

4. Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э. Сульфосодержащие ароматические полиамиды в качестве перспективных мембранных материалов // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. №5. С. 17 – 28.

5. Зудин С.В., Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А. O₂/N₂ селективность при высоком давлении мембран на основе сульфонатсодержащих ароматических полиамидов с дифенилоксидным фрагментом // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. № 6. С. 3 – 11.

6. Тимашев С.Ф. Принципы мембранного разделения: ориентиры XXI века // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. № 6. С. 12 – 16.

7. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 232 с.

8. Агеев Е.П. Автоколебательный массоперенос через полимерные мембраны // Российский хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 62 - 76.

9. Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н., Емелин Е.А и др. Свойства ароматических сульфонатсодержащих сополиамидов // Высомолек. соед., А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1206 – 1211.

10. Валуев В.В., Землянов О.Ю., Семина Н.В. и др. Сорбционные свойства сульфонатсодержащих ароматических полиамидов // Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 9. С. 1667 – 1672.

Агеев Евгений Петрович – д.х.н., проф., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москвтел. (495) 939 10 87

Ageev Evgeniy P. – Doctor of Chemistry, Prof., Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: ageev@phys.chem.msu.ru

Матушкина Наталия Николаевна – к.х.н., ст.научн.сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москва

Matushkina Natalia N. – PHD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: mnn@phys.chem.msu.ru

Струсовская Надежда Львовна – к.х.н., ст.научн.сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москва

Strusovskaya Nadezhda L. – PhD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: nls@phys.chem.msu.ru

УДК 547.28:541.183.2

Равновесие в системе монофункциональный анионообменник – раствор метанала

Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Текучев А.Ю.

ООО «Воронеж – Аква», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

Аннотация

В настоящей работе исследованы равновесные характеристики сорбции в системе монофункциональный низкоосновный анионообменник – водный раствор метанала. Установлено, что сорбция метанала на низкоосновном анионообменнике характеризуется мономолекулярным поглощением и удовлетворительно описывается уравнением сорбции Ленгмюра.

Ключевые слова: метаналь, низкоосновный анионообменник, сорбция

Equilibrium characteristics of sorption in the system monofunctional weak basic anion-exchange resin – water solution of methanal are studied. It is established that sorption of methanal by weak basic anion-exchange resin is characterized by monomolecular uptake and it is well described by Langmuir equation.

Keywords: methanal, sorption, low based anion-exchanger

Введение

Низкоосновные анионообменники с полиаминами в качестве функциональных групп могут использоваться в качестве сорбентов карбонильных соединений [1]. Вследствие того, что альдегиды являются неэлектролитами, долей сорбции за счет ионного обмена можно пренебречь, поглощение осуществляется преимущественно по механизму хемосорбции: первичные и вторичные аминогруппы участвуют в нуклеофильном присоединении карбонильной группы сорбата.

Механизм сорбции в системах ионообменник – органический неэлектролит сложен и недостаточно исследован. В настоящее время нет единого подхода к изучению необменных процессов, происходящих в ионообменнике при сорбции неионизированных соединений. Тот факт, что при поглощении таких веществ, как альдегиды, в фазе сорбента образуется новая прочная ковалентная связь, ограничивает применение традиционных подходов при рассмотрении равновесных и неравновесных процессов, происходящих в ионообменнике. При исследовании особенностей сорбции альдегидов необходимо учитывать специфичность взаимодействия сорбата с сорбентом.

Так как низкоосновные анионообменники могут поглощать соединения с карбонильной группой за счет химической реакции как по первичным, так и по вторичным аминогруппам, важно рассмотреть поглощение альдегида на сорбентах, имеющих функциональные группы только одной природы. Подобные исследования позволят составить более полную картину процессов, протекающих на ионообменниках при извлечении карбонильных соединений из жидких сред.

Целью настоящей работы является исследование равновесных характеристик сорбции альдегидов (на примере метанала) монофункциональным низкоосновным анионообменником.

Эксперимент

В качестве монофункционального сорбента выбран анионообменник Granion D 309 с первичными аминами в качестве функциональных групп.

Водный раствор метанала готовили разбавлением из формалина, концентрацию альдегида определяли фотометрическим методом на основе реакции с фуксинсернистым реактивом [2].

Равновесные процессы, протекающие в системе низкоосновный анионообменник – раствор альдегида, исследовали путем изучения изотерм сорбции, полученных в статических условиях.

Для соблюдения условия неограниченного объема соотношение масса навески ионообменника – масса внешнего раствора составляло 1 к 200. Навеску ионообменника заливали водными растворами альдегида в диапазоне концентраций 5-25 ммоль/дм³. После достижения равновесия в системе сорбат – сорбент проводили определение концентрации метаналь в внешнем растворе. Количество альдегида, сорбированного ионообменником, рассчитывали по убыли его концентрации во внешнем растворе в процессе сорбции.

Обсуждение результатов

Изотерма сорбции метаналь на ионообменнике D 309 имеет вид выпуклой кривой (рис. 1). На начальном участке наблюдается резкий подъем, затем кривая выходит на «плато», что характеризует достижение максимального насыщения сорбента метаналем ($Q_{\max}=2.68$ ммоль/г) при концентрации внешнего раствора выше 14 ммоль/дм³. Коэффициент распределения метаналь в сорбенте падает с ростом концентрации от 685 до 54, что обусловлено возникновением стерических затруднений при сорбции из растворов с большим содержанием альдегида.

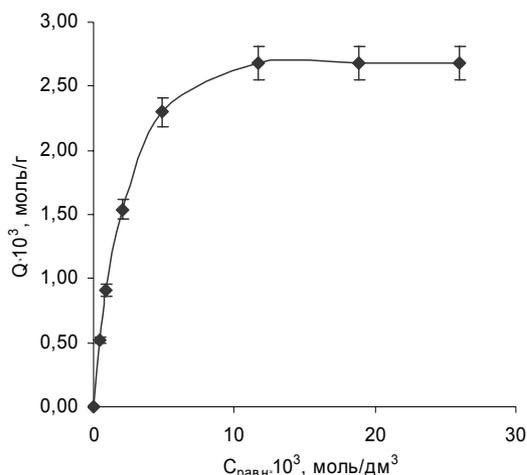


Рис. 1. Изотерма сорбции метаналь на анионообменнике D 309

Таким образом, изотерма сорбции имеет один перегиб, что свидетельствует о мономолекулярном характере поглощения формальдегида исследуемым ионообменником.

Для исследования такого типа изотерм применяют уравнение Ленгмюра, достоверно описывающее процесс поглощения вещества на поверхности адсорбента:

$$a = a_{\max} \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

где a – величина адсорбции при равновесной концентрации $C_{\text{равн}}$, моль/г; a_{\max} – величина предельной адсорбции, соответствующая полному заполнению всех активных центров, моль/г; K – константа адсорбционного взаимодействия. Величина адсорбции в данной работе оценивалась как емкость анионообменника относительно исследуемого альдегида.

Для нахождения K и a_{max} графическим способом используют линеаризованное уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_{равн}}{a} = \frac{C_{равн}}{a_{max}} + \frac{1}{K \cdot a_{max}}. \quad (2)$$

Изотерму сорбции метанала представляют в виде зависимости $C_{равн}/a - C_{равн}$ (рис. 2). Котангенс угла наклона прямой позволяет оценить величину предельной адсорбции; по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, рассчитывают значение константы равновесия. Емкость анионообменника по метаналу, соответствующая предельной адсорбции, составляет 2.89 ммоль/г, константа равновесия – 631. Полученные данные хорошо коррелируют с экспериментально найденными величинами, что подтверждает целесообразность применения мономолекулярной теории адсорбции Ленгмюра для описания процесса поглощения метанала на монофункциональном ионообменнике.

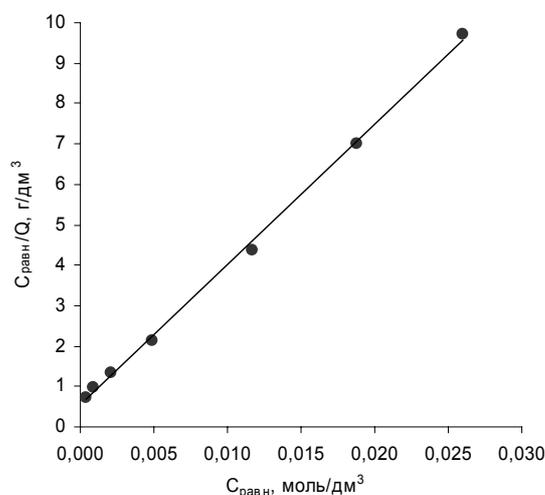


Рис. 2. Линеаризованная изотерма сорбции метанала на ионообменнике D 309

Следует отметить, что величина K , найденная по уравнению Ленгмюра, является формальной величиной, так как зависит от способа выражения концентрации. При использовании в расчетах концентрации сорбата с размерностью моль/дм³, можно рассчитать энергию сорбции по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln(WK), \quad (3)$$

где ΔG - энергия сорбции, Дж/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T - температура, К; W - молярная концентрация воды, моль/дм³.

Энергия сорбции метанала на монофункциональном анионообменнике D 309 составила 25.85 кДж/моль.

Заключение

Исследованы равновесные характеристики сорбции метанала в системе монофункциональный низкоосновный анионообменник – раствор альдегида. Механизм поглощения описан с позиции теории мономолекулярной адсорбции, по уравнению Ленгмюра рассчитаны константа сорбционного равновесия, значение предельной емкости сорбента по метаналу и энергия сорбции.

Список литературы

1. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В., Знаменский Ю.П. Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1968. - вып.2. - С. 171-174.

2. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. Л.: Химия, 1980. 268 с.

Воронюк Ираида Владимировна – ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцента кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Текучев Алексей Юрьевич – начальник химико-технологического отдела, ООО «Воронеж – Аква», Воронеж

Voronyuk Iraida V. – Assistant Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: chem.vrn@mail.ru

Eliseeva Tatiana V. – PhD, Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Tekuchev Aleksey Yu. – Head of the Technical department, «Voronezh-Aqua» Ltd, Voronezh

УДК 541.183.2:64:538.141

Модель кислотно–основного равновесия ионитов с учетом ассоциации ионогенных групп

Лейкин Ю.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

Аннотация

На блоке экспериментальных кривых кислотно–основного равновесия (КОР) фосфорсодержащих катионитов показана применимость модели КОР по закону действующих масс с учетом ассоциации и димеризации ионогенных групп. При этом КОР кроме диссоциации исходных групп [НА] дополнительно определяется образованием димеров [H₂A₂] (K_{dim}) и ассоциатов [НА₂⁻] (K_{acc}) и их диссоциацией. Для количественного описания КОР, установлены взаимосвязи и корреляции параметров предложенной модели с физико – химическими характеристиками полиэлектролита и величинами электронодонорности заместителей σ_{ϕ} по Кабачнику в ионогенных группах [-P(O)(X)OH].

Проведено сравнение параметров КОР по предлагаемой модели и модели Грегора (pK_a и n_{Gr}). Показано, что величины pK_{D1} и pK_a, характерные для диссоциации групп [НА] для этих моделей, практически идентичны, в то время как вклад n_{Gr} как показателя кооперативных взаимодействий идентичен влиянию показателя ассоциации pK_{acc}.

Ключевые слова: кислотно–основное равновесие ионитов, константы диссоциации, димеризации и ассоциации в полиэлектролитах, фосфорсодержащие катиониты, корреляция параметров «строение–свойства», модель Грегора