ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 541.183.12
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14

Поступила в редакцию 26.12.2019
Received 26.12.2019

Е. Г. Косандрович, Л. Н. Шаченкова, А. Л. Пушкарчук, Т. В. Безъязычная, В. С. Солдатов

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОРБЦИИ ЭТИЛАМИНОВ ИЗ ВОЗДУХА ВОЛОКНИСТЫМИ КАТИОНИТАМИ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СОРБАТА

Аннотация. Предложена математическая модель, позволяющая описывать зависимость величины сорбции ионитами протонизирующихся в водных растворах щелочных соединений (на примере аммиака, моно-, ди- и триэтиламина). Для этих веществ экспериментально определены константы Генри. Модель учитывает концентрацию и кислотно-основные свойства сорбата, относительную влажность воздуха, кислотно-основные свойства и обменную емкость ионита, доступность функциональных групп для взаимодействия в условиях ограниченной проницаемости полимерного ионита. Показано хорошее соответствие рассчитанных по модели и экспериментальных данных по сорбции аммиака и этиламинов из воздуха волокнистыми карбоксильным и сульфоионитом.

Ключевые слова: волокнистый ионит, сорбция, воздух, аммиак, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, константа Генри

Для цитирования. Математическое описание сорбции этиламинов из воздуха волокнистыми катионитами в условиях ограниченной проницаемости сорбата / Е. Г. Косандрович [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 7–14. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14

Evgenii G. Kosandrovich, Larisa N. Shachenkova, Alexander L. Pushkarchuk, Tatyana V. Bez'yazychnaya, Vladimir S. Soldatov

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF ETHYLAMIN SORPTION FROM AIR BY FIBROUS CATION EXCHANGERS UNDER CONDITIONS OF LIMITED SORBATE PERMEABILITY

Abstract. A mathematical model for description of the sorption capacity of ion exchangers on alkaline compounds protonizable in aqueous solutions (exemplified by ammonia, mono-, di- and triethylamine) was proposed. The Henry's constants for these substances were experimentally determined. The model accounts for the concentration and acid-base properties of the sorbate, relative air humidity, acid-base properties and exchange capacity of the ion exchanger, as well as spatial availability of functional groups for interaction under conditions of limited permeability of polymeric ion exchanger. The applicability of the model is illustrated by processing the experimental results on the sorption of ammonia and ethylamines by fibrous carboxylic and sulfonic cation exchangers. Good agreement between the calculated and experimental data is observed.

Keywords: fibrous ion exchanger, sorption, air, ammonia, ethylamine, diethylamine, triethylamine, Henry's constant

For citation. Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Pushkarchuk A. L., Bez'yazychnaya T. V., Soldatov V. S. Mathematical description of ethylamine sorption from air by fibrous cation exchangers under conditions of limited sorbate permeability. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 1, pp. 7–14 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14

Введение. Летучие амины, присутствующие в воздухе, вызывают неприятный запах и токсичность многих промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов. В настоящее время уделяется большое внимание качеству воздуха жилых зон, что включает в себя разработку методов его очистки от неприятно пахнущих веществ, в частности от аминов [1–3]. Одним из способов решения этой задачи является использование фильтровальных установок с волокнистыми ионитами [4–6]. В нашем случае это катионообменные волокна с сульфо- или карбо-

ксильными группами [7, 4]. Ранее нами была показана эффективность таких материалов при очистке воздуха от аммиака и этиламинов [8–12]. До настоящего времени невозможно теоретически рассчитать ресурс работы ионообменных материалов с учетом основных параметров, влияющих на величину сорбции: влажность воздуха, кислотность ионита и удаляемого компонента. Необходимость решения данного вопроса обусловлена длительностью и высокой стоимостью экспериментального определения ресурса работы при глубокой очистке воздуха от щелочных загрязнений, а также разнообразием условий эксплуатации: при невысоких исходных концентрациях удаляемых веществ продолжительность единичного эксперимента может достигать до одного года, а условия эксплуатации ионитов в каждом отдельном случае индивидуальны. Ранее нами предложена такая модель [13, 14] и показана ее применимость для теоретического расчета сорбции аммиака сильно- и слабокислотными волокнистыми катионитами. Однако ее применимость к другим щелочным загрязнителям не была доказана. Цель настоящей работы – расширение предложенных подходов и модели на процессы сорбции этиламинов из воздуха.

Экспериментальная часть. ***Определение равновесных концентраций аммиака и аминов в растворе и воздухе***. В колбу емкостью 1 л помещали 300 мл водного раствора целевого соединения (аммиак, этиламин, диэтиламин, триэтиламин), герметично закрывали и выдерживали в термостате при 25±0,1 °С в течение 7 сут. После установления равновесия производили анализ концентрации вещества в равновесной газовой (с использованием газоанализатора КОЛИОН-1В) и водной (с использованием С-анализатора Multi N/C UV HS) фазах.

Сорбция аммиака и аминов. Исследование поглощения аммиака и аминов проводили на сорбционной установке, позволяющей осуществлять процесс в динамических условиях, при различной относительной влажности очищаемого воздуха. Методическое описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в работе [15].

Результаты и их обсуждение. Загрязненный очищаемый воздух, кроме сорбата и паров воды, может содержать другие компоненты воздуха, которые считаем инертными (не участвующими в сорбционном процессе).

В растворах таких высоких концентраций, которые реализуются в оводненном ионите (моляльности порядка нескольких единиц или десятков единиц), большая часть объема недоступна для движения не входящих в гидраты молекул воды и сорбата, так как занята матрицей полимера и молекулами воды, входящих в гидраты. Диффузионной средой является только та часть внутреннего объема, которая занята свободными молекулами воды. Поэтому в качестве единиц концентрации компонентов в ионите в модели используется число молей компонента на килограмм свободной воды (расчет количества (мольной доли) свободной воды в ионите производился с использованием модели преобладающих гидратов [16] на основании экспериментальных данных по поглощению паров воды из воздуха).

Процесс поглощения щелочного сорбата (Am) ионитом, содержащим в своей структуре кислотные функциональные группы, может быть представлен следующей последовательностью элементарных процессов (используемые индексы: «G» – газовая фаза; «R» – фаза полимерного ионита):

1) сорбция воды ионитом:

$$(H_2O)_G \rightleftarrows (H_2O)_R;$$

2) растворение (Am) в оводненном ионите:

$$(Am)_G \rightleftarrows (Am)_R;$$

3) ионизация (Am) в фазе ионита, ионный обмен и нейтрализация:

$$(Am)_R + (H_2O)_R \rightleftarrows (AmH^+)_R + (OH^-)_R + RH \rightleftarrows R^-(AmH)^+ + (H_2O)_R.$$

Уравнения констант этих процессов, положенные в основу вывода конечного уравнения предложенной модели и сделанные допущения (детальный вывод представлен в [14]), приводят в конечном итоге к выражению:

$$X = K_{\text{Henry}} X_w [Am]_G K_d / (K_{\text{hyd}} + K_d K_{\text{Henry}} X_w [Am]_G), \quad (1)$$

где X – степень насыщения ионита ионом $(AmH)^+$ (отн. ед.); K_{Henry} – константа Генри, выраженная в размерностях ([моль$_{Am}$/кг$_{воды}$]/[мг$_{Am}$/м$^3{}_{воздуха}$]), удобных для последующих расчетов; X_w – мольная доля свободной воды в ионите, отн. ед.; $[Am]_G$ – концентрация (Am) в газовой фазе (мг/м^3); K_d – константа диссоциации протонизированного (Am); K_{hyd} – константа гидролиза $(AmH)^+$ формы ионита.

Одним из параметров, использующимся в полученном уравнении (1), является константа Генри, численные значения которых для рассматриваемых соединений (аммиак, моно-, ди- и триэтиламин) в справочной литературе отсутствуют. Нами экспериментально исследованы равновесия систем «водный раствор–газовая фаза» для указанных веществ в статических условиях при 25±0,1 °С и рассчитаны константы Генри с учетом констант их диссоциации, так как часть аммиака и аминов находятся в водном растворе в протонизированном состоянии, а закон Генри устанавливает взаимосвязь между концентрацией вещества в газовой фазе и молекулярной (неионизированной) формой этого вещества в водной фазе (детальный расчет приведен в [17]). Результаты представлены в виде графиков на рис. 1.

Как следует из представленных на рис. 1 данных, полученные закономерности имеют линейный характер с коэффициентом детерминации R^2 не ниже 0,982, что свидетельствует о правомерности использования закона Генри для всех веществ в исследованном концентрационном диапазоне (от 0 до 200 мг/м^3; данный интервал концентраций представляет наибольший практический интерес для процессов ионообменной очистки воздуха). Константа K_{Henry} определена как коэффициент k линейного уравнения $y = kx$ (уравнение представлено на графиках рис. 1 и соответствует уравнению закона Генри).

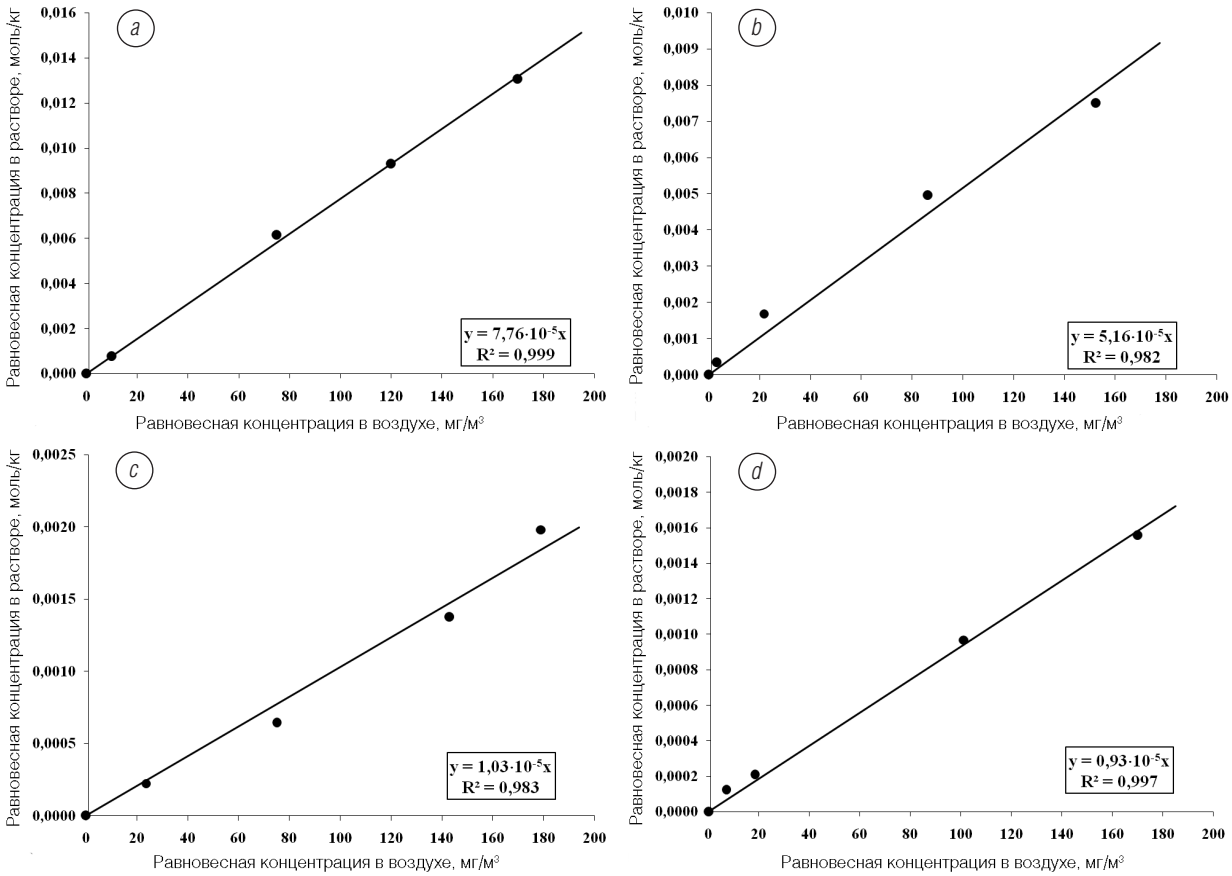
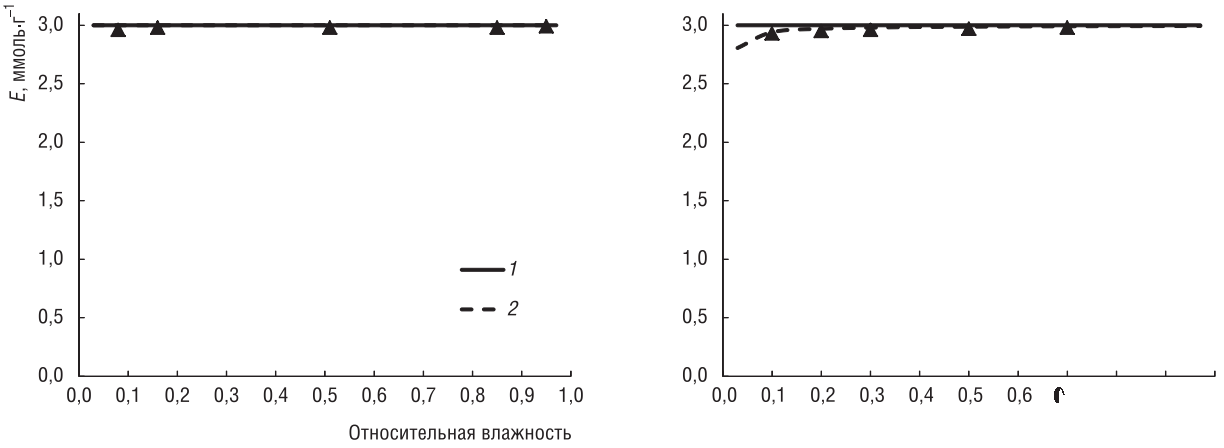


Рис. 1. Зависимость концентрации неионизированных форм аммиака и аминов в растворе от их концентрации в воздухе при 25 °С: *a* – аммиак; *b* – этиламин; *c* – диэтиламин; *d* – триэтиламин

Fig. 1. The dependence of the concentration of non-ionized forms of ammonia and amines in the water solution on their concentration in the air at 25° C: *a* – ammonia; *b* – ethylamine; *c* – diethylamine; *d* – triethylamine

Уравнение (1) модели успешно опробовано ранее при описании сорбции аммиака волокнистым карбоксильным катионитом ФИБАН К-4 (обменная емкость – 4,2 м-экв/г; набухание ($г_{воды}$/$г_{ионита}$): H^+-форма – 0,6, NH_4^+-форма – 0,9, этиламин-форма – 1,8, диэтиламин-форма – 1,9, триэтиламин-форма – 1,8) и сульфостирольным волокнистым ионитом ФИБАН К-1 (обменная емкость – 3,0 м-экв/г; набухание ($г_{воды}$/$г_{ионита}$): H^+-форма – 1,2; NH_4^+-форма – 0,9; этиламин-форма – 0,8; диэтиламин-форма – 0,8; триэтиламин-форма – 0,8) [18]. Однако попытка распространить данную модель без учета размеров молекулы поглощаемого вещества на процессы сорбции этиламинов различной степени замещенности (этиламин, диэтиламин, триэтиламин) этими же ионитами оказалась неудачной – экспериментальные и расчетные данные не совпадали (рис. 2, 3), несмотря на то, что с термодинамической точки зрения процесс взаимодействия рассмотренных аминов с функциональной кислотной группой по сравнению с аммиаком должен протекать более благоприятно, так как амины являются более сильными основаниями, чем аммиак (таблица). Причиной получаемых расхождений может являться ограниченная доступность групп ионита молекулам аминов.

В работах [11, 12] на основании экспериментальных данных по сорбции этил-, диэтил- и триэтиламина из водных растворов показано, что пространственных затруднений при взаимодействии с карбоксильным и сульфостирольным ионитами в предельно набухшем состоянии нет. На основании этого мы предположили, что причиной получаемых расхождений теоретических расчетов