

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ– ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

**А.А.Комиссаренков, О.В.Федорова,
А.Р. Иванов**

СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Синтез и определение свойств сорбентов

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

**Санкт-Петербург
2018**

УДК 543(075)

ББК 24.5я 7

К 632

Комиссаренков А.А., Федорова О.В., Иванов А.Р. СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы /ВШТЭ. – СПбГУПТД. - СПб., 2018.- 48 с.

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

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 20.03.01 «Техносферная безопасность».

Рецензенты: канд.хим.наук, ст.науч. сотр. лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН А.Т. Иванова; д-р хим. наук, проф. кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ВШТЭ СПбГУПТД А.Б. Дягилева

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

- © Комиссаренков А.А., Фёдорова О.В., Иванов А.Р., 2018
- © Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сорбционные технологии в различных химических отраслях занимают важное место, обеспечивая необходимый уровень автоматизации, качества продукции, 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 представлена тремя группами :

- синтез и модифицирование композиций с функцией сорбентов, наполнителей пигментов, носителей с заданными свойствами;
- определение показателей качества твердых веществ с определенной функцией различного гексалогического назначения;
- лабораторное опробывание 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 студентом способствует развитию творческой мысли с мотивацией профессионального роста и умением грамотно выражать свои мысли устно и письменно.

Пособие предназначено для студентов ВШТЭ, занимающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 20.03.01 «Техносферная безопасность».

1. Химические основы сорбционных технологий

1.1. Природа адсорбционного взаимодействия

Реакционная способность твердых веществ, на поверхности которых наблюдаются адсорбционные эффекты, определяется ее физико-химическими свойствами. Различают два основных типа сорбции – физическую и химическую. В курсе коллоидной химии подробно изучают физическую адсорбцию (капиллярную конденсацию), а также зависимость адсорбционных эффектов от температуры и давления. Настоящее учебное пособие рассматривает адсорбцию с точки зрения химии твердого тела, в основе которой лежат представления о том, что реальная поверхность твердого вещества химически неоднородная. Обрыв периодичности кристаллической решетки приводит к активации координационной сферы 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 функциональные группы, 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.

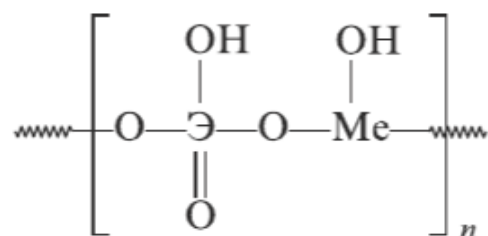
1.2. Неорганические сорбенты

Возможности подбора и синтеза неорганических сорбентов с заданными свойствами практически неисчерпаемы. Это обусловлено тем, что в качестве сорбентов можно использовать неорганические соединения многих классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерополикислоты и их соли, ферроцианиды и др.). При этом соединения могут быть индивидуальными, т. е. включать атомы одного вида [Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Si(IV)], или смешанными, содержащими два и более разных по природе атома. Неорганические сорбенты могут быть аморфными, кристаллическими, стеклообразными. Практическое использование этих сорбентов обусловлено, прежде всего, их высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной устойчивостью.

Сорбция на этих сорбентах определяется как дисперсионными, так и электростатическими силами, а также сопровождается протеканием ионообменных реакций, образованием химических соединений с ионами матрицы и фазовыми превращениями (перестройка структуры, появление новых фаз). Для неорганических сорбентов характерен ситовой эффект (молекулярно-ситовой эффект — эффект, состоящий в различной доступности внутреннего пространства пористых материалов для молекул, отличающихся по размерам). Поэтому становятся существенными такие факторы, как поляризующая способность, размер, заряд и конфигурация сорбируемых ионов, соответствие между зарядом противоположных и суммарным зарядом, приходящимся на полости и каналы, где располагаются подвижные противоположные ионы.

Основная (несущая) цепь неорганических сорбентов образуется за счет кислородных связей поливалентных металлов и анионов (силикатов, фосфатов, арсенатов, антимонатов, карбонатов и т. п.). Чаще всего неорганическая

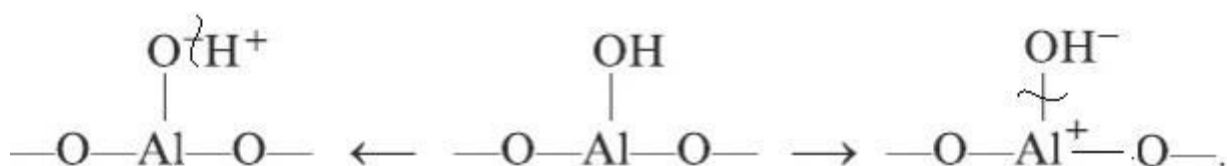
полимерная цепь матрицы сорбента возникает за счет кислородных связей элемент–кислород–металл. Большой частью матрица подобных сорбентов представляет собой смешанные оксиды металлов и неметаллов олигомерной и полимерной природы, содержащие на поверхности OH - группы.



В основную цепь могут входить различные элементы (Э):

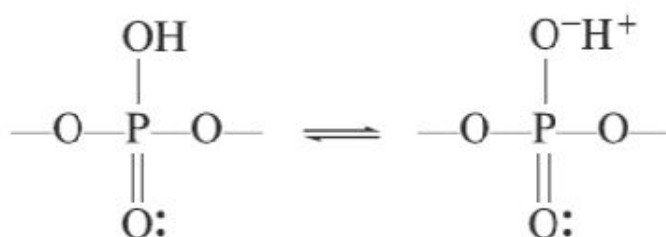
- трехвалентные (Al, Cr, Fe);
- четырехвалентные (Si, Ti, Sn, Th, Zr, Mn);
- пятивалентные (P, Sb, Nb, Ta);
- шестивалентные (Mo, W, U).

В зависимости от типа и амфотерности элемента неорганические сорбенты при различных величинах pH исходного раствора могут проявлять катионо- и анионообменные свойства. Примером подобной амфотерности может служить алюминий, гидроксидная форма которого обеспечивает два возможных пути диссоциации с образованием в основной цепи аниона или катиона.



В общем случае образование в полимерной цепи основного центра поликатиона не типично для неорганических сорбентов из-за нестойкости основной металлооксидной цепи сорбента в кислотных средах.

Оксиды металлоидов обеспечивают диссоциацию в основном по кислотным группам, давая емкость по катионам. Примером могут служить фрагменты двузамещенного фосфата со структурой, типичной для пятивалентных элементов.



Ценным свойством некоторых неорганических сорбентов является их высокая селективность. Значительное число неорганических сорбентов предназначено для избирательного извлечения ионов переходных металлов из сложных по составу производственных растворов (растворов серебра, золота, рутения, осмия, урана, молибдена, вольфрама), морской воды. Химическая, термическая и радиационная устойчивость неорганических сорбентов позволяет использовать их для удаления токсичных элементов из сточных вод, разделения и концентрирования высокорadioактивных веществ, для выделения радиоактивных и токсичных веществ из пищевых продуктов, крови и других биологических жидкостей. С использованием этих сорбентов можно осуществлять сорбцию в среде расплавленных солей, в гидротермальных условиях.

1.3. Органические сорбенты

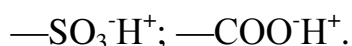
Ионообменные сорбенты. Ионообменные сорбенты органического происхождения представляют собой либо продукты химической переработки угля, лигнина или целлюлозы, либо синтетическим путем полученные высокомолекулярные органические соединения, содержащие ионообменные группы. Ионообменными свойствами обладают многие соединения самой различной природы. В качестве сорбентов с ионообменными свойствами чаще всего используются синтетические ионообменные смолы, искусственно получаемые из органических мономеров реакциями полимеризации или поликонденсации.

Ионообменные смолы (иониты) - это нерастворимые высокомолекулярные органические вещества, способные к реакциям ионного обмена благодаря наличию в них функциональных групп.

Синтетические иониты состоят из пространственно сшитых углеводородных цепей (матрицы) с жестко закрепленными на них активными функциональными группами. Для многих ионообменных смол матрицей является сополимер стирола с дивинилбензолом.

В зависимости от типа обменной группы синтетические ионообменные смолы следует подразделять на четыре основных класса.

1. Катионообменные смолы (катиониты), содержащие катионообменивающие функциональные группы:



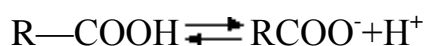
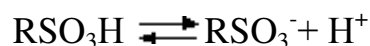
2. Анионообменные смолы (аниониты), содержащие анионогенные группы, способные к обмену анионами:



3. Полиамфолиты, содержащие одновременно катионо- и анионогенные группы в разных соотношениях и в определенных условиях выступающие либо как катиониты, либо как аниониты.

4. Комплексообразующие ионообменные смолы, способные к образованию донорно-акцепторных связей с молекулами поглощаемых веществ.

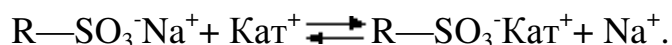
Катиониты. Катионит является смолой, способной к обмену катионами. Если высокомолекулярную часть каркаса смолы обозначить буквой R, то катионообменная смола может быть выражена как R—SO₃H, R—COOH, R—OH и т.д. В воде эти смолы набухают, а функциональные группы диссоциируют следующим образом:



Катиониты диссоциируют подобно кислотам и обладают свойствами кислот. По силе кислотности катиониты делятся на сильнокислотные и слабокислотные. В форме RSO₃H смола имеет свойство сильной кислоты и называется сильнокислотным катионитом, или сильнокислотным катионным обменником. Наиболее часто используется стирольный тип этого вида катионита. Дивинилбензол играет связующую роль в сетчатой структуре катионита.

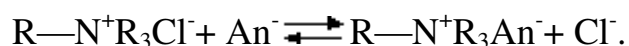
Фенольный тип сильнокислотной катионообменной смолы производится путем конденсации 2-гидрокси-4-сульфобензойной кислоты и формалина. Обменные группы этой смолы имеют, помимо сильнокислотных, слабокислотные радикалы —ОН. Основными обменными радикалами являются —SO₃H, но в случае щелочного раствора радикалы —ОН могут участвовать в обмене и значительно увеличивать обменную емкость.

Фенольный тип катионита легче окисляется, имеет меньшую обменную способность. Пример катионообмена:



Аниониты. Анионообменная смола способна обмениваться анионами. Она имеет структуру полученного трехмерной полимеризацией пористого высокомолекулярного каркаса, связанного с радикалами (—NH_2) - первичным амином, (=NH) - вторичным амином, (≡N) - третичным амином, $\text{R—N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ - четвертичным аммониевым основанием. Функциональные группы диссоциируют, и анионообменные смолы могут рассматриваться как нерастворимые основания. Аниониты с первичными, вторичными и третичными аминами (как функциональными группами) обладают слабыми щелочными свойствами и широкого практического применения не получили. Смола, имеющая четвертичный аммониевый радикал (как функциональную группу), представляет собой сильное основание и называется сильноосновной смолой.

Анионообменные смолы при соприкосновении с растворами электролитов осуществляют обмен одинаково заряженными ионами. Процесс анионообмена может быть представлен следующим уравнением:



Аниониты имеют различную селективную способность, зависящую от рода ионов. Причина различия в селективной и адсорбирующей способности более точно объясняется теорией гидратации ионов. Если гидратированный ион имеет небольшой диаметр, диффузия через маленькие отверстия в смоле происходит легче.

Аниониты (ОН-форма) со свойствами сильного основания по силе сорбции проявляют следующий ряд сродства:

Цитрат³⁻>SO₄²⁻>C₂O₄²⁻>I⁻>CrO₄²⁻>Br⁻>SCN⁻>Cl⁻>HCOO⁻>OH⁻>F⁻>CH₃COO⁻.

Полиамфолиты. Это ионообменные сорбенты, сочетающие в себе свойства катионо- и анионообменных смол. Модификация поверхности полимерной матрицы достигается введением разнополярных функциональных (ионогенных) групп, что значительно снижает общий заряд матрицы полимера и придает ему амфотерный характер. Этим достигается частичная нейтрализация катионных и анионных активных центров. Полиамфолиты с определенным соотношением катионных и анионных групп без дополнительной модификации могут быть использованы для сорбции в биологических жидкостях и способны обеспечить тромборезистентность крови, а также почти полную сохранность форменных элементов лимфы. Кроме того, полиамфолиты, имеющие большую буферную емкость, обеспечивают наименьшую сорбцию общего белка и альбумина.

Комплексообразующие ионообменные смолы. Имеют внутри ион, способный образовывать комплексы при соприкосновении ионита с раствором, содержащим молекулы, которые могут вступить в реакцию.

Молекулы могут проникать в такую смолу в большом количестве и закрепляться на ионах обменных групп до насыщения последних вследствие слабой диссоциации комплексов. Общее количество молекул комплексообразователя, сорбирующееся ионитом, отвечает равновесному распределению, увеличенному за счет образования комплексов в смоле. Комплексы могут образовываться с аммиаком, пиридином, всеми аминами, полиаминами, аминспиртами и т. д.

Окислительно-восстановительные ионообменные смолы (редокс-иониты, электроноинонообменники) содержат группы, способные как к ионному обмену (подобно другим *ионообменным смолам*), так и к обратимому окислительно-восстановительному превращению в растворах окислительно-восстановительных систем. Указанные реакции могут протекать

одновременно или независимо друг от друга. В зависимости от способа получения различают следующие редокс-иониты: синтетические, на основе ионообменных сорбентов, и адсорбционные. В первых окислительно-восстановительная группа химически (необратимо) связана с полимерной матрицей (каркасом) смолы.

Наиболее известны синтетические редокс-иониты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом. Их получают арилированием хлорметилированного сополимера гидрохиноном, бензохиноном, диметоксибензолом или их производными с последующим сульфированием или аминированием (введение соответствующих катионо- или анионообменных групп).

Наибольшее практическое значение имеют адсорбционные редокс-иониты, в которых редокс-соединения расположены в порах или на поверхности ионообменного носителя (на практике - обычная ионообменная смола) и химически не связаны с ним (на практике - соли меди). Применяют редокс-иониты для подготовки воды в паросиловых установках с целью одновременного удаления растворенного O_2 и деионизации (либо умягчения), для удаления следов O_2 из воды, а также в медицине, аналитической химии, биохимии и т.д.

Библиографический список

Синтез оксидных и смешанных катализаторов. Курс лекций МГУ.

Химия, Интернет-ресурс, URL:

<https://idaten.ru/chemistry/sintez-oksidnih-i-smeannih-katalizatorov>.

Неймарк И.Е. Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства, применение.- Киев: Наукова думка, 1973.

Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов.– М.: Наука. 2015.

2. Химические основы синтеза сорбентов

2.1. Исходное сырье для получения сорбентов

Создание широкого ассортимента сорбентов существенно облегчается разнообразием исходных материалов и методов переработки, позволяющих трансформировать их в пористые углеродные материалы, материалы на основе оксидов металлов и силикагели.

В настоящее время основным сырьем для промышленных методов получения пористых углеродных материалов являются: древесина и ее отходы (кора, лигнин), тощие некоксуемые каменные угли, бурые угли, торф, некоторые полимерные материалы, скорлупа орехов (кокоса и т.д.), фруктовые косточки (маслины, персик), технический углерод, пеки, коксы (продукты нефте- и коксохимии) и т.д. Около 36 % пористых углеродных материалов производится из древесины, 28 % - из каменных и 14 % - из бурых углей, по 10 % - из торфа и скорлупы кокосовых орехов. Пористый углеродный материал может быть получен из твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих веществ.

Одним из основных видов сырья для получения углеродных материалов являются продукты пиролиза углеводородного сырья нефтяного, каменноугольного происхождения и природного газа. Наибольший интерес представляет нефтяное и коксохимическое сырье, полученное в процессе каталитического крекинга, пиролизом бензиновых и газойлевых фракций, процессом дистилляции и переработки каменноугольной смолы. Кроме того,

ценным углеродсодержащим сырьем являются синтетические материалы (пористый стирол-дивинилбензолный сополимер, фурфурол и др.).

Получение сферических гранул углеродного сорбента осуществляют путем жидкостного формирования гранул фурфурола и их карбонизации и парогазовой активации с последующей отмывкой материала дистиллированной водой.

Среди металлоксидных сорбентов широко распространен оксид алюминия, применяемый в качестве сорбента как в газовой, так и в жидкостной хроматографии, получают путем дегидратации при высушивании гидроксида алюминия (III). В зависимости от условий дегидратации получают ряд форм – модификаций кристаллической формы.

Силикагель получают разными способами, позволяющими варьировать его чистоту и другие свойства. Наиболее общим является метод получения силикагеля из так называемого жидкого стекла, представляющего собой натриевую соль поликремниевой кислоты, путем его обработки кислотами с последующим высушиванием образующейся поликремниевой кислоты, размолотом получающегося кускового силикагеля и выделением нужной фракции рассеиванием. Такой метод был исторически первым, использовавшимся для получения силикагеля, применяемого в колоночной (классической) и тонкослойной хроматографии. На базе такого же силикагеля были получены первые сорбенты специально для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЖХ) типа партисил (фирма «Ватман») и лихросорб (фирма «Мерк»). Получали их путем сепарирования на специально разработанных воздушных сепараторах силикагеля для тонкослойной хроматографии (ТСХ).

2.2. Основы современных методов синтеза силикагеля

Силикагели — адсорбенты, обладающие развитой пористой структурой, широко применяются в промышленности и вызывают большой интерес у исследователей в связи с возможностью контролировать структуру во время синтеза в зависимости от условий его проведения. Силикагели обладают высокой адсорбционной способностью, избирательностью адсорбционного действия, способностью подвергаться многократной регенерации без потери адсорбционной активности.

Технология получения силикагеля — это золь-гель процесс, включающий следующие стадии: получение золя кремниевой кислоты, гелеобразование и сушку. Причем условия проведения каждой из стадий процесса оказывают влияние на пористую структуру конечного продукта.

Промышленное производство силикагеля основано на осаждении аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl). Силикагели также выделяют из концентрированных золь коллоидного кремнезема взаимодействием щелочного силиката с солью аммония. Наиболее чистый силикагель может быть получен гидролизом соединений кремния ($SiCl_4$, алкоксидов кремния).

2.3. Золь-гель метод

Золь-гель метод (гидролитическая поликонденсация) — это метод получения материалов, в том числе и наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в

пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, что достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в исходном растворе.

Сущность метода заключается в следующем. Гидрогель, отмытый от солей дистиллированной или подкисленной водой, сушат определенное время при комнатной температуре или при 100 °С. По мере испарения воды происходит частичное формирование пористой структуры.

При этом полагают, что на первой стадии происходит поликонденсация первичных относительно мелких частиц и увеличение их размеров; на второй стадии — дальнейший рост частиц происходит уже в основном за счет конденсации поликремневых кислот из золя-питателя на образовавшихся в первой стадии ядрах конденсации. Студни, приготовленные выпариванием водных золь, сушат при температуре 80—100 °С и затем 180—200 °С. На рис 1 представлена основа золь-гель метода - схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель.

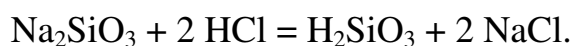


Схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель

Рис.1. Основа золь-гель метода - схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель

Стадии синтеза силикагеля.

На первой стадии получается золь из раствора силиката натрия под действием сильной, например, соляной кислоты, осаждаются гидроксид кремния и образуется золь кремниевой кислоты:



Вторая стадия – это превращение золя H_2SiO_3 в гель в результате формирования пространственной сетки.

При взаимодействии растворов силиката натрия и легко гидролизующихся солей происходит мгновенное выпадение хлопьевидного осадка — коагеля кремниевой кислоты и нерастворимого гидрата окиси металла. Осадок отфильтровывают, подсушивают до определенного содержания влаги, удаляют из него гидрат окиси металла кипячением в кислоте, отмывают от солей и сушат. Полученные таким путем ксерогели кремниевой кислоты непрозрачны. Их принято называть меловидными. В процессе осаждения меловидного силикагеля, в связи с непрерывным изменением pH смеси, образующийся гель неоднороден как по составу, так и по дисперсности, что, несомненно, должно отразиться на конечной пористой структуре ксерогеля.

Наряду с тонкими порами эти сорбенты содержат переходные и макропоры самых различных размеров. Способ получения меловидных силикагелей создает условия для образования агрегатов самых различных размеров, что обуславливает формирование в них пор различной величины, от весьма тонких до макропор.

Данный метод позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты материалов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на ее достижение. Становится возможным получение материалов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, обладающей

высокой степенью совершенства; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз.

Дополнительные возможности этого метода заключаются в его изменении - замещении воды органической жидкостью с учетом pH гидрогеля и его возраста. Указанный метод дает возможность получать адсорбенты, обладающие, наряду с большой адсорбционной емкостью, высокоразвитой удельной поверхностью.

2.4. Метод молекулярного наслаивания

Силикагель, кроме того, что он является традиционным носителем-подложкой, хорош еще и тем, что на нем можно проводить различные реакции для получения сорбентов и катализаторов методом молекулярного наслаивания. Этот метод заключается в том, что активная фаза катализатора наносится на поверхность носителя и закрепляется на ней не физически, а при непосредственном его химическом участии формируется слой каталитически активной фазы. Так, на силикагеле путем последовательных реакций ковалентной прививки $TiCl_4$ и гидролиза связей $Ti-Cl$ наращивают слой TiO_2 .

2.5. Метод молекулярного импринтинга

Молекулярный импринтинг (англ. *molecular imprinting*) – это метод получения «молекулярных отпечатков», основанный на полимеризации функциональных мономеров в присутствии специально введенных целевых молекул-шаблонов (темплатов). Он используется для получения высокоселективных сорбентов и катализаторов, структурно настраиваемых на целевой сорбат или реагент на наноуровне. При этом распознавание

становится возможным благодаря присутствию в таких материалах участков, способных к специфическому (комплементарному) взаимодействию с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В понятие комплементарности входит соответствие участка молекуле-шаблону как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы-шаблона. Метод получения катализаторов с молекулярными отпечатками включает три этапа. На первом этапе смесь функциональных мономеров и молекулярный шаблон смешивают в подходящем растворителе до начала реакции. При этом происходит так называемая предорганизация – образование устойчивого «предполимеризационного» комплекса молекул мономеров и вещества-шаблона, благодаря которому молекулы мономеров определенным образом располагаются и фиксируются вокруг молекулы шаблона. На втором этапе происходит реакция, и в результате полимеризации или поликонденсации предполимеризационных комплексов образуется сильно сшитый полимер с жесткой структурой, содержащий молекулу-шаблон. На третьем этапе удаляют молекулярный шаблон из полимерной сетки. Для этого полученный полимер обрабатывают растворителем, сушат, измельчают, просеивают до нужного размера частиц, и в результате в материале образуются полости (поры) — трехмерные (объемные) отпечатки, которые в идеале способны к специфическим взаимодействиям с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В зависимости от типа связи (ковалентная или нековалентная) между молекулами исходного реагента и шаблона различают ковалентный и нековалентный импринтинг.

Границы изменения пористости в этом случае зависят от природы промывочного органического растворителя, предыстории гидрогеля (рН среды осаждения и промывной жидкости) и его возраста. Чем старше

гидрогель, тем больший размер частиц фиксирует органический растворитель, тем большим объемом и радиусом пор обладает гель.

2.6. Мезопористые высокоупорядоченные силикагели

В соответствии с классификацией IUPAC мезопористыми называют материалы с диаметром пор от 2,0 до 50,0 нм. В 1990 г впервые представлен способ получения мезопористых силикатов с упорядоченным распределением пор по размеру методом темплатного синтеза с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ). Это – галогенид гексадецилтриметиламмония, образующий при достаточно высоких концентрациях в водных растворах трубчатые поры (Карпов и др. URL: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20130201.pdf>).

Полимеризация полисиликатов на поверхности мицелл приводит к формированию жесткой силикатной структуры. Удаление органических темплатов (мицелл ПАВ) достигается предварительной экстракцией ПАВ этанолом с последующим кальцинированием при температурах 540-550 °С, После прокаливания полученного композита и удаления органической составляющей получается неорганическая структура, характеризующаяся наличием упорядоченных цилиндрических пор. Именно это объясняет высокие удельные поверхности мезопористых силикатов. Такие материалы были названы FSM-16 (Folded Sheet Materials). В ряде случаев меняют состав реакционной смеси, количество растворителя, природу и количество темплата, источник силиката: 1) силикат натрия; 2) органосилоксан (тетраэтоксисилан – ТЭОС, тетраметоксисилан – ТМОС); 3) растворы с определенным процентным содержанием силиката и др. Мезопористые кремнеземы с более совершенной пространственной структурой ($S_{уд} = 1170 \div 1200 \text{ м}^2 / \text{г}$, $V_{пор} = 0,80 \div 1,10 \text{ см}^3 / \text{г}$, $d_{пор} = 3,5 \div 4,1 \text{ нм}$) образуются в

условиях влияния одновалентного электролита и композиции синтеза при использовании галогенидов алкилпиридиния с длиной углеводородного радикала, равной 10, 12 или 14.

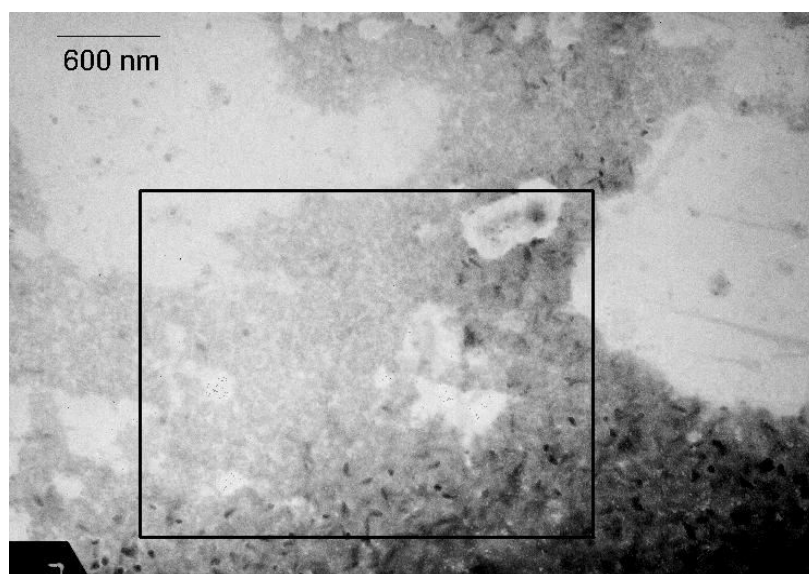
Хорошо известно, что определенные энантиомеры – хиральные молекулы аминокислот, сахаров, а также терпенов, антибиотиков, алкалоидов и т.д. обладают строгой избирательностью в действии на живую клетку. Известно также, что среди около 2000 растений, применяемых медицине есть виды, используемые для получения биологически активных эфирных масел, основные компоненты которых – это терпеновые углеводороды и терпеноиды. Цель многих исследований заключается в экспериментальной проверке возможности синтеза и применения силикатных хиральноселективных сорбентов для энантиомерной очистки и обогащения фармакологических препаратов. Авторы (Ivanov A.R., Prilepsky E.V., *Italian Science Review*. 2014; 4 (13). pp.361-367) сделали попытку с помощью постоянного магнитного поля создать силикатный сорбент, обладающий повышенной хиральной селективностью. (см. Лабораторную работу № 1)

Обработку эфирных масел растений полученными сорбентами осуществляли в стеклянных бюксах в течение 1,5-2 сут. Таким образом достигали установления адсорбционного равновесия. Масса силикагеля, взятого для опыта, составляла 1 г. Объем эфирного масла 7 мл. Поляриметрический контроль состояния оптически активных жидких образцов исходных и модифицированных эфирных масел осуществляли при температуре +19 °С на сахарометре СУ-4. Длина кюветы с образцом 5,5 см. Погрешность измерения составляла ± 0,02 %. Рентгеноструктурный анализ выполнен на приборе ДРОН 3.0 (излучение FeK α). Электронно-микроскопические исследования были выполнены на просвечивающем микроскопе BS-613 “Tesla”. Удельные поверхности твердых силикатных образцов были измерены методами Клячкина-Гурвича и БЭТ с погрешностью

не более 10 %.

Методом электронной микроскопии были выполнены исследования маточных растворов, оставшихся после получения силикатных осадков, на основе которых были синтезированы хирально селективные сорбенты. Следует отметить, что удельная поверхность коллоидных частиц в этих растворах (рН 9-10), которые не выпадали без добавления HCl, составила около 150 м²/г. На рис. 2а и 2б приведены фотографии раствора, из которого получили осадок без действия магнитного поля. Рис. 3а и 3б демонстрирует снимок маточного раствора, в котором была произведена коагуляция силикатов в магнитном поле. Можно заметить, что на полученных изображениях коллоидных растворов минимальные размеры достаточно четко различимых объектов составляют в первом случае 250-600 нм, а во втором – около 1000 нм. Очевидно, что в результате действия магнитного поля произошло укрупнение коллоидных частиц более чем в 1,7- 4 (т.е. в среднем 2,85) раза. На полученных снимках так же отчетливо видно различие в форме агрегатов коллоидных частиц. Следует отметить заметную направленность в пространственной ориентации мицелл коллоидного раствора в условиях намагничивания. Принимая во внимание тот факт, что такие физико-химические характеристики как удельная поверхность силикатных объектов, полученных в отсутствии магнитного поля и при его наличии, а также данные рентгено-структурного анализа одинаковы, можно сделать следующий вывод. Адсорбционная активность хирально подготовленной силикатной матрицы возрастает более чем на порядок за счет ориентирующего действия магнитного поля на коллоидные частицы маточного раствора. Данное явление описано в литературе для хиральных и оптически неактивных молекул как эффект Фарадея.

а



б

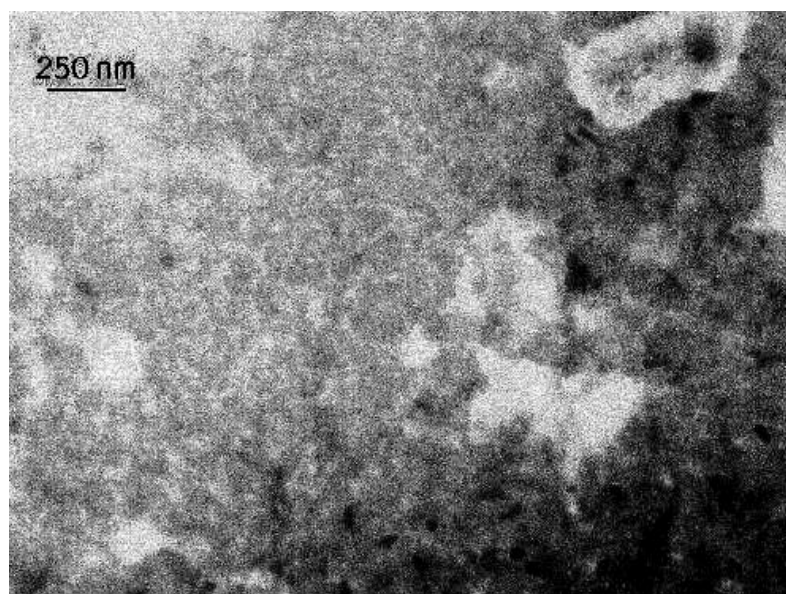
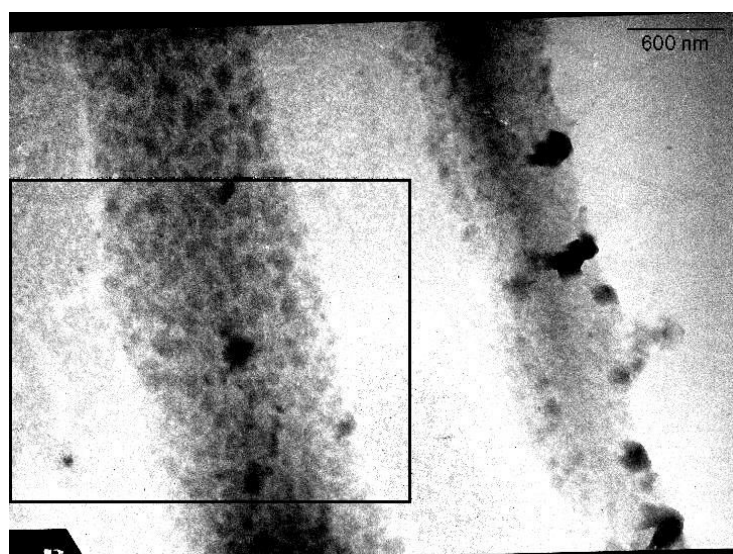


Рис 2. Фотография раствора, из которого получили осадок без действия магнитного поля: а – увеличение в 16 000 раз, б – увеличение в 40 000 раз

а



б

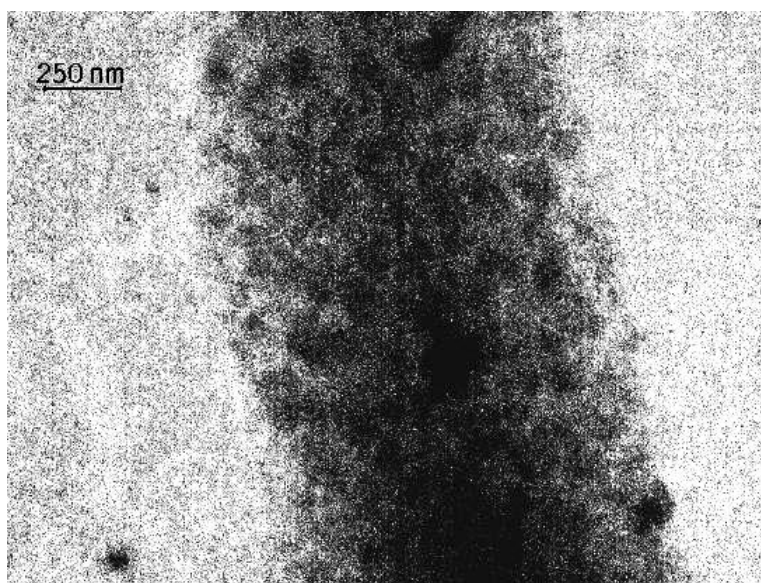


Рис 3. Фотография раствора, из которого получили осадок под действием магнитного поля: а – увеличение в 16 000 раз, б – увеличение в 40 000 раз

Лабораторная работа № 1

Синтез силикатного сорбента с хиральными нанопорами

Силикатные сорбенты готовят в тефлоновых сосудах осаждением гелей поликремниевой кислоты из водных коллоидных растворов Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 ($\text{pH} > 10$). Коагуляцию в магнитном поле осуществляют под действием постоянного магнита. Магнитный поток в сосудах на магнитной мешалке типа ММ-5, измеренный в динамических условиях с помощью измерителя ИМП-05 с последующим пересчетом на статические условия опыта и не превышает $\Phi \leq 0,1$ Вб. Коагуляция достигается высаливанием в результате смешивания с равным объемом этанола (70%-й раствор в H_2O). Оптически активные матричные вещества (левомецитин, аскорбиновая кислота) вводятся в коллоидную систему в виде 0,1-0,25%-х растворов в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из расчета около 10 мкг хирального агента на 1 г силикатного материала. Последующую обработку осадка проводят 5%-м раствором HCl с промыванием дистиллированной водой до $\text{pH} \sim 8$ и просушиванием в эксикаторе с силикагелем при $t = 20^\circ\text{C}$, 30 ч. Такая обработка должна привести к удалению большей части хирального агента и физически сорбированной воды из силикатного сорбента. После растирания в фаянсовой ступке для опытов отсеивают фракцию с размером зерна менее 0,016 мм.

Библиографический список

Карпов С.И., Роесснер Ф., Селеменев В.Ф. и др., Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор)

URL:<http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20130201.pdf>

Конькова Т. В., Гордиенко М. Г., Алехина М. Б., Меньшутина Н. В.
Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой. // Журнал
неорганической химии, 2014, Т. 59, № 11, С. 1457-1461.

URL:<http://naukarus.com/sintez-silikageley-s-kontroliruemoj-poristoy-strukturoj>

Potapov V.N. Stereo and organic chemistry. Moscow, 1976 (In Russ.).

Ivanov A.R., Prilepsky E.B., Tentativo di ottenere il selettivo sorbent
rispetto ai componenti biologicamente attiva della essencial olio di
eucalipto immersion. Italian Science Review; 4 (13) 2014, Pp.361-367.

Nebel B., Environmental science. How is the world arranged. Moscow. 1993.

Isidorov V.A., Introduction to the chemical ecotoxicology.
St-Petersburg. 1999.

Yan S., Sloane B. F., Molecular regulation of human cathepsin B:
implication in pathologies. Biology Chemistry, 2003. Pp. 845-854.

Fuxman I.L., Isidorov V.A., Krutov V.I, Ivanov A.R., Metabolism of
organic compounds in affected plants. Symposium "Physiology of plants is a
science of Millenium." Moscow. 1999. P.32. (In Russian).

Thomas L., Doyle L. A. Edelman M. J., Lung cancer in women: emerging
differences in epidemiology, biology, and therapy. Chest, 2005. Pp. 70-81.

Shaitan K.V., Tourleigh Y.V., Golik D.N., Kirpichnikov M.P.,
Computer- aided molecular design of nanocontainers for inclusion and targeted
delivery of bioactive compounds. J. Drug Delivery Science Technology, 16(4)
2006. Pp.253-258.

Postnov V.N., Novikov A.G., Vahrutdinov A.G., Chemical assembling
of organic compounds on silicia. Symposium "Surface chemistry and nano-
technology". St -Petersburg. 1996. P.56. (In Russian)

3. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ

Поверхность твердых веществ представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как основного, так и кислотного типов. Принадлежность центров к льюисовскому (апротонному) типу определяется наличием акцепторного, или донорного, поверхностного состояния, локализованного на неполностью координированных атомах вещества на его поверхности. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. В случае акцепторного состояния Э^+ образуется кислота, а в случае донорного состояния $\text{Э}\text{O}^-$ - основание. 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

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

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 методами в водных растворах.

Лабораторная работа № 2

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 слабо кислотного типа на неорганической основе или искусственно полученных методами осаждения, соосаждения, а также их модифицированных форм.

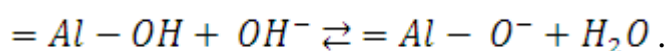
В связи с подчинением ряда функциональных групп тем или иным ассоциатам в локальном месте структуры макрорадикала с характеристическими размерами, что отражает формальную степень

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 $K_{\text{дис}}$ 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:

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

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:

$$[= Al - O^-] = C_{OH^-} = C_{NaOH} - [OH^-]$$

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:

$$[= Al - O^-] = [= Al - OH] - [= Al - O^-] = [= Al - OH] - C_{OH^-}$$

Таблица 1. 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 _{NaOH} ·10 ⁵ , моль/л	[OH ⁻]·10 ⁸ , моль/л	([OH ⁻]/C _{NaOH})·10 ³ моль/л
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

Тогда

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

после линеаризации уравнение имеет вид:

$$\frac{[OH^-]}{C_{OH^-}} = \frac{1}{K[=Al-OH]} + \frac{[OH^-]}{[=Al-OH]}$$

и решается в отношении концентрации поверхностных центров [=Al—OH] и константы равновесия $K_{рав.}$.

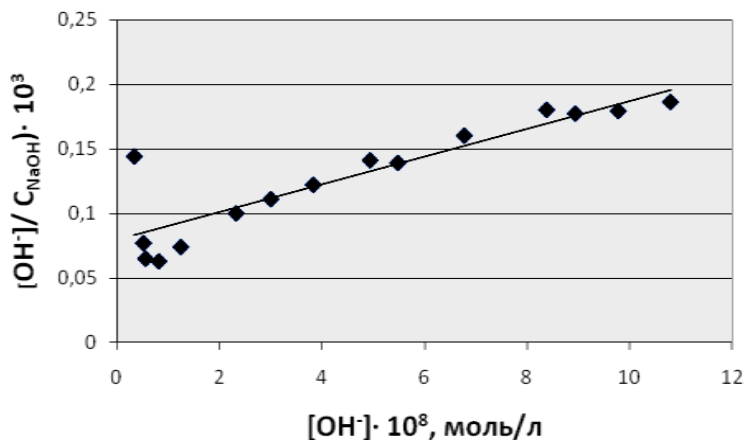


Рис 4. График по данным потенциометрического титрования по табл. 1.

В качестве примера промежуточные результаты обработки кривой титрования представлены в табл.1 и на рис.4.

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 см^3 раствора суспензии, взятых 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 легко доступной части зёрен сорбента, нейтрализующих щелочь в ходе быстроустанавливаемого (~ 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.

Лабораторная работа № 3

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 Льюиса 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 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 с длиной оптического пути 10 мм 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 снова переливают в пробирку и добавляют навески образца $m_1 \cong 0,010$ 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 $V_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ см}^3$ и выдерживают в течение 2 ч. Затем раствор декантируют в другую пробирку, добавляют определенный объем красителя $V_{\text{к}}$, 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 рН 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 тождественно 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 так же тождественно 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 на поверхности образца ΔA находят по разности A_1 и A_2 :

$$\Delta A = |A_0 - A_1| \pm |A_0 - A_2|.$$

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

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

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

$$g_{ind} = f(pK_a).$$

Поверхность объекта исследований анализируют по порядку распределения кислотно-основных центров с использованием набора индикаторов с $pK_a = -4,4 \div +17,12$ (табл. 2).

Таблица 2. Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pK _a	Индикатор	pK _a
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
п-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:

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

где ω - посадочная площадка красителя, м²;

N – число Авогадро;

E – сорбционная емкость, моль/г.

Библиографический список

Дмитревич И.Н. и др. Физико-химические методы анализа. Ч.1. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения / СПбГТУРП СПб., 2014.

Комиссаренков А.А. и др. Сорбционные технологии / СПбГТУРП. СПб., 2015.

4. 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 м²/г. Макропоры в сорбционном процессе играют роль транспортных каналов, по которым молекулы сорбтива проникают в глубь зерна сорбента. Переходные поры, радиус кривизны которых составляет от 150 до 10000 нм, обуславливают удельную поверхность от 20 до 70 м²/г при объеме пор 0,02-0,1 см³/г. В случае углей для работы в жидких средах (осветляющие угли), объем пор может достигать 0,7 см³/г при удельной поверхности 200 – 400 м²/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 см³/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.

Лабораторная работа № 4 .

Активность углей по адсорбции метиленового голубого

Адсорбция метиленового голубого дает представление о поверхности активного угля, образованной порам и 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 голубого. Осветляющая способность такого угля условно принята за 100 %.

Лабораторная работа № 5 **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. Содержимое колбы кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин, а затем этот уголь, отмывают от кислоты дистиллированной водой, - до исчезновения хлорид-ионов (по реакции с AgNO₃). Перед определением активности уголь высушивают в сушильном шкафу при 110 °С в течение 2 ч.

Библиографический список

Комиссаренков А.А. и др. Сорбционные технологии / СПбГТУРП,
СПб., 2015.

ГОСТ 16187-70-ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Методы испытаний.

URL: <http://meganorm.ru/Data/426/42633.pdf>

ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.

URL: http://allgosts.ru/71/100/gost_12597-67.pdf

5. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Примеры использования 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 химических отходов для 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.

- 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, различных 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).

6. ПРИМЕРНЫЕ ТЕМЫ КУРСОВЫХ РАБОТ

Приведенные в данном методическом пособии материалы позволяют студентам выбрать тему для курсовой работы из приведенных ниже, или предложить свою с тем, чтобы она содержала в качестве теоретического материала – краткий литературный обзор по ней, описание эксперимента, проведенного по данному источнику (или другим), его результаты, анализ и выводы.

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 динамической объемной ёмкости (ДОЕ) ионитов по катионам жесткости по сравнению с ионами других металлов.
- 2.5. Определение ДОЕ 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.Химические основы сорбционных технологий.....	5
1.1.Природа адсорбционного взаимодействия.....	5
1.2.Неорганические сорбенты	6
1.3.Органические сорбенты.....	9
2. Химические основы синтеза сорбентов.....	14
2.1. Исходное сырье для получения сорбентов.....	14
2.2. Основы современных методов синтеза силикагеля.....	16
2.3. Золь-гель метод.....	16
2.4. Метод молекулярного наслаивания.....	19
2.5. Метод молекулярного импринтинга.....	19
2.6. Мезопористые высокоупорядоченные силикагели.....	21
Лабораторная работа № 1. Синтез силикатного сорбента с хиральными нанопорами.....	26
Библиографический список.....	26
3. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ.....	28
Лабораторная работа № 2. Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов в Н-форме потенциометрическим методом	30
Лабораторная работа № 3 Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов фотометрическим методом с применением индикаторов	34
Библиографический список.....	38

4. Определение особых показателей	38
Лабораторная работа № 4 Активность углей по адсорбции метиленового голубого.....	39
Лабораторная работа № 5. Определение активности угля по йодному числу (I)	40
Библиографический список.....	40
5.Применение сорбентов в химической технологии.....	41
6.Примерные темы курсовых работ.....	43

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн.редактор Л.Я. Титова

Темплан 2018, поз. 4

Подп. к печати 14.05.18.

Формат 60x84/16.

Бумага тип.№ 1.

Печать офсетная. Печ.л.3,0.

Уч.- изд.л.3,0. Тираж 50 экз. Изд.№ 4.

Цена«С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, Санкт-Петербург, ул.Ивана Черных, 4.

