

УДК 66.081:546.56

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ И ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ
ВОЛОКНИСТЫМИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ ХЕМОСОРБЕНТАМИ**

**RESEARCH OF SORPTION OF WATER VAPOUR AND TOXIC GASES
BY FIBROUSE CELLULOSE CHEMISORBENTS**

А.Н. ИВАНОВ, Е.А. ПЕСТОВСКАЯ, С.В. ЗАНОЗИН
A.N. IVANOV, E.A. PESTOVSKAYA, S.V. ZANOZIN

(Костромской государственной технологической университет)
(Kostroma State Technological University)
E-mail: helpes@mail.ru

С применением весов Мак-Бена исследованы изотермы равновесной сорбции паров воды и токсичных газов основного и кислотного характера NH_3 и SO_2 при постоянной температуре и внешнем давлении и переменном парциальном давлении газообразных токсичных химикатов. Показано, что данный процесс протекает по абсорбционному механизму, проведен анализ природы активных сорбционных центров и потенциальной сорбционной способности твердого сорбента в равновесных условиях.

Isotherms of equilibrium sorption of water vapour and toxic gases of basic and acidic character NH_3 and SO_2 at constant temperature and external pressure and at variable partial pressure of gaseous toxic chemicals have been researched by McBen balance. It is shown that the sorption proceeds by absorption mechanism. The nature of active sorption centers and potential sorption ability of a solid sorbent in equilibrium conditions has been analyzed.

Ключевые слова: изотермы сорбции, пары воды, токсичные газы, целлюлозные хемосорбционные волокна.

Keywords: sorption isotherms, water vapour, toxic gases, fibrous cellulose chemisorbents.

Для очистки от токсичных соединений воздушной среды широко используются различные зернистые и волокнистые полимерные хемосорбционные материалы. Преимущество последних состоит в том, что они обладают более высокой удельной

поверхностью, благодаря чему значительно сокращается длительность сорбционных процессов и более полно улавливаются различные вещества, особенно там, где концентрация сорбируемого вещества невелика и требуется большая скорость хе-

мосорбции. Нами создан новый высокоэффективный хемосорбционный волокнистый материал – химически модифицированные карбоксилсодержащие льняные волокна, – который по сравнению с углеродсодержащими сорбентами обладает повышенными эргономическими свойствами и сорбционной способностью.

Сорбция жидкостей и их паров твердыми веществами представляет собой сложный процесс, в котором, как правило, сочетаются различные механизмы взаимодействия сорбата и сорбента – адсорбция, абсорбция, капиллярная конденсация, капиллярное впитывание и хемосорбция [1]. Особенностью процесса абсорбции паров жидкостей и газов целлюлозными материалами является изменение структуры полисахаридов: набухание, увеличение молекулярной подвижности и переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, фазовые превращения (аморфизация), которые приводят к увеличению сорбции и доступности сорбционных центров для насыщения.

Проведенные в работе исследования изотерм сорбции подтверждают абсорбционный механизм поглощения паров и газов исследуемых веществ льняными и химически модифицированными льняными волокнами. Рассмотрение различных уравнений процесса сорбции (уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, полимолекулярной адсорбции БЭТ, уравнение Хайлвуда и Горробина для абсорбции) показало, что ни одно из предложенных уравнений не может правильно отразить зависимость значений сорбции от давления пара во всем интервале p/p_0 . Однако для широкого участка изотермы при средних величинах p/p_0 можно найти такую зависимость, которая линеаризует связь между давлением паров и количеством поглощенной воды. Было предложено уравнение данного прямого участка записывать в следующем виде [2]:

$$\lg a = \lg a_0 + k p/p_0. \quad (1)$$

Полученные изотермы сорбции паров воды образцами целлюлозных материалов

в таких координатах приведены на рис. 1 (изотермы сорбции паров воды при 20°C образцами целлюлозных материалов в координатах $\lg a - p/p_0$).

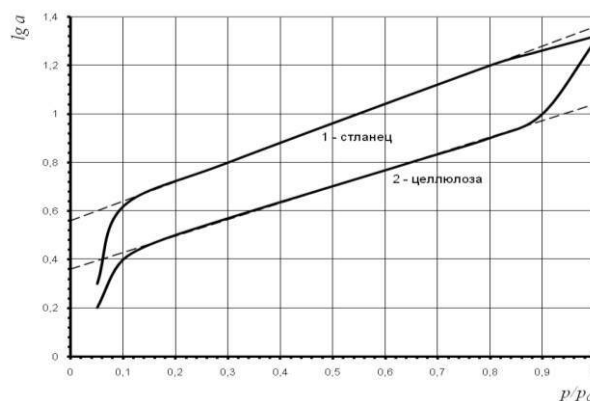


Рис. 1

Величина a_0 при $p/p_0 = 0$ отвечает той части воды, которая энергетически прочно связана с первичными гидроксильными группами целлюлозы за счет образования прочных водородных связей. Формально можно рассматривать начальную область сорбции как область образования гидратов. Линейность достаточно строго соблюдается в интервале p/p_0 от 0,2 до 0,8, где в сорбции участвуют менее активные вторичные гидроксильные группы с образованием молекулярного раствора воды в целлюлозе. Выше значения 0,8 начинается отклонение, обусловленное увеличением сорбции за счет появления сегментальной подвижности макромолекул целлюлозы и капиллярной конденсации.

Если экстраполировать прямую на $p/p_0 = 1$, можно получить значение "истинной" абсорбции воды целлюлозой, то есть исключить роль капиллярной конденсации. Коэффициент k , характеризующий подъем изотермы сорбции и сопротивление набуханию, зависит от прочности водородных связей между гидроксильными группами и подвижности макроцепей. Такое разделение механизмов сорбции дает возможность более глубокого исследования структуры целлюлозного материала.

Для исследования сорбционных свойств карбоксилсодержащих льняных волокон выбран весовой метод Мак-Бена, являющийся наиболее точным при исследовании

сорбционных свойств любых материалов. В результате получены экспериментальные кривые изотермы сорбции льняных материалов и проведен анализ механизма процессов сорбции паров воды и токсичных газов основного и кислотного характера – NH₃ и SO₂, установлена природа активных сорбционных центров на различных участках сорбционных кривых, рассчитаны теоретические значения максимальной сорбции паров и газов и сопоставлены с экспериментальными величинами, показаны структурные изменения в волокнистом целлюлозном сорбенте в процессе сорбции. Изотермы сорбции паров воды и аммиака льняными и химически модифицированными карбоксилсодержащими льняными волокнами были исследованы при 20° и 33°С, переведены в логарифмические анаморфозы и рассчитаны параметры сорбции. В льняных и химически модифицированных льняных волокнах центрами сорбции

являются гидроксильные группы полисахаридов (гемицеллюлоз и целлюлозы) и карбоксильные группы привитых цепей полиакриловой кислоты. В табл. 1 приведены параметры равновесной сорбции паров воды и токсичных газов целлюлозными материалами. Льняные волокна с электрофильными сорбционными центрами (ОН-группами) наиболее эффективно поглощают пары воды и аммиака с основными свойствами, причем сорбируют значительно больше паров воды и аммиака, чем чистая хлопковая целлюлоза. Полисахариды льняного волокна более подвижны и доступны для молекул воды и аммиака. Они находятся в высокоэластическом состоянии при $p/p_0 = 0,2 \dots 1,0$ уже с начала этого участка изотермы. У чистой целлюлозы переход в высокоэластическое состояние аморфных участков происходит только при $p/p_0 > 0,7$, когда поглощается 10...12% паров воды.

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Сорбент сорбат	T, °C	Сорбция (a_0), моль/моль, C ₆ H ₁₀ O ₅ при P/P ₀ =0	Сорбция истинная ($a_{ист}$), моль/моль, C ₆ H ₁₀ O ₅ при P/P ₀ =0,2-1,0	K	Сорбция фактическая ($a_{факт}$) при P/P ₀ =1,0
ПАРЫ ВОДЫ						
1	Хлопок Пары воды	20	0,215 моля H ₂ O перв.ОН-группы целлюлозы в аморф. области	1,13 молей H ₂ O все ОН-группы целлюлозы в аморф. области	0,73	2,0 моля H ₂ O увеличение молекулярной подвижности
2	Лен-стланец Пары воды	20	0,31 моля H ₂ O 3 ОН-группы гемицелл. (10%)	2,31 моля H ₂ O 3 ОН-гр. геми- и 3 ОН-гр. цел. в аморф. области	0,887	2,3 моля H ₂ O доступны все ОН-группы в аморфной области
3	Лен-стланец Пары воды	33	0,68 моля H ₂ O 3 ОН-гр. геми- и 1 перв. ОН-группа цел. в аморф. области	полное насыщение всех ОН-групп во всем объеме сорбента	0,92	3,17 моля H ₂ O полная аморфизация целлюлозы
4	Лен-стланец Н-форма Пары воды	33	0,43 моля H ₂ O 3 ОН-гр. геми- и 1 перв. ОН-группа целл. в аморф. области	3 ОН-гр. геми- и 2 ОН-гр. целл. в аморф. области. Молекулярная совместимость паров H ₂ O и целлюлозы уменьшается	0,880	2,30 моля H ₂ O молекулярная подвижность снижается
5	Лен-стланец На-форма Пары воды	33	0,8 моля H ₂ O 3 ОН-гр. геми- и 1 перв. ОН-группа цел. в аморф. области	полное насыщение всех ОН-групп во всем объеме сорбента. Совместимость максимальная	1,025	4,0 моля H ₂ O молекулярная подвижность увеличивается, 1 моль H ₂ O за счет капил. конденсации
6	Модиф. лен Со _с _{соон} =6,0 Н-форма Пары воды	33	12,0 г/100г цел. $a_{соон}=10,8г/100г$ (6,0м-экв-18) насыщаются все СООН-группы поверхностного слоя	полное насыщение всех СООН- и ОН-групп во всем объеме сорбента	0,850	46,08 г/100г целлюлозы, аддитивный эффект СООН и ОН-групп
7	Модиф. лен с нитрильными группами с ≡ n Пары воды	33		0,31 моля H ₂ O доступны ОН-группы гемицеллюлозы в поверхн. слое		0,31 моля H ₂ O ОН-группы целлюлозы в массе волокна недоступны для паров воды

ПАРЫ АММИАКА						
8	Лен-стланец Пары nh_3	33	0,75 моля NH_3 3 ОН-гр. геми- и 1 перв. ОН-группа цел. в аморф. облас- ти	полное насыщение всех ОН-групп во всем объе- ме сорбента	0,818	3,17 моля NH_3 полная аморфизация целлюлозы
9	Модиф. лен $\text{Coe}_{\text{соон}}=6,0$ Н-форма Пары nh_3	33	11,2 г/100г цел. $a_{\text{соон}}=10,2\text{г}/100\text{г}$ (6,0м-эkv·17) насыщаются все СООН-группы по- верхностного слоя	полное насыщение всех СООН- и ОН-групп во всем объеме сорбента	0,818	43,12 NH_3 г/100г целлю- лозы, аддитивный эффект СООН и ОН- групп
ГАЗ SO_2						
10	Лен-стланец Газ SO_2	33	0,1 моля SO_2 1 ОН-группа геми- в по верх. слое	доступны первичн. ОН- группы геми- и целлю- лозы в аморф.области	0,751	0,45 моля SO_2
11	Модиф.лен $\text{Coe}_{\text{соона}}=6,0$ Na-форма Газ SO_2	33	11,5 г SO_2 /100г 1/3 часть СООН-групп по- верхн. слоя	$a_{\text{соо}}=38,4\text{г}/100\text{г}$ (6,0 м-эkv·64) насыщаются все иони- зир.СООН-группы по- верх. слоя, ОН-группы целлюлозы в массе не- доступны	0,682	39,2 г SO_2 /100г

При температуре 33°C в процессе сорбции паров воды и аммиака в льняных волокнах происходит полная аморфизация целлюлозы и при $p/p_0=1$ достигается предельная сорбция, равная 3-м молям воды (аммиака) на 1 моль полисахаридов $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (соответствует присоединению 3-х молекул воды (аммиака) к 3-м ОН-группам в звеньях полисахаридов во всем объеме волокна). Предварительная обработка льняных волокон водными растворами кислот и щелочей сильно влияет на молекулярную подвижность структуры целлюлозы и совместимость с парами воды и аммиака.

В химически модифицированных карбоксилсодержащих льняных волокнах в Н-форме сорбция паров воды и аммиака в молях увеличивается по сравнению с исходными льняными волокнами точно на количество введенных мг-эkv на 1 г волокна карбоксильных групп (определяемых по значению $\text{COE}=6,0$ мг-эkv/г). Таким образом, взаимное влияние карбоксильных групп привитых цепей полиакриловой кислоты и ОН-групп полисахаридов при сорбции паров воды и аммиака отсутствует, наблюдается аддитивный эффект этих групп.

Сернистый газ SO_2 обладает кислыми свойствами, поэтому сорбируется целлюлозными волокнами с электрофильными сорбционными центрами значительно хуже, чем пары воды и аммиака с основными

свойствами. В химически модифицированных карбоксилсодержащих льняных волокнах в Na-форме молекулы SO_2 сорбируются только на ионизированных карбоксильных COO^- -группах привитой полиакриловой кислоты. Полиакрилонитрил проявляет гидрофобные свойства. Привитые цепи полиакрилонитрила в поверхностном модифицированном слое льняных волокон отталкивают пары воды и затрудняют их проникновение в полисахаридную матрицу.

ВЫВОДЫ

1. В процессе сорбции паров воды и аммиака в модифицированных карбоксилсодержащих льняных волокнах происходит полная аморфизация целлюлозы и при $p/p_0=1$ достигается предельная сорбция, обусловленная присоединением молекул воды (аммиака) ко всем карбоксильным группам привитой полиакриловой кислоты и гидроксильным группам целлюлозы.

2. При сорбции паров воды и аммиака взаимное влияние карбоксильных групп привитых цепей полиакриловой кислоты и ОН-групп полисахаридов отсутствует, наблюдается аддитивный эффект этих групп.

3. В химически модифицированных карбоксилсодержащих льняных волокнах в Na-форме молекулы SO_2 сорбируются только на ионизированных карбоксильных COO^- -группах привитой полиакриловой

КИСЛОТЫ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности: Учебник-монография. – Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2008. С. 179...199.
2. *Папков С.П., Файнберг Э.З.* Взаимодействие

целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М.: Изд-во Химия, 1976. С. 9...102.

Рекомендована кафедрой технологии производства льняного волокна. Поступила 01.06.12.
