикала, равной 10, 12 или 14. Хорошо известно, что определенные энантиомеры – хиральные молекулы аминокислот, сахаров, а также терпенов, антибиотиков, алкалоидов и т. д. обладают строгой избирательностью в действии на живую клетку. Цель многих исследований заключается в экспериментальной проверке возможности синтеза и применения силикатных хирально-селективных сорбентов. Адсорбционная активность хирально подготовленной силикатной матрицы возрастает более чем на порядок за счет ориентирующего действия магнитного поля на коллоидные частицы маточного раствора. Данное явление описано в литературе для хиральных и оптически неактивных молекул как эффект Фарадея.

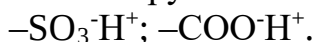
2.5. Органические сорбенты

Ионообменные сорбенты. Ионообменные сорбенты органического происхождения представляют собой либо продукты химической переработки угля, лигнина или целлюлозы, либо синтетическим путем полученные высокомолекулярные органические соединения, содержащие ионообменные группы. Ионообменными свойствами обладают многие соединения самой различной природы. В качестве сорбентов с ионообменными свойствами чаще всего используются синтетические ионообменные смолы, искусственно получаемые из органических мономеров реакциями полимеризации или поликонденсации. Ионообменные смолы (иониты) – это нерастворимые высокомолекулярные органические вещества, способные к реакциям ионного обмена благодаря наличию в них функциональных групп. Синтетические иониты

состоят из пространственно сшитых углеводородных цепей (матрицы) с жестко закрепленными на них активными функциональными группами. Для многих ионообменных смол матрицей является полимер стирола с дивинилбензолом.

В зависимости от типа обменной группы синтетические ионообменные смолы следует подразделять на четыре основных класса.

1. Катионообменные смолы (катиониты), содержащие катионообменивающие функциональные группы:



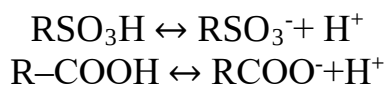
2. Анионообменные смолы (аниониты), содержащие анионогенные группы, способные к обмену анионами:



3. Полиамфолиты, содержащие одновременно катионо- и анионогенные группы в разных соотношениях и в определенных условиях выступающие либо как катиониты, либо как аниониты.

4. Комплексообразующие ионообменные смолы, способные к образованию донорно-акцепторных связей с молекулами поглощаемых веществ.

Катиониты. Катионит является смолой, способной к обмену катионами. Если высокомолекулярную часть каркаса смолы обозначить буквой R, то катионообменная смола может быть выражена как $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, $\text{R}-\text{COOH}$, $\text{R}-\text{OH}$ и т. д. В воде эти смолы набухают, а функциональные группы диссоциируют следующим образом:



Катиониты диссоциируют подобно кислотам и обладают свойствами кислот. По силе кислотности катиониты делятся на сильнокислотные и слабокислотные. В форме RSO_3H смола имеет свойство сильной кислоты и называется сильнокислотным катионитом или сильнокислотным катионным обменником. Наиболее часто используется стирольный тип этого вида катионита. Дивинилбензол играет связующую роль в сетчатой структуре катионита.

Фенольный тип сильнокислотной катионообменной смолы производится путем конденсации 2-гидрокси-4-сульфобензойной кислоты и формалина. Обменные группы этой смолы имеют, помимо сильнокислотных, слабокислотные радикалы $-\text{OH}$. Основными обменными радикалами являются $-\text{SO}_3\text{H}$, но в случае щелочного раствора радикалы $-\text{OH}$ могут участвовать в обмене и значительно увеличивать обменную емкость. Фенольный тип катионита легче окисляется, имеет меньшую обменную способность. Пример катионообмена:



Аниониты. Анионообменная смола способна обмениваться анионами. Она имеет структуру полученного трехмерной полимеризацией пористого высокомолекулярного каркаса, связанного с радикалами $(-\text{NH}_2)$ – первичным амином, $(=\text{NH})$ – вторичным амином, $(\equiv\text{N})$ – третичным амином, $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ – четвертичным аммониевым основанием. Функциональные группы диссоциируют, и анионообменные смолы могут рассматриваться как

нерастворимые основания. Аниониты с первичными, вторичными и третичными аминами (как функциональными группами) обладают слабыми щелочными свойствами и широкого практического применения не получили. Смола, имеющая четвертичный аммониевый радикал (как функциональную группу), представляет собой сильное основание и называется сильноосновной смолой. Анионообменные смолы при соприкосновении с растворами электролитов осуществляют обмен одинаково заряженными ионами. Процесс анионообмена может быть представлен следующим уравнением:



Аниониты имеют различную селективную способность, зависящую от рода ионов. Причина различия в селективной и адсорбирующей способности более точно объясняется теорией гидратации ионов. Если гидратированный ион имеет небольшой диаметр, диффузия через маленькие отверстия в смоле происходит легче.

Полиамфолиты. Это ионообменные сорбенты, сочетающие в себе свойства катионо- и анионообменных смол. Модификация поверхности полимерной матрицы достигается введением разнополярных функциональных (ионогенных) групп, что значительно снижает общий заряд матрицы полимера и придает ему амфотерный характер. Этим достигается частичная нейтрализация катионных и анионных активных центров. Полиамфолиты с определенным соотношением катионных и анионных групп без дополнительной модификации могут быть использованы для сорбции в биологических жидкостях и способны обеспечить тромборезистентность крови, а также почти полную сохранность форменных элементов лимфы. Кроме того, полиамфолиты, имеющие большую буферную емкость, обеспечивают наименьшую сорбцию общего белка и альбумина.

Комплексообразующие ионообменные смолы. Имеют внутри ион, способный образовывать комплексы при соприкосновении ионита с раствором, содержащим молекулы, которые могут вступить в реакцию. Молекулы могут проникать в такую смолу в большом количестве и закрепляться на ионах обменных групп до насыщения последних вследствие слабой диссоциации комплексов. Общее количество молекул комплексообразователя, сорбирующееся ионитом, отвечает равновесному распределению, увеличенному за счет образования комплексов в смоле. Комплексы могут образовываться с аммиаком, пиридином, всеми аминами, полиаминами, аминокспиртами и т. д.

Окислительно-восстановительные ионообменные смолы (редокс-иониты, электроноинонообменники) содержат группы, способные как к ионному обмену (подобно другим ионообменным смолам), так и к обратимому окислительно-восстановительному превращению в растворах окислительно-восстановительных систем. Указанные реакции могут протекать одновременно или независимо друг от друга. В зависимости от способа получения различают следующие редокс-иониты: синтетические, на основе ионообменных сорбентов, и адсорбционные. В первых окислительно-восстановительная группа химически

(необратимо) связана с полимерной матрицей (каркасом) смолы. Наиболее известны синтетические редокс-иониты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом. Их получают арилированием хлорметилированного сополимера гидрохиноном, бензохиноном, диметоксибензолом или их производными с последующим сульфированием или аминированием (введение соответствующих катионо- или анионообменных групп).

Наибольшее практическое значение имеют адсорбционные редокс-иониты, в которых редокс-соединения расположены в порах или на поверхности ионообменного носителя (на практике – обычная ионообменная смола) и химически не связаны с ним (на практике – соли меди).

Применяют редокс-иониты для подготовки воды в паросиловых установках с целью одновременного удаления растворенного O_2 и деионизации (либо умягчения), для удаления следов O_2 из воды, а также в медицине, аналитической химии, биохимии и т. д.

3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ

Физико-механические свойства сорбентов обуславливаются как прочностью связей в макромолекулярном каркасе (макроряды), так и особенностями привитых функциональных групп, состоящих из фиксированных и обменных ионов.

В процессе сорбционных технологий физико-механические характеристики сорбентов обычно оцениваются по следующим параметрам.

3.1. Определение гранулометрического состава сорбентов

Навеску, равную 10 г сорбента, помещают в стакан вместимостью 250 см³ и заливают 200 см³ дистиллированной воды для набухания ионитов в течение 24 ч или таким же количеством воды порционно отмучивают неорганические сорбенты.

Затем в мерный цилиндр на 10 см³ отбирают 10 см³ сорбента. Замеряют объем (V). Перед измерением объема сорбента цилиндр слегка постукивают дном о твердую поверхность до прекращения усадки слоя сорбента.

Собирают комплект сит с отверстиями 2,0; 1,0; 0,5; 0,25 мм.

Сорбент помещают на верхнее сито (2,0 мм) с верхней крышкой, но без поддона. Сита погружают в сосуд с водой и встряхивают до полного фракционирования зерен сорбента (около 15 мин). Полученные ситовые фракции промывают небольшой струей дистиллированной воды, одновременно сгоняя сорбент в одну сторону для удобства сбора фракций.

Каждую фракцию переносят в цилиндр вместимостью 10 см³, предварительно заполненный водой. Уплотняют сорбент постукиванием дна цилиндра о деревянную поверхность и замеряют объем фракций (V₁, V₂, V₃, V₄).

Расчет фракций проводят по формуле:

$$X = \frac{V_1}{V} \cdot 100,$$

где V – объем взятого сорбента, см³; V₁ – объем данной фракции, см³.

Полученные результаты наносят на график. По оси абсцисс берут размер отверстий сит, мм, по оси ординат – суммарное количество ионита, прошедшее через данное сито, см³.

По графику определяют теоретический размер сита, через который могло бы пройти 50 % V общего количества сорбента, d_{ср}. Аналогично вычисляют теоретические размеры сит, через которые могли бы пройти 10 и 80 % сорбента (d₁₀ и d₈₀).

Отсюда вычисляется коэффициент неоднородности сорбента K:

$$K = \frac{d_{80}}{d_{10}}.$$

3.2. Определение насыпного веса сорбентов

В мерный цилиндр вместимостью 10 см³ вносят 5 г подготовленного или товарного воздушно-сухого сорбента. Пробу с сорбентом встряхивают, постукивая дном цилиндра по твердой поверхности до прекращения усадки слоя сорбента. Насыпной вес сорбента B (г/см³) вычисляют по формуле:

$$B = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3,$$

где m – масса ионита, г; V – объем ионита, см³.

3.3. Определение истинной плотности сорбента

Навеску набухшего ионита, равную 5 г, после удаления капельной влаги фильтровальной бумагой переносят в предварительно высушенный, откалиброванный на воде и взвешенный пикнометр (m_1) и взвешивают вновь пикнометр с навеской (m_2). Заполняют пикнометр водой на 75 % его вместимости, не закрывая пробкой, помещают на 10 мин в вакуум-эксикатор для удаления окклюдированного воздуха, после чего переносят пикнометр в термостат, в котором выдерживают при 20 °С в течение 1 ч, затем доводят объем до метки прокипяченной, охлажденной до 20 °С дистиллированной водой и снова взвешивают (m_4).

Плотность сорбента в гидратированном состоянии находят по формуле:

$$\gamma = \frac{m_5}{m_6},$$

где γ – истинная плотность сорбента в гидратированном состоянии, г/см³;
 m_5 – масса образца ионита, г:

$$m_5 = m_2 - m_1;$$

m_6 – масса вытесненной воды (практически соответствует объему набухшего сорбента, см³), тогда

$$m_6 = (m_4 + m_5) - m_3,$$

где m_4 – масса пикнометра, заполненного водой (без сорбента); m_3 – масса пикнометра с водой и ионитом.

Определение истинной плотности сорбента в негидратированном состоянии проводят по описанной выше методике с той разницей, что вместо воды берут н-октан, а сорбент предварительно высушивают до постоянной массы при 105 °С – катиониты и при 80 °С – аниониты.

Расчет истинной плотности в негидратированном состоянии проводят по формуле:

$$\gamma = \frac{m_5 - \gamma_{\text{ост}}}{m_6}, \text{ г/см}^3,$$

где γ – истинная плотность сорбента в сухом состоянии, г/см³;

m_5 – масса сухого образца сорбента, г:

$$m_5 = m_2 - m_1,$$

m_1 – масса пикнометра, г;

m_6 – масса вытесненного н-октана, тогда

$$m_6 = (m_4 + m_5) - m_3,$$

где m_4 – масса пикнометра с н-октаном, г; m_3 – масса пикнометра с н-октаном и сорбентом, г.

Объем негидратированного ионита (V) вычисляют по формуле:

$$V = \frac{m_6}{\gamma_{\text{окт}}}.$$

Удельный объем сорбента равен отношению объема набухшего сорбента к массе его сухой формы $V_{\text{н}}/m$, $\text{см}^3/\text{г}$.

3.4. Определение истинного объема навески сорбента

Определение истинного объема навески сорбента является трудоемкой операцией, и на практике пользуются величиной кажущегося удельного объема. Эта величина больше истинного объема, так как она равна сумме объемов самого сорбента и межгранулярного пространства.

Существует два варианта определения кажущегося объема набухшего сорбента.

В первом случае берут 10 г сорбента и в течение 24 ч насыщают водой или соответствующим раствором. После удаления с поверхности ионита избытка растворителя путем центрифугирования или с помощью фильтровальной бумаги, навеску сорбента, равную 6 г, переносят в градуированную сорбционную колонку. Через слой сорбента пропускают сверху вниз 3 дм^3 дистиллированной воды со скоростью 10 $\text{см}^3/\text{мин}$. После измерения объема уплотненного слоя сорбента проводят расчет по формуле:

$$V_{\text{уд}} = \frac{V_{\text{н}}}{m},$$

где $V_{\text{уд}}$ – удельный объем сорбента, $\text{см}^3/\text{г}$; $V_{\text{н}}$ – объем набухшего сорбента, см^3 ; m – масса сухого сорбента, г.

Другой, менее точный, но зато экспрессный вариант оценки кажущегося объема набухшего сорбента связан с определением объема уплотненного слоя в мерном цилиндре.

Для этого в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3 переносят 5 г сорбента, плотно закрывают пробкой, встряхивают, до полного смачивания зерен сорбента и оставляют на 24 ч в горизонтальном положении. Затем цилиндр ставят вертикально, уплотняют сорбент постукиванием и измеряют объем.

Удельный объем вычисляют по формуле:

$$V = \frac{V_{\text{н}} \cdot 100}{m(100-w)},$$

где w – влажность сорбента.

Кажущийся объем набухшего сорбента – величина переменная, зависящая от гранулометрического состава.

Способность к набуханию относится к органическим сорбентам – ионитам и является критерием оценки технологических показателей качества ионообменных материалов.

3.5. Определение набухаемости сорбентов

Набухаемость (абсолютная) представляет собой разницу удельных объемов набухшего и сухого ионитов и выражается в см³/г. Относительная набухаемость определяется как отношение удельного объема в одних условиях к удельному объему в других.

Набухаемость ионитов зависит от состава и структуры макрорадикала, его пористости, а также свойств функциональных групп и ряда обменных ионов. Набухаемость связана с механической и осмотической прочностью.

По методу, основанному на быстром чередовании циклов сорбции и десорбции, определяют срок службы ионита до момента начала разрушения зерен.

Другой метод основан на размоле ионита в шаровой мельнице с добавкой и без введения стальных шаров. Метод дает представление о чувствительности к истиранию различных групп ионитов.

На практике обычно пользуются методом встряхивания ионита с водой на вибрационном аппарате в течение определенного времени.

Определению набухаемости предшествует анализ удельного или кажущегося удельного объема сорбента.

3.6. Определение влажности сорбентов

В бюкс с притертой крышкой помещают навеску катионита, равную 3–4 г, взвешенную с точностью до 0,002 г. Катионит высушивают до постоянной массы при 105 °С. Перед взвешиванием бюкс с катионитом охлаждают в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция или силикагелем в течение 55–60 мин.

Расчет влажности ионита проводят по формуле:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100,$$

где m_1 – масса пробы ионита до сушки, г; m_2 – масса пробы ионита после сушки до постоянной массы, г; w – влажность ионита, %.

Определение влажности низкоосновных анионитов выполняется по той же методике. Аниониты высушивают при 75 °С. При определении влажности высокоосновных анионитов высушивание проводят в вакуум-эксикаторах при комнатной температуре.

3.7. Определение механической прочности сорбента

Механическую прочность сорбентов определяют по изменению фракционного состава до и после встряхивания в соответствии с методикой по ГОСТ 16188-70.

Берут 10 см³ влажного, набухшего сорбента и определяют его фракционный состав. Затем все фракции смешивают вместе, помещают в мерный цилиндр вместимостью 25 см³ и заливают 15 см³ дистиллированной воды.

Цилиндр с сорбентом закрепляют на площадке вибрационного аппарата и встряхивают в течение 8 ч. После этого измеряют объем сорбента в цилиндре, отделяют сорбент от жидкости и подвергают его фракционному анализу. Изменение фракционного состава является критерием механической прочности сорбента.

Механическую прочность (D %) определяют как отношение объема сорбента после встряхивания (V_2 , см³) к объему сорбента до встряхивания (V_1 , см³) и выражают формулой:

$$D = \frac{V_2}{V_1} \times 100.$$



Рисунок 3. Прибор MV&F для определения прочности сорбента по ГОСТ 16188-70 (общий вид)

3.8. Оценка химической стойкости и термической устойчивости сорбентов

Химическая стойкость сорбентов оценивается:

- по изменению сорбционной емкости сорбента;
- по параметру мутности или окисляемости раствора после контакта с ионитом;
- по потере массы сорбента.

Действие реагентов на сорбенты может приводить к пептизации, а также снижению сорбционной емкости. Воздействие высоких температур, как правило, приводит к деструкции сорбента или его перекристаллизации, что уменьшает его емкость. При низких температурах наблюдается механическое разрушение зерен ионита и, в ряде случаев, понижение емкости.

Определение морозоустойчивости сорбентов осуществляется следующим образом.

Берут три навески сорбента, равные 5 г, в воздушно-сухом состоянии,

набухшем и суспендированном виде. Переносят сорбенты в круглодонную колбу вместимостью 50 см³ и закрывают пробкой. Выдерживают в течение 48 ч при каждом из нижеуказанных значений температуры в следующем порядке: при -20 °С и +20 °С. Замораживание и оттаивание считают за один цикл опыта.

Об устойчивости сорбента судят по относительной потере емкости, изменению набухаемости, фракционного состава и механической прочности после каждого цикла. Проводят пять циклов замораживания и оттаивания. Характеристику устойчивости сорбента представляют в виде соответствующих графиков.

Определение химической стойкости сорбента на примере Н-катионита проводят следующим образом.

1 г сухого катионита вносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см³, снабженную обратным холодильником. В колбу заливают точно 100 см³ 2,5 М раствора Н₂SO₄, помещают на пористом фильтре № 1 и промывают на этом фильтре дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирают вместе, замеряют точно их объем и определяют окисляемость. Ионит с фильтра количественно переносят в колбу Эрленмейера и определяют обменную емкость после обработки Н₂SO₄.

Устойчивость катиона (Н, %) определяют как отношение величины обменной емкости ионита после контакта с Н₂SO₄ Е⁺, моль-экв/г, и емкости до контакта с кислотой Е_Н, моль-экв/г, рассчитывают по формуле:

$$H = \frac{E_H}{E} \times 100.$$

Определение окисляемости фильтрата как величины, характеризующей устойчивость ионита, проводят следующим образом.

Отбирают пробу из объединенного фильтрата и промывных вод, равную 20 см³, в коническую колбу вместимостью 200 см³, добавляют к ней 10 см³ раствора Н₂SO₄ (1:3) и точно 20 см³ 0,002 М раствора КМnO₄ (раствор фиксаналя, разбавленный в 10 раз). Приготовленную пробу кипятят ровно 10 мин на электроплитке с добавкой кипятка для равномерного кипения.

В случае исчезновения розовой окраски КМnO₄ в горячий раствор добавляют из бюретки еще 20 см³ 0,002 М раствора КМnO₄, дополнительно вводят 10 см³ раствора Н₂SO₄ (1:3) и кипятят еще 5 мин, независимо от того, сколько времени кипел до этого раствор.

Затем к горячему раствору добавляют 5 см³ 0,01н раствора Н₂Cr₂O₄ (розовая окраска раствора КМnO₄ должна исчезнуть) и избытки ее оттитровывают вновь раствором КМnO₄.

По окончании титрования раствор должен быть горячим с температурой не менее 70 °С. Окисляемость рассчитывают по формуле:

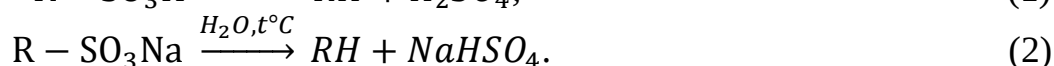
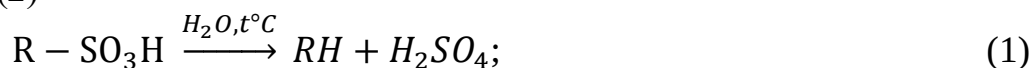
$$Q_k = (a - b) \cdot 10 \cdot 0,08, \text{ мгО/дм}^3,$$

где а – общее количество точно 0,002м (0,01м·э) раствора КМnO₄, см³;
b – количество точно 0,01н раствора Н₂Cr₂O₄, см³.

В полумикрометоде объемы реагентов могут быть меньше.

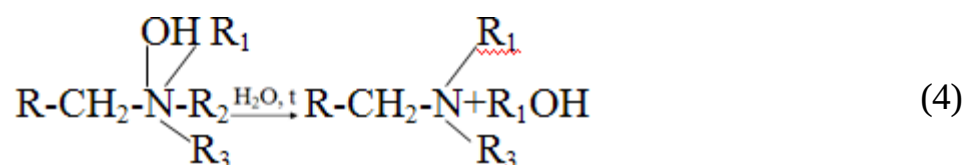
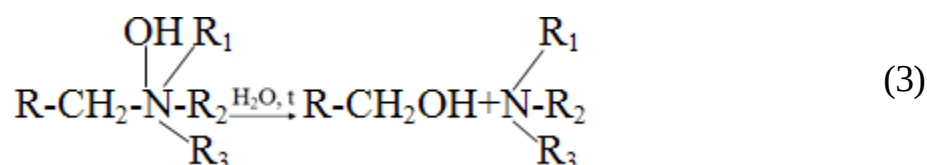
3.9. Определение термической устойчивости сорбентов

В водных растворах термической деструкции в первую очередь подвергаются наиболее полярные связи функционально активных групп. От сульфокатионов происходит отщепление сульфогрупп с образованием кислоты (1) или ее соли (2)



Термодеструкция карбоксильных катионитов протекает также с отщеплением карбоксильных групп, и в окружающий раствор поступают углекислота и ее соли. Катионит без функциональных групп является инертным веществом.

Сильноосновные аниониты, находящиеся в гидроксильной форме, термически разлагаются по реакциям дезаминирования, сопровождающимся образованием высокомолекулярного спирта и третичного амина (3), или деградации, связанной с появлением в фазе ионита функциональных групп низшей основности и образованием низкомолекулярного спирта (4):



Термическую обработку сорбентов проводят при повышенной температуре при гидромодуле 10÷50 в ампулах из термостойкого стекла пирекс в термостате в течение 6 ч при 80 °С. Оценку термической устойчивости при более высоких температурах проводят в специальных автоклавах в гидротермальных условиях.

Затем ампулы вскрывают, отделяют сорбент фильтрованием и определяют его характеристики: обменную емкость на 0,05 М CaCl₂, плотность, набухаемость и др.

В фильтре определяют окисляемость, значение pH.

Оценка термостойкости проводится по формуле:

$$\Delta E = \frac{E_0 - E_t}{E_0} \times 100,$$

где ΔE – относительная потеря сорбционной емкости при нагревании; E_0 – начальная сорбционная емкость сорбента, ммоль-экв/г; E_t – емкость сорбента при данной температуре обработки, ммоль-экв/г.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СОРБЕНТОВ

Среди технологических показателей качества сорбентов одним из основных является сорбционная емкость (СЕ). В случае ионообменного процесса эта величина называется обменной емкостью (ОЕ). Обменная емкость различается по способу определения используемых ионов в реакциях обменного взаимодействия. В первом случае различают статическую обменную емкость (СОЕ) и динамическую обменную емкость (ДОЕ).

В статических условиях определяют:

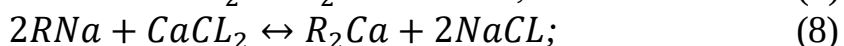
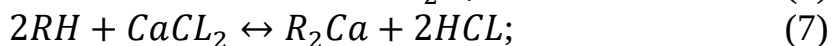
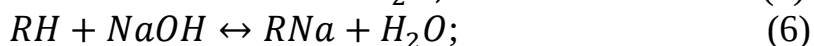
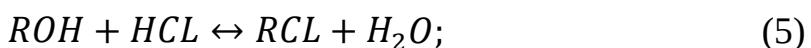
1) полную обменную емкость, которая определяется количеством ионогенных групп, входящих в состав ионообменной смолы, и соответствует состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену ионогенных групп;

2) обменную емкость по отдельным однотипным группам, которая соответствует предельному насыщению ионогенных групп только одного типа и также является постоянной величиной;

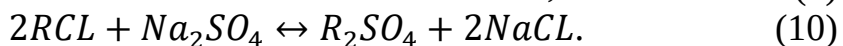
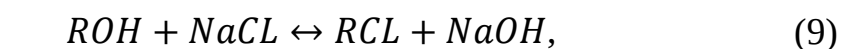
3) равновесную обменную емкость, которая зависит от многих факторов, определяющих равновесие, и является переменной величиной.

Наиболее распространенными ионообменными реакциями, лежащими в основе методов определения емкости статическим методом, являются следующие:

- для катионообменников:



- для анионообменников:



По реакции (5 и 8) определяют ионную обменную емкость, по реакции (6 и 9) – емкость по сильнокислотным (для катионообменника) и сильноосновным (для анионообменника) группам, по реакции (7 и 10) – равновесную обменную емкость.

Работа ионита в динамических условиях характеризуется емкостью – ДОЕ, т. е. емкостью ионита до момента появления в фильтрате сорбционных ионов, и полной динамической обменной емкостью – ПДОЕ, потенциально возможной емкостью, которая обусловлена количеством ионогенных групп, входящих в состав ионита, и соответствует состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену первичных ионогенных групп.

4.1. Определение статической обменной емкости сорбентов (органических ионитов)

Четыре навески для параллельных определений предварительно приготовленного катионита в Н-формуле с известной влажностью, равные по $1 \pm 0,01$ г, помещают в конические колбы вместительностью 100 см^3 . Затем в две колбы помещают по 100 см^3 $0,05 \text{ М}$ раствора CaCl_2 , в другие две колбы – по 100 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора NaOH , после чего колбы закрывают и оставляют стоять минимум на 4 ч при периодическом перемешивании 2 раза в час, затем из колб отбирают пипеткой на 25 см^3 раствора и титруют в присутствии метилового оранжевого:

а) раствор, содержащий хлорид кальция, – $0,1 \text{ М}$ раствором NaOH ;

б) раствор, содержащий едкий натр, – $0,1 \text{ М}$ раствором HCl .

Расчет производят по формулам:

$$COE_{NaOH} = \frac{100M_{NaOH} - 4V_{HCL}M_{HCL}}{m}, \text{ ммоль}_3/\text{г};$$

$$COE_{CaCl_2} = \frac{4M_{NaOH} - NaOH}{m}, \text{ ммоль}_3/\text{г};$$

где M_{HCL} – молярная концентрация HCl ; M_{NaOH} – молярная концентрация NaOH ; V_{HCL} – объем раствора HCl , пошедший на титрование пробы раствора после сорбции, см^3 ; V_{NaOH} – объем раствора NaOH , пошедший на титрование пробы раствора после сорбции, см^3 ; m – масса сухого катионита, г.

Для определения обменной емкости слабокислотных катионитов берут катионит в Н-форме в количестве, соответствующем приблизительно $0,1$ г сухого ионита.

Навеску ионита заливают 100 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора CH_3COONa . После 24 ч настаивания при периодическом перемешивании 25 см^3 фильтрата титруют $0,1 \text{ М}$ раствором NaOH в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

Расчет COE проводят по формуле:

$$COE = \frac{8V_{NaOH}K \cdot M \cdot 100}{m(100 - W)}, \text{ ммоль}_3/\text{г},$$

где V_{NaOH} – количество $0,1 \text{ М}$ раствора NaOH , пошедшее на титрование в параллельных пробах, см^3 ; m – масса навески воздушно-сухого ионита, г; M – теоретическая молярность раствора NaOH , г; W – влажность ионита, %; K – поправочный коэффициент для $0,1 \text{ М}$ раствора NaOH . Для анионитов.

Четыре навески (для параллельных определений) предварительно приготовленного анионита с известной влажностью, равные $1 \pm 0,01$ г, помещают в конические колбы вместительностью 100 см^3 . Затем в две колбы помещают по 100 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора NaCl , а в две другие – 100 см^3 $0,01 \text{ М}$ раствора HCl , после чего колбы закрывают и оставляют стоять минимум на 4 ч при периодическом перемешивании содержимого. Затем из колб отбирают по 25 см^3 раствора и титруют в присутствии метилового оранжевого:

- а) раствор, содержащий хлорид натрия, – 0,1 М раствором HCl;
 б) раствор, содержащий хлороводородную кислоту, – 0,1 М раствором NaOH.

Обменную емкость с COE рассчитывают и выражают в м-экв/г. Расчет производят по вышеописанной методике по формуле:

$$COE_{HCL} = \frac{(100M_{HCL} - 4V_{NaOH}M_{NaOH}) \cdot 100}{m(100 - W)}.$$

4.2. Определение скорости ионного обмена статическим методом

Исследование кинетики ионного обмена позволяет получить сведения о механизме сорбции, охарактеризовать ионообменное равновесие, определить время достижения равновесия и рассчитать константу скорости реакции ионного обмена. При концентрации сорбируемого иона $\leq 10^{-3}$ М скоростью, определяющей стадии процесса, является диффузия через пленку, окружающую зерно ионообменника. Скорость ионообменных процессов на ионообменниках при замене воды органическими растворителями должна изменяться так, как при этом изменяются: степень диссоциации, степень гидролиза растворенных веществ и ионообменника, радиусы ионов, степени набухания и другие параметры. При изменении природы органических растворителей существенно изменяется диэлектрическая проницаемость среды.

В восемь склянок с притертыми пробками помещают по 1 г воздушно-сухого катионообменника, затем в каждую склянку приливают из бюретки по 100 см³ раствора хлорида кальция. Склянки встряхивают на механическом встряхивателе различное время (табл. 2). Продолжительность встряхивания раствора ионообменником (в двух параллельных опытах) должна составлять:

Таблица 2. Определение кинетики сорбции

Склянка	Время встряхивания, мин	Склянка	Время встряхивания, ч
1	5	5	2
2	10	6	3
3	30	7	4
4	60	8	24

Через указанные промежутки времени из соответствующей колбы отбирают две порции раствора по 25 см³ и титруют каждую из них 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого. По полученным данным вычисляют степень достижения равновесия:

$$F = \frac{[Me]_t}{[Me]_{\infty}} \text{ и } -\ln(1 - F) = K_c t,$$

где $[Me]_t$ – концентрация иона металла в ионообменнике в момент времени t ; $[Me]_{\infty}$ – концентрация иона металла в ионообменнике после достижения равновесия; t – время, мин; K_c – константа скорости.

Далее строят кинетические кривые в координатах $F - t$ и $-\ln(1 - F) - t$. Для оценки прямолинейной зависимости $K_c t = -\ln(1 - F)$ применяют метод наименьших квадратов. Поскольку один из коэффициентов регрессии имеет физический смысл константы скорости реакции ионного обмена, тангенс угла наклона прямой $-\ln(1 - F) = K_c t$, находят дисперсию и доверительный интервал этого коэффициента.

4.3. Определение обменной емкости сорбентов в динамических условиях

Динамические характеристики поглотительной способности дают представление относительно числа ионных групп сорбента, принимающих участие в реакции ионного обмена в конкретных условиях сорбции.

Сущность динамического метода заключается в том, что через уплотненный слой сорбента, находящегося в колонке (филт্রে), непрерывно пропускают раствор насыщающего, т. е. сорбируемого иона до установления сорбционного равновесия. По мере пропускания раствора через колонку в ней образуется сорбционный слой, т. е. в верхней ее части наступает полное насыщение сорбента, затем фронт сорбции передвигается вниз по колонке. Когда фронт достигает нижней границы фильтрующего слоя, наступает «проскок» по сорбируемому иону, который появляется в фильтрате.

Дальнейшее пропускание исходного раствора приводит к тому, что по всей высоте слоя сорбента достигается полное насыщение. С этого времени концентрации сорбируемого иона в фильтрате и в исходном растворе будут равны.

Определение обменной емкости сорбентов в динамических условиях наиболее полно отражает сорбционный процесс на практике и позволяет определить:

- 1) рабочую обменную емкость (РОЕ) до проскока, которая часто обозначается как динамическая обменная емкость (ДОЕ);
- 2) полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ), которая позволяет судить об относительной скорости сорбционного процесса.

Динамическая обменная емкость – величина не постоянная и зависит от ряда факторов:

- 1) характеристик исходного раствора для сорбции – природы ионов и их концентрации, значений рН среды, температуры комплексообразования, содержания в ионите и др.;
- 2) особенностей ионитов, содержащихся в фильтре, – фракционного состава ионита, высоты слоя фильтра, способа и степени регенерации, строения макроадикала, его пористости, природы функциональных групп и их содержания в ионите;
- 3) гидродинамики процесса и качества фильтрата для потребителя, например, скорости фильтрации, концентрации примесей в фильтрате, выбранной за проскок.

В связи с этим определение ДОЕ в лаборатории выполняют в условиях, подобных реальному технологическому процессу, или для проведения сравнения сорбируемости ионов в заранее выбранных одинаковых условиях.

Для определения ДОЕ применяют лабораторную фильтрующую установку, состоящую из стеклянной трубки, в нижней части которой впаяна стеклянная пластинка с мелкими отверстиями, которые меньше, чем фракция ионита, обладающая малым сопротивлением фильтрации.

Навеску кондиционного ионита, равную 2,5 г, помещают в химический стакан, заливают водой для набухания и оставляют примерно на 1–2 ч. Взвесь ионита с водой помещают в колонку, наполовину заполненную водой. Взвесь добавляют порциями по стеклянной палочке, прислоненной к внутренней стенке колонки, не дожидаясь полного осаждения частиц ионита из предыдущей порции. Необходимо следить за наполнением колонки, не допускать перелива воды с суспензией ионита. При заполнении ионитом колонки малого объема следует непрерывно пропускать воду. После заполнения колонки ионит промывают водой до прекращения усадки слоя. Надо следить за тем, чтобы воздух не попадал в колонку с ионитом, а уровень воды в колонке не опускался ниже верхнего уровня сорбента. Наличие пузырьков воздуха в колонке нарушает однородность потока жидкости и снижает эффективность использования ионита.

Через подготовленную колонку пропускают исследуемый раствор катионов или анионов со скоростью 1–2 капли в секунду, что составляет около 10 м/ч, и собирают фракции фильтрата, равные 25 см³, из которых отбирают пробы для анализа проскочивших ионов.

Данные изменения концентраций сорбируемых ионов C_i в каждой фракции и объем пропущенной воды заносят в таблицу и строят график $C_i = f \sum \Delta_{\text{фильтрат}}$. ДОЕ рассчитывают по формуле:

$$\text{ДОЕ} = C \cdot \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{ионит}}}.$$

Исходя из условий, целесообразно применять для большинства сорбентов с ионообменными свойствами (пермутиты, оксиды алюминия, кремния и др.) в качестве тестового иона ион Cu^{2+} (при определении катионной емкости поглощения) и ион Cl^- (при определении анионной емкости поглощения), так как они легко определяются аналитически. Для ионитов, применяющихся для умягчения воды, определение ДОЕ проводят с использованием раствора CaCl_2 .

5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Для анализа состояния поверхности твердых веществ применяются методы изучения адсорбции на ней различных веществ. В зависимости от характера адсорбции (мономолекулярная, полимолекулярная) она описывается различными математическими моделями, известными из коллоидной химии. Наиболее известные из них – изотерма Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции, модель **Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ)** для полимолекулярной адсорбции и эмпирическая формула-изотерма Фрейндлиха.

Пример 1. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность силикагеля по данным об адсорбции азота. Площадь, занимаемую молекулой азота в плотном монослое S_0 , примите равной $0,16 \text{ нм}^2$.

Таблица 3.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30
$A, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	0,558	0,837	0,945	1,116	1,251

Решение:

В соответствии с линейной формой уравнения БЭТ рассчитывают значения $\frac{\frac{p}{p_s}}{A(1 - \frac{p}{p_s})}$. Результаты расчетов представлены в таблице.

Таблица 4.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30
$\frac{\frac{p}{p_s}}{A(1 - \frac{p}{p_s})}, \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$	0,018	0,063	0,117	0,224	0,342

По этим данным строят график в координатах линейной формы уравнения БЭТ (рис.).

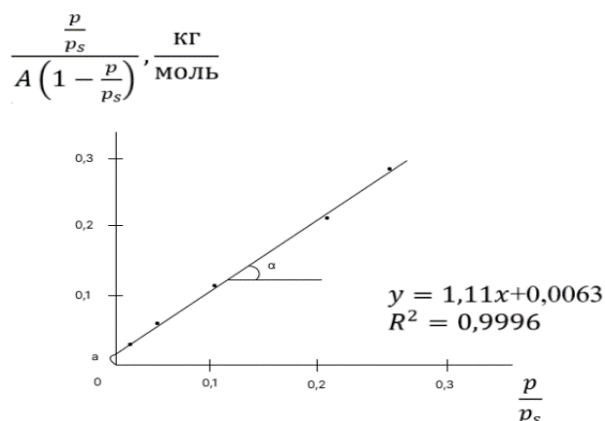


Рисунок 4. Изотерма адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Из графика находят отрезок a , отсекаемый на оси ординат и тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha$:

$$A = 1/(A_{\infty} C) = 0,0063 \text{ кг/моль}; \operatorname{tg} \alpha = (C-1)/(A_{\infty} C) = 1,11 \text{ кг/моль},$$

Отсюда $A_{\infty} = 0,895 \text{ моль/кг}; C = 177,19$.

Удельную поверхность адсорбента рассчитывают по уравнению БЭТ.

$$\text{Отсюда } A_{\infty} N_A S_0 = 0,875 \text{ моль/кг} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} \cdot 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 8,62 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Пример 2. Определить константы уравнения Ленгмюра, используя данные об адсорбции изоамилового спирта на активированном угле:

Таблица 5.

$C, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	0,005	0,001	0,02	0,03	0,05
$A, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	0,65	1,00	1,5	1,9	2,4

Решение:

Для определения констант следует использовать уравнение Ленгмюра в линейной форме. В начале рассчитывают значения $1/A$ и $1/c$ для построения зависимости $1/A = f(1/c)$. Результаты расчета представлены в таблице 6.

Набрать таблицу со стр. 40.

Таблица 6.

$\frac{1}{c}, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$	0,2	0,1	0,05	0,03	0,02
$\frac{1}{A}, \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$	1,54	1,0	0,67	0,53	0,42

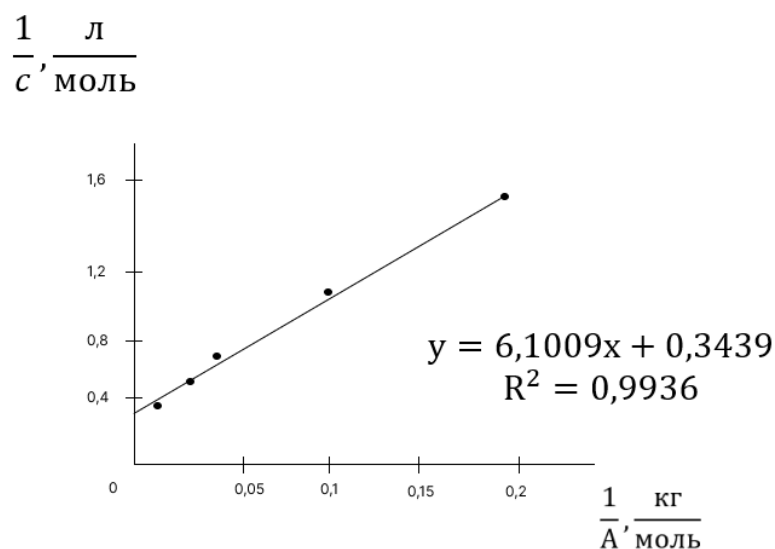


Рисунок 5. Изотерма адсорбции изоамилового спирта в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Из графика находят отрезок a , отсекаемый на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg}\alpha$. В соответствии с линейной формой уравнения Ленгмюра, находим:

$$A = 1/(A_{\infty} C) = 0,3439 \text{ кг/моль}; A_{\infty} = 1/a = 1/0,3439 = 2,91 \text{ моль/кг}$$

$$\operatorname{tg}\alpha = 1/(A_{\infty} K) = 6,1 \text{ кг/л}; K = 1/(A_{\infty} \operatorname{tg}\alpha) = 1/(2,91 \text{ моль/кг} \cdot 6,1 \text{ кг/л}) = 0,056 \text{ л/моль}.$$

Пример 3. Сравните адсорбцию паров толуола и α -пинена на поверхности твердых сорбентов с темплатными отпечатками ($S_{\text{уд}} = 14,4 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$) и без них ($S_{\text{уд}} = 21,8 \pm 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$) из газовой фазы по графическим отображениям изотерм адсорбции (рис. 6).

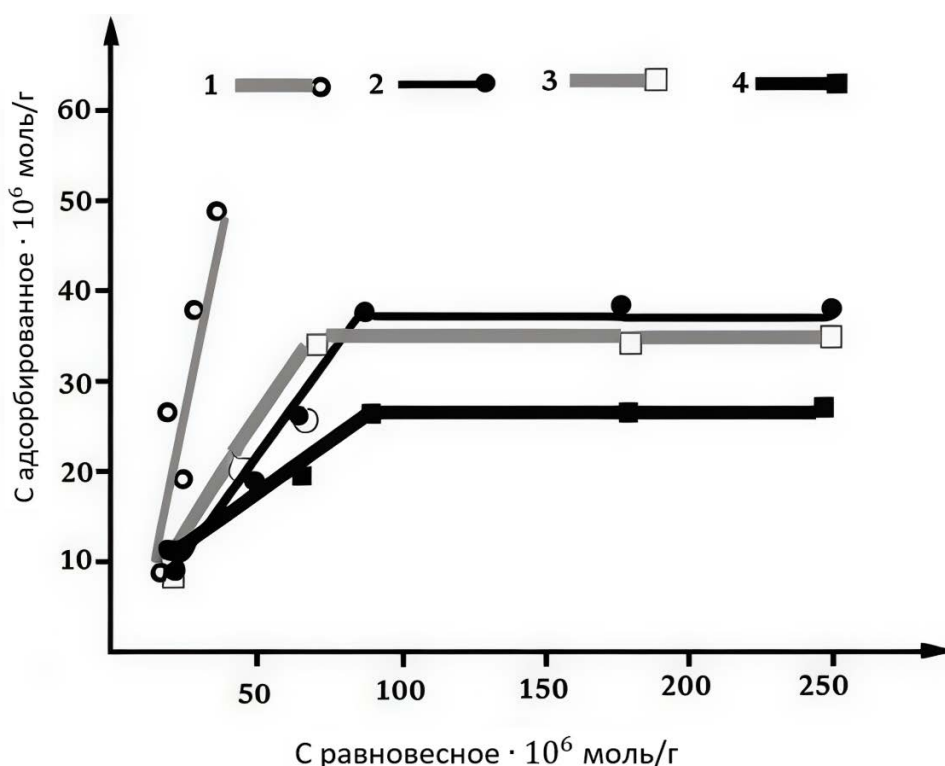


Рисунок 6. Изотермы ($t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции паров α -пинена (1, 4) и толуола (2, 3) на поверхности контрольного силикатного сорбента, без темплата (2, 4) и хироально подготовленного (1, 3), темплат L-(+)-аскорбиновая кислота, фармакопейная, γ -Лактон-2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +24,0^{\circ}$ (i-PrOH), 25 мкг/1 г силиката

Решение

Адсорбция паров толуола и α -пинена на поверхности силикатных сорбентов как с темплатными отпечатками, так и без них подчиняется закономерностям мономолекулярной адсорбции по Ленгмюру (рис. 6). Воспользуемся программой Excel и получим эмпирические уравнения для

линейных участков изотерм. Полученные результаты приведем в таблице.

Таблица 7. Уравнения аппроксимации линейного участка изотермы Ленгмюра паров толуола и α -пинена на поверхности силикатных сорбентов

№ кри- вой	Наличие темплата при синтезе сорбента, 25 мкг/1г силиката	$S_{уд}$, м ² /г сорбента	Ад- сорбат	Уравнение линейного участка изотермы $Y = kx \pm b$	$A_i =$ $k/S_{уд}$,
1	L-(+)-аскорбиновая кислота	14,4 $\pm$ 0,1	α -пинен	$Y = 1,733x - 15,62$	0,12
2	-	21,8 $\pm$ 0,6	толуол	$Y = 0,448x - 2,71$	0,0206
3	L-(+)-аскорбиновая кислота	14,4 $\pm$ 0,1	толуол	$Y = 0,694x - 10,49$	0,0482
4	-	21,8 $\pm$ 0,6	α -пинен	$Y = 0,208x + 6,456$	0,01

Наиболее значимая адсорбция замечена для α -пинена на поверхности сорбента с темплатом – L-(+)-аскорбиновой кислотой (кивая № 1, см. рис. 6, табл. 7), угловой коэффициент 1,733. С учетом $S_{уд}$ м²/г сорбента адсорбционные активности A_i располагаются в следующем порядке: $A_1 > A_3 > A_2 > A_4$.

5.1. Задачи для самоконтроля

1. Рассчитайте удельную поверхность двуокиси титана по адсорбции азота при 750 К по линейному уравнению БЭТ, найдите A_∞ и C , на основании следующих данных:

$P \cdot 10^{-2}$, Па 60,94 116,41 169,34 218,65 272,25;

A , моль/кг 0,367 0,117 0,467 0,512 0,567,

если давление насыщенного пара азота при указанной температуре $P_s = 78,3 \cdot 10^3$ Па, площадь, занимаемая одной молекулой азота, $S_0 = 0,16$ нм².

Ответ: $36,51 \cdot 10^3$ м²/кг.

2. Удельная поверхность непористой сажи равна 73,7 м²/кг. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К:

P , Па 1,03 1,29 1,74 2,50 6,67

$A \cdot 10^2$, моль/кг 1,57 1,94 2,55 3,51 7,58.

Предполагается, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

Ответ: 0,48 нм².

3. Известно, что кремний сорбируется анионитом из 0,005 моль/л раствора HF на 80 %. При анализе питьевой воды 2 л ее подкислили до указанного значения концентрации плавиковой кислотой и пропустили через колонку с анионитом. Далее анионит десорбировали 10 мл раствора NaOH и фотометрическим

анализом обнаружили, что в последнем растворе концентрация кремния составляет 0,2 мг/л. Найти содержание кремния в питьевой воде и степень концентрирования его в щелочном растворе.

Ответ: $C(\text{Si}) = 0,00125$ мг/л, 160 раз.

5.2. Контрольные задачи

1. Сколько брэнстедовских адсорбционных центров содержится в 1 г каждого образца целлюлозы, если первый получен из льняного волокна и имеет молярную массу $5,9 \cdot 10^6$ г/моль, а второй получен из хлопка и имеет массу $1,75 \cdot 10^6$ г/моль, при условии, что оба полимера имеют линейное строение.

2. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента ($T = 77\text{K}$, $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s 0,029 0,05 0,11 0,14 0,20

A , моль/кг 2,16 2,39 2,86 3,02 3,33

3. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента: ($T = 77 \text{ K}$, $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s 0,02 0,04 0,08 0,14 0,16 0,18

A , моль/кг 1,86 2,31 2,72 3,07 3,12 3,23

4. Вычислите площадь, занимаемую 1 молекул ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ равна: $M = 97$, $\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$, толщина слоя $\delta = 7,5 \text{ Å}$.

5. При обработке данных по адсорбции азота на графитованной саже при 77 К с помощью графика, соответствующего линейному уравнению БЭТ, найдено что тангенс угла наклона прямой составляет $1,5 \cdot 10^3$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 5 единицам (адсорбция выражена в м^3 на 1 кг адсорбента при нормальных условиях). Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, предполагая, что площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна $0,16 \text{ нм}^2$.

6. Используя уравнение Ленгмюра, рассчитайте адсорбцию азота на цеолите при равновесном давлении $P = 2,8 \cdot 10^2 \text{ Па}$, если $a_8 = 39 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$; $k = 0,156 \cdot 10^{-2}$.

7. Используя константы эмпирического уравнения адсорбции Фрейндлиха ($a = k p^{1/n}$) $k = 1,5 \cdot 10^{-4}$ и $1/n = 0,32$, построить изотерму для пропионовой кислоты на угле при 2900 К в интервале концентраций от 0 до $0,03 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$.

8. По уравнению Ленгмюра вычислите величину адсорбции азота на цеолите при давлении $p = 1,5102 \text{ н/м}^2$, если $\Gamma_{\text{макс}} = 38,9 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$, $K = 0,156 \cdot 10^{-2}$.

9. Определите в эмпирическом уравнении Фрейндлиха $a = k\rho^{1/n}$ константы k и $1/n$ для адсорбции бензойной кислоты на активированном угле по следующим данным:

C , кмоль/ m^3 0,01 0,02 0,03 0,04 0,053

$A \cdot 10^3$, кмоль/кг 0,50 0,66 0,80 0,93 1,040

10. При адсорбции углекислого газа на саже с удельной поверхностью $73,7 \cdot 10^3 m^2/kg$ были получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-2}$, н/м 9,9 4 9,7 99,8 200,0

$A \cdot 10^2$, моль/кг 7,27 15,9 20,67 23,17

Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой углекислого газа в плотном монослое.

11. При адсорбции газообразного азота на активированном угле при 194,4 К были получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-3}$, Па 1,86 6,12 17,96 33,65 68,9

$A \cdot 10^3$, m^3/kg 5,06 14,27 23,61 32,56 40,8

Значения A даны для азота при нормальных условиях. Рассчитайте постоянные в уравнении Ленгмюра и удельную поверхность активированного угля, принимая плотность газообразного азота равной $1,25 kg/m^3$, а площадь, занимаемую молекулой азота на поверхности адсорбента, равной $0,16 nm^2$.

12. Удельная поверхность непористой сажи равна $73,7 m^2/kg$. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К.

P , Па 1,03 1,29 1,74 2,50 6,67

$A \cdot 10^2$, моль/кг 1,57 1,94 2,55 3,51 7,58

13. В ходе натурных экспериментов над пустыней Кара-Кум были собраны образцы песчаной пыли: в области стратосферы (высота более 20 км, солнечная радиация с $\lambda \geq 254 nm$), в области тропосферы (высота 1–20 км, солнечная радиация с $\lambda \geq 310 nm$) и в приземном слое пустыни. Далее провели фотометрические исследования адсорбции кислотно-основных индикаторов на поверхностях полученных образцов песчаной пыли, результаты которой приведены в таблице 4.

В чем разница адсорбционных свойств этих аэрозолей? Какая фракция наиболее активна? Как влияет солнечная радиация на свойства поверхности образцов песчаной пыли?

Таблица 8. Адсорбционные свойства аэрозолей

Индикатор	Песок приземного слоя адсорбция, мг-экв/г	Тропосферная песчаная пыль адсорбция, мг-экв/г	Стратосферная песчаная пыль адсорбция, мг-экв/г
Бромкрезоловый пурпурный	-	151,0	61,7
Бромтимоловый синий	-	31,0	-
Индигокармин	27,0	-	-
2,4,6-Тринитро-м- ксилол	-	44,2	-

14. Сравните адсорбцию D-(+) глюкозы твердыми силикатами из водного раствора пользуясь данными из рисунка и таблицы 9. Заполните до конца таблицу.

Таблица 9. Адсорбция D-(+) глюкозы твердыми силикатами из водного раствора

№ кривой на рисунке	Силикатный сорбент, темплат	Количество темплата при синтезе на 1 г силиката, m_T , г/г	$S_{уд}$, $m^2/г$ сорбента	Уравнение линейной аппроксимации (касательной) $Y=kx+b$	$A_i = k/S_{уд}$,	$B_i = A_i/m_T$
1	D-(+)-глюкоза	1 г	$10,4 \pm 0,2$	$Y=0,9118x+0,0089$		
2	(-)-фруктоза	1 г	$16,4 \pm 0,3$	$Y=0,0913x+0,0902$		
3	Силикатный препарат «PolisorbMP», темплата нет	-	>300	$Y=0,0658x+0,1947$		
4	лимонная кислота	1 г	$10,4 \pm 0,2$	$Y=0,0782x+0,2$		
5	(-)-маннит	1 г	$11,5 \pm 0,2$	$Y=0,0703x+0,2155$		
6	L(+)-арабиноза	0,07 г	$7,4 \pm 0,15$	$Y=0,003x+0,4516$		
7	L(+)-аскорбиновая кислота	25 мкг	$14,4 \pm 0,2$	$Y=0,4664x$		

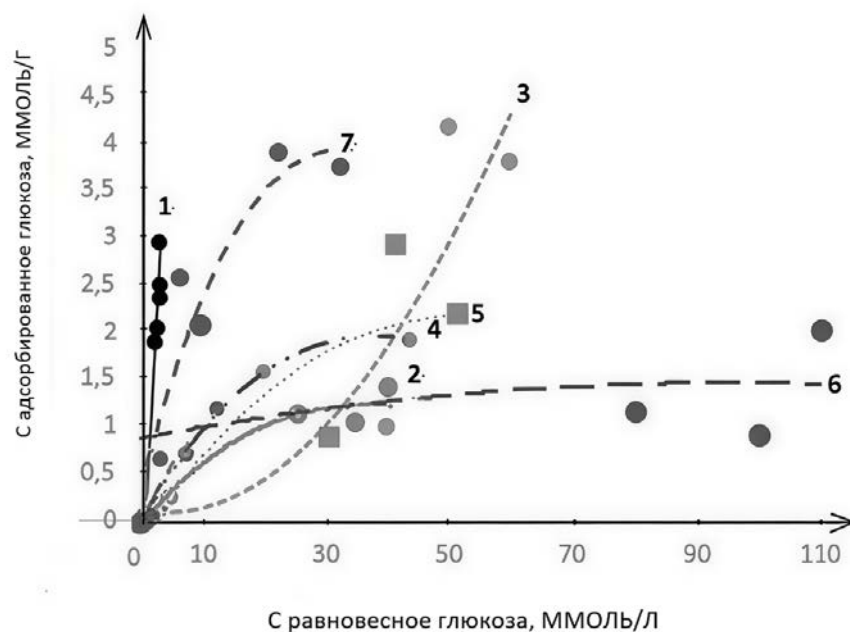


Рисунок 7. Изотермы ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции глюкозы из водного раствора на поверхности силикатных сорбентов (см. табл. 5)

14. Пользуясь хроматограммами, приведенными на рисунке 8, заполните Таблицу 10 недостающими данными по адсорбции компонентов натурального эфирного масла *Citrus sinensis* силикатным сорбентом с температурными отпечатками L(+)-аскорбиновой кислоты, 25 мкг на 1 г силиката.

Таблица 10. Адсорбция компонентов натурального эфирного масла *Citrus sinensis*, интенсивности пиков h1 (до сорбции), h2 (после)

№	Тривиальное название	Название IUPAC	CAS #	Вращение α_D	$t_{кип}^{\circ}C$	Время удержания, л, мм	h ₁ , мм	Содержание до сорбции, %	h ₂ , мм	Содержание после сорбции, %	Δh , %
1	лимонен	1-метил-4-изопропенилциклогексен-1	5989-27-5	87-102 ⁰	175,5-176,5	5	115				11
2	3- гексен	„	592-47-2	-	67						
3	3-карен	3,7,7-триметилбицикло [4.1.0] Δ^3 (+)карен	113466-78-9	-18,30 ⁰	170-172						
4	5-мирцен	7-метил-3-метил-1,6-октадиен	123-35-3	?	166-168						
5	β –пинен	2-метилен-6,6-диметилбицикло [3.1.1]гептан	172-91-3	-24 ⁰	164						
6	камфен	2,2-диметил-3-метил-бицикло[2.2.1]гептан	79-92-5	-80,39 ⁰	159-160						
7	α -пинен	2,6,6-триметилбицикло [3.1.1]гептен	7785-26-4	52 ⁰	156						
8	линалол	3,7-диметил-1,6-октадиен-3-ол	78-70-6	19 ⁰ /-20,1 ⁰	198-200						

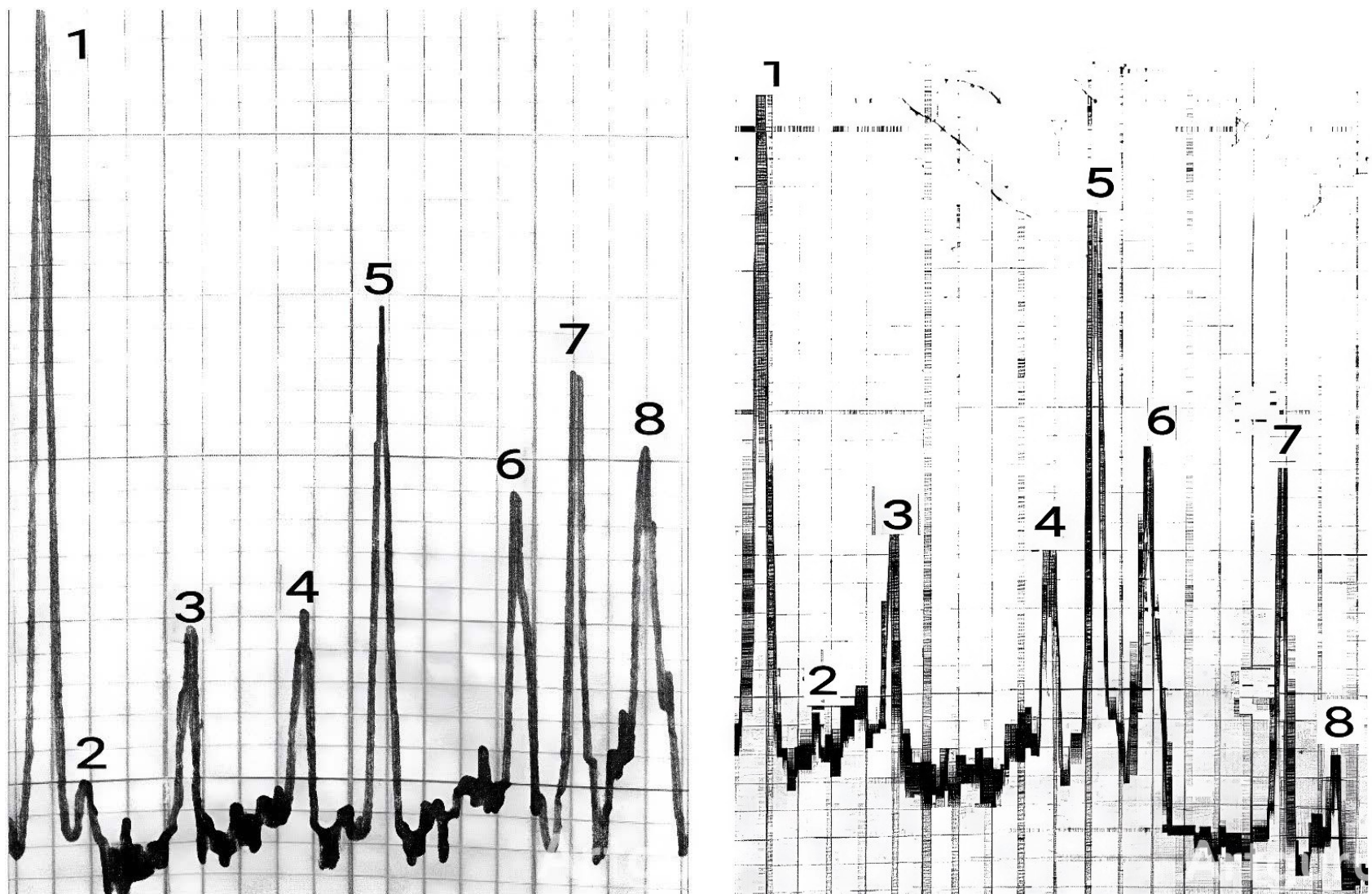


Рисунок 8. Хроматограмма компонентов исходного эфирного масла *Citrus sinensis* ($\alpha_D = +80,0^\circ$), слева, и хроматограмма компонентов масла *Citrus sinensis* после обработки ($\alpha_D = +78,0^\circ$) сорбентом (теплпат-*L*- аскорбиновая кислота, см. табл. 4), справа

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические методы анализа. Ч. III. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие для студентов заочной формы обучения / И. Н. Дмитриевич [и др.]; М-во образования и науки РФ, СПбГТУРП. – СПб.: СПбГТУРП, 2014. – 53 с. Режим доступа: <http://nizrp.narod.ru/metod/kafobshineorgh/9.pdf> (дата обращения: 01.02.2024).
2. Пругло, Г.Ф. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие / Г. Ф. Пругло, О. В. Федорова, Р. А. Смит; М-во образования и науки РФ, ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 85 с. Режим доступа: <http://nizrp.narod.ru/metod/kafobshineorgh/18.pdf> (дата обращения: 01.02.2024).
3. Бруссенцова, Л. Ю. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений / Л. Ю. Бруссенцова, А. А. Кудряшова. – Самара: НОУ ВПО СМИ «РЕАВИЗ», 2011. – 68 с.
4. Дмитриевич, И. Н. Основы химии твердых веществ. Расчетно-графическая работа: учебно-методическое пособие / И. Н. Дмитриевич, А. Р. Иванов; М-во науки и высшего образования РФ, С-Петерб. гос. ун-т пром. технологий и дизайна, Высшая шк. технологии и энергетики. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2024. – 43 с. – URL: <https://nizrp.narod.ru/metod/kafobshinneorgh/.1729638339.pdf> (дата обращения: 25.02.2025).
5. Инструкция по применению «Polisorb МР». – URL: <https://www.lsgeotar.ru/drugs/polisorb-mp-ABW-> (дата обращения: 19.02.2025).
6. Исидоров, В. А. Летучие выделения растений / В. А. Исидоров. – СПб., 1993.
7. Карпов, С. И. и др. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ / С. И. Карпов и др. (обзор). – URL: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20130201.pdf> (дата обращения: 19.02.2025).
8. Конькова, Т. В. и др. Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой / Т. В. Конькова и др. // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1457-1461.
9. ГОСТ 16187-70-ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Методы испытаний.
10. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
11. Инструкция на «Масло эфирное “Апельсин”». – URL: <https://spb.uteka.ru/product/maslo-efirnoe-apelsin-367967/> (дата обращения: 19.02.2025).