

УДК 533.581:621.593

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ПРИРОДНЫМ И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ БАЗАЛЬТОВЫМ ТУФОМ

Т.Л. Ракитская^{1*}, Р.М. Длубовский², Т.А. Киосе¹, А.С. Труба¹, Л.П. Олексенко³, В.Я. Волкова¹

¹ Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
Кафедра неорганической химии и химической экологии
ул. Дворянская 2, Одесса 65026, Украина

² Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
Научно-исследовательский институт физики
ул. Дворянская 2, Одесса 65026, Украина

³ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, кафедра физической химии
ул. Владимирская 62а, Киев 01033, Украина

Изучены адсорбционно-десорбционные свойства относительно паров воды образцов природного базальтового туфа из разных месторождений Украины: Польшское II – П-БТ(1), П-БТ(1)* и Берестовецкое – П-БТ(2), а также их химически модифицированных форм (Н-БТ-6 и Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ-6). Все образцы характеризуются неоднородно-пористой структурой с преобладанием переходных пор. Адсорбция паров воды при $T = 294\text{ K}$ в области $P/P_s < 0,6$ описывается уравнением БЭТ. Установлена общая закономерность возрастания параметров адсорбции a_m , a_∞ и $S(Q_1)$ в рядах однотипных систем: П-БТ(1) < П-БТ(1)* < П-БТ(2); Н-БТ(1)-6 < Н-БТ(1)*-6 < Н-БТ(2)-6; Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 < Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 < Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6. Из-за низкой адсорбции паров воды образец Н-БТ(1)-6 является предпочтительным при выборе носителя ацидокомплексов Pd(II) и Cu(II), катализирующих окисление СО кислородом воздуха.

ВВЕДЕНИЕ

В публикациях последних лет показана возможность использования природных сорбентов (клиноптилолит, морденит, бентонит, базальтовый туф) в качестве носителей металлических [1], оксидных [2] и металлокомплексных [3–5] катализаторов очистки воздуха от CO, SO₂ и O₃. Ранее [6] на примере других носителей (SiO₂, Al₂O₃, трепел ТЗК-М) было установлено, что активность указанных катализаторов существенно зависит от их адсорбционных свойств относительно паров воды, которые, как правило, отравляют катализатор, что ограничивает его применение для очистки воздуха с повышенным влагосодержанием. Наиболее распространенные природные цеолиты (клиноптилолит, морденит) из-за сильного специфического взаимодействия паров воды с катионными центрами поверхности селективно адсорбируют воду и широко используются для осушки воздуха, поэтому адсорбция ими паров воды, а также влияние раз-

личных факторов на параметры адсорбции хорошо изучены [7–10]. Однако в литературе не описаны закономерности адсорбции и десорбции паров воды базальтовым туфом, применяемым в качестве носителя ацидокомплексов палладия (II) и меди (II), катализирующих низкотемпературное окисление монооксида углерода кислородом воздуха [3–5].

Цель настоящего исследования – установить параметры адсорбции паров воды образцами природного и химически модифицированного базальтового туфа различного происхождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы образцы природного базальтового туфа (П-БТ) разного происхождения, модифицированные 3М HNO₃ в течение 6 ч при 373 K (Н-БТ-6) и полученные импрегнированием композиции состава K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂/Н-БТ-6 (табл. 1). Методики химического модифицирования БТ (кислотно-термальная обработка и закрепление ацидокомплексов Pd(II) и Cu(II)) описаны в работах [3, 5].

* контактный автор tlr@onu.edu.ua

Табл. 1. Химический состав и условные обозначения образцов, используемых в работе

№	Обозначение образца	Химический состав, % масс.			Массовое соотношение SiO_2/Al_2O_3
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
месторождение Польщкое II, глубина залегания 50–70 м					
1	П-БТ(1)	68,44	12,82	10,14	5,3
2	Н-БТ(1)-6	70,56	11,93	9,02	5,9
3	Pd(II)-Cu(II)/ Н-БТ(1)-6	70,56	11,93	9,02	5,9
месторождение Польщкое II, глубина залегания 20–30 м					
4	П-БТ(1)*	63,62	19,60	10,49	3,2
5	Н-БТ(1*)-6	73,20	9,42	8,50	7,8
6	Pd(II)-Cu(II)/ Н-БТ(1*)-6	73,20	9,42	8,50	7,8
месторождение Берестовское					
7	П-БТ(2)	58,79	18,51	7,90	3,2
8	Н-БТ(2)-6	72,30	10,10	6,4	7,2
9	Pd(II)-Cu(II)/ Н-БТ(2)-6	72,30	10,10	6,4	7,2

Примечание. Содержание ионов металлов в образцах 3, 6 и 9 составляет: $C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг

Сорбцию паров воды образцами природного и химически модифицированного базальтового туфа 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. Вакуумирование осуществляли с помощью форвакуумного и парамасляного диффузионного насосов в течение нескольких часов. Остаточное давление (0,13–0,013 Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2М. Напуск водяных паров производили после достижения образцами постоянной массы. Парциальное давление газа-сорбата регистрировали с помощью U-образного ртутного манометра. Погрешность измерения $\pm 2,6$ Па. Время установления равновесия для образцов базальтового туфа – 24 ч. Изменение массы образцов в результате сорбции и разность уровней U-образного манометра контролировали с помощью катетометра КМ-6. Ошибка измерений не превышала $\pm 2\%$.

Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции аргона [11]. Образцы предварительно "тренировали" при 473 К в токе гелия; измерения проводили на газохроматографической установке с использованием хроматографа ЛХМ-8МД (детектор по теплопроводности) и газовой смеси 80% He + 20% Ar. Ошибка определения $S_{уд}$ – не более 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Базальтовые туфы – сложные полифазные минералы, содержащие в определенных соотношениях клиноптилолит, морденит и монтмориллонит, отличающиеся структурными и физико-химическими свойствами. Образцы П-БТ разного происхождения характеризуются не только разным химическим составом (табл. 1), но и относительным содержанием указанных фаз: в ряду П-БТ(1) > П-БТ(1)* > П-БТ(2) уменьшается содержание фазы монтмориллонита [3, 4]. В качестве примера на рис. 1 представлены изотермы сорбции-десорбции паров воды образцами природного П-БТ(1) (рис. 1а) и химически модифицированного Н-БТ(1)-6 (рис. 1б), Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 (рис. 1в) базальтового туфа.

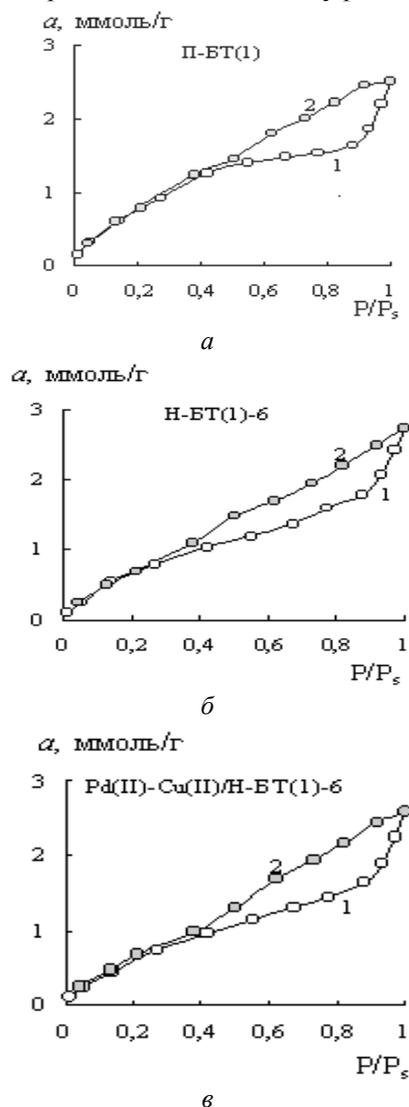


Рис. 1. Изотермы сорбции (1) и десорбции (2) паров воды при $T = 294$ К образцами П-БТ(1) (а), Н-БТ(1)-6 (б) и Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 (в)

Изотермы сорбции паров воды для всех образцов имеют S-образную форму с четко выраженной петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса. Поскольку протяженность петли наблюдается вплоть до $P/P_s \sim 0,2$, то она имеет аномальный характер [12]. При $P/P_s \rightarrow 1$ для всех изотерм характерен резкий подъем, что свидетельствует о наличии в образцах базальтового туфа крупных пор с $r \geq 300 \text{ \AA}$. Величины адсорбции в точках начала гистерезиса выше значений емкости мономолекулярных слоев (табл. 2), что указывает на наличие в образцах БТ небольшого количества микропор, доступных для молекул воды. Отчетливый капиллярно-конденсационный гистерезис свидетельствует о наличии развитой переходной пористости образцов природного и химически модифицированного базальтового туфа. Аналогичные данные получены и для остальных образцов. Подобно глинистым минералам [12, 13], исследуемые образцы можно отнести к сорбентам с неоднородно-пористой структурой с преобладанием переходных пор.

Табл. 2. Структурно-адсорбционные характеристики образцов природного и химически модифицированного базальтового туфа

Образец	Константы уравнения БЭТ		a_m , ммоль/г	Q_1 , Дж/моль	$S_{уд}$, м ² /г	
	a_m , ммоль/г	C			H ₂ O	Ar
П-БТ(1)	0,70	26,93	2,51	8177,7	45,5	17,0
Н-БТ(1)-6	0,60	22,62	2,72	7762,2	39,0	30,0
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6	0,63	13,73	2,60	6540,0	41,0	21,0
П-БТ(1)*	1,89	23,32	4,60	7835,5	122,9	18,0
Н-БТ(1)*-6	1,00	13,87	3,40	6564,5	65,2	54,0
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6	1,60	19,05	4,30	7346,6	104,0	33,0
П-БТ(2)	1,91	29,91	7,26	8441,7	124,2	25,0
Н-БТ(2)-6	1,94	15,64	9,60	6857,8	126,1	40,0
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6	1,67	21,00	9,12	7566,6	108,6	28,0

Причинами появления аномальной петли гистерезиса могут быть медленное установление адсорбционно-десорбционного равновесия, гидратация обменных катионов, в том числе ионов Pd(II) и Cu(II), а также появление новых центров адсорбции за счет разрушения точечных контактов не только при адсорбции воды, но и при закреплении на БТ

ацидокомплексов Pd(II) и Cu(II). Последнее подтверждается уменьшением относительной кристалличности химически модифицированных образцов БТ [3].

Полученные изотермы сорбции проанализированы с помощью уравнения полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). В линейной форме уравнение БЭТ записывается в виде:

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

где a – величина адсорбции при равновесном относительном давлении P/P_s ; a_m – емкость монослоя; C – константа, характеризующая средство молекул воды к адсорбенту в первом слое.

Уравнение (1) с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,98-0,99$ справедливо вплоть до $P/P_s \approx 0,6$ для всех полученных изотерм адсорбции (рис. 2). В табл. 2 представлены параметры уравнения БЭТ, а также рассчитанные по уравнениям (2) и (3) [12, 14] значения теплоты адсорбции (Q_1) молекул воды в первом слое и удельной поверхности ($S_{уд}$) адсорбента

$$RT \cdot \ln C = Q_1 - Q_L, \quad (2)$$

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

где Q_L – теплота конденсации воды ($Q_L = 135,9 \text{ Дж/моль}$) [15]; a_m – емкость монослоя, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площадь, занимаемая молекулой адсорбата в монослое ($\omega = 10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекула}$).

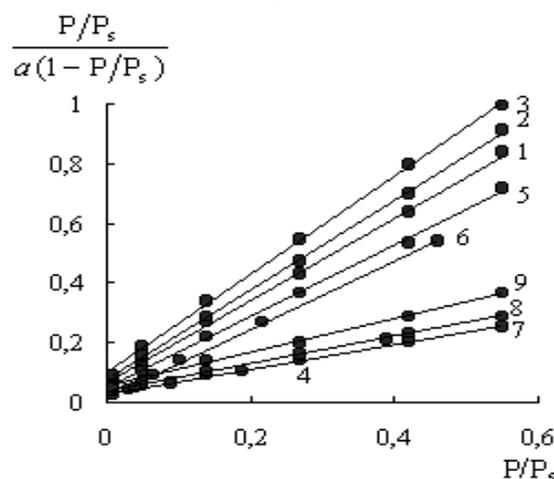


Рис. 2. Начальные участки изотерм сорбции паров воды образцами природного (1, 4, 7) и химически модифицированного (2, 3; 5, 6; 8, 9) базальтового туфа в координатах приведенного уравнения БЭТ

Из табл. 2 видно, что параметры уравнения БЭТ, а также значения величины адсорбции a_∞ при $P/P_s \rightarrow 1$ и $S_{уд}$ существенно зависят от происхождения образцов базальтового туфа. Наблюдается общая закономерность возрастания параметров a_m и a_∞ в рядах однотипных систем: П-БТ(1) < П-БТ(1)* < П-БТ(2); Н-БТ(1)-6 < Н-БТ(1)*-6 < Н-БТ(2)-6; Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 < Pd(II)Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 < Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6.

Параметр С (соответственно и Q_1) в первых двух рядах изменяется нерегулярно, хотя для одного и того же носителя снижается после кислотной обработки образца, что свидетельствует об ослаблении энергии взаимодействия молекул воды с поверхностью адсорбента. Полученные результаты согласуются с данными [9], где установлено уменьшение параметра С уравнения БЭТ от 684 до 37 после обработки природного клиноптилолита (Турция) 5М соляной кислотой при 373 К и нерегулярное изменение этого параметра для образцов клиноптилолита, обработанных 5М HCl при температурах 298, 313 и 348 К. При нанесении ацидокомплексов палладия (II) и меди (II) на Н-БТ-6 значение параметра С, а следовательно, энергия взаимодействия молекул воды с носителем возрастают в ряду Н-БТ(1)-6 < Н-БТ(1)*-6 < Н-БТ(2)-6.

Значения $S_{уд}$, рассчитанные по уравнению (3), существенно завышены по сравнению с найденными по тепловой десорбции аргона, что не противоречит результатам по исследованию адсорбционных свойств глинистых минералов [12]. Такие различия в значениях $S_{уд}$ могут указывать на изменение структуры сорбентов под влиянием полярных молекул воды, а в случае Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ-6 и на гидратацию ионов металлов.

ВЫВОДЫ

Природные и химически модифицированные образцы базальтового туфа разного происхождения характеризуются неоднородно-пористой структурой с преобладанием переходных пор. Установлено, что параметры адсорбции паров воды a_m , a_∞ и $C(Q_1)$ возрастают в рядах однотипных систем: П-БТ(1) < П-БТ(1)* < П-БТ(2); Н-БТ(1)-6 < Н-БТ(1)*-6 < Н-БТ(2)-6; Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 < Pd(II)Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 < Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6. Из трех образцов катализатор Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 в меньшей степени отравляется

парами воды при его использовании для очистки влажного воздуха от монооксида углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A. et al. Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction // Appl. Catal. B. – 2007. – V. 72, N 1–2. – P. 157–165.
2. Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р. и др. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С. 27–32.
3. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волощук А.Г. и др. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия (II) и меди (II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204–208.
4. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я. и др. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 18–23.
5. Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Киосе Т.А. и др. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия (II) и меди (II) в реакции окисления оксида углерода (II) кислородом // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079–1084.
6. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
7. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.
8. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. – Москва: Химия, 1985. – 396 с.
9. Sakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // Microporous Mesoporous Mater. – 2005. – V. 77, N 1. – P. 47–53.
10. Колобродов В.Г., Кулько В.Б., Карнацевич Л.В. и др. Адсорбция и десорбция па-

- ров воды различными цеолитами // Вопросы атомной науки и техники. – 2002. – № 1. – С. 50–56.
11. Олексенко Л.П. Фізична хімія міжфазних явищ: навч. посібн. – Київ: ВПЦ Київський університет, 2005. – 109 с.
 12. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 352 с.
 13. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глини и глинистых минералов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 291 с.
 14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
 15. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Ленинград: Химия, 1970. – 624 с.

Поступила 16.10.2010, принята 29.11.2010

Адсорбція водяної пари природним та хімічно модифікованим базальтовим туфом

Т.Л. Ракитська, Р.М. Длубовський, Т.О. Киосе, А.С. Труба, Л.П. Олексенко, В.Я. Волкова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська 2, Одеса 65026, Україна, tlr@onu.edu.ua

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Науково-дослідний інститут фізики
вул. Дворянська 2, Одеса 65026, Україна

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра фізичної хімії
вул. Володимирська 62а, Київ 01033, Україна

Вивчено адсорбційно-десорбційні властивості відносно водяної пари зразків природного базальтового туфу з різних родовищ України: Полицьке II – П-БТ(1), П-БТ(1)* та Берестовецьке – П-БТ(2), а також їхніх хімічно-модифікованих форм (Н-БТ-6 та Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ-6). Всі зразки характеризуються неоднорідно-пористою структурою, в якій переважають перехідні пори. Адсорбція водяної пари при $T = 294 \text{ K}$ в області $P/P_s < 0,6$ описується рівнянням БЕТ. Встановлено загальну закономірність зростання параметрів адсорбції a_m , a_∞ та $C(Q_1)$ в рядах однотипних систем: П-БТ(1) < П-БТ(1)* < П-БТ(2); Н-БТ(1)-6 < Н-БТ(1)*-6 < Н-БТ(2)-6; Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 < Pd(II)Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 < Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6. Через низьку адсорбцію водяної пари зразок Н-БТ(1)-6 має перевагу при виборі носія ацидокомплексів Pd(II) і Cu(II), що каталізують окиснення СО киснем повітря.

Adsorption of Water Vapor by Natural and Chemically Modified Basalt Tuff

T.L. Rakytskaya, R.M. Dlubovskiy, T.A. Kiose, A.S. Truba, L.P. Oleksenko, V.Ya. Volkova

Mechnickov National University of Odessa, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology
2 Dvoryanskaya Street, Odessa 65026, Ukraine, tlr@onu.edu.ua

Mechnickov National University of Odessa, Institute Research of Physics
2 Dvoryanskaya Street, Odessa 65026, Ukraine

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Chemistry
62a Volodymyrs'ka Street, Kyiv 01033, Ukraine

The adsorption-desorption properties of natural basalt tuff samples from different Ukrainian deposits (Polyskoye II – N-BT(1) and N-BT(1)* and Berestovetskoye – N-BT(2)) as well as their chemically modified forms (H-BT-6 and Pd(II)-Cu(II)/H-BT-6) have been studied with respect to water vapor. All of the samples have a nonuniform porous structure with the prevalence of transition pores. The water vapor adsorption at $T = 294 \text{ K}$ in P/P_s range < 0.6 is described by BET equation. Adsorption parameters a_m , a_∞ and $C(Q_1)$, increase for the systems of the same type in the sequences: N-BT(1) < N-BT(1)* < N-BT(2); H-BT(1)-6 < H-BT(1)*-6 < H-BT(2)-6; Pd(II)-Cu(II)/H-BT(1)-6 < Pd(II)Cu(II)/H-BT(1)*-6 < Pd(II)-Cu(II)/H-BT(2)-6. The H-BT(1)-6 sample is preferred as a support for Pd(II) and Cu(II) acidocomplexes catalyzing CO oxidation by air oxygen because of the low water adsorption by that sample.