

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ – ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

А. А. Комиссаренков, О. В. Федорова

СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Определение свойств сорбентов

**Учебно-методическое пособие
для выполнения курсовой работы**

Санкт-Петербург

2015

УДК 543 (075)

К 632

ББК 54 24.4

Комиссаренков А. А., Федорова О. В. СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы / СПбГТУРП. – СПб., 2015. - 44 с.

Настоящее пособие для проведения курсовой работы по дисциплине «Сорбционные технологии» включает обзор лабораторных методик, связанных с подготовкой сорбентов к анализу, определением их физико-механических характеристик и ряда параметров твердых веществ, отражающих свойств поверхности, с целью применения в конкретных условиях эксперимента в химической технологии.

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

Рецензенты: зав. кафедрой технологии бумаги и картона СПбГТУРП, доктор технических наук А. С. Смолин.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© Комиссаренков А.А., Фёдорова О.В.,
2015

© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сорбционные технологии 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, связанного с выполнением индивидуальной курсовой работы. В связи с большим разнообразием химических процессов в химической технологии перечень тематик курсовых работ представляется весьма значительным с ограничением по доступному оборудованию.

Тематика курсовых работ представлены тремя группами работ:

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

Темы работ 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).

Выполнение курсовой работы студента способствует развитию творческой мысли с мотивацией профессионального роста и умением грамотно выражать свои мысли устно и письменно.

Дисциплина «Сорбционные технологии» вместе с курсом «Основы химии твердых веществ», включенные в ФГОС -3 как дисциплины по выбору. Они неразрывно связаны с фундаментальными и специальными дисциплинами химико-технологического и экологического направлений подготовки и базируются на компетенциях, сформированных в дисциплинах: общая и неорганическая химия, аналитическая химия и физико-химические методы анализа, органическая химия, физическая химия, теоретические основы водоподготовки.

Пособие предназначено для студентов института технологии СПбГТУРП, занимающихся по направлениям «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и «Техносферная безопасность».

1. ПОДГОТОВКА СОРБЕНТОВ К РАБОТЕ

В сорбционных технологиях используется большое разнообразие сорбционно - активных веществ неорганической и органической природы с различными функциональными свойствами. Использованию того или иного сорбента всегда предшествует подготовительная работа, направленная на максимально эффективное использование конкретного сорбента в заданном технологическом цикле.

1.1. Фракционирование

Крупнозернистый сорбент измельчают в ступках или шаровых мельницах. Необходимую фракцию сорбента отбирают просеиванием. Просеивание осуществляется «сухим» или «мокрым» способом. При сухом просеивании сорбент высушивают на воздухе и просеивают через набор стандартных сит вручную или на фракционаторе. Для мокрого просеивания сорбент помещают на грубое сито, в стандартном наборе сит, и промывают циркулирующим потоком дистиллированной воды. Не следует просеивать катиониты в Н-форме, так как это приводит к сильной коррозии сит и загрязнению сорбентов ионами тяжелых металлов.

1.2. Очистка от растворенных примесей и железа

Катионит помещают в стакан и заливают насыщенным раствором хлорида натрия, для набухания. Набухший катионит переносят в делительную воронку, заливают 5%-м раствором гидроксида натрия и оставляют на 2-3 ч, потом щелочь сливают, приливают новую порцию и повторяют обработку до исчезновения окраски в щелочном растворе. От щелочи катионит отмывают примерно 10 объемами (отношение к объему катионита) воды и

последовательно промывают его 5; 10; 15%-ми растворами соляной кислоты до отрицательной реакции на ионы железа (III) в промывных водах. Для более полной и быстрой очистки катионита от железа, которое является обычной примесью, его промывают раствором ЭДТА, лимонной кислоты и др.

После промывания дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора катионит в Н-форме высушивают на воздухе и сохраняют в герметичной посуде.

Анионит помещают в стакан и заливают насыщенным раствором хлорида натрия. Набухший анионит переносят в делительную воронку и обрабатывают 2-5%-м раствором соляной кислоты до отрицательной реакции на ионы железа (III) в промывных водах и отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Полученный в Cl-форме ионит высушивают на воздухе и сохраняют в герметичной посуде. Если необходимо получить анионит в OH-форме, то после промывания водой его обрабатывают вначале 5%-м, а затем 10%-м раствором NaOH до отрицательной реакции на ионы хлора. Избыточную щелочь отмывают дистиллированной водой. Необходимо помнить, что сильноосновные аниониты в OH-форме склонны к поглощению CO_2 , поэтому вода, используемая в качестве промывной, не должна содержать углекислоты. Сушка анионита в этом случае должна осуществляться в толще азота или воздуха, очищенного от CO_2 при комнатной температуре. Сохраняют такой анионит в герметично закрытых сосудах.

1.3. Переведение в солевые формы

Солевая форма – это такая форма сорбента, в которой противоионами не являются ионы водорода или гидроксила. Зарядку ионитов в солевую форму осуществляют в сорбционной колонке, путем пропускания через нее

раствора соответствующего электролита. Полнота зарядки проверяется по отсутствию в фильтрате иона, первоначально находившегося в фильтрате.

Зарядку сильнокислотных ионитов из Н-формы в солевую форму проводят обработкой 0,5-2,0 М раствором соответствующих солей с последующей промывкой водой. Слабокислотный катионит из Н-формы в Na-форму переводят обработкой раствором NaOH. После промывки сорбента водой его сушат на воздухе.

2. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

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.

2.1. 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 измеряют объем фракций (V_1, V_2, V_3, V_4).

Расчет фракций проводят по формуле

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

где V – объем взятого сорбента, см³; V_1 – 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_{cp} . Аналогично вычисляют теоретические размеры сит, через которые могли бы пройти 10 и 80 % сорбента (d_{10} и d_{80}).

Отсюда вычисляется коэффициент неоднородности сорбента K :

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

2.2. 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 усадка 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.

2.3. 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

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

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 $m_6 = (m_4 + m_5) - m_3$; 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_n/m , см³/г.

2.4. 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 дм³ дистиллированной воды со скоростью 10 см³/мин. После измерения объема уплотненного слоя сорбента проводят расчет по формуле

$$V_{уд} = \frac{V_n}{m},$$

где $V_{уд}$ – удельный объем сорбента, см³/г; V_n – объем набухшего сорбента, см³; 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 см³ 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 замеряют объем.

Удельный объем вычисляют по формуле

$$V = \frac{V_n \cdot 100}{m(100 - w)},$$

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.

2.5. 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.

2.6. 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 течении 55-60 мин.

Расчет влажности ионита проводят по формуле

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

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.

2.7. Определение механической прочности сорбента

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

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 течении 8 ч. После этого замеряют объем сорбента в цилиндре, отделяют сорбент от жидкости и подвергают его фракционному анализу. Изменение фракционного состава является критерием механической прочности сорбента.

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

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

2.8. 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 течении 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.

1г сухого катионита вносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см³, снабженную обратным холодильником. В колбу заливают точно 100 см³ 2,5 М раствора H₂SO₄, 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 H_2SO_4 .

Устойчивость катиона (Н, %) определяют как отношение величины обменной емкости ионита после контакта с H_2SO_4 E_{H}^+ , моль - экв/г, и емкости до контакта с кислотой E , моль - экв/г, рассчитывают по формуле

$$H = \frac{E_{\text{H}}}{E} 100.$$

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

Отбирают пробу из объединенного фильтрата и промывных вод, равную 20 см^3 в коническую колбу вместимостью 200 см^3 , добавляют к ней 10 см^3 раствора H_2SO_4 (1:3) и точно 20 см^3 0,002 М раствора KMnO_4 (раствор фиксана, разбавленный в 10 раз). Приготовленную пробу кипятят ровно 10 мин на электроплитке с добавкой кипятка для равномерного кипения.

В случае исчезновения розовой окраски KMnO_4 в горячий раствор добавляют из бюретки еще 20 см^3 0,002 М раствора KMnO_4 , дополнительно вводят 10 см^3 раствора H_2SO_4 (1:3) и кипятят еще 5 мин, независимо от того, сколько времени кипел до этого раствор.

Затем к горячему раствору добавляют 5 см^3 0,01 н раствора $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (розовая окраска раствора KMnO_4 должна исчезнуть) и избытки ее оттитровывают вновь раствором KMnO_4 .

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

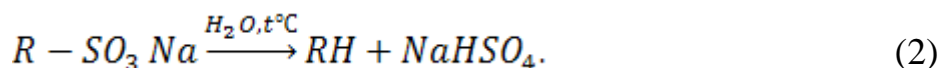
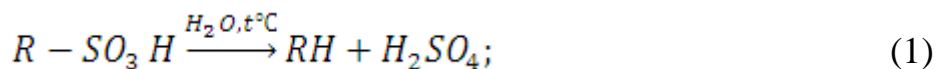
$$Q_{\text{к}} = (a - b) \cdot 10 \cdot 0,08, \text{ мг О } / \text{ дм}^3,$$

где a – общее количество точно 0,002м (0,01м·э) раствора KMnO_4 , см^3 ; b - количество точно 0,01н раствора $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, см^3 .

В полумикрометоде объемы реагентов могут быть меньше.

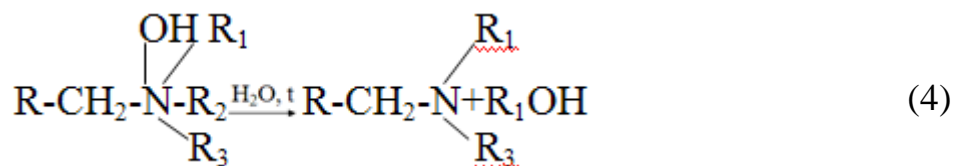
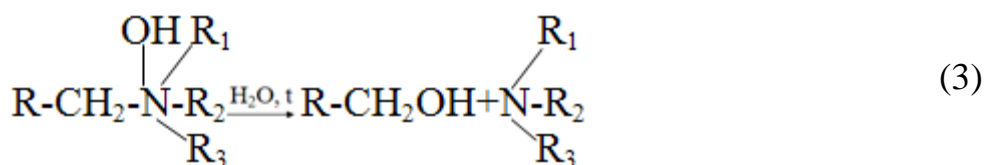
Определение термической устойчивости сорбентов.

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

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

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.

3. 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).

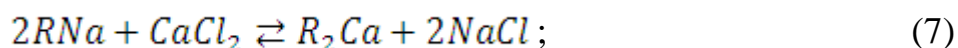
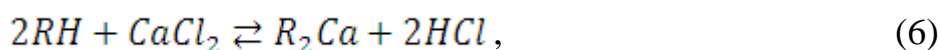
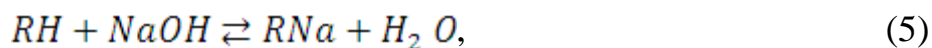
В статических условиях определяют:

- 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;

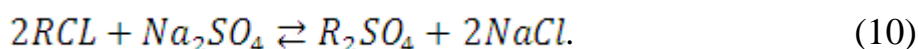
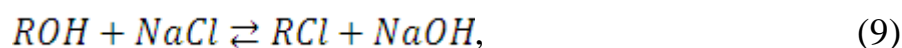
3) равновесную обменную емкость, которая зависит от многих факторов, определяющих равновесие, и является переменной величиной.

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 – DOE, 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.

3.1. Определение статической обменной емкости сорбентов (на примере 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 М раствора CaCl_2 , в другие две колбы – по 100 см^3 0,1 М раствора NaOH , после чего колбы закрывают и оставляют стоять минимум на 4 ч 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 М раствором NaOH ;
- б) раствор, содержащий едкий натр – 0,1 М раствором HCl .

Расчет производят по формулам

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

$$\text{COE}_{\text{CaCl}_2} = \frac{4 M_{\text{NaOH}} - V_{\text{NaOH}}}{m}, \text{ ммоль}_3/\text{г},$$

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 М раствора CH_3COONa . После 24 ч настаивания при периодическом перемешивании, 25 см^3 фильтрата титруют 0,1 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 М раствора NaOH, пошедшее на титрование в параллельных пробах, см³; m – масса навески воздушно-сухого ионита, г;

M – теоретическая молярность раствора NaOH, г; W – влажность ионита, %; K – поправочный коэффициент для 0,1 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 см³. Затем в две колбы помещают по 100 см³ 0,1 М раствора NaCl, а в две другие – 100 см³ 0,01 М раствора HCl, после чего колбы закрывают и оставляют стоять минимум на 4 ч при периодическом перемешивании содержимого. Затем из колб отбирают по 25 см³ 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

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

3.2. Оценка свойств ионитов методом потенциометрического титрования

Кривые титрования, полученные с помощью потенциометрического метода, позволяют дать основную химическую характеристику ионита: наличие активных групп и степень их диссоциации в зависимости от

значений pH среды, полную обменную емкость ионита, определяемую суммой всех активных групп, входящих в состав ионита и вступающих в реакцию, обменную емкость ионитов при постоянном значении pH среды, а также позволяет определить, к какому типу относится исследуемый ионит – кислотному или основному. Кривые титрования получают при постоянной ионной силе раствора (солесодержании), так как обменная способность ионита зависит от значений pH среды и концентрации обменивающегося иона в растворе.

Для определения кривой титрования в 10 конических колб вместимостью 200 см³ вносят по 1г (в расчете на сухой продукт) воздушно – сухого ионита в Н- или ОН – форме, обычно с размерами частиц 0,20 - 0,4 мм.

В колбы наливают 0,20 М раствора HCl и NaCl в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Потенциометрическое титрование ионитов

№ колбы	0,20 М NaCl, см ³	0,20 М HCl, см ³	0,20 М NaOH, см ³
1	100	0	-
2	90	10	-
3	80	20	-
4	70	30	-
5	60	40	-
6	50	50	-
7	40	60	-
8	30	70	-
9	20	80	-
10	0	100	0
11	100	-	10
12	90	-	20
13	80	-	30
14	70	-	40
15	60	-	50
16	50	-	60
17	40	-	70
18	30	-	80
19	20	-	100
20	0	-	0

Берут еще 10 колб и заполняют их теми же растворами, но без смолы. Затем в каждую из колб наливают раствор NaCl с таким расчетом, чтобы довести суммарный объем в каждой колбе до 100 см³.

Растворы с навесками настаиваются в случае сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов 24 ч, а в случае слабокислотных катионитов и низкоосновных анионитов 7 сут. После необходимого времени контакта в каждой колбе в присутствии ионита измеряют значения рН раствора на рН – метре.

По полученным данным строят классические кривые титрования.

Второй способ предполагает обработку ионитов растворами щелочи (для Н-катионитов) или растворами кислоты (для ОН - анионитов) различают концентрации (20, 40, 60 и т.д. до 200 моль_э /дм³). Через 24 ч определяют рН раствора в присутствии ионита и строят кривую титрования.

Полученная кривая титрования дает картину поведения ионита при поглощении кислоты или щелочи при низком содержании в условиях, приближенных к условиям работы ионита в ионообменных колонках.

Для сильнокислотных и высокоосновных ионитов кривая идет почти параллельно оси абсцисс, т.е. величина рН постоянна, при насыщении смолы ионами не наблюдается резкого спада кривой. Иониты, содержащие слабокислотные или слабоосновные группы, характеризуются плавным спадом кривой титрования.

3.3. 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.

3.4. 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 или 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 pH 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 .

4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ (СОРБЕНТЫ, НОСИТЕЛИ, НАПОЛНИТЕЛИ, ПИГМЕНТЫ, КАТАЛИЗАТОРЫ, РЕДОКСИТЫ)

Реакционная способность твердого вещества во многом определяется свойствами его поверхности. Реальная поверхность твердого вещества топохимически неоднородная. Обрыв периодичности кристаллической решетки приводит к координационной сфере 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 функционалы, образовавшиеся взаимодействием с молекулами 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.

Поверхность твердых веществ представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как основного, так и кислотного типа. 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. 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

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

где α_A – активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

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 методом в водных растворах.

4.1. Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов в Н-форме потенциометрическим методом

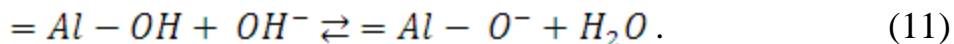
Сорбент в Н-форме можно рассматривать как необычно «многоосновную» твердую кислоту. По существу нейтрализация, т.е. перевод в солевую форму каждой поверхностной группы, влечет за собой изменение кислотности «следующей за ней», поскольку все они вместе составляют ансамбль функционалов, закрепленных на макрорадикале. С этим связан непривычный монотонный ход кривой титрования, особенно характерный для природных ионитов слабокислотного типа на неорганической основе или искусственно полученных методами осаждения, соосаждения а также их модифицированных форм.

В связи с подчинением ряда функциональных групп тем или иным ассоциатам в локальном месте структуры макрорадикала с характеристическими размерами, что отражает формальную степень полимеризации этой структуры, значения pK_a даже родственных функциональных групп могут отличаться и создавать спектр кислотно-основных свойств поверхности.

Потенциометрическое титрование твердых кислот позволяет определить кислоту равновесия реакции нейтрализации, соответствующую $K_{дис}$ функциональных групп.

В качестве примера можно привести вариант обработки кривой потенциометрического титрования алюмосиликатного природного сорбента со структурой монтмориллонита.

Равновесие в этом случае может быть представлено в виде



Константа равновесия реакции отражает активность образца в реакции нейтрализации

$$K = \frac{[Al-O^-]}{[Al-OH] \cdot [OH^-]}. \quad (12)$$

Если концентрации функциональных групп на поверхности сорбента отнести к объему жидкой фазы в моль/дм³, тогда концентрация образующихся по приведенной реакции равновесных состояний будет равна концентрации щелочи, расходуемой на их образование

$$[= Al - O^-] = C_{OH} = C_{NaOH} - [OH^-], \quad (13)$$

где C_{NaOH} - общая концентрация добавлений щелочи в титруемой суспензии, а $[OH^-]$ - равновесная концентрация гидроксильных ионов в растворе.

Равновесная концентрация исходных группировок $[=Al-OH]$ на поверхности твердой кислоты есть разность

$$[= Al - O^-] = [= Al - OH] - [= Al - O^-] = [= Al - OH] - C_{OH}. \quad (14)$$

Тогда

$$K = \frac{C_{OH^-}}{([=Al-OH] - C_{OH}) \cdot [OH^-]}. \quad (15)$$

После линеаризации уравнение имеет вид

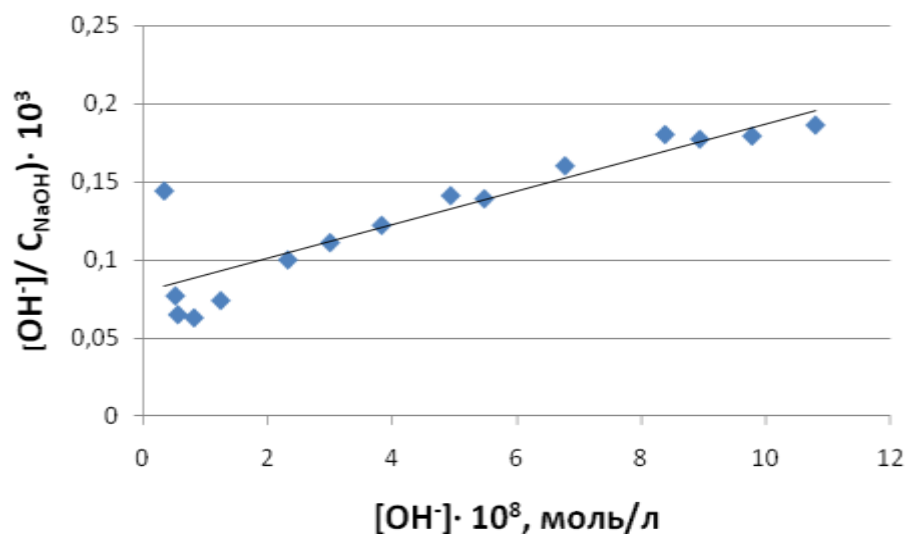
$$\frac{[OH^-]}{C_{OH^-}} = \frac{1}{K[=Al-OH]} + \frac{[OH^-]}{[=Al-OH]}. \quad (16)$$

Решается в отношении концентрации поверхностных центров $[=Al-OH]$ и константы равновесия $K_{рав}$ (табл. 3).

Таблица 3

Данные потенциометрического титрования водной (30 см³) суспензии алюмосиликатного сорбента в Н-форме (0,5 г) раствором 0,01 моль/дм³ NaOH

V_{NaOH} , мл	pH	$C_{\text{NaOH}} \cdot 10^5$, моль/л	$[\text{OH}^-] \cdot 10^8$, моль/л	$([\text{OH}^-]/C_{\text{NaOH}}) \cdot 10^3$
0	5,40	-	-	-
0,07	5,52	2,33	0,33	0,144
0,20	5,71	6,62	0,51	0,077
0,26	5,74	8,59	0,55	0,065
0,39	5,91	12,83	0,81	0,063
0,51	6,09	16,72	1,24	0,074
0,71	6,37	23,12	2,32	0,100
0,83	6,48	26,92	3,00	0,111
0,97	6,58	31,32	3,83	0,122
1,09	6,69	35,06	4,94	0,141
1,23	6,74	39,39	5,48	0,139
1,33	6,83	42,45	6,78	0,160
1,47	6,92	46,71	8,39	0,180
1,60	6,95	50,63	8,95	0,177
1,74	6,99	54,82	9,79	0,179
1,85	7,03	58,08	10,81	0,186



В качестве примера промежуточные результаты обработки кривой титрования представлены в табл.3 и на рисунке оценки кислотно-основных свойств алюмосиликатного сорбента.

Обработка результатов методом наименьших квадратов приводит к частному уравнению

$$y = 0,0117 \cdot 10^5 \cdot x + 0,0694 \cdot 10^{-3},$$

что соответствует $1/K [=Al—OH] = 0,0694 \cdot 10^{-3}$ и $1/[=Al—OH] = 1170$.

В итоге $[=Al—OH] = 0,854 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что в пересчете на 30 см³ раствора суспензии, взятые для анализа, и навески (0,5 г) дает 0,051 ммоль/г поверхностных центров, принимающих участие в обмене.

Понятно, что полученное значение отражает содержание групп $[=Al—OH]$ лишь в легкодоступной части зёрен сорбента, нейтрализующих щелочь в ходе быстро устанавливаемого (~ 10 мин) равновесия. Что касается рассчитанной константы равновесия $K_{рав} = 1,7 \cdot 10^{-7}$, то ее можно рассматривать в качестве характеристики относительной кислотности поверхности алюмосиликата.

4.2. 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 Люиса 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 характеристик 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 см^3 готовят стандартные водные растворы красителей концентрации $C_{\text{ind}} \cong 10^{-4}$ моль/л.

В первую серию калиброванных пробирок емкостью 5 см^3 из мерных колб вносят определенные объемы растворов красителей V_k , разбавляют до 5 см^3 дистиллированной водой, перемешивают и через 10 мин фотометрируют на фотоколориметре или на спектрофотометре в кюветах $l = 1\text{ см}$ 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 $m_1 \cong 0,010\text{ г}$. 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 см^3 помещают навески образца $m_2 \cong m_1$, добавляют объем дистиллированной воды $V_{\text{H}_2\text{O}} = 5\text{ см}^3 - V_k$ и выдерживают в течение 2 ч. Затем раствор декантируют в другую пробирку, добавляют определенный объем красителя V_k , доводят до 5 см^3 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 pH 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 ΔA на поверхности образца находят по разности A_1 и A_2 :

$$\Delta A = |A_0 - A_1| \pm |A_0 - A_2|. \quad (17)$$

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

$$g_{ind} = \frac{C_{ind} \times V_{ind}}{A_0} \times \left(\left| \frac{|A_0 - A_1|}{m_1} \pm \frac{|A_0 - A_2|}{m_2} \right| \right), \quad (18)$$

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

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

V_{ind} – объём 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

$$g_{\text{ind}} = f(\text{pKa}).$$

Поверхность объекта исследований анализируют по порядку распределения кислотно-основных центров с использованием набора индикаторов с $\text{pKa} = -4,4 \div +14,2$ (табл. 4).

Таблица 4

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pKa	Индикатор	pKa
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
м-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

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

$$S = \omega \times N \times E, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (19)$$

где ω - посадочная площадка красителя, \AA^2 ;

N – число Авогадро;

E – сорбционная емкость, моль/г.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Особое место в ряду сорбционно-активных веществ занимают активные угли (АУ).

Эффективность использования АУ обусловлена выбором соответствия качества условиям конкретного процесса.

В структуре АУ выделяются три вида пор. Макропоры с радиусом кривизны поверхности 10000-20000 нм, с объемом пор 0,2-0,8 $\text{м}^3/\text{г}$. Макропоры в сорбционном процессе играют роль транспортных каналов, по которым молекулы сорбтива проникают вглубь зерна сорбента. Переходные поры, радиус кривизны которых составляет от 150 до 10000 нм, обуславливают удельную поверхность от 20 до 70 $\text{м}^2/\text{г}$ при объеме пор 0,02-0,1 $\text{см}^3/\text{г}$. В случае углей для работы в жидких средах (осветляющие угли) объем пор может достигать 0,7 $\text{см}^3/\text{г}$ при удельной поверхности 200-400 $\text{м}^2/\text{г}$.

В случае макропористых образцов, радиус пор которых находится в пределах ниже 150 нм, т.е. размеры входных каналов пор соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, объем макропор АУ составляет 0,2-0,6 $\text{см}^3/\text{г}$.

Активные угли, используемые для адсорбции из водных растворов примесей крупных молекул или частиц коллоидной степени дисперсности,

содержат в составе переходные поры и отличаются, кроме структурных характеристик, кислотно-основными параметрами.

Показатели качества АУ для работы в водной среде соразмерны с общими показателями сорбатов, но также имеются специфические показатели, характерные только для этого класса сорбентов.

5.1. Активность углей по адсорбции метиленового голубого

Адсорбция метиленового голубого дает представление о поверхности активного угля, образованной порами с диаметром больше 1,5 нм, что обусловлено адсорбцией красителя как плоской пластины.

Активность углей по метиленовому голубому оценивается в единицах титра по определяемому веществу.

Титр устанавливается методом прямого титрования навески измельченного сухого угля медленно (через каждые 5 мин), приливая порции титранта – метиленового голубого концентрацией 1,5 мг/см³ до нулевой остаточной концентрации. Титром метиленового голубого считается число «см³» обесцвечивающего раствора.

Осветляющая способность угля по метиленовому голубому определяется следующим образом.

Навеску угля, высушенного при 110 °С в течение 3 ч, равную 0,1 г ± 0,01 г, помещают в колбу для титрования вместимостью 50 см³ и прибавляют 10 см³ (или 5 см³) водного раствора метиленового голубого концентрацией 1,5 мг/см³ и взбалтывают в течение 5 мин.

После осветления первой порции раствора красителя продолжают дискретно по 0,2-0,5 см³ приливать раствор метиленового голубого до исчезающего в течение 5 мин синего окрашивания общего объема раствора.

Осветляющая способность угля вычисляется в процентах к условно принятой величине осветляющей способности такого угля, 0,1 г которого

обесцвечивает 20 см³ 0,15%-го водного раствора метиленового оранжевого. Осветляющая способность такого угля условно принята за 100 %.

5.2. Определение активности угля по йодному числу (I)

Йодное число активного угля оценивается по адсорбции йода в мг/г угля в порошкообразном виде из разбавленного водного раствора при достижении равновесной концентрации, равной 0,02 М, т.е. в условиях мономолекулярной адсорбции адсорбента.

Для анализа активного угля пробу предварительно закисленного угля, навеску сорбента, равную 20 г, помещают в колбу вместимостью 200 см³ с 0,2 М раствором HCl. Содержание колбы кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин, а затем уголь, отмытый от кислоты дистиллированной водой, - до остаточного содержания хлорид-ионов. Перед определением активности уголь высушивают в сушильном шкафу при 110 °С в течение 2 ч.

6. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В качестве примера применение сорбентов в различных направлениях химической технологии приведено ниже.

- **Технология неорганических веществ и минеральных удобрений:**

очистка карбонатов щелочных металлов, едкого натра, солей аммония; получение йода и брома; обработка апатитового сырья; получение фосфорной кислоты и тринатрийфосфата, фосфатов и нитратов; получение электролитов с разнообразными свойствами; улучшение качественных показателей минеральных удобрений; утилизация отходов химических производств с целью получения микродобавок к удобрениям.

- **Технология органических веществ:**

катализ на ионитах; дегидратация и рафинирование органических веществ; разделение органических кислот; выделение и очистка продуктов органического синтеза, биологически активных веществ и др

- Гидрометаллургическая промышленность:

переработка руд с получением цветных металлов, редкоземельных элементов; получение урана, золота; разделение продуктов расщепления урана.

- Пищевая промышленность:

очистка и рафинирование диффузионных соков в сахарном и крахмалопаточном производстве; очистка глюкозы, желатина, глицерина; производство молока и молочных консервов, гибридных и виноградных вин, фруктовых соков; очистка растительных масел.

- Микробиологическая промышленность:

очистка сахаросодержащих растворов (гидролизатов древесины); производство кормовых дрожжей; получение концентратов пищевого белка, аминокислот и др.

- Фармацевтическая промышленность:

производство антибиотиков, алкалоидов, витаминов (пенициллин, стрептомицин, кофеин, казеин и др.); получение ферментов; концентрирование крови; извлечение токсичных веществ (искусственная почка, очистка крови); выделение и очистка вирусов; медицинская диагностика и др.

- Производство реактивов и веществ высокой степени чистоты:

приготовление коллоидных растворов; получение особо чистых веществ различной химической природы.

- Водоподготовка, охрана окружающей среды:

умягчение, обессоливание воды; контроль качества воды и пара; дезактивация радиоактивных вод; обезвреживание промышленных сточных вод от солей металлов, сернистых, белковых соединений (в химических, микробиологических, химико-фармацевтических, целлюлозно-бумажных и других производствах).

7. ПРИМЕРНЫЕ ТЕМЫ КУРСОВЫХ РАБОТ

1. Получение твердых веществ с заданными свойствами.

1.1. Синтез сорбентов на основе гидратированных оксидов многовалентных элементов.

1.2. Синтез гетерооксидных сорбентов.

1.3. Золь-гель метод получения органоминеральных волокнистых сорбентов.

1.4. Модифицирование неорганических сорбентов ионами металлов.

1.5. Получение многослойных сорбентов, содержащих несколько ионов металлов в заданной последовательности.

1.6. Получение малорастворимых соединений в фазе сорбента на основе оксидов металлов.

1.7. Получение редокситов.

1.8. Синтез наноцеллюлозных материалов с ионообменной функцией.

1.9. Синтез сорбционно-активных соединений методом активации матриц.

1.10. Модифицирование твердых веществ методом дозированной пропитки.

2. Оценка свойств твердых веществ (сорбенты, носители, наполнители и др.).

2.1. Оценка эквивалентности процесса сорбции на примерах выбранных пар ионов.

2.2. Оценка обратимости ионного обмена на примерах регенерации ионитов, в том числе целлюлозных материалов:

- факторы, влияющие на процесс регенерации (фазы регенерационного вещества, его концентрация, расход, добавки к регенерационным растворам, способ регенерации и др.).

2.3. Оценка $K_{A/B}$ и $K_{наб}$ ионитов в различных солевых формах (попарно).

2.4. Определение ДОЕ и ПДОЕ ионитов по катионам жесткости по сравнению с ионами других металлов.

2.5. Определение ДОЕ и ПДОЕ анионитов по ионам кремневой кислоты в сравнении с ионами Cl^- , SO_4^{2-} .

2.6. Определение pK_a неорганических оксидов потенциометрическим методом.

2.7. Определение N_0 неорганических оксидов с применением индикаторов фотометрическим методом.

2.8. Определение общего солесодержания сточных вод с применением ионитов с различными функциональными группами.

2.9. Оценка влияния физических полей на адсорбции ионов металлов ионитами.

2.10. Оценка содержания неэкранированных ионов металлов в фазе сорбента методом ВЧТ.

3. Технологии применения сорбентов.

3.1. Очистка производственных растворов и сточных вод предприятий химической промышленности (варианты по профилям подготовки специалистов)

3.2. Подготовка воды в теплоэнергетике и на предприятиях химической промышленности:

- обескремнивание воды;
- обезжелезивание воды;
- обескислороживание воды с применением редокситов;
- обесцвечивание воды;
- удаление СПАВ;
- удаление марганца;
- снижение агрессивности воды;
- умягчение воды;
- кондиционирование воды по выбранному параметру.

3.3. Применение сорбентов в аналитической химии:

- концентрирование микропримесей;
- разделение смешанных композиций;
- бумажная осадочная тонкослойная хроматография;

- колористический метод анализа веществ сорбцией на нитях;
- очистка препаратов от примесей с применением сорбентов различной природы;
- растворение малорастворимых веществ с применением ионитов.

3.4. Технология ионообменного синтеза заданных продуктов.

3.5. Совмещение процессов экстракции активных веществ с сорбцией на специальных сорбентах.

3.6. Применение наполнителей, пигментов носителей, обладающих сорбционной функцией в технологии ЦБП:

- влияние наноразмерных гетерогенных добавок на процесс размола целлюлозы;
- облагораживание макулатуры в процессе роспуска с применением нанодисперсных сорбентов – коллекторов липких веществ;
- сорбция смоляных кислот на каолине, тальке, меле и др., а также на их модифицированных формах.

3.7. Выбор сорбента для очистки органических препаратов от примесей.

3.8. Глубокое обескислороживание воды с применением неорганических сорбентов.

3.9. Адсорбция ионов металлов на водорастворимых полимерах (крахмал, пектин, арабиногалактан).

3.10. Использование нанореактора на основе сорбционно-активного целлюлозного композита для получения наноразмерных веществ.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1. ПОДГОТОВКА СОРБЕНТОВ К РАБОТЕ.....	5
1.1 Фракционирование.....	5
1.2 Очистка от растворенных примесей и железа.....	5
1.3 Переведение в солевые формы.....	6
2. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ.....	7
2.1. Определение гранулометрического состава сорбентов.....	7
2.2. Определение насыпного веса сорбентов	8
2.3. Определение истинной плотности сорбента.....	9
2.4. Определение истинного объема навески сорбента.....	10
2.5. Определение набухаемости сорбентов.....	11
2.6. Определение влажности сорбентов.....	12
2.7. Определение механической прочности сорбента.....	13
2.8. Оценка химической стойкости и термической устойчивости сорбентов.....	13
3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СОРБЕНТОВ	17
3.1. Определение статической обменной емкости сорбентов (на примере органических ионитов).....	19
3.2.Оценка свойств ионитов методом потенциометрического титрования.....	20
3.3. Определение скорости ионного обмена статическим методом.....	22
3.4.Определение обменной емкости сорбентов в динамических условиях.....	24
4.КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ (СОРБЕНТЫ, НОСИТЕЛИ, НАПОЛНИТЕЛИ, ПИГМЕНТЫ, КАТАЛИЗАТОРЫ, РЕДОКСИТЫ)	27
4.1.Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов	

в Н-форме потенциометрическим методом.....	29
4.2.Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов фотометрическим методом. с применением индикаторов.....	32
5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ.....	36
5.1. Активность углей по адсорбции метиленового голубого.....	37
5.2. Определение активности угля по йодному числу (I)	38
6. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	38
7. ПРИМЕРНЫЕ ТЕМЫ КУРСОВЫХ РАБОТ.....	40

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн.редактор Л.Я Титова

Темплан 2015, поз.47

Подп. к печати 03.08.15. Формат 60 x 84/16. Бумага тип.№ 1.

Печать офсетная. Уч.- изд. л. 2,75; усл. печ. л. 2.75.

Изд. № 47. Тираж 100 экз. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.