

Для цитирования:

Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Эйвазова Ю.З., Саранов И.А. Гидратационные характеристики хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в натриевой, железной, лантановой и хромовой формах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 33–37.

For citation:

Niftaliyev S.I., Peregudov Yu.S., Eyvazova Yu.Z., Saranov I.A. Hydration characteristics of KN-1 VION hemosorbptional fibre in sodium, iron, lanthanum and chromic forms. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 2. P. 33–37.

УДК: 669.054.86

С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Ю.З. Эйвазова, И.А. Саранов

Сабухи Ильич Нифталиев, Юрий Семенович Перегудов, Юлия Закировна Эйвазова (✉)

Кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, просп. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036.

E-mail: inorganic_033@mail.ru, nus_103@mail.ru, eivazova.yulia@yandex.ru (✉)

Игорь Александрович Саранов

Кафедра технологии хлебопекарного, кондитерского, макаронного и зерноперерабатывающего производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, просп. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036.

E-mail: mr.saranov@mail.ru

ГИДРАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЕМОСОРБЦИОННОГО ВОЛОКНА ВИОН КН-1 В НАТРИЕВОЙ, ЖЕЛЕЗНОЙ, ЛАНТАНОВОЙ И ХРОМОВОЙ ФОРМАХ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии осуществлена оценка состояния воды в натриевой, железной, лантановой и хромовой формах ионообменного волокна ВИОН КН-1. Показана зависимость количества сорбированной воды от ионной формы волокна. Обнаружено наличие воды различной степени связанности. Рассчитана зависимость степени превращения вещества от температуры, построены графики зависимости логарифма степени превращения вещества от температуры. Проведено сравнение результатов металлических форм волокна ВИОН КН-1 для ионов трехвалентных и двухвалентных металлов.

Ключевые слова: ионообменные волокна, хемосорбционное волокно ВИОН КН-1, трехвалентные металлы, хром, железо, лантан, натрий, дегидратация, металлическая форма, дифференциальная сканирующая калориметрия, термоаналитическая кривая

UDC: 669.054.86

S.I. Niftaliyev, Yu.S. Peregudov, Yu.Z. Eyvazova, I.A. Saranov

Sabukhi I. Niftaliyev, Yuri S. Peregudov, Yulia Z. Eyvazova (✉)

Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution Ave., 19, Voronezh, 394036, Russia

E-mail: inorganic_033@mail.ru, nus_103@mail.ru, eyvazova.yulia@yandex.ru (✉)

Igor A. Saranov

Department of Technology of Baking, Confectionery, Macaroni and Grain Processing Productions, Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution Ave., 19, Voronezh, 394036, Russia

E-mail: mr.saranov@mail.ru

HYDRATION CHARACTERISTICS OF KN-1 VION HEMOSORBTIONAL FIBRE IN SODIUM, IRON, LANTHANUM AND CHROMIC FORMS

In this article the method of the differential scanning calorimetry was realized for a water state assessment in sodium, iron, lanthanum and chromic forms of an ion-exchange fiber VION KN-1. The technique of carrying out the experiment is described. The objects of research were the hemosorbtonal fiber VION KN-1. For study of process of dehydration, the fiber was transferred to metal forms with static upholding in solution of salt of the appropriate metal. Initially, the fiber was in the sodium form. Research of process of dehydration of fiber in metal forms was conducted with the synchronous thermal analysis using STA 449 F3, Jupiter, NETZSCH firm in the atmosphere of nitrogen. The temperature program of heat treatment of fiber is presented. The results of the differential scanning calorimetry are also presented in the form of thermoanalytical curves for iron and chromic forms of fiber of VION KN-1. The dependence of amount of sorbed water on the ionic form of fiber is shown. Availability of water of different level of coherence is revealed. Dependence of level of transformation of substance on temperature is calculated. Diagrams of dependence of logarithm of level of transformation of substance on temperature are constructed. The quantitative characteristics of kinetic unequal molecules of water for the initial and metal forms of fiber in the field of limit bloating are shown. In outputs comparing of water state in metal forms of fiber with its state in the sodium form is carried out. Comparison of results of similar researches of metal forms of fiber for ions of trivalent and bivalent metals is carried out. As a result of the conducted researches it was established that the amount of water of different level of coherence in metal forms of carboxyl- containing fiber VION KN-1 is determined by the nature of anti-ions.

Key words: ion exchange fibers, chemisorption fiber VION KN-1, trivalent metals, chromium, iron, lanthanum, sodium, dehydration, metallic form, differential scanning calorimetry, thermoanalytical curve

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные волокна обладают развитой поверхностью. Это облегчает доступ реагентов к их активным центрам. Для волокон характерны лучшая способность к набуханию, высокая скорость сорбции и большая устойчивость к истиранию движущимся потоком. Для регенерации волокнистых ионообменников требуется меньше регенерирующего раствора по сравнению с зернистыми ионитами [1]. Реакции в ионообменниках могут протекать лишь при поглощении ими воды, вызывающей набухание сорбента. Извлечение катионов металлов ионитами осуществляется в основном из водных систем, поэтому для объяснения механизма ионообменных процессов необходимо знать состояние воды в фазе ионообменника.

Цель данной работы – исследование дегидратации хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в натриевой и металлических формах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служило хемосорбционное волокно ВИОН КН-1. Основные характеристики волокна представлены в табл. 1. Сорбция водяных паров волокном нитрон при относительной влажности воздуха 65% равна 0,8-1,5 мас.%, а

при 95% – 1,5-3,5 мас.%. Набухание волокна в воде составляет 3-6 мас.% [2].

Таблица 1

Характеристики волокна ВИОН КН-1
Table 1. Characteristics of fiber VION KN-1

Марка волокна	Способ получения	Функциональная группа
КН-1	Гидразидирование полиакрилонитрильного волокна с последующим гидролизом нитрильных групп	-COOH (Na)
СОЕ	рКа	Прочность при разрыве, сН/текс
4,5-6,0	7,2	5-10

В качестве исследуемых ионов были выбраны трехвалентные ионы Fe, La, Cr, поскольку сорбция данных ионов по сравнению с двухвалентными мало изучена.

Для изучения процесса дегидратации волокно переводили в металлические формы, статическим отстаиванием в растворах соответствующих солей с концентрацией $c = 0,1$ моль/л. Затем волокно в соответствующих формах выдерживали над насыщенным раствором бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ при температуре 298 К до установления равновесия. Исходное волокно находилось в

натриевой форме. Исследование процесса дегидратации волокна в металлических формах проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter, фирмы NETZSCH в атмосфере азота. Точность измерения температуры 0,1 °С. Массы образцов – 3,404 мг (Cr), 2,212 мг (La), 2,525 мг (Fe), 2,852 мг (Na), разрешение весов 0,1 мкг. Волокно нагревали от 25 до 300 °С со скоростью 10 °С в мин в алюминиевых тиглях, закрытых крышками с отверстиями. Точность измерения температуры 0,1 °С. В табл. 2 представлена температурная программа термической обработки волокна [3].

Таблица 2
Температурная программа термической обработки волокна
Table 2. Temperature program of fiber thermal processing

№ сегмента	Температурный интервал, °С	Газ, N ₂	Скорость нагревания (охлаждения) К/мин.	Процесс
1	25	60	10	изотермическая выдержка, 30 мин.
2	25-300	60	10	нагревание
4	300-25	60	10	охлаждение

В результате проведенных исследований были получены 4 зависимости:

- кривая потери массы (ТГ), зависимость изменения массы образца от температуры;
- кривая тепловых эффектов (ДСК), из которой следует, что реакция эндотермическая;
- кривая скорости потери массы (ДТГ), т.е. производной dm/dt ;
- кривая скорости изменения ДСК (производная от ДСК), позволяет уточнить температуры начала и конца процесса дегидратации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поглощение воды волокном сопровождается диссоциацией функциональных групп и появлением подвижных ионов, усиливающих сорбцию воды.

Природа насыщающих волокно ионов влияет на характер кривых дифференциальной сканирующей калориметрии. В табл. 3 приведены некоторые характеристики исследованных ионов, такие как ионный радиус, электронное строение, энтальпии ($\Delta H_{гидр}$) и энтропии ($\Delta S_{гидр}$) гидратации, изменение энтропии воды при гидратации данных катионов (ΔS_{II}) [4].

Таблица 3

Ионный радиус r (по Гольдшмидту), электронное строение иона, энтальпия и энтропия гидратации, изменение энтропии воды при гидратации ионов
Table 3. The ionic radius (r) (on Goldschmidt), electronic structure of the ion, the enthalpy and entropy of hydration, water entropy change at ions hydration

Ион	Строение	r, нм	$-\Delta H_{гидр}$, кДж/моль
Fe ³⁺	...3d ⁵	0,067	5744,2
Na ⁺	...3s ⁰	0,098	844,2
La ³⁺	...4f ⁰	0,122	4648
Cr ³⁺	...3d ³	0,064	5839,6
Ион	$-\Delta S_{гидр}$, Дж/(моль К)		$-\Delta S_{II}$, Дж/(моль К)
Fe ³⁺	603,3		385,8
Na ⁺	227,2		5,4
La ³⁺	517,1		259,4
Cr ³⁺	613,4		-

При изучении структуры ионных растворов необходимо разделять изменение энтропии при гидратации ионов на две части, одна характеризует изменение энтропии при образовании гидратированного иона, другая – изменение энтропии растворителя. При введении в воду неорганических ионов возникают два эффекта. Один связан с тем, что взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению ее структуры, характерной для чистой воды. Этот эффект сопровождается ростом энтропии (эффект разупорядочения). Второй эффект – взаимодействие иона с водой приводит к стабилизации ее структуры и сопровождается уменьшением энтропии (эффект упорядочения). Эффект упорядочения преобладает над эффектом разупорядочения для двух- и более зарядных ионов [4]. Общий знак ΔS_{II} зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Эта величина относит исследуемые ионы Na⁺, Fe³⁺, La³⁺, Cr³⁺ к структурообразователям воды, поскольку ΔS_{II} для всех данных ионов меньше нуля.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии в виде термоаналитических кривых представлены на рис. 1, 2. Эти кривые характеризуют процесс дегидратации натриевой, хромовой, лантановой и железной форм волокна ВИОН КН-1. На кривых dДСК для ионных форм волокна с различным влагопоглощением в области температур 298-413 К отмечается эндотермический эффект, соответствующий удалению воды из волокна и сопровождающийся изменением массы на термогравиметрической кривой (ТГ) и эффектом на дифференциальной сканирующей кривой. Площадь пика dДСК пропорциональна изменению энтальпии реакции и массе образца и обратно пропорциональна его температуропроводности [5]. На

ход термоаналитических кривых влияют степень набухания натриевой, лантановой, хромовой и железной форм хемосорбционного волокна. Гидратационная способность исходной и солевых форм ВИОН КН-1 при различной активности воды зависит от количества полярных центров и их доступности [6].

По кривым ТГ рассчитана степень превращения α (отношение массы на момент времени t_k общему изменению массы в конце процесса) в зависимости от температуры. Полученные зависимости имеют S-образную форму, что свидетельствует о сложном характере взаимодействия молекул воды с волокном и предполагает различную скорость выделения воды на разных ступенях дегидратации [7].

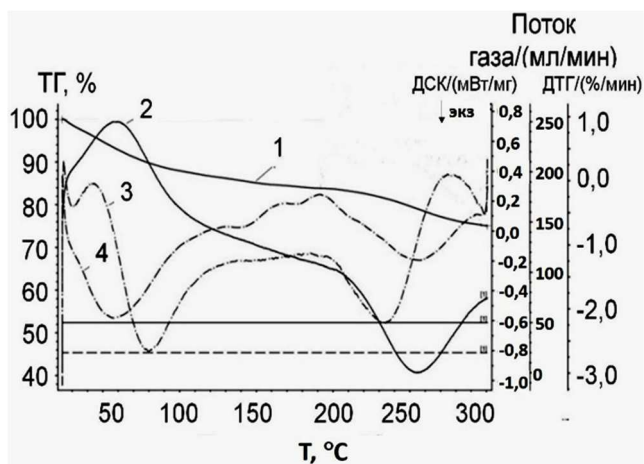


Рис. 1. Термограмма хромовой формы волокна ВИОН КН-1. Кривые: 1- ТГ, 2 – ДСК, 3 – dДСК, 4 - ДТГ
Fig. 1. Thermogram of chrome form of fiber VION KN-1. Curves: 1- DTG, 2 - DSC 3 - dDSK, 4 – DTG

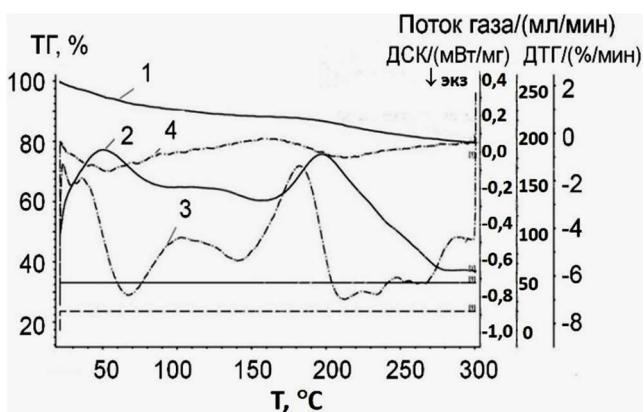


Рис. 2. Термограмма железной формы волокна ВИОН КН-1. Кривые: 1- ТГ, 2 – ДСК, 3 – dДСК, 4 - ДТГ
Fig. 2. Thermogram of iron form of fiber VION KN-1. Curves: 1- DTG, 2 - DSC 3 - dDSK, 4 - DTG

Построены зависимости логарифма степени превращения вещества (α) от температуры $\lg\alpha = f(1/T)$ (рис. 3, 4). Кривые состоят из трех линейных участков, что соответствует трем формам связи воды и различной скорости дегидратации. Пер-

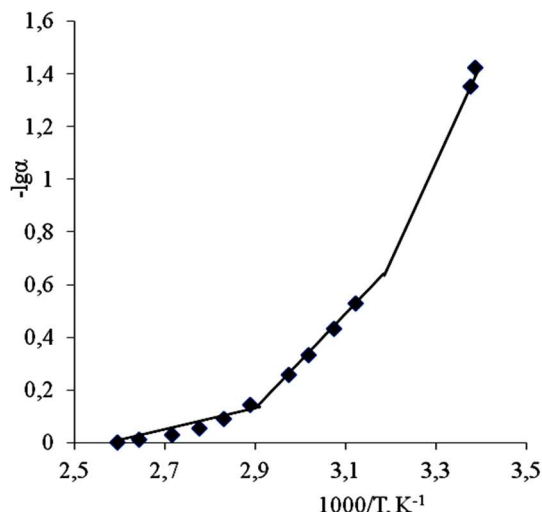


Рис. 3. Зависимость $(-\lg\alpha)$ от $1/T$ для образцов волокна ВИОН КН-1 в натриевой (исходной) форме
Fig. 3. The dependence of $(-\lg\alpha)$ on $1/T$ for samples of fiber VION KN-1 in sodium (initial) form

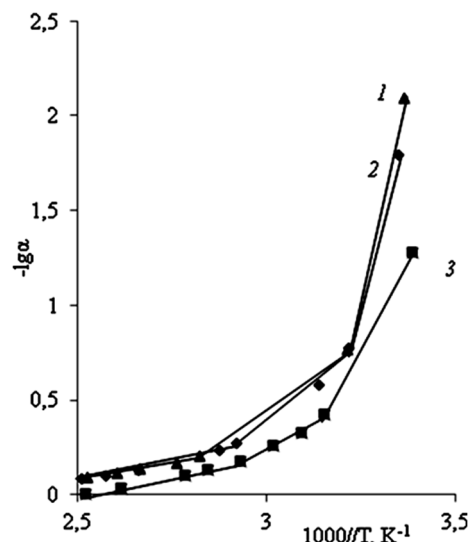


Рис. 4. Зависимость $(-\lg\alpha)$ от $1/T$ для образцов волокна ВИОН КН-1 в лантановой (1), хромовой (2) и железной (3) формах
Fig. 4. The dependence of $(-\lg\alpha)$ on $1/T$ for samples of fiber VION KN-1 for lanthanum (1), chrome (2), and iron (3) forms

вый участок кривых (рис. 3, 4) соответствует удалению молекул воды дальней гидратации с диполь-дипольным взаимодействием. На втором участке выделяются молекулы воды, расположенные вблизи противоионов и функциональных групп волокна, а также из ассоциатов. Третий участок кривых соответствует выделению молекул воды, связанных с карбоксильными группами волокна ионами Na^+ , Fe^{3+} , La^{3+} и Cr^{3+} по ион-дипольному типу [7].

В табл. 4 приведены количественные характеристики кинетически неравноценных молекул воды для исходной и металлических форм волокна ВИОН КН-1 в области предельного набухания ($\alpha_w = 0,980$).

Таблица 4

Количественные характеристики кинетически неравновесной воды в волокне ВИОН КН-1 при $\alpha_w=0,980$ -х

Table 4. Quantitative characteristics of kinetically unequal water in the fiber VION KN-1 at $\alpha_w=0.980$ -x

Ступени дегидратации	ΔT , К	x	W
Na ⁺ -форма			
I	298-325,2	1,42	83
II	325,2-360,2	0,25	15
III	360,2-385,2	0,03	2
Fe ³⁺ -форма			
I	298-319,3	1,28	76
II	319,3-341,3	0,3	18
III	341,3-396,3	0,11	6
La ³⁺ -форма			
I	298-304,2	2,1	70
II	304,2-336,2	0,67	22
III	336,2-396,2	0,22	8
Cr ³⁺ -форма			
I	298-310,6	1,8	70
II	310,6-343,6	0,55	22
III	343,6-398	0,2	8

Примечание: x – количество воды, моль/моль функциональных групп; W – массовая доля воды, %

Note: x – the number of water, mol/mol of functional groups; W – mass fraction of water, %

Как видно из табл. 4, состояния воды в лантановой и хромовой формах волокна для всех форм воды в них примерно одинаковые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев М.П. *Хим. волокна*. 1989. № 3. С. 32.
2. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия. 1985. 208 с.
3. Operation Instruction. Simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus. STA 449 F3 Jupiter. 2012.
4. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.
5. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир. 1987. 456 с.
6. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа. СПб.: СПбГЭТУ (ЛЭТИ). 1999. 40 с.
7. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука. 2002. 157 с.
8. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Кузнецова И.В. *Журн. Физ. Химии*. 2008. Т. 82. № 5. С. 960.
9. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Попова К.А. *Журн. Физ. Химии*. 2010. Т. 84. № 3. С. 566-569.

ВЫВОДЫ

Сравнивая состояние воды в металлических формах волокна с ее состоянием в натриевой форме [8], можно отметить следующее:

- доля прочно связанной воды наименьшая в исходной форме (2%), в металлических она примерно одинакова;

- доля средне связанной воды наибольшая в хромовой и лантановой формах ($\approx 22\%$), в 1,2 и 1,5 раза больше, чем в железной и натриевой формах, соответственно;

- доля слабо связанной воды наибольшая в натриевой форме (83%), т.е. в 1,1 раза больше чем в железной форме и в 1,2 раза по сравнению с лантановой и хромовой формами.

При сравнении данных проведенных исследований для трехвалентных металлов с аналогичными для двухвалентных металлов, сделали следующие выводы [9]:

- доля слабо связанной воды в 2 раза больше для трехвалентных металлов, чем для двухвалентных;

- доля средне связанной воды в 1,98 раз меньше для трехвалентных ионов, чем для двухвалентных;

- доля прочно связанной воды в 4 раза меньше для трехвалентных ионов, чем для двухвалентных.

Таким образом, проведенные исследования показали, что количество воды различной степени связанности в металлических формах карбоксилсодержащего волокна ВИОН КН-1 определяется природой противоионов.

REFERENCES

1. Zverev M.P. *Khim. volokna*. 1989. N 3. P. 32 (in Russian).
2. Perepelkin K.E. Structure and properties of the fibers. M.: Khimiya. 1985. 208 p. (in Russian).
3. Operation Instruction. Simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus. STA 449 F3 Jupiter. 2012.
4. Krestov G.A. Thermodynamics of ionic processes in solutions. L.: Khimiya. 1984. 272 p. (in Russian).
5. Shestak Ya. Theory of thermal analysis. M.: Mir. 1987. 456 p. (in Russian).
6. Almyashev V.I., Gusarov V.V. Thermal methods of analysis. SPb.: ETU (LETI). 1999. 40 p. (in Russian).
7. Kotova D.L., Selemenev V.F. Thermal analysis of ion-exchange materials. M.: Nauka. 2002. 157 p. (in Russian).
8. Astapov A.V., Peregudov Yu.S., Kopylova V.D., Kuznetsova I.V. *Zhurn. Fizich. Khimii*. 2008. V. 82. N 5. P. 960 (in Russian).
9. Astapov A.V., Peregudov Yu.S., Kopylova V.D., Popova K.A. *Zhurn. Fizich. Khimii*. 2010. V. 84. N 3. P. 566-569 (in Russian).

Поступила в редакцию 30.09.2016

Принята к опубликованию 20.12.2016

Received 30.09.2016

Accepted 20.12.2016