

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ХЛОРИДАМИ МАРГАНЦА(II) И КОБАЛЬТА(II) СОРБЕНТАМИ

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова
Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса

Установлены закономерности адсорбции паров воды природными и модифицированными хлоридами Mn(II) и Co(II) клиноптилолитом, базальтовым туфом и трепелом. Изотермы проанализированы с помощью линейного уравнения Брунауэра, Эммета, Теллера. Показано, что термодинамическая активность адсорбированной воды определяется природой адсорбента и содержанием хлоридов марганца(II) и кобальта(II).

Природные сорбенты различного химического и минерального состава, а именно клиноптилолит (П-Кл), базальтовый туф (П-БТ) и трепел (П-Тр), а также их модифицированные формы используются в качестве носителей металлокомплексных катализаторов окисления монооксида углерода [1] и разложения озона [2–4]. Активность и стабильная работа таких катализаторов, помимо компонентного состава, существенно зависят от содержания и термодинамической активности адсорбированной воды. Обе эти величины определяются структурными и физико-химическими свойствами исходного и модифицированного металлокомплексными соединениями носителя [5,6].

Как следует из работ [7–13], данные по адсорбции паров воды природными сорбентами в основном были востребованы в практике осушки газов и жидкостей. Вопросы влияния разных способов модифицирования природных сорбентов на адсорбцию паров воды изучены не достаточно, а некоторые результаты противоречивы. Например, по данным [12] кислотное модифицирование клиноптилолита приводит к уменьшению адсорбции паров воды, а в соответствии с результатами [14] – практически не влияет. При нанесении галогенидов переходных металлов на природные и кислотно-модифицированные формы сорбентов (базальтовый туф, клиноптилолит, морденит) их адсорбционно-десорбционные свойства относительно паров воды изменяются [4, 16], что необходимо учитывать при целенаправленном выборе носителей металлокомплексных катализаторов, оптимизации способа их получения и применения для очистки от O₃, CO, SO₂ воздуха, относительная влажность которого может меняться в широких пределах.

Цель работы – сравнить параметры адсорбции паров воды природными и модифицированными хлоридами Mn(II) и Co(II) образцами клиноптилолита, базальтового туфа и трепела; оценить влияние природы носителя и концентрации хлоридов Mn(II) и Co(II) на термодинамическую активность адсорбированной воды.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы клиноптилолита – П-Кл (Сокириницкое, Закарпатская обл.; ТУ У 14.5-00292540.001-2001), базальтового туфа – П-БТ(1)* (Польшкое II, Ровенская обл.; глубина залегания Н=20–30 м) и трепела – П-Тр(К) (Коноплянское, Кировоградская обл.; ТУ У 14.2-00374485-04:2005), для которых химический состав по преобладающим оксидам SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав природных и модифицированных сорбентов

Образец	Содержание MCl ₂ , моль/г		Содержание оксидов, мас.%		
	Co	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
П-Кл	–	–	71,5	13,1	0,9
MnCl ₂ /П-Кл	–	1,2·10 ⁻⁶			
MnCl ₂ /П-Кл	–	1,2·10 ⁻⁴			
CoCl ₂ /П-Кл	1,2·10 ⁻⁴	–			
П-БТ(1)*	–	–	63,6	19,6	10,5
MnCl ₂ /П-БТ(1)*	–	1,2·10 ⁻⁶			
MnCl ₂ /П-БТ(1)*	–	1,2·10 ⁻⁴			
CoCl ₂ /П-БТ(1)*	1,2·10 ⁻⁴	–			
П-Тр(К)	–	–	80,2	3,6–10	1,1–7,8
MnCl ₂ /П-Тр(К)	–	1,2·10 ⁻⁶			
MnCl ₂ /П-Тр(К)	–	1,2·10 ⁻⁴			
CoCl ₂ /П-Тр(К)	1,2·10 ⁻⁴	–			

Минеральный состав образцов определен на основе данных РФА (дифрактометр Siemens D500). Так клиноптилолит идентифицирован по четырем интенсивным базовым линиям при $2\theta=9,84^\circ$, $22,46^\circ$, $22,80^\circ$ и $30,07^\circ$ (d , $E=9,98$; $4,39$; $4,33$ и $3,29$) [3]. Фазовый состав базальтового туфа, состоящего из клиноптилолита, морденита, монтмориллонита и α -кварца, подробно описаны в работе [9] и определяется следующими параметрами: для фазы клиноптилолита $2\theta=9,91^\circ$, $22,50^\circ$, $29,79^\circ$ и $35,64^\circ$, (d , $E=9,88$; $4,38$; $3,32$ и $2,79$); для фазы морденита $2\theta=23,62^\circ$, $27,81^\circ$ (d , $E=4,18$, $3,56$); для фазы монтмориллонита $2\theta=20,78^\circ$; (d , $E=4,74$). Трепел в своем составе содержит различные модификации оксида кремния: α -кварц ($2\theta=20,81^\circ$, $26,61^\circ$; d , $E=4,74$; $3,72$); α -тридимит ($2\theta=20,44^\circ$, $22,34^\circ$; d , $E=4,82$; $4,42$), β -кристоболит ($2\theta=21,32^\circ$; d , $E=4,63$).

Клиноптилолит, базальтовый туф и трепел использовали для нанесения металлокомплексных соединений методом импрегнирования по влагоемкости. Операция состояла в следующем: 10 г носителя со средним размером зерен 0,75 мм пропитывали 4 мл раствора с заданной концентрацией хлорида марганца(II) или хлорида кобальта(II). Полученную влажную массу сушили в воздушной среде при температуре 383 К до постоянной массы. Получены образцы, отличающиеся природой исходного сорбента и содержанием MCl_2 ($M=Mn(II)$, $Co(II)$) (табл. 1).

Адсорбцию водяных паров полученными образцами исследовали в термостатированной при $294,0\pm 0,2$ К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бена-Бакра. Образцы массой $(1,0-2,0)\cdot 10^{-4}$ кг предварительно сушили при 383 К в течение 2 ч. Вакуумирование осуществляли с помощью форвакуумного и парамасляного диффузионного насосов до постоянной массы. Остаточное давление ($0,013$ Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2М. Напуск водяных паров производили после достижения образцами постоянной массы. Парциальное давление газосорбата регистрировали с помощью U-образного ртутного манометра. Погрешность измерения $\pm 2,6$ Па. Время установления равновесия для образцов – 24 ч. Изменение массы образцов в результате сорбции и разность уровней U-образного манометра контролировали с помощью катетометра КМ-6. Ошибка измерений не превышала $\pm 2\%$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции паров воды образцами природных П-Кл (а), П-БТ(1)* (б), П-Тр(К) (в) и модифицированных хлоридом марганца(II) (г, д, е) с его содержанием равным $1,2\cdot 10^{-6}$ моль/г (кривые 1 и 2) и $1,2\cdot 10^{-4}$ моль/г (кривые 1' и 2'). Выбор указанных концентраций хлорида

марганца(II) обусловлен тем, что в этой области проявляются каталитические свойства композиций $MnCl_2/S$ (\bar{S} – П-Кл, П-БТ(1)*, П-Тр(К)) в реакции низкотемпературного разложения озона [2–4].

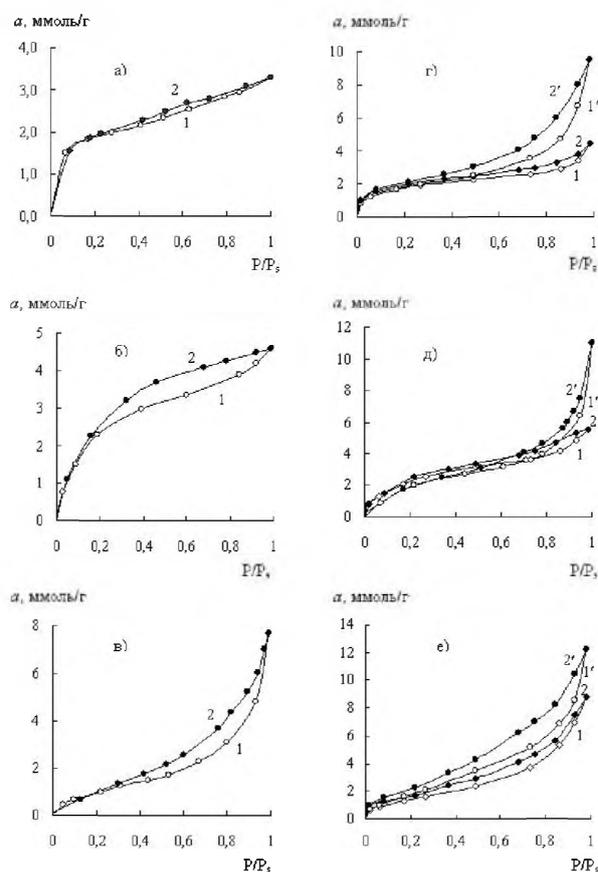


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) паров воды образцами природных клиноптилолита (а), базальтового туфа (б), трепела (в) и модифицированных хлоридом марганца(II) (г, д, е): $C_{MnCl_2}=1,2\cdot 10^{-6}$ моль/г (кривые 1 и 2); $C_{MnCl_2}=1,2\cdot 10^{-4}$ моль/г (кривые 1' и 2')

Анализ полученных результатов осуществляли с учетом общетеоретических положений, развитых в работах [8,11] при исследовании адсорбции паров воды глинистыми материалами, а также другими сорбентами и катализаторами на их основе [4–6,16]. Изотермы адсорбции паров воды образцами П-Кл и П-БТ(1)* (рис. 1,а и 1,б) характеризуются подобной формой и незначительным нарастанием адсорбции при $P/P_s > 0,4$. В то же время в случае П-Тр(К) (рис. 1,в) заметное увеличение адсорбции наблюдается только при $P/P_s > 0,4$. После модифицирования исходных адсорбентов хлоридом марганца(II) их адсорбционные свойства изменяются и определяются как природой сорбента, так и концентрацией нанесенной соли.

При $C_{MnCl_2}=1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г для П-Кл и П-БТ(1)* (рис. 1, г и 1, д, кривые 1, 2) заметное увеличение адсорбции паров воды по сравнению с исходными сорбентами наблюдается только при $P/P_s > 0,8 - 0,85$; в случае же П-Тр(К) (рис. 1, е) – при всех значениях P/P_s . Адсорбция паров воды существенно возрастает при высоком содержании ($1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г) в исследуемых образцах хлорида марганца(II) (рис. 1, г–е, кривые 1', 2'). Даже в случае $MnCl_2/П-Кл$ величина адсорбции уже при $P/P_s > 0,4$ выше по сравнению с исходным сорбентом. Практически такие же изотермы получены для образцов П-Кл, П-БТ(1)* и П-Тр(К), модифицированных хлоридом кобальта(II) (рис. 2, $C_{CoCl_2}=1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

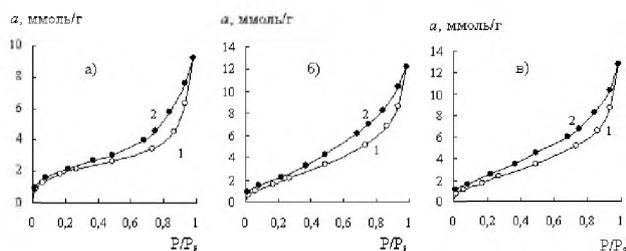


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) паров воды образцами модифицированных хлоридом кобальта(II) клиноптилолита (а), базальтового туфа (б), трепела (в) ($C_{CoCl_2}=1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Полученные изотермы адсорбции проанализированы с помощью линейного уравнения полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ):

$$\frac{P/P_s}{\alpha(1-P/P_s)} = \frac{1}{\alpha_m \cdot C} + \frac{C-1}{\alpha_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (1)$$

где α – величина адсорбции при равновесном относительном давлении P/P_s ; α_m – емкость монослоя; C – константа, характеризующая вза-

имодействие адсорбент – адсорбат.

Для всех полученных изотерм адсорбции уравнение (1) с коэффициентом корреляции $R^2=0,988-0,999$ выполняется вплоть до $P/P_s \approx 0,4$.

Теплоту адсорбции Q_1 в первом слое рассчитывали с помощью приближенного соотношения [8]:

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}, \quad (2)$$

где Q_L – теплота конденсации воды ($Q_L = 135,9$ Дж/моль).

Удельную поверхность адсорбента определяли по формуле:

$$S_{уд} = \alpha_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (3)$$

где α_m – емкость монослоя, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площадь, которую занимает молекула адсорбата в монослое, м². Для молекулы воды в глинистых минералах

$$\omega = 10,8E^2 (10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2).$$

Полученные результаты (табл. 2) указывают на существенное отличие структурно-адсорбционных характеристик природных и модифицированных сорбентов. Так для исходных образцов наименьшую емкость монослоя демонстрирует П-Тр(К). После модифицирования адсорбентов этот параметр практически не изменяется в случае П-Кл, но возрастает для П-БТ(1)* и П-Тр(К). Последнее свидетельствует о появлении дополнительных центров адсорбции вследствие уменьшения размеров кристаллитов [15–17]. Параметры C (Q_1), характеризующие сродство молекул воды к адсорбенту, уменьшаются в ряду П-Кл \gg П-Тр(К) \approx П-БТ(1)*. Такая же последовательность сохраняется и для модифицированных адсорбентов.

Таблица 2

Структурно-адсорбционные характеристики природных и модифицированных хлоридами Mn(II) и Co(II) сорбентов

Образец	Константы уравнения БЭТ		Q_1 , кДж/моль	$S_{уд}$, м ² /г (по H ₂ O)	$\Delta\alpha$, ммоль/г при $P/P_s=0,4$	α_{H_2O}
	α_m , ммоль/г	C				
П-Кл	1,53	133,41	12,088	99,5	0,06	0,07
MnCl ₂ /П-Кл ($1,2 \cdot 10^{-6}$)	1,49	93,50	11,208	96,9	0,25	0,09
MnCl ₂ /П-Кл ($1,2 \cdot 10^{-4}$)	1,54	48,60	9,619	100,1	0,40	0,13
CoCl ₂ /П-Кл	1,60	43,80	9,375	105,3	0,35	0,12
П-БТ(1)*	1,99	23,32	7,835	129,4	0,50	0,09
MnCl ₂ /П-БТ(1)* ($1,2 \cdot 10^{-6}$)	2,17	22,28	7,713	141,1	0,25	0,09
MnCl ₂ /П-БТ(1)* ($1,2 \cdot 10^{-4}$)	1,99	23,32	7,835	129,4	0,10	0,14
CoCl ₂ /П-БТ(1)*	2,30	30,56	8,495	149,5	0,40	0,05
П-Тр(К)	0,92	25,54	8,056	60,02	0,30	0,44
MnCl ₂ /П-Тр(К) ($1,2 \cdot 10^{-6}$)	1,25	41,71	9,250	81,18	0,30	0,22
MnCl ₂ /П-Тр(К) ($1,2 \cdot 10^{-4}$)	1,69	23,84	7,884	109,90	0,60	0,15
CoCl ₂ /П-Тр(К)	1,60	34,80	8,808	104,03	0,70	0,13

Однако влияние содержания $MnCl_2$ на параметры S (Q_1) определяется природой адсорбента. Так в случае П-Кл параметры S (Q_1) уменьшаются с увеличением содержания хлоридов $Mn(II)$ и $Co(II)$. Для модифицированных образцов П-БТ(1)* величины S (Q_1) практически не изменяются при нанесении $MnCl_2$ и возрастают в присутствии хлорида кобальта(II). В случае П-Тр(К) наблюдается возрастание величины S (Q_1), по сравнению с исходным носителем.

Анализ десорбционных кривых (рис. 1, 2) приводит к следующим выводам. Для всех исходных и модифицированных образцов при десорбции паров воды обнаруживается петля капиллярно-конденсационного гистерезиса, однако ее протяженность и ширина ($\Delta\alpha$ – разница между значениями десорбционной и адсорбционной ветвями изотермы) определяются природой адсорбента и содержанием хлоридов $Mn(II)$ и $Co(II)$ (табл. 2). В случае П-Кл и П-Тр(К) гистерезисная петля при $P/P_s=0,4$ уширяется с увеличением содержания хлоридов $Mn(II)$ и $Co(II)$. К аналогичному выводу можно прийти при анализе изотерм адсорбции паров воды образцами природного и модифицированного оксидом марганца(IV) клиноптилолита [18]. После модифицирования базальтового туфа, наоборот, гистерезисная петля становится уже (табл. 2), что, очевидно, обусловлено полифазностью П-БТ(1)* – присутствующие клиноптилолит, морденит и монтмориллонит характеризуются разными структурами.

Таким образом, природные и модифицированные хлоридами $Mn(II)$ и $Co(II)$ клиноптилолит, базальтовый туф и трепел характеризуются неоднородно-пористой структурой с преимуществом переходных пор для Кл и БТ(1)* и макропор – для Тр(К). Причинами появления аномальной (вплоть до низких значений P/P_s) петли гистерезиса для каждого модифицированного сорбента могут быть следующие: медленное установление адсорбционно-десорбционного равновесия; гидратация обменных катионов, в том числе $Mn(II)$ и $Co(II)$; появление новых центров адсорбции за счет разрушения точечных контактов (снижение кристалличности образцов) не только при адсорбции паров воды, но и в процессе нанесения хлоридов $Mn(II)$ и $Co(II)$.

Изотермы адсорбции паров воды природными и химически модифицированными образцами (рис. 1, 2) использовали для оценки термодинамической активности адсорбированной воды ($\alpha_{H_2O}=P/P_s$) – универсального количественного параметра, который учитывает структурные и физико-химические свойства пористого адсорбента, его геометрическую и энергетическую неоднородность. Для сравнения активнос-

ти воды на разных адсорбентах ее определяют при постоянной величине адсорбции. В табл. 2 приведены значения α_{H_2O} при величине адсорбции, близкой к усредненной величине емкости монослоя ($\alpha=1,5$ ммоль/г). Видно, что активность адсорбированной воды в первую очередь определяется природой адсорбента и повышается в ряду П-Кл<П-БТ(1)*<<П-Тр(К). Активность воды незначительно возрастает при модифицировании клиноптилолита и базальтового туфа хлоридом $Mn(II)$. В тоже время в случае трепела с увеличением S_{MnCl_2} активность воды понижается почти в три раза. Последнее находится в соответствии с данными, полученными для SiO_2 и трепела ТЗК-М, модифицированных хлоридами $Cu(II)$, $Fe(III)$ [5,6].

Таким образом, установлены адсорбционно-структурные параметры природных и модифицированных хлоридами $Mn(II)$ и $Co(II)$ образцов клиноптилолита, базальтового туфа и трепела, а также влияние природы адсорбента и S_{MnCl_2} на термодинамическую активность адсорбированной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние содержания воды на активность закрепленного на кислотно-модифицированном базальтовом туфе $Pd(II)$ – $Cu(II)$ –катализатора окисления монооксида углерода кислородом / Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П. и др. // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т.85. – № 9. – С.1422-1428.
2. Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов $Cu(II)$, $Co(II)$ и $Mn(II)$ / Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С. и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2010. – Т.15. – № 12-13. – С.10-16.
3. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) / Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С.118-123.
4. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples / Rakytskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S. et al. // Chemistry, physics and technology of surface. – 2012. – Vol.3. – № 4. – P.455-462.
5. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
6. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
7. Barrer R.M., Fender B.E.F. The diffusion and sorption of water in zeolites. I. Sorption // J. Phys. Chem. Solids. – 1961. – Vol.21. – № 1-2. – P.1-11.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
9. Тарасевич Ю.И. Строснис и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук. думка, 1988. – 248 с.

10. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
11. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наук. думка, 2011. – 390 с.
12. *Природные цеолиты* / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андрионикашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
13. *Адсорбция и десорбция паров воды различными цеолитами* / Колобродов В.Г., Кулько В.Б., Карнацевич Л.В. и др. // *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.* – 2002. – № 1. – С.50-56.
14. *Sakicioglu-Ozkan F., Ulku S.* The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol.77. – № 1. – P.470-53.
15. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И.* Природные и химически-модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)–Pd(II) комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2012. – Т.3. – № 2. – С.215-222.
16. *Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом* / Ракитская Т.Л., Длубовский Р.М., Киосе Т.А. и др. // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2011. – Т.2. – № 1. – С.76-80.
17. *Cobalt-modified Brazilian bentonites: preparation, characterization, and thermal stability* / Cotica L.F., Freitas V.F., Santos I.A. et. al. // *Appl. Clay Scie.* – 2011. – Vol.51. – P.187-191.
18. *Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца* / Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г. и др. // *Химия и технология воды.* – 2008. – Т.30. – № 2. – С.159-170.

Поступила в редакцию 21.11.2013