



УДК 541.183.12

Термодинамическое описание необменной сорбции нитрата натрия и азотной кислоты высокоосновными анионообменниками

Пыркова Т.С., Немцова Е.Е., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 19.07.2016 г.

Приведено сравнение сорбции азотной кислоты и нитрата натрия высокоосновными анионообменниками АВ-17-8 и АВ-17-2П в условиях необменного поглощения. Показана возможность применения теории стехиометрической адсорбции для термодинамического описания необменного поглощения электролитов в области высоких концентраций. Выявлена зависимость характеристик сорбции от природы электролита и набухаемости сорбента.

Ключевые слова: азотная кислота, нитрат натрия, анионообменник, термодинамическое описание, стехиометрическая адсорбция.

Thermodynamic description of a non-exchange sorption of HNO_3 and NaNO_3 by high based anion exchangers

Pyrkova T.S., Nemtsova E.E., Khokhlov V.Yu., Khokhlova O.N.

Voronezh State University, Voronezh

Description non-exchange sorption of substances by ion exchangers is an important task of chemistry sorption processes. The sorption of nitric acid and sodium nitrate from solutions of a highly basic anion exchangers AV-17-2P and AV-17-8 in the NO_3 -form is investigated. It is shown the absorption of nitric acid is higher than sodium nitrate; more water content in the sorbent contributes to greater sorption of both electrolytes.

For the thermodynamic description of equilibrium in the studied systems at high concentrations of solution used the theory of adsorption, according to which the absorption of substances is presented as a stoichiometric process. The absorbed ion pair electrolyte sorption centers are held due to the action of ion-dipole forces. Sorption center in anion exchanger phase is a fixed electrolyte «functional group – counter ion». The stoichiometry of the process, the coefficients of equilibrium, the coefficients of activity of components in the solution phase and the sorbent and the thermodynamic equilibrium constants is discussed.

Keywords: nitric acid, sodium nitrate, anion exchangers, thermodynamic description, stoichiometric adsorption.

Введение

Одной из важных задач химии сорбционных процессов является термодинамическое описание необменной сорбции веществ ионообменниками, которая является одним из возможных механизмов поглощения веществ. Для этого необходимо нахождение коэффициентов равновесия, коэффициентов активности поглощаемых веществ в фазе сорбента, термодинамических констант равновесия, дифференциальных и интегральных энергий сорбции.

Разделение кислот и их солей в условиях необменного поглощения на ионообменниках по принципу «Acid retardation» исследовано и описано в литературе [1-5]. Однако равновесных характеристик такого поглощения, особенно в области высоких концентраций веществ, не представлено, хотя в работах [3-5] обсуждаются возможные механизмы поглощения. Поэтому изучение данного вопроса является актуальным, как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Термодинамическое описание систем при необменной сорбции электролитов ионообменниками в области высоких концентраций должно отличаться от подходов к описанию при низких концентрациях раствора и требует учета ассоциации ионов в растворе и изменения в представлении о способе закрепления вещества в сорбенте.

Эксперимент

Исследована сорбция азотной кислоты и нитрата натрия из индивидуальных растворов высокоосновными анионообменниками АВ-17-2П и АВ-17-8 в NO_3 -форме с обменными емкостями по минеральным ионам (ПОЕ) 1.98 и 1.80 ммоль-экв/г соответственно. Наличие электролита в растворе с тем же противоионом, что и в фазе ионообменника исключает протекание ионного обмена и в системах протекает необменное поглощение. Диапазон концентраций при исследовании сорбции азотной кислоты и нитрата натрия составлял от 0.25 до 3.00 моль/дм³. Сорбция проводилась при температуре $293 \pm 2\text{K}$ в статических условиях, равновесные растворы анализировали на содержание кислоты титриметрически, на содержание соли – с использованием метода фотометрии пламени. Расчет концентрации вещества в фазе сорбента проводили по разности концентраций до и после сорбции с учетом объема и массы контактирующих фаз.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены полученные изотермы сорбции азотной кислоты и нитрата натрия анионообменниками АВ-17-2П (NO_3) и АВ-17-8 (NO_3) из индивидуальных растворов.

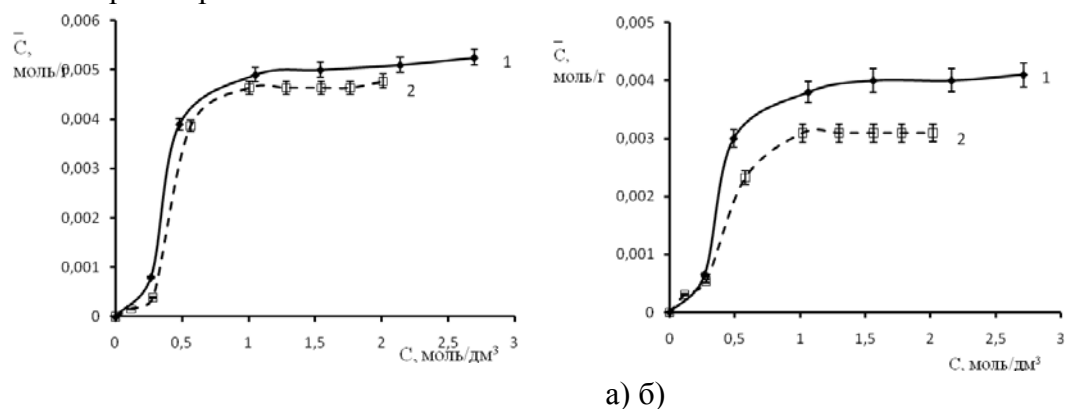


Рис. 1. Изотерма сорбции азотной (1) кислоты и нитрата натрия (2) на анионообменнике АВ-17-2П (а) АВ-17-8 (б) из индивидуальных растворов.

Изотермы сорбции представляет собой кривые с насыщением. Видно, сорбция азотной кислоты выше, чем нитрата натрия, что связано с меньшими размерами HNO_3 , способствующими более легкому проникновению в фазу сорбента, и большей способностью образовывать ассоциаты с фиксированными группами ионообменни-

ка. Поглощение обоих электролитов на АВ-17-2П выше, чем на АВ-17-8, что связано с большим набуханием и содержанием воды в сорбенте при меньшем проценте сшивки ионообменника, что способствует необменному поглощению электролитов [6, 7]. Однако необходимо отметить, что разница в величинах сорбции кислоты и ее соли существеннее при использовании анионообменника с большим процентом сшивки, что обусловлено стерическими затруднениями [3, 5].

Для термодинамического описания равновесий в исследуемых системах применение теории поглощения электролитов, предложенной Ю.А. Кокотовым [6] не представляется корректным, поскольку при высоких концентрациях раствора вещества находятся в ассоциированном состоянии (виде ионных пар) [6], поэтому целесообразно использовать теорию стехиометрической адсорбции, разработанную А.М. Толмачевым [10].

Согласно данной теории поглощение веществ можно представить как стехиометрический процесс, в котором поглощаемые ионные пары электролита удерживаются сорбционными центрами в определенном соотношении за счет действия ион-дипольных сил. В качестве сорбционных центров в анионообменнике выступает фиксированный электролит «функциональная группа – противоион». Равновесие можно представить следующим образом:



где A - адсорбаты - ионные ассоциаты $H^+NO_3^-$ или $Na^+NO_3^-$, AR_{1/β_A} - комплексы адсорбатов с сорбционными центрами $R-N^+(CH_3)_3NO_3^- \dots \beta(H^+NO_3^-)$ или $R-N^+(CH_3)_3NO_3^- \dots \beta(Na^+NO_3^-)$, R - свободные сорбционные центры $R-N^+(CH_3)_3NO_3^-$; β - стехиометрический коэффициент, показывающий число молекул сорбата, приходящееся на один активный сорбционный центр.

Нахождение величины β вели как отношение количества поглощенного вещества к количеству сорбционных центров, число которых определяется полной обменной емкостью сорбента (ПОЕ). В процессе сорбции, по мере увеличения концентрации раствора в исследуемых системах, β меняется от 1 до 3. При этом, поскольку на изотермах нет перегибов, свидетельствующих об образовании монослоя и последующих слоев сорбата, можно говорить, что молекулярная сорбция протекает согласно (1), и β молекул (ионных пар) вещества координируются вокруг противоиона ионообменника, закрепляясь при этом сорбенте за счет ион-дипольных взаимодействий с участием молекул воды [11]. Необходимо отметить, что коэффициент стехиометрии процесса сорбции достигает $\beta=3$ во всех системах, кроме АВ-17-8(NO_3)+ $NaNO_3$, в которой $\beta \leq 2$, что будет отличать термодинамические характеристики в указанной системе.

Равновесие в системах описывается константой равновесия:

$$\frac{\bar{c}_{AR} \bar{\gamma}_{AR}}{c_A \gamma_A (\bar{c}_R \bar{\gamma}_R)^{1/\beta}} = K_A \frac{\gamma_{AR}}{(\bar{\gamma}_R)^{1/\beta}} = \bar{K}_A, \quad (2)$$

где c_A , γ_A – концентрации и коэффициенты активности компонентов в растворе, \bar{c}_R , $\bar{\gamma}_R$ и \bar{c}_{AR} , $\bar{\gamma}_{AR}$ - концентрации и коэффициенты активности свободных и занятых сорбционных центров в фазе сорбента соответственно; K_A и \bar{K}_A – коэффициент равновесия и термодинамическая константа равновесия сорбции кислоты [10].

Для нахождения термодинамических констант равновесия необходимо знание коэффициентов равновесия, коэффициентов активности компонентов в растворе и сорбенте. Из данных изотерм сорбции с учетом описанных условий проведения эксперимента рассчитывали коэффициенты равновесия необменного поглощения ве-

ществ. Значения исправленных коэффициентов равновесия вычисляли с учетом коэффициентов активности веществ в растворе, значения которых рассчитывались из среднеионных величин, представленных в [9]. В качестве отсчетного состояния выбрано равновесие ионообменника в моноионной NO_3 -форме ($\bar{C}_R = \text{ПОВ}$, $\bar{\gamma}_R = 1$, $\bar{C}_{AR} \rightarrow 0$) с водой ($C_A=0$, $\gamma_A=1$).

На рисунке 2 приведены зависимости логарифмов исправленных коэффициентов равновесия от равновесной концентрации раствора на анионообменнике АВ-17-2П и АВ-17-8.

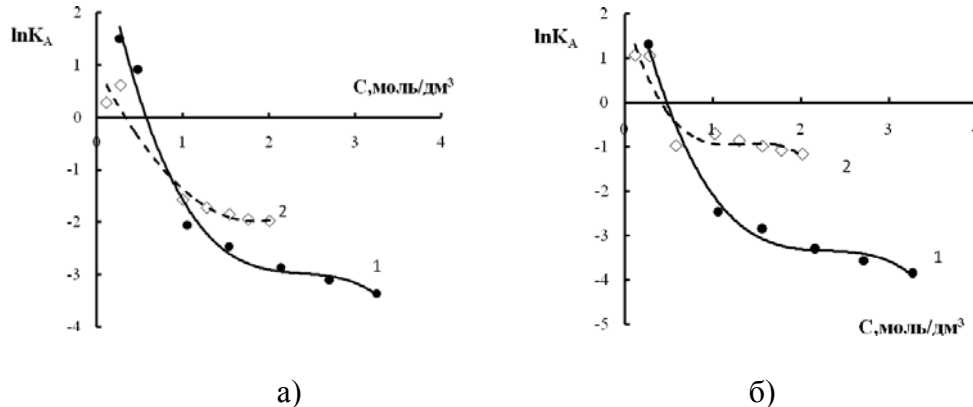


Рис. 2. Зависимость логарифмов исправленных коэффициентов равновесия при поглощении анионообменниками АВ-17-2П(NO_3) (а) и АВ-17-8(NO_3) (б) азотной кислоты (1) и нитрата натрия (2) от равновесной концентрации раствора.

Как видно из рисунков, коэффициенты равновесия преимущественно ниже единицы и уменьшаются по мере роста сорбции электролитов.

Расчет коэффициентов активности компонентов фазы сорбента проводился по формулам:

$$\ln \gamma_{AR(z_{AR})} = \ln \gamma_{AR(z_{AR}=1)} - \ln K_{A(z_{AR})} + \ln K_{A(z_{AR}=1)} + k \left[z_{AR} \ln K_{A(z_{AR})} - \ln K_{A(z_{AR}=1)} \right] - k \int_{z_{AR}=1}^{z_{AR}} \ln K_{A(z_{AR})} dz_{AR} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_{R(z_{AR})} = \ln \gamma_{R(z_{AR}=0)} + k \beta_A z_{AR} \ln K_{A(z_{AR})} - k \beta_A \int_{z_{AR}=0}^{z_{AR}} \ln K_{A(z_{AR})} dz_{AR} \quad (4)$$

где $z_{AR} = C_{AR} / C_{AR}^0$ – безразмерная концентрация компонента AR , k – коэффициент $k=0.999$, определяемый числом максимальной сорбции и числом сорбционных центров в стандартном состоянии [10].

Для расчета коэффициентов активности компонентов фазы сорбента $\bar{\gamma}_{AR}$, $\bar{\gamma}_R$ по уравнениям (3)-(4) были определены безразмерные концентрации компонентов объемного и адсорбционного растворов, построены зависимости $\ln K_A = f(z_{AR})$, которые аппроксимировались полиномами различной степени с коэффициентом корреляции не менее 0.8. Интегрирование проводилось от состояния сравнения, указанного выше, до конкретного состояния сорбента.

На рис. 3 представлены зависимости коэффициентов активности азотной кислоты и нитрата натрия, связанных с активными сорбционными центрами, $\bar{\gamma}_{AR}$, и зависимости коэффициентов активности свободных сорбционных центров, несвязанных с сорбатом, $\bar{\gamma}_R$, от равновесной концентрации растворов.

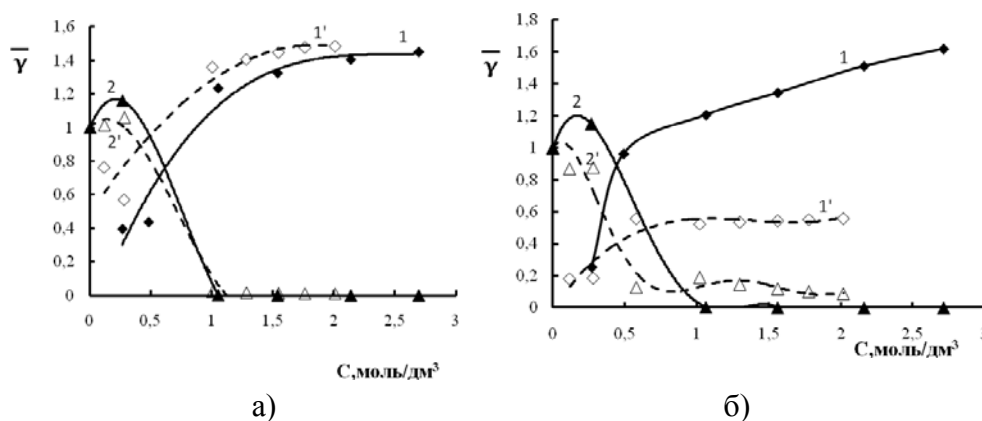


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности азотной кислоты (1, 2) и нитрата натрия (1', 2'), связанных с сорбционными центрами (1, 1'), и коэффициентов активности свободных сорбционных центров (2, 2'), от равновесной концентрации раствора на анионообменнике АВ-17-2П (а) и АВ-17-8 (б).

Как видно из рис. 3 коэффициент активности свободных сорбционных центров отклоняется от единицы и достигает тем меньших величин, чем больше сорбировалось вещества. Коэффициент активности сорбционных центров, связанных с поглощенным веществом, увеличивается по мере сорбции. Интересно отметить, что изменение хода зависимости $\bar{\gamma} = f(C)$ наблюдается при смене стехиометрии процесса – переходе от $\beta=1$ к $\beta>1$.

С использованием полученных коэффициентов активности рассчитаны термодинамические константы равновесия необменной сорбции. Константы равновесия не зависят от содержания вещества в сорбенте и имеют постоянные величины. Энергию Гиббса процесса сорбции рассчитывали по уравнению

$$\Delta G = -RT \ln \bar{K}, \quad (5)$$

где ΔG - изменение энергии Гиббса, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К), T – абсолютная температура, К. Полученные значения представлены в таблице.

Таблица. Термодинамические параметры, исследуемых систем

	Вещество	\bar{K}	$-\Delta G$, кДж/моль
АВ-17-2П	HNO ₃	1.10±0.02	0.22
	NaNO ₃	0.99±0.02	-0.02
АВ-17-8	HNO ₃	0.62±0.02	-1.15
	NaNO ₃	0.60±0.02	-1.26

Как видно из таблицы, константы равновесия в исследуемых системах имеют невысокие значения, превышающие единицу только для сорбции кислоты на макропористом сорбенте. При этом для сильнонабухающего АВ-17-2П значения констант выше для обоих веществ в силу большего содержания воды в сорбенте и, следовательно, способности образовывать внутренний раствор.

Заключение

Таким образом, при исследовании необменной сорбции азотной кислоты и нитрата натрия из индивидуальных растворов анионообменниками АВ-17-2П и АВ-

17-8 в NO_3 -форме выявлено, что поглощение азотной кислоты выше, чем нитрата натрия; большее содержание воды в сорбенте способствует большей сорбции обоих электролитов. Показано, что при высоких концентрациях электролитов термодинамическое описание необменного поглощения возможно с применением теории стехиометрической адсорбции, а полученные характеристики отражают общие закономерности процесса поглощения.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы.
Проект № 1390.*

Список литературы

1. Hatch M.J., Dillon J.A. // *I&EC Process Design and Development*. 1963. Vol. 2. No 4. pp. 253-263.
2. Ferapontov N. B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L. et al. // *React. Funct. Polym.* 2000. Vol. 45. pp. 145-153.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1100. No 1. С. 32-39.
4. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Дурнайкин В.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011, Т. 11. Вып.1. С. 77- 88.
5. Сидельников Г.Б., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. Вып. 5. С. 553- 567.
6. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена. М. Изд-во Иностран. литер. 1962. 490 с.
7. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. Химия, 1970. 336 с.
8. Эрдеи-Груз, Т. Явления переноса в водных растворах. М. Мир. 1976. 595 с.
9. Свойства неорганических веществ. Справочник / Ефимов А.И. и др. Л. Химия. 1983. 392 с.
10. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. М. Граница, 2012. 239 с.
11. Нефедова Т.Н., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 281-287.

References

1. Hatch M.J., Dillon J.A., *I&EC Process Design and Development*, 1963, Vol. 2, No 4, pp. 253-263.
2. Ferapontov N. B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L. et al., *React. Funct. Polym.*, 2000, Vol. 45, pp. 145-153.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N., *Journal of Chromatography A*, 2005, Vol. 1100, No 1, pp. 32-39.
4. Krachak A.N., Khamisov R.H., Posnukhova V.A., Durnikin V.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 1. pp. 77-88.
5. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A. Khamisov R.H., Krachak A.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 5, pp. 553-567.
6. Helfferich F. Ion exchangers : Basics of ion exchange. M. : Publishing house of Foreign. liter., 1962, 490 p.
7. Kokotov Y.A., Equilibrium and kinetics of ion exchange, L., Khimiya, 1970, 336 p.
8. Erdey-Gruz T., Transport phenomena in aqueous solutions, M., Mir, 1976, 595 p.
9. Efimov A.I. et al. Svoistva neorganicheskikh veschestv, L., Khimiya, 1983, 392 p.
10. Tolmachev A.M., Adsorption of gases, vapors and solutions, M., Granica, 2012, 239 p.
11. Nefedova T.N. Khokhlova O.N., Khokhlov V.Y., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 2, pp. 281-287.

Пыркова Татьяна Сергеевна – магистр 2-го года обучения кафедры аналитической

Pyrkova Tatyana S. – master 2nd year of study, Department of analytical chemistry Voronezh State

химии, Воронежский Государственный Университет, Воронеж.

Немцова Екатерина Евгеньевна – магистр 1-го года обучения кафедры аналитической химии, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Хохлова Оксана Николаевна – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., Воронежский Государственный Университет, Воронеж.

Хохлов Владимир Юрьевич – профессор кафедры аналитической химии, д.х.н., Воронежский Государственный Университет, Воронеж.

University, Voronezh, e-mail:
t.s.hlebnikova@yandex.ru

Nemcova Catherine E. – master 1st year of study, Department of analytical chemistry Voronezh State University, Voronezh, e-mail: mrs.kiss@mail.ru

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: okxox@yandex.ru

Khokhlov Vladimir Yu. – professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vladkh70@mail.ru