

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.726

ГИДРАТАЦИЯ КАРБОКСИЛЬНОГО ВОЛОКНИСТОГО СОРБЕНТА В РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМАХ

© 2021 г. Ю. С. Перегудов¹, *, Л. П. Бондарева¹, Б. А. Обидов¹, С. И. Нифталиев¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
проспект Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия

*e-mail: inorganic_033@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 13.07.2021 г.

Рассчитаны характеристики гидратации карбоксильных волокнистых материалов в металлических формах. Проведено сопоставление полученных характеристик с селективностью волокна ВИОН КН-1 к катионам металлов. Показано, что обмен ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} сопровождается перестройкой во второй гидратной оболочке ионообменников, характеризующейся уменьшением количества воды. Энтальпия дегидратации и общее количество воды уменьшаются при переходе от натриевой формы к ионным формам волокнистого сорбента. По результатам термического анализа определены температурные интервалы и количество удаляемой воды для каждой ступени дегидратации ионных форм волокна. Для Cu^{2+} -, Ni^{2+} -, Zn^{2+} -, Pb^{2+} -форм волокнистого сорбента наблюдаются наибольшие различия в количестве выделившейся воды на разных ступенях дегидратации по сравнению с другими формами. Установлено, что изменение количества воды средней гидратации при переходе от рабочей к обмениваемой форме сорбента совпадает с наиболее вероятным рядом селективности изученных катионов к волокну ВИОН КН-1.

DOI: 10.31857/S0044185621060164

ВВЕДЕНИЕ

Межфазный перенос растворителя оказывает влияние на ионообменное равновесие в набухающих материалах. Для объяснения механизма ионообменных процессов необходимо знать состояние воды в фазе ионообменника. Степень гидратации ионов, зависящая от их зарядов и радиусов, является одним из важных факторов, определяющих их подвижность и химическую активность. Гидратация ионов во многом определяет их поведение в растворе и способность сорбироваться, она влияет на скорость передвижения ионов, на условия их сближения и адсорбции на границе раздела фаз. Большая и устойчивая гидратная оболочка затрудняет перемещение ионов в воде и сближение с активными центрами обмена. При перемещении обмениваемых ионов происходит их взаимодействие с определенным количеством молекул воды. На скорость и глубину протекания сорбции будет оказывать влияние кинетически неравновесная вода в сорбентах. При изучении ближней гидратации важную роль играют кинетические свойства раствора, то есть диффузия и самодиффузия [1, 2]. Сведения о межфазном переносе воды и характеристиках гидратации при протекании ионного обмена помогут выбрать оптимальные условия процесса сорбции.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследованию гидратации зернистых ионообменных материалов в ионных формах посвящено много работ. Наименее изучены хемосорбционные волокнистые материалы ВИОН.

Изотермы адсорбции воды на анионообменной смоле в ионных формах Cl^- и Br^- показали, что максимальное число гидратации этих анионов составляет три, когда они связаны с активными группами. По мере поступления большего количества молекул воды порядка 40% ионов диссоциируют из ионообменных групп. На основе полученных результатов обсуждалась селективность разделения этих ионов. Установлено, что для двух анионообменных смол с функциональными триметиламмониевыми и диметиламмониевыми группами, селективность к Br^- -иону выше. Средние числа гидратации для данного аниона не зависят от структуры активной группы. В то время как степень ионной ассоциации между анионом и ионообменными группами зависит от типа функциональной группы. Подтверждено, что более сильная ионная ассоциация наблюдается для смолы с диметиламмониевыми группами и согласуется с более низкой селективностью иона Br^- к этой смоле [3, 4].

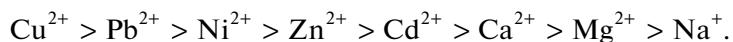
Установлено, что катион K^+ частично дегидратируется при переносе внутрь катионообменной смолы, в то время как ионы Rb^+ и Sr^{2+} сохраняют свои первичные гидратационные структуры [5].

Содержание воды определяли в пяти сильно-основных анионообменных смолах с функциональными триметиламмониевыми группами, имеющими различную обменную емкость и степень сшивки дивинилбензолом в одно-, двух-, трех- и четырехзарядных анионных формах. Показано, что гидратационные числа слабо гидратированных анионов Cl^- , Br^- , ClO_4^- и сильно гидратированного иона F^- не зависят от обменной емкости и незначительно снижаются с увеличением сшивки до 8%. В то время как для сильно гидратированного иона $H_2PO_4^-$ число гидратации заметно уменьшается с ростом обменной емкости и степени сшивки [6].

Установлено, что молекулы воды вблизи тетраметиламмониевых групп в анионообменной смоле стабилизированы в клатратоподобную структуру, чистой воды. В катионообменной смоле структура воды сильно отличается от чистой воды и напоминает структуру, обнаруженную в водном растворе серной кислоты [7].

В процессах ионного обмена необходимо учитывать гидратацию ионов и функциональных групп сорбентов. При изменении ионной формы сорбентов происходит перераспределение воды, что приводит к изменению характеристик гидратации и сорбции ионообменных, в том числе карбоксильных, материалов [8, 9].

Литературные данные по селективности карбоксильных ионообменников к катионам металлов весьма противоречивы [10–13]. Имеются основания предполагать, что для волокнистого карбоксильного ионообменника наиболее вероятен следующий ряд избирательности катионов:



Сродство катионов меди(II) к карбоксильному волокну значительно выше, чем остальных катионов переходных металлов и катионов свинца(II), для которых избирательность сравнима. Вероятно, этим и обусловлено различие положения катионов Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} в рядах селективности.

Числа гидратации сорбируемых ионов по-разному изменяются в зависимости от обменной емкости и степени сшивки. Однако практически отсутствует информация о перераспределении воды при смене ионной формы сорбентов и его связи с сорбционными характеристиками. Целью работы являлось изучение особенностей гидратации карбоксильного волокнистого сорбента в различных ионных формах, определение термодинамических и количественных характеристик общей гидратации и распределения кинетически неравновесной воды в фазе сорбента для установления зависимости между гидратацией карбоксильного ионообменника и его селективностью.

МЕТОДИКА

В качестве объекта исследования служил волокнистый сорбент ВИОН КН-1 с функциональными группами $-COOH$, его характеристика дана в работе [14]. Подготовку волокнистого ионообменника проводили по стандартным методикам [15]. Исходное волокно находилось в натриевой форме. Солевые формы сорбента получали динамическим методом, пропуская растворы соответствующих солей с концентрацией 0.1 моль/дм³ через волокно.

Изотермы сорбции паров воды получали изопиестическим методом. Для этого выдерживали навески солевых форм волокна над насыщенными растворами солей с различным парциальным давлением водяного пара до установления равновесия. Поглощение паров воды солевыми формами волокна ВИОН КН-1 проводили при 298 К в диапазоне активности воды (a_w) от 0.111 до 0.980 [15]. Установление равновесия определяли по постоянной массе образцов волокна, количество поглощенной воды определяли гравиметрическим методом [16, 17].

Экспериментальные исследования дегидратации образцов волокна в солевых формах проводили на приборе синхронного термического анализа (ТГ-ДТА/ДСК) модели STA 449 F3 Jupiter, фирмы NETZSCH в атмосфере азота [16, 18]. Для исследования использовали образцы волокна массой 0.1 г, которые выдерживали при активности воды 0.980. Точность измерения температуры методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) составляет 0.1°C. Для обработки полученных кривых ДСК и ТГ использовали программное обеспечение NETZSCH Proteus MS Excel, после чего строили дифференциальные кривые dДСК и dТГ. Эксперименты проводили по программе нагрева от 20 до 430°C со скоростью 5 К/мин в окисированных алюминиевых тиглях в среде газообразного азота класса 5 с расходом продувочного газа – 60 см³/мин. В результате проведенных исследований получены 4 зависимости: кривая потери

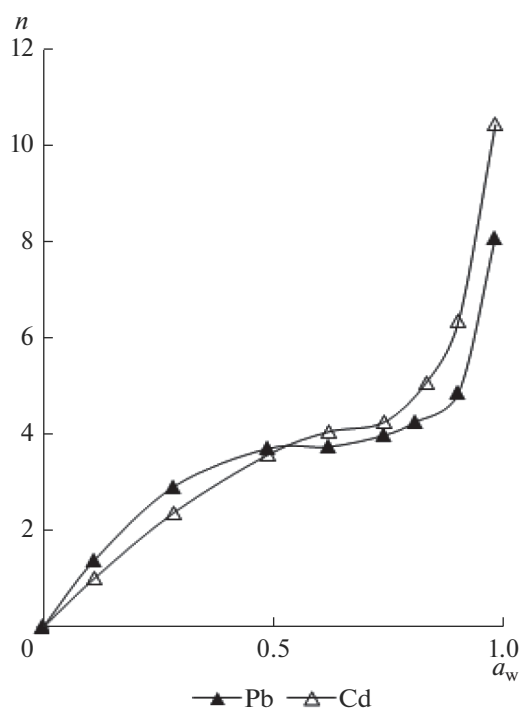
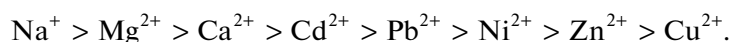


Рис. 1. Изотермы сорбции воды волокном ВИОН КН-1 в свинцовой и кадмиевой формах (n , моль H_2O /моль функциональных групп).

массы (ТГ), зависимость изменения массы образца от температуры; кривая тепловых эффектов (ДСК), из которой следует, что реакция эндотермическая; кривая скорости потери массы (ДТГ), то есть производная по времени; кривая скорости изменения ДСК (производная от ДСК), которая позволяет уточнить температуры начала и конца процесса дегидратации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Набухание ионообменных сорбентов в воде сопровождается образованием структуры межмолекулярных водородных связей, различающихся по энергии [19]. Полимерная матрица, функциональные группы и противоионы обладают разной гидратационной способностью, влияющей на кинетическую неоднородность растворителя у об-



По результатам изопиестического метода вычислены значения свободной энергии Гиббса гидратации ($\Delta_h G$) волокна ВИОН КН-1 в Cd^{2+} , Pb^{2+} -формах (рис. 2) по формуле, приведенной в работе [15]:

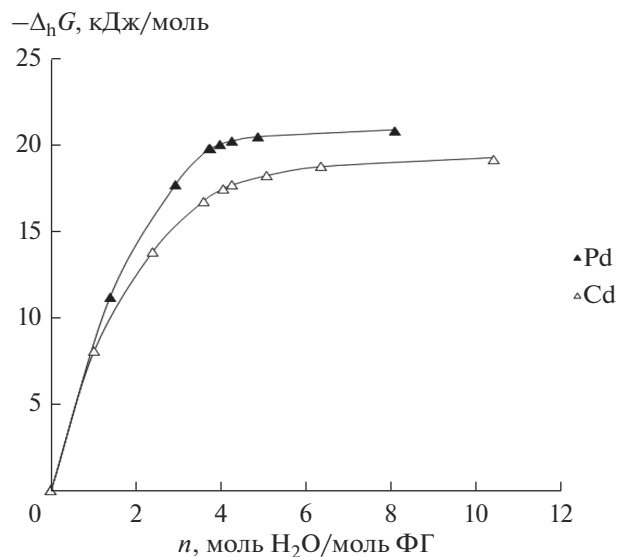


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса гидратации с увеличением количества воды в свинцовой и кадмиевой формах волокна ВИОН КН-1 при 298 К.

разцов ионообменного волокна в различных солевых формах [9, 20–22]. Изучение сорбции паров воды позволяет получить информацию о механизме влагопоглощения ионными формами волокна. Количественной характеристикой поглощения воды волокном служат изотермы сорбции паров воды (рис. 1).

Как видно из рис. 1 изотермы имеют s-образный вид. Каждый участок изотерм соответствует разному характеру взаимодействия паров воды с ионными формами волокна. Начальный участок соответствует гидратации противоионов Pb^{2+} , Cd^{2+} и карбоксильных групп волокна. Образовавшийся слой сорбированных молекул воды притягивает дополнительные молекулы воды. В результате наблюдается увеличение количества поглощаемой воды свинцовой формой волокна до значения a_w равной 0.5, кадмиевой – 0.65. Полученные данные и приведенные в работах [9, 20, 21] позволили установить, что общее количество сорбированной воды (n_∞ , моль H_2O /моль ФГ) волокном ВИОН КН-1 уменьшается в ряду солевых форм:

$$\Delta_h G = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n dl \ln a_w.$$

Известно, что набухание полимеров протекает в две стадии. Первая стадия – это связывание мо-

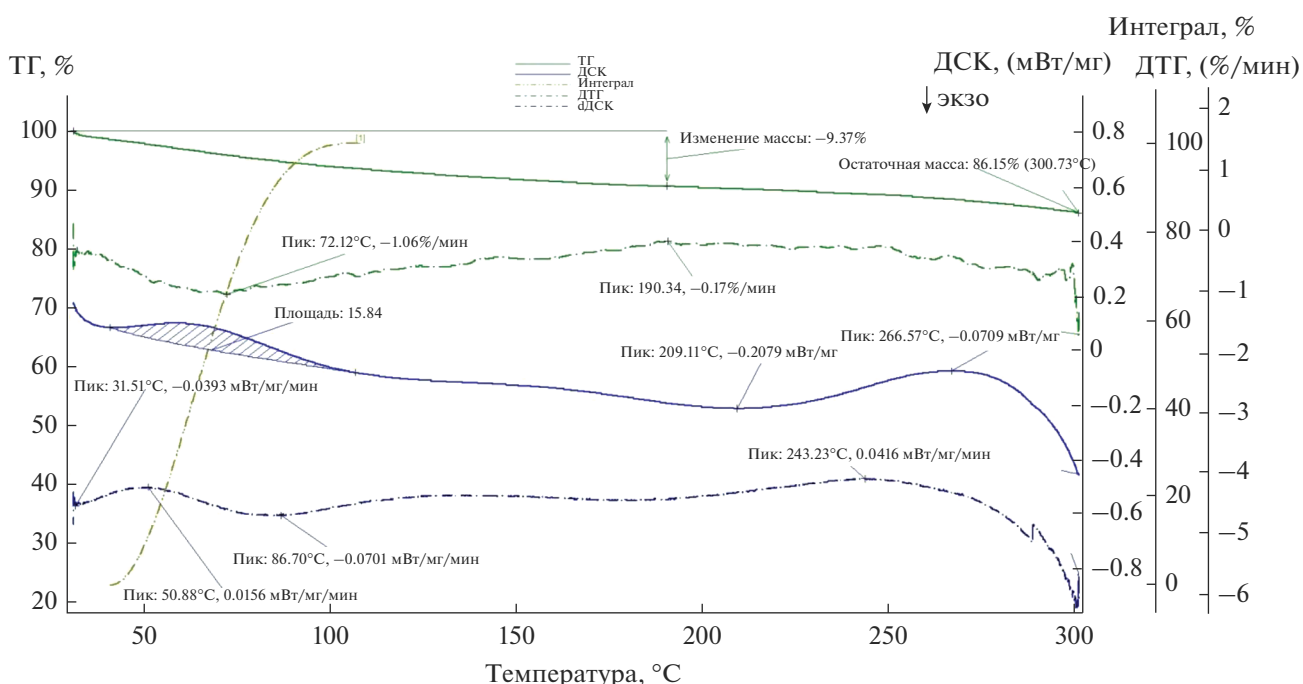
Таблица 1. Термодинамические характеристики предельной гидратации волокнистого сорбента ВИОН КН-1 в металлических формах при 298 К

Ионная форма	$\Delta_{\text{deh}}H$, Дж/г	$-\Delta_{\text{h}}G^{\circ}$, кДж/г	n_{∞} , моль H_2O /моль ФГ
Na^+	1234	103.2	14.9
Mg^{2+}	1637	116.9	13.0
Ca^{2+}	452	97.3	10.4
Cu^{2+}	274	72.8	4.9
Ni^{2+}	211	63.2	6.9
Zn^{2+}	192	117.6	5.1
Cd^{2+}	158	64.8	10.4
Pb^{2+}	386	76.3	8.1

лекул воды определенными группами макромолекулы, сопровождающееся выделением теплоты. Вторая – это диффузия, протекающая без выделения теплоты и сопровождающая ростом энтропии системы [23]. При $n < 1$ гидратация волокна в свинцовой форме характеризуется большей величиной $\Delta_{\text{h}}G$ по сравнению с кадмиевой формой. При сорбции до 4 моль воды наблюдается увеличение $\Delta_{\text{h}}G$, что соответствует наиболее интенсивному взаимодействию молекул воды и активных центров солевых форм волокна. Данный участок кривых соответствует поглощению солевыми формами ВИОН КН-1 воды ближней гидратации. Поглощение воды дальней гидратации волокном сопровождается незначительным

изменением величины $\Delta_{\text{h}}G$. При полном набухании волокна энергия Гиббса имеет постоянное стандартное значение ($\Delta_{\text{h}}G^{\circ}$), приведенное в табл. 1.

Данные по дегидратации карбоксильного волокна ВИОН КН-1 позволяют получить информацию по распределению кинетически неоднородной воды в ионных формах волокнистого сорбента. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии в виде термоаналитических кривых на примере Cd^{2+} -формы волокна ВИОН КН-1 представлены на рис. 3. По кривым потери массы рассчитана степень превращения массы α (отношение массы образца в определенный момент времени к общему изменению массы в конце процесса).

**Рис. 3.** Термограмма кадмиевой формы волокна ВИОН КН-1.

По результатам ДСК рассчитаны энтальпии дегидратации ($\Delta_{\text{deh}}H$, Дж/г) карбоксильного волокна ВИОН КН-1 в различных ионных формах (табл. 1). Как видно из данных табл. 1, для *s*-металлов наблюдаются более высокие значения энтальпии дегидратации и количества поглощенной воды при предельной степени набухания, чем для *d*- и *p*-металлов. Следует отметить более существенные различия в энтальпиях гидратации ионных форм карбоксильного волокна, чем в энергиях Гиббса. Общее количество воды и энтальпия дегидратации уменьшается при переходе от натриевой формы к ионным формам карбоксильного волокна.

Для определения температурного интервала и количества воды, удаляемого с примерно одинаковой скоростью, построены графики зависимости $-\lg\alpha$ от $1/T$ (рис. 4). Приведенные зависимости являются ступенчатыми, состоящие из трех участков. Начальные участки соответствуют выделению молекул воды, расположенных в области дальней гидратации и образующих связи по типу диполь-дипольного взаимодействия. На втором участке выделяются молекулы растворителя и их ассоциаты, находящиеся вблизи функциональных групп волокна и противоионов. На третьем участке дегидратации выделяются молекулы воды, взаимодействующие с карбоксильными группами волокна и противоионами по ион-дипольному типу [15].

В табл. 2 приведены количественные характеристики кинетически неравновесной воды в различных солевых формах волокна ВИОН КН-1 в области предельного набухания определенные ранее [9, 20, 21] и в настоящей работе.

Разница температур дегидратации ионных форм карбоксильного волокна составила для дальнесвязанной воды 22 градуса, среднесвязанной 35 градуса, ближнесвязанной 50 градусов. Удаление воды ближней гидратации из Ni^{2+} - и Zn^{2+} -форм волокна осуществляется в одинаковом интервале температур. Для Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} -форм также наблюдаются близкие интервалы температур удаления ближнесвязанной воды, но более высокие, чем для Ni^{2+} - и Zn^{2+} -форм. Можно предположить, что ионы Ni^{2+} и Zn^{2+} обладают более высокой селективностью к карбоксильному волокну, чем ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} . Наибольшее различие в количестве выделившейся воды на разных ступенях дегидратации наблюдается для Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Na^{+} -форм волокнистого сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По методике, предложенной в работе [8], определена энергия Гиббса межфазного переноса растворителя ($\Delta_w G$) при обмене ионов натрия на

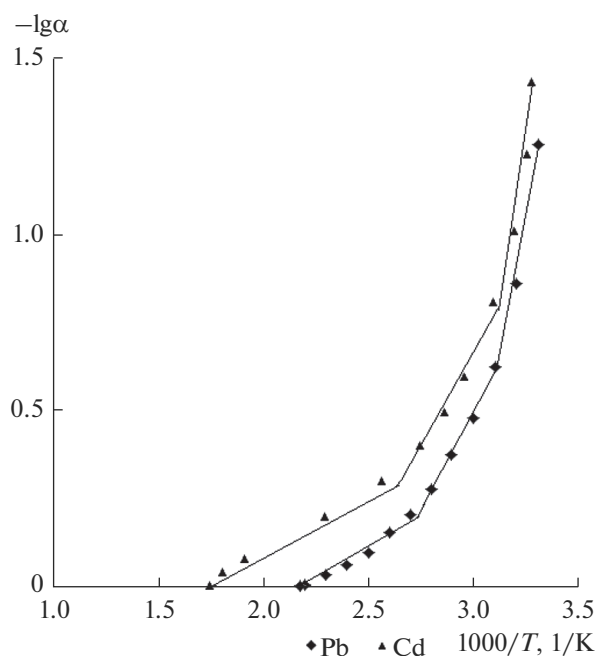
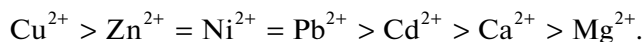


Рис. 4. Зависимость $\lg\alpha$ от $1000/T$ для образцов волокна ВИОН КН-1 в свинцовой и кадмиевой формах.

изученные катионы. Эта величина представляет собой разницу между энергиями Гиббса ионообменной сорбции и непосредственно обмена катионов и описывает вклад изменения гидратации сорбента при переходе от одной ионной формы к другой. Также определено изменение характеристик общей гидратации и распределения кинетически неравновесной воды при переходе от исходной натриевой формы волокнистого сорбента к формам поглощенных ионов, представленные в табл. 3.

Согласно полученным данным наиболее существенные перестройки в гидратной оболочке волокнистого сорбента происходят в области среднесвязанной воды. При обмене изученных катионов происходит уменьшение количества воды средней гидратации (Δx_2), то есть воды расположенной вблизи противоионов и функциональных групп и участвующей в образовании связи между сорбентом и сорбатом. Ионные формы волокна по уменьшению количества выделившейся на второй стадии воды можно расположить в следующий ряд:



Существенную роль в энергетических характеристиках ионного обмена играет энергия Гиббса межфазного переноса воды $\Delta_w G$. Данная величина является аддитивной составляющей энергии Гиббса сорбции наряду с энергией полного ион-

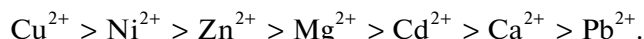
Таблица 2. Количественные характеристики кинетически неравновесной воды в ионообменном волокне ВИОН КН-1

<i>n</i>	Форма волокна	Степень дегидратации	Интервал температуры ступеней дегидратации <i>T</i> , К	Количество выделившейся воды, <i>x</i> , моль H ₂ O/моль ФГ	Массовая доля воды, выделившейся на каждой ступени, %
1	Na ⁺	I	303–323	2.1	14
		II	323–354	9.3	61
		III	354–446	3.8	25
2	Cu ²⁺	I	303–325	1.0	20
		II	325–350	1.9	39
		III	350–428	2.0	41
3	Ni ²⁺	I	293–329.5	2.8	41
		II	329.5–356	2.3	33
		III	356–393	1.8	26
4	Zn ²⁺	I	293–326	1.7	33
		II	326–356	2.2	43
		III	356–393	1.2	24
5	Ca ²⁺	I	303–330	3.3	31
		II	330–374	3.5	33
		III	374–453	3.8	36
6	Mg ²⁺	I	303–323	4.3	33
		II	323–367	4.5	35
		III	367–453	4.2	32
7	Cd ²⁺	I	304–318	3.7	36
		II	318–366	3.1	30
		III	366–453	3.6	34
8	Pb ²⁺	I	303–331	3.6	44
		II	331–391	2.4	30
		III	391–453	2.1	26

Таблица 3. Характеристики изменения общей гидратации и распределения энергетически неравновесной воды при изменении ионных форм волокнистого сорбента ВИОН КН-1 при 298 К

Конечная ионная форма	Изменение общего количества воды (Δx , моль H ₂ O/моль ФГ)	Изменение общего количества воды дальней гидратации (Δx_1 , моль H ₂ O/моль ФГ)	Изменение общего количества воды средней гидратации (Δx_2 , моль H ₂ O/моль ФГ)	Изменение общего количества воды ближней гидратации (Δx_3 , моль H ₂ O/моль ФГ)	Энергия Гиббса межфазного переноса растворителя ($-\Delta_w G$, кДж/моль)
Mg ²⁺	-2.2	2.2	-4.8	0.4	550.0
Ca ²⁺	-4.6	1.2	-5.8	0	390.4
Cu ²⁺	-10.3	-1.1	-7.4	-1.8	644.5
Ni ²⁺	-8.3	0.7	-7.0	-2.0	638.7
Zn ²⁺	-9.1	-0.4	-7.1	-2.6	612.3
Cd ²⁺	-4.8	1.6	-6.2	-0.2	505.95
Pb ²⁺	-7.1	1.5	-6.9	-1.7	353.2

ного обмена катионов. Формы волокна по увеличению $\Delta_w G$ можно расположить в следующий ряд:



Сравнение двух последовательностей изменения характеристик гидратации с наиболее вероятным рядом селективности изученных катионов показывает, что изменение количества воды средней гидратации симбатно селективности катионов к волокну ВИОН КН-1. Изменение гидратации, являясь энергетически выгодным процессом, лишь облегчает сорбционный процесс в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, природа противоиона оказывает влияние на распределение кинетически неоднородной воды в ионных формах волокнистого сорбента, так для изученных ионов *d*- и *p*-металлов характерны большие различия в долях дальне-, средне- и ближнесвязанной воды, чем для ионов кальция и магния. При обмене изученных катионов металлов на карбоксильном волокне в натриевой форме наблюдаются значительные изменения в области среднесвязанной воды. Переход от натриевой к металлическим формам волокна ВИОН КН-1 сопровождается уменьшением энтальпии дегидратации и общего количества воды. Установлено, что изменение количества воды средней гидратации при переходе от рабочей формы сорбента к форме обмениваемых катионов совпадает с рядом их селективности к карбоксильному волокну ВИОН КН-1.

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом секции “Адсорбционные явления” научного совета РАН по физической химии № 20-03-460-06.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
2. Риман В., Уолтон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
3. Okada T., Harada M. // Analytical Chemistry. 2004. V. 76. № 15. P. 4564.
4. Harada M., Okada T. // J. Chromatography A. 2005. V. 1085. № 1. P. 3.
5. Harada M., Okada T. // Chemical Communications. 2008. V. 16. № 41. P. 5182.
6. Yuchi A., Kuroda S., Takagi M. et al. // Analytical chemistry. 2010. V. 82. № 20. P. 8611.
7. Yamanaka K., Kawakami M., Kameda Y. et al. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2019. V. 92. № 8. P. 1341.
8. Бондарева Л.П., Астапов А.В., Селеменев В.Ф. и др. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1323.
9. Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Астапов А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 42.
10. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Kosandrovich E.G. // Reactive and Functional Polymers. 2016. № 102. P. 147.
11. Треймион Б. Разделение на ионнообменных смолах / Пер. с франц. под ред. Чмутова К.В., Кремера Н.А. М.: Мир, 1967. 432 с. Trémillon B. Les separations par les resins échangeuses d'inos. / Paris. Monographies de chimie minérale. 1965. 383 p.
12. Ion Exchange Technology I Theory and Materials / Ediors Luqman I.M., Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2012. 550 p.
13. Pehlivan E., Altun T. // J. Hazardous Materials. 2007. № 140. P. 299.
14. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. М: Химия, 1981. 192 с.
15. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
16. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука. 2002. 157 с.
17. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. Практикум по ионному обмену. Воронеж: ВГУ, 2004. 160 с.
18. Kobari D. The Japan Society for Analytical Chemistry. 2005. V. 54. № 7. P. 627.
19. Углянская В.А., Чикин Т.А., Селеменев В.Ф. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
20. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Кузнецова И.В. // Журн. физической химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 960.
21. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Попова К.А. // Журн. физической химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 566.
22. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д. // Журн. физической химии. 2011. Т. 85. № 7. С. 1359–1362.
23. Вода в дисперсных системах / Под ред. Дерягина Б.В., Чураева Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. М.: Химия, 1989. С. 31.