

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 541.183

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ВОДЫ  
НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ**

© 2024 г. И. В. Иванов

*Российский государственный аграрный университет — Московская сельскохозяйственная академия  
им. К. А. Тимирязева, Калужский филиал, Калуга, Россия*

*e-mail: mcxa\_iv@inbox.ru*

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 18.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

В рамках термодинамического подхода построена изотерма адсорбции паров воды на клиноптилолите в диапазоне относительной влажности воздуха от 0 до 1 при физически допустимых значениях параметров системы. Отмечено, что изотерма имеет характерную точку перегиба в области средней влажности, что позволяет отнести ее к изотермам четвертого типа, имеющим при определенных значениях параметров системы петлю гистерезиса. Сделан вывод, что полученная модельная изотерма описывает адсорбцию в мезопористых материалах, какими и являются применяемые в агрохимической практике иониты, и вполне соответствует экспериментальной изотерме адсорбции данного типа.

*Ключевые слова:* ионит, ионогенная группа, клиноптилолит, адсорбция, диссоциация

**DOI:** 10.31857/S0044453724I00147, **EDN:** EATJEG

Ионообменные материалы (иониты) используются в сельском хозяйстве для приготовления субстратов для полноценного и долговременного питания растений. Основные питательные элементы в связанной форме содержатся в ионогенных группах ионита. Степень диссоциации этих групп, а, следовательно, выход ионов в почву зависят от влагосодержания ионита. В случае затяжных дождей или длительной засухи ионообменные свойства ионита будут разными. Поэтому изучение адсорбции воды в таких ионитах — задача достаточно актуальная.

В середине прошлого века начались исследования по получению и применению полноценных питательных сред для растений на основе ионообменных материалов (ионитов) [1]. Разработанные цеолитные субстраты содержат полный комплект необходимых растению биогенных элементов в виде ионов, сорбированных природным цеолитом — клиноптилолитом. Предпосылкой для использования таких питательных сред является высокая концентрация питательных элементов в субстратах в сочетании с безопасной для растений концентрацией равновесных растворов и отсутствием в них нитратов. Весь азот в них находится в аммонийной форме [2]. Таким образом, основные питательные элементы в связанной форме содержатся в ионогенных группах ионита. Степень диссоциации этих групп, а, следовательно, выход

ионов в почву зависят от влагосодержания ионита. В случае затяжных дождей или длительной засухи ионообменные свойства ионита будут разными. Поэтому изучение адсорбции воды в таких ионитах — задача достаточно актуальная.

В настоящее время не существует единого общего уравнения, адекватно описывающего изотерму адсорбции вещества из газовой фазы на поверхность с определенными свойствами во всем диапазоне относительных давлений сорбируемого газа, т.е. от 0 до 1. Для описания изотерм полислоидной адсорбции газов на непористых, мезопористых и микропористых поверхностях твердых тел используются различные уравнения, причем для разных диапазонов относительных давлений уравнения тоже могут отличаться [3].

Адекватное описание адсорбции паров воды ионитами возможно лишь на основе моделей, учитывающих специфическую особенность ионита — взаимосвязь между количеством поглощенной воды и диссоциацией ионогенных групп [4–12]. С одной стороны, увеличение содержания воды способствует усилению гидратации, а, следовательно, и диссоциации ионогенных групп. С другой стороны, имеет место осмотический эффект — зависимость влагосодержания от степени диссоциации. Такая взаимная зависимость определяет вид изотерм адсорбции (зависимость количества

поглощенной воды от относительной влажности воздуха). Как отмечалось в работах [12–14], при некоторых параметрах системы на изотермах адсорбции появляются скачкообразные участки – резкое увеличение влагосодержания ионита. Эти критические явления на экспериментальных изотермах адсорбции-десорбции проявляются в виде петель гистерезиса и в указанных работах объяснены на основании модели, учитывающей взаимное влияние изменения энергии диссоциации ионогенных групп и осмотического эффекта.

В настоящей работе в рамках термодинамического подхода, подробно изложенного в [14], построены изотермы адсорбции паров воды в ионитах в диапазоне относительной влажности воздуха от 0 до 1 при физически допустимых значениях параметров системы. Адекватность этих параметров обоснована сравнением теоретических и экспериментальных изотерм адсорбции воды на клиноптилолите [15]. Данный подход позволяет моделировать изотермы адсорбции для различных образцов с различными параметрами матрицы ионита.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Модель адсорбции паров воды в ионитах построена посредством минимизации полного термодинамического потенциала системы, состоящей из твердого ионита, адсорбированных на поверхности его пор молекул воды и ионов, перешедших в жидкую фазу в результате диссоциации ионогенных групп [14]:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_W + \Phi_I + \Phi_E,$$

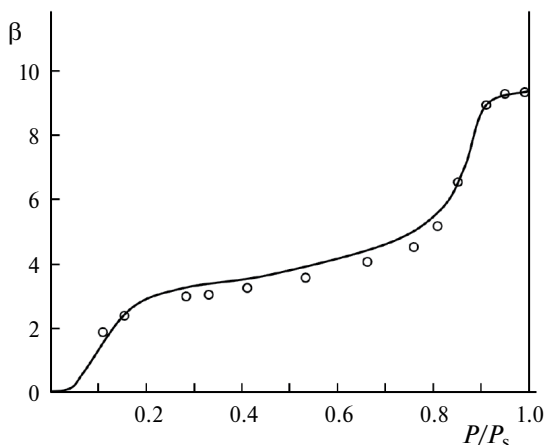
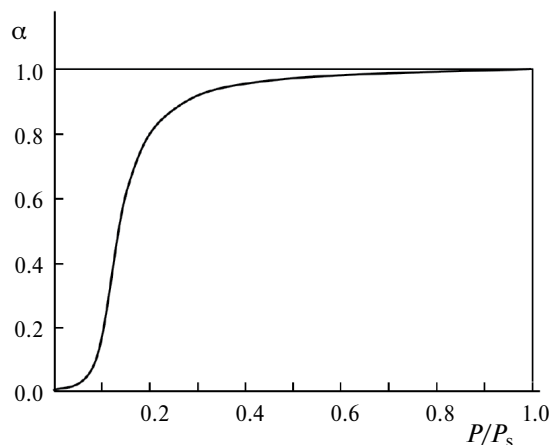
где  $\Phi_0$  – термодинамический потенциал стандартного состояния, в качестве которого взят ионит, содержащий молекулы воды, непосредственно взаимодействующие с его гидрофильными центрами;  $\Phi_W$  – изменение потенциала при последующей конденсации воды;  $\Phi_I$  – потенциал ионной подсистемы, связанный с диссоциацией ионогенных групп и формированием их гидратных оболочек, образованием раствора, состоящего из гидратированных ионов и свободной воды, а также энтропийным вкладом, обусловленным различными конфигурациями в размещении диссоциированных и недиссоциированных ионогенных групп на поверхности пор ионита и ионов в растворе;  $\Phi_E$  – потенциал, связанный с упругой деформацией стенок пор при влагопоглощении. В отличие от предыдущих моделей, данная модель точнее учитывает энергию диссоциации ионогенных групп: учтены дебаевское экранирование, поверхностный заряд, ион-дипольное взаимодействие при сорбции полярных молекул. Вклад этих факторов наиболее существен в области малых и средних влажностей.

Не вдаваясь в детали расчета, подробно изложенного в работе [14], приведем систему уравнений, описывающую адсорбцию молекул воды на поверхности ионообменного материала:

$$\begin{cases} P/P_s = \frac{\beta - \beta_0 - \alpha n}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n-1)} \exp\left(\frac{\alpha}{T} \frac{\partial E_D}{\partial \beta} + U\beta\right), \\ \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{(1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n-1))^{n-1}}{(\beta - \beta_0 - \alpha n)^n} = \\ = \exp\left(-\frac{1}{T} \frac{\partial(\alpha E_D)}{\partial \alpha}\right). \end{cases} \quad (1) \quad (2)$$

В систему входят следующие параметры:  $P/P_s$  – относительная влажность воздуха, где  $P$  – парциальное давление водяного пара,  $P_s$  – давление насыщенного водяного пара при данной температуре;  $\beta = N_W/N$  – степень влагосодержания,  $\beta_0 = N_{W0}/N$  – условное число гидратации ионогенных групп, где  $N$  – количество ионогенных групп, фиксированных на поверхности пор ионита,  $N_{W0}$  – число молекул воды, входящих в первичные гидратные оболочки ионогенных групп,  $N_W$  – полное количество молекул воды, адсорбированных образцом ионита;  $\alpha$  – степень диссоциации ионогенных групп;  $n$  – условное число гидратации ионов в однокомпонентном растворе;  $T$  – абсолютная температура, выраженная в энергетических единицах;  $E_D = E_0 + E_{EL}$  – энергия диссоциации ионогенных групп, включающая энергию отрыва иона от поверхности поры ( $E_0$ ) и изменение его электростатической энергии ( $E_{EL}$ );  $U\beta = 1/2 \partial(U\beta^2)/\partial\beta$ , где  $U\beta^2/2$  – энергия упругой деформации стенки поры в расчете на одну ионогенную группу,  $U = 6(V_W/V_P)^2$ ,  $V_W$  – объем молекулы воды,  $V_P$  – объем участка поры, приходящегося на одну ионогенную группу. В работе [14] рассматривались органические иониты с достаточно упругим полимерным каркасом. Однако они не соответствуют санитарно-гигиеническим требованиям и запрещены для введения в почву [2]. В агрохимической практике применяют цеолиты – неорганические иониты с жесткими, практически недеформируемыми в процессе влагопоглощения порами, например, клиноптилолит. По этой причине изменение энергии упругой деформации стенок пор учитываться не будет.

Предельные переходы переводят эту систему в стандартные соотношения: при большом влагосодержании  $\partial(\alpha E_D)/\partial\alpha \rightarrow E_0$ ,  $\partial E_D/\partial\beta \rightarrow 0$ , уравнение (1) переходит в соотношение, описывающее равновесное давление пара над раствором в зависимости от концентрации [16], а формула (2) – в закон действующих масс [17]. В представленном виде уравнения (1) и (2) позволяют определить не только объемные равновесные значения  $\alpha$  и  $\beta$ , но

Рис. 1. Зависимость  $\beta(P/P_s)$ .Рис. 2. Зависимость  $\alpha(P/P_s)$ .

и исследовать их изменение в тонких пленках сорбированной воды.

Рассчитанная в [14] энергия диссоциации ионогенных групп имеет вид

$$E_D = E_0 - \frac{CT}{\beta} \left( \frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2} + \ln(1 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})) \right) - \frac{\xi T \sqrt{\alpha\beta} \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}/2)}{1 - \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})} - \frac{n\delta}{12^{1/3}} (C\xi)^{2/3} T, \quad (3)$$

где  $C = \frac{2q^2s}{\epsilon TV_W}$  и  $\xi = \sqrt{\frac{4\pi q^2 V_W}{\epsilon T s^2}}$  – безразмерные величины, включающие следующие параметры:  $q$  – заряд иона,  $s$  – площадь поверхности, приходящаяся на одну ионогенную группу,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора;  $f = (\epsilon - \epsilon_1)/(\epsilon + \epsilon_1)$ ,  $\epsilon_1$  – диэлектрическая проницаемость стенок ионита;  $\delta q$  – эффективный заряд противоположных сторон диполя – полярной молекулы воды ( $\delta \sim 0.1$ ).

В этом выражении второе слагаемое содержит объемный вклад в энергию от экранирующего облака и вклад зарядов, индуцированных в твердом диэлектрике; третье слагаемое – вклад заряженной поверхности; четвертое слагаемое – энергия взаимодействия иона со своей гидратной оболочкой (ион-дипольное взаимодействие).

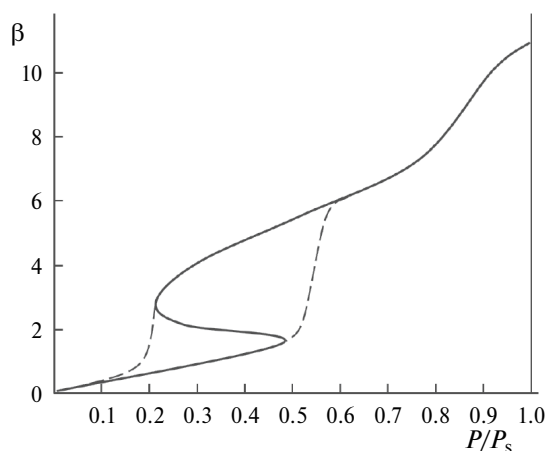
Зависимость (3) справедлива для всех физически допустимых значений параметров влагосодержания и степени диссоциации. Даже для предельно низких значений влагосодержания, когда идет формирование гидратных оболочек оторвавшихся от поверхности пор ионов, можно получить адекватный результат, задав зависимость числа гидратации от влагосодержания  $n(\beta)$ . Поэтому данную формулу можно использовать во всем диапазоне относительной влажности воздуха.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Численное решение системы (1), (2) с учетом (3) позволяет построить изотерму адсорбции водяного пара на поверхности ионита – зависимость  $\beta(P/P_s)$ , рис. 1, а также найти зависимость степени диссоциации ионогенных групп от влажности воздуха  $\alpha(P/P_s)$ , рис. 2. При построении этих зависимостей использованы следующие значения параметров системы:

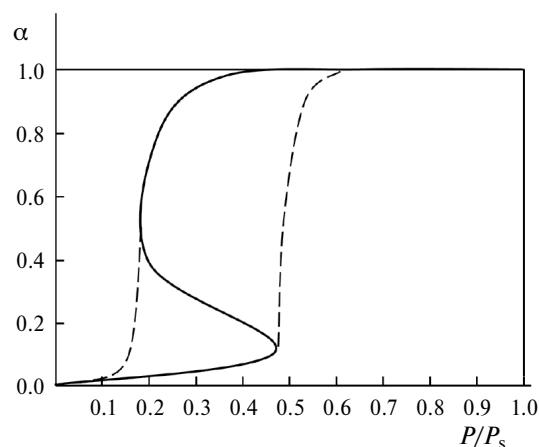
$q = 4.8 \times 10^{-10}$  ед. СГСЭ,  $\epsilon = 79$ ,  $\epsilon_1 = 4$ ,  $V_W = 3 \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $s = 1.2 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup>,  $n = 4$ ,  $U = 0$ ,  $\beta_0 = 2$ ,  $K_0 = \exp(-E_0/T) = 1.2$  при температуре  $t = 22^\circ\text{C}$ .

Изотерма, изображенная на рис. 1, имеет точку перегиба в области средних значений влажности и относится к четвертому типу, свойственному для адсорбции в мезопористых материалах [3], какими, собственно, и являются применяемые в агрохимической практике иониты. Кружками обозначены экспериментальные точки, полученные в работе [15] на образцах клиноптилолита – природного цеолита с катионообменной емкостью 1.17 ммоль/г при температуре  $22^\circ\text{C}$  в диапазоне относительной влажности 0.11–0.98. Средний диаметр пор образцов составлял порядка 11 нм, что в соответствии с общепринятой классификацией [3] позволяет отнести их к мезопористым материалам. Следует отметить, что хорошее соответствие теоретических и экспериментальных значений в этом диапазоне при вполне реалистичных параметрах системы подтверждает адекватность предложенной модели. Участки экспериментальной изотермы в работе [15] описаны следующим образом. При малых значениях относительной влажности ( $P/P_s < 0.2$ ) основной вклад вносит ион-дипольное взаимодействие молекул воды с отрицательно заряженными участками матрицы ионита и оторвавшимися от ионогенных групп катионами. Действительно, в соответствии с данной

Рис. 3. Зависимость  $\beta(P/P_s)$  с гистерезисом.

моделью отрицательно заряженные участки на поверхности пор возникают при диссоциации ионогенных групп катионообменного материала. В диапазоне 0.2–0.7 рост влагосодержания идет медленно, что, по мнению авторов [15], обусловлено формированием мономолекулярного слоя воды на поверхности пор. На наш взгляд, кроме указанного процесса в данном диапазоне происходит окончательное формирование гидратных оболочек оторвавшихся от ионогенных групп катионов, что дополнительно замедляет сорбционный процесс. В области высоких влажностей ( $P/P_s > 0.7$ ) влагосодержание ионита растет довольно быстро, а при  $P/P_s \sim 0.9$ –1.0 происходит полное затопление пор, и адсорбция прекращается. В соответствии с предложенной в данной работе моделью быстрый рост влагосодержания ионита может быть объяснен осмотическим эффектом: с ростом концентрации ионов в растворе усиливается влагопоглощение на его поверхности.

Как указано в [4], для изотерм данного типа экспериментально обнаружен гистерезис, причем как в области высоких, так и низких значений активности сорбируемых молекул. Полученная модельная изотерма тоже “допускает” подобное критическое явление. Действительно, меняя параметры ионита, например,  $s$  или  $\beta_0$ , можно получить характерные скачкообразные участки на изотерме при высоких, а также и при низких значениях относительной влажности воздуха. Такие ситуации могут возникнуть, например, в ионитах со слабой гидратацией поверхностных ионогенных групп или с редко размещенными ионогенными группами. На рис. 3 представлена модельная изотерма адсорбции (сплошная кривая) для ионита с редко размещенными ионогенными группами ( $s = 4.8 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ ), имеющая характерный s-образный участок в области низких и средних значений влажности. Пунктирные линии показывают, как

Рис. 4. Зависимость  $\alpha(P/P_s)$  с гистерезисом.

можно интерпретировать данный участок на практике: правая пунктирная линия соответствует ветви адсорбции, а левая — десорбции.

В рамках предложенной модели гистерезис на изотермах адсорбции можно объяснить взаимосвязью между количеством поглощенной воды и диссоциацией ионогенных групп. С одной стороны, увеличение содержания воды способствует усилению гидратации, а, следовательно, и диссоциации ионогенных групп. С другой стороны, имеет место осмотический эффект — зависимость влагосодержания от степени диссоциации. При наличии такой взаимной зависимости возможна ситуация, когда флуктуационное увеличение влагосодержания усиливает диссоциацию ионогенных групп, что в силу осмотического эффекта приводит к переходу дополнительных молекул воды в фазу ионита и резкому увеличению толщины пленки адсорбированной воды.

Если изотерма адсорбции имеет гистерезис, то он проявится также и в зависимости степени диссоциации ионогенных групп от влажности воздуха  $\alpha(P/P_s)$ , рис. 4. Для ионитных субстратов это явление нежелательное, поскольку скачкообразный выброс ионов в почву в результате резкой диссоциации ионогенных групп или, напротив, резкое выведение ионов из почвы в результате ассоциации (восстановления) ионогенных групп негативно действуют на растения.

“Некритическая” зависимость  $\alpha(P/P_s)$ , рис. 2, дает возможность оценить выход полезных для растений ионов в почву. При низких значениях влажности ионогенные группы диссоциированы слабо, и ионы в почву не выходят. При  $P/P_s \sim 0.3$ –0.4 диссоциирует около 90% ионогенных групп. То есть в области средних и высоких влажностей почти все ионогенные группы диссоциированы. Однако наиболее эффективно ионы могут выходить в почву

и усваиваться растениями только при практически полном затоплении пор ионита. На рис. 1 эта область соответствует  $P/P_s \sim 0.9-1.0$  — это по существу “рабочий” диапазон влажности для цеолитов, входящих в состав почвенных субстратов. Другими словами, только сильно увлажненный цеолитный почвенный субстрат может доставлять растениям необходимые питательные элементы. Это ограничивает использование таких субстратов исключительно тепличными хозяйствами с хорошим контролем влажности. Действительно, в открытом грунте во время длительной засухи с теплыми ночами, когда отсутствует конденсация водяного пара, цеолитный субстрат как удобрение не функционирует. С другой стороны, в случае затяжных дождей вышедшие из цеолита ионы будут “разбавляться” внешней водой, что сильно снизит эффективность подкормки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы свидетельствуют, что при теоретической интерпретации имеющихся экспериментальных данных по адсорбции воды в ионитах на основании термодинамического подхода принципиально важно как можно точнее учитывать электростатическую энергию зарядов в сорбированной пленке.

Численное решение системы уравнений, описывающих адсорбцию молекул воды на поверхности ионита, дало возможность построить изотерму адсорбции с характерной точкой перегиба в области средней влажности, соответствующую изотермам четвертого типа, имеющим при определенных значениях параметров системы петлю гистерезиса. Модельная изотерма описывает адсорбцию в мезопористых материалах, какими и являются иониты, и вполне соответствует экспериментальной изотерме адсорбции данного типа для клинотилолита. Кроме того, полученные в рамках предложенного подхода зависимости позволяют давать конкретные практические рекомендации

по использованию таких ионитов в сельском хозяйстве.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатов В.С., Перышкина Н.Г., Хорошко Р.П. Ионитные почвы. Минск: Наука и техника, 1978. 270 с.
2. Солдатов В.С., Косандрович С.Ю., Ионова О.В., и др. // Агрохимия. 2020. № 3. С. 31.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
5. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 172 с.
6. Kreuer K. // J. Membrane Sci. 2001. V. 185. P. 29.
7. Kusoglu A., Weber A. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
8. Kononenko N., Nikonenko V., Fomenko M., et al. // Adv. Colloid Interfac. 2017. V. 246. P. 196.
9. Gierke T., Munn G., Wilson F. // J. Polym. Sci., Pol. Phys. 1981. V. 19. P. 1687.
10. McLean R., Doyle M., Sauer B. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6541.
11. Гантман А.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1713.
12. Агафонов В.М., Иванов И.В. // Там же. 1996. Т. 70. № 5. С. 888.
13. Иванов И.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 534.
14. Иванов И.В. // Там же. 2021. Т. 95. № 12. С. 1893.
15. Котова Д.Л., Артамонова М.Н., Крысанова Т.А., и др. // Сорбц. хроматограф. процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 390.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 584 с.
17. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.