

## МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ АММИАКА ТЕРМОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ НАНОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Горшунова В. П.<sup>1</sup>, Небольсин В. А.<sup>1</sup>, Лукин А. Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж, Россия (394026, Воронеж, Московский пр., 14), e-mail: [vpgor.41@mail.ru](mailto:vpgor.41@mail.ru)

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия (394006, Воронеж, Университетская пл.1)

---

Проведено исследование поглотительных свойств термохимически модифицированных силикагелей разной пористости по отношению к аммиаку. Химическая обработка сорбентов проводилась 0,1 М раствором сульфата меди. Время пропитки активирующим раствором выбрано на основании фотоколориметрических исследований. Кроме того, насыщение сорбентов исследуемым раствором проводилось в ультразвуковом поле. Адсорбцию изучали гравиметрическим методом, выдерживая сорбенты в атмосфере аммиака с объемными концентрациями от 5 до 400 мг/м<sup>3</sup>. Установлено, что в данных условиях лучшими адсорбционными свойствами обладает мелкопористый силикагель. Основываясь на изучении десорбционных процессов с привлечением метода ИК-спектроскопии, представлен механизм сорбции аммиака, который определяется видами взаимодействия в системе сорбент – сорбат. Наибольшая сорбционная способность мелкопористого силикагеля обусловлена физической адсорбцией и образованием водородной связи молекул аммиака со структурными группами на поверхности силикагеля (силанольными и vicинальными). У крупнопористого силикагеля преобладает химическая составляющая адсорбции, связанная с образованием аминоподобных комплексов меди.

---

Ключевые слова: сорбция, аммиак, термохимически модифицированные нанопористые силикагели, десорбция, механизм сорбции.

## THE RESEARCH OF THE MECHANISM OF AMMONIA ADSORPTION BY THE THERMOCHEMICALLY MODIFIED NANOPOROUS SILICA SORBENTS

Gorshunova V. P.<sup>1</sup>, Nebolsin V. A.<sup>1</sup>, Lukin A. N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> FSEI HPE «The Voronezh state technical university», Voronezh, Russia (394026, Voronezh, Moskovsky Ave., 14), e-mail: [vpgor.41@mail.ru](mailto:vpgor.41@mail.ru)

<sup>2</sup> FSEI HPE «The Voronezh state university», Voronezh, Russia (394006, Voronezh, University Square, 1)

---

The research has been conducted to study the adsorbing properties of thermochemically modified silica gels of various porosity, affected by ammonia. The chemical treatment of sorbents was carried out with the use of 0,1 M copper sulfate solution. The time of impregnation by activating solution is estimated on the basis of photocolorimetric investigation. Besides, the saturation of sorbents by the studied solution was executed in the ultrasonic field. The adsorption was explored by a gravimetric method, that is, keeping sorbents in the ammonia medium (the volume concentration is 5 - 400 mg/m<sup>3</sup>). It is proved that the finely porous silica gel possesses the best adsorption properties in the conditions given. On the basis of desorption process study, carried out by infrared spectroscopy, the ammonia sorption mechanism is presented, which is determined by the types of interaction between the sorbent and the sorbate. The greatest sorption ability of finely porous silica gel is conditioned by physical adsorption and formation of ammonia molecules hydrogen links with structure groups (silanol and vicinal) the silica gel surface. The macroporous silica gel demonstrates the chemical adsorption component, associated with copper amino-complexes formation.

---

Keywords: sorption, ammonia, thermochemical modified nanoporous silica gels, desorption, the sorption mechanism.

### Введение

Аммиак используется в химической промышленности при производстве минеральных удобрений и азотной кислоты. Но наиболее широко он применяется в качестве хладагента в холодильных установках на предприятиях пищевой промышленности. На этих предприятиях

возможны утечки газа, что является опасным как для персонала, работающего на предприятии, так и для населения близлежащих районов, поэтому проблемы улавливания аммиака в вентиляционных выбросах, а также защиты органов дыхания во время аварийных выбросов являются очень актуальными.

Известно, что кремнеземные адсорбенты нашли разнообразное применение в качестве избирательных поглотителей, носителей активной фазы в катализе и т.п. Большое развитие получило химическое модифицирование поверхности дисперсного кремнезема с целью направленного изменения его сорбционных свойств. Наиболее распространенными кремнеземными сорбентами являются силикагели. Поглотительные свойства сорбентов и силикагелей в том числе, в значительной степени определяются такими основными характеристиками, как пористая структура, химический состав и строение поверхности. Роль природы поверхности в процессах адсорбции приобретает особенно большое значение в связи с разработкой новых приемов модифицирования поверхности адсорбентов, а также в результате бурно развивающихся в последние десятилетия новых направлений – нанотехнологии и наноматериалов.

Перспективным направлением является ультразвуковая пропитка пористых тел, которая основана на звукокапиллярном эффекте [6]. При этом жидкость как бы «вгоняется» в капилляры, и эффективность обработки значительно повышается. Использование акустических колебаний в процессах сорбции позволяет резко сократить продолжительность насыщения сорбента, а в некоторых случаях и увеличить его емкость.

Наша исследовательская группа изучала влияние модифицирования на сорбционную способность силикагелей. Ранее установлено [1], что размер пор силикагелей влияет на их поглотительные свойства по отношению к аммиаку. Показано, что термически модифицированный мелкопористый силикагель обладает лучшими сорбционными свойствами.

Целью настоящей работы явилось выявление механизма удерживания аммиака поверхностью термохимически модифицированных силикагелей, в том числе после пропитки сорбентов активирующим раствором в ультразвуковом поле.

### **Материалы и методы исследования**

Исследовали силикагели марок КСКГ (крупнопористый силикагель) и КСМГ (мелкопористый силикагель). Диаметр пор крупнопористого силикагеля до 100 нм, мелкопористого – до 3 нм, удельная поверхность у КСКГ от 210 до 350 м<sup>2</sup>/г, у КСМГ от 550 до 900 м<sup>2</sup>/г. Исходя из этого, данные сорбенты можно отнести к нанопористым силикагелям:

КСКГ<sub>100</sub> и КСМГ<sub>3</sub>. Химическую обработку термически активированных сорбентов проводили в 0,1 М растворе сульфата меди в течение 24 часов при комнатной температуре, после чего высушивали при температуре 120 – 130 °С до постоянной массы. Фотоколориметрическим методом установили время, в течение которого происходило насыщение сорбентов активирующим раствором, для чего использовали фотоколориметр марки КФК – 2 - УХЛ 4.2, кювету 5 см, светофильтр с длиной волны  $\lambda = 590$  нм. Кроме того, пропитку сорбентов проводили в ультразвуковой установке ULTRASONIC CLEANER (WAN LUEN ELTRTRONIC TOOLS. CO. LTD) при заранее выбранном оптимальном режиме [2]: мощность 60 Вт и время 100 с. Адсорбцию паров аммиака изучали гравиметрическим методом в статических условиях [3]. В эксикаторах создавали среду аммиака с объемными концентрациями паров 5, 10, 20, 50, 100, 200 и 400 мг/м<sup>3</sup>, для чего готовили растворы аммиака различной концентрации в соответствии с данными справочника [5]. Поскольку в исследуемых условиях содержание паров воды в 1,3 – 1,6 раз меньше, чем аммиака, то преимущественно сорбируется аммиак. Десорбцию аммиака химически модифицированными силикагелями изучали на сорбентах, насыщенных в среде аммиака с объемной концентрацией 200 мг/м<sup>3</sup>, при комнатной температуре, а также в потоке горячего воздуха при температурах 150 – 175 °С и 250 – 275 °С в сушильном шкафу марки ШС - 80 СПУ. Исследование оптического поглощения в ИК-области спектра (4000-550 см<sup>-1</sup>) проводили с помощью ИК – Фурье спектрометра Vertex 70 (Брукер) с приставкой НПВО, применяли призму из ZnSe с алмазным покрытием.

### **Результаты исследования и их обсуждение**

На рис.1 приведены кинетические зависимости пропитки силикагелей раствором медного купороса, на основе данных можно сделать два вывода. Во-первых, насыщение сорбентов раствором сульфата меди происходит через 10 часов.

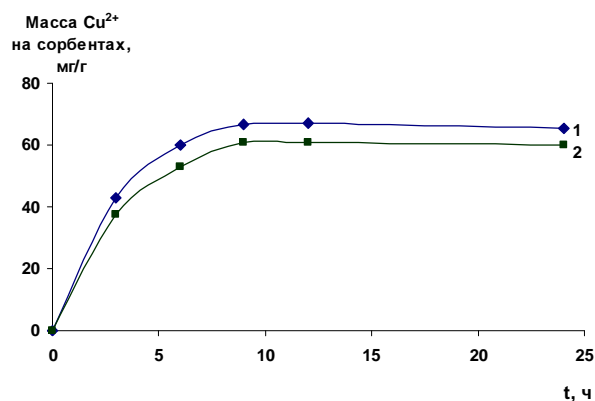


Рис.1. Зависимость массы катионов меди на сорбентах в процессе пропитки раствором  $\text{CuSO}_4$  от времени: 1 – силикагель марки КСКГ<sub>100</sub>; 2 – силикагель марки КСМГ<sub>3</sub>

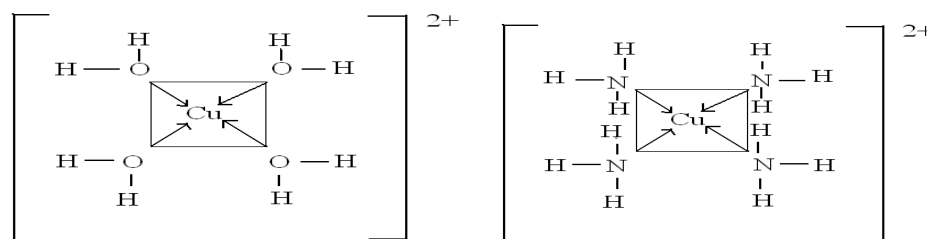
Во-вторых, на поверхности образца КСКГ<sub>100</sub> концентрация катионов меди больше, чем у образца КСМГ<sub>3</sub>. Результаты импрегнирования сорбентов в ультразвуковом поле показаны в табл.1

Таблица 1

Адсорбция аммиака сорбентами, пропитанными раствором  $\text{CuSO}_4$  в ультразвуковом поле

Условия обработки сорбентов	Адсорбция (а, мг/г) в течение 46 ч в среде аммиака с объемной концентрацией 100 мг/м <sup>3</sup>	
	Силикагель КСКГ <sub>100</sub>	Силикагель КСМГ <sub>3</sub>
УЗ обработка при мощности 60 Вт в течение 100 с	140,3	300,7
Без УЗ обработки	129,0	285
Результат	Адсорбция увеличилась на 8 %	Адсорбция увеличилась на 5 %

В условиях настоящих исследований в ультразвуковом поле происходит пропитка пор сорбентов раствором сульфата меди. В растворе, как известно, катионы  $\text{Cu}^{2+}$  в свободном виде не существуют. Они образует аквакомплексы с молекулами воды, которые придают раствору голубую окраску. Комплексные катионы имеют пространственную форму квадрата (рис. 2):

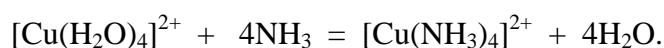


а)

б)

Рис.2. Структура комплексных ионов, образующихся при насыщении сорбентов раствором  $\text{CuSO}_4$ , и дальнейшей адсорбцией аммиака в их порах: а) аквакомплекс; б) аминокомплекс

Размеры сторон квадрата  $\sim 0,4$  нм, а диагонали  $\sim 0,6$  нм. Комплексные ионы легче проходят в крупные поры, чем в мелкие. Таким образом, в результате пропитки силикагелей раствором медного купороса их поры содержат аквакомплексы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Характерный голубой цвет появляется после обработки раствором  $\text{CuSO}_4$  на гранулах крупнопористого силикагеля. У мелкопористого силикагеля голубой цвет выражен слабее. После проведения процесса сорбции на силикагеле КСКГ<sub>100</sub> наблюдается интенсивный синий цвет, характерный для аминокомплексов меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , что можно расценить как своеобразный аналитический сигнал. Следовательно, происходит реакция



Прочность этого аминокомплекса сравнительно велика [5]:  $\text{pK} = -\lg K_{\text{нест.}} = 12,03$ . У нанопористого силикагеля КСМГ<sub>3</sub> цвет изменяется в меньшей мере, преимущественно при больших объемных концентрациях аммиака.

Результаты опытов показали (табл.1), что у КСКГ<sub>100</sub> после воздействия ультразвука адсорбция увеличивается в большей степени, чем у КСМГ<sub>3</sub>, что обусловлено, в основном, образованием донорно-акцепторных связей с катионами меди по приведенной выше реакции. Поэтому у КСКГ<sub>100</sub> химическая составляющая адсорбции больше, чем у КСМГ<sub>3</sub>.

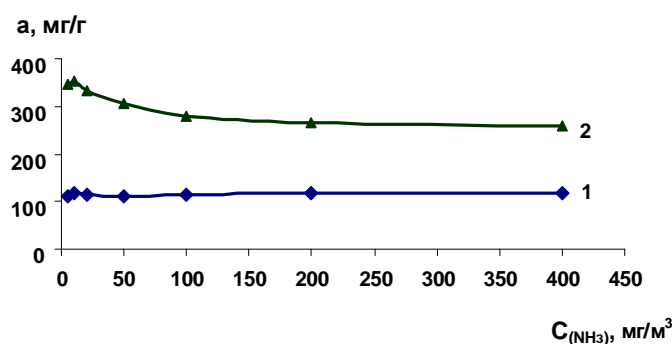


Рис. 3. Изотермы адсорбции химически модифицированных силикагелей разной пористости: 1 – силикагель КСКГ<sub>100</sub>; 2 – силикагель КСМГ<sub>3</sub>

На основе изучения адсорбции аммиака термохимически модифицированными силикагелями разной пористости получили изотерму адсорбции (рис.3).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что КСМГ<sub>3</sub> обладает большей сорбционной способностью по отношению к аммиаку по сравнению с крупнопористым силикагелем КСКГ<sub>100</sub>. Это связано с особенностями поверхностной структуры кремнеземных

сорбентов. Известно [7,4], что на поверхности силикагелей имеются силанольные группы  $\equiv \text{SiOH}$ , которые при сближении друг с другом на расстояние 0,3 нм могут взаимодействовать друг с другом, образуя водородную связь. При этом возникают вицинальные группы (рис.4). Эти поверхностные группы являются очень активными. Они могут образовывать водородную связь с полярными молекулами, в том числе с аммиаком. Так как удельная поверхность у КСМГ<sub>3</sub> больше, чем у КСКГ<sub>100</sub>, то таких активных групп у него также больше.



Рис. 4. Активные структурные группы, имеющиеся на поверхности силикагелей: а) силанольная группа; б) вицинальная группа

С целью подтверждения предполагаемого механизма сорбции проведено изучение десорбционных процессов аммиака при комнатной температуре, а также при повышенных температурах в потоке горячего воздуха. Результаты представлены в табл.2.

Таблица 2

Десорбция аммиака (мг/г) термохимически модифицированными сорбентами, насыщенными в парах аммиака с объемной концентрацией 200 мг/м<sup>3</sup>

Условия десорбции	Силикагель КСКГ <sub>100</sub>	Силикагель КСМГ <sub>3</sub>
На воздухе при комнатной температуре	65,3	97,8
В потоке горячего воздуха при 150–175 °С, (время 3 ч)	53,2	216,9
В потоке горячего воздуха при 250–275 °С, (время 3 ч)	15,2	4,4

При комнатной температуре большая десорбция наблюдается у КСМГ<sub>3</sub>. Это можно объяснить тем, что в среде с большим содержанием адсорбтива в мелких порах происходит многослойное заполнение за счет физических сил взаимодействия между слоями молекул. Чем больше объемная концентрация аммиака, тем больше происходит заполнение микропор.

Что касается крупных пор, то они являются лишь транспортными каналами, по которым проходят молекулы адсорбата к более эффективным в смысле адсорбции узким порам [3]. В крупных порах ван-дер-ваальсовы силы могут проявить свое действие лишь в пределах мономолекулярного слоя.

Выдерживание адсорбентов, насыщенных в среде аммиака с концентрацией  $200 \text{ мг/м}^3$ , при  $150 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$  показало, что десорбция аммиака с поверхности крупнопористого силикагеля составила за 3 часа  $53,2 \text{ мг/г}$ , а мелкопористого –  $216,9 \text{ мг/г}$ . Причем дополнительное выдерживание образцов при этой температуре еще 4 часа не увеличило десорбцию аммиака. Можно предположить, что при температуре  $150 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$  десорбируются с поверхности сорбентов молекулы аммиака, связанные с ними водородными связями. Результаты опыта показывают, что у КСМГ<sub>3</sub> преобладает адсорбция, обусловленная водородными связями. Десорбция химически связанных молекул аммиака в аминокомплексах с катионом меди происходит при  $250 - 275 \text{ }^\circ\text{C}$  и сопровождается изменением цвета. Крупнопористый силикагель приобретает более светлую окраску голубовато-зеленых тонов, а мелкопористый силикагель становится бесцветным. Это свидетельствует о том, что с разрушением аминокомплексов начинается удаление молекул аммиака, связанных с катионами меди  $\text{Cu}^{2+}$  донорно-акцепторными связями. Эти процессы более выражены у силикагеля КСКГ<sub>100</sub>, что обусловлено тем, что химическая составляющая адсорбции у него больше, чем КСМГ<sub>3</sub>.

Результаты исследования адсорбционно-десорбционных процессов хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Уменьшение интегральной интенсивности валентных колебаний ОН-групп ( $950 \text{ см}^{-1}$ ) при адсорбции аммиака с одновременным появлением ярко выраженного пика в области  $3280-3400 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащего валентным колебаниям связи N-H, указывает на образование водородной связи групп N-H с гидроксильными группами. Интегральная интенсивность полосы поглощения аммиака в образцах КСМГ<sub>3</sub> заметно больше (в  $\sim 2,3$  раза), чем в крупнопористом, что указывает на более высокую адсорбционную способность мелкопористого силикагеля. Отсутствие у обработанных раствором  $\text{CuSO}_4$  силикагелей ярко выраженной полосы поглощения в области  $3280-3400 \text{ см}^{-1}$  является следствием образования аммиаком аминокомплекса с медью.

### **Заключение**

Таким образом, исследовано поглощение аммиака термодинамически модифицированными силикагелями разной пористости с целью выявления механизма

процесса. Показано, что у силикагеля КСМГ<sub>3</sub> преобладает удерживание молекул аммиака ван-дер-ваальсовыми силами физической адсорбции, а также водородной связью с активными структурными группами на его поверхности (силанольными и вицинальными). У крупнопористого силикагеля превалирует химическая составляющая адсорбции за счет образования донорно-акцепторной связи с катионами меди активирующего раствора. Знание механизма процесса адсорбции аммиака данными сорбентами позволит выбрать оптимальные условия их промышленного использования.

### Список литературы

1. Горшунова В. П., Хаустова М. М. Исследование сорбции аммиака силикагелями разной пористости // Вестник ВГТУ. – 2010. - Т. 6, № 11. – С. 19-21.
2. Горшунова В. П., Спиридонов Б. А., Федянин В. И. Сорбция аммиака пористым оксидом алюминия, модифицированным наночастицами некоторых переходных металлов // Вестник ВГТУ. – Т.5, №12. – С.136-137.
3. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1981. – 592 с.
4. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
5. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – СПб.: Химия, 1997. – 392 с.
6. Ультразвуковая технология / Под ред. Б. А. Агранта. – М.: Машиностроение, 1974. – 85 с.
7. Snyder L. R., Ward J. W. Principles of adsorption chromatography. – N.Y. – Marsel – Dkker. – 1966. – № 12. – P.3941-3952.

***Работа выполнена на оборудовании ЦКП «НЭНТП» в рамках госконтракта № 16.552.11.7048***

### Рецензенты:

Бельчинская Лариса Ивановна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химии Воронежской государственной лесотехнической академии, г. Воронеж.

Хохлов Владимир Юрьевич, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж.